



HAL
open science

Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R–Co–B et R–Fe–B (R \neq élément de terres rares)

Hervé Mayot

► **To cite this version:**

Hervé Mayot. Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R–Co–B et R–Fe–B (R \neq élément de terres rares). Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00399675

HAL Id: tel-00399675

<https://theses.hal.science/tel-00399675v1>

Submitted on 28 Jun 2009

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.

THÈSE

Présentée par

Hervé MAYOT

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

Spécialité : **Physique des matériaux**

Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R–Co–B et R–Fe–B (R ≡ élément de terres rares)

Soutenue le 27 novembre 2008

COMPOSITION DU JURY :

Mme Françoise HIPPERT	Présidente
Mme Fernande GRANDJEAN	Rapportrice
M. Bernard CHEVALIER	Rapporteur
M. Claude GODART	Examineur
M. Zdenek ARNOLD	Examineur
M. Olivier ISNARD	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein de l'INSTITUT NÉEL, CNRS – UJF
BP 166, F-38042 GRENOBLE CEDEX 09

Remerciements

Je souhaite remercier chaleureusement Michel Anne puis Benoît Boulanger d'avoir accepté de m'accueillir au sein de leur unité de recherche et de s'être impliqué dans l'accomplissement de ma thèse. J'exprime en outre ma gratitude envers Pierre Bordet puis Jean-Louis Hodeau, non seulement de m'avoir accueilli au sein de leur équipe mais également pour leur soutien. Je remercie bien sûr Olivier Isnard qui a dirigé ces travaux de thèse et s'est acquitté avec brio de la difficile tâche de me supporter pendant ces quatre années.

Je remercie également Mme Grandjean et M. Chevalier d'avoir accepté et accompli de manière approfondie la lourde tâche de rapporteur-trice, malgré l'épaisseur (et le poids) du manuscrit que je leur ai fourni.

Ce fut un réel honneur que de voir mon jury être présidé par Mme Hippert. Je la remercie vivement d'avoir accepté cette tâche. Je suis de même reconnaissant envers MM. Godart et Arnold d'avoir bien voulu siéger également au sein de ce jury.

Ce travail de thèse a tiré partie de collaborations aussi fructueuses que réjouissantes. Soit ainsi remerciés, pour une seconde fois, Zdenek Arnold, pour m'avoir permis de découvrir Prague et les mesures magnétiques respectivement sans et sous pression, et Fernande Grandjean, pour m'avoir accueilli à Liège et permis de mesurer des spectres Mössbauer dans les deux cas à plus ou moins basse température. Dans cette équipe de Liège, je suis également reconnaissant envers Gary J. Long et Raphaël Hermann pour les discussions scientifiques enrichissantes que nous avons partagées ainsi qu'envers les thésard-e-s et assistant-e-s (Leïla, Guillaume ...) pour leur accueil chaleureux ainsi que leur sympathie et leur camaraderie.

Je n'oublierai pas non plus les collègues roumains comme Viorel Pop, Ionel Chicinas, M. Burzo et quelques autres. Qu'ils soient assurés que je loue leur jovialité autant que leur entrain à partager leur savoir. Je remercie également M. Guillot, Emmanuelle Suard et Hervé Palancher pour les mesures en grands instruments qu'ils nous ont permis de réaliser et pour la qualité de celles-ci.

Ce travail n'aurait pas été le même si divers membres du laboratoire, techniciens, ingénieurs, chercheurs, tous responsables d'instruments ou en charge de leur maintenance, n'avaient pas montré une aussi grande disponibilité. Soient ainsi remerciés Jacques Marcus, Luc Ortéga, Sébastien, Alain ...

Mes remerciements iront également à mes aînées, les commères Aude, Delphine et Virginie, doctorantes attachées à faire avancer la science dans la joie et la bonne humeur, ainsi qu'à Jean, Natalia, Alain, Cécile, Albin, Catherine, Karol et tous ceux qui ont suivi. Je remercie également Julia et Claire pour leur soutien ainsi que Lorette, Jérôme et quelques autres PinGouins.

Je loue par ailleurs la bonne humeur des membres de la SFN avec qui j'ai eu la joie de partager quelques très bons moments d'école thématique. Enfin, je souhaite témoigner de ma reconnaissance envers Mme Hippert (une seconde fois) et M. Muller pour leur engagement envers les étudiants.

Je ne peux conclure ces remerciements sans citer les gardiens de ma santé physique et mentale : ma colombe aux cheveux de feu, sans qui rien ne serait, et le groupe des dé-soudés (Maître Y, Plouffaith la dé-vouée, Gnark le dé-structeur, Exal le dé-chu ...), avec qui tout s'imagina.

Merci à tou-te-s.

*Einstein pensait que la science repose
sur une croyance de nature religieuse en
la connaissabilité et la compréhensibilité
fondamentales du réel.*

Jacques Bouveresse

Table des matières

Introduction	5
---------------------------	----------

Chapitre I : Méthodes expérimentales

I. Méthodes de synthèse d'échantillons polycristallins	10
I.1. Four à arc	10
I.2. Four à induction	11
I.3. Hypertrempe à la roue	12
I.4. Traitement thermique	13
II. Méthodes de caractérisation microscopique et thermique.....	14
II.1. Microscopie électronique à balayage	14
II.2. Calorimétrie différentielle à balayage	14
III. Méthodes de caractérisation structurale	16
III.1. Diffraction des rayons X sur poudres et rubans polycristallins	16
III.2. Diffraction des neutrons sur poudres	17
III.3. Affinement	24
IV. Méthodes de caractérisation magnétique	27
IV.1. Balance thermomagnétique de type Faraday	27
IV.2. Mesures d'aimantation par méthode d'extraction	28
V. Méthodes de caractérisation de l'anisotropie magnétocristalline	29
V.1. Susceptibilité alternative.....	29
V.2. Détermination de la direction de facile aimantation	29
V.3. Mesures sous champ magnétique intense d'échantillons orientés.....	30
VI. Méthodes de caractérisation sous haute pression.....	32
VI.1. Magnétométrie sous pression.....	32
VI.2. Diffraction neutronique sous pression.....	33
VII. Spectroscopie Mössbauer	34
VII.1. Absorption résonnante des rayons γ	34
VII.2. Les interactions hyperfines	34
VII.3. Dispositif expérimental	38
Références.....	39

Chapitre II : Les composés de type RCo_4B où $\text{R} \equiv \text{Y, Gd, Dy et Tb}$

I. Introduction.....	44
I.1. Les matériaux R–M pour aimants permanents	44
I.2. Structures et sur-structures dérivant du type CaCu_5	49
I.3. Propriétés magnétiques des composés $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$	58
II. Effets de la pression sur l'anisotropie du composé YCo_4B.....	62
II.1. Mesures à pression ambiante	63
II.2. Effet de la pression	67
II.3. Bilan	74
III. Effets de la substitution du fer au cobalt	76

III.1. Les composés $GdCo_{4-x}Fe_xB$	76
III.2. Les composés $DyCo_{4-x}Fe_xB$	83
III.3. Les composés $TbCo_{4-x}Fe_xB$	94
III.4. Bilan	102

Conclusion	110
-------------------------	------------

Références.....	113
------------------------	------------

Chapitre III : Substitution du thorium à l'yttrium dans la série de composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ 119

I. Diffraction des rayons X.....	121
---	------------

I.1. Évolution des paramètres de maille.....	121
I.2. Substitution préférentielle	122
I.3. Distances interatomiques Y–Co et Y–B.....	123
I.4. Direction de facile aimantation à température ambiante.....	125

II. Diffraction des neutrons	126
---	------------

II.1. Mesures à température ambiante sur D1A.....	126
II.2. Évolution du moment magnétique au cours de la substitution.....	128
II.3. Évolution en température – D1B.....	129

III. Mesures magnétiques sur poudre non-orientée	131
---	------------

III.1. Aimantation à saturation à basse température.....	131
III.2. Température de Curie	132
III.3. Mesures thermomagnétiques.....	134

IV. Anisotropie magnétocristalline.....	137
--	------------

IV.1. Susceptibilité alternative à basse température sur poudre non-orientée	137
IV.2. Aimantation isotherme sous champ magnétique intense des échantillons préalablement orientés.....	138
IV.3. Pseudo-FOMP du composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$	147

V. Effets de la pression sur la structure et le magnétisme	150
---	------------

V.1. Évolution des paramètres de maille	150
V.2. Évolution de la température de Curie	152
V.3. Évolution de l'aimantation.....	153
V.4. Évolution du champ critique de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$	154

VI. Comparaison à des calculs de structure de bandes.....	155
--	------------

VI.1. Différence de propriétés magnétiques des deux sites de cobalt.....	155
VI.2. Action des éléments Y et Th.....	155
VI.3. Aimantation spontanée.....	156

Conclusion	158
-------------------------	------------

Références.....	160
------------------------	------------

Chapitre IV : Composés de type $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ où $m = 2$ 163

I. Structures cristallographiques	165
--	------------

II. Étude des échantillons $R_3Co_{13}B_2$.....	168
---	------------

II.1. Synthèse et diffraction des rayons X.....	168
II.2. Balance thermomagnétique	172
II.3. Mesures magnétiques sur l'échantillon de $Nd_3Co_{13}B_2$	175
II.4. Diffraction des neutrons.....	176

III. Étude des phases $R_5Co_{19}B_6$	179
III.1. Étude des composés $Nd_5Co_{19}B_6$ et $Pr_5Co_{19}B_6$	179
III.2. Essais d'obtention d'autres composés $R_5Co_{19}B_6$	193
Conclusion	195
Références	198
Chapitre V : Étude de la valence du cérium dans les composés $CeCo_{12-x}Fe_xB_6$	201
<hr/>	
I. Étude de l'état de valence par absorption des rayons X	203
I.1. Les valences intermédiaires	203
I.2. L'absorption des rayons X.....	204
I.3. Dispositif expérimental	206
I.4. Méthode d'affinement des spectres d'absorption X	207
II. Structure cristallographique des composés $CeCo_{12-x}Fe_xB_6$ étudiés	209
II.1. Le composé $CeCo_{12}B_6$	209
II.2. Substitution du fer au cobalt.....	211
III. Détermination expérimentale de la valence du cérium	213
III.1. Le composé $CeCo_{12}B_6$	213
III.2. Évolution de la valence lors de la substitution.....	214
IV. Mesures magnétiques	216
Conclusion	218
Références	219
Chapitre VI : Composés $Nd_2Fe_{23}B_3$ et $Y_3Fe_{62}B_{14}$ obtenus par hypertrempe	223
<hr/>	
I. Synthèse	225
I.1. Hypertrempe à la roue	225
I.2. Étude des rubans bruts d'hypertrempe.....	226
II. Étude de la phase $Y_3Fe_{62}B_{14}$	229
II.1. Détermination des conditions de recuit.....	229
II.2. Structure	233
II.3. Mesures d'aimantation	239
III. Étude du composé $Nd_2Fe_{23}B_3$	244
III.1. Détermination des conditions de recuit	244
III.2. Structure cristalline	248
III.3. Mesures magnétiques	256
III.4. Diffraction des neutrons	258
Conclusion	261
Références	262
Conclusion générale	265
<hr/>	

Annexes	271
Annexe I : Localisation des phases étudiées dans leur diagramme ternaire R-M-B	273
Annexe II : Rayons métalliques	274
Annexe III : Les polyèdres de Voronoï et les axes de ligands majeurs	275
Annexe IV : Prolégomènes d'anisotropie magnétocristalline	279
Annexe V : Détermination des paramètres d'anisotropie	290
Annexe VI : Détermination des propriétés magnétiques macroscopiques à partir des mesures d'aimantation	296

Introduction

De la "pierre tendre" des premières boussoles chinoises (300 av. J.-C.), voire même des bijoux aimantés des tombes sumériennes (quatrième millénaire av. J.-C.) [1], aux aimants permanents à hautes performances, aux matériaux à structure magnétique exotique, aux verres de spin ou encore aux matériaux à magnétisme moléculaire, les matériaux magnétiques ont montré (au moins en partie) toute l'étendue de leur diversité, non seulement en ce qui concerne leurs propriétés magnétiques à proprement parler mais également pour ce qui est de l'origine même de celles-ci.

La découverte en 1965 des composés RCO_5 , mêlant éléments de terres rares (R) et métaux de transition $3d$ (M), a donné un essor nouveau à l'élaboration de matériaux magnétiques puisqu'elle a permis l'obtention des premiers aimants permanents encore appelés aujourd'hui "à hautes performances". De nombreuses phases R-M ont été mises à jour et étudiées intensivement en raison des retombées tant technologiques et économiques que fondamentales de ces études. La combinaison du magnétisme localisé des orbitales $4f$ des éléments de terre et du magnétisme itinérant des électrons $3d$ des métaux de transition a effectivement donné lieu à l'avènement de matériaux à température de Curie élevée, aimantation importante, anisotropie uniaxiale ... et donc à fort potentiel applicatif, tout en révélant également l'existence d'arrangements magnétiques non conventionnels. Ainsi, les aimants Sm-Co sont depuis lors intensivement utilisés, malgré le prix de ces constituants, en raison de la température élevée jusqu'à laquelle ils conservent des propriétés de "bon" aimant permanent (anisotropie uniaxiale, rémanence et coercitivité élevées ...).

Une nouvelle impulsion a été donnée à ces recherches en 1985 avec la découverte de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Celle-ci est encore aujourd'hui le constituant principal des alliages présentant les meilleurs performances à température ambiante. La recherche de nouvelles phases magnétiques s'est alors orientée vers les systèmes ternaires R-M-X par adjonction d'un élément p du groupe des métalloïdes ou du groupe des métaux pauvres (X). Cet élément non-

magnétique peut avoir un effet notable sur les propriétés magnétiques (des éléments M notamment) par le biais de la structure électronique et de la structure cristallographique.

L'étude du cas du bore a permis de mettre à jour nombre de phases ternaires R-M-B. Certaines dérivent de phases binaires R-M par substitution mais le bore a également une action stabilisatrice de nouvelles structures (c'est le cas pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Un travail important reste cependant à effectuer tant au niveau de la connaissance des diagrammes ternaires R-M-B que de la compréhension des propriétés physiques de ces composés. C'est dans ce cadre que se situe cette thèse consacrée à l'étude de la partie riche en métal de transition des diagrammes ternaires R-Co-B et R-Fe-B.

Pour la substitution du bore au cobalt dans les composés RCO_5 , il a été montré que, contrairement aux autres métalloïdes, la substitution est ordonnée et donne lieu à un ensemble de surstructures appelé à l'origine $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$. La proximité structurale de ces différentes phases permet d'étudier l'évolution des propriétés magnétiques en fonction d'évolutions progressives d'ordre structural et chimique de l'environnement atomique des éléments magnétiques. Cette famille a été reportée pour la première fois par Kuz'ma en 1974 [2] mais de nouveaux membres ont récemment été découverts [3]. Signalons que la richesse des processus physiques observés dans ces phases en ont fait l'objet d'une littérature importante et encore très actuelle [3-11]. Cette famille de composés s'est récemment élargie suite à la découverte en 1999 et 2000 de nouveaux composés, prenant alors le nom générique $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ et donnant lieu à un renouveau actuel des études structurales et magnétiques de ces phases [12-15].

Ce travail se concentrera sur la synthèse ainsi que l'étude structurale et magnétique de plusieurs borures d'éléments de terres rares, d'yttrium, de thorium et de métaux de transition 3d. Nos études ont porté sur certaines phases de la famille $\text{R}_{n+m}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ (Chapitres II à IV), des phases de la solution solide $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ (Chapitre V) ainsi que les phases $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ (Chapitre VI). Nous avons apporté un soin particulier à la caractérisation de la pureté de nos échantillons et à la définition des conditions de synthèse les plus appropriées d'échantillons polycristallins. Cependant, ce sont bien l'étude des caractéristiques cristallographiques ainsi que la mise à jour et la compréhension des propriétés physiques intrinsèques qui ont motivé ce travail et guidé notre approche. Afin de relier propriétés magnétiques macroscopiques et structure locale, cette étude met à profit la combinaison de diverses techniques expérimentales complémentaires, s'appuyant aussi bien sur des équipements de laboratoire (diffraction des rayons X, mesures magnétiques et calorifiques) que sur des grands instruments (diffraction des neutrons, rayonnement synchrotron, champ magnétique intense).

Dans le premier chapitre, nous décrivons ces différentes techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et les caractérisations structurales et magnétiques des composés intermétalliques étudiés.

Le chapitre II sera consacré à l'étude de phases $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. Nous présenterons tout d'abord un rappel de la structure et des principales caractéristiques des phases $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$. Nous montrerons ensuite les effets de la température et de la pression sur les propriétés magnétiques de la phase de référence YCo_4B . Nous nous intéresserons notamment à l'anisotropie magnétocristalline de ce composé. Nous étudierons ensuite les effets de la substitution du fer au cobalt dans certaines phases $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et nous mettrons en évidence l'existence d'un schéma de substitution préférentielle et son implication sur les propriétés magnétiques.

Dans le chapitre III, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la substitution du thorium à l'yttrium dans les composés $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$. Là encore nous mettrons en évidence un schéma de substitution préférentielle et nous étudierons l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température, de la pression et du champ magnétique appliqué.

Dans le chapitre IV, nous présenterons des essais de synthèse de phases $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ où $m = 2$. Nous démontrerons l'existence de nouvelles phases pour certains éléments R et discuterons leurs conditions de synthèse. Certains de ces échantillons, monophasés, ont fait l'objet d'études plus approfondies comprenant notamment mesures magnétiques variées et diffractions neutroniques.

Le chapitre V traite des résultats obtenus par spectroscopie d'absorption des rayons X sur des composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$. L'ajustement de ces spectres permettra de déterminer la valence du cérium et de suivre son évolution en fonction de la teneur en fer. Des mesures magnétiques seront également présentées.

Le chapitre VI, quant à lui, concerne deux phases riches en fer, $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Nous montrerons que ces deux phases, de haute symétrie et de très grande maille, sont des phases métastables et transitoires qui peuvent être figées à température ambiante. Elles s'obtiennent par recuit rapide de l'alliage amorphe, lui-même obtenu par hypertrempe. Nous déterminerons les conditions de synthèses nécessaires à leur élaboration et présenterons des études magnétiques et neutroniques comparées des échantillons dans leurs états amorphe et cristallisé.

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

- [1] É. du Trémolet de Lacheisserie, ed., *Magnétisme, tome I – Fondements* (EDP Sciences, 2000).
- [2] Y. B. Kuz'ma et N. S. Bilonizhko, New boride structural types in the homologous series based on the CaCu_5 and CeCo_3B_2 type, *Sov. Phys. Crystallogr.* **18**(4) (1974) p. 447.
- [3] O. Isnard, V. Pop et J. C. Toussaint, Neutron diffraction investigation of the crystal and magnetic structure of the new ThCo_4B compound, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) p. 791-801.
- [4] C. V. Thang, P. E. Brommer, N. P. Thuy et J. J. M. Franse, Magnetic properties of monocrystalline YCo_4B , *J. Magn. Magn. Mater.* **171** (1997) p. 237-50.
- [5] Z. Arnold, N. M. Hong, Y. Skorokhod et Z. Machatova, Pressure effect on magnetic behavior and lattice softening in CeCo_4B , *Physica B* **327** (2003) p. 211-3.
- [6] M. Dubman, E. N. Caspi, H. Ettetdgui, L. Keller, M. Melamud et H. Shaked, Magnetic ordering and spin-reorientation transitions in TbCo_3B_2 , *Phys. Rev. B* **72** (2005) n° 024446 (9 p.).
- [7] G. J. Long, R. P. Hermann, F. Grandjean, C. Chacon et O. Isnard, A Mössbauer spectral study of the $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**(48) (2006) p. 10765-73.
- [8] F. Grandjean, R. P. Hermann, E. Popiel et G. J. Long, A Mössbauer spectral study of the $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ compounds, *J. Appl. Phys.* **101**(2) (2007) p. 023917-32.
- [9] O. Isnard et C. Chacon Carillo, Relation between crystal structure and physical properties of $\text{R}_{n+1}\text{M}_{5+3n}\text{B}_{2n}$ phases, *J. Alloys Comp.* **442**(1-2) (2007) p. 22-8.
- [10] D. Benea, V. Pop et O. Isnard, Electronic structure and magnetic properties of the ThCo_4B compound, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**(1-2) (2008) p. 36-42.
- [11] O. Isnard, M. D. Kuz'min, M. Richter, M. Loewenhaupt et R. Bewley, A high-energy inelastic neutron scattering investigation of the Gd–Co exchange interactions in GdCo_4B : Comparison with density-functional calculations, *J. Appl. Phys.* **104**(1) (2008) n° 013922 (6 p.).
- [12] Y. Chen, J. K. Liang, X. L. Chen, Q. Liu, B. G. Shen et Y. P. Shen, Syntheses and magnetic properties of $\text{R}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**(42) (1999) p. 8251-61.
- [13] Y. Chen, X. Li, L. Chen, J. Liang, B. Shen et Q. liu, Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$, *Phys. Rev. B* **61**(5) (2000) p. 3502-7.
- [14] W. G. Chu, G. H. Rao, H. F. Yang, G. Y. Liu et J. K. Liang, Crystal structure and magnetic properties of the compound $\text{Nd}_5\text{Co}_{21}\text{B}_4$, *J. Appl. Phys.* **90**(4) (2001) p. 1931-3.
- [15] A. Kowalczyk, A. Szajet, G. Chelkowska et T. Tolinski, Electronic properties of $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ compound, *Solid State Commun.* **132** (2004) p. 225-8.

Chapitre I : Méthodes expérimentales

Nous présenterons ici les techniques générales utilisées au cours de cette étude concernant la synthèse, les caractérisations structurales, les caractérisations magnétiques et enfin la spectroscopie Mössbauer. Nous avons également eu recours de manière plus ciblée à une technique de spectroscopie d'absorption X (Chapitre V) et à un dispositif de thermodiffraction X (Chapitre VI) que nous présenterons dans chacun des chapitres concernés.

I. Méthodes de synthèse d'échantillons polycristallins

Tous les échantillons ont été préparés par mélange des éléments constitutifs à l'état liquide. Les matériaux de base utilisés (sous forme de poudre pour le ^{11}B et à l'état massif pour les autres) étaient de haute pureté : 99.9 % pour les terres rares, 99.5 % pour le cobalt, le ^{11}B et le bore naturel et 99.99 % pour le fer. Pour déterminer la stœchiométrie, les matières premières sont pesées avec une précision de l'ordre du milligramme. Le mélange par fusion de ces constituants est assuré par un four à arc. Il est ensuite possible de parfaire l'homogénéité du lingot obtenu dans un four à induction. Dans le cadre de l'étude du Chapitre VI, les échantillons sous forme de rubans ont été obtenus par trempes ultra-rapides dites "hypertrempe à la roue". Enfin, le recuit thermique, à une température élevée et à laquelle la phase voulue est stable, permet non seulement de supprimer les contraintes internes dues au refroidissement plus ou moins rapide mais favorise également la présence d'une phase cristallographique unique.

I.1. Four à arc

La technique de fusion à arc permet de choisir avec précision la zone chauffée. Elle est donc particulièrement bien adaptée pour les cas où les températures de fusion des matières premières sont très différentes, ou bien lorsque l'un des constituants se présente sous forme de poudre ou de pastille. La température de fusion du bore est de 2076 °C alors que celles des autres éléments de cette étude sont inférieures à 1540 °C.

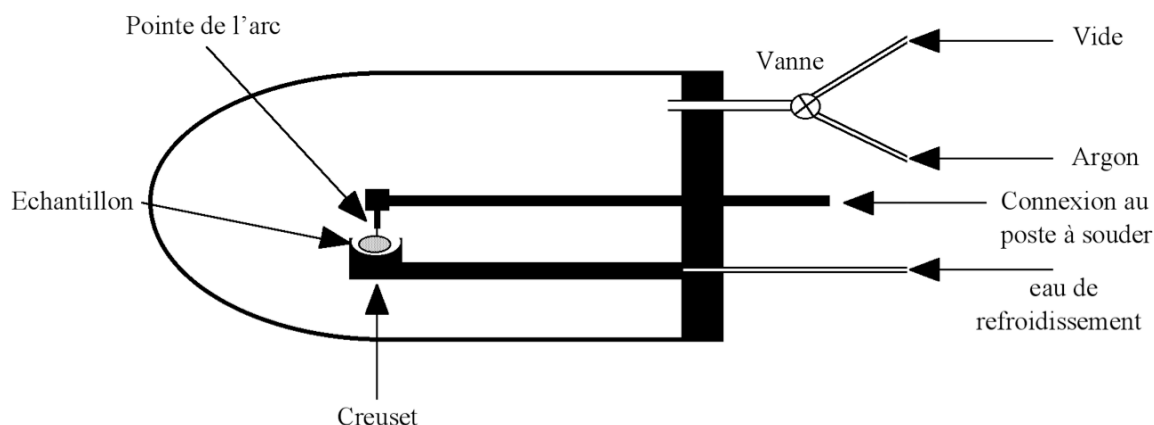


Figure I-1 : Représentation schématique du four à arc.

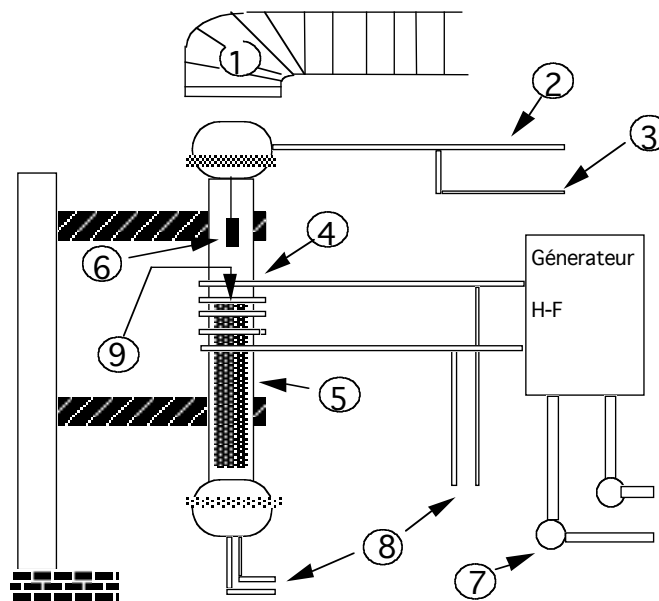
Le principe est de créer un arc électrique entre la pointe en tungstène d'un poste à souder ($I_{\max} = 200 \text{ A}$) et la surface de l'échantillon. Cela implique la présence d'au moins un élément conducteur. Par effet Joule, on obtient une élévation de température et les différents

constituants fondent. Le creuset est refroidi à l'aide d'une circulation d'eau froide, ce qui permet une trempe brutale lors de l'arrêt de l'arc électrique. Afin d'assurer une bonne homogénéisation, il est nécessaire de déplacer la pointe à la surface de l'échantillon mais aussi d'effectuer plusieurs fusions en retournant le lingot entre chaque chauffage.

Il faut également prendre soin de travailler en légère surpression d'argon et d'effectuer plusieurs rinçages "vide-argon" afin de purifier l'atmosphère de la cloche. Un morceau de titane porté au rouge a été utilisé pour piéger certaines impuretés résiduelles (O_2 , N_2 ...).

I.2. Four à induction

La fusion par induction à haute fréquence en creuset froid ne s'applique qu'à des échantillons conducteurs. Si l'une des matières premières est mauvaise conductrice, il est plus simple de faire le mélange avec une autre technique (four à arc par exemple) et l'induction peut ensuite homogénéiser le lingot obtenu.



- | | |
|--|---------------------------|
| ① Hotte d'aspiration | ② Pompe à vide (Primaire) |
| ③ Arrivée d'argon | ④ Bobinage inducteur |
| ⑤ Creuset froid sectorisé | ⑥ Piège de titane |
| ⑦ Alimentation du générateur haute fréquence | |
| ⑧ Circuit de refroidissement (eau sous pression) | |
| ⑨ Echantillon conducteur | |

Figure I-2 : Représentation schématique d'un four à haute fréquence.

Le creuset dans lequel on introduit le(s) matériau(x) est sectorisé et refroidi par une circulation d'eau. L'ensemble est soumis à un champ d'induction alternatif à haute fréquence

créé par un bobinage alimenté par un générateur aperiodique ($P_{\max} = 50 \text{ kW}$, $F = 120 \text{ kHz}$). Sous l'effet du champ, des courants de Foucault parcourent les constituants métalliques et entraînent par effet Joule une élévation de température jusqu'à la fusion. La division du creuset en plusieurs secteurs écartés les uns des autres limite le développement dans le creuset de ces mêmes courants. Les échantillons ne doivent donc pas être trop petits pour ne pas passer entre les secteurs et, à plus forte raison, ne doivent pas être sous forme de poudre.

Les forces électromagnétiques engendrées font léviter, au moins partiellement, l'échantillon. Au pire, la surface de contact entre le creuset et l'échantillon se réduit donc à un point et au mieux, il n'y plus de contact entre le creuset et l'échantillon. Cela réduit considérablement la pollution de l'échantillon et favorise son homogénéisation.

On réalise la fusion sous légère surpression d'argon de haute pureté, après avoir effectué plusieurs rinçages "vide-argon" et avoir purifié l'atmosphère à l'aide d'un piège de titane.

1.3. Hypertrempe à la roue

Le dispositif utilisé est situé au Consortium de Recherche pour l'Émergence de Technologie Avancé (CRETA, CNRS – UPS 2070) à Grenoble. Un lingot est préparé au préalable dans notre cas dans un four à arc. Le dispositif d'hypertrempe à la roue comprend un solénoïde et un creuset formant un four à induction similaire à celui décrit ci-dessus. Le fond du creuset présente une ouverture. Le lingot doit fondre et léviter au centre du solénoïde. Une injection verticale d'argon permet de projeter le liquide à travers l'ouverture du creuset dans une buse d'ouverture linéaire de 7 mm. Sous cette buse se trouve la roue d'hypertrempe en cuivre (froide). Dans notre cas, la roue utilisée faisant 20 cm de diamètre et la vitesse de rotation atteinte ayant été de 2000 tr/min, la vitesse surfacique de la roue était de 21 m s^{-1} . Le

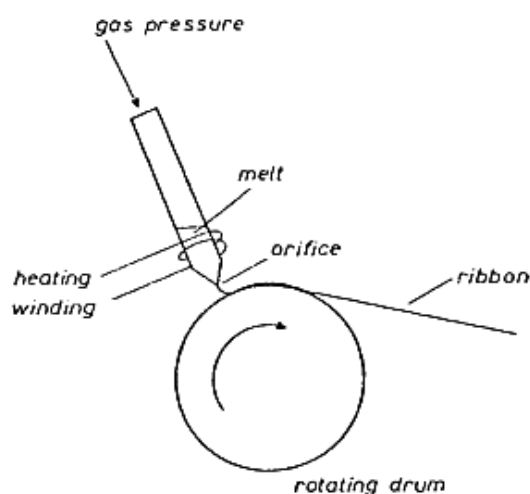


Figure I-3 : Schéma d'un dispositif d'hypertrempe à la roue.

métal en fusion, tombant sur la roue en rotation, est donc projeté tangentiellement à celle-ci. Le refroidissement obtenu dans de telles circonstances peut atteindre 10^6 K/s. Le matériau brut d'hypertrépe a la forme de plaquettes ou de ruban(s) plus ou moins élastique(s) ou cassant(s) et d'épaisseur variable selon les matériaux (de l'ordre de la dizaine de microns dans notre cas).

1.4. Traitement thermique

La stabilisation des phases intermétalliques a nécessité des traitements thermiques adaptés à chacun des composés. Ceux-ci ont été réalisés sous vide dans des ampoules de silice scellées. Pour éviter la réaction avec la silice, les lingotins ont été isolés à l'aide de feuilles de tantale. Les températures et les temps de recuit ayant été très divers selon le type de phases (jusqu'à 1050 °C et jusqu'à 2 mois), ils seront précisés dans chaque chapitre.

Dans certains cas, un tel recuit à une température où la phase voulue est stable permet de faire disparaître des phases d'impureté ou d'améliorer l'homogénéité de l'échantillon en facilitant la diffusion atomique. La quantité de défauts peut également diminuer et des champs de contraintes, figés par la trempe, peuvent s'atténuer.

II. Méthodes de caractérisation microscopique et thermique

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage et un dispositif de calorimétrie différentielle à balayage dans le cadre de la recherche des conditions de synthèses idéales de certaines phases cristallographiques.

II.1. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 840 A du département MCMF de l'Institut Néel a été utilisé pour réaliser quelques clichés et déterminer la composition de certains échantillons [1]. Ce microscope électronique est équipé de détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Il permet donc de faire de l'imagerie topographique et chimique et de la microanalyse X. Le vide de l'enceinte, dont le but est de ne pas apporter de diffusions supplémentaires des faisceaux d'électrons et de rayons X, est un vide primaire. Ce vide et la composition du détecteur de microanalyse permettent de repérer sans difficulté les éléments chimiques à partir de $Z = 11$. Cela signifie que le bore de nos échantillons ne peut pas être détecté par cet appareil.

II.2. Calorimétrie différentielle à balayage

Un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential scanning calorimetry*) permet de caractériser les différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. L'échantillon et la référence subissent le même traitement thermique et les quantités de chaleur leur étant nécessaires pour les thermaliser sont mesurées. Si une réaction ou une transition endothermique ou exothermique a lieu dans l'échantillon, alors la différence entre les flux de chaleur, mesurés sur l'échantillon et la référence, subira une discontinuité. Si la référence est correctement choisie et sa capacité calorifique connue, il est également possible de déterminer l'enthalpie de réaction à partir de l'aire sous le pic.

Nous avons utilisé cet appareil pour déterminer des températures de cristallisation. Ces transitions sont généralement exothermiques. La valeur de la température de cristallisation mesurée peut dépendre de la vitesse de chauffe utilisée. En utilisant la méthode de Kissinger modifiée par Boswell, à partir de l'évolution de la position en température du centre du pic de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffe, il est possible de déterminer l'énergie d'activation ΔE de la cristallisation [2-4]. Ce ΔE se détermine à partir de la pente de la droite $\ln(\phi/T_x) = f(T_x^{-1})$:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_x}\right) \propto \frac{\Delta E}{2R} \cdot \frac{1}{T_x} \quad (1.1)$$

où ϕ est la vitesse de chauffage en K/s, R la constante des gaz parfaits, ΔE l'énergie d'activation molaire et T_x la température de cristallisation en K.

L'appareil utilisé est de type Netzsch – DSC 404S et est installé à l'Institut Néel. La température maximale est de l'ordre de 1000°C pour des vitesses de rampe allant jusqu'à 30 K/min. Les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique sous un flux d'argon de 50 mL/min. Nous avons utilisé des creusets en alumine pour la référence et l'échantillon. Pour la plupart des mesures, le creuset de la référence a été rempli d'une quantité d'alumine en poudre de même masse que l'échantillon. Signalons que le dispositif permet également de réaliser des mesures thermiques différentielles (DTA pour *Differential Thermal Analysis*) où cette fois-ci, les quantités de chaleurs reçues par l'échantillon et la référence sont égaux et l'appareil mesure alors la différence de température.

III. Méthodes de caractérisation structurale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons tiré parti tant de la diffraction des rayons X que de la diffraction des neutrons.

III.1. Diffraction des rayons X sur poudres et rubans polycristallins

Tous les échantillons ont été l'objet d'études systématiques de structures cristallographiques et de présence d'impuretés. Des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres ont donc été mesurés sur tous les échantillons. Plusieurs diffractomètres ont été utilisés lors de cette étude.

Les composés étudiés dans le cadre de cette thèse sont en partie composés de cobalt, de fer et de lanthanides. Les rayonnements incidents utilisés, notamment celui des anticathodes de cuivre, peuvent donc induire un rayonnement de fluorescence conséquent.

III.1.a) Géométrie $\theta - 2\theta$ en transmission

La majeure partie des diffractogrammes, et notamment ceux correspondant à une identification de phase(s), ont été collectés sur un diffractomètre Siemens D5000 en transmission (D5000T) associé à un détecteur linéaire couvrant 8° . Le rayonnement utilisé est la raie K_{α_1} du cuivre.

Un diffractomètre Siemens D8 en transmission associé à un détecteur ponctuel à scintillation a été utilisé pour obtenir des diffractogrammes à plus haute résolution. Le rayonnement utilisé est également la raie K_{α_1} du cuivre. De plus, un analyseur situé entre l'échantillon et le détecteur permet l'élimination d'une grande partie du bruit de fond de fluorescence.

À partir de la position des raies de ces diffractogrammes, les paramètres de maille à température ambiante ont été déterminés en utilisant le logiciel Celref [5].

III.1.b) Géométrie $\theta - 2\theta$ en réflexion

Cette géométrie a été utilisée pour déterminer les directions de facile aimantation de certains échantillons, pour étudier séparément les deux surfaces des rubans étudiés au Chapitre VI et pour mesurer des diagrammes de diffraction de poudre de certains composés pour lesquels le rayonnement du cobalt était mieux adapté que celui du cuivre.

Deux diffractomètres différents utilisant cette géométrie ont été utilisés. Dans les deux cas, la trace du faisceau incident sur l'échantillon est linéaire : $1\text{ cm} \times 1\text{ mm}$. Un diffractomètre Philips délivrant les raies K_{α} du cuivre a été utilisé uniquement sur des échantillons de poudres orientées pour déterminer les directions de facile aimantation. Le

second est un autre diffractomètre Siemens D5000 (D5000R) qui a été utilisé tant pour caractériser des poudres libres que des rubans ou encore des poudres orientées. Le rayonnement incident de cet appareil est quant à lui composé des deux raies K_{α} du cobalt.

III.2. Diffraction des neutrons sur poudres

Contrairement aux rayons X où les photons sont sensibles au cortège électronique des atomes, l'interaction neutron matière s'effectue au niveau nucléaire. Deux éléments voisins de la classification périodique, voire deux isotopes, non résolus par rayons X, peuvent donc l'être par les neutrons si leurs noyaux sont suffisamment différents. De plus, le neutron est une particule possédant un spin $\frac{1}{2}$. Par conséquent, il va pouvoir interagir avec les électrons célibataires d'un atome et sera sensible à la structure magnétique.

Différentes présentations plus complètes de l'interaction neutron – matière peuvent être trouvées dans la littérature [6, 7].

III.2.a) Généralités sur les neutrons et sur leur production à l'ILL

Le neutron est une particule élémentaire, découverte en 1932 par James Chadwick. Il a été utilisé pour la première fois par Clifford Shull en 1946 comme outil pour des expériences de diffusion [8]. Ses principales caractéristiques sont :

$$\text{Masse : } m_{\text{neutron}} = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.84 \cdot 10^3 m_{\text{électron}}$$

Charge électrique nulle

Spin : $\frac{1}{2}$

$$\text{Moment magnétique : } \mu_{\text{neutron}} = -\gamma \mu_{\text{BN}} = -1.913 \mu_{\text{BN}}$$

Durée de demi-vie : 616 secondes

Relation entre énergie E , longueur d'onde λ et vitesse v (particule non relativiste) :

$$E_{(\text{meV})} = \frac{81.799}{\lambda_{(\text{\AA})}^2} = 5.2267 v_{(\text{km/s})}^2 \quad (1.2)$$

où μ_{BN} est le magnéton de Bohr nucléaire. Les neutrons pour les expériences de diffusion sont produits de manière pulsée dans des sources à spallations et de manière continue dans des réacteurs nucléaires par fission de noyaux d'uranium ^{235}U .

L'énergie des neutrons produits dans les réacteurs est de l'ordre de 1 à 2 MeV. Le réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin a une puissance nominale de 58 MW permettant d'atteindre le flux record de $1.5 \cdot 10^{15}$ neutrons par centimètre carré et par seconde. Afin de ralentir les neutrons issus du réacteur, divers modérateurs sont utilisés dont notamment du deutérium liquide voire solide pour obtenir des neutrons froids ($T \lesssim 10 \text{ K}$, $E \lesssim 1 \text{ meV}$, $\lambda \gtrsim 9 \text{ \AA}$), de l'eau lourde D_2O ($T \approx 300 \text{ K}$, $E \approx 25 \text{ meV}$, $\lambda \approx 1.8 \text{ \AA}$) et du graphite

à 2000°C ($T \approx 2300$ K, $E \approx 500$ meV, $\lambda \approx 0.1$ Å). Dans ces modérateurs les neutrons perdent une partie de leur énergie par collisions. Dans une expérience de diffraction, les détails de la structure qui peuvent être séparés sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée. Les distances interatomiques étant de l'ordre de l'ångström, les rayonnements utilisés pour nos expériences de diffraction des neutrons correspondent à des neutrons thermiques de longueur d'onde allant de 1 à 3 Å. Par ailleurs, l'énergie de ces neutrons est du même ordre de grandeur que celles mises en jeu dans la matière condensée. C'est donc une particule idéale pour sonder la matière aussi bien par diffusion élastique que par diffusion inélastique.

III.2.b) Contributions nucléaire et magnétique

i) Diffusion nucléaire

Contrairement aux rayons X, l'interaction entre neutrons et matière est ponctuelle et issu de l'interaction entre le neutron et le noyau des atomes diffuseurs. À chaque noyau correspond une longueur de diffusion isotrope b qui caractérise l'intensité de l'interaction entre un neutron et ce noyau. Cela signifie que deux isotopes différents ont généralement des paramètres b différents. Pour les isotopes présentant un spin nucléaire I non nul, le paramètre b dépend également de l'état de spin du noyau (*up* ou *down* selon l'axe de quantification imposé par la direction du spin du neutron incident) : on note les deux paramètres b_+ et b_- . De manière générale, un réseau périodique d'atomes peut être considéré comme une répartition aléatoire de différents isotopes et de différents états de spin. Dans le calcul du facteur de structure, la longueur de diffusion entrant en jeu est donc la moyenne sur tous ces isotopes et tous ces états de spin des longueurs de diffusion particulières. Ce paramètre moyen est appelé longueur de diffusion cohérente ou longueur de Fermi b_{coh} . La proportion de chaque isotope est donc prise en compte ainsi que, pour les isotopes à spin nucléaire non nul, la proportion de spin *up* et de spin *down* ($g_+ = (I+1)/(2I+1)$ et $g_- = I/(2I+1)$). La section efficace associée est $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi b_{\text{coh}}^2$. La dispersion entre les isotopes et les états de spin donne lieu quant à elle à une diffusion incohérente (non interférentielle) caractérisée par la longueur de diffusion incohérente b_{inc} qui est définie comme la variance des longueurs de diffusion. La section efficace incohérente est alors $\sigma_{\text{inc}} = 4\pi b_{\text{inc}}^2$ et la section efficace de diffusion élastique $\sigma_{\text{scatt}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}$.

Le fait que la diffusion des neutrons est réalisée, au moins en partie, par les noyaux des atomes et non par leurs cortèges électroniques est un des intérêts de la diffraction des neutrons comme outil complémentaire à la diffraction des rayons X. Ainsi, la diffraction des rayons X classique ne permet pas de distinguer deux atomes voisins tels que le fer et le cobalt,

dont les facteurs de diffusion des rayons X sont très voisins, alors qu'il existe une différence importante entre leur longueur de Fermi (Tableau I-1). Dans notre cas, la diffraction des neutrons constituera, par conséquent, un outil puissant dans la recherche du schéma de substitution du fer au cobalt.

Élément ou isotope	Z	b_{coh} (fm)	σ_{inc} (barn)	σ_{scatt} (barn)	σ_{abs} (barn)
B	5	5.30	1.70	5.24	767.0
^{11}B	5	6.65	0.21	5.77	0.0055
Fe	26	9.45	0.40	11.62	2.56
Co	27	2.49	4.8	5.6	37.18
Y	39	7.75	0.15	7.70	1.28
Ce	58	4.84	0.00	2.94	0.63
Pr	59	4.58	0.015	2.66	11.5
Nd	60	7.69	9.2	16.6	50.5
Gd	64	9.5	151.0	180.0	49700
Tb	65	7.34	0.004	6.84	23.4
Dy	66	16.9	54.4	90.3	994
Th	90	10.31	0	13.36	7.37

Tableau I-1 : Longueurs de diffusion cohérentes (b_{coh}) et sections efficaces incohérentes (σ_{inc}), de diffusion élastique (σ_{scatt}) et d'absorption à 0.0253 eV (σ_{abs}) de divers noyaux atomiques [9-11].

Certains noyaux peuvent absorber considérablement le rayonnement neutronique. Le Tableau I-1 indique les sections efficaces d'absorption des neutrons à 0.0253 eV (soit une longueur d'onde de 1.80 Å ou encore une vitesse de 2.20 km/s). Dans le domaine des neutrons thermiques, en dehors de certains cas de résonance, l'absorption est linéaire en fonction de la longueur d'onde incidente :

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{\lambda}{1.8} \sigma_{\text{abs}}(\lambda = 1.8) \quad (1.3)$$

Dans certains cas, si plusieurs isotopes existent et si un des isotopes absorbe peu, il est possible d'enrichir cet élément. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, à part au Chapitre VI, les échantillons contenant du bore ont été enrichis au ^{11}B . La longueur de Fermi du ^{11}B a donc été utilisée plutôt que celui du mélange isotopique naturel.

ii) Diffusion magnétique

Les neutrons, de spin $\frac{1}{2}$, sont également diffusés par les moments magnétiques présents dans le matériau. Un assemblage périodique de moments localisés donne ainsi une figure de diffraction se superposant à la diffraction nucléaire. Si l'ordre magnétique est de

type ferromagnétique, la périodicité du cristal magnétique est généralement identique à celle du cristal chimique. Dans ce cas, les pics de Bragg magnétiques apparaissent donc aux mêmes angles que les pics nucléaires et se superposent à ceux-ci. L'amplitude de diffusion magnétique est donnée par l'expression :

$$f_{\text{mag}} = \frac{r_e}{2} F_{\text{mag}}(\vec{Q}) \vec{M}_n \cdot \vec{M}_\perp \quad (1.4)$$

où r_e est le rayon classique de l'électron, F_{mag} est le facteur de forme magnétique, \vec{M}_n représente le spin du neutron et \vec{M}_\perp le projeté selon \vec{Q}_{hkl} du moment porté par le site cristallographique (Figure I-4). L'intensité des pics de diffraction magnétique dépend donc de l'amplitude des moments mais également de leurs orientations. Contrairement à la longueur de diffusion nucléaire, le facteur de forme magnétique, comme le facteur de forme aux rayons X, n'est pas isotrope et décroît en fonction de l'angle de diffusion. Dans un diagramme de diffraction neutronique, les pics à contribution magnétique notable apparaissent donc souvent à bas angle.

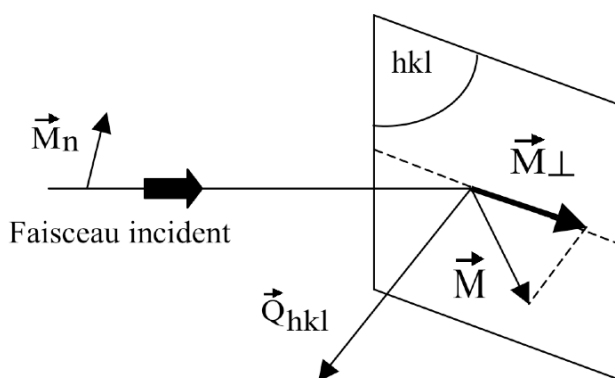


Figure I-4 : Définition de \vec{M}_\perp .

III.2.c) Les différents instruments utilisés

Trois appareils différents de l'Institut Laue – Langevin ont été utilisés : D1B, D1A et D2B. De plus amples informations sur ces instruments peuvent être obtenues dans la référence [12]. Les neutrons reçus par ces trois appareils sont issus de sources thermiques. Les évolutions des largeurs à mi-hauteur typiques de ces instruments, ajustées pour nos mesures, sont représentées dans la Figure I-8.

i) Diffractomètre à haut flux D1B

Les installations de cette ligne CRG (Figure I-5) permettent la diffraction sur des petits volumes de poudre et sous un haut flux neutronique avec une détection par un multidétecteur

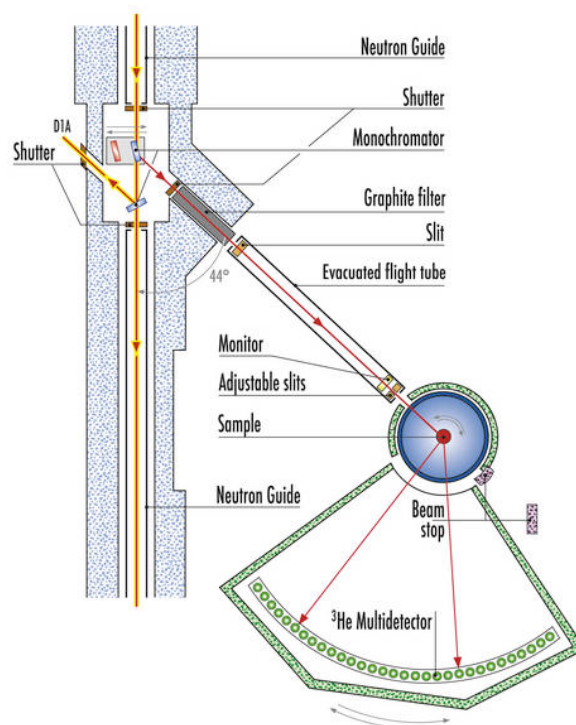


Figure I-5 : Schéma de la ligne CRG-D1B de l'ILL.

couvrant 80° en 2θ . Les différentes cellules à gaz du multidétecteur ne sont espacées que de 0.2° . Ce multidétecteur pouvant se déplacer, le domaine angulaire mesurable est compris entre $2\theta = 1$ et 130° . Deux monochromateurs sont disponibles utilisant les plans (002) d'un cristal de graphite pyrolytique ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ pour un flux de $6,5 \cdot 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) et les plans (311) d'un cristal de germanium ($\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ pour un flux de $0,4 \cdot 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). En raison de son haut flux et de l'étendue angulaire de son multidétecteur, D1B est particulièrement bien adapté aux mesures *in situ* et/ou en temps réel. Un espace important a donc été prévu pour accueillir divers environnements d'échantillon. Il est notamment possible d'installer un cryostat, un four, un électroaimant ou encore des dispositifs de pression [13].

Le haut flux neutronique au niveau de l'échantillon est obtenu en partie au prix d'une résolution modérée. Le dispositif a cependant été réalisé de manière à optimiser la résolution à bas angle, dans le domaine angulaire privilégié de l'étude des pics magnétiques.

ii) Diffractomètres à haute résolution D2B et D1A

Ces deux instruments ont des géométries similaires et des caractéristiques proches. Il s'agit d'instruments optimisés pour obtenir une haute résolution dans un large domaine angulaire. Leur angle de *take-off* notamment est bien plus important que sur D1B — l'angle de *take-off* est l'angle entre le faisceau renvoyé par le monochromateur vers l'échantillon et le faisceau venant du guide [6, 14].

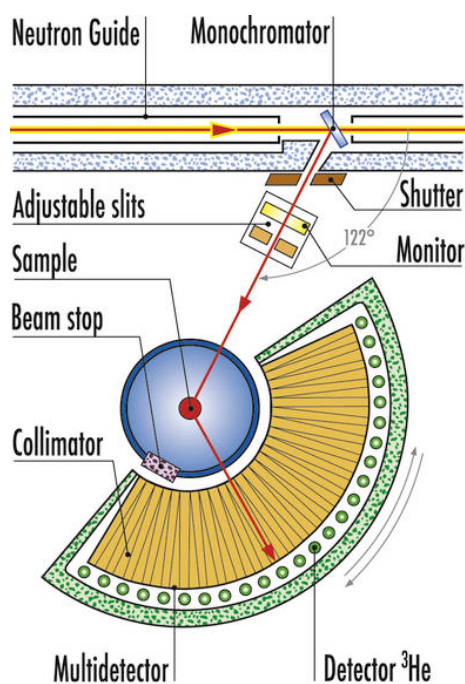


Figure I-6 : Schéma de la ligne D1A de l'ILL.

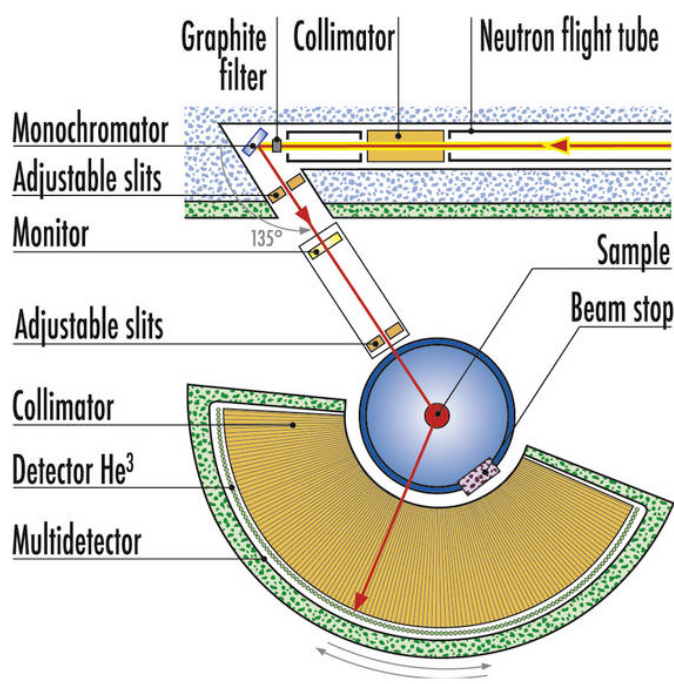


Figure I-7 : Schéma de la ligne D2B de l'ILL.

Pour chaque instrument, un monocristal de germanium dont plusieurs réflexions sont accessibles permet d'obtenir des longueurs d'onde comprises entre 1.05 et 3.15 Å pour D2B et 1.39 et 1.99 Å pour D1A. Nous avons utilisé dans les deux cas la géométrie donnant le plus de flux (tout en conservant une très bonne résolution) qui correspond à la longueur d'onde incidente de 1.59 Å sur D2B et 1.91 Å sur D1A.

Dans les deux cas, la détection est réalisée par des multidétecteurs couvrant les domaines typiques $6 < 2\theta < 160^\circ$ pour D1A et $5 < 2\theta < 165^\circ$ pour D2B. Les différentes cellules de détections sont plus espacées que pour D1B (25 et 64 cellules verticales espacées de 6 et 2.5° pour D1A et D2B respectivement), un diffractogramme unique nécessite donc ici plusieurs mesures entre lesquelles le détecteur est déplacé. Cela est une raison supplémentaire pour laquelle les mesures sur ces instruments sont plus longues que sur D1B mais cela permet en revanche d'atteindre une densité de points mesurés plus élevée : le pas angulaire de mesure peut atteindre les minima de 0.05° et de 0.025° pour D1A et D2B respectivement.

Le multidétecteur de D2B est très étendu verticalement. Cela permet de collecter un plus grand nombre de neutrons mais, malgré la distance entre l'échantillon et le multidétecteur, la courbure des raies de Debye – Scherrer devient non-négligeable sur une partie étendue du domaine angulaire. Le détecteur est cependant constitué de cellules à localisation verticale [15]. Outre la possibilité de réaliser des diagrammes en deux dimensions, cette détection offre également la possibilité de corriger les données par un algorithme informatique (on parle de redressement des raies). Pour obtenir le maximum de

résolution cependant il est préférable de ne prendre en compte que les neutrons détectés à une altitude proche de celle de l'échantillon pour ne pas avoir à corriger les données. À l'inverse, prendre en compte tous les neutrons détectés et redresser les raies a certes pour conséquence d'appauvrir la résolution mais l'intensité des raies est augmentée tout en conservant généralement une résolution tout de même de l'ordre de celle de D1A. Pour chaque mesure, deux fichiers de données sont donc produits correspondant à chacun de ces deux modes.

iii) Résolutions

Sur la Figure I-8, les résolutions obtenues typiquement lors de nos affinements sont représentées. Dans le cas de D2B, la résolution de chacun de ses deux modes est représentée : "D2Br" pour le mode privilégiant la résolution et "D2Bi" pour le mode privilégiant l'intensité. Ces deux résolutions de D2B sont extrêmement dépendantes des collimateurs et des ouvertures de fentes utilisées. Nos échantillons ne le nécessitant pas, nous n'avons pas utilisé les réglages permettant d'atteindre la meilleure résolution de l'appareil (au détriment du flux) :

- aucune collimation avant le monochromateur : faisceau plein
- diaphragme post-monochromateur : 100 mm gauche / 100 mm droite
- fente pré-échantillon : 50×9 mm

Dans notre cas, nous avons vérifié sur le diffractogramme ayant la meilleure résolution qu'aucune raison n'imposait cette haute résolution (pics rapprochés, forme particulière de pic ...). Les affinements ont donc été réalisés sur les mesures à plus forte intensité afin de bénéficier d'un meilleur rapport signal sur bruit.

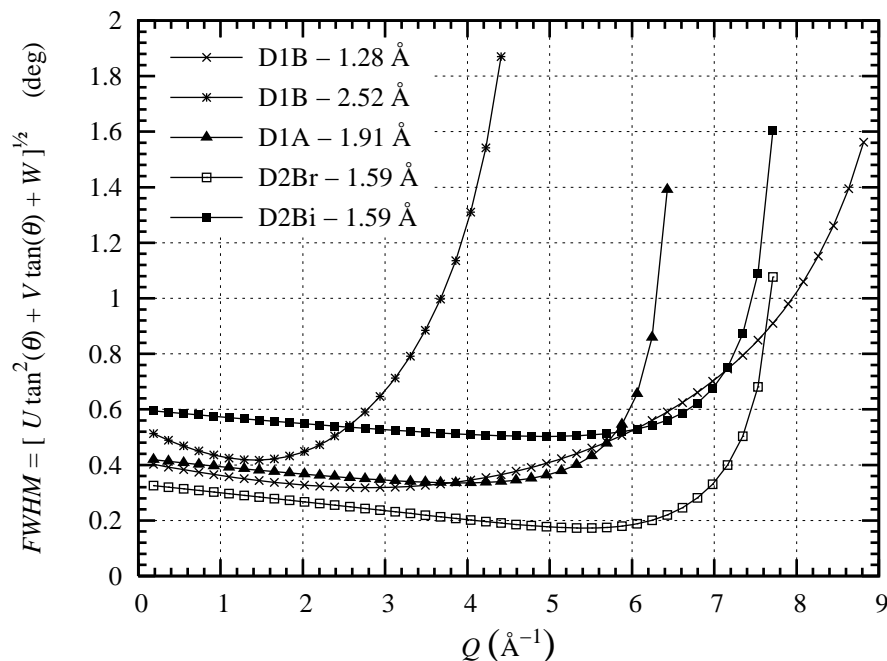


Figure I-8 : Courbes de résolution des différents diffractomètres utilisés dans ce travail.

III.3. Affinement

Les diagrammes de diffraction neutronique et certains diagrammes de diffraction X ont été simulés et affinés avec le logiciel *Fullprof* et son interface graphique *Winplotr* [16-19]. Ce logiciel met en œuvre la méthode d'affinement de profil de Le Bail [16, 20] et la méthode d'affinement du diagramme total de Rietveld [21-24]. Nous détaillons dans la suite les paramètres utilisés par ces deux méthodes, les deux formes de pics utilisées lors de nos affinements et enfin les facteurs de mérites permettant d'apprécier la justesse de l'affinement.

III.3.a) Paramètres

Les deux méthodes prennent en compte des paramètres instrumentaux (ou partiellement instrumentaux) comme la longueur d'onde, le décalage de zéro, la forme et la largeur des pics, le bruit de fond *etc.*

La méthode de Le Bail prend également en compte les paramètres de réseaux (symétrie, paramètres de maille) et peut être utilisée pour déterminer uniquement les paramètres de maille et la forme des pics et d'en déduire éventuellement la taille des cristallites. Ces déterminations peuvent être réalisées "pic à pic" mais la méthode de Le Bail montre tout son intérêt dans le cas de diffractogrammes à pics nombreux et non résolus (cas des hautes symétries et/ou des échantillons multiphasés). Cette méthode est également une étape préalable à la méthode de Rietveld.

La méthode de Rietveld quant à elle prend également en compte le motif et permet donc d'ajuster les positions atomiques, les valeurs et l'orientation des moments, les coefficients de Debye – Waller (notamment dus à l'agitation thermique) *etc.* Dans le cas de phases magnétiques, les deux contributions nucléaire et magnétique au diagramme de diffraction sont considérées : chaque phase magnétique est décrite comme deux phases distinctes, l'une n'ayant qu'une contribution nucléaire, et l'autre n'ayant qu'une contribution magnétique. Bien entendu, certains paramètres de ces deux phases doivent être liés (paramètres de maille, facteur d'échelle *etc.*).

III.3.b) Forme des pics

La majeure partie des affinements a été réalisée en utilisant une forme de type pseudo-Voigt. Une telle forme simule une somme de deux contributions de même largeur : une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne. La proportion de chaque contribution peut être affinée. Même si le logiciel le permet, aucune dépendance en angle de ce paramètre n'a été nécessaire. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est calculée à partir des trois paramètres U , V et W selon la formule de Caglioti :

$$FWHM = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta} \quad (1.5)$$

L'origine de cette formule et quelques discussions la concernant peuvent être trouvées dans les références [6, 14].

Certains affinements ont nécessité l'utilisation de la description de type Thompson – Cox – Hastings [25] qui est une autre manière d'approximer une fonction de type Voigt. Cette fois, les largeurs des deux contributions (gaussienne et lorentzienne) sont indépendantes mais les proportions de l'une et l'autre ne sont pas ajustables car elles sont entièrement déterminées à partir des deux largeurs. Ces deux largeurs suivent des évolutions angulaires différentes l'une de l'autre et dépendant de cinq paramètres :

$$\begin{aligned} H_G &= \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta} \\ H_L &= X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \end{aligned} \quad (1.6)$$

où H_G et H_L sont respectivement les largeurs à mi-hauteur de la contribution gaussienne et de la contribution lorentzienne. Comme H_G et H_L évoluent différemment en fonction de 2θ , la proportion de chaque contribution évolue en fonction de 2θ .

III.3.c) Facteurs de mérites

L'affinement converge selon le principe des moindres carrés : les intensités calculées sont comparées aux intensités observées. La quantité minimisée est :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1.7)$$

où la sommation est réalisée sur tous les points de mesure et où les y_i sont les intensités mesurées, les y_{ci} sont les intensités calculées et les w_i les poids des points de mesure (généralement égaux à y_i^{-1}).

La qualité de l'affinement et la vraisemblance du modèle calculé sont obtenues par le calcul de différents facteurs de mérite [22, 24] :

- le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i |y_i|} \quad (1.8)$$

- le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (1.9)$$

- le résidu de Bragg ou le résidu magnétique selon qu'il s'agit d'une phase nucléaire ou magnétique :

$$\left. \begin{array}{l} R_B \\ R_M \end{array} \right\} = \frac{\sum_k |I_k - I_{Ck}|}{\sum_k |I_{Ck}|} \quad (1.10)$$

où l'indice i caractérise les points de mesures, l'indice k les réflexions de Bragg et I_k et I_{Ck} les intensités observées et calculées de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg. Les résidus de Bragg et les résidus magnétiques ne peuvent être calculés qu'à la fin de l'affinement alors que les contributions de chaque réflexion ont été établies en chaque point. Le résidu de profil pondéré est de fait minimisé par la méthode puisque $R_{wp}^2 \propto S_y$ ((1.7) et (1.9)). *A priori* il ne peut cependant être inférieur à la valeur optimale R_{exp} qui dépend de la qualité des données et du nombre de paramètres affinés :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (1.11)$$

où N , P et C sont respectivement le nombre total de points expérimentaux, le nombre total de paramètres ajustés et le nombre de contraintes entre ces paramètres. Le dernier facteur de mérite correspond à un test statistique et doit se rapprocher de l'unité :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (1.12)$$

L'expression (1.11) permet d'illustrer le fait qu'il est d'autant plus facile d'obtenir un "bon affinement" que le nombre de paramètres ajustés est grand, mais qu'alors, en raison de la corrélation entre paramètres, le modèle peut perdre sa signification physique. Comme il est d'usage commun, ces résidus seront exprimés en pourcentage (soit multipliés par un facteur 100 par rapport aux définitions ci-dessus).

IV. Méthodes de caractérisation magnétique

IV.1. Balance thermomagnétique de type Faraday

Le but de ce type de mesures est de détecter toute transition à caractère magnétique. L'utilisation de la balance thermomagnétique permet donc de déterminer les températures de Curie des matériaux ferro- et ferrimagnétiques, les températures de compensation et même certaines températures de réorientation de spin. Cette technique permet également de détecter les différentes phases magnétiques et éventuellement d'identifier des impuretés par le biais de leur température d'ordre. De manière générale, la technique permet de caractériser les évolutions thermiques de l'aimantation et les transitions associées à une évolution brutale de l'aimantation. La technique permet également de réaliser des mesures isothermes en fonction du temps et ainsi de suivre au cours du temps une réaction ayant un effet magnétique. Dans le cas d'échantillons polyphasés, cette mesure permet également d'évaluer la proportion de chaque phase à partir de l'amplitude du signal mesuré. Si une réaction a lieu, elle permet également d'estimer la proportion de phase magnétique ayant réagi.

La balance utilisée est de type Faraday. L'échantillon est scellé sous vide dans une ampoule de quartz pour éviter toute oxydation lors de la montée en température. L'ampoule est alors placée dans l'entrefer d'un aimant. La forme des pôles magnétiques est étudiée de

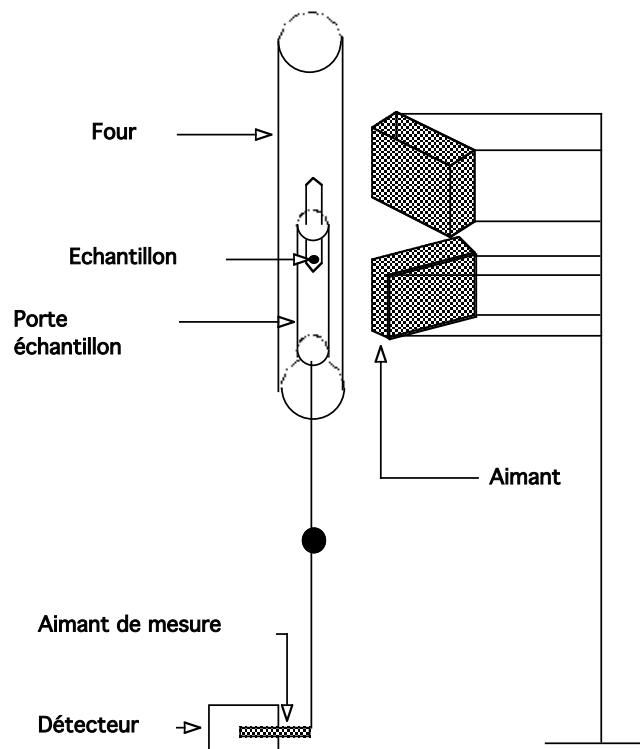


Figure I-9 : Schéma de la balance de type Faraday.

manière à obtenir un gradient de champ magnétique constant dans la zone de l'échantillon. Lorsque l'échantillon présente un moment magnétique, il est soumis à une force magnétique \vec{F} donnée par :

$$\vec{F} = \mu_0 M \overline{\nabla H} \quad (1.13)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide, M est l'aimantation macroscopique du composé et H l'amplitude du champ magnétique externe. Sous l'action de cette force horizontale, la tige, initialement verticale, sur laquelle est fixé l'échantillon, se déplace. L'amplitude de son déplacement est alors enregistrée par un capteur magnétique. Le signal est proportionnel à l'aimantation du composé. L'échantillon est placé dans un four qui permet de chauffer jusqu'à une température d'environ 900 °C. Le four est relié à un régulateur qui permet de programmer différentes rampes de température. Sauf mention contraire, nous avons utilisé des vitesses de montée et de descente en température de 5 K/min.

IV.2. Mesures d'aimantation par méthode d'extraction

Deux dispositifs à bobine supraconductrice de l'Institut Néel ont permis de mesurer l'aimantation macroscopique de nos échantillons. La méthode dite d'extraction utilise la mesure de flux, induit par le déplacement de l'échantillon aimanté. La détection est réalisée par deux bobines montées en série opposition. La variation du flux, lors du déplacement, induit une force électromotrice $e = -\partial\Phi/\partial t$ qui est ensuite intégrée sur tout le déplacement. La variation totale du flux ainsi obtenue est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Les mesures se font sous champ magnétique grâce à une bobine supraconductrice.

Deux types de courbes ont été déterminées : les aimantations en fonction du champ appliqué à plusieurs températures (mesures à champ variable) et en fonction de la température sous plusieurs champs appliqués (mesures à champ constant). Ces dernières mesures ont généralement été effectuées sous champ modéré (souvent 0.1 T). Quant à l'aimantation, la bobine utilisée à basse température permet d'atteindre un champ appliqué de 10 T et celle utilisée à haute température permet d'atteindre 7 T. Les mesures à basses températures (4 à 300 K) ont été réalisées sur poudre alors que les mesures à hautes températures (300 à 800 K) l'ont été sur des morceaux massifs pour limiter l'oxydation.

V. Méthodes de caractérisation de l'anisotropie magnétocristalline

V.1. Susceptibilité alternative

Même si un grand nombre de phénomènes, liés ou non à l'anisotropie magnétocristalline, peuvent influencer sur un signal de susceptibilité alternative (χ_{AC}), cette technique est une méthode de choix pour déterminer l'existence de réorientation magnétique. À la réorientation, l'énergie d'anisotropie est proche de zéro et le mouvement des parois est facilité tout comme la rotation uniforme des moments. La susceptibilité statique initiale augmente donc et, dans une plus large mesure, la susceptibilité dynamique aussi profitant d'une énergie de barrière alors généralement faible entre les deux orientations. Une transition de réorientation de spin se traduit donc généralement par une anomalie nette sur les mesures de susceptibilité alternative : généralement un pic étroit apparaît sur la partie réelle. Un tel pic peut également apparaître à la température de Curie, c'est pourquoi il faut connaître les T_C au préalable. Nous parlerons indifféremment de susceptibilité alternative et de susceptibilité dynamique.

Nous avons utilisé un dispositif de l'Institut Néel permettant de faire des mesures à basse température (4 à 300 K). La poudre est placée à l'intérieur de deux bobines concentriques. L'une crée le champ alternatif et l'autre est la bobine de mesure. Comme la présence d'un noyau magnétique au centre d'une bobine modifie la valeur de l'inductance, les caractéristiques de cette bobine de mesure dépendent des propriétés magnétiques de l'échantillon. Plus précisément l'inductance de la bobine de mesure correspond à la partie en phase de la susceptibilité complexe (χ') alors que sa résistance correspond à la partie en quadrature avec l'excitation magnétique (χ''). Nous nous sommes intéressés à la partie en phase de la susceptibilité alternative et définirons χ_{AC} tel que $\chi_{AC} = \chi'$. La différence entre une mesure sans échantillon et une mesure avec échantillon sera donc proportionnelle à la susceptibilité dynamique de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées à 1 kHz.

V.2. Détermination de la direction de facile aimantation

La direction de facile aimantation de phases dont aucun monocristal n'était disponible a été déterminée à température ambiante par diffraction des rayons X en imposant une texture magnétique dans l'échantillon réduit en poudre.

Des grains fins (tamisés à 35 μm) sont mélangés à de la colle à prise lente (de 10 à 15 h à 25°C). Le mélange est versé dans un moule en téflon non-adhésif de profondeur ≈ 2 mm et de dimension surfacique $\approx 1 \times 2$ cm. Ce porte-échantillon est ensuite inséré dans

l'entrefer d'un aimant permanent (0.4 T), le champ magnétique étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Étant donné leur faible taille, la majeure partie des grains est monocristallin et monodomaine. Pour minimiser tant l'énergie d'anisotropie que l'énergie Zeeman, les grains tournent et s'orientent de telle sorte que leur direction de facile aimantation (ou une de leurs directions de facile aimantation) s'aligne avec le champ d'orientation. L'orientation dure typiquement 12 à 15 h. La colle est prévue pour durcir à température ambiante, une température de quelques degrés inférieurs à celle-ci a cependant été utilisée dans certains cas même si le temps de durcissement de la colle fut alors augmenté. Cette méthode ne s'applique donc qu'à des phases présentant un moment magnétique raisonnable à la température d'orientation. De plus, elle ne permet de déterminer la direction de facile aimantation qu'à cette température d'orientation.

La diffraction des rayons X est réalisée sur l'échantillon "colle + poudre" en réflexion de telle sorte que le vecteur de diffusion soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire parallèle à la direction d'alignement des grains. Les familles de plans pouvant diffracter sont donc celles dont les normales se sont alignées avec le champ magnétique. Ainsi, pour des moments orientés selon la direction (0 0 1), cela se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée des pics (0 0 *l*).

V.3. Mesures sous champ magnétique intense d'échantillons orientés

Les paramètres d'anisotropie de certaines phases ont été déterminés à partir de mesures d'aimantation en orientation perpendiculaire à la direction de facile aimantation. Certaines de ces phases n'ont pu être synthétisées sous forme de monocristal et ont présenté une anisotropie très importante. Les mesures ont donc été effectuées sur poudre orientée, en champ intense, par M. Guillot au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble.

Les magnétomètres utilisés sont formés de bobines résistives de type Bitter [26, 27]. Le champ continu maximal de 24 T est obtenu grâce à l'assemblage de deux aimants coaxiaux. L'enroulement externe, alimenté sous une tension de 330 V est parcouru par un courant de 13 000 A, ce qui permet de produire un champ de l'ordre de 6 T. L'enroulement interne, soumis à des conditions d'alimentation similaires, permet de produire le complément de champ nécessaire dans un diamètre utile de 50 mm. La forte puissance dissipée dans les bobines (≈ 12 MW) est évacuée par une circulation d'eau. Un anticryostat permet d'effectuer des mesures entre 4.2 et 300 K. La sensibilité du voltmètre intégrateur est de $2.65 \cdot 10^{-6}$ A m². Sur un centimètre cube, l'homogénéité du champ est de $1500 \cdot 10^{-6}$.

L'orientation de la poudre est réalisée de la même manière qu'au paragraphe précédent à ceci près que le moule utilisé ici permet de former des échantillons ovoïdaux, arrondis à

chaque extrémité. Cette géométrie permet de limiter l'action du champ démagnétisant. Une fois mis en place dans le magnétomètre, l'axe de révolution de l'ovoïde, l'axe du champ appliqué et l'axe de la mesure sont confondus. Pour chaque phase, deux échantillons sont réalisés : leur direction d'alignement est respectivement parallèle et perpendiculaire à leur axe de révolution.

Dans le cas d'anisotropie uniaxiale, la mesure de chacun des deux échantillons correspond respectivement à une mesure parallèle et perpendiculaire à la direction de facile aimantation. Dans le cas d'anisotropie planaire, par contre, pour chaque grain, une direction quelconque du plan de facile aimantation s'aligne lors de l'orientation sous champ, mais les normales à ce plan des différents grains (c'est à dire leur axe de difficile aimantation) ne sont pas alignées entre elles et se répartissent donc sur 2π . Ainsi, dans ce cas, la mesure du premier échantillon (dont l'axe était parallèle au champ d'orientation) correspond bien à une mesure selon une direction de facile aimantation. Mais la mesure du second échantillon (dont l'axe était perpendiculaire au champ d'orientation) ne correspond pas strictement à une mesure selon une direction de difficile aimantation. En effet, lors de cette seconde mesure, la distribution d'orientation des grains est telle que les angles entre la direction de la mesure et les axes de difficile aimantation se répartissent entre 0 et 90°. Une partie seulement de l'échantillon est donc correctement aligné selon la direction de difficile aimantation. Signalons que, dans ce cas d'anisotropie planaire, des méthodes d'alignement où l'échantillon est mis en rotation ont été développées pour correctement aligner les axes de difficiles aimantation des différents grains [28]. Nous n'avons cependant pu mettre en œuvre une telle méthode.

VI. Méthodes de caractérisation sous haute pression

Ces deux dispositifs ont permis de réaliser des caractérisations sous pression hydrostatique.

VI.1. Magnétométrie sous pression

Les mesures d'aimantation sous pression ont été réalisées au sein de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque à Prague. Nous avons effectué ces expériences dans l'équipe du Professeur Z. Arnold. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons massifs mono- ou polycristallins. L'échantillon est installé à l'intérieur d'une cellule de pression suffisamment fine pour être introduite au bout de la canne de mesure à l'intérieur du magnétomètre.

VI.1.a) Cellule de pression

Le dispositif, présenté dans la référence [29], est de type "*piston-cylinder clamped cell*". La cellule a un diamètre extérieur de 8.5 mm et un diamètre intérieur de 2.5 mm. La pression maximale est de 9.5 kbar à 4 K et environ 12 kbar à température ambiante. La totalité du dispositif est fabriquée à partir d'un alliage CuBe amagnétique.

La zone échantillon est remplie d'une huile minérale permettant de transmettre la pression. L'échantillon massif est collé sur une surface plane ou à l'intérieur d'un cylindre. Pour nos mesures, la surface plane a été utilisée pour l'orientation du monocristal. Le porte-échantillon cylindrique a quant à lui été utilisé dans le cas des échantillons polycristallins. Le porte-échantillon choisi (plan ou cylindrique) est vissé au bouchon de la cellule.

La pression est établie au préalable et ne peut être modifiée une fois le dispositif introduit dans le magnétomètre. Le piston est actionné par une vis. La pression est déterminée à basse température grâce à un morceau de plomb installé à l'intérieur de la zone échantillon. Le plomb présente une température critique supraconductrice T_c dont la dépendance en pression (p) est connue [30-32] :

$$p_{\text{(kbar)}} = \frac{7.19 - T_c \text{(K)}}{0.0405} \quad (1.14)$$

La transition supraconductrice est déterminée par une mesure de susceptibilité alternative. La pression à l'intérieur de la cellule évolue en fonction de la température. Cette évolution est connue [29] et a été prise en compte (Figure I-10) dans nos travaux.

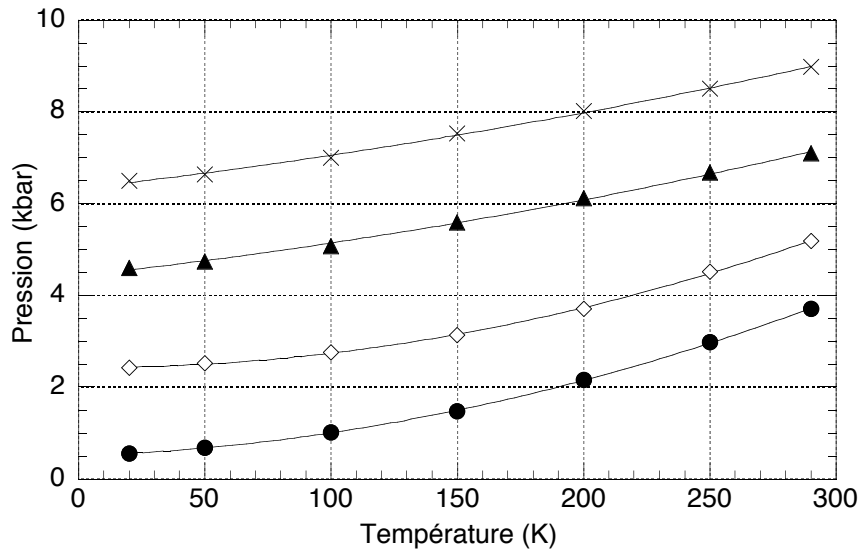


Figure I-10 : Évolution de la pression dans la cellule en fonction de la température.

VI.1.b) Magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre utilisé dans le cadre des études sous pression est de type SQUID (Quantum Design Co.). Il permet des mesures à des températures comprises entre 2 et 400 K et jusqu'à un champ magnétique de 5 T. Nos mesures ont été réalisées à partir de 8 K, en raison du signal dû au plomb, et jusqu'à 300 K :

- des isothermes d'aimantation jusqu'à 5 T,
- des mesures thermomagnétiques à champ constant, notamment à bas champ (10 mT) pour caractériser certaines transitions magnétiques
- et des mesures en champ alternatif notamment pour déterminer la pression dans la cellule.

VI.2. Diffraction neutronique sous pression

Les mesures de diffraction neutronique sous pression ont été réalisées à l'ILL sur l'instrument D1B. Le dispositif utilisé est disponible auprès du *Service for Advanced Neutron Environment* (SANE) de l'ILL [33]. Il permet d'atteindre 5 kbar à température ambiante. La pression est ajustable et contrôlée en cours d'expérience. La pression est transmise par de l'hélium gazeux pressurisé par un générateur pouvant être installé à distance de l'échantillon. La canne au bout de laquelle est vissé le porte-échantillon peut être introduite dans un cryostat orange standard.

Nous avons utilisé ce dispositif pour déterminer l'évolution de certains paramètres de maille en fonction de la pression.

VII. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet de sonder les niveaux nucléaires de certains isotopes, appelés isotopes Mössbauer. La dégénérescence de ces niveaux et plus généralement leur position en énergie dépend de leur environnement atomique. La spectroscopie Mössbauer est donc une sonde locale permettant d'accéder à des informations sur l'environnement de certains isotopes seulement. Le ^{57}Fe étant l'un de ces isotopes, tous les matériaux contenant du fer peuvent être étudiés ainsi. Dans le cadre de cette étude, l'environnement local des sites de métaux de transition $3d$ de certaines phases sera sondé. L'élément cobalt n'ayant aucun isotope Mössbauer stable, seuls des phases contenant du fer feront l'objet de ces mesures. Il s'agira de phases $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ ($\text{R} = \text{Tb}$ et Dy). Ces échantillons n'ont pas été enrichis en ^{57}Fe or la proportion de cet isotope dans le mélange isotopique naturel est d'environ 2 % [10]. Une présentation exhaustive de la méthode peut être trouvée dans les références [34-36]. Les remarques qui suivent s'appuient sur ces références.

VII.1. Absorption résonnante des rayons γ

L'absorption résonnante des rayons γ est plus difficile à observer expérimentalement que celle des rayons X. Les largeurs des raies d'émission et d'absorption sont suffisamment faibles pour que l'énergie de recul suffise à les séparer dans la plupart des cas. Cette largeur de raie est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'état excité. Cette absorption résonnante n'apparaît donc qu'à l'état solide et pour certains isotopes seulement. En effet, dans l'état solide, la quantité de mouvement du photon est soit communiquée au solide sans déformation, soit donne naissance à une onde élastique. Une partie du rayonnement incident est donc absorbée de manière résonnante. Cette absorption sans recul a été pour la première fois observée par Mössbauer en 1958.

VII.2. Les interactions hyperfines

Les dégénérescences du niveau nucléaire fondamental (f) et du premier niveau excité (e) peuvent être levées par différentes interactions hyperfines agissant sur ce noyau. En l'absence d'interaction, l'absorption est donc une simple lorentzienne centrée sur l'énergie correspondant à l'écart entre les niveaux f et e . En présence d'interaction(s), la différence d'énergie entre ces deux niveaux peut changer, donnant lieu à une lorentzienne décalée en énergie ; et certaines dégénérescences peuvent être levées, donnant lieu à l'existence de plusieurs transitions possibles et donc à un spectre contenant plusieurs pics. Ces interactions

mettent en jeu l'environnement du noyau, c'est-à-dire non seulement son propre cortège électronique mais également les atomes environnants.

Le ^{57}Fe présente un spin nucléaire de $\frac{1}{2}$ dans l'état fondamental et de $\frac{3}{2}$ dans le premier état excité. Nous nous restreindrons donc à la description des effets des interactions hyperfines sur ce type de système ($I_0 = \frac{1}{2}$ et $I_1 = \frac{3}{2}$) uniquement.

VII.2.a) Les interactions électrostatiques

Ces interactions créent deux types de phénomènes :

- l'éclatement quadrupolaire Δ
- et le déplacement isomérique δ

qui sont liés respectivement aux interactions entre :

- la forme du noyau et le gradient de champ électrique d'une part
- et la taille du noyau et l'intensité du champ électrique d'autre part.

i) Le déplacement isomérique

Le déplacement isomérique δ est défini comme le décalage en énergie du barycentre du spectre d'absorption. La référence par rapport à laquelle est généralement exprimé ce décalage est le $\alpha\text{-Fe}$ à température ambiante pour lequel $\delta = 0$ par définition. Pour un matériau donné, si la densité électronique dans le noyau $|\psi(0)|^2$ est différente du cas de la référence, chacun des deux niveaux f et e sont décalés en énergie d'une valeur proportionnelle à $\langle R^2 \rangle \cdot |\psi(0)|^2$ où $\langle R^2 \rangle$ est le rayon du noyau. Or ce rayon n'est pas le même dans l'état fondamental et dans l'état excité ($\langle R_e^2 \rangle < \langle R_f^2 \rangle$). La différence d'énergie entre les deux niveaux est donc modifiée et s'écarte de la valeur référence :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 (\langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle) (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_{réf}(0)|^2) \quad (1.15)$$

où l'indice a correspond à l'échantillon absorbeur.

L'augmentation du nombre d'électrons $3d$ favorise l'écrantage des électrons $4s$ et entraîne une diminution de $|\psi_a(0)|^2$. Ceci se traduit, pour le ^{57}Fe , par une augmentation de δ . Les électrons s sont ceux ayant une densité de probabilité de présence non-nulle dans le noyau. Ainsi la valeur de δ :

- diminue avec le degré d'oxydation du fer ($\delta_{\text{Fe}^{2+}} > \delta_{\text{Fe}^{3+}}$),
- et augmente avec l'électronégativité des ligands.

Dans les oxydes de fer, certains ions Fe^{2+} atteignent des valeurs de l'ordre de $\delta = 1.3$ mm/s alors que certains ions Fe^{4+} ont au contraire des valeurs de l'ordre de $\delta = -0.2$ mm/s.

ii) L'éclatement quadrupolaire

L'éclatement quadrupolaire traduit l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire Q et le gradient de champ électrique. Si le site sur lequel se trouve l'atome absorbé est centrosymétrique, le gradient de champ sera nul. Si l'environnement électronique autour du noyau s'écarte de cette symétrie, un gradient non nul au niveau du noyau apparaîtra. Le moment Q du noyau est lié à l'asymétrie intrinsèque de la distribution des charges nucléaires et donc en partie à l'anisotropie de sa forme. Or Q est nul dans l'état f . Un gradient de champ électrique n'aura donc aucun effet sur le niveau fondamental du ^{57}Fe . Par contre, une levée partielle de la dégénérescence du niveau e aura lieu. Ce niveau étant de spin $I = \frac{3}{2}$, il est composé de quatre sous-niveaux caractérisés par $m_I = \pm\frac{1}{2}$ et $\pm\frac{3}{2}$. Sous l'action d'un gradient de champ, l'énergie de chaque sous-niveau est décalée de :

$$\frac{1}{4}e^2qQ \cdot \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (1.16)$$

où η est un paramètre dépendant de la symétrie du tenseur champ électrique (pour une symétrie axiale $\eta = 0$) et q caractérise le gradient de champ. Le niveau e est donc scindé en deux niveaux, l'un correspondant à $m_I = \pm\frac{1}{2}$ et l'autre à $m_I = \pm\frac{3}{2}$, s'écartant de manière symétrique de part et d'autre du niveau e originel. L'écart entre ces deux niveaux est :

$$\Delta' = \frac{1}{2}e^2qQ \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (1.17)$$

D'après la règle d'or de Fermi, des transitions sont possibles entre chacun de ces deux niveaux et le niveau fondamental. De plus, pour une poudre, les deux probabilités de transition associées sont équivalentes. Un éclatement quadrupolaire se caractérisera donc alors par un spectre à deux pics de surfaces égales, dont la position du barycentre sera égale au déplacement isomérique (Figure I-11). Dans le cadre de cette étude nous traiteront de la quantité suivante, qui est homogène à une énergie :

$$\Delta = \frac{1}{2}e^2qQ \quad (1.18)$$

VII.2.b) Les interactions magnétiques

Dans les matériaux magnétiques, les noyaux atomiques peuvent être plongés dans un champ magnétique intense appelé "champ hyperfin". Pour un atome de fer magnétique, ce champ est principalement créé par son propre cortège électronique et une relation linéaire assez générale relie le champ hyperfin, ressenti par le noyau, au moment magnétique de

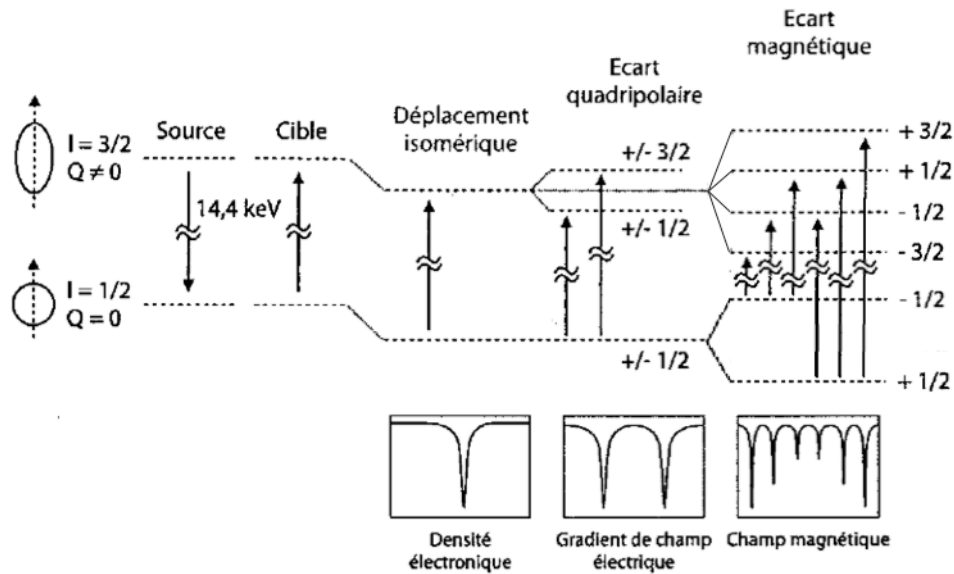


Figure I-11 : Structure hyperfine des niveaux nucléaires du ^{57}Fe donnant lieu au déplacement isomérique, à l'écart quadripolaire et aux interactions magnétiques visibles sur les spectres Mössbauer.

l'atome. Les moments magnétiques des atomes voisins peuvent cependant avoir un effet plus ou moins faible sur le champ hyperfin. Par effet Zeeman nucléaire, ce champ lève totalement les dégénérescences à la fois du niveau fondamental et du niveau excité. Pour le ^{57}Fe , le fondamental ($I = 1/2$) est scindé en deux niveaux et le premier niveau excité ($I = 3/2$) en quatre niveaux.

D'après les règles de transition (notamment $\Delta m_I = 0$ ou ± 1), des huit transitions envisageables, seules six ont une probabilité non nulle. Dans le cas d'une poudre et s'il n'y a pas d'éclatement quadripolaire, le spectre mesuré est donc un sextuplet de raies, symétrique par rapport à son barycentre dont la position est égale au déplacement isomérique, et dont les surfaces des pics présentent un ratio 3:2:1:1:2:3, les deux raies internes étant les plus petites et les deux raies externes les plus grandes (Figure I-11).

Si un gradient de champ électrique de symétrie axiale est superposé au champ magnétique hyperfin et que son axe principal coïncide avec la direction du champ magnétique, alors les deux raies externes seront décalées dans un sens (de la valeur $\Delta/2$ en valeur absolue) et les quatre autres raies dans l'autre sens (de la valeur $\Delta/2$ également). Si les deux axes (électrique et magnétique) ne sont pas alignés, le décalage induit par le gradient de champ électrique dépendra de l'angle θ entre ces deux directions. Si enfin le tenseur de champ électrique est plus complexe, l'effet de celui-ci peut être compliqué à décrire.

VII.3. Dispositif expérimental

Le rayonnement γ incident est généré par une source constituée d'isotopes ^{57}Co dilués dans une matrice. Le ^{57}Co se désintègre spontanément par capture électronique en ^{57}Fe excité. L'un des processus de désexcitation du ^{57}Fe fait intervenir de manière intermédiaire le premier niveau nucléaire excité. La dernière étape de ce processus est donc une désexcitation du premier niveau excité vers le niveau fondamental. Cette étape engendre l'émission d'une raie γ caractéristique du ^{57}Fe d'énergie 14.4 keV. Le ^{57}Fe étant un isotope Mössbauer, ce rayonnement pourra être absorbé par une partie des isotopes ^{57}Fe de l'échantillon. L'échantillon étudié est appelé "absorbeur" en spectroscopie Mössbauer. Dans notre cas, nous avons mesuré l'absorption, c'est à dire que l'absorbeur est situé entre la source et le détecteur. Certains dispositifs de spectroscopie Mössbauer ont une géométrie différente permettant de mesurer la réémission par l'absorbeur.

Le balayage en énergie est obtenu par effet Doppler sur la source, qui se déplace avec un mouvement alternatif à accélération constante. La fréquence ν des photons envoyés vers l'absorbeur est donnée par la relation :

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (1.19)$$

où ν_0 est la fréquence des photons émis à vitesse nulle, c est la vitesse de la lumière et v la vitesse de la source. Les spectres Mössbauer sont généralement représentés en fonction de la vitesse v de la source. Une différence de vitesse de $\Delta v = 1$ mm/s correspond à un décalage en énergie de $4.8 \cdot 10^{-8}$ eV autour de la transition du ^{57}Fe à 14.4 keV. Ainsi, δ et Δ seront exprimés en millimètres par seconde et non en électron-volt.

Le détecteur est composé d'un compteur et d'un analyseur multicanal. Cet analyseur et le moteur de la source sont synchronisés de telle sorte que chaque canal correspond à un intervalle de vitesses donné. Dans le cas du fer, comme le α -Fe est considéré comme référence des déplacements isomériques, un étalonnage de l'échelle des vitesses est toujours réalisé en mesurant l'absorption d'une feuille de fer à 295 K. La source radioactive a souvent elle-même un déplacement isomérique non nul par rapport au α -Fe. L'origine des énergies n'est donc pas forcément $v = 0$. Par contre, les sources sont élaborées de telle manière qu'une seule raie soit émise vers l'échantillon.

Signalons qu'il est également possible d'atteindre les énergies d'absorption nucléaire de certains isotopes Mössbauer par rayonnement synchrotron. Le principe est alors le même, seule la source de rayonnement change.

Références

- [1] F. Maurice, L. Meny et R. Tixier, eds., *Microanalyse et Microscopie Électronique à Balayage* (Les Éditions de Physique, 1978). 2-902731-03-5
- [2] H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* **29**(11) (1957) p. 1702-6.
- [3] P. G. Boswell, On the Calculation of activation energies using a modified Kissinger method, *J. Therm. Anal. Calorim.* **18**(2) (1980) p. 353-8.
- [4] D. B. De Mooij et K. H. J. Buschow, A novel ternary Nd-Fe-B Compound, *Philips J. Res.* **41** (1986) p. 400-9.
- [5] www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/index.html
- [6] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [7] J. Baruchel, J.-L. Hodeau, M. S. Lehmann, J.-R. Regnard et C. Schlenker, eds., *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, cours HERCULES* (Les Éditions de Physique, 1993).
- [8] J. Schweizer, Que peut-on voir avec des neutrons? Une introduction pour des non spécialistes, École Thématique de la Société Française de la Neutronique (Praz sur Arly, 2004), *J. Phys. IV* **130** (2005) p. 3-38.
- [9] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **3**(3) (1992) p. 26-37.
- [10] A. J. Dianoux et G. Lander, *Neutron Data Booklet* (Institut Laue-Langevin, 2002).
- [11] E. Prince, ed., *International Tables for Crystallography Vol. C*, 3^e édition (International Union for Crystallography & Kluwer Academic Publishers, 2004).
- [12] www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/ (date de visite: 10 mai 2008)
- [13] www.ill.eu/html/sane/equipment/ (date de visite: 10 mai 2008)
- [14] C. Caglioti, dans *Thermal Neutron Diffraction*, édité par B. T. M. Willis (Oxford University press, 1970).
- [15] E. Suard et A. W. Hewat, The Super-D2B project at the ILL, *Neutron News* **12** (2001) p. 30-3.
- [16] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* **192**(1-2) (1993) p. 55-69.
- [17] J. Rodríguez-Carvajal et T. Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction, *Commission For Powder Diffraction, IUCr, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998*.

- [18] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, *in* proceeding of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelone, Espagne, édité par R. Delhez et E. J. Mittenmeijer (2000) p. 118-23.
- [19] J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, *Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter N° 26* (2001) p. 12-9.
- [20] A. Le Bail, H. Duroy et J. L. Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, *Materials Research Bulletin* **23**(3) (1988) p. 447-52.
- [21] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) p. 65.
- [22] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer et P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* **32**(1) (1999) p. 36-50.
- [23] J. Rodríguez-Carvajal, *An introduction to the program Fullprof 2000 (Version July 2001)* (Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), 2001).
- [24] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti et M. Catti, *Fundamental of Crystallography* seconde édition, dans la série *IUCr Texts on Crystallography number 7* (Oxford University press, 2002). 978-0-19-850958-5
- [25] P. Thompson, D. E. Cox et J. B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 , *J. Appl. Crystallogr.* **20**(2) (1987) p. 79-83.
- [26] J. C. Picoche, M. Guillot et A. Marchand, Automatic device for precise magnetic measurements in high continuous magnetic fields, *Physica B* **155**(1-3) (1989) p. 407-10.
- [27] H. W. H. M. Jongbloets, H. J. Schneider-Muntau, J. C. Picoche, P. Rub et J. C. Vallier, The high field magnet laboratory of Grenoble, *Physica B* **155**(1-3) (1989) p. 81-4.
- [28] Q. Wang, Z.-g. Zhao, W. Liu, X. K. Sun, Y. C. Chuang et F. R. de Boer, Rotation alignment for measuring easy-plane magnetic anisotropy, *J. Magn. Magn. Mater.* **109**(1) (1992) p. 59-63.
- [29] J. Kamarad, Z. Machatova et Z. Arnold, High pressure cells for magnetic measurements—Destruction and functional tests, *Rev. Sci. Instrum.* **75**(11) (2004) p. 5022-5.
- [30] W. Sucksmith et J. E. Thomson, The Magnetic Anisotropy of Cobalt, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **225** (1954) p. 362.
- [31] M. Garfinkel et D. E. Mapother, Pressure Effect on Superconducting Lead, *Phys. Rev.* **122**(2) (1961) p. 459.
- [32] T. F. Smith, C. W. Chu et M. B. Maple, Superconducting manometers for high pressure measurement at low temperature, *Cryogenics* **9**(1) (1969) p. 53-6.
- [33] www.ill.eu/sane/equipment/high-pressures/continuously-loaded-high-pressure-cells/ (date de visite: 10 mai 2008)

- [34] C. Janot, *L'Effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique* (Masson et Cie, Éditeurs, 1972).
- [35] F. Grandjean et G. J. Long, Mössbauer spectroscopic studies of interstitial intermetallic compounds, dans *Interstitial intermetallic Alloys (NATO ASI)*, édité par F. Grandjean, G. J. Long et K. H. J. Buschow (Kluwer Academic Publishers, 1995), p. 463-96.
- [36] U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy* (Springer – Verlag, 1976).

Chapitre II : Les composés de type RCo_4B où $\text{R} \equiv \text{Y, Gd, Dy et Tb}$

Étude des propriétés magnétiques en général et de l'anisotropie magnétocristalline en particulier par substitution du fer au cobalt et par application de la pression.

I. Introduction

I.1. Les matériaux R–M pour aimants permanents

I.1.a) Des matériaux magnétiques ...

Les éléments conservant un moment magnétique à l'état solide (solide pur ou composé) sont essentiellement les seuls éléments des trois familles suivantes : les métaux de transition $3d$, les lanthanides et les actinides. L'instabilité des éléments de cette dernière famille rend difficile leur utilisation pratique. Les deux premières familles, par contre, sont intensivement utilisées et étudiées pour leurs propriétés magnétiques.

Les phases intermétalliques composées d'éléments de ces deux familles présentent les propriétés magnétiques les plus exceptionnelles. Ces composés mêlent les propriétés issues du magnétisme localisé des lanthanides et du magnétisme itinérant des métaux de transition $3d$. Les lanthanides apportent leur forte anisotropie grâce aux interactions entre leur moment orbital et le champ cristallin. Les métaux $3d$ apportent quant à eux leur forte aimantation et une température d'ordre élevée grâce aux interactions d'échange importantes entre métaux $3d$.

I.1.b) ... composés d'éléments de terres rares ...

Les lanthanides, ou éléments de terres rares, (du lanthane, $Z = 57$, au lutécium, $Z = 71$) correspondent au remplissage de l'orbitale $4f$. Même si certains lanthanides peuvent présenter plusieurs états de valence, voire des comportements de valence mixte, les éléments de ce groupe se présentent, à l'état solide, généralement sous la forme Ln^{3+} (où Ln est un lanthanide). Les configurations électroniques de ces ions sont donc généralement $[\text{Xe}] 4f^n$ où $n = Z - 57$ (compris entre 0 et 14). À l'état solide, le remplissage complet de l'orbitale $4f$ n'est donc généralement accompli que pour le lutécium ($Z = 71$). Les configurations des atomes libres sont $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ ou $[\text{Xe}] 4f^{n+1} 6s^2$ selon l'élément (avec $n = Z - 57$). En raison de la proximité entre les configurations électroniques externes et de leur présence minéralogique conjointe, l'yttrium et le scandium ($Z = 39$ et 21 respectivement) sont souvent associés au groupe des terres rares, quand ils ne sont pas tout simplement considérés comme membres de celui-ci. Leurs configurations électroniques sont $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ et $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ respectivement et ils apparaissent généralement sous les formes Y^{3+} et Sc^{3+} à l'état solide. L'yttrium, surtout, a un rayon métallique équivalent à ceux des lanthanides (Annexe II) alors que le scandium est plus petit. Enfin, les configurations des actinides présentent également certaines similitudes. Les tailles ne sont cependant pas les mêmes. Des phases à base d'actinides, isotypes de phases à base de lanthanides, ont ainsi été étudiées notamment dans les cas du thorium et de

l'uranium [1-7]. Dans le cadre de ce travail, l'élément R correspondra généralement à un élément de terres rares ou à l'yttrium. Dans certains cas, cet ensemble sera étendu au thorium.

Les éléments de terres rares conservent un moment magnétique à l'état solide en raison du remplissage partiel de leur orbitale 4*f*. Le lanthane et le lutécium de même que l'yttrium ne présentent donc pas de moment magnétique. Dans certains cas de valences anormales, le cérium et l'ytterbium peuvent également avoir une orbitale 4*f* respectivement vide et pleine et donc ne pas porter de moment magnétique. Le thorium se présente généralement sous la forme Th⁴⁺ à l'état solide. Il n'a donc alors aucun électron 5*f* et ne présente pas non plus de moment magnétique. La forme spatiale de l'orbitale 4*f* dépend du taux de remplissage de celle-ci et dépend peu de l'environnement atomique en raison de son caractère interne. L'interaction entre cette forme et le champ cristallin donne lieu à l'anisotropie magnéto-cristalline. Le caractère plus ou moins allongé ou aplati d'une orbitale est caractérisé par le coefficient de Stevens d'ordre deux α_J qui permet de prévoir l'interaction entre un lanthanide magnétique et un champ cristallin donné [8-11]. Le gadolinium, dont l'orbitale 4*f* est semi-remplie et donc isotrope, correspond à un coefficient α_J nul. À l'ordre deux, l'interaction avec le champ cristallin s'écrit :

$$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 A_2^0 \quad (2.1)$$

où A_2^0 est le paramètre de champ cristallin d'ordre deux, α_J le coefficient de Stevens d'ordre deux, $\langle r^2 \rangle$ le rayon moyen de l'orbitale et O_2^0 l'opérateur équivalent de Stevens d'ordre deux. L'orientation préférentielle se déduit des signes de α_J et de A_2^0 . L'anisotropie magnéto-cristalline favorisée est planaire s'ils sont du même signe et axiale sinon. Dans une série de composés isostructuraux où seul l'élément de terres rares change, A_2^0 est stable. Le produit $\alpha_J \langle r^2 \rangle \langle O_2^0 \rangle$ [9, 10] suffit alors à caractériser les différences d'amplitude d'interaction.

R ³⁺	Z	S	L	J	g_J	G_J	m_{eff} (μ_B)	$10^2 \alpha_J$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle \langle O_2^0 \rangle$ (a_0^2)*
Ce ³⁺	58	1/2	3	5/2	6/7	0.18	2.54	-5.71	-0.686
Pr ³⁺	59	1	5	4	4/5	0.80	3.58	-2.1	-0.639
Nd ³⁺	60	3/2	6	9/2	8/11	1.84	3.62	-0.64	-0.232
Gd ³⁺	64	7/2	0	7/2	2	15.75	7.00	0	0
Tb ³⁺	65	3	3	6	3/2	10.50	9.72	-1.01	-0.505
Dy ³⁺	66	5/2	5	15/2	4/3	7.08	10.65	-0.63	-0.484

* $a_0 = 52.9$ pm est le rayon de Bohr [10]

Tableau II-1 : Principales caractéristiques magnétiques d'ions R³⁺ étudiés [10, 11].

Le Tableau II-1 indique certaines caractéristiques de quelques ions R^{3+} . Le facteur de De Gennes G_J est souvent utilisé afin de classer les éléments de terre rare du point de vue de leurs propriétés magnétiques :

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

$$\text{avec } g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (2.2)$$

où g_J est le facteur de Landé.

I.1.c) ... et de métaux de transition 3d ...

Les métaux de transition 3d présentent pour certains des configurations électroniques externes, composées notamment des orbitales 3d, dont les deux sous-bandes de spins *up* et *down* sont décalées en énergie. Ces orbitales responsables du magnétisme étant externes, elles sont très fortement influencées par leur environnement atomique. Alors que les propriétés magnétiques d'un élément de terres rares donné varient généralement peu d'un composé à un autre, celles des métaux de transition peuvent évoluer fortement. Parmi les métaux de transition 3d, ceux ayant souvent un moment magnétique appréciable et s'ordonnant de manière ferromagnétique sont principalement le fer, le cobalt et le nickel. Dans le cadre de ce travail, les composés étudiés contiendront du fer et/ou du cobalt. Nous noterons M un élément pouvant être l'un de ces deux éléments, voire le nickel dans certains cas.

La Figure II-1 (tirée de [12, 13]) présente le moment magnétique moyen du cobalt et du nickel dans certains composés R-M où R est non-magnétique. Elle permet d'apprécier l'implication de l'environnement atomique des atomes de cobalt et de nickel sur leurs

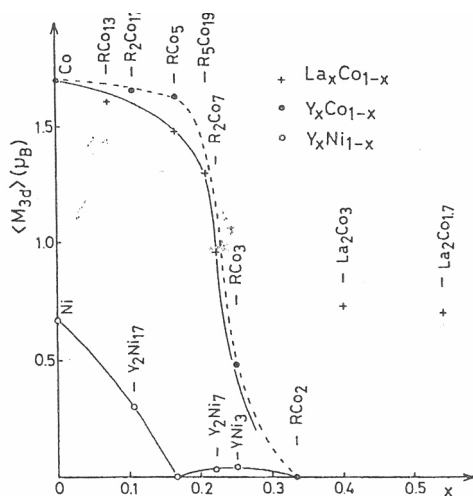


Figure II-1 : Moment moyen du cobalt et du nickel dans les composés binaires R-M.

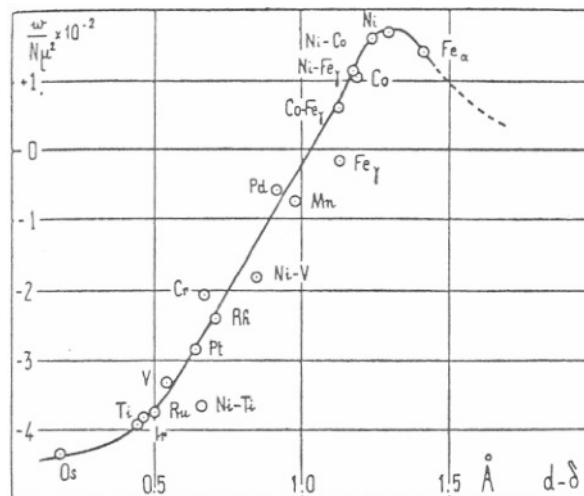


Figure II-2 : Courbe de Néel-Slater représentant l'intensité de l'interaction d'échange entre métaux de transition en fonction de la distance entre les couches magnétiques des voisins.

propriétés magnétiques. Le Tableau II-2 permet de faire de même à propos du fer. Suivant les composés, les interactions d'échange entre métaux de transition $3d$ peuvent être de type ferromagnétique ou antiferromagnétique. Dans le cas du fer, ce comportement peut être généralement prévu par la courbe de Néel – Slater (Figure II-2 tirée de [14]) qui rassemble les intensités des interactions d'échange entre éléments de transition $3d$ en fonction de $d - \delta$ où d est la distance interatomique et δ le diamètre moyen de l'orbitale $3d$ (ou la somme des rayons moyens des orbitales $3d$ des deux éléments voisins considérés). Dans le cas du fer, δ vaut 1.44 \AA [14]. D'après la Figure II-2 une distance inférieure à $\sim 2.42 \text{ \AA}$ donne donc généralement lieu à un échange antiferromagnétique.

Composé	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}$	YFe_2	$\gamma\text{-Fe}$	YFe_2Si_2
type	ferri	ferro	ferro	antiferro	–
$m_{\text{Fe}} (\mu_{\text{B}})$	5.0	2.2	1.45	instable	0

Tableau II-2 : Type d'ordre magnétique (ferro-, ferri- et antiferromagnétique) et moment magnétique porté par les atomes de fer, à 0 K en champ extérieur nul, dans différents matériaux [11].

Le cobalt présente généralement un ferromagnétisme fort (la sous-bande majoritaire est pleine) et le fer un ferromagnétisme faible (l'énergie de Fermi "passe" par les deux sous-bandes) (Figure II-3 tirée de [15]). Ceci explique certaines différences entre le fer et le cobalt. Notamment, la forme de la structure de bandes au niveau de Fermi sera souvent plus critique dans le cas du fer pour expliquer les comportements des propriétés magnétiques de celui-ci en fonction de différentes sollicitations extérieures. Ainsi, dans le cas du cobalt, une augmentation du nombre d'électron $3d$ (par une hybridation par exemple) a forcément pour effet de diminuer le moment magnétique. Dans le cas du fer, par contre, les effets d'une telle augmentation dépendront de la structure de bandes.

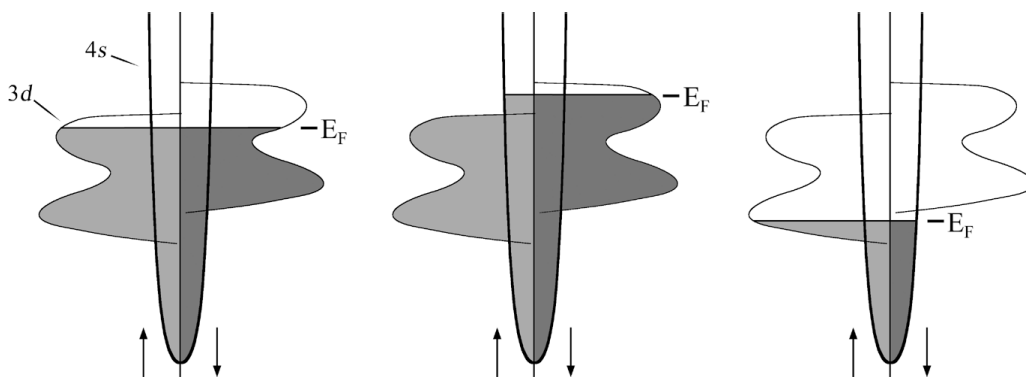


Figure II-3 : Schéma de la densité des états des deux spins pour trois cas typiques : de gauche à droite magnétisme faible, magnétisme fort et demi-métal.

I.1.d) ... en interaction.

Dans les composés R–M, globalement, les interactions d'échange entre métaux de transition sont fortes et imposent des températures de Curie importantes. Les interactions d'échange entre les éléments R et M sont quant à elles les plus faibles. Les moments magnétiques des deux sous-réseaux R et M peuvent donc ne pas être exactement alignés.

Ces interactions d'échange inter-sous-réseaux sont généralement expliquées dans le cadre d'un modèle faisant intervenir les électrons de conduction polarisés par les moments magnétiques localisés. Ce processus fait notamment intervenir les électrons $5d$ des lanthanides. Or, selon que la sous-couche $4f$ est moins ou plus qu'à moitié remplie, l'alignement des orbitales $4f$ et $5d$ est inversé (Figure II-4). Le type d'interaction entre les éléments R et M dépend donc du remplissage de la sous-couche $4f$: les éléments de terres rares légers ont généralement des interactions de type ferromagnétique avec les métaux de transition $3d$ alors que les éléments de terres rares lourds ont généralement avec ces mêmes éléments des interactions de type antiferromagnétique, donnant lieu à des phases ferri-magnétiques. Signalons que même si la majeure partie du magnétisme des éléments de terres rares provient de l'orbitale $4f$, l'orbitale $5d$ ($4d$ pour l'yttrium) peut elle aussi être polarisée. C'est pourquoi les éléments R dits non-magnétiques, en raison de l'absence d'électron sur leur orbitale $4f$, peuvent tout de même apporter dans certains cas une petite contribution magnétique (pas forcément observable) normalement en interaction antiferromagnétique avec le réseau de métaux de transition. Ce cas est schématisé sur la Figure II-4.

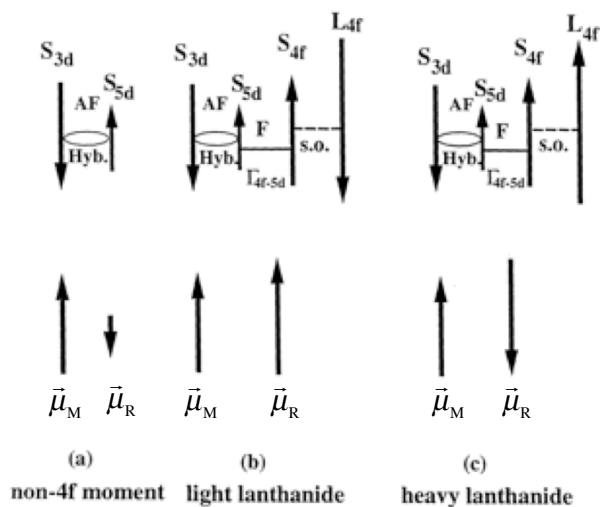


Figure II-4 : Décomposition des échanges entre les différents moments magnétiques en interaction dans un alliage R – M.

I.2. Structures et sur-structures dérivant du type CaCu_5

I.2.a) Les composés RCO_5

La structure des composés RCO_5 où R est l'yttrium, un lanthanide ou certains actinides (notamment le thorium) est bien connue en raison du grand nombre d'études magnétiques conduites à leur propos. Le composé SmCo_5 notamment est très utilisé pour ses propriétés d'aimant permanent. Leur découverte a débuté dans les années 60 [16, 17]. Leur structure est de type CaCu_5 [18] (Figure II-5 tirée de [19]) de groupe d'espace hexagonal $P6/mmm$. Les éléments de terres rares occupent le site du calcium (1a) et les métaux de transition les deux sites de cuivre aux environnements atomiques différents (2c et 3g). Cette structure peut être décrite comme l'empilement compact alterné selon \vec{c} de plans " RCO_2 " et de plans " Co_3 ".

Pour certains éléments de terres rares (principalement les éléments lourds), la structure RCO_5 présente un domaine d'homogénéité structurale pouvant être important. Des paires d'atomes de Co peuvent se substituer aléatoirement à des atomes R donnant lieu à la formule $\text{R}_{1-s}\text{Co}_{5+2s}$. Ces doublets d'atomes de cobalt (souvent appelés "haltères" ou "dumbbell") occupent donc alors de nouveaux types de sites, différents des sites 3g et 2c décrits ci-dessus. Dans les diagrammes de phases binaires R-Co, diverses autres structures sont considérées comme dérivant de la structure de type CaCu_5 et partagent avec celle-ci des types de sites cristallographiques occupés par le cobalt [20]. Les structures des phases R_2Co_{17} tout d'abord correspondent à une substitution ordonnée d'un tiers des atomes R par des haltères de cobalt. Les structures des phases RM_3 , R_2M_7 , R_5M_{19} et RM_4 ensuite peuvent être décrites comme l'empilement de deux blocs structuraux seulement dont l'un correspond à la maille élémentaire de la structure CaCu_5 . Les environnements atomiques des sites 2c et 3g des phases RCO_5 sont

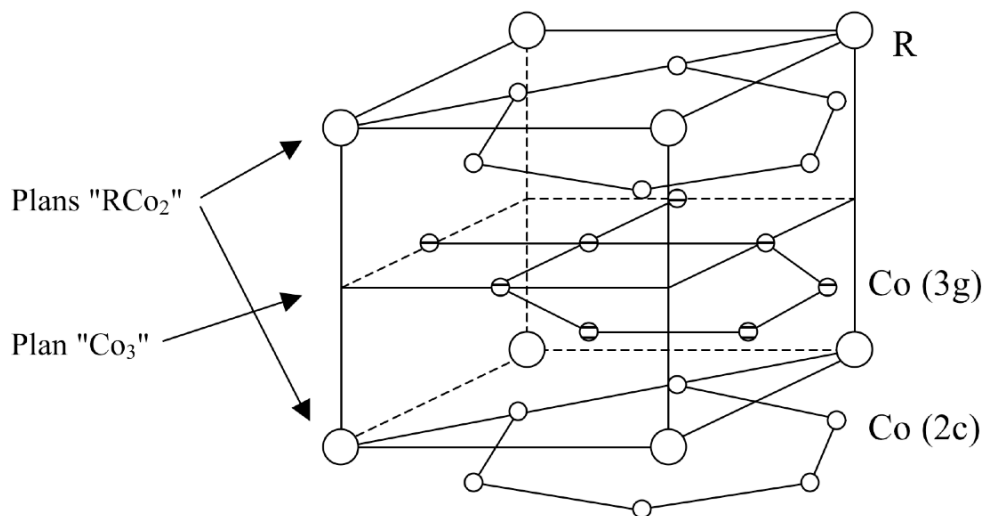


Figure II-5 : Schéma de la structure de type CaCu_5 des phases RCO_5 .

donc des types d'environnements atomiques présents dans toutes les structures de composés $R_{1-y}M_y$ riches en métaux de transition où la teneur y est comprise entre 75 et 90 %.

Dans les structures RCO_5 , le paramètre c varie peu en fonction de la nature de l'élément de terres rares [20]. Le paramètre a , par contre, en dépend fortement. Les distances interatomiques que l'on peut en déduire confirment que les atomes R et M sont en contact dans le plan alors que selon la direction \vec{c} , les atomes R ne le sont pas. Signalons que peu de phases isostructurales au fer ont été rapportées dans la littérature [20].

I.2.b) La famille de composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$

i) Description

Après la découverte des propriétés magnétiques exceptionnelles de la phase $Nd_2Fe_{14}B$, la recherche de composés magnétiques intéressants par insertion dans les structures connues de métalloïdes X comme le bore, le silicium, le gallium, l'aluminium *etc.* (ayant tous une orbitale externe p) s'est intensifiée. Dans les structures RCO_5 la substitution des métalloïdes au cobalt est généralement possible au moins jusqu'à une certaine teneur en métalloïde. Ces substitutions ont alors des actions diverses sur les propriétés magnétiques des composés. La substitution du silicium au cobalt, par exemple, donne lieu aux composés pseudo-ternaires $RCO_{5-x}Si_x$ ayant fait l'objet d'une littérature récente [21]. Le cas du bore est particulier. Cette substitution est strictement préférentielle – le bore occupe exclusivement l'un des deux sites de cobalt – et surtout elle est ordonnée. Ceci donne lieu à la famille de composés ternaires $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ adoptant des sur-structures de la structure $CaCu_5$ [22-24] (Figure II-6).

Pour $n = 1$, le type structural est $CeCo_4B$. Une sur-structure donnée dérive de la structure du RCO_5 correspondant par le remplacement de n plans " RCO_2 " sur $n+1$ par un plan " RB_2 " (voir la Figure II-5). La symétrie hexagonale et le groupe d'espace $P6/mmm$ sont donc conservés. De plus la substitution du bore au cobalt s'effectue exclusivement sur le site $2c$ de la structure de RCO_5 . Ces composés ont été observés pour de nombreux éléments de terres rares lourds ou légers et aucun cas de *dumbbell* n'a été avéré. En outre, la synthèse de certains composés isostructuraux au fer a été rapportée pour les éléments de terres rares les plus petits en taille (et donc les plus lourds en masse) comme l'erbium et le lutécium [25]. Le bore a donc une action stabilisatrice sur ces assemblages. Enfin quelques composés isostructuraux à base d'actinides ont également été observés comme les composés $ThCo_4B$ et UCo_4B [4, 6].

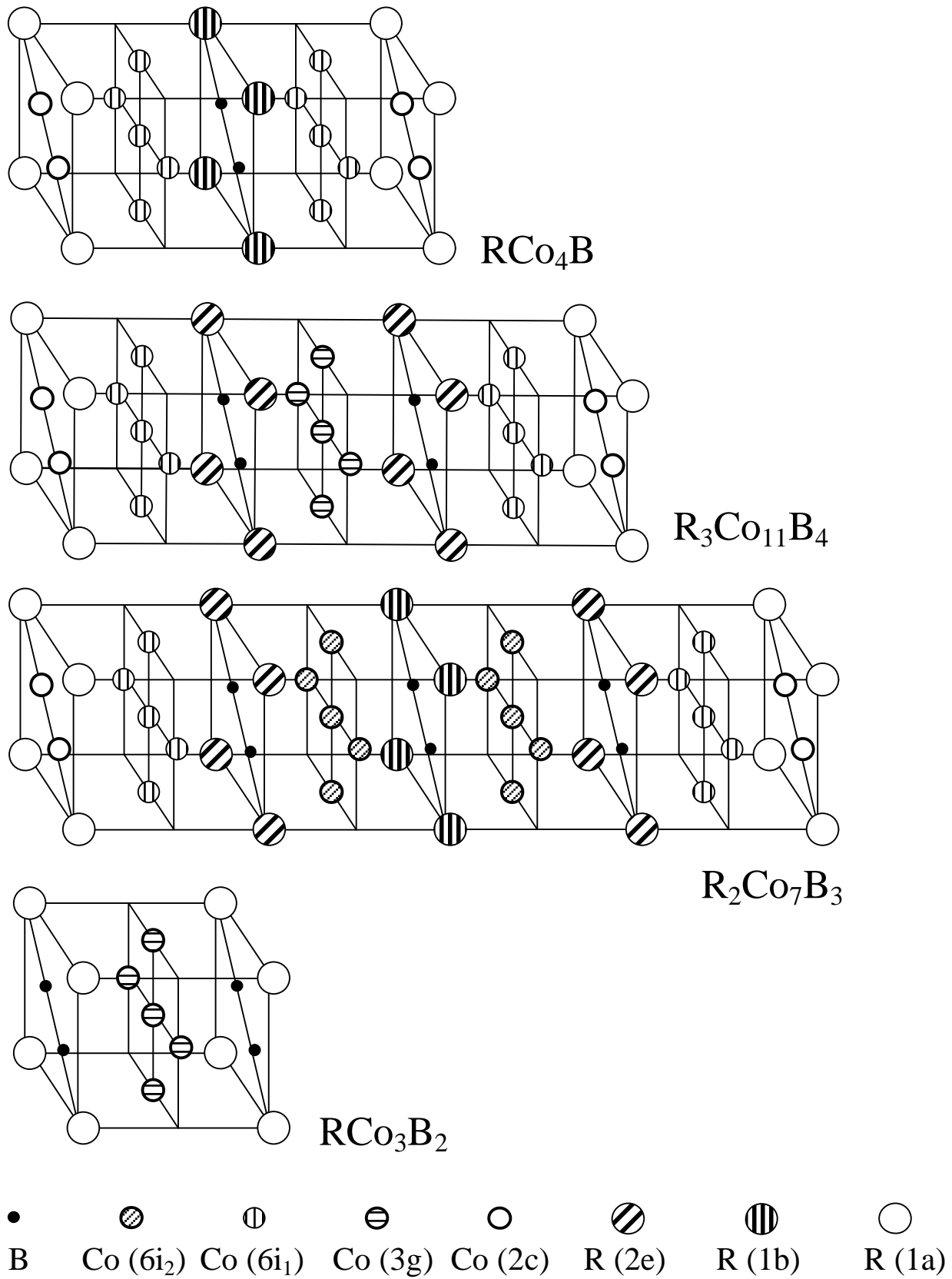


Figure II-6 : Représentation schématique des structures $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ [19].

Le Tableau II-3 indique les noms des sites cristallographiques des phases RCo_4B , leur notation de Wyckoff, leur symétrie ponctuelle et leurs coordonnées [26]. Les sites R1-1a et R2-1b appartiennent aux plans " RCO_2 " et " RB_2 " respectivement. Seul le site Co2-6i présente une coordonnée libre. Pour la plupart des phases RCo_4B , on observe que $\frac{1}{4} < z < \frac{1}{2}$. Les plans " Co_3 ", composés exclusivement de sites 6i, sont donc plus proches des plans " RB_2 " que des plans " RCO_2 ". La substitution extrême est réalisée pour le composé RCO_3B_2 ($n = \infty$). La totalité des sites 2c est alors occupée par du bore. Les autres phases répertoriées de cette famille sont RCo_4B ($n = 1$), $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ ($n = 2$) et $\text{R}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ ($n = 3$). Il est possible de présumer que les autres tentatives ($3 < n < \infty$) mèneraient souvent à des composés polyphasés, d'autant que la proximité structurale de ces sur-structures rend possible leur présence conjointe et homogène au sein d'un même échantillon. La moindre faute d'empilement peut localement transformer une phase en une autre, sans joint de grain.

Site	Wyck.	Sym.	x, y, z
R1	1a	6/mmm	0, 0, 0
R2	1b	6/mmm	0, 0, $\frac{1}{2}$
Co1	2c	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$
Co2	6i	mm	$\frac{1}{2}, 0, z$
B	2d	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$

Tableau II-3 : Positions atomiques dans les structures des phases RCo_4B .

ii) Évolution des paramètres de maille

Une manière alternative de décrire ces structures s'appuie sur la définition de deux blocs structuraux seulement : un bloc " RCO_5 " et un bloc " RCO_3B_2 " (Figure II-7). Chacun de ces blocs correspond à une maille élémentaire des composés éponymes mais translattée de

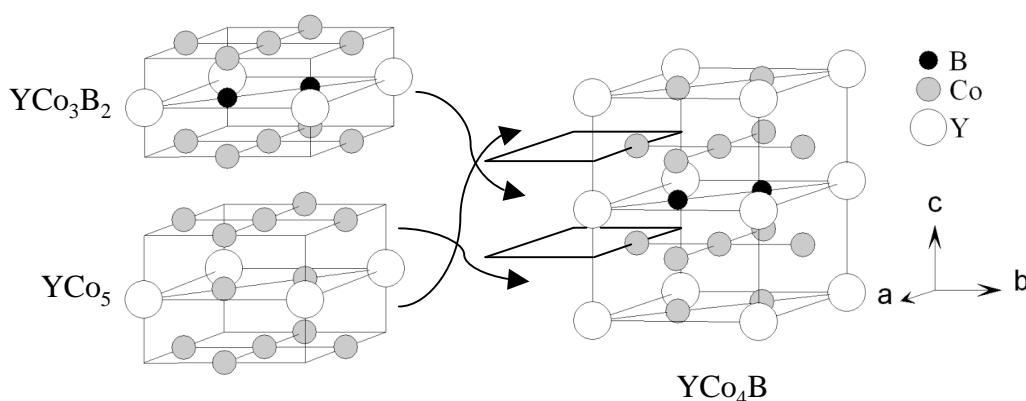


Figure II-7 : Schéma de la maille élémentaire de la phase YCo_4B et des deux blocs structuraux la composant.

$\bar{c}/2$ par rapport aux mailles que nous avons définies et utilisons (Figure II-6). La maille élémentaire d'une sur-structure donnée correspond alors à l'empilement selon \bar{c} de n blocs " RCo_3B_2 " et d'un bloc " RCo_5 ". Les dimensions de ces blocs évoluent peu d'une sur-structure à une autre. Le paramètre c suit donc en général la relation simple [19, 23, 24] :

$$c_{\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}} \approx n c_{\text{RCo}_3\text{B}_2} + c_{\text{RCo}_5} \quad (2.3)$$

Le paramètre $c/(n+1)$ représente, pour chaque sur-structure, la distance moyenne entre deux atomes R selon la direction \bar{c} . Il correspond donc également à la distance moyenne entre deux plans " RX_2 " où $\text{X} \equiv \text{Co ou B}$. D'après (2.3), l'évolution de ce paramètre en fonction du nombre d'atomes substitués, $x = 2n/(n+1)$, est donc généralement plus ou moins linéaire. Le paramètre x correspond à la notation :

$$\text{RCo}_{5-x}\text{B}_x \equiv \text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n} \quad (2.4)$$

Le paramètre a est un peu plus élevé dans RCo_3B_2 que dans RCo_5 . Le rapprochement des plans " RB_2 " selon \bar{c} entraînerait donc un petit étalement dans le plan. Au cours de la substitution, le paramètre a augmente donc légèrement [19, 23, 24]. La Figure II-8 illustre les évolutions du paramètre c du système $\text{Y}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$.

De manière cohérente avec le cas des composés RCo_5 , la taille de l'élément de terres rares influe principalement sur le paramètre a pour tous les composés $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$. La Figure II-9 (tirée de [19]) illustre le cas des RCo_4B [19, 24, 27].

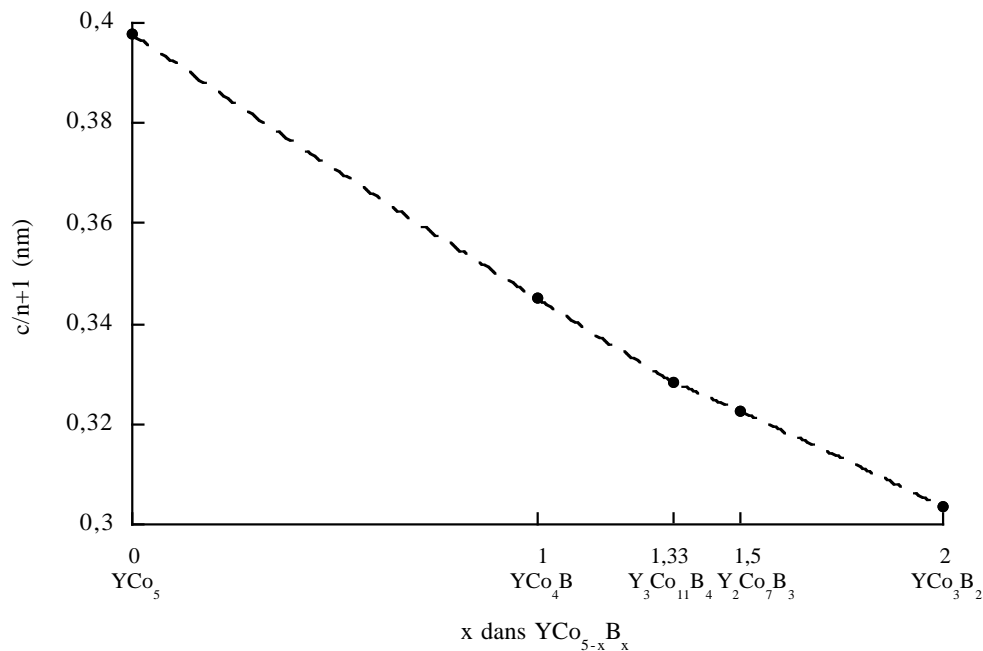


Figure II-8 : Évolution de la distance moyenne entre deux plans d'yttrium (" YCo_2 " ou " YB_2 ") en fonction de la quantité de bore substitué au cobalt à partir de la phase YCo_5 .

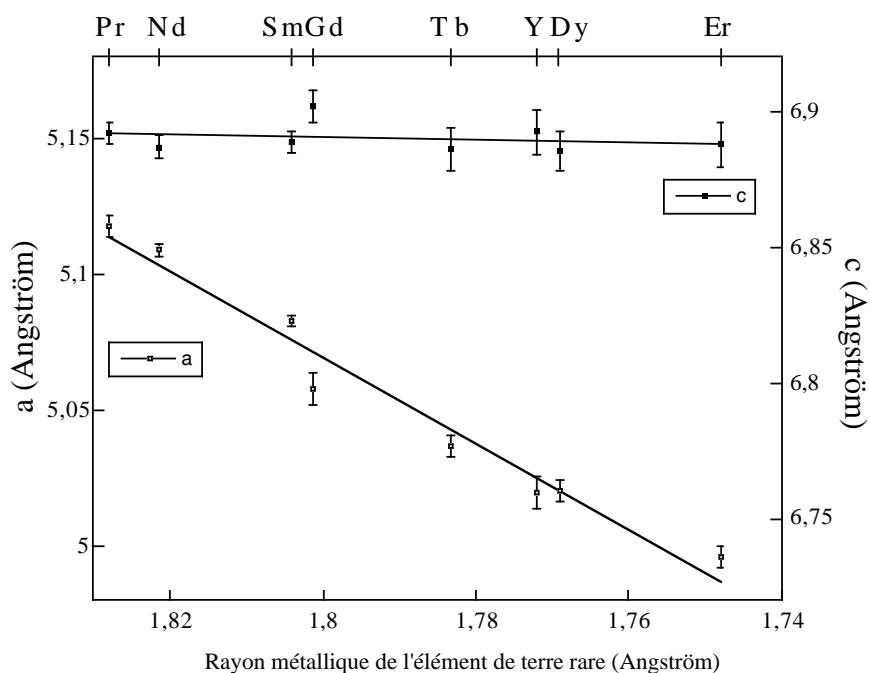


Figure II-9 : Évolution des paramètres de maille des composés RCo_4B en fonction de la taille de l'élément de terre rare.

iii) Environnements atomiques

Une propriété intéressante de cette famille de composés est le fait que les environnements atomiques des deux sites de cobalt de la structure-mère RCO_5 sont certes modifiés par la substitution du bore au cobalt mais conservent tout de même leur forme générale. Ces environnements des sites de cobalt seront classés en deux groupes : dérivant respectivement de chacun des deux sites de cobalt de la structure-mère RCO_5 .

Un site $2c$, occupé par du cobalt, existe pour tous les composés tels que $n < \infty$. Pour une série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ donnée, l'environnement de ce site n'évolue qu'en terme de distances interatomiques au cours de la substitution du bore au cobalt. La symétrie ponctuelle du site, la forme générale du polyèdre de coordination et la nature chimique des premiers voisins ne changent pas. Ce site a trois premiers voisins R et neuf premiers voisins Co (Figure II-10). Dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , les sites $2c$ sont au centre d'un hexagone régulier dont les sommets sont alternativement un atome R ou un atome Co. Les six autres voisins Co forment deux triangles perpendiculaires à \vec{c} situés à égale distance de part et d'autre du plan de l'hexagone. Ce site n'a donc pas de voisins B.

Le site $3g$ de la structure-mère des RCO_5 se transforme en les sites suivants pour les structures-filles (Figure II-6) :

- RCO_4B : $6i$
- $R_2Co_7B_3$: $6i_1$ et $6i_2$
- $R_3Co_{11}B_4$: $3g$ et $6i$
- RCO_3B_2 : $3g$

Dans toutes ces structures, les plans "Co₃" sont exclusivement composés de l'un de ces sites. La principale évolution des environnements de ces sites en fonction de n concerne la nature chimique des premiers voisins. Alors que les plans "Co₃" de la structure-mère sont compris, selon la direction \vec{c} , entre deux plans "RCO₂" ; dans les structures-filles, certains sont compris entre un plan "RCO₂" et un plan "RB₂" (les plans des sites 6i des structures des RCo₄B et des R₃Co₁₁B₄ ainsi que ceux de sites 6i₁ des R₂Co₇B₃) et les autres sont compris entre deux plans "RB₂" (les plans des sites 3g des structures des R₃Co₁₁B₄ et des RCo₃B₂ ainsi que ceux des sites 6i₂ des R₂Co₇B₃) (Figure II-6). Pour les deux extrêmes $n = 0$ et ∞ , les plans "Co₃" sont des plans de symétrie. Ce n'est pas le cas pour les structures intermédiaires, même dans le cas des plans "Co₃" compris entre deux plans "RB₂". Cela signifie que dans ce cas, les deux plans "RB₂" ne sont pas forcément à la même distance de part et d'autre du plan "Co₃".

La Figure II-10 présente les différents environnements atomiques de ces sites dérivant du site 3g de la structure-mère des RCo₅. Nous les nommerons Co₀, Co_I et Co_{II} suivant qu'ils ont respectivement 0, 2 ou 4 premier(s) voisin(s) bore (ou encore 0, 1 ou 2 plans "RB₂" dans

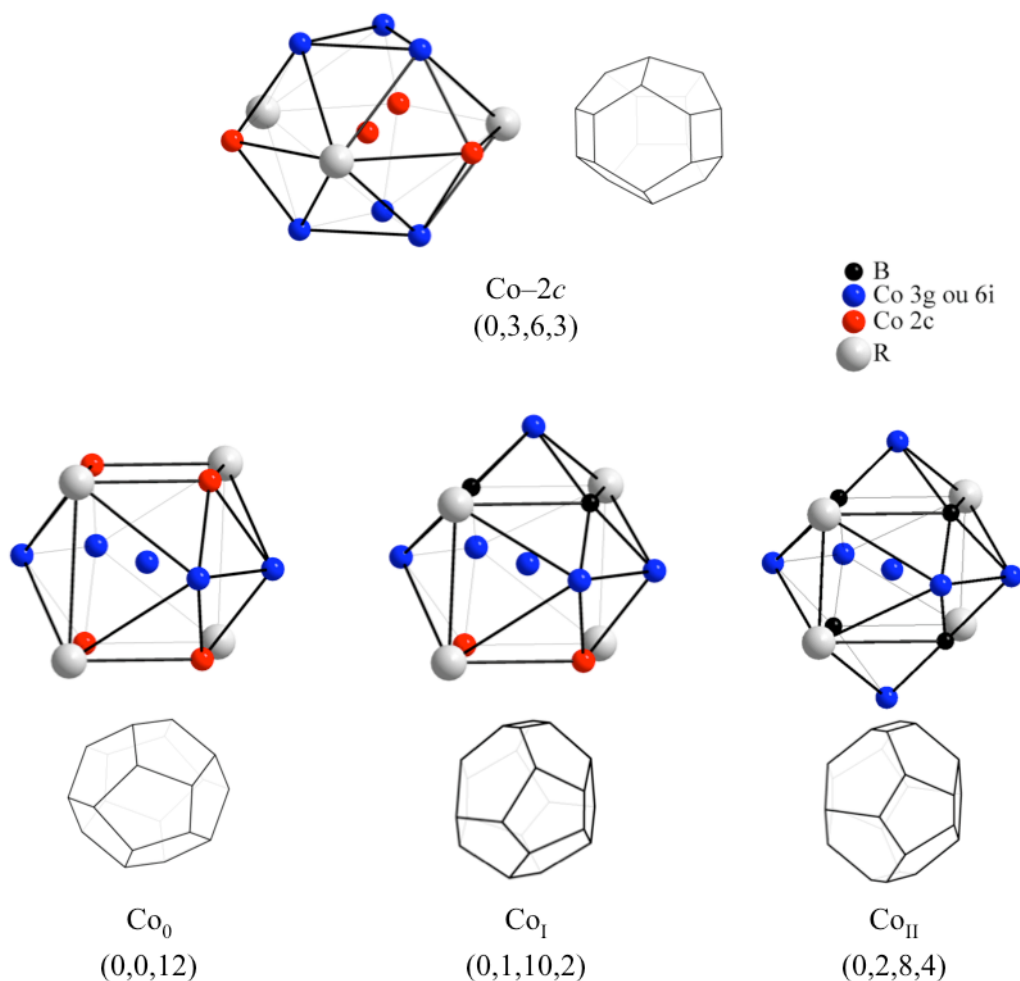


Figure II-10 : Polyèdres de coordination et de Voronoï des différents types de sites de cobalt des phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$.

leur environnement). Pour $n = 1$, ces atomes de cobalt (en $6i$) ont deux voisins bore, pour $n = 2$ et 3, certains ont deux voisins bore et d'autres quatre voisins bore et pour $n = \infty$, ils ont tous quatre voisins bore. Ils ont également $8 - n_B$ premiers voisins cobalt (où n_B est le nombre de premiers voisins bore) dont quatre coplanaires. En définissant les premiers voisins comme étant les atomes correspondant à un plan du polyèdre de Voronoï (Annexe III), quatre atomes R font également partie du polyèdre de coordination. Enfin, dans certains cas, le cobalt occupant ce type de site possède un ou deux cobalt premier(s) voisin(s) supplémentaire(s) (Figure II-10). Il s'agit des cas où un plan "RB₂" est suffisamment proche de l'un et l'autre de ces deux plans "Co₃" contigus pour que chaque atome de cobalt de ces plans "Co₃" possède, dans son polyèdre de coordination, un atome de cobalt du plan "Co₃" le plus proche (de l'autre côté du plan "RB₂"). Dans ces cas cependant la surface correspondante du polyèdre de Voronoï a une aire assez faible. Outre les polyèdres de coordination, la Figure II-10 présente également les polyèdres de Voronoï des différents types de site de cobalt ainsi que leur notation de Frank et Kasper (Annexe III).

La Figure II-11 présente les sites d'éléments de terres rares. Entre les éléments R appartenant à des plans "RCO₂" ou "RB₂" (respectivement notés R_{"RCO₂"} et R_{"RB₂"}) l'environnement atomique est très semblable en ce qui concerne la forme et la symétrie du

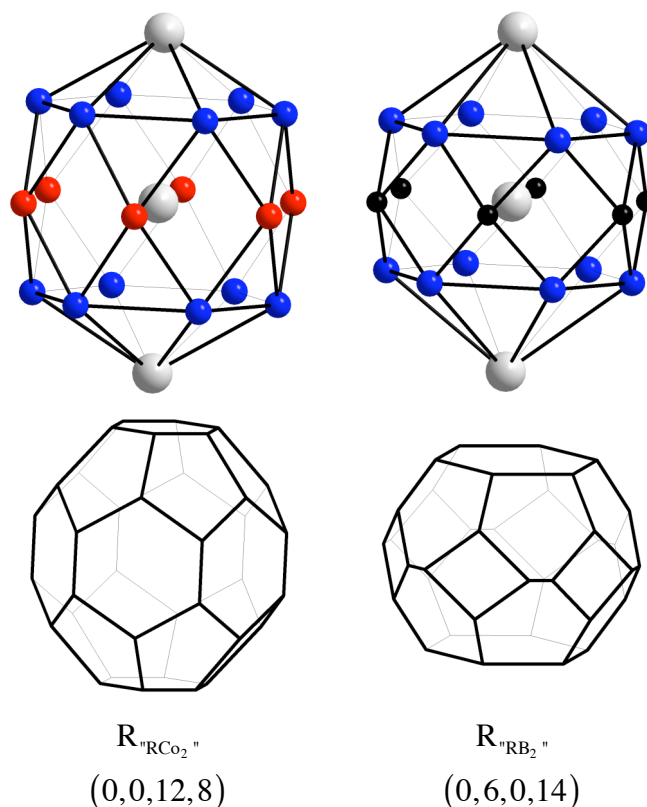


Figure II-11 : Exemple de polyèdres de coordination et de Voronoï des sites d'éléments R dans les phase $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$.

polyèdre de coordination mais diffère quant à la nature des éléments (en terme de symétrie seul le miroir perpendiculaire à \vec{c} peut disparaître pour certains sites). La différence de taille entre substituant et substitué (respectivement le bore et le cobalt) modifie cependant l'allure du polyèdre de Voronoï. D'une phase $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ à l'autre, ces deux types d'environnement de R évoluent peu car les blocs structuraux RCO_5 et RCO_3B_2 restent quasiment inchangés. Seules les distances R-R changent. Le volume des zones de Voronoï est donc typiquement plus faible dans le cas du R_{RCO_2} par rapport à celui du R_{RB_2} mais dépend également des distances R-R. Cette distance est la plus faible dans le cas des R_{RB_2} entourés de deux autres blocs RCO_3B_2 (cas de la phase RCO_3B_2 et de certains sites de la phase $\text{R}_2\text{Co}_7\text{B}_3$) et elle est la plus forte dans le cas de R_{RCO_2} entouré de deux autres blocs RCO_5 (cas de la phase RCO_5).

Le Tableau II-5 liste les volumes de polyèdres de Voronoï des sites de cobalt et d'yttrium de la phase YCo_4B . Le Tableau II-4 présente certaines distances interatomiques de la phase YCo_4B . Les valeurs de ces deux tableaux ont été calculées à partir des paramètres à

liaison	n (/maille)	formule	dans YCo_4B (Å)
R1 – R2	2	$c/2$	3.450
R1 – Co1	6	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	2.902
R2 – B	6		
Co1 – Co1	3		
B – B	3*		
R1 – Co2	12	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (c \cdot z)^2}$	3.178
R2 – Co2	12	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(c \cdot \left(\frac{1}{2} - z\right)\right)^2}$	2.929
Co1 – Co2	12	$\sqrt{\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}\right)^2 + (c \cdot z)^2}$	2.427
Co2 – Co2	$\left\{ \begin{array}{l} 12 \\ 3^* \end{array} \right.$	$a/2$	2.513
		$c \cdot (1 - 2z)$	3.008
Co2 – B	12	$\sqrt{\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(c \cdot \left(\frac{1}{2} - z\right)\right)^2}$	2.090

* selon les phases, n'est pas forcément une liaison entre premiers voisins.

Tableau II-4 : Distances interatomiques entre premiers voisins dans les phases RCo_4B . n est le nombre de liaisons de chaque type par maille élémentaire.

site	Y1	Y2	Co1	Co2
	$1a$	$1b$	$2c$	$6i$
$V (\text{Å}^3)$	28.33	26.76	10.91	10.80

Tableau II-5 : Volume de Voronoï de certains sites cristallographiques de la phase YCo₄B.

température ambiante déterminés par Chacon et coll. [19, 23, 28]. La numérotation des sites correspond à celle du Tableau II-3. De manière générale, dans toutes les phases RCo₄B, ces distances sont courtes et illustrent la compacité de ces structures [19, 23, 29]. La distance Co2-B notamment est plus courte que la somme des rayons métalliques : 2.172 Å (Annexe II). Les données de ces deux tableaux seront utiles pour discuter des propriétés physiques des phases RCo₄B étudiées.

I.3. Propriétés magnétiques des composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$

I.3.a) Effets de la substitution du bore au cobalt

Ces composés, comme la plupart des intermétalliques R-M, sont ferrimagnétiques dans le cas des éléments de terres rares lourds et ferromagnétiques dans le cas des éléments de terres rares légers. De manière générale, les températures de Curie évoluent peu en fonction de R mais fortement en fonction de la teneur en bore n . La Figure II-12 présente les températures de Curie de phases RCo₅ et RCo₄B en fonction du facteur de De Gennes de l'élément de terres rares [19, 29-31]. Cette figure montre que la substitution par du bore d'un seul atome de cobalt sur cinq suffit à diminuer la température de Curie de 980 ± 25 K pour les composés RCo₅ à 450 ± 70 K pour les composés RCo₄B. Cette substitution entraîne donc une diminution d'au moins un facteur deux de la température de Curie. Il a été démontré que cette diminution des propriétés magnétiques se poursuit avec la substitution du bore au cobalt [19, 23, 24, 32]. La substitution extrême dans le YCo₃B₂ donne même lieu à un composé paramagnétique.

Cette diminution des propriétés magnétiques ne peut être expliquée simplement par la diminution du nombre d'atomes magnétiques et par l'évolution des distances interatomiques. Deux causes supplémentaires ont été avancées. En premier lieu, la position des atomes de bore donne lieu à des plans cristallographiques "RB₂", perpendiculaires à la direction \vec{c} , ne contenant aucun atome de métal de transition. Ces atomes de cobalt sont, que l'élément de terres rares soit magnétique ou non, à l'origine de la majeure partie des interactions d'échange. Selon la direction \vec{c} , la chaîne d'interactions magnétiques est donc interrompue. En second lieu, dans les phases RCo₄B, le site Co2-6*i*, ayant des atomes de bore dans son

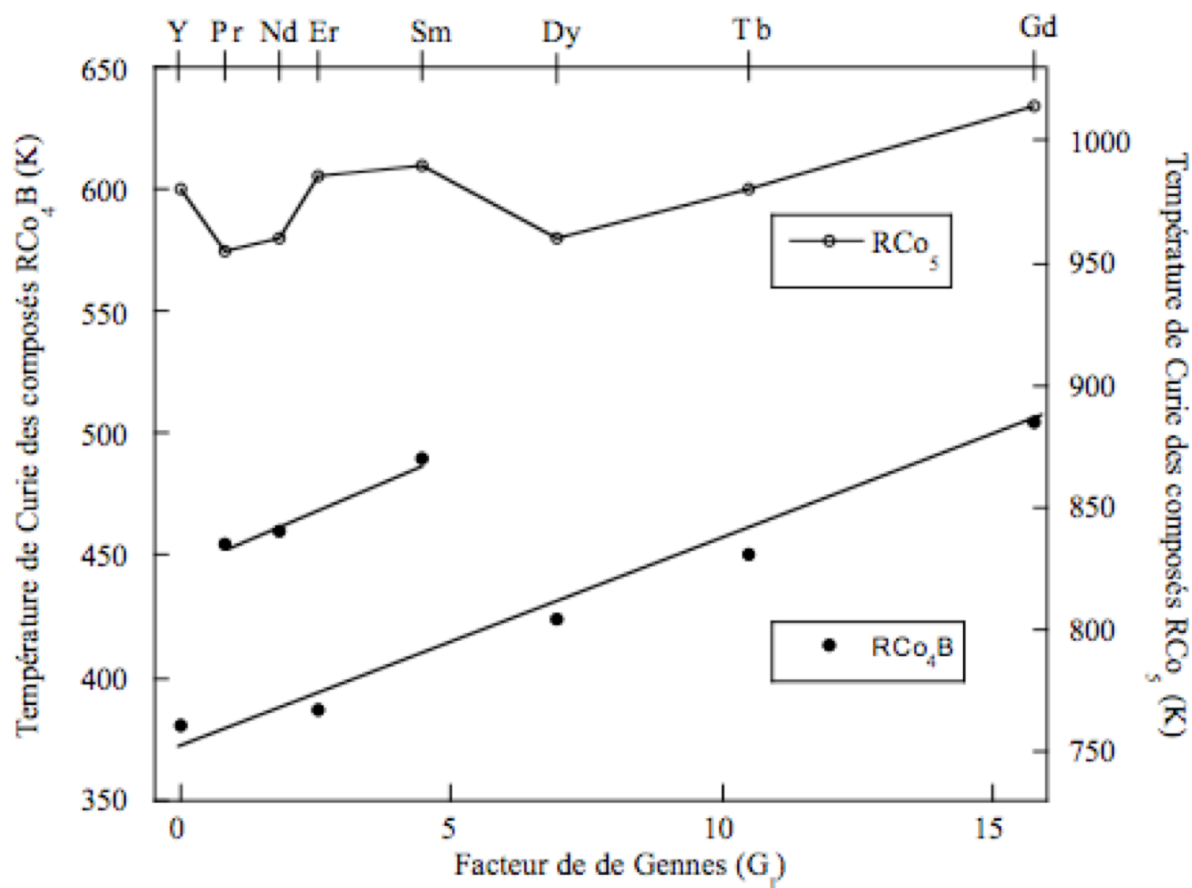


Figure II-12 : Variation des température de Curie des composés RCo_5 et RCo_4B en fonction du facteur de De Gennes de l'ion R^{3+} .

environnement, porte un moment magnétique plus faible que le site $3g$ des phases RCo_5 (Tableau II-6). Or ces sites présentent des distances très courtes avec ces atomes de métalloïde [19, 23, 24] laissant suspecter une hybridation entre l'orbitale $3d$ de ces atomes de cobalt et l'orbitale $2p$ du bore.

site	YCo_5	YCo_4B
$2c$	1.7(2)	1.6(2)
$3g / 6i$	1.7(2)	0.6(2)

Tableau II-6 : Moment magnétique (en μ_B) du cobalt à 2 K dans les phases YCo_5 [33] et YCo_4B [19, 29].

Des calculs de structure de bandes ont confirmé cette hypothèse [34] et ces distances très courtes Co-B ont été observées dans tous les autres composés de la famille $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ [24] rendant le moment de ces sites de cobalt directement dépendant du nombre de bore dans

leur environnement, alors qu'ils dépendent peu de l'élément de terres rares ou du paramètre n . Sur l'ensemble de la famille $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, on observe généralement :

$$\mu_{Co_0} \approx 1.7 \mu_B > \mu_{Co_I} \approx 0.5 \mu_B > \mu_{Co_{II}} \approx 0 \quad (2.5)$$

I.3.b) Anisotropie magnétocristalline

L'yttrium n'étant pas magnétique, il n'apporte pas de contribution à l'anisotropie magnétocristalline qui est due, dans les phases YCo_5 et YCo_4B , au cobalt uniquement. Pourtant, alors que le YCo_5 présente une anisotropie axiale, le composé YCo_4B présente la caractéristique de subir une réorientation de spin à basse température [35, 36].

Il a été mis en évidence que les deux types de sites de cobalt des structures des phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ — les sites $2c$ d'une part et les sites dérivant du site $3g$ de la structure $CaCu_5$ d'autre part — ont des énergies d'anisotropie magnétocristalline très fortes en compétition l'une avec l'autre [37, 38]. Ce comportement a été largement étudié [23, 28, 35, 36, 39-45]. Les sites $2c$ et $3g$ ont respectivement une contribution positive et négative à l'anisotropie magnétocristalline favorisant respectivement une direction de facile aimantation axiale et planaire. Dans les composés RCO_5 , l'anisotropie observée est axiale et met ainsi en évidence la domination des sites $2c$.

Dans le cas du composé YCo_4B , où le cobalt est le seul élément magnétique, la compétition entre les deux sites $2c$ et $6i$ donne lieu à une réorientation de spin autour de 135 K : à basse température, le site $6i$ domine et la direction de facile aimantation se situe dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , soit perpendiculairement à l'axe principal ; à plus haute température, le site $2c$ domine et la direction de facile aimantation est parallèle à l'axe \vec{c} . La présence de bore dans l'environnement du site $6i$ a certes pour conséquence, via l'hybridation $d-p$, de diminuer son moment magnétique, mais elle renforce néanmoins sa contribution négative à l'anisotropie magnétocristalline [36, 45]. Le site $6i$ devient ainsi dominant, du moins sur une partie du domaine ferromagnétique. Il est notable qu'aucun des autres composés RCO_4B avec un élément R non magnétique (R = La, Lu [5, 43, 46-48] et depuis peu Th [4, 5]) ou du moins n'apportant aucune contribution à l'anisotropie magnétocristalline (R = Gd [36]) ne présente un tel comportement de réorientation de spin. $LuCo_4B$ possède une anisotropie basale et les autres composés (R = La, Gd et Th) présentent tous une aimantation alignée selon \vec{c} de 0 K à T_C . Ceci illustre la très forte compétition entre les deux sites dont l'équilibre est si instable que de petites modifications structurales (les différents éléments R n'ont pas la même taille) suffisent à faire disparaître une réorientation apparaissant pourtant à une température ni particulièrement faible, ni particulièrement proche de la T_C (pour YCo_4B , $T_C = 380$ K). Ces

effets ont été étudiés par substitution du lanthane à l'yttrium [36, 46] et par application d'une pression externe [36, 40]. Par ailleurs, cette réorientation de spin peut également disparaître, être modifiée et/ou apparaître par substitution du fer au cobalt [19, 28, 36, 49].

Dans le cas d'éléments de terres rares magnétiques apportant une contribution à l'anisotropie magnétocristalline, les directions de facile aimantation observées sont en accord avec le développement (2.1) à l'ordre deux [19, 24, 33, 36] : les éléments où $\alpha_j < 0$ ont une anisotropie planaire contrairement aux éléments où $\alpha_j > 0$. Le coefficient A_2^0 est donc négatif pour les sites d'éléments de terres rares dans ces composés. Cela correspond à un environnement électronique du site où des charges positives se trouvent dans la direction \vec{c} et/ou des charges négatives se trouvent dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

II. Effets de la pression sur l'anisotropie du composé YCo_4B

Ce composé a été intensivement étudié pour ses propriétés magnétiques [19, 23, 28-30, 35, 36, 39, 40, 46, 50, 51]. Outre sa réorientation de spin, il présente une autre particularité par rapport à la plupart des autres composés $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$: un processus d'aimantation du premier ordre (FOMP, définie en Annexe IV) a été observé et étudié par Thang et coll. [35, 36] indiquant l'importance des paramètres d'anisotropie d'ordres supérieurs. D'après Thang et coll., cette FOMP est observable sur un large domaine thermique s'étendant de part et d'autre de la réorientation de spin. Ils la décrivent comme une FOMP de type I mais n'excluent pas la possibilité d'un type II (pour la définition des deux types de FOMP, se référer à l'Annexe IV). Signalons qu'un processus similaire a été observé dans le cas du composé GdCo_4B [52] où le gadolinium n'apporte pas de contribution à l'anisotropie magnétocristalline. Son processus d'aimantation du premier ordre est donc bien dû, comme pour le composé YCo_4B , aux métaux de transition uniquement. Certaines propriétés des composés RCo_4B où $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}$ et Gd ont été étudiées sous pression par Z. Arnold et coll. [40, 42, 53].

Dans cette partie nous proposons une étude magnétique sous pression d'échantillons monocristallins du composé YCo_4B [54]. L'échantillon étudié selon la direction \vec{c} est celui précédemment étudié par Z. Arnold [40, 42]. Il s'agit d'un échantillon plat de dimensions approximatives $1.7 \times 1.7 \times 0.4$ mm. Le second échantillon, étudié selon la direction \vec{a} , a été synthétisé dans les mêmes conditions que le précédent. Il est légèrement plus épais : ses dimensions sont $\approx 1.7 \times 1.7 \times 0.6$ mm. La direction \vec{a} est parallèle à l'une des arêtes de 1.7 mm.

Nous présentons d'abord le résultat de nos mesures à pression atmosphérique et les comparons à ceux d'études précédentes. Nous préciserons l'évolution de la température de réorientation de spin en fonction du champ magnétique ainsi que les évolutions du champ critique et des paramètres d'anisotropie en fonction de la température. Nous présenterons ensuite les effets de la pression sur l'anisotropie magnétocristalline. Les évolutions de la réorientation de spin, du champ critique et des paramètres d'anisotropie seront finalement présentées.

La température de réorientation de spin T_{sr} sera définie comme la température du maximum de la dérivée des courbes thermomagnétiques. Toutes les courbes d'aimantation présentées ici sont corrigées du champ démagnétisant, le coefficient N ayant été déterminé à partir de courbes mesurées selon la direction de facile aimantation (c'est-à-dire à $T > T_{\text{sr}}$ pour le premier échantillon et à $T < T_{\text{sr}}$ pour le second).

II.1. Mesures à pression ambiante

II.1.a) Évolution de la réorientation de spin en fonction du champ

Les courbes d'aimantation de la Figure II-13 montrent que la direction de facile aimantation du composé YCo_4B varie selon la température considérée. En comparant les mesures selon les axes \vec{a} et \vec{c} de la structure, on observe qu'à haute température, l'axe \vec{c} est favorisé alors qu'à basse température, le plan de base de la structure est favorisé.

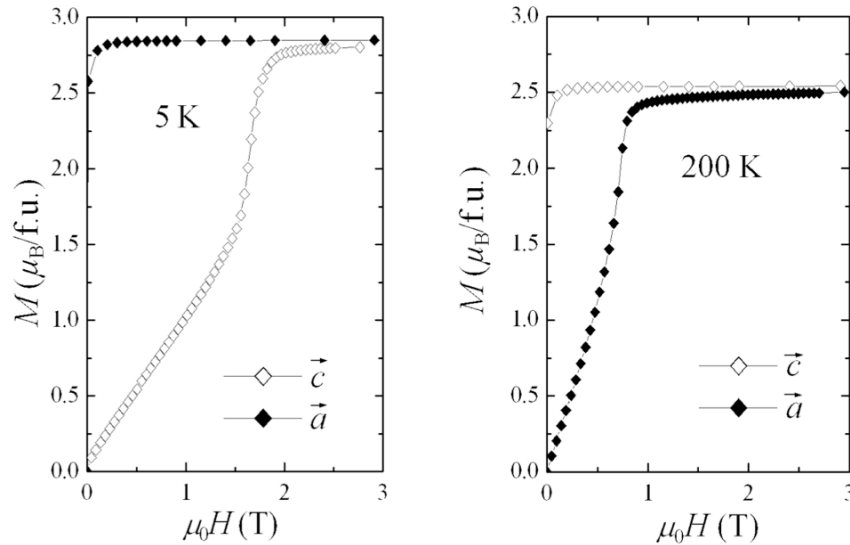


Figure II-13 : Courbes d'aimantation isotherme mesurées selon les directions \vec{a} et \vec{c} d'un monocristal de YCo_4B à 5 K (gauche) et 200 K (droite) sous pression atmosphérique.

Thang a montré que les mesures magnétiques selon \vec{a} et \vec{b} étaient strictement équivalentes [35, 36]. L'anisotropie dans le plan de base est donc négligeable, comme cela est souvent le cas dans les phases magnétiques à anisotropie uniaxiale,.

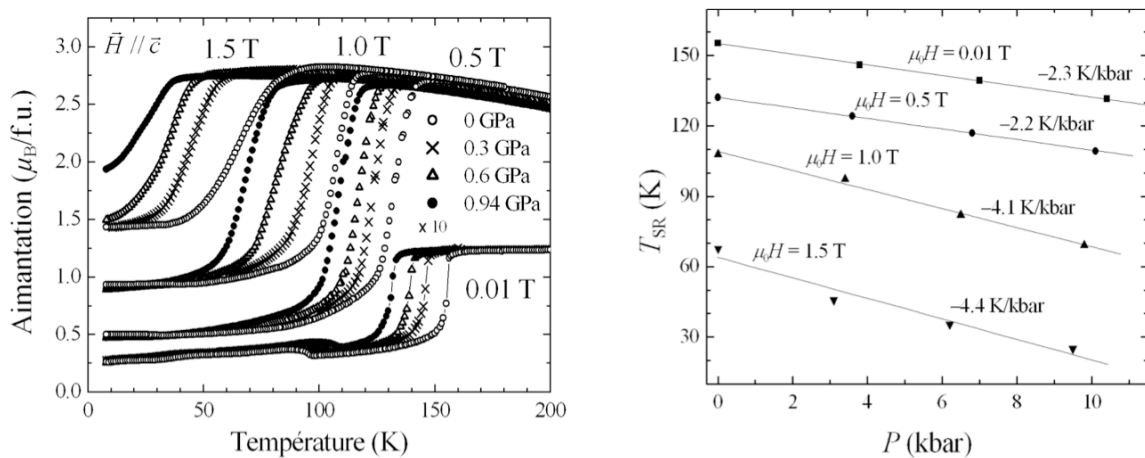


Figure II-14 : Gauche : courbes thermomagnétiques à champ constant mesurées selon la direction de l'axe \vec{c} sous différentes pressions ; Droite : évolution de la température de réorientation de spin en fonction de la pression pour différents champs magnétiques appliqués.

Comme le montre la Figure II-14, à l'application d'un champ selon la direction de l'axe \vec{c} , axe de difficile aimantation à basse température, la température de réorientation de spin est décalée vers les basses températures. Cette évolution est très importante, en effet, à pression atmosphérique, la valeur de T_{rs} chute de plus de 85 K à l'application d'un champ de seulement 1.5 T soit une baisse de plus de 55 %.

II.1.b) Évolution du champ critique en fonction de la température

L'autre comportement particulier des propriétés magnétiques du composé YCo_4B est l'apparente discontinuité de la courbe d'aimantation isotherme mesurée selon l'axe \vec{c} de difficile aimantation à basse température et même selon l'axe \vec{a} au-delà de la transition de réorientation de spin. Comme le montre la Figure II-13, cette discontinuité n'est visible que selon l'axe de difficile aimantation. De plus, elle est moins prononcée à 200 K qu'à 5 K (Figure II-13) en raison de la proximité avec la transition de réorientation de spin. Ce comportement disparaît au-delà de 220 K.

Cette discontinuité de la mesure selon l'axe difficile a été interprétée comme un processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) [35, 36] et est caractérisée par un champ critique correspondant à une augmentation rapide de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Dans cette partie, nous définirons le champ critique comme étant le maximum de la courbe dérivée de l'aimantation isotherme mesurée selon l'axe difficile (Figure II-15). Dans le domaine thermique en deçà de la transition de réorientation de spin, où le plan (\vec{a}, \vec{b}) est de facile aimantation, le champ critique diminue avec la température : il est

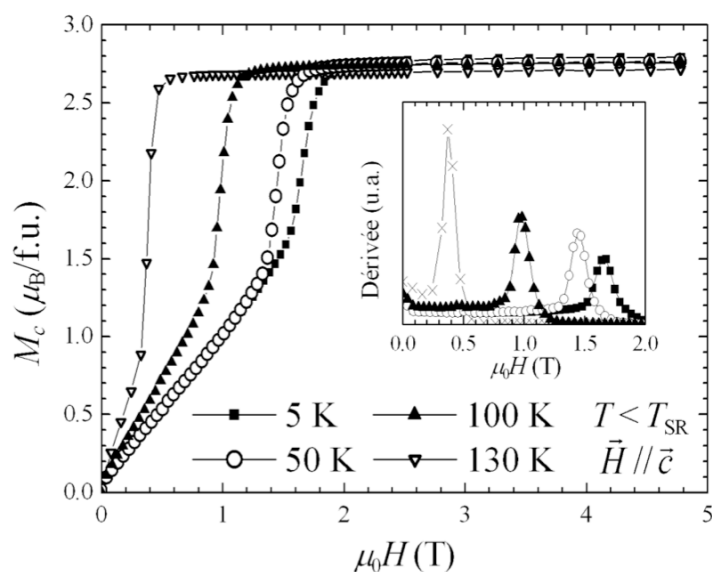


Figure II-15 : Évolution en fonction de la température du processus d'aimantation du premier ordre observé à basse température sur les courbes d'aimantation mesurée selon la direction de l'axe c d'un monocristal de YCo_4B . En insert : Évolution de la dérivée en fonction du champ des courbes d'aimantation mesurées à différentes température.

de 1.65(2) et 0.98(2) T à 5 et 100 K respectivement. Au-delà de la transition de réorientation de spin, où l'axe \bar{c} est de facile aimantation, un champ critique est observable jusqu'à 220 K. Dans ce domaine thermique, ce champ critique augmente linéairement avec la température : il est de 0.17(2) et 0.72(2) T pour 170 et 220 K respectivement avec une pente de 0.012 T/K. Nos mesures sont cohérentes avec celles des précédentes études de C. V. Thang [35, 36].

La disparition de la discontinuité au-delà de 220 K pourrait correspondre à la température où le champ critique "rattrape" le champ d'anisotropie.

II.1.c) Détermination des paramètres d'anisotropie

Toutes les mesures ont fait l'objet de simulations selon le modèle présenté en Annexe IV. Les paramètres d'anisotropie et le défaut d'alignement du monocristal ont été ajustés comme le présente l'Annexe V. La Figure II-16 présente le résultat de l'affinement réalisé sur la mesure à 5 K sous pression atmosphérique.

i) En dessous de la réorientation de spin

Les mesures sont réalisées selon l'axe \bar{c} , direction de difficile aimantation. Plus précisément, un défaut d'alignement de $\theta_H = 1.8^\circ$ a été retenu et pris en compte pour toutes les mesures selon cette direction. À 5 K, les paramètres d'anisotropie ajustés sont $K_1 = -2.3(3) \cdot 10^{-23}$ J/f.u., $K_2 = 0.0(2) \cdot 10^{-23}$ J/f.u. et $K_3 = -0.7(3) \cdot 10^{-23}$ J/f.u. D'après les résultats cristallographiques de C. Chacon (le volume de la maille est 149.5(2) et 150.93(8) \AA^3 à 5 et 300 K respectivement [19] avec deux unités formulaires par maille), ces valeurs correspondent respectivement à $-310(40)$, $0(30)$ et $-100(40)$ kJ/m^3 . Le Tableau II-7 indique les différents paramètres obtenus. Le paramètre K_1 évolue de -310 à -180 kJ/m^3

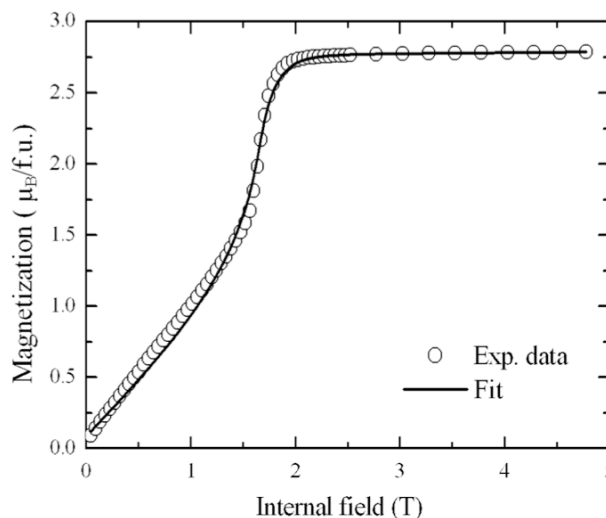


Figure II-16 : Affinement de la courbe d'aimantation mesurée selon la direction de l'axe c du monocristal de YCo_4B à 5 K et pression atmosphérique.

entre 5 et 100 K. Ces résultats diffèrent légèrement de ceux rapportés précédemment [35, 36] mais suivent les mêmes tendances : les paramètres changent de signe entre 100 et 170 K soit deux températures encadrant la température de réorientation de spin.

T (K)	M_s (μ_B /f.u.)	K_1 (kJ/m ³)	K_2 (kJ/m ³)	K_3 (kJ/m ³)	E_a (kJ/m ³)	$\mu_0 H_{cr}$ (T)	$\mu_0 H_a$ (T)
5	2.76	-310	0	-98	410	1.65	1.8
50	2.75	-266	7	-110	370	1.45	1.6
100	2.73	-180	0	-71	250	0.98	1.1
170	2.68	101	-89	48	60	0.20	0.4
190	2.59	184	-110	44	120	0.47	0.6
230	2.41	226	-39	6	190	1.05	1.1

Tableau II-7 : Paramètres d'anisotropie du composé YCo₄B déterminés à partir de l'affinement des courbes d'aimantation isotherme mesurées selon la direction de l'axe difficile (axe \bar{c} à $T < 150$ K et axe \bar{a} sinon).

Sur ce domaine thermique, K_1 est donc négatif, en accord avec l'anisotropie planaire observée. Les valeurs déterminées pour K_2 sont proches de zéro pour les trois températures investiguées. L'anisotropie de YCo₄B résulte donc principalement de K_1 et de K_3 . Contrairement au paramètre K_1 , K_3 est pratiquement le même à 5 et 50 K et diminue légèrement à 100 K. En conclusion, le paramètre K_1 est de loin le paramètre le plus sensible à l'évolution de la température.

Dans le Tableau II-7, l'énergie d'anisotropie E_a et le champ d'anisotropie H_a sont calculés à partir des paramètres d'anisotropie ajustés (leur définition et expression peuvent être trouvées en Annexe IV). H_a est donc ici le champ d'anisotropie qui serait observé sans défaut d'alignement du monocristal. Le champ critique H_{cr} , dans ce même tableau, est par contre le champ critique observé sur les mesures expérimentales. En calculant l'évolution de l'énergie libre F définie à partir des paramètres d'anisotropie ajustés et en imposant un alignement parfait (formule (A4.14) en Annexe IV), il est possible d'estimer le "champ critique vrai" (l'effet du désalignement sur la valeur du champ critique observé est présenté en Annexe V), mais, comme nous avons proposé une valeur de désalignement faible ($\theta_H = 1.8^\circ$), l'écart entre ces deux déterminations du champ critique est faible : de l'ordre de 0.04 T et inférieur à 0.005 T pour des champs critiques observés de 1.65 et 0.98 T respectivement.

Mentionnons que C. V. Thang et coll. [35, 36] ont privilégié une FOMP de type I sans pour autant exclure la possibilité que la FOMP soit de type II. Comme le montre l'écart entre

H_a et H_{cr} , nos résultats correspondent plutôt au type II. Plus précisément, selon le formalisme de Asti et Bolzoni [55, 56], nos résultats à pression atmosphérique ne correspondent pas réellement à un processus d'aimantation du premier ordre mais se trouvent à la limite d'une zone de FOMP II. Il s'agit donc d'une pseudo-FOMP (comme définie en Annexe V). Comme nous le montrerons ci-dessous, à $T < T_{sr}$, la pression a pour effet de favoriser le comportement FOMP II.

ii) Au-dessus de la réorientation de spin

Nous avons également obtenu des mesures à pression ambiante au-dessus de la température de réorientation. Des affinements ont été réalisés à 170, 190 et 230 K et les paramètres déterminés sont présentés dans le Tableau II-7. Aucun défaut d'alignement n'a dû être inclus pour simuler correctement les courbes. L'angle entre le champ magnétique et l'axe \bar{c} pris en compte est donc $\theta_H = 90^\circ$.

Les paramètres d'anisotropie changent de signe au-dessus de la température de réorientation. Ces paramètres sont alors cohérents avec une anisotropie parallèle à l'axe \bar{c} (Annexe V). À 190 K, les paramètres K_1 , K_2 et K_3 obtenus sont respectivement $1.38(3) \cdot 10^{-23}$, $-0.82(3) \cdot 10^{-23}$ et $0.33(2) \cdot 10^{-23}$ J/f.u. À ces trois températures de 170, 190 et 230 K, K_2 et K_3 sont du même ordre de grandeur contrairement à ce qui a été obtenu à une température inférieure à T_{sr} . L'anisotropie s'annule à la température de réorientation de spin et doit augmenter lorsque la température s'en éloigne, au moins sur un certain domaine thermique. L'énergie E_a augmente effectivement de 60(10) à 190(20) kJ/m^3 entre 170 et 230 K.

II.2. Effet de la pression

II.2.a) Aimantation spontanée et température de Curie

Comme cela a été rapporté précédemment, l'aimantation du composé YCo_4B est très sensible à la pression extérieure [40, 42]. Une valeur de $d \ln M_s / dP = -3.3 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ a été obtenue [40]. Cette valeur est bien plus importante en valeur absolue que celles observées pour les composés isotopes CeCo_4B et GdCo_4B et un ordre de grandeur au-dessus de la valeur correspondant au cobalt métallique [40]. Nous obtenons dans cette étude les valeurs de $-3.45 \cdot 10^{-3}$ et $-3.62 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ à 5 et 170 K respectivement. Comme le montre le Tableau II-8, la dérivée logarithmique de l'aimantation à saturation en fonction de la pression est quasiment constante sur un large domaine thermique. Seule la valeur correspondant à $T = 230 \text{ K}$ diffère sensiblement des autres mais cela est plus une illustration de la proximité avec la température de Curie qui, elle aussi, varie avec la pression.

T (K)	M_s (μ_B /f.u.) à $P = 0$	$d \ln M_s / dP$ (10^{-3} kbar $^{-1}$)
5	2.764	-3.45
50	2.750	-3.4
100	2.730	-3.9
170	2.680	-3.6
190	2.590	-3.6
230	2.410	-6.6

Tableau II-8 : Aimantation à saturation du composé YCo₄B et effet de la pression sur celle-ci à différentes températures.

Sur l'intervalle de pression entre 0 et 11 kbar, la température de Curie évolue linéairement en fonction de la pression : $d \ln T_C / dP = -3.1 \cdot 10^{-3}$ kbar $^{-1}$. Selon le modèle développé par Wohlfarth [57, 58], le fait que les dérivées logarithmiques de T_C et de M_s soient proches illustre le caractère itinérant du ferromagnétisme du cobalt dans le composé YCo₄B. Signalons que le degré d'itinérance du ferromagnétisme des composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ a été étudié par Burzo [59-61].

II.2.b) Réorientation de spin et aimantation du premier ordre

i) Réorientation de spin

La Figure II-14 montre que la température à laquelle la réorientation de spin a lieu est sensiblement réduite à l'application d'une pression externe. Cet effet est important et des valeurs de $dT_{sr} / dP = -2.4$ et -4.3 K/kbar sont obtenues sous 0.01 et 1.5 T respectivement. La partie gauche de la Figure II-14 montre également que la sensibilité à la pression de la température de transition augmente lorsque le champ appliqué selon l'axe \vec{c} augmente.

Par substitution atomique, si les deux éléments mis en jeu sont de tailles différentes, il est possible d'obtenir une pression chimique interne. Les effets de cette pression peuvent être comparés à ceux de la pression externe. Une substitution du lanthane à l'yttrium a été réalisée précédemment et donne lieu à une augmentation de l'étendue du domaine d'anisotropie planaire [47]. Cette augmentation de la T_{sr} est cohérente avec l'évolution en fonction de la pression externe que nous avons observée. En effet, la substitution du lanthane à l'yttrium a pour effet d'augmenter le volume de la maille. La comparaison des effets sur T_{sr} des évolutions du volume de la maille dues à une pression externe d'une part et à une pression chimique d'autre part montre le rôle crucial de ce volume sur la température T_{sr} . Signalons que

le lanthane et l'yttrium ont des configurations électroniques comparables. Une récente étude du composé ThCo_4B a montré que le nombre d'électrons apportés par l'élément R joue également un rôle important sur les propriétés magnétiques [4, 5, 62]. Le cas de cette substitution du thorium à l'yttrium sera étudié au Chapitre III de ce travail.

Rappelons que l'énergie magnétocristalline totale de la phase YCo_4B résulte de la compétition entre deux contributions : les sites de cobalt $2c$ et $6i$ de la structure. La réduction de la température de réorientation de spin par l'application de la pression montre donc que celle-ci agit différemment sur chacun des deux sous-réseaux. L'augmentation de la pression a pour effet de diminuer le domaine thermique où les Co du site $6i$ dominent et d'augmenter celui où les Co du site $2c$ dominent. En d'autres termes, la pression renforce la contribution à l'énergie magnétocristalline du sous-réseau $2c$ par rapport à celle du sous-réseau $6i$.

Rappelons que les deux sites de cobalt $2c$ et $6i$ ont des environnements atomiques très différents (partie I.2.b) iii) de ce chapitre). En outre, le site $6i$ présente une hybridation avec leurs atomes de bore voisins. Ces différences n'entraînent donc pas seulement une différence de moment magnétique et une opposition des deux contributions à l'anisotropie magnétocristalline mais également une différence de réactions à la pression.

Ces résultats sont en accord avec les résultats d'une étude précédente obtenue par mesure de la susceptibilité alternative χ_{AC} sur des échantillons de poudres de YCo_4B [42]. Le mécanisme par lequel l'anisotropie magnétocristalline du cobalt est modifiée par l'application de la pression externe n'est pas totalement compris même si le caractère anisotrope du couplage spin – orbite est connu pour être responsable de l'anisotropie magnétocristalline des composés comme YCo_4B [35, 39, 50] et YCo_5 [37]. D'autres expérimentations sont nécessaires en particulier pour déterminer le comportement sous pression de chaque contribution au moment magnétique du cobalt (spin et orbital) pour chaque site de la structure de YCo_4B .

ii) Processus d'aimantation du premier ordre

$$\underline{T < T_{sr}}$$

La Figure II-17 montre que le champ critique du comportement de type FOMP du composé YCo_4B dépend lui aussi de la pression. En effet, à 5 K, ce champ critique, déterminé à partir du maximum de la dérivée de l'aimantation perpendiculaire en fonction du champ interne, varie de 1.65(2) à 1.38(2) T entre 0 et 9.4 kbar. Ce comportement est général et a été observé pour les autres températures jusqu'à 130 K. Le champ critique, étant par définition inférieur ou égal au champ d'anisotropie, doit normalement s'annuler à la réorientation de spin puisque les deux contributions à l'anisotropie s'y annulent.

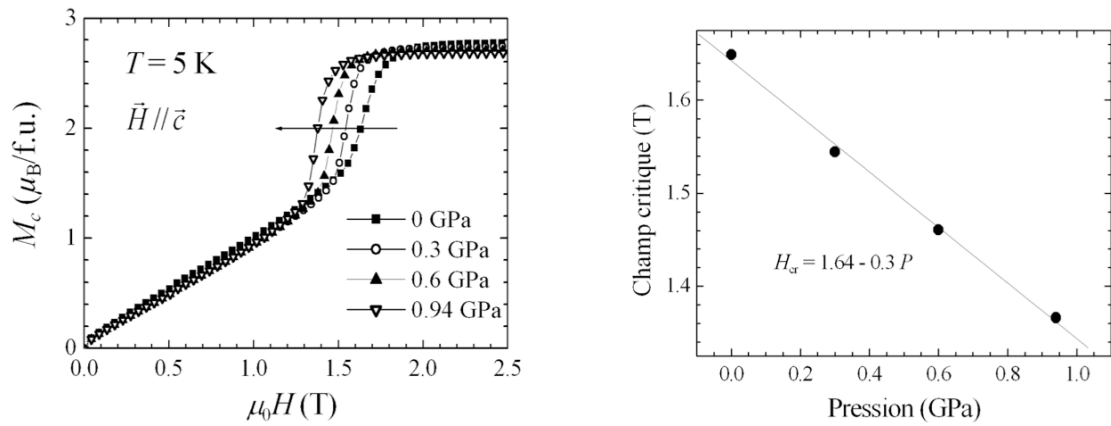


Figure II-17 : Gauche : Aimantation isotherme à 5 K mesurée sous différentes pressions selon la direction de l'axe c d'un échantillon monocristallin de YCo_4B . Droite : Évolution du champ critique à 5 K en fonction de la pression.

Cela est effectivement observé (Figure II-18). À 5 K, nous avons déterminé la dérivée logarithmique du champ critique en fonction de la pression : $d \ln H_{cr} / dP = -1.83 \cdot 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}$. Cette évolution du champ critique en fonction de la pression dépend de la température. La dérivée logarithmique $d \ln H_{cr} / dP$ est environ trois fois plus importante à 100 K qu'à 5 K : $-4.79 \cdot 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}$. Les effets de la pression sur le comportement de type FOMP augmentent donc à l'approche de la température de réorientation de spin. La Figure II-19 présente les mêmes données que la Figure II-18 mais représentées cette fois en fonction de la pression. Signalons que sur la Figure II-18 l'évolution de la pression dans la cellule en fonction de la température n'est pas prise en compte (cette évolution est présentée dans la partie VI.1. du Chapitre I). La valeur de pression indiquée caractérisant chaque courbe correspond à la pression à 5 K.

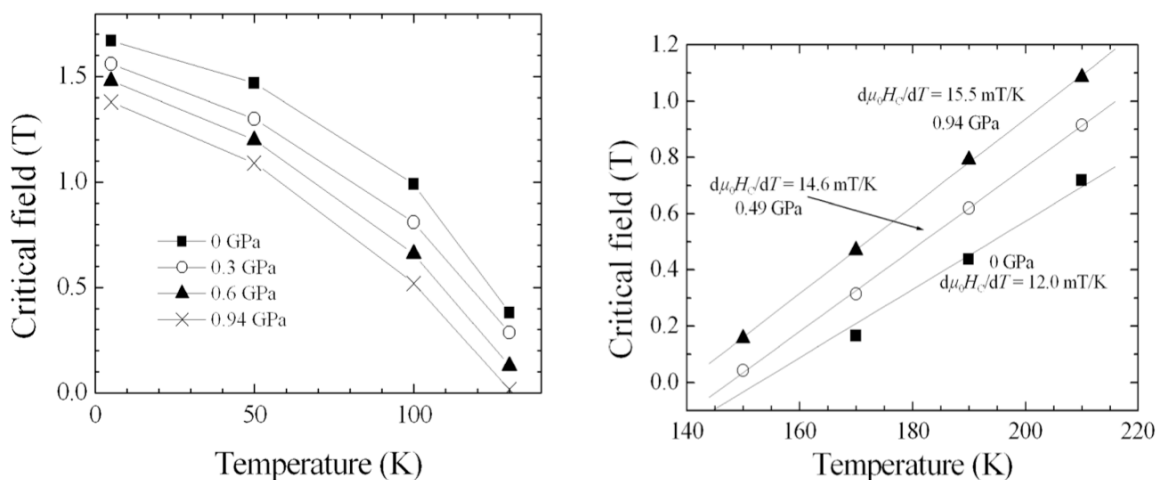


Figure II-18 : Évolution du champ critique en fonction de la température d'un échantillon monocristallin du composé YCo_4B , sous diverses pressions. À gauche : en dessous de la réorientation de spin ; à droite : au-dessus de la réorientation de spin.

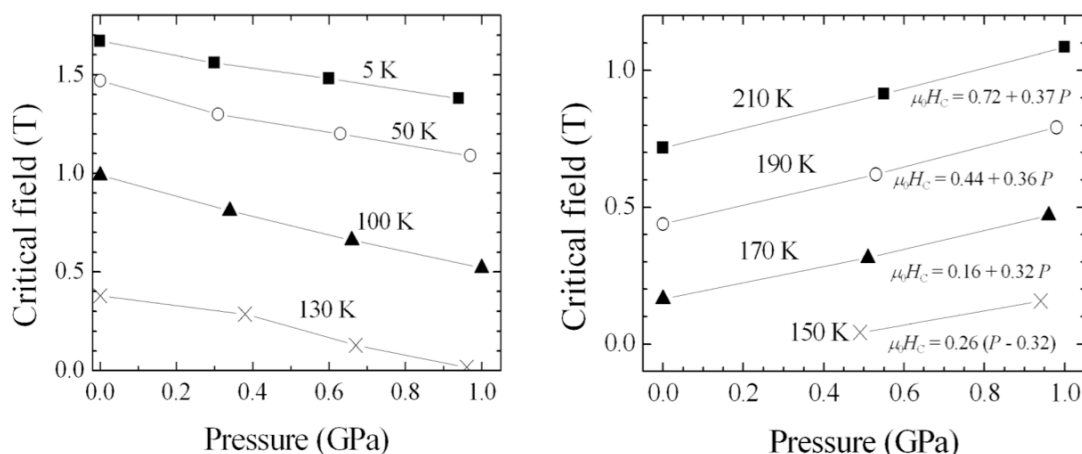


Figure II-19 : Évolution en fonction de la pression du champ critique mesuré sur un échantillon monocristallin du composé YCo_4B à différentes températures. À gauche : en dessous de la réorientation de spin ; à droite : au-dessus de la réorientation de spin.

$T > T_{\text{SR}}$

La Figure II-20 illustre l'évolution des caractéristiques du comportement de type FOMP en fonction de la température et de la pression à des températures supérieures à la température de réorientation de spin. Dans ce domaine thermique, le champ critique augmente avec la pression (Figure II-18, Figure II-19 et Figure II-20). À 210 K, le champ critique varie de 0.72(2) à 1.09(2) T entre 0 et 10 kbar. Comme le montre la Figure II-19, cette évolution est opposée à celle observée à basse température. La dépendance en température du champ critique augmente, elle aussi, à l'application de la pression : dH_{cr}/dT vaut 12.0, 14.6 et 15.5 mT/K à 0, 4.9 et 9.4 kbar respectivement (ces dérivées sont calculées sans prendre en compte l'évolution de la pression dans la cellule en fonction de la température). La Figure II-19 montre également qu'à 150 K, le processus de type FOMP est induit par la pression. En effet, à pression atmosphérique, aucun champ critique n'est observé. La pression à partir

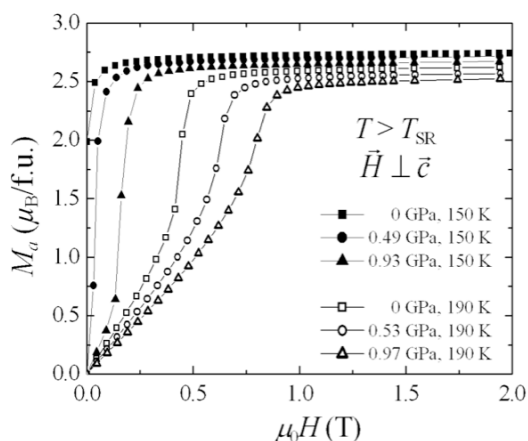


Figure II-20 : Courbes d'aimantation isotherme mesurées selon la direction de l'axe a d'un monocristal de YCo_4B sous différentes pressions et à différentes températures supérieures à T_{sr} .

duquel un champ critique est observé peut être estimé à 3.2 kbar en supposant une évolution linéaire.

La Figure II-18 montre que la proximité de la température avec la température de réorientation de spin induit une réduction du champ critique du processus de type FOMP. Cette diminution est vraie dans les deux domaines thermiques : selon \vec{c} en dessous de la réorientation et selon \vec{a} au-dessus.

iii) Comparaison

Nous avons vu que le champ critique dépend de la pression et de la température (Figure II-18, Figure II-19 et Figure II-20) et que la température de réorientation dépend de la pression et du champ appliqué (Figure II-14). À partir des valeurs de température de réorientation déterminées, il est donc possible, à une pression et une température données, d'estimer le champ magnétique interne nécessaire pour induire la réorientation des spins. L'évolution de ce champ de réorientation H_{TS} a été déterminée ainsi à pression atmosphérique et estimée à 10 kbar à partir des différentes valeurs obtenues à proximité de 10 kbar. La Figure II-21 présente l'évolution thermique de ce champ de réorientation et du champ critique à 0 et 10 kbar. On peut clairement y voir que ces deux champs magnétiques ont des évolutions semblables en fonction de la température et de la pression.

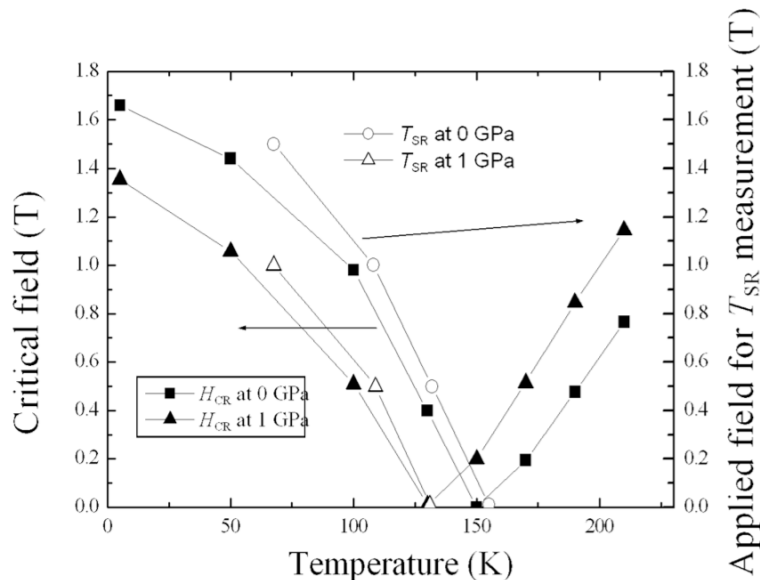


Figure II-21 : Évolution thermique du champ critique et du champ de réorientation de spin observée à pression atmosphérique et estimée à 10 kbar.

T (K)	P (kbar)	M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)	K_1 (kJ/m^3)	K_2 (kJ/m^3)	K_3 (kJ/m^3)	E_a (kJ/m^3)	H_a (T)
5	3.0	2.73	-280	0	-110	390	1.63
	6.0	2.70	-260	-3	-110	370	1.52
	9.4	2.68	-240	7	-110	350	1.46
50	3.1	2.72	-230	7	-110	330	1.36
	6.3	2.69	-210	30	-115	300	1.28
	9.7	2.66	-200	50	-130	280	1.23
100	3.4	2.69	-140	1	-60	200	0.84
	6.6	2.65	-110	0	-50	165	0.69
	10.0	2.62	-90	0	-40	130	0.54

Tableau II-9 : Paramètres d'anisotropie déterminés sur les courbes d'aimantation isotherme mesurées selon l'axe \tilde{c} de la structure YCo_4B .

II.2.c) Détermination des paramètres d'anisotropie

Le Tableau II-9 présente les résultats obtenus à pression non nulle pour les courbes mesurées à une température inférieure à la température de réorientation de spin. Alors que le paramètre d'ordre quatre reste négligeable sous toutes les pressions, la valeur du paramètre K_1 dépend significativement de la pression. À 5 K, le paramètre d'ordre deux K_1 diminue en valeur absolue de -0.31(2) à -0.24(3) MJ/m^3 entre la pression atmosphérique (Tableau II-7) et 9.4 kbar (Tableau II-9). Le paramètre K_3 quant à lui reste significatif mais évolue peu en fonction de la pression. À 5 K, il conserve une valeur de l'ordre de $0.11 \pm 0.03 \text{ MJ}/\text{m}^3$ alors qu'à 100 K, il évolue de -0.06(2) à -0.04(3) MJ/m^3 entre 0 et 10.0 kbar. En raison de la proximité avec la réorientation, l'énergie d'anisotropie diminue avec la pression plus rapidement à 100 K qu'à 5 K. Rappelons en effet que l'augmentation de la pression entraîne une diminution de la température de réorientation.

Les triplets (K_1, K_2, K_3) du Tableau II-9 correspondent tous à une FOMP de type II. À pression atmosphérique, les paramètres obtenus correspondaient à une pseudo-FOMP proche d'une zone de FOMP II. À $T < T_{sr}$, la pression renforce donc le caractère FOMP II. Le Tableau II-9 indique également les champs d'anisotropie calculés à partir des paramètres d'anisotropie ajustés.

Le Tableau II-10 indique les paramètres ajustés à partir des courbes mesurées à des températures supérieures à la température de réorientation de spin. Le paramètre K_3 est cette fois-ci négligeable à partir de 190 K. À 170 K, K_1 augmente quant à lui de 0.10(2) à

T (K)	P (kbar)	M_s (μ_B /f.u.)	K_1 (kJ/m ³)	K_2 (kJ/m ³)	K_3 (kJ/m ³)	E_a (kJ/m ³)	H_a (T)
150	5.0	2.70	30	-8	0	20	0.10
	9.6	2.65	100	-90	50	60	0.41
170	5.2	2.63	150	-90	40	100	0.51
	9.8	2.57	190	-110	40	130	0.68
190	5.4	2.55	210	-70	10	150	0.68
	10.0	2.50	230	-50	10	180	0.90
210	5.7	2.46	220	-30	0	190	1.05
	10.2	2.39	250	-30	0	220	1.28
230	10.4	2.24	240	-20	0	220	1.52
250	6.1	2.20	230	-10	0	220	1.52
	10.6	2.17	240	-10	0	240	1.69

Tableau II-10 : Paramètres d'anisotropie déterminés sur les courbes d'aimantation isotherme mesurées selon l'axe \vec{a} de la structure YCo₄B.

0.19(2) MJ/m³ entre 0 et 9.4 kbar. L'évolution de K_2 est bien moins significative si ce n'est à 150 K où la température est proche de la température de réorientation. Le paramètre K_1 par contre continue d'être sensible à la pression même à plus haute température. De manière générale, à $T > T_{sr}$, la pression a donc pour effet d'augmenter l'anisotropie magnétocristalline.

II.3. Bilan

L'anisotropie magnétocristalline du cobalt montre une grande sensibilité à diverses excitations extérieures comme la température, le champ magnétique et la pression. Par exemple, la température de réorientation de spin varie beaucoup en fonction de la pression externe appliquée, montrant ainsi que les effets de cette pression sont différents sur chacun des deux sites de cobalt. Une augmentation de la pression hydrostatique appliquée induit une diminution de la température de réorientation. Cela correspond à une augmentation du domaine thermique où l'axe \vec{c} est la direction de facile aimantation. Augmenter la pression correspond donc à une diminution du caractère planaire de l'anisotropie et ainsi à une augmentation du rapport K_{Co-2c}/K_{Co-6i} entre les contributions des deux sites à l'anisotropie magnétocristalline. La pression renforce donc la contribution du site 2c vis-à-vis de celle du site 6i. L'effet de la pression pourrait entraîner un renforcement de l'hybridation Co-6i – B ce qui annulerait partiellement les propriétés magnétiques de ce site. Le composé YCo₄B est finalement très sensible à la pression appliquée en ceci que la majeure partie de ses propriétés

magnétiques changent d'amplitude en fonction de la pression : la température d'ordre, l'aimantation, mais aussi la température de réorientation de spin, le champ critique et enfin l'énergie d'anisotropie ont montré une dépendance notable en fonction de la pression.

III. Effets de la substitution du fer au cobalt

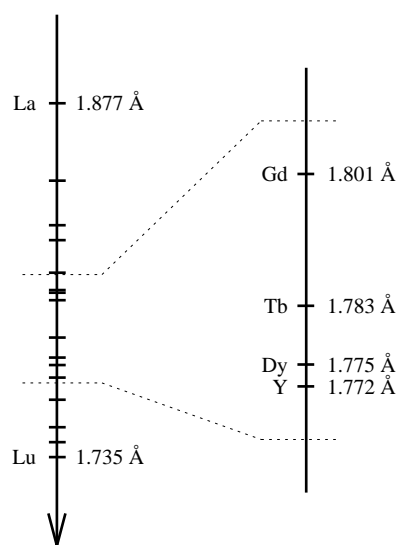


Figure II-22 : Rayons métalliques des éléments de terres rares utilisés.

Les composés RCo_4B où $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$ et Dy cristallisent tous, comme le composé YCo_4B , dans la structure CeCo_4B . Dans ces structures, la substitution du fer au cobalt est possible jusqu'à une teneur limite et induit des effets structuraux et magnétiques. Les trois éléments de terres rares consécutifs gadolinium, terbium et dysprosium ont des rayons métalliques proche de celui de l'yttrium (Figure II-22 et Annexe II) [63]. Comme les propriétés magnétiques du sous-réseau de métaux de transition $3d$ semblent dépendre crucialement de la taille de l'élément de terres rares, nous nous sommes intéressés aux composés isostructuraux de YCo_4B formés à partir de ces trois éléments en particulier.

Tous les alliages présentés dans cette partie ont été formés par fusion des composants purs en proportion stoechiométrique dans un four à arc puis homogénéisés par fusion du lingot dans un four à induction. Si un traitement thermique a été utile, il sera indiqué dans chaque sous-partie.

III.1. Les composés $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$

Le gadolinium n'apporte normalement pas de contribution à l'anisotropie magnétocristalline et cet atome est de taille comparable à celui de l'yttrium. Pourtant, aucune réorientation de spin n'a été observée pour le composé GdCo_4B contrairement au composé YCo_4B [52, 64].

III.1.a) Effets structuraux de la substitution du fer au cobalt

i) Solubilité du fer

À l'issue des fusions des échantillons, des mesures de diffraction X sur poudre ont montré que les échantillons correspondant à $x = 0, 1$ et 2 étaient monophasés et présentaient la structure attendue de type CeCo_4B . Aucun traitement thermique n'a donc été nécessaire lors de l'élaboration des phases GdCo_4B , GdCo_3FeB et $\text{GdCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$.

L'échantillon GdCoFe_3B par contre s'est avéré polyphasé et aucune phase de structure-type CeCo_4B n'a pu être particularisée. D'après le diffractogramme mesuré sur cet échantillon brut de fusion, les phases majoritaires pourraient notamment être de type $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et FeB . La

solubilité du fer dans la structure $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ est donc comprise entre $x = 2$ et 3 Fe/f.u. . Signalons que la synthèse d'une phase isostructurale où $x = 2.6 \text{ Fe/f.u.}$ a été rapportée [65].

ii) Évolutions structurales

Les paramètres de maille des composés $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 0, 1$ et 2 Fe/f.u. ont été déterminés par diffraction des rayons X. Les résultats sont indiqués dans le Tableau II-11 et représentés en Figure II-23. Le volume de la maille élémentaire hexagonale augmente quasi linéairement au cours de la substitution du fer au cobalt. Cette évolution positive est cohérente avec la différence de taille typique des atomes de fer et de cobalt : $r_{\text{Fe}} > r_{\text{Co}}$. En coordinance 12, les rayons métalliques du fer et du cobalt sont respectivement 1.274 et 1.252 \AA (Annexe II et [63]). L'évolution du volume de la maille vaut $1.82(7) \text{ \AA}^3/(\text{Fe/f.u.})$.

Les paramètres de maille, par contre, ont une évolution particulière. Le paramètre a augmente fortement entre $x = 0$ et 1 Fe/f.u. et plus légèrement ensuite. Le paramètre c quant à lui n'évolue pas significativement entre $x = 0$ et 1 et augmente fortement ensuite. Le rapport c/a présente donc deux régimes distincts de chaque côté de la composition critique $x = 1$.

Ce comportement particulier des paramètres de maille a déjà été observé pour d'autres séries de composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et expliqué par un processus de substitution préférentielle mise en évidence par spectroscopie Mössbauer et diffraction des neutrons [19, 28, 66, 67]. Parmi les deux sites cristallographiques de cobalt, les atomes de fer occupent

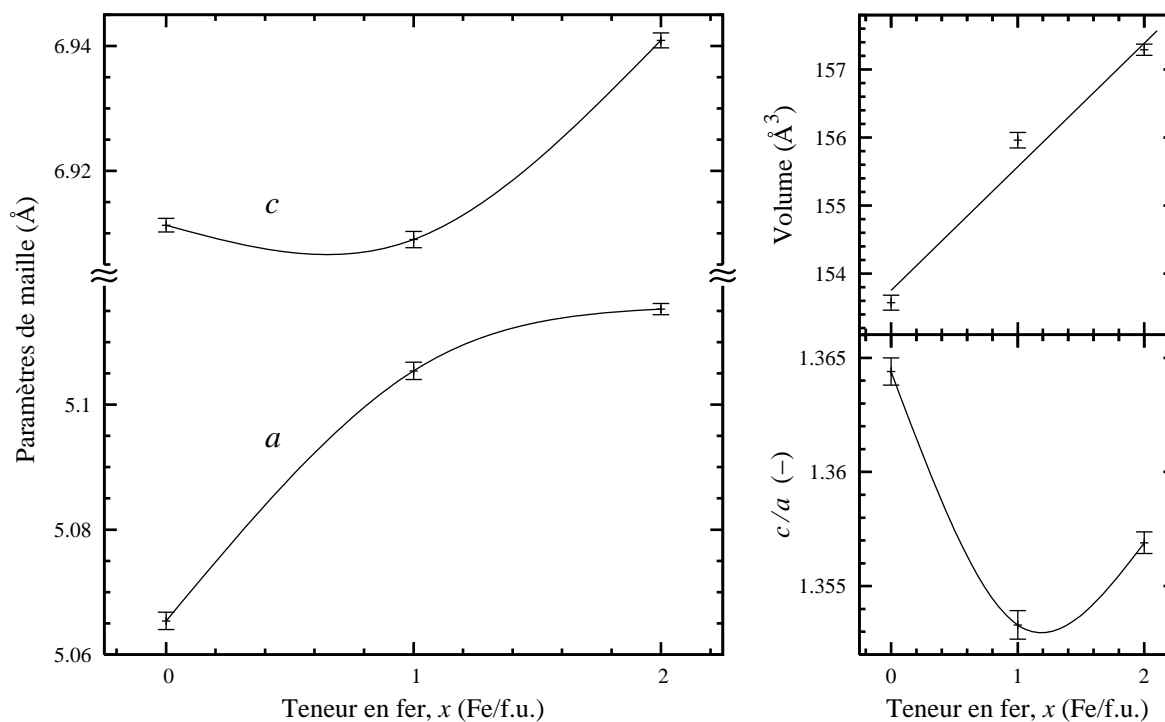


Figure II-23 : Évolution des paramètres de maille, du volume de la maille et du rapport c/a des composés $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ à température ambiante en fonction de la teneur en fer, x .

préférentiellement les sites $2c$ au détriment des sites $6i$. Le paramètre a dépendrait donc principalement de la taille des atomes occupant le site $2c$ alors que le paramètre c dépendrait en premier lieu de la taille des atomes occupant le site $6i$.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	5.065(2)	6.911(1)	153.6(1)
1	5.105(2)	6.909(2)	156.0(2)
2	5.115(1)	6.941(2)	157.3(1)

Tableau II-11 : Paramètres de maille des composés $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

III.1.b) Effets sur les propriétés magnétiques

i) Évolution de la température de Curie

Des mesures sur une balance thermomagnétique de type Faraday ont été réalisées pour tous les échantillons (Figure II-25). Elles ont permis de déterminer la température de Curie de chaque phase mais également de mettre en évidence l'existence de minima locaux dans l'évolution thermique de leur aimantation entre 0 et T_C . L'existence de ces minima est cohérente avec le caractère ferrimagnétique de ces phases [65]. Les sous-réseaux de gadolinium et de métaux de transition $3d$ sont en effet en interaction antiferromagnétique. À basse température, le sous-réseau de gadolinium domine mais son évolution thermique est plus importante que celle du sous-réseau de métaux $3d$. Les composés $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ présentent donc une température dite de compensation T_{comp} où les deux sous-réseaux magnétiques s'annulent. La Figure II-24 schématise ce comportement : M_R et M_M sont les aimantations de chaque sous-réseau et $M_{\text{tot}} = \|\vec{M}_R + \vec{M}_M\|$ est l'aimantation totale du composé.

Pour les échantillons $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 0, 1$ et 2 Fe/f.u., le programme thermique utilisé lors des mesures de la Figure II-25 se compose d'une rampe de température jusqu'à 900 K pour GdCo_4B et 1150 K pour les autres, d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante ou presque et d'un second chauffage jusqu'à une température supérieure à la température de compensation. Ce second chauffage permet de confirmer la différence de valeur de la température de compensation entre le chauffage et le refroidissement. Il ne s'agit donc pas des effets d'une réaction qui aurait eu lieu à haute température. Les vitesses de rampe sont 5 K/min pour $x = 1$ et 2 Fe/f.u. et 10 K/min pour $x = 0$.

Comme le montre la Figure II-25, la température de Curie augmente fortement lors de la substitution du fer au cobalt notamment entre $x = 0$ et 1 . Le résultat pour le composé

GdCo_3FeB notamment est en désaccord avec l'étude de Drzazga [64, 65]. Le Tableau II-12 présente les T_C déterminées par cette étude et celles de différentes références.

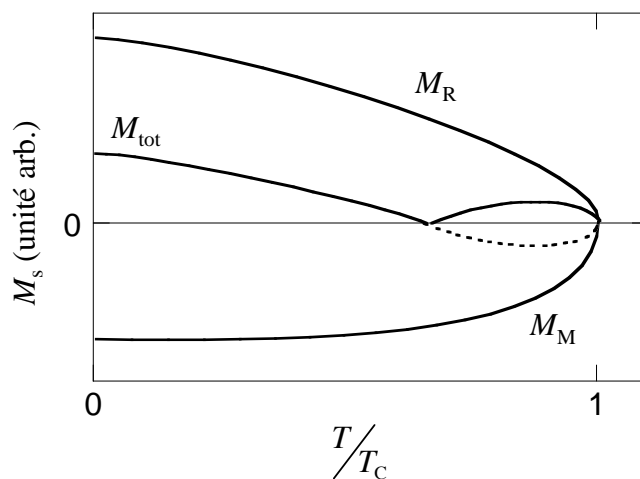


Figure II-24 : Représentation schématique de la contribution de chaque sous-réseau sur l'aimantation spontanée ($\text{R} = \text{terre rare}$; $\text{M} = \text{métal de transition } 3d$).

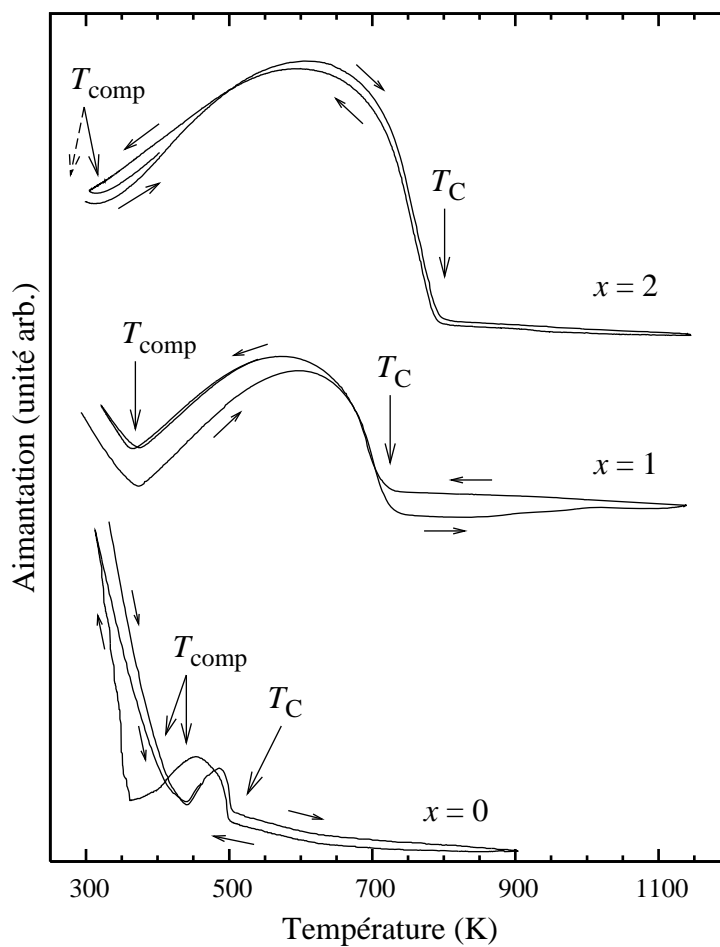


Figure II-25 : Mesures thermomagnétiques des échantillons de $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

x	Température de Curie (K)	
0.0	500(5)	505*
0.2		555 [†]
0.4		610 [†]
1.0	720(5)	630 [‡]
1.5		725 [‡]
2.0	790(5)	770 [‡]
2.6		820 [‡]

* [30] [†][68] [‡][65]

Tableau II-12 : Températures de Curie des composés $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ déterminées lors de cette étude et comparaison à des études antérieures.

La température de compensation semble quant à elle diminuer avec la teneur en fer. Pour $x=0$ et, semble-t-il, $x=2$, une différence importante existe cependant entre les compensations à température croissante et décroissante. Pour le composé $\text{GdCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ la compensation en température décroissante intervient à une température inférieure à 300 K et n'a pas pu être observée par cet appareil. Cette différence peut être due à la technique elle-même en raison du champ significatif appliqué. Les valeurs de T_{comp} seront donc déterminées à partir d'autres mesures magnétiques réalisées à bas champ.

La courbe correspondant à l'échantillon de GdCo_3FeB présente une augmentation de l'aimantation au-delà de la T_C de la phase GdCo_3FeB . Au refroidissement, cette augmentation est conservée comme le montrent notamment les valeurs d'aimantation à la compensation qui sont différentes entre le premier chauffage et les deux autres passages. Cette mesure montre donc la formation d'une ou de plusieurs phase(s) magnétique(s) à température de Curie supérieure à 1140 K. Au moins un produit de décomposition doit donc être riche en cobalt.

ii) Mesures d'aimantation isotherme

La Figure II-26 présente les mesures d'aimantation à 4 K des échantillons de $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 0, 1$ et 2. Les aimantations spontanées qui en sont déduites sont indiquées dans le Tableau II-13. Dans ce tableau, nous indiquons également les moments moyens des atomes de métaux de transition $3d$ calculés à partir de M_s dans l'hypothèse d'un moment constant du gadolinium égal à $7 \mu_B$ et d'un alignement antiparallèle.

L'aimantation subit donc une diminution importante. Comme les interactions d'échange entre les deux sous-réseaux sont antiferromagnétiques et que le sous-réseau du gadolinium domine à basse température, cela correspond à une augmentation de l'aimantation du sous-réseau de métal de transition. Le moment magnétique du gadolinium est en effet

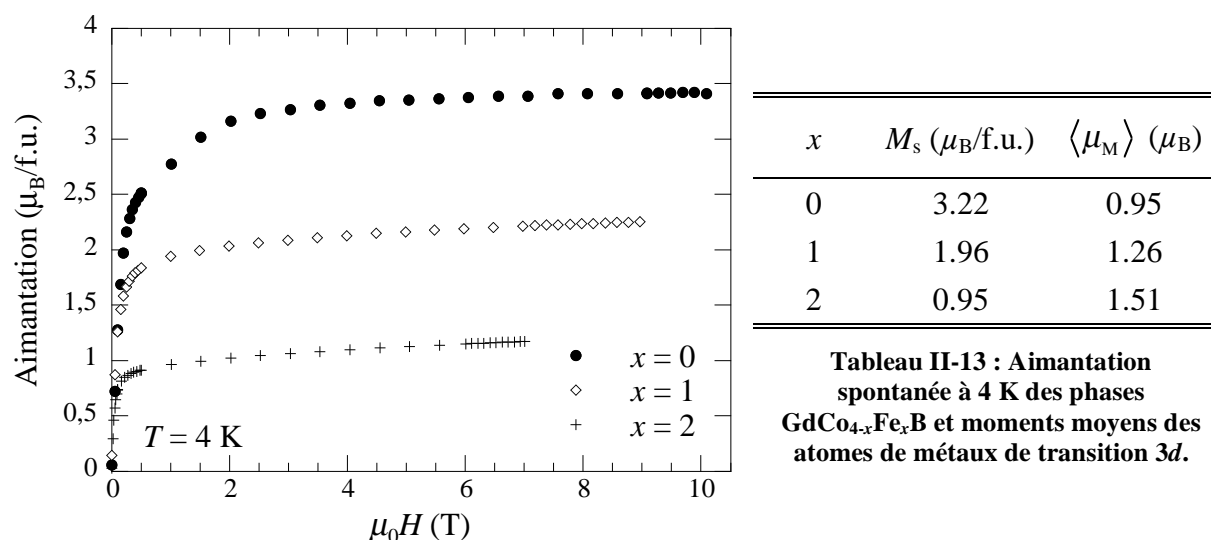


Figure II-26 : Mesures d'aimantation isotherme à 4 K des échantillons $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

supposé conserver une amplitude constante. En supposant que les moments magnétiques des atomes de cobalt de chacun des deux sites soient indépendants de x , on peut déterminer le moment moyen du fer : $\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle = 2.2$ et $2.1 \mu_B$ pour $x = 1$ et 2 respectivement. Dans cette hypothèse, le moment moyen du fer reste donc lui aussi quasi-constant.

iii) Mesure thermomagnétique à bas champ

Des mesures d'aimantation à bas champ (0.1 T) sont représentées sur la Figure II-27. Tant l'augmentation de la température de Curie que la diminution de la température de compensation (T_{comp}) en fonction de la teneur en fer y sont aisément observables. Les valeurs de T_{comp} et les rapports T_{comp}/T_C sont listées dans le Tableau II-14. La diminution du rapport T_{comp}/T_C s'explique simplement, dans l'hypothèse où l'aimantation du sous-réseau de métaux de transition augmente avec la teneur en fer alors que celle du sous-réseau de gadolinium

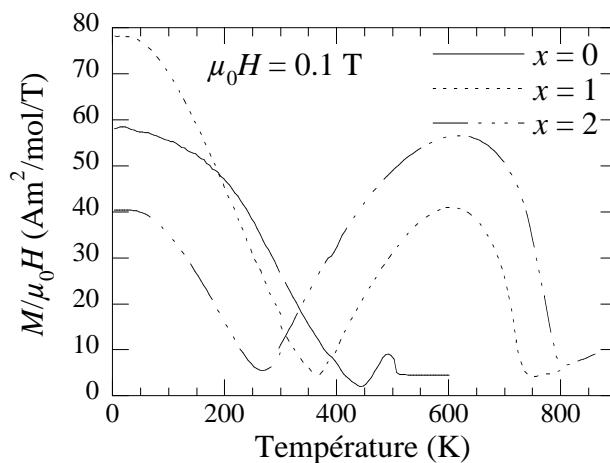


Figure II-27 : Susceptibilité à 0.1 T des échantillons de $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. Les mesures sont réalisées sur poudre à $T < 300$ K et sur matériau massif polycristallin à $T > 300$ K.

n'évolue pas. En effet, comme le montre la Figure II-24, si la contribution dominée à basse température (celle des métaux 3d) augmente en amplitude, alors l'abscisse réduite T/T_C où les deux contributions s'annulent diminue. Signalons enfin que cette diminution du rapport T_{comp}/T_C est plus forte entre $x = 0$ et 1 qu'entre $x = 1$ et 2.

x	T_{comp} (T)	T_{comp}/T_C
0	446(5)	0.89(2)
1	365(5)	0.51(1)
2	270(5)	0.34(1)

Tableau II-14 : Points de compensation des composés ferrimagnétiques $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

iv) Direction de facile aimantation

Des mesures de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés sous champ magnétique ont montré qu'à 300 K, la direction de facile aimantation des composés GdCo_3FeB et $\text{GdCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ est orientée dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) de la structure. Des mesures de susceptibilité alternative entre 4.5 et 300 K ont été réalisées et ne présentent aucune anomalie attribuable à une réorientation de spin (Figure II-28).

Ces résultats confirment deux études antérieures par Drzazga et Thang [36, 65, 68]. Ainsi, le GdCo_4B a une direction de facile aimantation orientée selon l'axe \vec{c} de 0 à 300 K

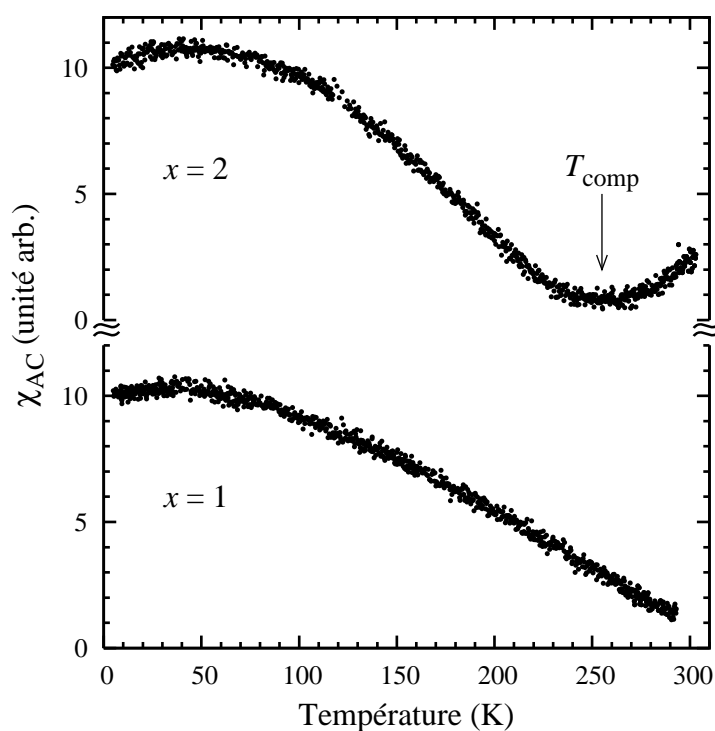


Figure II-28 : Mesures de susceptibilité alternative réalisées sur les composés $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1$ et 2.

alors que celle des composés GdCo_3FeB et $\text{GdCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ est orientée dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) dans la même gamme de température.

III.2. Les composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$

L'atome métallique dysprosium a un rayon très semblable à l'yttrium (Annexe II). Par contre, contrairement à l'yttrium, le dysprosium porte généralement un moment magnétique non nul et, contrairement au gadolinium, il apporte une contribution non négligeable à l'anisotropie totale des composés (Tableau II-1). Comme dans le cas des autres éléments de terres rares lourdes, le composé DyCo_4B est ferrimagnétique, les deux sous-réseaux de dysprosium et de cobalt présentant un couplage antiferromagnétique [31]. Une réorientation de spin a été observée par Drzazga [64]. Selon cet auteur, le cobalt domine l'anisotropie à basse température, imposant une direction de facile aimantation orientée selon l'axe \vec{c} , comme dans le composé GdCo_4B , alors qu'au delà d'une température de réorientation T_{rs} , le dysprosium devient dominant et impose une orientation planaire, en accord avec les autres éléments de terres rares ayant un coefficient de Stevens α_j négatif (Tableau II-1).

III.2.a) Structure cristallographique

Des alliages $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3$ et 4 ont été fondus. Les lingotins de chaque composition ont ensuite subi un recuit thermique à 900°C pendant 10 jours.

i) Solubilité du fer

Le diffractogramme de poudre obtenu pour l'échantillon de DyFe_4B ($x = 4$) a été le seul à ne pas pouvoir s'indexer dans la structure CeCo_4B . Tous les autres échantillons ($\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ pour $x = 1, 1.5, 2, 2.5$ et 3) présentent par contre une phase unique ou très largement majoritaire de type structural CeCo_4B . Dans nos conditions expérimentales (recuit à 900°C pendant 10 jours), la phase $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ n'est donc plus stable au-delà de $x = 3$ Fe/f.u.

Les échantillons de DyCo_3FeB ($x = 1$) et $\text{DyCo}_{1.5}\text{Fe}_{2.5}\text{B}$ ($x = 2.5$) présentent pour leur part une impureté indexable dans la structure des composés $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ c'est-à-dire l'ordre supérieur dans la série $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$. D'après les diffractogrammes obtenus avant et après recuit, la proportion de cette phase a diminué légèrement à l'issue du traitement thermique. Il est cependant probable que cette impureté soit due à un léger écart à la stœchiométrie. Celui-ci peut venir d'une erreur de pesée ou d'une oxydation d'un élément avant ou pendant la fusion. L'échantillon de DyCoFe_3B ($x = 3$) présente quant à lui une impureté n'appartenant pas à la série $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ et pouvant s'indexer dans la structure de la phase DyFe_3 . On peut

noter que cette impureté est plus importante après recuit qu'avant. La phase de DyCoFe_3B avec une teneur en fer de $x = 3$ Fe/f.u. semble donc être à la limite de la stabilité à 900°C .

ii) Cas de la composition DyFe_4B

Le diagramme de diffraction de l'échantillon de DyFe_4B ne permet pas de déterminer avec certitude l'ensemble des phases présentes. La présence d'une phase de type $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ peut cependant être identifiée.

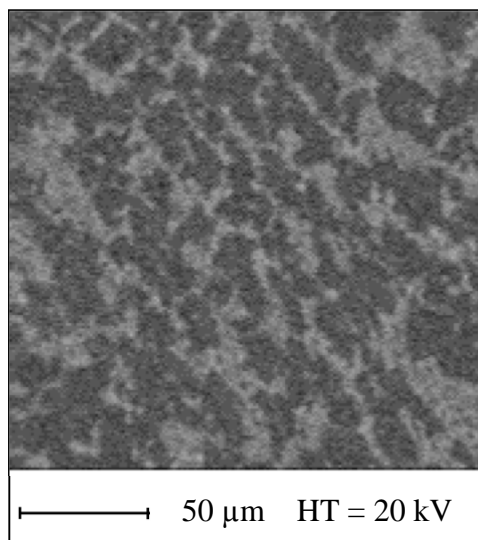


Figure II-29 : Image MEB en électrons rétrodiffusés et en mode composition de la surface de l'échantillon de DyFe_4B

La Figure II-29 est une image en électrons rétrodiffusés en mode composition sur une surface préalablement polie. L'échantillon présente au moins deux phases bien distinctes. Deux zones contrastées sont effectivement visibles sur la Figure II-29. La phase noire est plus légère et la phase claire est plus lourde. Les proportions de fer et de dysprosium ont été mesurées par microanalyse X en utilisant une correction ZAF (Tableau II-15). Le bore n'étant pas détecté, ces proportions ne le prennent pas en compte. Pour chaque phase, plusieurs mesures ont été collectées pour se prémunir des problèmes de profondeur de sondage. Les mesures cohérentes ont été moyennées. Outre ces proportions observées, le Tableau II-15 présente les proportions calculées de fer et de dysprosium (en excluant le bore) de l'alliage DyFe_4B pris dans sa globalité ainsi que de certaines phases à la présence suspectée. La phase noire peut donc correspondre à la phase $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ détectée aux rayons X. Parmi les phases Dy_aFe_b existantes [20] de composition proche des proportions observées, le composé DyFe_3 pourrait être présent dans la zone claire. Certaines réflexions de Bragg correspondent en effet au diagramme de diffraction de ce composé. Signalons que les proportions observées pour la

phase lourde correspondent à la stœchiométrie R_2M_7 mais que ces phases n'ont été observées que pour $\text{M} \equiv \text{Co}$ et pas dans le cas du fer [20].

	DyFe ₄ B	Phase légère		Phase lourde	
		Mesure	Dy ₂ Fe ₁₄ B	Mesure	DyFe ₃
Dy	20	11(2)	12.5	23(1)	25
Fe	80	89(2)	87.5	77(1)	75

Tableau II-15 : Proportions de fer et de dysprosium observées dans les différentes phases de l'alliage de DyFe₄B ainsi que les proportions théoriques de différents composés.

Ces deux composés Dy₂Fe₁₄B et DyFe₃ ne suffisent pas à expliquer la totalité du diagramme de diffraction mesuré. Par ailleurs, étant donné la quantité de bore, au moins une phase riche en bore doit être présente dans la zone claire.

iii) Effets structuraux de la substitution

Le Tableau II-16 et la Figure II-30 présentent les paramètres de maille des composés DyCo_{4-x}Fe_xB considérés ainsi que le volume de la maille hexagonale et le rapport c/a . Les valeurs correspondant au composé DyCo₄B sont issues des études menées par C. Chacon [19, 24]. Les évolutions observées pour cette série sont similaires à celles de la série GdCo_{4-x}Fe_xB et se poursuivent cette fois jusqu'à $x = 3$ Fe/f.u. Aux incertitudes près, le volume de la maille élémentaire présente, ici aussi, une évolution linéaire. La dérivée du volume en fonction de la teneur en fer dV/dx vaut $1.44(8) \text{ \AA}^3/(\text{Fe/f.u.})$.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	5.020(4)	6.885(7)	150.3(4)
1	5.062(3)	6.859(5)	152.2(3)
1.5	5.062(2)	6.887(2)	152.9(2)
2	5.064(2)	6.913(3)	153.5(2)
2.5	5.0651(8)	6.939(2)	154.17(8)
3	5.0670(8)	6.969(2)	154.96(8)

Tableau II-16 : Paramètres de maille des composés DyCo_{4-x}Fe_xB.

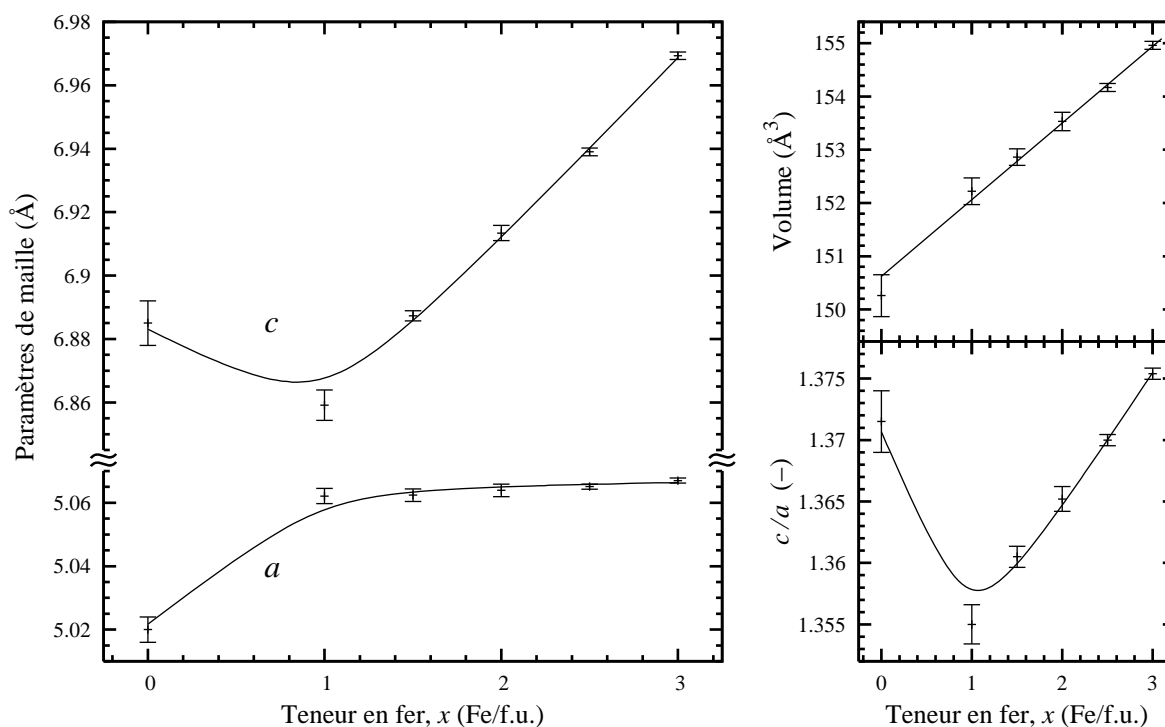


Figure II-30 : Évolution des paramètres de maille, du volume de la maille et du rapport c/a des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ à température ambiante en fonction de la teneur en fer, x .

III.2.b) Effets sur les propriétés magnétiques

i) Aimantation et température d'ordre

Des mesures thermomagnétiques en utilisant une balance de type Faraday (Figure II-31) ainsi que des isothermes d'aimantation (Figure II-33) et des mesures d'aimantation à bas champ en fonction de la température (Figure II-32) ont été réalisées. Le Tableau II-17 liste les aimantations spontanées à 4.2 K, les températures de Curie, les températures de compensation et les rapports entre ces deux températures (les données de DyCo_4B sont issues de la référence [31]). Les évolutions de ces propriétés sont comparables à celles de la série $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

x	M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)	T_C (K)	T_{comp} (K)	T_{comp}/T_C
0	6.2	427	350(10)	0.82(3)
1	5.2(1)	666(5)	320(5)	0.480(9)
1.5	4.3(1)	687(5)	305(5)	0.444(8)
2	3.3(1)	695(5)	300(5)	0.432(8)
2.5	3.2(1)	700(5)	295(5)	0.421(8)
3	3.0(1)	710(10)	270(5)	0.380(9)

Tableau II-17 : Propriétés magnétiques des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

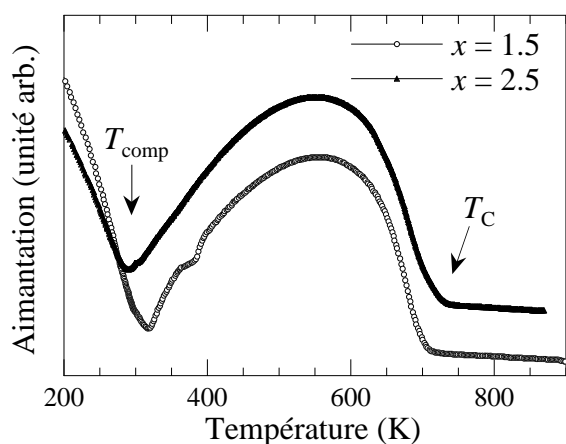


Figure II-31 : Mesures thermomagnétiques à partir d'une balance de Faraday des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1.5$ et 2.5 .

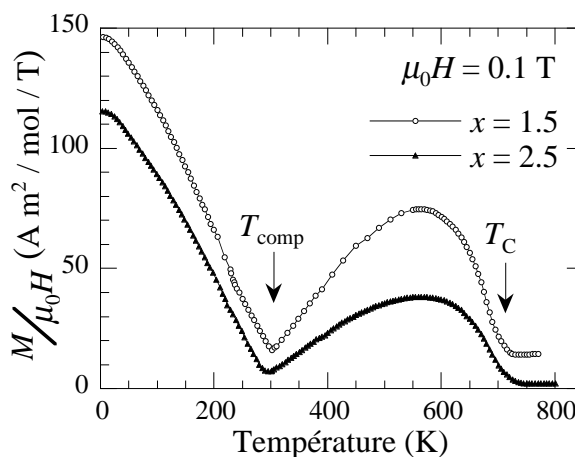


Figure II-32 : Mesures d'aimantation à bas champ des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1.5$ et 2.5 .

Les deux sous-réseaux de dysprosium et de métaux de transition $3d$ sont en interaction antiferromagnétique et une température de compensation existe. La température de Curie augmente fortement de 427 à 710 K alors que le rapport T_{comp}/T_C diminue de 0.8 à 0.4. Ces deux évolutions sont principalement réalisées entre $x = 0$ et $x = 1$.

L'aimantation spontanée diminue quant à elle de 6.2 à $3 \mu_B/\text{f.u.}$ entre $x = 0$ et $x = 2$ et reste stable ensuite. Une diminution de l'aimantation totale à 4.2 K est cohérente avec une augmentation de la contribution du sous-réseau de métaux $3d$ car celui-ci est la contribution minoritaire à basse température.

La Figure II-33(b) illustre la diminution de la température de compensation en fonction de la teneur en fer : à température ambiante les courbes d'aimantation diminuent en amplitude jusqu'à $x = 2$ et réaugmentent ensuite. Dans la série $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, il est donc

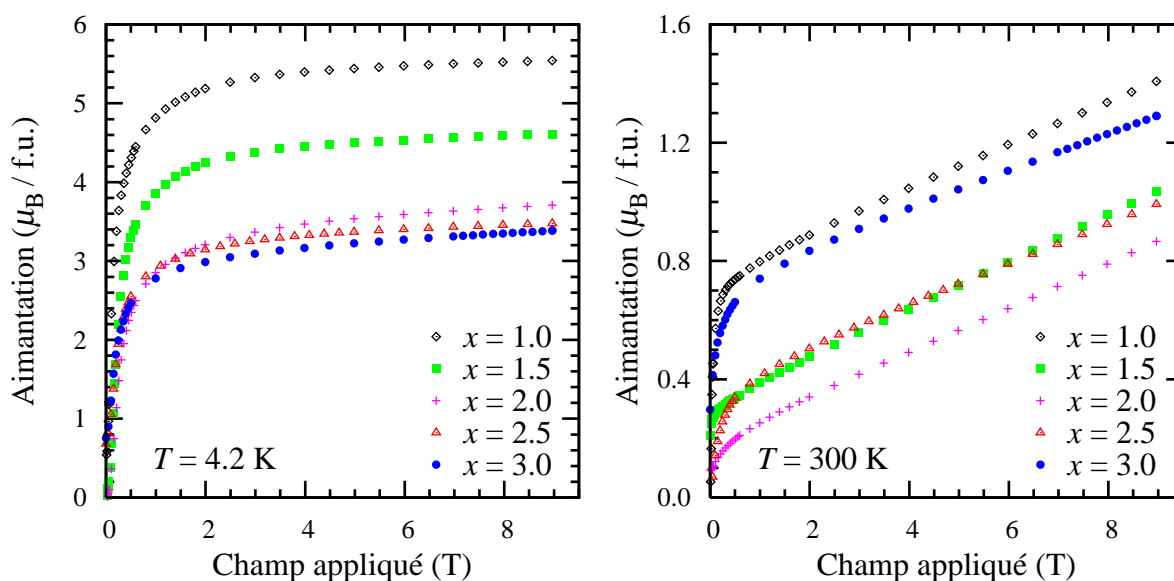


Figure II-33 : Mesures d'aimantation isotherme à 4.2 et 300 K des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1$ à 3 .

possible de faire varier la température de compensation dans un domaine d'environ 120 K incluant la température ambiante.

ii) Direction de facile aimantation

La Figure II-34 montre deux diffractogrammes du composé DyCo_3FeB : l'un en transmission sur poudre non-orientée et l'autre en réflexion sur une poudre préalablement orientée sous champ selon la direction du vecteur de diffusion. Sur la figure, sont indiquées les positions de toutes les réflexions de type $(h k 0)$ du groupe d'espace $P6/mmm$ comprises entre $2\theta = 15$ et 85° pour cette longueur d'onde. Les seules raies conservant une intensité notable après orientation sont donc des raies $(h k 0)$. L'axe \vec{c} est donc l'axe de difficile aimantation et l'anisotropie magnétocristalline du composé DyCo_3FeB est planaire à température ambiante. Le même résultat a été obtenu pour le composé DyCoFe_3B . Les autres composés, ayant une température de compensation proche de la température ambiante, n'ont pu être orientés.

Des mesures de susceptibilité alternative ont été réalisées et aucune anomalie attribuable à une réorientation de spin n'a été mise en lumière entre 4.2 et 300 K sur aucun des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ étudiés ($1 \leq x \leq 3$). Par ailleurs, les mesures d'aimantation en champ faible (et constant) en fonction de la température n'ont montré aucune anomalie de ce type entre 300 K et les températures de Curie. Il est donc fort probable que les composés n'ayant pu être orientés ($1.5 \leq x \leq 3$) possèdent également une anisotropie magnétocristalline planaire à toute température.

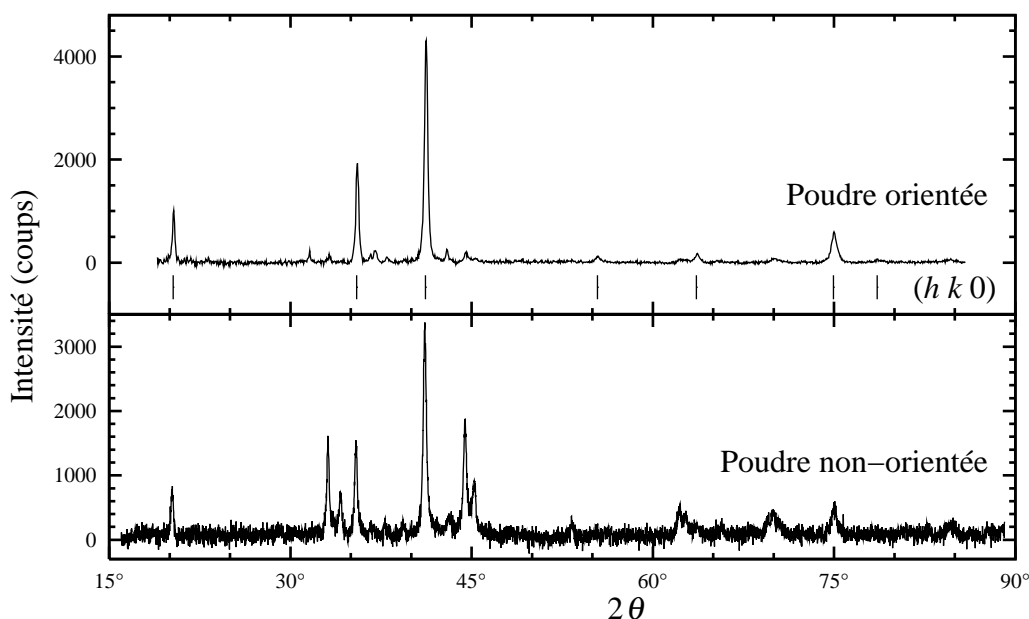


Figure II-34 : Diagrammes de diffraction X sur un échantillon de poudre libre et un échantillon de poudre orientée sous champ magnétique du composé DyCo_3FeB . La position des raies $(h k 0)$ est indiquée.

Alors que le composé DyCo_4B présente, selon Drzazga [64], une réorientation de spin à une température proche de sa température de compensation, les composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x \geq 1$ semblent donc conserver l'anisotropie planaire sur tout le domaine ferrimagnétique.

III.2.c) Spectroscopie Mössbauer

i) Démarche expérimentale

Les divers paramètres hyperfins issus de la spectroscopie du ^{57}Fe dans les échantillons de $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1, 1.5$ et 2 ont été déterminés par affinements des spectres mesurés à 85 et 295 K. La poudre de taille de grains inférieure à $35 \mu\text{m}$ a été préparée sous forme de pastille de 25 mg/cm^2 . Étant données les valeurs d'absorption connues, cette masse surfacique doit théoriquement optimiser le rapport signal sur bruit. Les différentes mesures sont représentées sur la Figure II-35. La très faible absorption d'environ $0.25, 0.5$ et 1.0% est étonnante et doit prendre son origine dans l'absorption non-résonante élevée du dysprosium. Celle-ci limite l'épaisseur idéale de la pastille-échantillon. Le temps de comptage de chacun de ces spectres fut donc extrêmement long : de l'ordre de la semaine. Les diagrammes correspondant au composé DyCo_3FeB présentent une phase d'impureté dont les paramètres hyperfins sont proches de ceux du $\alpha\text{-Fe}$. La contribution au spectre total de cette phase est d'environ $16(7) \%$. Cette phase d'impureté pourrait être un alliage FeCo . La diffraction des rayons X sur cet échantillon avait plutôt mis à jour une impureté de type $\text{Dy}_3\text{M}_{11}\text{B}_4$ (partie III.2.a) de ce Chapitre) mais ne peut exclure l'existence d'une impureté de type FeCo .

Dans notre cas, la présence simultanée d'un champ hyperfin faible et d'une large interaction quadrupolaire rend impossible de considérer cette dernière interaction comme une petite perturbation de l'hamiltonien Zeeman magnétique. Nos spectres mesurés ne sont donc pas de simples sommes de sextets symétriques (se référer à la présentation de la spectroscopie Mössbauer au Chapitre I) et les méthodes courantes d'affinement de spectre Mössbauer ne sauraient apporter de résultats corrects dans notre cas.

Nous avons donc utilisé un logiciel d'affinement développé à l'université de Liège ne réalisant pas cette approximation et ayant déjà été utilisé pour étudier certains composés $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [51, 69]. Signalons qu'une méthode équivalente a été utilisée par Y. Gros et coll. pour quelques composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [66].

Une comparaison des spectres de la Figure II-35 avec ceux des composés $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [51, 69] montre que les moments magnétiques des atomes de fer et le champ hyperfin sont orientés dans le plan, confirmant ainsi la direction de facile aimantation dans le plan que nous avons déterminée. Le fer étant présent sur deux sites différents de la structure,

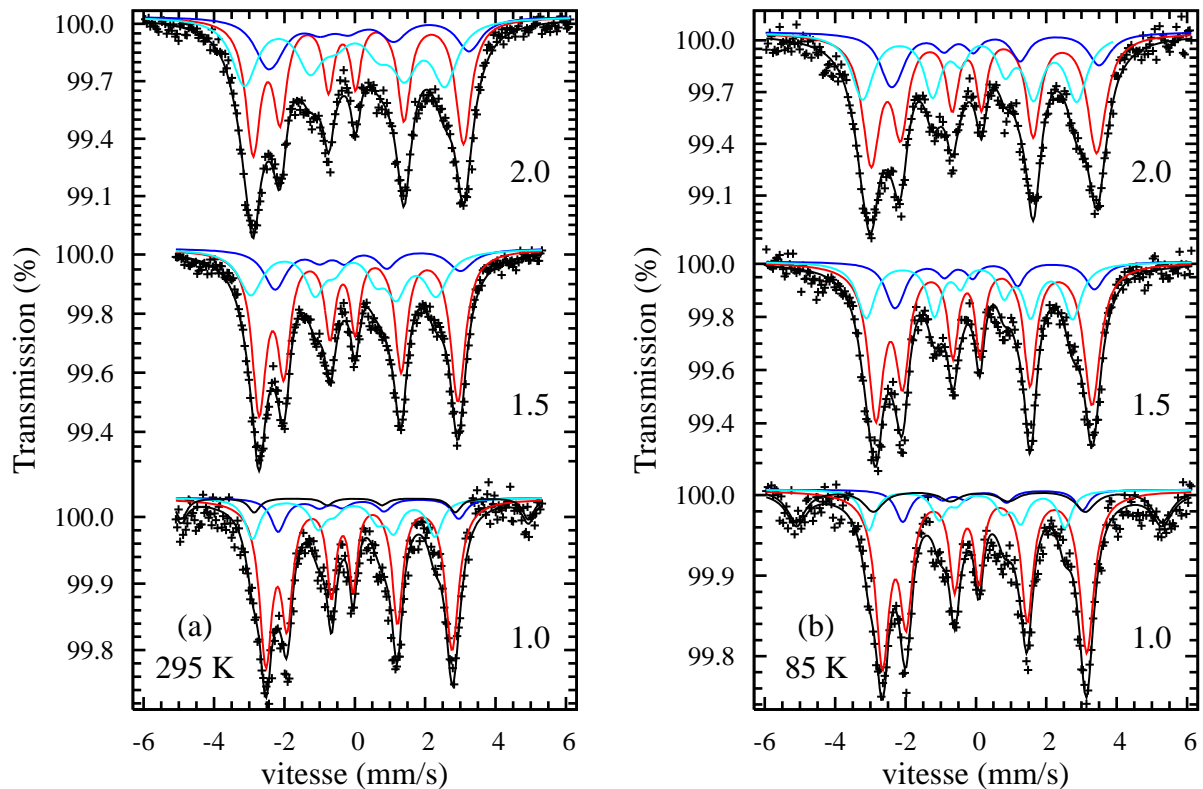


Figure II-35 : Spectres Mössbauer des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1, 1.5$ et 2 à 295 K , (a), et 85 K , (b).

chaque spectre comporte au moins deux composantes. L'orientation planaire du champ hyperfin impose de diviser la contribution des sites $6i$ en deux composantes d'aires relatives 1:2 comme cela sera expliqué ci-dessous.

Les paramètres d'asymétrie η des contributions des sites $2c$ et $6i$ ont été contraints aux valeurs 0 et 1 respectivement en accord avec la symétrie ponctuelle des sites [66]. Des tentatives d'ajustement du paramètre η du site $6i$ n'ont induit aucun écart significatif d'avec la valeur 1. Les angles d'Euler, θ et φ , du champ hyperfin dans le repère formé par les axes principaux du gradient de champ électrique dépendent de l'orientation des moments magnétiques des atomes de fer. Dans cette structure, le gradient de champ électrique V_{zz} du site $2c$ est orienté selon $[001]$ alors que celui du site $6i$ est orienté selon une direction de type $\langle 100 \rangle$. En orientation basale, les angles θ et φ de la contribution des sites $2c$ sont donc 90° et 0 respectivement. La contribution des sites $6i$ doit quant à elle être divisée en deux composantes $6i_1$ et $6i_2$ d'angles θ valant 0 et 120° respectivement. L'angle φ de ces deux composantes est 90° . La largeur de raie, le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire ont été contraints à être les mêmes entre ces deux composantes $6i_1$ et $6i_2$.

Outre les paramètres hyperfins et la largeur de raie Γ , un coefficient sans unité nommé "largeur incrémentielle" $\Delta\Gamma$ a également été ajusté. Ainsi la largeur de raie évolue en fonction de l'énergie :

$$\Gamma(\nu) = \Gamma + (\nu - \delta) \cdot \Delta\Gamma \quad (2.6)$$

où ν est la vitesse de la source et δ le déplacement isomérique de chaque composante du spectre. Cette description permet de prendre en compte la distribution aléatoire d'atomes de fer. Chaque site de fer peut en effet avoir plusieurs environnements chimiques dans lesquels diffèrent les proportions de fer et de cobalt. Dans l'idéal, chaque composante devrait donc être subdivisée en plusieurs sous-composantes, correspondant chacune à une configuration environnementale donnée, leur poids respectif se déduisant alors d'un schéma probabiliste binomial à partir des occupations en fer de chaque site cristallographique. Cependant, si ces différences de nombre de voisins fer et cobalt ont principalement pour conséquence de modifier le champ magnétique hyperfin et si ces modifications sont faibles, la somme de ces sous-composantes donne lieu à un spectre dont la largeur des raies augmente aux extrémités de spectre. La formule (2.6) permet donc d'approcher cet effet.

Enfin, un paramètre de texture, y , a été introduit comme facteur multiplicatif des coefficients de Clebsch-Gordan des transitions $\Delta m = 0$. Dans le cas d'un sextet, les proportions de chaque raie deviennent alors 3:y:1:1:y:3 où y peut varier de 0 à 4. Une absence de texture correspond à $y = 2$ alors que $y = 0$ et 4 correspondent à un champ hyperfin respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction des rayons γ .

ii) Résultats des affinements

La Figure II-35 permet de comparer l'observation et l'affinement. Les points correspondent à la mesure, les composantes $2c$, $6i_1$ et $6i_2$ sont représentées par un trait rouge, bleu et bleu clair respectivement et l'impureté de l'échantillon DyCo₃FeB ainsi que la somme de toutes ces composantes sont représentées par des traits noirs. Le Tableau II-18 rassemble les paramètres déterminés par l'affinement. Les incertitudes sur ces paramètres sont certainement de l'ordre du double des erreurs statistiques issues de l'affinement et renseignées dans le tableau. Dans la Figure II-36, sont représentées les évolutions en fonction de la teneur en fer (a) du champ hyperfin $\mu_0 H_{\text{hf}}$, (b) de l'éclatement quadrupolaire $e^2 Qq/2$, (c) du déplacement isomérique δ et (d) de l'aire relative de chaque sous-spectre. La relation entre cette aire relative et l'occupation en fer de chaque site est donnée par les expressions :

$$\begin{aligned} \tau_{2c} &= x \cdot A_{2c} \\ \tau_{6i} &= x \cdot A_{6i_1} = \frac{x}{2} \cdot A_{6i_2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

où τ_s est le taux d'occupation en fer, compris entre 0 et 1, du site cristallographique s , x est la teneur en fer exprimée en atomes par formule unité et A_c est l'aire relative comprise entre 0 et 1 de la contribution c . Sur le graphique (d), les résultats sont comparés aux taux d'occupation déterminés dans les composés $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ par diffraction des neutrons [28, 70] (en noir). Les couleurs utilisées dans cette figure correspondent à celles de la Figure II-35. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux mesures à 295 et 85 K.

Le paramètre de texture, y , a été ajusté mais ne s'est jamais écarté significativement de 2. Aucune texture magnétique n'a donc été prise en compte et ce paramètre y a été contraint à la valeur 2.

Les champs hyperfins (Figure II-36.a) augmentent avec la teneur en fer en accord avec l'augmentation de l'aimantation précédemment observée. Ces champs sont relativement faibles comme cela a déjà été remarqué dans les composés $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [51, 69]. Les valeurs correspondant au site $2c$ sont supérieures à celles correspondant aux deux composantes du site $6i$. Cela est également le cas dans les composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}$,

x	T (K)	Site	δ (mm/s)	$e^2Qq/2$ (mm/s)	μ_0H_{hf} (T)	η	θ (°)	φ (°)	Aire (%)	Γ (mm/s)	$\Delta\Gamma$	y
1.0	295	$2c$	-0.118(5)	-1.03(2)	15.86(5)	0	90	0	69(6)	0.28(2)	0.06(1)	2
		$6i_1$	-0.14(3)	1.14(6)	15.5(3)	1	0	90	10(2)	0.50(7)	0	
		$6i_2$	-0.14(3)	1.14(6)	14.2(2)	1	120	90	21(3)	0.50(7)	0	
	85	$2c$	-0.007(6)	-1.10(3)	17.44(5)	0	90	0	74(5)	0.32(4)	0.06(1)	2
		$6i_1$	-0.07(3)	1.21(7)	15.2(5)	1	0	90	9(1)	0.46(7)	0	
		$6i_2$	-0.07(3)	1.21(7)	15.3(3)	1	120	90	17(2)	0.46(7)	0	
1.5	295	$2c$	-0.120(2)	-0.964(9)	17.07(2)	0	90	0	58(2)	0.34(1)	0.056(5)	2
		$6i_1$	-0.15(1)	1.04(2)	16.2(2)	1	0	90	14.0(5)	0.53(5)	0.10(3)	
		$6i_2$	-0.15(1)	1.04(2)	14.81(8)	1	120	90	28(1)	0.53(5)	0.10(3)	
	85	$2c$	-0.021(4)	-1.07(2)	18.55(4)	0	90	0	60(3)	0.31(2)	0.078(7)	2
		$6i_1$	0.00(1)	1.03(3)	17.6(2)	1	0	90	13.2(8)	0.39(6)	0.07(3)	
		$6i_2$	0.00(1)	1.03(3)	16.83(8)	1	120	90	26(2)	0.39(6)	0.07(3)	
2.0	295	$2c$	-0.129(2)	-0.976(9)	18.11(2)	0	90	0	43.8(6)	0.339(5)	0.061(2)	2
		$6i_1$	-0.108(7)	0.97(2)	17.69(8)	1	0	90	18.7(2)	0.85(2)	0.00(1)	
		$6i_2$	-0.108(7)	0.97(2)	16.38(5)	1	120	90	37.5(4)	0.85(2)	0.00(1)	
	85	$2c$	-0.014(5)	-1.02(2)	19.45(5)	0	90	0	50(3)	0.35(2)	0.083(9)	2
		$6i_1$	0.01(1)	1.04(3)	18.3(2)	1	0	90	16.6(9)	0.48(6)	0.08(3)	
		$6i_2$	0.01(1)	1.04(3)	17.55(9)	1	120	90	33(2)	0.48(6)	0.08(3)	

Tableau II-18 : Paramètres hyperfins et instrumentaux obtenus par affinement des spectres d'absorption Mössbauer des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. Le déplacement isomérique, δ , est relatif à une poudre de $\alpha\text{-Fe}$ à température ambiante.

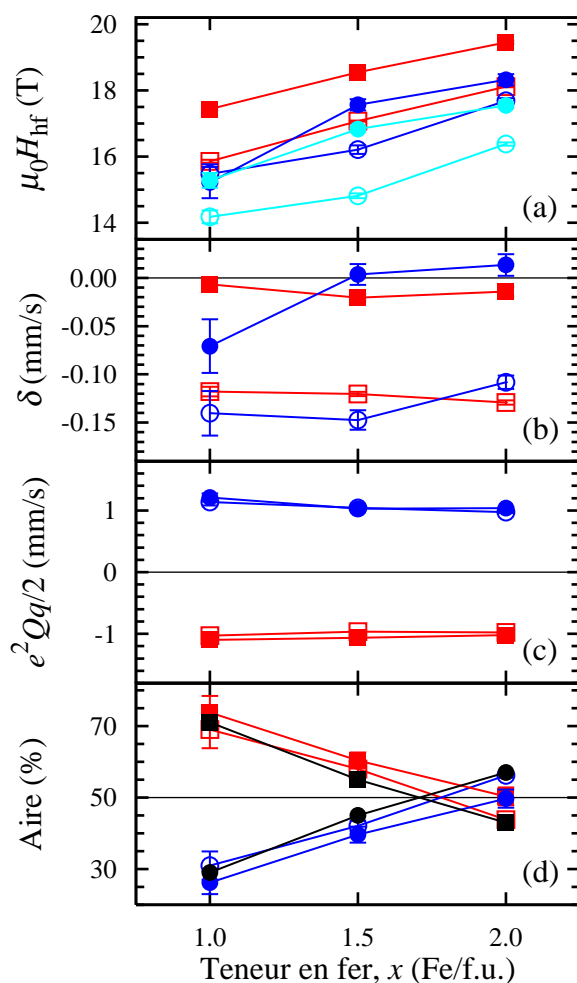


Figure II-36 : Évolution en fonction de la teneur en fer des paramètres hyperfins et de l'aire relative des contributions 2c (en rouge) et 6i (en bleu) des spectres Mössbauer des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ mesurés à 295 K (symboles vides) et 85 K (symboles pleins).

Nd, Sm et Gd [51, 66, 69] et est en accord avec le plus fort moment magnétique des sites 2c par rapport aux sites 6i.

Le déplacement isomérique (Figure II-36.b) du site 6i augmente légèrement en fonction de la teneur en fer alors que celui du site 2c n'évolue pas significativement entre $x = 1$ et 2. Cela est en accord avec les évolutions de taille des sites. En effet, il est probable que la série $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ subisse le même schéma de substitution préférentielle que celui observé dans la série $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [28, 70]. Les tailles des sites 2c et 6i devraient donc augmenter respectivement avant et après $x = 1$.

Les éclatements quadrupolaires (Figure II-36.c) sont indépendants de la température et de la teneur en fer. L'éclatement quadrupolaire tant du site 2c que du site 6i ne semble donc sensible ni à l'expansion du réseau ni à la nature chimique des voisins (fer ou cobalt).

Les aires relatives des différentes contributions au spectre (Figure II-36.c) ont été initialement contraintes aux occupations en fer déterminées pour les composés $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ par diffraction des neutrons [28, 70]. Les valeurs finalement obtenues pour les $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ restent proches de ces valeurs initiales. Par ailleurs, les ajustements réalisés à partir de proportions différentes ont donné de moins bons résultats tout en montrant une tendance vers les valeurs correspondant aux composés $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. Sur la Figure II-36.d, les courbes bleues correspondent à la somme des contributions 6i₁ et 6i₂. Étant donné les multiplicités des sites considérés, une absence de préférence correspondrait à des aires relatives indépendantes de la teneur en fer et égales à 25 et 75 % pour les sites 2c et 6i respectivement. Les valeurs obtenues correspondent donc à une forte préférence du fer pour le site 2c. Il est peu probable que la différence observée entre les deux températures soit véritablement significative.

Il est peu probable également que la dispersion de nature chimique des voisins métaux de transition $3d$ induisant la largeur incrémentielle $\Delta\Gamma$ évolue en température. L'écart observé pour le site $6i$ du composé $x = 2$ peut cependant s'expliquer par une évolution concomitante de la largeur Γ . En effet, à 295 K la valeur de Γ est bien trop élevée pour avoir une signification physique et doit compenser un $\Delta\Gamma$ trop faible. Une largeur Γ trop élevée peut également être observée pour les sites $6i$ des deux autres composés à 295 K. Cela montre les limites du modèle de largeur incrémentielle. Néanmoins, les effets de cette dispersion binomiale semblent peu évoluer en fonction de la teneur en fer pour le site $2c$ alors qu'elles semblent augmenter pour le site $6i$. Le ^{57}Fe du site $2c$ pourrait donc n'être sensible à la nature chimique que de ses voisins $2c$ et non de ses voisins $6i$ car, selon le schéma de substitution préférentielle, les proportions de Fe et de Co sur le site $2c$ évoluent peu entre $x = 1$ et 2 au contraire de ceux correspondant au site $6i$. Concomitamment et pour les mêmes raisons, le site $6i$ pourrait n'être sensible à la nature chimique que de ses voisins $6i$ et non de ses voisins $2c$.

III.3. Les composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$

Le terbium, contrairement au gadolinium et au dysprosium, absorbe suffisamment peu les neutrons thermiques (Tableau I-1) pour que des mesures de diffraction neutronique puissent être réalisées. Les conclusions de ces mesures seront donc discutées en regard des résultats structuraux et magnétiques obtenus sur les phases $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ étudiées dans le cadre de ce travail. Le TbCo_4B est ferrimagnétique [31] comme les autres composés RCo_4B où R est un élément de terres rares lourd. Les sous-réseaux de terbium et de cobalt sont antiparallèles et une compensation est observée. Par ailleurs, alors que les rayons métalliques du terbium et du dysprosium sont proches, de même que leur coefficients $\alpha_j \langle r^2 \rangle \langle O_2^0 \rangle$ (Tableau II-1), le composé TbCo_4B ne présente pas de réorientation de spin comme le composé DyCo_4B : la contribution planaire du sous-réseau de terbium domine l'anisotropie magnétocristalline à toute température inférieure à T_C [19, 29]. Caspi et coll. ont cependant proposé l'existence d'un cône de facile aimantation mais leur échantillon était multiphasé et l'angle au sommet proposé s'écarte peu de 90° [71].

III.3.a) Structure cristallographique

Des alliages de composition $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1$ et 2 ont été fondus et recuits à 900°C pendant 10 jours. À l'issue de ce traitement thermique, des diagrammes de diffraction des rayons X ont montré la présence largement majoritaire d'une phase de structure CeCo_4B . L'échantillon de TbCo_3FeB présente une faible proportion d'une phase d'impureté correspondant au $\text{Tb}_3\text{M}_{11}\text{B}_4$ (l'ordre supérieur, $n = 2$, dans la série $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$).

L'échantillon de $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ quant à lui présente une impureté indexable dans la structure du composé TbFe_3 . Signalons que la proportion de celle-ci a augmenté à l'issue du recuit. La solubilité du fer dans la solution solide $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ est donc peut-être légèrement inférieure à celle de $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	5.038(4)	6.890(8)	151.4(4)
1	5.073(5)	6.857(8)	152.8(5)
2	5.083(2)	6.921(2)	154.9(2)

Tableau II-19 : Paramètres de maille des composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 0, 1$ et 2

Le Tableau II-19 indique les paramètres de maille du composé TbCo_4B déterminés par C. Chacon [29] ainsi que les paramètres des composés TbCo_3FeB et $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ déterminés lors de notre étude. La Figure II-37 présente leur évolution en fonction de la teneur en fer. Des évolutions similaires aux cas du $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et du $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ sont donc observées. Le volume de la maille élémentaire hexagonale augmente linéairement de $1.8(2) \text{ \AA}^3/(\text{Fe}/\text{f.u.})$ tandis que l'évolution des paramètres de maille a et c est cohérente avec le schéma de substitution préférentielle observé dans les séries $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et prévu pour toutes les solutions solides $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où R est un élément de terres rares.

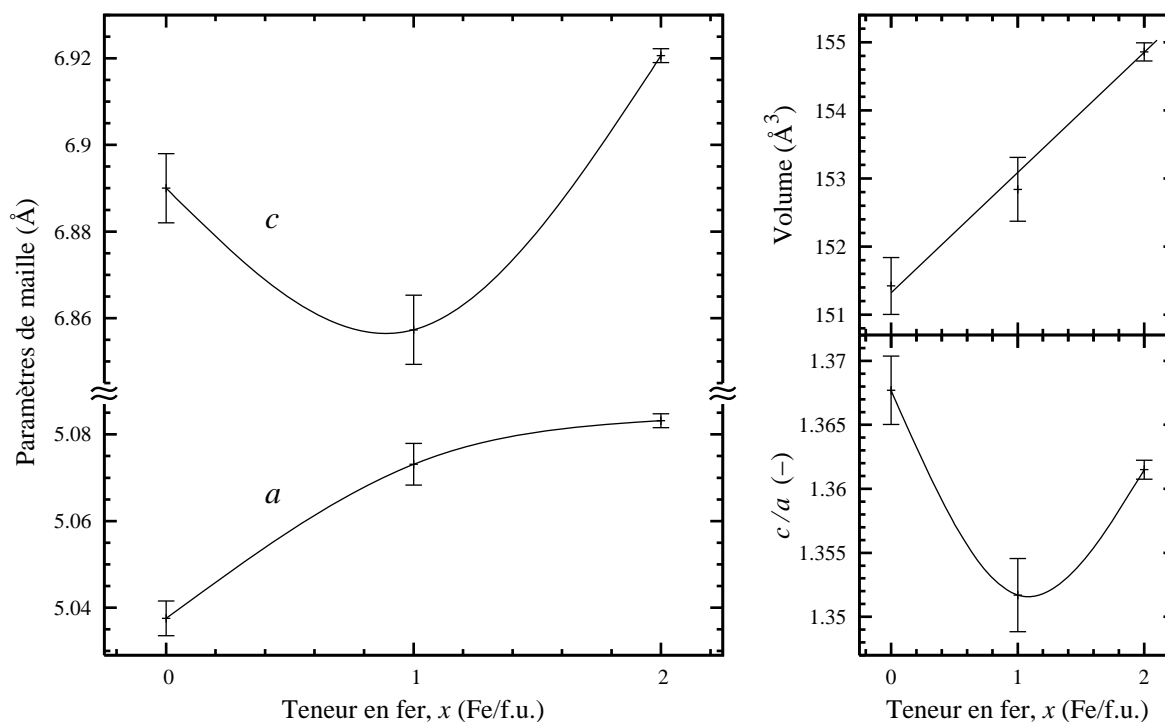


Figure II-37 : Évolution des paramètres de maille, du volume de la maille et du rapport c/a des composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ en fonction de la teneur en fer.

III.3.b) Diffraction des neutrons

i) Basse température

Les mesures à 2 K ont été réalisées sur l'instrument D1B avec la longueur d'onde de 2.52 Å. La Figure II-38 présente les diagrammes mesurés ainsi que leurs affinements. Le Tableau II-20, présente les résultats de nos ajustements ainsi que celui réalisé par C. Chacon pour le composé TbCo₄B [19].

L'impureté de l'échantillon de TbCo₃FeB est bien visible aux neutrons. Cela correspond à une phase de type Tb₃Co₁₁B₄. Elle a donc été prise en compte dans les affinements. Par contre, aucune impureté n'est présente dans le diffractogramme de la phase TbCo₂Fe₂B. Ces mesures ont confirmé le caractère ferrimagnétique de ces phases ainsi que l'orientation dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) de la direction de facile aimantation.

Les affinements démontrent la préférence du fer pour le site 2*c*. Pour $x = 1$, 72(3) % des atomes du site 2*c* sont des atomes de fer alors que 12(2) % seulement des sites 6*i* sont occupés par du fer. Pour $x = 2$ ces taux d'occupation sont respectivement 78(3) et 46(2) %.

Composé		TbCo ₄ B	TbCo ₃ FeB	TbCo ₂ Fe ₂ B
Instrument		D2B	D1B	D1B
<i>a</i> (Å)		5.035(1)	5.072(1)	5.080(1)
<i>c</i> (Å)		6.855(2)	6.841(1)	6.904(1)
z_{6i}/c		0.286(1)	0.261(7)	0.266(3)
% Fe	2 <i>c</i>	-	72(6)	78(6)
	6 <i>i</i>	-	12(4)	46(4)
μ_{Tb}	1 <i>a</i>	8.0(7)	8.4(2)	7.8(2)
	1 <i>b</i>	7.7(7)	8.7(3)	8.0(3)
μ_{M}	2 <i>c</i>	1.6(2)	1.8(1)	1.7(1)
	6 <i>i</i>	0.7(2)	0.8(1)	1.1(1)
χ^2		8.8	9.7	10.1
R_{Bragg} (%)		8.4	4.7	7.34
R_{mag} (%)		20.5	8.2	6.6
R_{wp} (%)		4.7	11.6	14.2
R_{p} (%)		2.5	15.5	18.1
R_{exp} (%)		3.3	3.7	4.5

Tableau II-20 : Paramètres structuraux des phases TbCo_{4-x}Fe_xB issus des affinements de diffraction neutronique à 2 K.

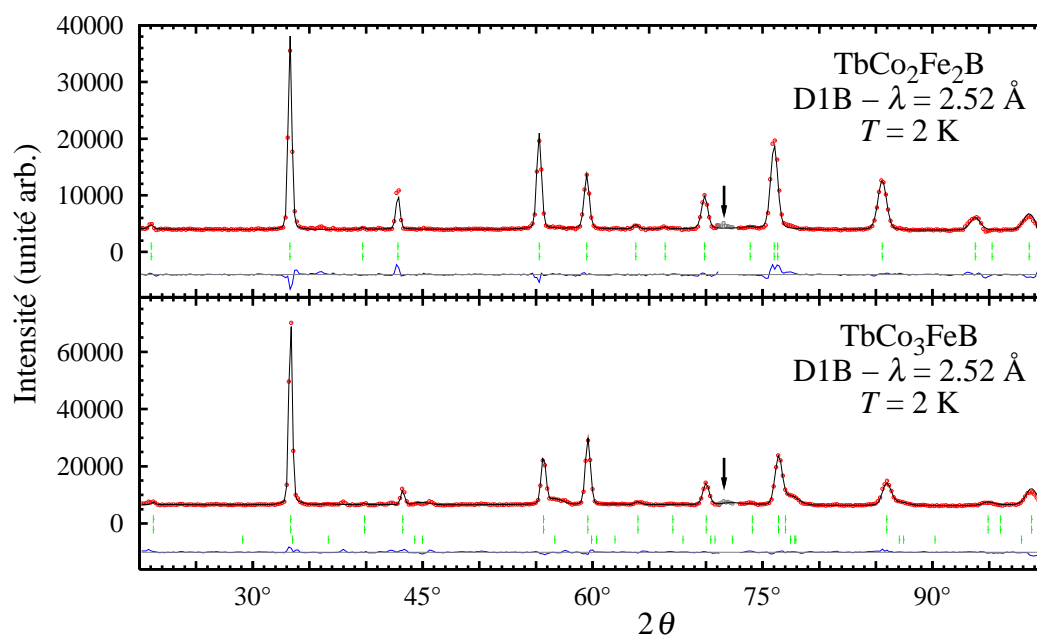


Figure II-38 : Diagramme de diffraction neutronique à 2 K pour les composés TbCo_3FeB et $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$. Sur le diagramme du haut, les deux séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaires et magnétiques. Sur le diagramme du bas, la troisième série représente les positions des pics de diffraction de l'impureté. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme. Les flèches indiquent un pic dû au cryostat.

Ces taux d'occupation sont cohérents avec les stœchiométries théoriques : pour TbCo_3FeB et $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ ($x_{\text{théo}} = 1$ et 2 Fe/f.u. respectivement) les teneurs en fer obtenues par l'ajustement sont respectivement $x_{\text{fit}} = 1.1(2)$ et $2.2(2)$ Fe/f.u. La coordonnée z du site $6i$ semble diminuer en fonction de la teneur en fer. Cela correspond à une augmentation de la distance entre les plans " Co_3 " et " RB_2 ". Les paramètres de maille ajustés subissent le même type d'évolution qu'observé à température ambiante par diffraction X.

Le moment du terbium conserve une valeur proche de $8 \mu_{\text{B}}$ ce qui correspond à ce qui est observé dans d'autres composés intermétalliques R-M [11]. Ces affinements confirment également la différence d'amplitude entre les moments magnétiques des sites $2c$ et $6i$. Les moments magnétiques du site $2c$ évoluent peu en fonction de la teneur en fer alors que ceux du site $6i$ augmentent légèrement. Le fer, sur ce site, pourrait donc porter un moment magnétique légèrement plus important que le cobalt. Cette augmentation peut également être mise en lien avec l'augmentation des distances entre le site $6i$ et le site du bore (sites $2d$) due aux évolutions combinées des paramètres de maille et de la coordonnée z du site $6i$. D'après les valeurs du Tableau II-20, à 2 K cette distance interatomique vaut $2.065(5)$, $2.19(4)$ et $2.18(2)$ Å pour $x = 0, 1$ et 2 Fe/f.u. respectivement. L'hybridation entre le cobalt en $6i$ et le bore doit donc diminuer.

ii) Température ambiante

Des mesures à température ambiante ont été collectées sur l'instrument D1B avec un rayonnement incident de longueur d'onde de 1.287 Å. La Figure II-39 présente les diffractogrammes correspondants et le Tableau II-21 indique les paramètres obtenus. Les paramètres de maille utilisés sont ceux déterminés par diffraction X. L'impureté dans l'échantillon de TbCo₃FeB est toujours observée. Pour le TbCo₂Fe₂B, l'obtention d'un affinement correct a nécessité le rajout d'une phase d'impureté alors que cela n'a pas été nécessaire pour le diagramme à 2 K. Sur le diagramme de TbCo₃FeB l'impureté entraîne l'élargissement de certaines raies et l'existence d'épaulements alors que sur le diagramme de TbCo₂Fe₂B, les pics des deux phases sont fortement superposés. Il s'agit d'une phase de type Tb₃M₁₁B₄ c'est-à-dire l'ordre supérieur $n = 2$ dans la série Tb _{$n+1$} Co _{$3n+5$} B _{$2n$} . Rappelons la proximité structurale entre toutes ces phases. La présence de cette surstructure en très faible quantité n'est donc pas surprenante.

Les raies de l'impureté sont partiellement superposées à celles de la phase principale ce qui rend l'affinement plus difficile, certains paramètres étant en partie corrélés. Les taux d'occupation en fer des sites 2c et 6i ont été contraints de telle sorte que la teneur totale en fer corresponde à la stoechiométrie ($x = 1$ et 2 Fe/f.u.). Les valeurs des moments du terbium ont pu être déterminées dans le cas du composé TbCo₃FeB mais ont été contraintes à la même

Composé		TbCo ₃ FeB	TbCo ₂ Fe ₂ B
	z_{6i}/c	0.288(3)	0.289(1)
% Fe	2c	94 } ± 3	100 } ± 3
	6i		
μ_{Tb}	1a	6.4(3)	6.4
	1b	6.2(3)	6.2
μ_M	2c	1.7(2)	1.4(2)
	6i	0.72(8)	0.83(8)
	χ^2	11.1	26.1
	R_{Bragg} (%)	4.44	8.86
	R_{mag} (%)	5.58	8.19
	R_{wp} (%)	12.3	14.3
	R_p (%)	16.1	18.1
	R_{exp} (%)	3.7	2.8

Tableau II-21 : Paramètres ajustés et facteurs de confiance des affinements des diffractogrammes neutroniques à température ambiante sur D1B ($\lambda = 1.287$ Å) des composés TbCo_{4-x}Fe_xB.

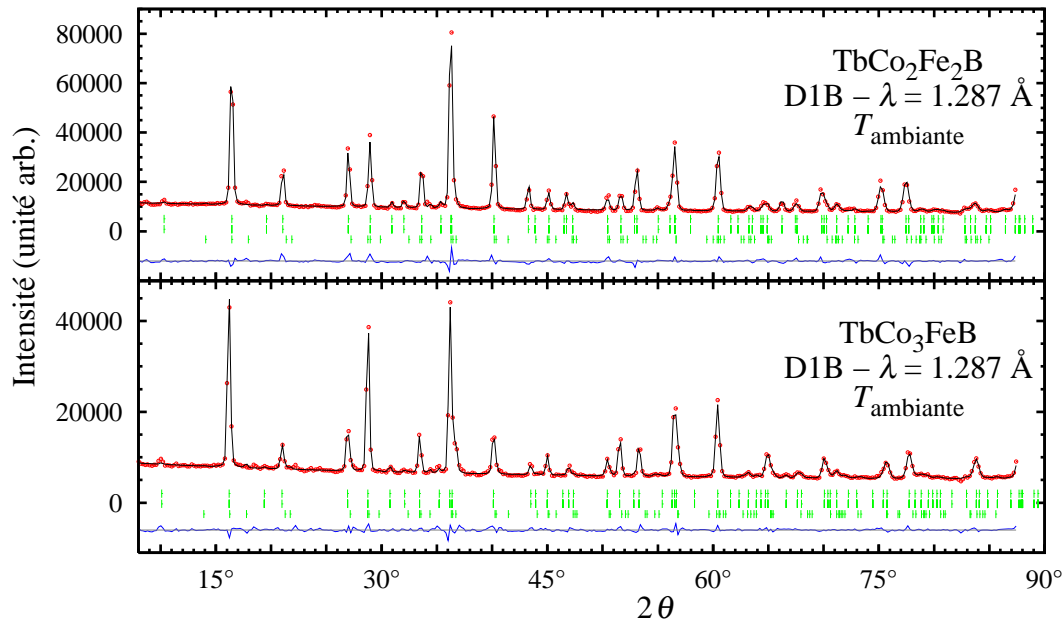


Figure II-39 : Diagramme de diffraction neutronique à température ambiante pour les composés TbCo_3FeB et $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$. Les trois séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaires et magnétiques de la phase principale et des pics de diffraction de l'impureté. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

valeur dans le cas de $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$. Les deux températures de Curie sont un peu différentes, il est donc possible que les moments soient légèrement différents. Les affinements ont confirmé le caractère ferrimagnétique des composés et l'orientation dans le plan de base de la structure de la direction de facile aimantation.

Ces affinements à température ambiante confirment la préférence du fer pour le site $2c$ mais présentent des taux d'occupation en fer plus importants que les affinements à 2 K ainsi que les valeurs observés pour la série isotype $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [19, 28]. La coordonnée z conserve une valeur proche de 0.289. Les distances Co2-B correspondantes sont 2.06(2) et 2.070(5) Å pour les composés TbCo_3FeB et $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ respectivement.

Comme attendu, la diminution en fonction de la température des moments magnétiques est plus forte dans le cas du terbium que dans le cas des métaux de transition. Ceci est en accord avec l'existence de la température de compensation en dessous de laquelle le sous-réseau du terbium domine l'aimantation et au-dessus de laquelle le sous-réseau des métaux de transition domine.

III.3.c) Mesures magnétiques

Le Tableau II-22 présente les propriétés magnétiques des composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 0, 1$ et 2 . Ces composés sont ferrimagnétiques. Leurs températures de compensation sont un peu plus élevées que dans le cas des $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. La diminution de l'aimantation spontanée à 4.2 K est significative jusqu'à la plus haute teneur en fer étudiée ici. Entre $x = 0$ et

2, celle-ci diminue linéairement de 5.0 à 2.9(2) μ_B /f.u. soit une évolution de $-1.1(2) \mu_B/\text{Fe}$. La température de Curie et le rapport T_{comp}/T_C , quant à eux, évoluent principalement entre $x = 0$ et 1. Les mêmes types d'évolution que pour les séries $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ sont donc observés pour la série de composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

x	M_s (μ_B /f.u.)	T_C (K)	T_{comp} (K)	T_{comp}/T_C
0 *	5.0	455	400	0.88
1	4.1(2)	699(5)	400(5)	0.572(9)
2	2.9(2)	719(5)	350(5)	0.487(8)

* [31]

Tableau II-22 : Propriétés magnétiques des composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$.

La direction de facile aimantation a été déterminée par diffraction X sur des échantillons orientés. À température ambiante, elle est orientée dans le plan pour les trois composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 0, 1$ et 2. De plus, des mesures de susceptibilité alternative entre 4 et 300 K n'ont montré aucune anomalie attribuable à une réorientation de spin.

III.3.d) Spectroscopie Mössbauer

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Mössbauer à température ambiante sur les deux composés TbCo_3FeB ($x = 1$) et $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ ($x = 2$) dans les mêmes conditions expérimentales que pour les composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. Les spectres et leurs affinements sont présentés dans la Figure II-40. Sur le spectre de TbCo_3FeB la contribution d'une impureté présentant un champ hyperfin très élevé (26 – 27.5 T) est clairement observée en accord avec les mesures de diffraction X. Même si cela est moins visible, une impureté a également été prise en compte dans l'ajustement du spectre de $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$. Les contributions de ces

x	T (K)	Site	δ (mm/s)	$e^2Qq/2$ (mm/s)	μ_0H_{hf} (T)	η	θ (°)	φ (°)	Aire (%)	Γ (mm/s)	$\Delta\Gamma$	y
1.0	295	2c	-0.126(4)	-1.08(2)	16.42(4)	0	90	0	81(5)	0.30(3)	0.057(7)	2
		6i ₁	-0.21(3)	1.01(7)	13.5(5)	1	0	90	6.2(10)	0.4(1)	0.03(6)	
		6i ₂	-0.21(3)	1.01(7)	14.6(3)	1	120	90	12(3)	0.4(1)	0.03(6)	
2.0	295	2c	-0.124(3)	-0.968(8)	18.54(2)	0	90	0	47.3(8)	0.402(8)	0.049(7)	2
		6i ₁	-0.093(8)	0.99(2)	17.90(9)	1	0	90	17.6(4)	0.77(2)	0.09(6)	
		6i ₂	-0.093(8)	0.99(2)	16.80(5)	1	120	90	35.1(6)	0.77(2)	0.09(6)	

Tableau II-23 : Paramètres hyperfins et instrumentaux obtenus par affinement des spectres d'absorption Mössbauer des composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. Le déplacement isomérique, δ , est relatif à une poudre de α -Fe à température ambiante.

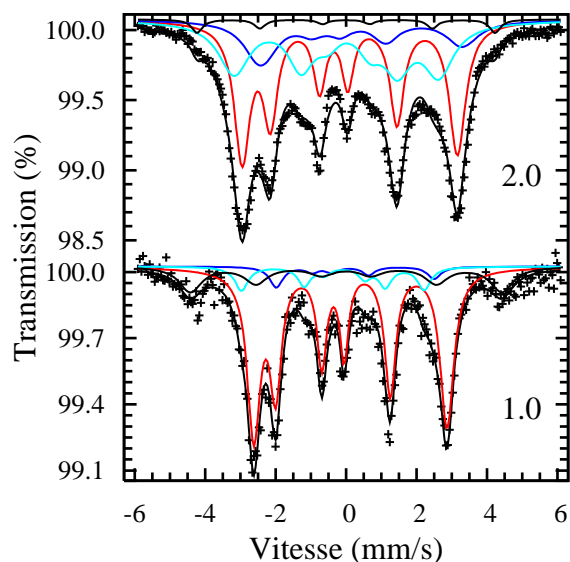


Figure II-40 : Spectres Mössbauer à 295 K des composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $x = 1$ et 2 .

impuretés représentent 17(6) et 3 % de la surface totale des spectres Mössbauer de TbCo_3FeB et $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ respectivement. Sur la Figure II-40, l'élargissement des raies entre $x = 1$ et 2 , dû au plus grand nombre d'environnements des atomes de fer (dû au désordre chimique entraîné par la substitution aléatoire), est clairement observé.

Les résultats de l'ajustement sont présentés dans le Tableau II-23 et la Figure II-41. Aucune texture n'a été nécessaire ($y = 2$). La largeur des raies augmente entre $x = 1$ et 2 en accord avec le schéma de substitution préférentiel. Les raies correspondant à la contribution $2c$ restent modérément fines avec une largeur incrémentielle modérée et constante. Des valeurs similaires ont été déterminées pour les composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. Pour les contributions du site $6i$, même si la largeur incrémentielle $\Delta\Gamma$ augmente, la largeur Γ augmente également. Un cas similaire voire plus prononcé a été observé pour le $\text{DyCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$. Rappelons que si le modèle de la largeur incrémentielle simulait correctement le désordre chimique dans les environnements atomiques dû à la substitution du fer au cobalt, seul $\Delta\Gamma$ devrait augmenter avec x .

Les aires relatives déterminées par spectroscopie Mössbauer confirment la préférence du fer pour le site $2c$ déterminée par diffraction des neutrons, même si l'intensité de la

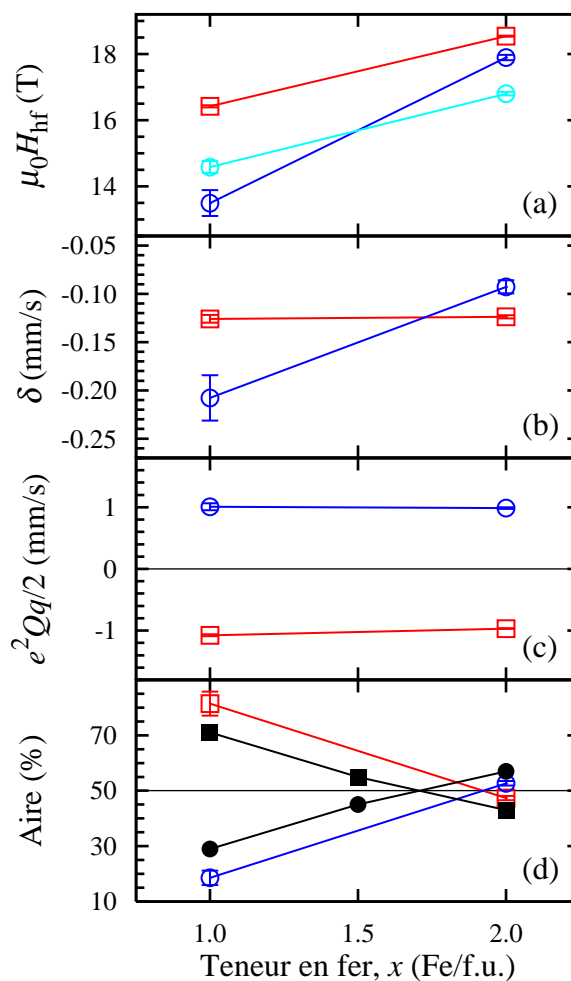


Figure II-41 : Évolution en fonction de la teneur en fer des paramètres hyperfins et de l'aire relative des contributions $2c$ (en rouge) et $6i$ (en bleu) des spectres Mössbauer des composés $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ mesurés à 295 K.

préférence n'est pas strictement la même : les taux d'occupation en fer du site $2c$ déterminés par spectroscopie Mössbauer sont un peu plus élevés que ceux déterminés par diffraction neutronique. L'orientation des moments magnétiques perpendiculaire à l'axe \vec{c} est également confirmée par ces résultats.

Les conclusions concernant les paramètres hyperfins sont globalement les mêmes que pour les composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ à 295 K. Le déplacement isomérique du site $2c$ ne varie pas avec x et prend des valeurs semblables à celles des composés au dysprosium. Celui du site $6i$ diminue avec x (en valeur absolue) et, pour $x = 1$, a une valeur légèrement supérieure en valeur absolue à celle du composé DyCo_3FeB . Dans les deux séries, les valeurs des déplacements isomériques des deux sites cristallographiques se croisent entre $x = 1$ et 2. Les valeurs d'éclatement quadrupolaire des deux sites sont opposées et de même amplitude, variant peu avec la teneur en fer. Les valeurs concernant les deux séries au terbium et au dysprosium sont semblables. Le champ magnétique hyperfin, enfin, présente dans le cas de TbCo_3FeB une plus grande différence entre la contribution $2c$ d'une part et les contributions $6i$ d'autre part que ne le font $\text{TbCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$, DyCo_3FeB et $\text{DyCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ à température ambiante. Dans les deux séries, ces champs hyperfins augmentent avec la teneur en fer.

III.4. Bilan

III.4.a) Limite de solubilité du fer

Le fer est donc partiellement soluble dans les structures hexagonales $P6/mmm$ de type CeCo_4B qu'adoptent les phases RCo_4B où $\text{R} \equiv \text{Gd}, \text{Dy}$ et Tb . Cette limite de solubilité est comprise entre 2 et 3 atomes de fer par formule unité pour la solution solide au gadolinium (voire entre 2.6 et 3 Fe/f.u. [65]) et comprise entre 3 et 4 Fe/f.u. pour les deux autres cas. De manière générale, cette limite de solubilité du fer, x_{max} , semble corrélée à la taille de l'élément R (lanthanide ou yttrium) : $1.5 < x_{\text{max}} < 2$ Fe/f.u. seulement pour $\text{NdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ alors qu'il est peu supérieur à 3 Fe/f.u. pour $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et que l'existence des phases RFe_4B n'a été rapportée que pour $\text{R} \equiv \text{Er}, \text{Tm}$ et Lu [72]. La solubilité du fer augmente donc quand la taille de l'élément R diminue. Cette évolution est assez linéaire et peut être reliée à l'évolution des volumes de Voronoï des sites de métaux $3d$ en fonction de la taille de l'élément R.

III.4.b) Schéma de substitution préférentielle

La préférence du fer pour le site $2c$, montrée par la diffraction neutronique sur les échantillons au terbium et confirmée par spectroscopie Mössbauer sur les échantillons au dysprosium et au terbium, est en accord avec les différences de taille des deux sites cristallographiques $2c$ et $6i$. L'atome de fer, plus gros que celui de cobalt, occupe

préférentiellement le site $2c$ dont le volume de Voronoï est plus important que celui du site $6i$ (Tableau II-5). Signalons que dans les phases $\text{RCo}_{5-x}\text{Fe}_x$, il a été montré que le fer occupe préférentiellement le site $3g$ plutôt que le site $2c$ [73, 74]. Cette préférence pour le site $3g$ de cette structure des RM_5 est elle aussi en accord avec les différences de taille entre les deux sites. D'après les paramètres de maille déterminés par Tasset [75], les volumes de Voronoï dans YCo_5 sont en effet 10.52 et 11.36 \AA^3 pour les sites $2c$ et $3g$ respectivement. La substitution d'une partie des atomes de cobalt en $2c$ par des atomes de bore a donc pour conséquence d'inverser le rapport de taille des deux types de sites dans les structures $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ et donc d'inverser le schéma de substitution préférentiel du fer au cobalt.

La Figure II-42 présente les taux d'occupation en fer déterminés à 300 K pour les séries de composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Dy et Tb}$. Ces taux sont très similaires à ceux déterminés pour les séries où $\text{R} \equiv \text{Y, Nd}$ [19, 28, 70, 72] et Sm [66]. Ces évolutions de taux d'occupation présentent deux particularités. En premier lieu, les taux d'occupation en fer des sites $2c$, τ_{2c} , ne semblent pas tendre vers 100% même si on prolonge les courbes à $x = 4$ et, en second lieu, ces taux pour $2c$ augmentent très rapidement à l'origine ce qui illustre une très forte préférence. Les courbes τ_{2c} atteignent donc une saturation à une valeur inférieure à 100% : vers 90 et 80% pour les séries $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ respectivement. Pour la

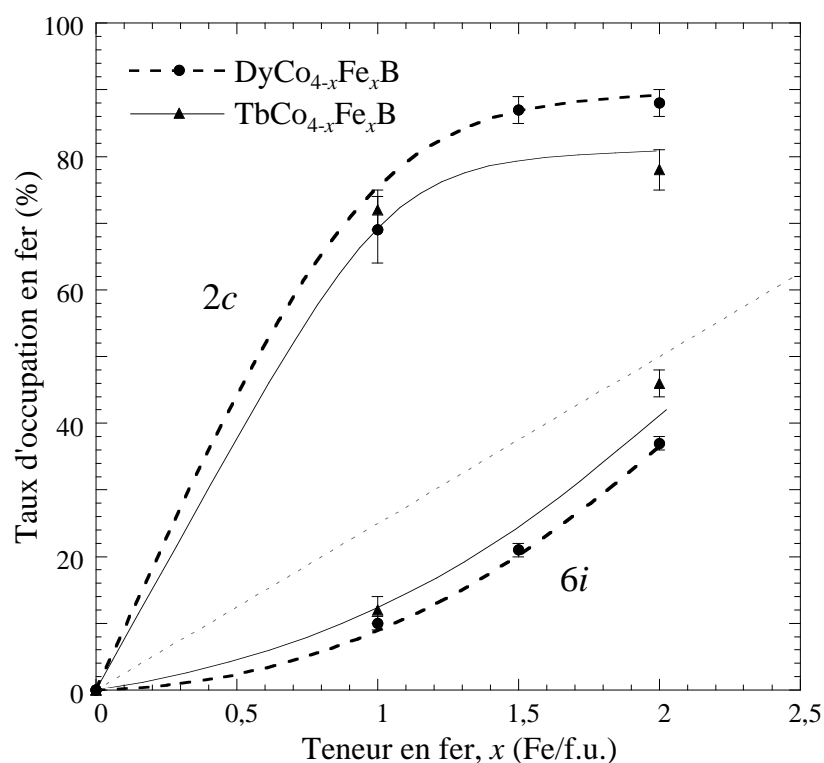


Figure II-42 : Taux d'occupation en fer des deux sites de métaux de transition, $2c$ et $6i$, des composés $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ en fonction de la teneur totale en fer, x . La droite correspond au cas où la répartition est équitable.

série $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, une saturation à environ 90 % est également observée [19, 28, 70]. Ces taux d'occupation peuvent varier selon la méthode utilisée pour les déterminer. Dans le cas de la série au terbium où nous avons réalisé à la fois des diffractions des neutrons et de la spectroscopie Mössbauer, les taux sont plus élevés s'ils sont déterminés par la seconde méthode, qui sonde directement les noyaux de fer. Sur la Figure II-42, les taux d'occupation en fer des composés au dysprosium et au terbium sont déterminés par spectroscopie Mössbauer et diffraction des neutrons respectivement. Cette différence de technique peut expliquer les différences observées.

Cette saturation de τ_{2c} pourrait être liée au caractère limité de la solubilité du fer dans ces structures. En tout cas, en émettant les deux hypothèses selon lesquelles premièrement cette saturation se confirmerait jusqu'à la limite de solubilité x_{\max} et deuxièmement τ_{2c} resterait supérieur ou égal à τ_{6i} , il est alors possible de majorer x_{\max} en déterminant la teneur $x_{\text{sup}} \geq x_{\max}$ pour laquelle $\tau_{2c} = \tau_{6i}$. τ_{2c} et τ_{6i} étant liés ($x = \tau_{2c} + 3 \tau_{6i}$), cette teneur x_{sup} correspond à la teneur où τ_{2c} rejoint la droite correspondant à une répartition équiprobable sur les deux sites : on obtient $x_{\text{sup}} = 4 \tau_{2c}^{\text{sat}}$ où τ_{2c}^{sat} est la valeur de saturation de τ_{2c} . Graphiquement, cette valeur τ_{2c}^{sat} peut s'obtenir en prolongeant les courbes τ_{2c} sur la Figure II-42. Selon ces hypothèses, les séries de composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Tb}, \text{Dy}$ et Y devraient donc présenter une limite de solubilité du fer, x_{\max} , inférieure ou égale à 3.2(2), 3.5(2) et 3.5(2) Fe/f.u. respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec les solubilités obtenues expérimentalement.

Signalons enfin que le cas des structures $\text{RCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ est non seulement inversé par rapport au cas des $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ (car le site 3g et non 2c est privilégié) mais présente également des préférences moins prononcées (les courbes τ_{2c} et τ_{3g} dans le cas des $\text{RCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ s'écartent moins de la droite correspondant à la répartition équitable que les courbes τ_{2c} et τ_{6i} dans le cas des $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$) [36, 73, 74]. Pourtant les écarts de volumes des sites sont plus importants dans le premier cas que dans le second : les volumes de Voronoï des sites 2c et 3g de YCo_5 sont respectivement 10.52 et 11.31 Å³ soit une différence importante de 0.81 Å³ et ceux des sites 2c et 6i de YCo_4B sont respectivement 10.91 et 10.80 Å³ soit une différence de 0.11 Å³ seulement. Les écarts de volumes de sites ne sont donc pas la seule cause du schéma de substitution préférentielle. Au delà des aspect stériques, l'affinité chimique a donc aussi son importance. Ainsi, la présence de liaisons avec des atomes de bore dans le cas du site 6i de $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ pourrait également favoriser l'occupation préférentielle des sites 2c par les atomes de fer. Cependant, les enthalpies de mélange des binaires Fe-B et Co-B ne diffèrent pas suffisamment pour justifier une préférence si nette [76]. Par contre, il est connu que les éléments R présentent une plus forte affinité pour le cobalt que pour le fer. Cela se traduit par des enthalpies de formation nettement différentes entre les binaires R-Co et les binaires R-Fe

[76]. Le site $2c$ n'a que trois voisins R contre quatre pour le site $6i$. La préférence du fer pour le site $2c$ permet d'optimiser le nombre de liaisons R-Co dans la structure.

III.4.c) Évolutions structurales

L'évolution des paramètres de mailles des phases $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Gd, Dy et Tb}$ sont très similaires entre elles (Figure II-43) et correspondent aux évolutions reportées pour d'autres séries $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ [19, 72]. Sur la Figure II-43 seul Δc pour $x = 1$ présente une petite dispersion entre les trois éléments de terres rares étudiés. Le fait que ces courbes aient un point critique en $x = 1$ Fe/f.u., où les évolutions de a et c changent, illustre le schéma de substitution préférentielle. Les deux sites occupés par les métaux $3d$ ($2c$ et $6i$) ont en effet un rapport de multiplicité 1:3, le site préféré par le fer ($2c$) est celui de plus faible multiplicité et la teneur en fer x est par définition comprise entre 0 et 4 Fe/f.u., ce qui est cohérent avec un changement d'évolution à $x = 1$.

Il est notable que ces deux changements d'évolution se compensent lors de la détermination du volume de la maille. Celui-ci a en effet une évolution essentiellement linéaire sans changement de pente net à $x = 1$. Pour les trois éléments de terres rares étudiés ici, l'évolution du volume est de l'ordre de $1.6 \pm 0.2 \text{ \AA}^3/(\text{Fe/f.u.})$. Une valeur similaire peut être estimée pour la série $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ à partir des résultats de C. Chacon [19, 28, 70].

La taille des atomes en $2c$ semble donc influencer principalement le paramètre a alors que celle des atomes en $6i$ semble influencer uniquement le paramètre c . Le site $2c$ se situe

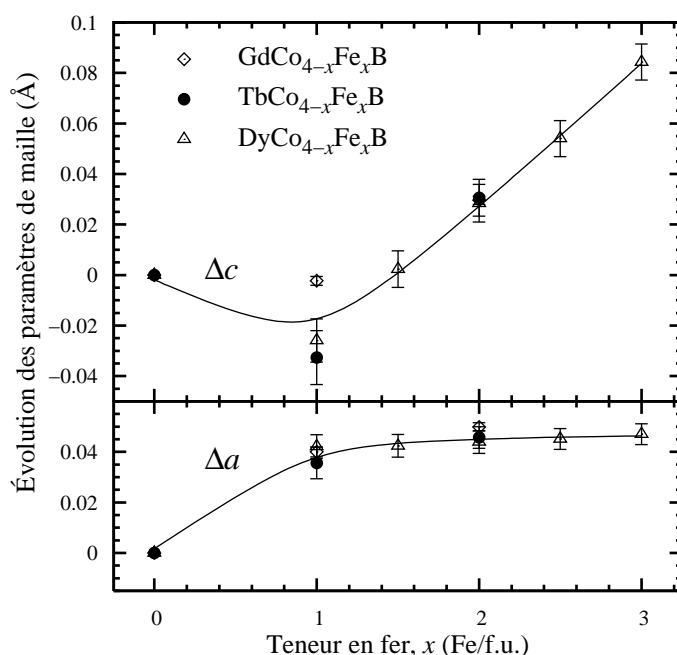


Figure II-43 : Évolution des paramètres de maille des composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Gd, Dy et Tb}$ en fonction de la teneur en fer, x . Pour chaque série, les paramètres de référence choisis sont ceux du composé RCo_4B .

dans les plans "RCO₂" contenant donc également les éléments de terres rares. Par ailleurs nous avons déjà indiqué que la taille de ces éléments R influence quasi exclusivement le paramètre a (Partie I.2.b). Cette liaison entre R-1 a et Co-2 c , orientée dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , est donc compacte. En supposant qu'à $x = 1$ le site 2 c est totalement occupé par du fer, la différence de taille entre cobalt et fer devrait entraîner une évolution du paramètre a de 0.035 Å (en utilisant les rayons métalliques de l'Annexe II et la formule de distance du Tableau II-4). L'évolution observée est effectivement de cet ordre de grandeur : environ 0.04 Å (Figure II-43). Signalons que la distance interatomique entre R-1 a et Co-2 c est inférieure à la somme des rayons (Annexe II) d'environ 0.12(1) Å pour R \equiv Y [19, 28, 70], Gd, Tb et Dy et $x = 0$ et 1 Fe/f.u. (le rayon métallique du métal de transition 3 d considéré pour le site 2 c est celui du cobalt pour $x = 0$ et celui du fer pour $x = 1$). Ainsi, cette distance vaut 2.902 Å dans YCo₄B alors que la distance Y-Co vaut 2.99 Å dans YCo₂ et 3.025 Å dans le cas d'yttrium en impureté dans une matrice de cobalt (somme des rayons métalliques, Annexe II) [63].

Le paramètre c quant à lui n'est pas ou peu influencé par la taille de l'élément de terres rares mais diminue par substitution du bore au cobalt (Partie I.2.b). Les paramètres c des composés RCo₅ sont en effet plus élevés que ceux des composés RCo₃B₂. Le paramètre c dépendrait donc de la taille de l'élément occupant les sites de type 2 c dans les structures des phases R _{$n+1$} Co_{3 $n+5$} B_{2 n} . Pourtant, dans les composés RCo₄B, lors de la substitution du fer au cobalt sur le site 2 c (entre $x = 0$ et 1) ce paramètre c n'augmente pas. Il diminue même pour certains éléments R. Ce comportement doit donc être compensé par l'augmentation du paramètre a donnant lieu à une augmentation du volume des sites 6 i . Les distances entre les plans "RCO₂" et "Co₃" d'une part et "RB₂" et "Co₃" peuvent donc diminuer.

À $x > 1$, la substitution du fer au cobalt sur les sites 6 i a pour effet l'augmentation de c sans évolution de a . Dans le plan "Co₃", les atomes ont en effet suffisamment de place. Par contre, en augmentant x au-delà de 1, on augmente "l'épaisseur" de ces plans "Co₃" et donc les distances interplans selon la direction c . La distance interplan entre "Co₃" et "RB₂" pourrait donc augmenter plus que ne pourrait l'expliquer la simple évolution de taille atomique entre fer et cobalt pour diminuer ainsi l'intensité de l'hybridation entre le site 6 i de métaux de transition et le site 2 d de bore.

III.4.d) Propriétés magnétiques

i) Aimantation et température de Curie

La substitution du fer au cobalt a pour effet d'augmenter la température de Curie et le moment magnétique du sous-réseau de métaux de transition 3 d . Ces deux effets sont en partie

liés. En effet, l'augmentation de la température de Curie s'explique par l'augmentation du moment du sous-réseau $3d$ d'une part et par l'augmentation des distances interatomiques M-M d'autre part. L'augmentation du moment magnétique du sous-réseau de métaux de transition $3d$ peut s'expliquer quant à elle par deux raisons. Tout d'abord les atomes de fer portent souvent un moment magnétique plus fort que celui du cobalt en raison d'une plus grande différence de remplissage des deux sous-bandes *up* et *down*. Par ailleurs, d'après les mesures de diffraction des neutrons sur les échantillons $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, les distances M-B entre les sites $6i$ et $2d$ augmentent avec la teneur en fer. L'hybridation entre Co et B, à l'origine du plus faible moment magnétique des sites $6i$ par rapport aux sites $2c$, doit donc diminuer au cours de la substitution.

La sensibilité de la spectroscopie Mössbauer nous permet d'affirmer que le champ hyperfin perçu par chaque noyau de fer est renforcé lorsque la teneur en fer augmente (Figure II-41). Cela traduit sans doute une augmentation progressive du moment magnétique du fer, phénomène exacerbé pour le site $6i$.

ii) Anisotropie magnétocristalline

Le fer et le cobalt, malgré leur proximité au sein du groupe des métaux de transition $3d$, peuvent avoir des contributions opposées à l'anisotropie magnétocristalline. Citons comme exemple les phases $\text{Y}_2\text{M}_{14}\text{B}$ et Y_2M_{17} ($\text{M} \equiv \text{Fe ou Co}$) [77, 78]. Les phases $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ et $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possèdent une DFA respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe \vec{c} . Quant aux phases Y_2Fe_{17} et Y_2Co_{17} , la première a une DFA dans le plan quelle que soit la température, alors que la seconde possède une transition de réorientation de spin.

Dans le cas de la série $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, on observe une évolution de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de la teneur en fer. Dans les phases RCo_4B , Co- $2c$ contribue à une anisotropie axiale selon \vec{c} alors que Co- $6i$ contribue à une anisotropie planaire où l'axe \vec{c} est de difficile aimantation. Cette différence est cohérente avec le fait que les interactions quadrupolaires agissant sur ces deux sites sont de signes opposés, comme cela a été observé par spectroscopie Mössbauer. Alors que l'axe \vec{c} de GdCo_4B est de facile aimantation, la substitution du fer au cobalt entraîne dans un premier temps une réorientation vers une anisotropie planaire. Contrairement aux Co- $2c$, les atomes de fer sur ce même site $2c$ favorisent donc une anisotropie planaire. Drzarga a montré qu'à plus forte teneur en fer ($x = 2.6$), alors que l'occupation en fer du site $2c$ a atteint une saturation et que celle du site $6i$ augmente, l'anisotropie de $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ redevient axiale [65]. Sur le site $6i$, le fer favorise donc une anisotropie axiale contrairement au cobalt.

Ces observations sont également cohérentes avec le cas de la série $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ dans laquelle le composé DyCo_4B présente une réorientation de spin (l'anisotropie est planaire à basse température et axiale au-delà de T_{sr}) alors que les phases correspondant à $1 \leq x \leq 3$ ont une anisotropie planaire sans réorientation avérée. Le fer, occupant majoritairement le site $2c$, semble bien renforcer la contribution planaire à l'anisotropie et doit avoir pour effet d'augmenter la température de réorientation de spin jusqu'à ce que celle-ci atteigne la température de Curie pour une teneur en fer comprise entre 0 et 1. Par contre, l'occupation par le fer du site $6i$, intervenant à plus forte teneur en fer, ne serait pas suffisante à $x = 3$ pour faire réapparaître un domaine thermique d'anisotropie axiale. Nous savons que la limite de solubilité, x_{max} , du fer dans $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ est comprise entre 3 et 4 atomes de fer par formule unité. Peut-être existe-t-il une teneur en fer comprise entre 3 et x_{max} à partir de laquelle une réorientation de spin réapparaît.

Ici encore, notre étude des composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ montre donc que les deux éléments de transitions ont des préférences d'anisotropie différentes.

iii) Effet de l'élément R

Il est *a priori* étonnant que les composés RCo_4B où $\text{R} \equiv \text{Y}$ et Gd présentent des anisotropies magnétocristallines différentes en raison de l'absence de contribution à cette anisotropie de ces deux éléments R . Mais il est possible de relativiser ces différences. En effet, une faible substitution du fer au cobalt dans la phase GdCo_4B suffit pour qu'apparaisse une réorientation de spin similaire au cas de YCo_4B . Plus généralement, les différences en termes d'anisotropie magnétocristalline entre les deux systèmes $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ ne sont en réalité qu'un décalage en x : quelque soit x , un composé $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ se comporte comme le composé $\text{GdCo}_{4-x'}\text{Fe}_x\text{B}$ où x' est légèrement supérieur à x [36].

Par ailleurs, cette différence entre le gadolinium et l'yttrium ainsi que les différences de température de Curie et d'aimantation peuvent être expliquées en considérant les champs d'échange entre les éléments R et les métaux de transition $3d$. Burzo et coll. ont notamment montré que le moment magnétique du cobalt dans les composés RCo_4B , comme dans de nombreux composés binaires R-Co , dépend du champ d'échange [31] (Figure II-44). À partir d'un certain champ d'échange, le cobalt conserve un état où il est le plus fortement magnétique. Ceci explique que pour la majeure partie des éléments de terres rares, dont notamment Gd , Tb et Dy , le moment magnétique du sous-réseau de cobalt dans les composés RCo_4B est identique. En dessous de ce champ d'échange, le moment du cobalt augmente avec le champ. Ainsi, le composé à l'yttrium notamment présente un moment du cobalt plus faible. L'étude présentée par Burzo et coll. de la substitution progressive du gadolinium à l'yttrium à

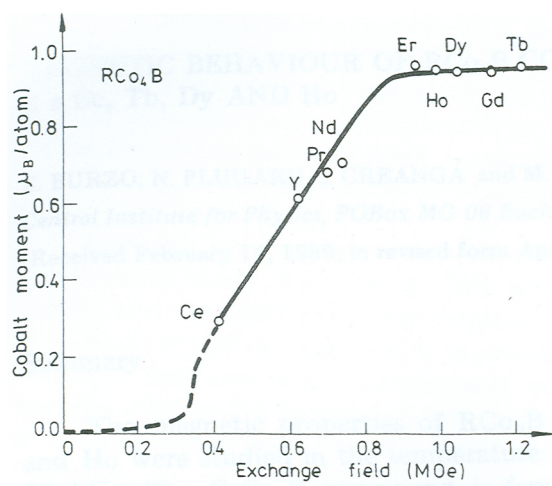


Figure II-44 : Moment magnétique moyen du cobalt dans les phases RCo_4B en fonction du champ d'échange.

partir du composé YCo_4B [79] permet de suivre l'évolution de la température de Curie, l'augmentation de l'aimantation du sous-réseau de cobalt et l'apparition de la température de compensation en fonction de l'augmentation du champ d'échange. Signalons que Thuy et coll. ont quant à eux étudié la série $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_4\text{B}$ [80] et expliquent les évolutions des propriétés magnétiques par les évolutions structurales. Dans ce cas, en effet, la différence de volume entre les atomes d'yttrium et de lanthane est relativement importante, ce qui n'est pas le cas des atomes d'yttrium et de gadolinium.

iv) Direction de facile aimantation et symétrie

Toutes les phases de type RCo_4B présentées ici ont été correctement décrites dans le groupe d'espace $P6/mmm$ (Partie I.2.b)) et une DFA planaire a été mise en évidence pour certaines d'entre elles, au moins sur un domaine thermique donné. Des moments magnétiques orientés dans le plan de base de la structure hexagonale violent pourtant certaines symétries du groupe d'espace $P6/mmm$. Des études ont montré que les composés TbCo_3B_2 [81], TbCo_4Si et HoCo_4Si [21] subissent effectivement un abaissement de symétrie dans le domaine thermique où leur axe \vec{c} est de difficile aimantation. D'après les déterminations expérimentales réalisées par Buschow [82], l'holmium a en effet un coefficient de magnétostriction très élevé, le dysprosium également et celui du terbium est un peu inférieur. Ceux de la plupart des autres éléments de terres rares sont plus faibles. Dans notre étude, à la sensibilité de nos outils expérimentaux près, aucune distorsion de la sorte de la structure cristalline n'a été mise à jour. Les affinements ont donc pu être menés dans le groupe $P6/mmm$.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats de mesures magnétiques sous pression sur un échantillon monocristallin de YCo_4B ainsi que de mesures structurales et magnétiques sur des échantillons polycristallins de $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Gd}, \text{Tb}$ et Dy . Nous avons montré à quel point ces structures sont compactes donnant lieu à des distances interatomiques courtes. Cette compacité rend les orbitales électroniques externes des atomes de métaux de transition $3d$, et donc leurs propriétés magnétiques, très sensibles à l'évolution de leur environnement atomique. Nous avons pu faire varier ces environnements par le biais de la pression et par substitution du fer au cobalt.

Le composé YCo_4B est caractérisé par l'existence d'une réorientation de spin à environ 150 K et d'un processus de type aimantation du premier ordre tant en dessous qu'au-dessus de la température de réorientation. Nous avons montré le caractère non-négligeable des paramètres d'anisotropie d'ordre deux et trois pour ce composé, expliquant la pseudo-FOMP observée. L'anisotropie magnétocristalline de ce composé n'est donc pas triviale bien qu'elle soit uniquement liée au sous-réseau de cobalt. Ce comportement original s'explique par une compétition entre les deux sites cristallographiques de cobalt.

La sensibilité de ce composé à la pression a été observée en premier lieu au travers de la diminution notable de l'aimantation et de la température de Curie : $-0.345 \cdot 10^{-3}$ et $-0.31 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ respectivement. La température de réorientation de spin diminue également avec la pression : -0.24 K/GPa . Cela signifie qu'une pression hydrostatique favorise la contribution à l'anisotropie du site $2c$ au détriment de celle du site $6i$. Cet effet peut s'expliquer par un renforcement de l'hybridation Co-B entre les sites $6i$ et $2d$. Ce renforcement de la contribution du site $2c$ par la pression est également observé lors de la détermination des paramètres d'anisotropie : à $T < T_{\text{sr}}$, où $6i$ domine, l'anisotropie et le champ critique du comportement de type FOMP diminuent avec la pression alors qu'à $T > T_{\text{sr}}$, où $2c$ domine, ils augmentent avec la pression.

Les limites de solubilité en fer que nous avons déterminées dans les composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Gd}, \text{Tb}$ et Dy montrent la corrélation entre la teneur maximale en fer et la taille de l'élément R. Des phases isostructurales RFe_4B (c'est-à-dire pour $x = 4 \text{ Fe/f.u.}$) ont même été reportées pour les petits lanthanides Er, Tm et Lu [25, 66]. Nos résultats donnent une limite de solubilité peu inférieure à 3 Fe/f.u. pour $\text{R} \equiv \text{Gd}$ et compris entre 3 et 4 Fe/f.u. pour $\text{R} \equiv \text{Tb}$ et Dy . Nos résultats de diffraction neutronique sur le composé au terbium

confortent ceux d'études antérieures sur YCo_4B quant au schéma de substitution préférentiel sur le site $2c$ du fer au cobalt : d'une part cette préférence est très marquée mais d'autre part le taux d'occupation en fer du site privilégié $2c$ sature à une valeur inférieure à 100 %. Cette similitude de comportement est cohérente avec la faible différence de taille entre les atomes des deux éléments Tb et Y. Grâce à la diffraction neutronique nous avons montré que le moment magnétique porté par les éléments de transition (Co et Fe) sur le site $6i$ est notablement réduit par hybridation avec le bore voisin. Il est ainsi trois fois plus faible que celui porté sur le site $2c$.

Le caractère préférentiel de la substitution du fer au cobalt a pour effet une non-linéarité de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en fer. Il a ainsi été montré que le site $2c$, site que le fer occupe quasi exclusivement dans un premier temps, influence principalement le paramètre a alors que l'occupation en fer du site $6i$ n'agit significativement que sur le paramètre c . Concernant les paramètres de maille des phases RCo_4B , seul le paramètre a évolue notablement en fonction de la taille de l'élément R. Ainsi, même si les trois lanthanides Gd, Tb et Dy sont contigus en terme de numéro atomique, leurs rayons métalliques sont tout de même significativement différents et cette différence se répercute sur la valeur du paramètre a . Cependant, les évolutions dues à la présence de fer des deux paramètres de maille, Δa et Δc , ne dépendent pas quant à elles de la nature de l'élément de terres rares.

Le site cristallographique qu'occupe préférentiellement le fer est celui des deux sites de métaux de transition qui a le moins de voisins R. Ce résultat obtenu par diffraction neutronique a été conforté par notre étude de spectroscopie Mössbauer au fer. Nous attribuons cette localisation préférentielle du fer à la plus grande affinité chimique entre le cobalt et les éléments de terres rares. Par ailleurs, nous avons observé une augmentation significative en fonction de la teneur en fer des distances M-B entre les sites $6i$ et $2d$ qui ne peut pas être simplement expliquée par la différence de rayon métallique observée entre le fer et le cobalt. L'intensité de l'hybridation M-B diminue donc avec la teneur en fer. Comme, de surcroît, les atomes de fer portent un moment magnétique plus grand que ceux de cobalt, nous avons observé une augmentation de la température de Curie et de l'aimantation du sous-réseau de métaux de transition en fonction de la teneur en fer. Les composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Gd, Tb et Dy}$ présentant un arrangement ferrimagnétiques où le sous-réseau de lanthanides domine à basse température, l'augmentation de la contribution du sous-réseau de métaux de transition induit également une diminution de la température de compensation. La spectroscopie Mössbauer a démontré que le fer porte un moment plus élevé sur le site $2c$ ce qui traduit la réduction du moment sur le site $6i$ par hybridation $3d(\text{Fe})-2p(\text{B})$.

Enfin, non seulement les champs électriques cristallins des deux sites cristallographiques de métaux de transition sont orientés perpendiculairement, mais en plus, chacun des deux éléments fer et cobalt apportent des contributions différentes à l'anisotropie. Ainsi, un élément donné (Fe ou Co) contribue à une orientation magnétique différente selon le site sur lequel il se trouve et un site donné ($2c$ ou $6i$) contribue à une orientation magnétique différente selon l'élément l'occupant. Les diagrammes de phases magnétiques de $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ et $\text{GdCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ en fonction de la température et de la teneur en fer sont très similaires à l'exception d'un décalage en x . La faible différence de taille entre ces deux éléments suffit donc à modifier le diagramme magnétique de sorte que les comportements magnétiques à $x = 0$ (de YCo_4B et GdCo_4B) paraissent étonnamment incohérents. Pour les phases où l'élément de terres rares apporte sa propre contribution à l'anisotropie (comme pour $\text{R} \equiv \text{Tb}$ et Dy), l'élément R est généralement dominant sur la majeure partie de son domaine ferro- ou ferrimagnétique.

Références

- [1] A. J. Freeman et G. H. Lander, eds., *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* Vol. 1-5 (Elsevier Science Ltd, 1984-1987).
- [2] V. Sechowsky et L. Havela, Intermetallic Compounds of Actinides, dans *Ferromagnetic materials* vol. 4, édité par E. P. Wohlfarth et K. H. J. Buschow (1988).
- [3] D. Givord, J. Laforest et R. Lemaire, Polarized neutron study of the itinerant electron metamagnetism in ThCo₅, *J. Appl. Phys.* **50**(B11) (1979) p. 7489-91.
- [4] O. Isnard, V. Pop et J. C. Toussaint, Neutron diffraction investigation of the crystal and magnetic structure of the new ThCo₄B compound, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) p. 791-801.
- [5] O. Isnard, V. Pop et J. C. Toussaint, Crystal structure and magnetic properties of ThCo₄B and LaCo₄B phases, in proceeding of The 18th. International Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy, France, édité par N. Demsey et P. de Rango (2004) p. 549-58.
- [6] H. Nakotte, L. Havela, J. P. Kuang, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, J. H. V. J. Brabers, T. Kuroda, K. Sugiyama et M. Date, Electronic properties of UCo₄B, *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) p. 838.
- [7] A. V. Andreev, K. Koyama, N. V. Mushnikov, V. Sechovský, Y. Shiokawa, I. Satoh et K. Watanabe, Interplay between effects of external pressure and dilution of the U sublattice in UCoAl-based materials, *J. Alloys Comp.* **441**(1-2) (2007) p. 33-8.
- [8] K. W. H. Stevens, Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions, *Proc. Phys. Soc. London A* **65** (1952) p. 209.
- [9] J. M. D. Coey, ed., *Rare-Earth Iron Permanent Magnet* Vol. 54 (Oxford Science Publications, 1996). 0 19 851792 0
- [10] R. Skomski et J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, dans la série *Studies in condensed matter physics*, éditée par J. M. D. Coey et D. R. Tilley (Institute of Physics Publishing, 1999). 07503 0478 2
- [11] É. du Trémolet de Lacheisserie, ed., *Magnétisme, tome I – Fondements* (EDP Sciences, 2000).
- [12] D. Gignoux et D. Schmitt, Magnetic properties of intermetallic compounds, dans *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 20, édité par K. A. Gschneidner Jr et L. Eyring (Elsevier Science B.V., 1995).
- [13] D. Gignoux et D. Schmitt, Rare earth intermetallics, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**(1-3) (1991) p. 99-125.
- [14] L. Néel, *Œuvres scientifiques, Chap. IV Interactions magnétiques; influence de la distance; conséquences* (Éditions du CNRS, 1978).

- [15] Site de Trinity College Dublin,
<http://www.tcd.ie/Physics/Magnetism/Research/halfmetals.php> (date de visite: 6 mai 2008)
- [16] J. H. Wernick et S. Geller, Transition Element-Rare Earth compounds with the Cu_5Ca Structure, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) p. 662.
- [17] E. A. Nesbitt, J. H. Wernick et E. Corenzwit, Magnetic Moments of Alloys and Compounds of Iron and Cobalt with Rare Earth Metal Additions, *J. Appl. Phys.* **30**(3) (1959) p. 365-7.
- [18] W. Haucke et R. T. Werner, *Zeits. f. Anorg. Allg. Chemie* **244** (1940) p. 17.
- [19] C. Chacon, *Synthèse, étude cristallographique et caractérisation magnétique de composés intermétalliques R-M-B à base d'éléments de terre rare (R), de métaux de transition 3d (M) et de bore (B)*, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble (2000).
- [20] E. Burzo, A. Chelkowski et H. R. Kirchmayr, *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements*, dans la série *Landolt-Börnstein, Numerical Data and functional relationships in science and technology*, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. d2 (Springer-Verlag, 1990).
- [21] N. Coroian, *Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et silicium*, Thèse de doctorat, Universités Joseph Fourier, Grenoble, France, et Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie (2008).
- [22] Y. B. Kuz'ma et N. S. Bilonizhko, New boride structural types in the homologous series based on the CaCu_5 and CeCo_3B_2 type, *Sov. Phys. Crystallogr.* **18**(4) (1974) p. 447.
- [23] C. Chacon et O. Isnard, The structural and magnetic properties of $\text{Y}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ compounds investigated by neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) p. 5841-51.
- [24] C. Zlotea, C. Chacon et O. Isnard, Determination of the crystal and magnetic structures of $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ ($n=1, 2$ and 3 ; $\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$ and Dy), *J. Appl. Phys.* **92**(12) (2002) p. 7382-8.
- [25] S. Y. Jiang, W. E. Wallace et E. Burzo, Magnetic properties of RFe_4B compounds ($\text{R} \equiv \text{Er}$ and Lu), *J. Less-Common Met.* **119**(2) (1986) p. L5-L10.
- [26] T. Hahn, ed., *International Tables for Crystallography* Vol. A, 5^e édition (International Union for Crystallography & Kluwer Academic Publishers, 2002).
- [27] Y. B. Kuz'ma, N. Bilonizhko, N. Chaban, S. Mykhalenko et G. Stepancikova, The interaction of transition and rare earth metals with boron, *J. Less-Common Met.* **67** (1979) p. 51.
- [28] C. Chacon et O. Isnard, Crystal and magnetic structure of $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, *J. Appl. Phys.* **89**(1) (2001) p. 71-5.
- [29] C. Chacon et O. Isnard, Magnetic Properties of the RCo_4B compounds ($\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$), *J. Solid State Chem.* **154** (2000) p. 242-5.

- [30] A. T. Pedziwiatr, S. Y. Jiang, W. E. Wallace, E. Burzo et V. Pop, Magnetic properties of RCo_4B compounds where $\text{R} = \text{Y, Pr, Nd, Gd}$ and Er , *J. Magn. Magn. Mater.* **66**(1) (1987) p. 69-73.
- [31] E. Burzo, N. Plugaru, I. Creangă et M. Ursu, Magnetic behaviour of RCo_4B compounds where $\text{R}=\text{Ce, Tb, Dy}$ et Ho , *J. Less-Common Met.* **155** (1989) p. 281-9.
- [32] E. Burzo, V. Pop, C. C. Borodi et R. Ballou, Magnetic properties of $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ compounds with $\text{R}=\text{Y}$ or Gd , *IEEE Trans. Magn.* **30**(2) (1994) p. 628-30.
- [33] K. H. J. Buschow, ed., *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 7 (Elsevier, 1993).
- [34] H. Yamada, K. Terao, H. Nakazawa, I. Kitagawa, N. Suzuki et H. Ido, Electronic structure and magnetism of YCo_4B and YCo_3B_2 , *J. Magn. Magn. Mater.* **183**(1-2) (1998) p. 94-100.
- [35] C. V. Thang, P. E. Brommer, N. P. Thuy et J. J. M. Franse, Magnetic properties of monocrystalline YCo_4B , *J. Magn. Magn. Mater.* **171** (1997) p. 237-50.
- [36] C. V. Thang, *Magnetocrystalline Anisotropy of Co and Fe in some Rare Earth - 3d Transition Metal compounds*, Thèse de doctorat, University of Amsterdam (1996).
- [37] R. L. Streever, Individual Co site contributions to the magnetic anisotropy of RCO_5 compounds and related structures, *Phys. Rev. B* **19**(5) (1979) p. 2704.
- [38] J. M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire et Q. Lu, Co energy and magnetization anisotropies in RCO_5 intermetallics between 4.2 K and 300 K, *J. Appl. Phys.* **52**(3) (1981) p. 2079-81.
- [39] C. Kapusta, N. Spiridis et H. Figiel, NMR and local anisotropy in YCo_4B , *J. Magn. Magn. Mater.* **83**(1-3) (1990) p. 153-4.
- [40] Z. Arnold, J. Kamarad, Y. Skorokhod, N. M. Hong, N. P. Thuy et C. V. Thang, Pressure induced changes of magnetic phase transitions in RCO_4B compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) p. 382-8.
- [41] I. Kitagawa et N. Suzuki, First-principles calculations of magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in YCo_4B , *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**(Part 2) (1998) p. 1357-8.
- [42] J. Kamarad, Z. Arnold, O. Mikulina, V. Sechovsky, H. Ido et N. M. Hong, Pressure effect on magnetic phase transitions in RCO_4B , *Physica B* **237-238** (1997) p. 527-9.
- [43] N. M. Hong, N. P. Thuy, T. D. Hien, G. Hilscher, T. S. Zhao et R. Grössinger, Anomalous anisotropy in the RCO_4B compounds, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) p. 5917-9.
- [44] J. M. Cadogan, H.-S. Li, S. J. Campbell et J. Jing, A Mössbauer study of spin-reorientation in YCo_4B , *Solid State Commun.* **81**(1) (1992) p. 121-3.
- [45] T. T. Dung, N. P. Thuy, N. M. Hong et T. D. Hien, *Phys. Status Solidi A* **106** (1988) p. 579.

- [46] N. P. Thuy, B. T. Cong, C. V. Thang et T. N. Toan, On the Magnetic Phase transition in the $(Y_{1-x}La_x)Co_4B$ pseudoternary compounds, *Phys. Status Solidi A* **137** (1993) p. K37.
- [47] N. P. Thuy, N. M. Hong, J. P. Liu, X. Li, J. J. M. Franse et F. R. de Boer, Magnetic properties of the $Y_{1-x}La_xCo_4B$ ($x=0$ to 1) pseudoternary compounds: High and low field studies, *Physica B* **177**(1-4) (1992) p. 270-4.
- [48] N. M. Hong, J. J. M. Franse, N. P. Thuy et T. D. Hien, Magnetic anisotropy of the cobalt-iron sublattice in the $Lu(Co_{1-x}Fe_x)_4B$ compounds, *J. Phys. Colloques* **49** (1988) p. C8-545-6.
- [49] C. Zlotea, *Étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare, de cobalt et d'éléments p, dérivant de la structure $CaCu_5$* , Thèse de doctorat, Universités Joseph Fourier, Grenoble, France, et Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie (2002).
- [50] C. Kapusta, M. Rosenberg et K. H. J. Buschow, Nuclear magnetic resonance study of the $RE(Co, B)_5$ -type compounds ($RE — Y, Gd$), *J. Alloys Comp.* **187**(2) (1992) p. 409-22.
- [51] G. J. Long, R. P. Hermann, F. Grandjean, C. Chacon et O. Isnard, A Mössbauer spectral study of the $YCo_{4-x}Fe_xB$ compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**(48) (2006) p. 10765-73.
- [52] C. V. Thang, P. E. Brommer, J. H. P. Colpa, N. P. Thuy et J. J. M. Franse, Magnetic properties of monocrystalline $GdCo_4B$, *Physica B* **228**(3-4) (1996) p. 205-13.
- [53] Z. Arnold, N. M. Hong, Y. Skorokhod et Z. Machatova, Pressure effect on magnetic behavior and lattice softening in $CeCo_4B$, *Physica B* **327** (2003) p. 211-3.
- [54] H. Mayot, O. Isnard, Z. Arnold et J. Kamarad, On the pressure and temperature dependence of the magnetization and anisotropy behavior of YCo_4B , *J. Phys.: Condens. Matter* **20**(13) (2008) p. 135207 (8 p.).
- [55] G. Asti et F. Bolzoni, Theory of first order magnetization process : uniaxial anisotropy, *J. Magn. Magn. Mater.* **20** (1980) p. 29-43.
- [56] G. Asti, First-order magnetisation process, dans *Ferromagnetic materials* vol. 5 (Elsevier Science, 1990), p. 397-464.
- [57] E. P. Wohlfarth, Comments on "magnetovolume effect and invar phenomena in ferromagnetic metals", by T. Moriya and K. Usami, *Solid State Commun.* **35**(10) (1980) p. 797-800.
- [58] J. Inoue et M. Shimizu, Pressure dependence of Curie temperature and magnetisation in itinerant ferromagnets, *Phys. Lett.* **90A**(1,2) (1982) p. 85-8.
- [59] E. Burzo, On the connection between the exchange field and the iron or cobalt moments in rare-earth compounds, *Solid State Commun.* **20**(6) (1976) p. 569-72.
- [60] E. Burzo, Magnetic behaviour of iron, cobalt and nickel in rare-earth (yttrium) compounds, *Balkan Phys. Lett.* **5** (1997) p. 208.

- [61] E. Burzo, Magnetic behaviour of iron, cobalt and nickel in rare-earth (yttrium) compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** (1999) p. 901-3.
- [62] H. Mayot, O. Isnard, Z. Arnold et J. Kamarad, Magnetism study under pressure of pseudo-ternary compound Y_{0.6}Th_{0.4}Co₄B, *High Pressure Res.* **26**(4) (2006) p. 489-93.
- [63] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (LosAlamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
- [64] Z. Drzazga, Exchange and crystal field interactions in RCo₄B (R=Gd, Dy, Ho, Er), *J. Magn. Magn. Mater.* **89** (1990) p. 97-106.
- [65] Z. Drzazga, Magnetic behaviour of the 3d sublattice in RCo_{4-x}Fe_xB, where R=Gd,Dy,Ho,Er, *Physica B* **168** (1991) p. 115-20.
- [66] Y. Gros, F. Hartmann-Boutron, C. Meyer, M. A. Fremy, P. Tenaud et P. Auric Mössbauer study of compounds RCo_{4-x}Fe_xB and RFe₄B, *J. Phys. Colloques* **49** (1988) p. C8-547-8.
- [67] H. Onodera, S.-G. Kang, H. Yamauchi et Y. Yamaguchi, Magnetometric and Mössbauer studies on magnetic properties of pseudo-ternary compounds Y(Co_{1-x}Fe_x)₄B (0 ≤ x ≤ 0.35), *J. Magn. Magn. Mater.* **127**(3) (1993) p. 298-306.
- [68] C. V. Thang, N. P. Thuy, J. P. Liu, N. T. Hien et T. D. Hien, Effect of Fe substitution for Co in GdCo₄B compound, *J. Magn. Magn. Mater.* **147**(1-2) (1995) p. 55-60.
- [69] F. Grandjean, R. P. Hermann, E. Popiel et G. J. Long, A Mössbauer spectral study of the GdCo_{4-x}Fe_xB compounds, *J. Appl. Phys.* **101**(2) (2007) p. 023917-32.
- [70] C. Chacon et O. Isnard, Study of the Y(Co,Fe)₄B phases, *Physica B* **276-278** (2000) p. 652-3.
- [71] E. N. Caspi, H. Pinto et M. Melamud, Local atomic volume dependence of Tb and Co magnetic moments, *J. Appl. Phys.* **87**(1) (2000) p. 416-8.
- [72] O. Isnard et C. Chacon Carillo, Relation between crystal structure and physical properties of R_{n+1}M_{5+3n}B_{2n} phases, *J. Alloys Comp.* **442**(1-2) (2007) p. 22-8.
- [73] J. B. A. A. Elemans et K. H. J. Buschow, Crystal and Magnetic Structure of Intermetallic Compounds of the Type Th(Co_xFe_{1-x})₅, *Phys. Status Solidi A* **24**(2) (1974) p. 393-9.
- [74] J. Laforest et J. Shah, Neutron diffraction study of the Th(Co_{1-x}Fe_x)₅ alloys, *IEEE Trans. Magn.* **9**(3) (1973) p. 217-20.
- [75] F. Tasset, *Étude par diffraction de neutrons polarisés de la densité d'aimantation du composé intermétallique YCo₅ et des composés voisins*, Thèse de doctorat, Université scientifique et médicale de Grenoble (1975).

- [76] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema et A. K. Niessen, *Cohesion in metals, Transition Metal alloys*, dans la série *Cohesion and structure*, éditée par F. R. de Boer et D. G. Pettifor (Elsevier Science, 1988). 0-444-87098-9
- [77] J. F. Herbst, $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects, *Rev. Mod. Phys.* **63**(4) (1991) p. 819.
- [78] J. J. M. Franse et R. J. Radwański, Magnetic Properties of Rare-Earth 3d-Transition-Metal Intermetallic compounds, dans *Handbook of Magnetic Materials* vol. 7, édité par K. H. J. Buschow (Elsevier, 1993).
- [79] E. Burzo, I. Creangă, N. Plugaru et M. Ursu, Magnetic Behaviour of $(Gd_xY_{1-x})Co_4B$ alloys, *Rev. Roum. Phys.* **33**(1) (1988) p. 57-67.
- [80] N. P. Thuy, N. M. Hong, N. H. Nghi et D. C. Thanh, Magnetic phase transition in pseudoternary compounds $(Y_{1-x}La_x)Co_4B$, *Phys. Status Solidi A* **127** (1991) p. 201-6.
- [81] M. Dubman, E. N. Caspi, H. Ettetdgui, L. Keller, M. Melamud et H. Shaked, Magnetic ordering and spin-reorientation transitions in $TbCo_3B_2$, *Phys. Rev. B* **72** (2005) n° 024446 (9 p.).
- [82] K. H. J. Buschow et R. Grössinger, Spontaneous Volume magnetostriction in $R_2Fe_{14}B$ compounds, *J. Less-Common Met.* **135** (1987) p. 39-46.

Chapitre III : Substitution du thorium à l'yttrium dans la série de composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$

L'étude de composés RCo_x avec un élément R non magnétique (notamment Y, La, Lu et Th) permet généralement de caractériser les propriétés magnétiques du ou des sous-réseau(x) de cobalt seul(s). Mais, comme le montre La Figure II-1, l'élément R, même s'il n'est pas magnétique, peut avoir une influence sur les propriétés de ce(s) sous-réseau(x).

Nous avons indiqué au chapitre précédent que dans le cas du composé YCo_4B , où le cobalt est le seul élément magnétique, la compétition entre les deux sites de cobalt $2c$ et $6i$ donne lieu à une réorientation de spin autour de 135 K. Le composé $ThCo_4B$ ne subit pas, pour sa part, une telle réorientation mais présente des caractéristiques uniques : alors que le moment magnétique de chaque site de cobalt est assez constant d'un composé RCo_4B à l'autre, le moment magnétique du site $6i$ présente, dans $ThCo_4B$, la particularité d'être quasiment nul [1, 2]. Rappelons que le thorium est tétravalent et non trivalent comme les autres éléments R considérés. Le site $2c$ doit donc dominer l'anisotropie magnétocristalline, ce qui est cohérent avec la direction de facile aimantation selon \bar{c} observée. Signalons que la phase $ThCo_5$ présente une transition métamagnétique mettant en évidence les effets électroniques particuliers entre thorium tétravalent et cobalt [3-6]. Il ne s'agit pas dans ce cas d'un processus de type FOMP mais bien d'un renforcement des moments magnétiques des atomes de cobalt

induit par le champ magnétique appliqué. La présence de thorium peut donc conduire à des comportements magnétiques originaux.

Dans ce chapitre, nous proposons une étude structurale et magnétique de la solution solide $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ en nous attachant notamment à caractériser l'évolution de l'anisotropie magnétocristalline de ces phases. L'objectif est d'observer l'effet de l'état de valence de l'élément R sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de cobalt. La première partie décrit les résultats de mesures de diffraction des rayons X sur poudre libre et sur poudre orientée sous champ magnétique. La deuxième partie présente des mesures de diffraction des neutrons. La troisième partie présente des mesures d'aimantation sur poudre libre en dessous et au-dessus des températures de Curie. La quatrième partie apporte des informations quant à l'évolution de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de la température et de la teneur en thorium. Pour cela, nous présentons des mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation en champ intense sur des échantillons orientés préalablement sous champ magnétique. La cinquième partie propose une étude structurale et magnétique en fonction de la pression. Comparée à la substitution d'un élément R par un autre, l'application de la pression est considérée ici comme un moyen alternatif de modifier les environnements atomiques des atomes de cobalt. L'application de la pression ne modifie pas la nature des éléments R voisins mais modifie uniquement les distances interatomiques. La sixième et dernière partie compare nos observations aux résultats de calculs de structure de bandes réalisés à partir de nos données structurales.

I. Diffraction des rayons X

Les diffractions des rayons X réalisées sur les différents composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ ont permis de vérifier la conservation de la structure de type $CeCo_4B$ tout le long de la substitution. Elles ont permis de déterminer les effets de cette substitution sur les paramètres de maille. La répartition des deux éléments de terres rares sur chaque site cristallographique a également été précisée ainsi que les distances interatomiques. Enfin, des diffractions des rayons X réalisées sur échantillons magnétiquement orientés ont permis de déterminer la direction de facile aimantation.

1.1. Évolution des paramètres de maille

Les diagrammes de diffraction X de tous les composés synthétisés ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8) sont cohérents avec la structure $CeCo_4B$ ($P6/mmm$) qu'adoptent également les phases YCo_4B et $ThCo_4B$ ainsi que toutes les phases RCo_4B où R est un lanthanide. Cette structure a été décrite au chapitre II et comporte deux sites cristallographiques d'éléments de terres rares ($1a$ et $1b$), deux sites de cobalt ($2c$ et $6i$) et un site de bore ($2d$). Il y a donc deux unités formulaires par maille primitive hexagonale. L'évolution des paramètres cristallins et du volume de la maille, V , est représentée en Figure III-1.

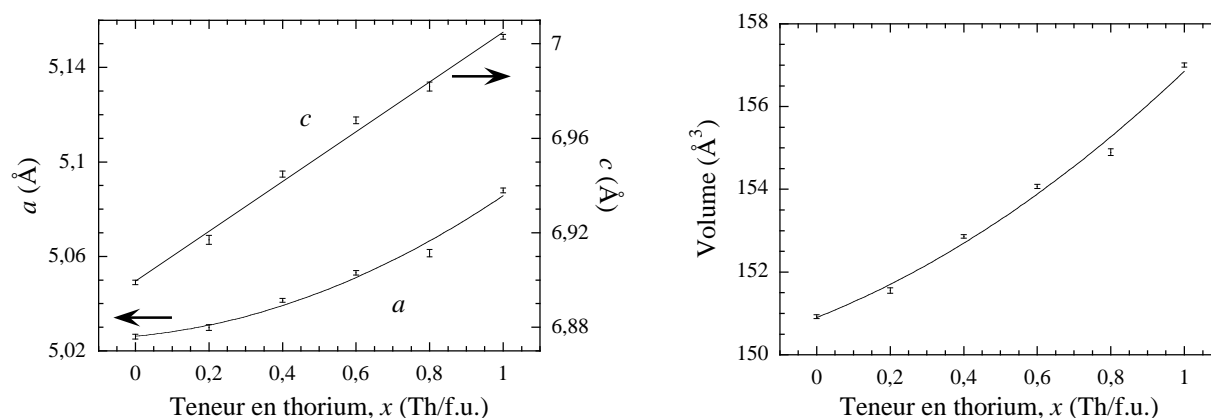


Figure III-1 : Évolution des paramètres de maille (a , c et volume) en fonction de la substitution du thorium à l'yttrium dans la série $Y_{1-x}Th_xCo_4B$.

L'ion Th^{4+} a un rayon métallique plus important que l'yttrium : $\Delta r = 0.025 \text{ \AA}$ (Annexe II et [7]). Ce plus grand rayon entraîne donc l'augmentation des paramètres de maille que l'on peut voir sur la Figure III-1. Le paramètre c suit une loi de Végard de pente $10.5(2) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}/(\text{Th/f.u.})$. L'évolution du paramètre a et donc celle du volume, V , présentent quant à eux une légère convexité. Entre $x = 0$ et 1 Th/f.u. , les valeurs de a et V varient respectivement de $6.1(2) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ et de $6.04(7) \text{ \AA}^3$.

I.2. Substitution préférentielle

Des affinements de Rietveld ont été réalisés avec le logiciel Fullprof [8-10] sur des diagrammes de diffraction X obtenus en réflexion sur poudre avec la raie $K\alpha$ du cobalt. Lors de ces affinements, l'occupation en thorium et en yttrium sur chacun des deux sites qu'ils se partagent a notamment été déterminée. Plus précisément, une seule occupation sur les quatre (deux éléments sur deux sites) a été ajustée en raison de leurs dépendances : le taux d'occupation total de chaque site a été contraint à la valeur 1 et la proportion totale de chaque élément a été supposée connue.

Étant donné l'écart entre l'yttrium et le thorium dans la classification périodique, ces deux éléments sont effectivement suffisamment bien différenciés par les rayons X. Ils le sont d'ailleurs plus ainsi que par les neutrons (Tableau III-1).

Élément	Z	r_{RX}	b_c (fm)	r_n
Y (Y^{3+})	39	~2.5	7.75	1.33
Th (Th^{4+})	90		10.31	

Tableau III-1 : Rapports de facteurs de diffusion de l'yttrium et du thorium pour les rayons X (r_{RX}) et les neutrons (r_n).

Le résultat de ces affinements est présenté dans la Figure III-2. Si les deux éléments étaient équirépartis sur les deux sites, leurs occupations suivraient la loi linéaire de Vegard. Les occupations ajustées s'en écartent : le thorium a une préférence notable pour le site 1a. Les deux sites d'éléments de terres rares, 1a et 1b, ont des environnements atomiques très similaires. Ils correspondent tous deux au site de terre rare 1a de la structure mère YCo_5 dont dérive YCo_4B . Rappelons que par rapport à cette structure mère, un plan sur deux de "RCO₂"

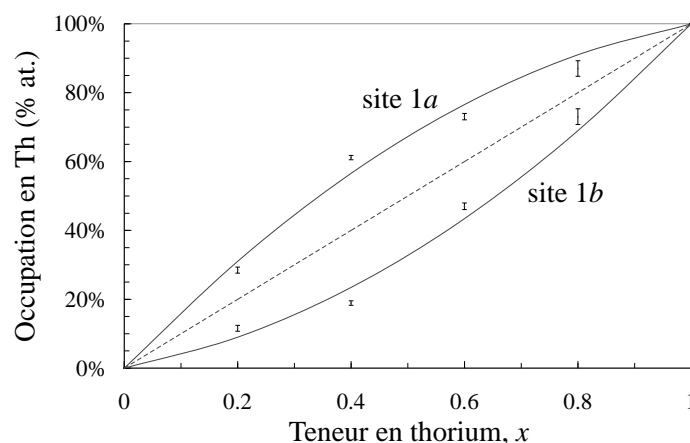


Figure III-2 : Occupation en thorium de chaque site de terre rare en fonction de la teneur en thorium dans la série de composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$.

est remplacé par un plan "RB₂". Les plans "Co₃", les Co-3g de la structure YCo₅, équidistants entre deux plans "RCO₂" dans cette structure mère, deviennent les plans de Co-6i dans le YCo₄B et ne restent pas équidistants des plans "RCO₂" (contenant les R-1a) et "RB₂" (contenant les R-1b). Ils se rapprochent des plans "RB₂". Des deux sites d'éléments de terres rares dans YCo₄B, 1a est donc celui n'ayant pas de bore premier voisin mais des Co1 à la place et dont les plans de Co2-6i sont les plus éloignés.

I.3. Distances interatomiques Y-Co et Y-B

Les deux sites de terres rares de la structure RCo₄B ont des environnements atomiques très proches, au moins pour ce qui est de la forme du polyèdre de coordination (sur la Figure III-3 seuls les atomes de bore et de cobalt du polyèdre de coordination sont représentés). Les deux sites, 1a et 1b, ont une symétrie ponctuelle de type $6/mmm$. La différence fondamentale entre l'un et l'autre est le remplacement des 6 atomes de Co1 dans l'environnement 1a par des atomes de bore dans l'environnement 1b. Ceci induit un rapprochement des plans de Co2.

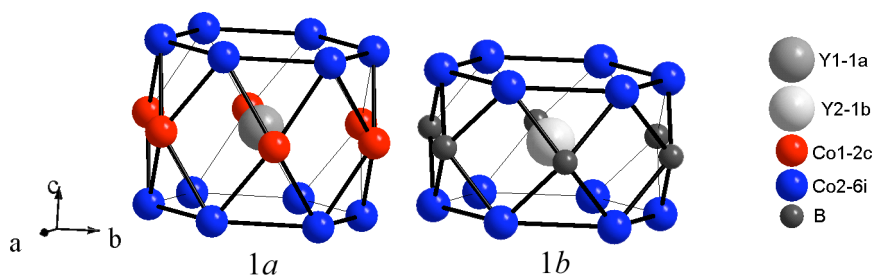


Figure III-3 : Sites 1a et 1b des éléments de terres rares et leurs premiers voisins bore et cobalt dans la structure YCo₄B.

Atomes	Sites	n	Distance (Å)
Y1-Co1	1a-2c	6	} 2.902(1)
Y2-B	1b-2d	6	
Y1-Co2	1a-6i	12	3.197(1)
Y2-Co2	1b-6i	12	2.913(1)

Tableau III-2 : Type de liaison Y-Co et Y-B, nombre n de liaisons de l'yttrium considéré et distance interatomique correspondante dans la structure YCo₄B.

Le Tableau III-2 montre que le site Y2-1b présente 12 premiers voisins cobalt (Co2-6i) à distance assez courte (par rapport à la somme des rayons métalliques valant 3.025 Å). Les 12 équivalents pour le site Y1-1a sont à une distance nettement plus élevée. Ceci tend à augmenter le volume disponible du site Y1-1a. Par contre, les 6 atomes Co1-2c de

l'environnement atomique du site Y1-1a sont eux assez proches et comme ils sont remplacés par des atomes de bore moins volumineux dans l'environnement du site Y2-1b, ceci tend, au contraire, à diminuer le volume disponible du site Y1-1a par rapport au site Y2-1b. Mais de ces deux effets contradictoires, le premier doit être dominant donnant lieu à un site Y1 plus volumineux. Les atomes de thorium, de rayon et de valence supérieurs à celui de l'yttrium, préfèrent donc le site Y1 qui possède plus de voisins métal de transition, mais à des distances plus élevées, et qui n'a pas de métalloïde premier voisin.

Un calcul des domaines de Voronoï des sites d'yttrium dans la structure de YCo_4B à température ambiante a été réalisé et est cohérent avec ces considérations volumiques. Les sites Y1-1a et Y2-1b présentent respectivement des volumes de Voronoï de 28.00 et de 26.94 Å³. Le thorium a donc une préférence pour le site le plus volumineux.

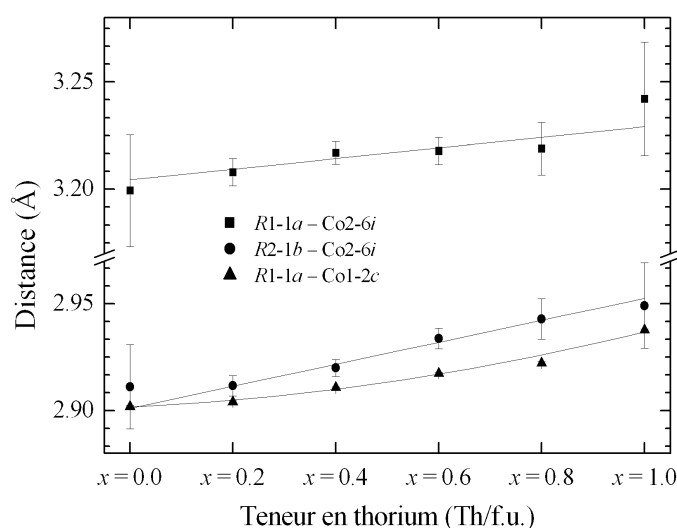


Figure III-4 : Évolution des distances interatomiques R-Co à température ambiante au cours de la substitution dans le composé $Y_{1-x}Th_xCo_4B$. Les sommes des rayons métalliques R-Co sont 3.025 et 3.050 Å pour l'yttrium et le thorium respectivement.

La Figure III-4 indique l'évolution des distances R-Co au cours de la substitution. La distance R1-Co1 augmente comme le paramètre a car ils sont proportionnels (Tableau II-4). Les distances R1-Co2 et R2-Co2 par contre dépendent également de la coordonnée z . L'augmentation de la distance R2-Co2 est plus importante que celle de la distance R1-Co2, notamment en valeur relative. Aux incertitudes près, ces évolutions sont essentiellement linéaires, il n'est pas possible de les corrélérer avec l'évolution du taux d'occupation en thorium de chaque site.

1.4. Direction de facile aimantation à température ambiante

La Figure III-5 indique clairement que l'anisotropie magnétocristalline à température ambiante du composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ est axiale. La direction de facile aimantation est orientée selon l'axe principal (001) de la structure hexagonale. En effet, après orientation sous champ magnétique, les seules raies conservant une intensité marquée sont les raies de type (00 l) (pour l'explication de la technique, se référer à la partie V.2 du chapitre I).

Un résultat identique a été obtenu pour tous les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ étudiés ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1). Toute la série $Y_{1-x}Th_xCo_4B$, y compris YCo_4B , a donc, à température ambiante, une anisotropie magnétocristalline axiale, la direction de facile aimantation étant orientée selon l'axe \vec{c} de la structure. Signalons que la phase à l'yttrium YCo_4B présente une réorientation de spin à basse température [11-16] alors que la phase $ThCo_4B$ n'en présente pas [1, 2]. C'est pourquoi nous avons également mené des études de l'anisotropie magnétocristalline sur ces composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$.

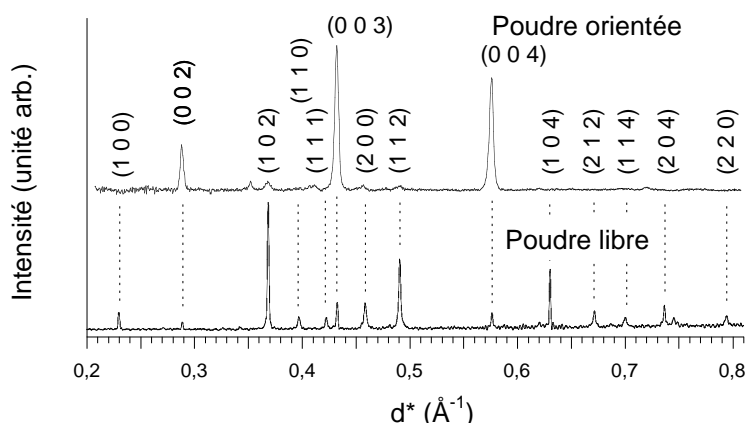


Figure III-5 : Comparaison de deux diagrammes de diffraction des rayons X du composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ obtenus sur poudre libre et sur poudre préalablement orientée sous champ magnétique (0.4 T).

II. Diffraction des neutrons

Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été mesurés à l'Institut Laue-Langevin sur les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ (où $x=0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8). Des diagrammes à haute résolution ont été réalisés à température ambiante sur l'instrument D1A à la longueur d'onde de 1.91 \AA . Des diagrammes complémentaires ont été collectés à différentes températures entre 2 et 300 K sur l'instrument D1B aux longueurs d'onde 1.28 et 2.52 \AA .

II.1. Mesures à température ambiante sur D1A

Les paramètres structuraux (positions atomiques, occupation en yttrium et en thorium des sites $1a$ et $1b$ etc.) ont pu être affinés à partir des mesures réalisées à température ambiante sur D1A (Figure III-6). La proximité avec la température de Curie n'a pas permis une détermination précise des paramètres magnétiques de chaque site de cobalt. Un moment moyen a cependant été déterminé. Le Tableau III-3 présente les facteurs de confiance obtenus.

	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.6$	$x = 0.8$
χ^2	2.67	2.10	4.20	4.70
R_{Bragg} (%)	7.3	6.8	10	9.9
R_{mag} (%)	20	19	20	21
R_{wp} (%)	28	22	25	23
R_p (%)	21	17	20	19
R_{exp} (%)	13	12	9.9	8.7

Tableau III-3 : Facteurs de confiance des affinements des diffractogrammes des neutrons réalisés à température ambiante sur D1A pour les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$.

Les paramètres correspondant à la diffusion nucléaire des neutrons sont en bon accord avec l'affinement des mesures par diffraction des rayons X (Tableau III-4). La préférence du thorium pour le site $1a$ est donc confirmée même si cette détermination est moins précise par diffraction neutronique. Le composé $Y_{0.4}Th_{0.6}Co_4B$ ($x=0.6$) présente cependant quelques différences mais qui ne remettent pas en cause les évolutions générales déterminées pour la série. Étant donné que les teneurs totales en thorium et en yttrium sont connues pour chaque composé, l'occupation sur le site $1b$, τ_{1b} , se détermine à partir de la valeur de τ_{1a} du Tableau III-4 et de la teneur en fer, x :

$$\tau_{1b} = 2x - \tau_{1a} \quad (4.1)$$

Composé	Coord. z du site Co2		Occ. en Th sur $1a$ (%)	
	RX	neutrons	RX	neutrons
$x = 0.2$	0.2879(6)	0.288(1)	28.5(9)	33(5)
$x = 0.4$	0.2878(5)	0.2876(8)	61.1(6)	61(4)
$x = 0.6$	0.2860(6)	0.2839(9)	73.0(9)	86(5)
$x = 0.8$	0.285(1)	0.2863(4)	87.0(2.3)	88(3)

Tableau III-4 : Comparaison de paramètres structuraux déterminés par affinement de diagramme de diffraction des rayons X et des neutrons mesurés à température ambiante : coordonnée z du site Co2-6i dans la maille hexagonale et occupation en thorium du site $1a$.

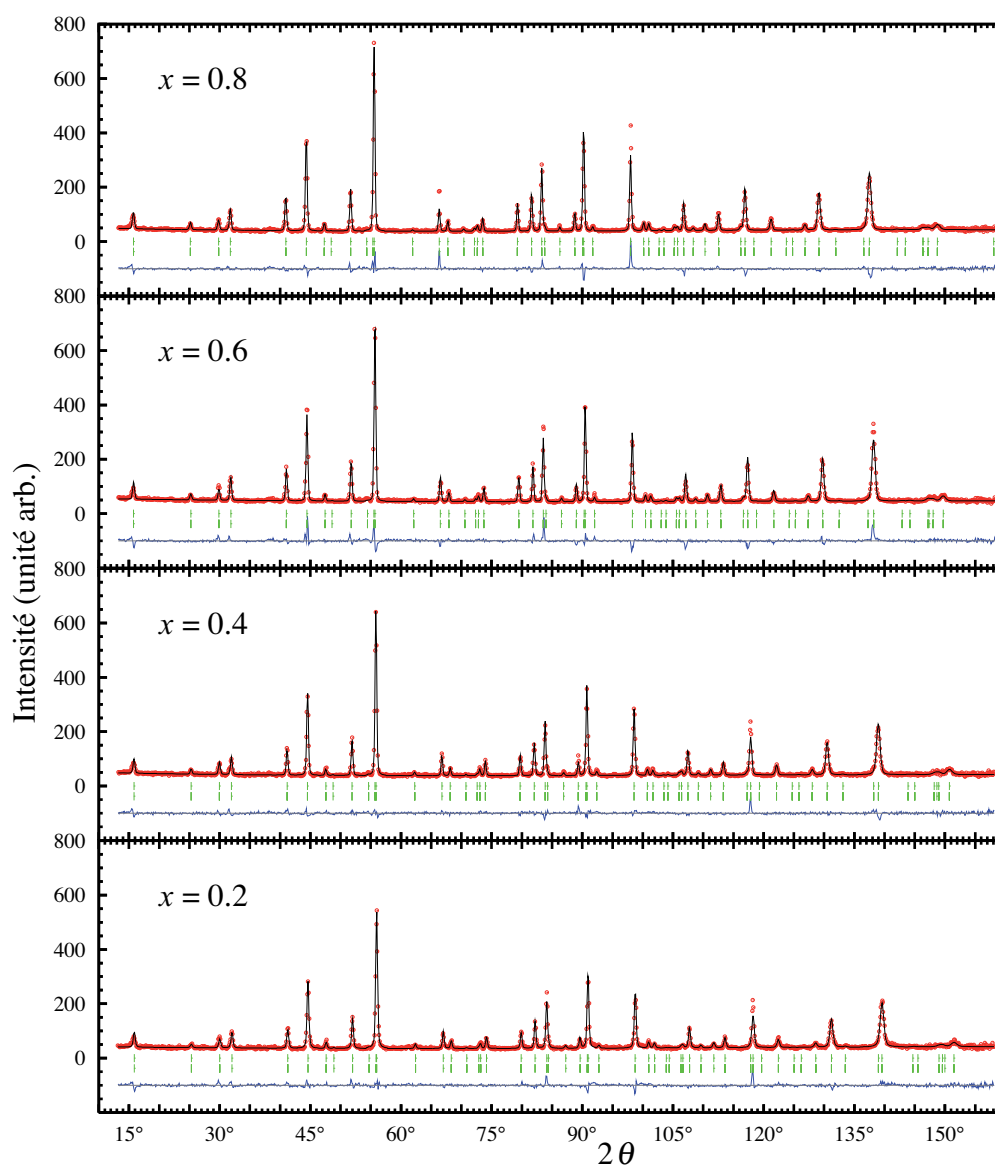


Figure III-6 : Diagrammes de diffraction neutronique obtenus à 300 K sur D1A des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$. Pour chaque mesure, le meilleur affinement est présenté en trait plein. Les deux rangées de barres verticales représentent la position des réflexions de Bragg issues respectivement de la diffusion nucléaire et magnétique. La différence entre la mesure et la simulation est tracée sous la courbe.

II.2. Évolution du moment magnétique au cours de la substitution

Les moments magnétiques affinés de la diffraction neutronique subissent une diminution importante lors de la substitution (Figure III-7). Les moments moyens pour les composés YCo_4B et ThCo_4B sont calculés à partir des moments publiés [1, 2, 11, 12] et rappelés dans le Tableau III-5. Alors que la majeure partie des composés RCo_4B présentent des moments magnétiques proches de 1.8 et $0.7 \mu_B$ sur les sites $2c$ et $6i$ respectivement [13, 17], ThCo_4B porte un moment très réduit sur le site $6i$. La diminution de moment magnétique lors de la substitution observée sur la Figure III-7 doit donc principalement s'opérer sur le site $6i$.

Composé	T_C (K)	$T_{\text{amb.}}/T_C$	Site	μ (μ_B)	
				2 K	$T_{\text{amb.}}$
YCo_4B	380(2)	0.78(2)	$2c$	1.6(1)	1.5(2)
			$6i$	0.6(1)	0.4(2)
ThCo_4B	302(2)	0.96(2)	$2c$	1.8(1)	1.2(2)
			$6i$	0.1(1)	0.2(2)

Tableau III-5 : Moments magnétiques atomiques, μ , portés par les deux sites de cobalt des composés YCo_4B et ThCo_4B à 2 K et à température ambiante [1, 2, 11, 12].

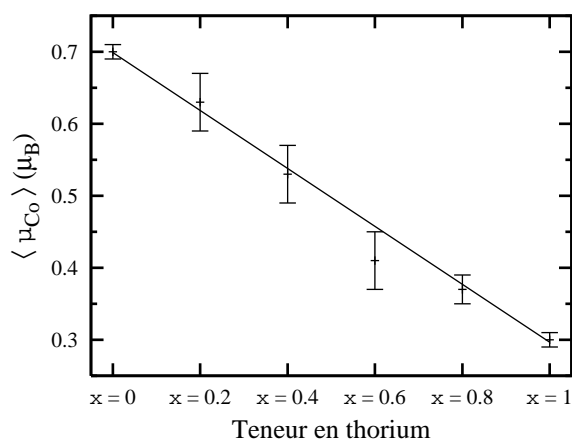


Figure III-7 : Évolution du moment magnétique moyen du cobalt dans la série de composés $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$.

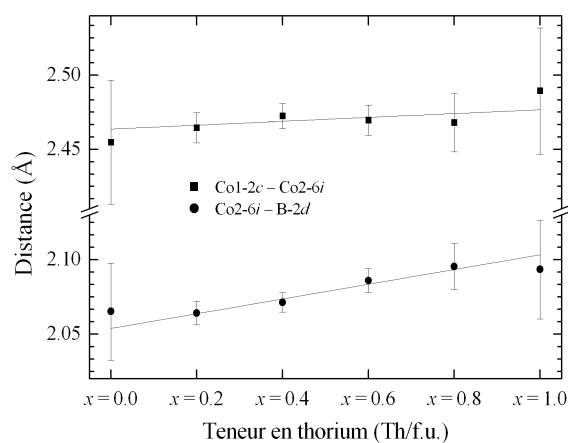


Figure III-8 : Distances interatomiques Co1-Co2 et Co-B dans les structures de la série $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$ déterminées par diffraction des rayons X.

Le moment plus faible sur $6i$ que sur le site $2c$ a été attribué à la présence de bore à une distance assez courte. Cette hybridation entre la bande $3d$ du cobalt et l'orbitale $2p$ du bore fait diminuer l'amplitude du moment porté par le Co2- $6i$. Dans le cas du ThCo_4B , ce site ne porte plus de moment significatif. Dans le cas du composé ThCo_5 , les moments sont de 1.2

et $1.0 \mu_B$ sur les sites $2c$ et $3g$ respectivement. Dans les phases $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ intermédiaires, le thorium se situe préférentiellement sur le site $1a$ plutôt que le site $1b$. Il s'agit du site le plus éloigné des sites $Co2-6i$ et ayant le site $Co1-2c$ dans son environnement à une distance assez courte (Tableau III-2). Pourtant, la présence de thorium semblerait agir principalement sur les sites $6i$ et de manière continue tout au long de la substitution. Ceci pourrait être expliqué si la déformation de la structure, entraînée par la présence de thorium, avait pour conséquence de diminuer les distances Co-B (sites $6i-2d$) et donc d'augmenter les effets de l'hybridation. Il s'agirait donc d'un effet indirect du thorium sur le magnétisme du cobalt. Une telle diminution des distances $Co2-6i - B-2d$ ne semble cependant pas avoir lieu. La Figure III-8 montre même l'existence d'une augmentation de cette distance avec la teneur en thorium : l'évolution de la coordonnée z du site $Co2-6i$ et celle des paramètres de maille se compensent dans le cas de la distance $Co1-Co2$, qui semble n'évoluer que faiblement, notamment en valeur relative, comparée à la distance $Co2-B$. La diminution des moments magnétiques est donc bien due à un effet électronique direct lié à la présence de thorium tétravalent et elle concerne principalement le site $6i$.

Ce comportement, où le thorium a un impact plus important sur les propriétés magnétiques du site $6i$ que sur ceux du site $2c$, est en accord avec le cas particulier de $ThCo_5$ [4-6]. Ce composé présente l'originalité d'une transition métamagnétique lors de laquelle les atomes de cobalt du site $3g$ — soit le site correspondant au site $6i$ des structures RCo_4B — subissent une augmentation soudaine de leur moment magnétique. Cette augmentation a été attribuée par les auteurs D. Givord, J. Laforest et coll. à une hybridation entre thorium et cobalt qui, en raison de la différence de forme des orbitales $3d$ des atomes de cobalt des deux sites $2c$ et $3g$, n'a d'effet que sur les atomes en $3g$ uniquement [5].

II.3. Évolution en température – D1B

La Figure III-9 illustre les dilatations thermiques des composés $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ ($x = 0.2$) et $Y_{0.4}Th_{0.6}Co_4B$ ($x = 0.6$) déterminées grâce à des mesures de diffraction neutronique sur l'instrument D1B à 2.52 \AA . La substitution du thorium à l'yttrium donne lieu à une augmentation du paramètre c supérieure à celle du paramètre a (Figure III-1). Les atomes d'éléments de terres rares sont effectivement en contact selon l'axe \vec{c} alors qu'ils ne le sont pas selon les axes \vec{a} et \vec{b} . La Figure III-9 montre, quant à elle, que l'évolution thermique du paramètre c croît avec le taux de substitution x puisque le paramètre c de $Y_{0.4}Th_{0.6}Co_4B$ a une évolution thermique supérieure à celle de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$. Même en considérant les évolutions thermiques non plus absolues mais relatives, en prenant le prolongement à température nulle comme référence, l'évolution du paramètre c est supérieure pour $x = 0.6$ que pour $x = 0.2$. Les

évolutions absolues du paramètre a sont équivalentes pour les deux composés. Le paramètre a influant à la puissance 2 sur le volume de la maille hexagonale, l'évolution thermique absolue de celui-ci est du même ordre pour les deux composés. Signalons l'existence d'une zone sans évolution du paramètre a à basse température pour le composé $Y_{0.4}Th_{0.6}Co_4B$ se répercutant sur le volume.

Composé	$\frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dT}$ (K ⁻¹)	$\frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dT}$ (K ⁻¹)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}$ (K ⁻¹)
$Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$10.3 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$
$Y_{0.4}Th_{0.6}Co_4B$	$13.0 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$

Tableau III-6 : Variations relatives des paramètres de maille en fonction de la température. Ces valeurs correspondent au domaine d'évolution linéaire des paramètres entre 300 K et une température entre 100 et 200 K selon les cas.

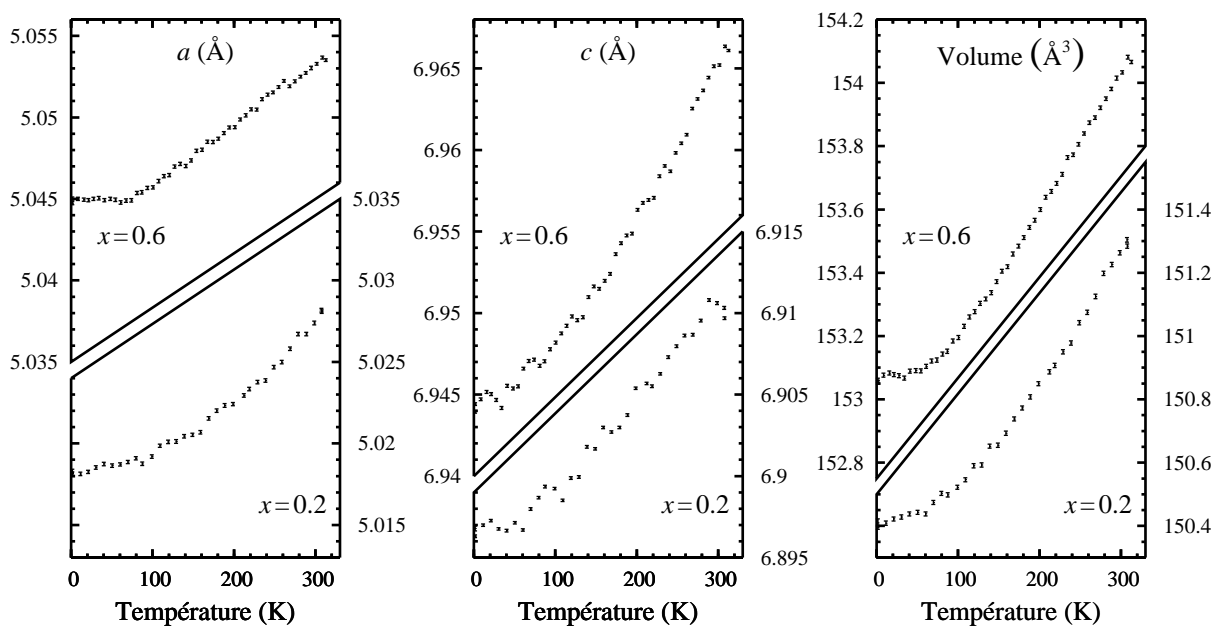


Figure III-9 : Paramètres de maille des composés $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ ($x = 0.2$) et $Y_{0.4}Th_{0.6}Co_4B$ ($x = 0.6$) à diverses températures entre 2 et 300 K.

III. Mesures magnétiques sur poudre non-orientée

Des mesures d'aimantation isotherme ont été réalisées sur poudre libre à diverses températures inférieures et supérieures aux températures de Curie et jusqu'à 10 T. Les mesures sur le composé $ThCo_4B$ sont celles réalisées par les auteurs des références [1, 2]. Une première détermination de l'aimantation à saturation de ces composés en sera déduite. Les températures de Curie seront déterminées par la méthode d'Arrott à partir de ces mesures. Enfin, l'état paramagnétique a également été étudié. Comme nous le verrons plus tard, l'étude de l'aimantation à saturation a été complétée par une étude plus récente en champ intense permettant une meilleure saturation. Il en sera question dans le paragraphe IV de ce même chapitre. Il s'est en fait avéré que la préparation des échantillons et le champ magnétique maximum atteint (10 T ici) n'étaient pas adaptés.

III.1. Aimantation à saturation à basse température

Les mesures d'aimantation isotherme à 4 K obtenues dans les conditions rappelées ci-dessus sont présentées sur la Figure III-10. L'aimantation à saturation à cette température a été déterminée à partir de ces courbes et son évolution en fonction du taux x de substitution du thorium à l'yttrium est également présentée sur la Figure III-10. Cette évolution ainsi déterminée est clairement non-linéaire. Pour expliquer cette irrégularité, plusieurs éléments de réponse ont été proposés [18]. L'effet du thorium sur le moment magnétique des atomes de cobalt du site $6i$ (les atomes Co_2) pourrait être si important qu'une faible teneur en thorium suffirait à l'annuler totalement. D'autre part, le schéma de substitution préférentielle pourrait être lié à cette irrégularité.

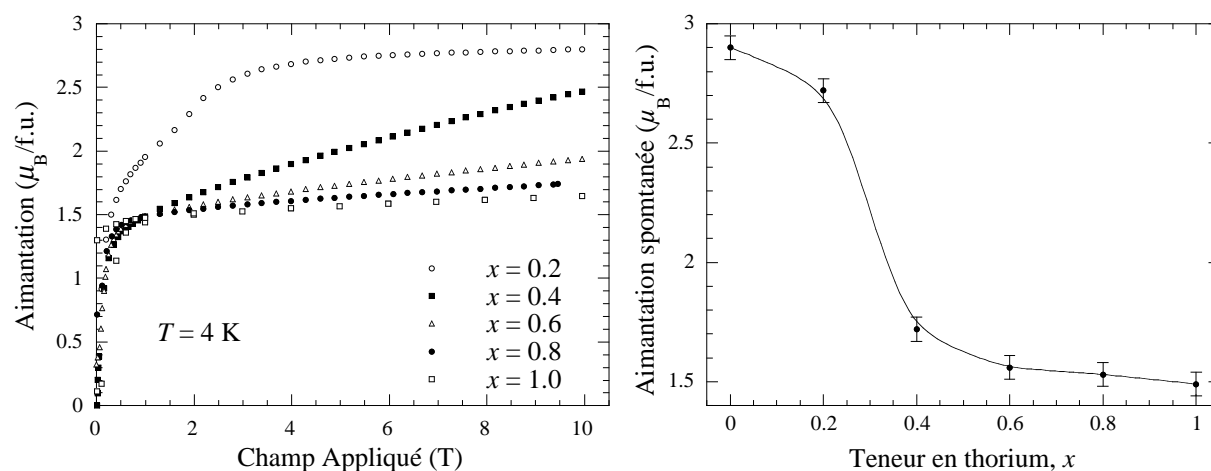


Figure III-10 : Mesures d'aimantation isotherme à 4 K des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ et aimantations spontanées qui en sont déduites.

Les mesures de diffraction neutronique présentées au paragraphe précédent, même si elles sont imprécises, ne confirment cependant pas cette non-linéarité. On y voit le moment magnétique moyen des atomes de cobalt diminuer linéairement. Par ailleurs, les courbes d'aimantation de la Figure III-10 présentent elles-mêmes des particularités. La mesure sur $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ donne lieu à une forme de courbe rappelant le processus de type FOMP de YCo_4B [14, 15]. Le champ critique serait alors de l'ordre de 1.5 T. Rappelons qu'un processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) donne lieu à une discontinuité de la courbe d'aimantation mesurée sur un échantillon orienté perpendiculairement au champ appliqué. Sur un échantillon non orienté — comme cela est le cas ici — la courbe est continue mais présente généralement une irrégularité donnant lieu à un point d'inflexion. La mesure sur $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ présente, quant à elle, une susceptibilité importante à haut champ, c'est-à-dire dans la partie de la mesure où l'échantillon est supposé saturé. Cette susceptibilité élevée, surtout pour une mesure à basse température, est potentiellement explicable par une difficulté à saturer ces échantillons. Des mesures complémentaires en champs intenses ont donc été pratiquées, elles seront discutées au paragraphe IV.

III.2. Température de Curie

Étant donné la proximité des températures de Curie avec la température ambiante, celles-ci ont été déterminées à partir de tracés d'Arrott des mesures d'aimantation (Figure III-11). Comparativement aux composés RCo_4B où R est un lanthanide ou l'yttrium, la phase $ThCo_4B$ a une T_C bien plus faible de 302 K contre 380 K pour YCo_4B [1, 2]. Cela n'est pas un simple effet de taille, en effet le rayon métallique de l'ion Th^{4+} est compris dans l'intervalle couvert par les lanthanides (Annexe II).

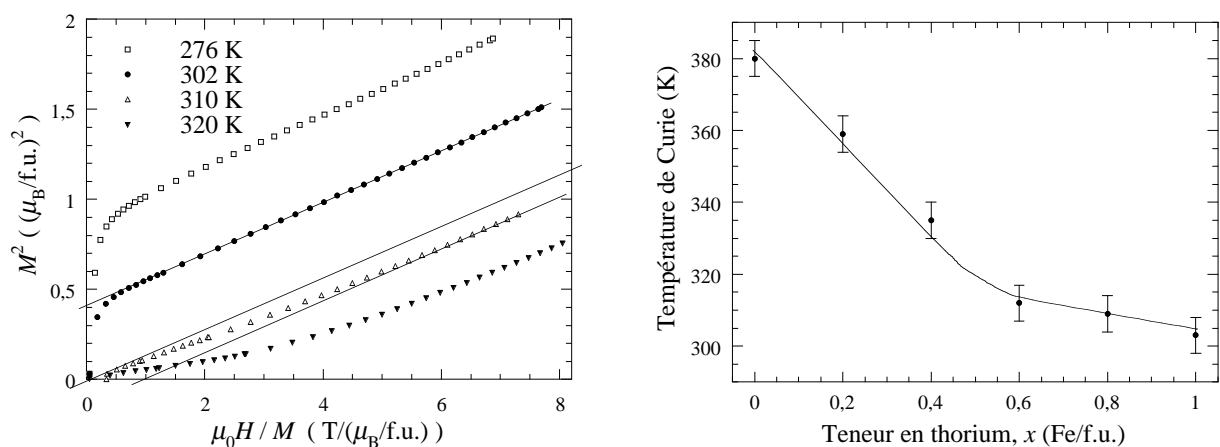


Figure III-11 : Tracé d'Arrott ($M^2 = f(H/M)$) du composé $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ pour déterminer sa température de Curie de 309 K et évolution des températures de Curie des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ en fonction de x .

L'intensité des interactions d'échange magnétique diminue fortement entre $x = 0$ et $x = 0.4$ et plus lentement ensuite : les pentes de la courbe sont pour ces deux intervalles de l'ordre de 116(5) et 20(5) K/(Fe/f.u.) respectivement. La température de Curie présente donc elle aussi une évolution discontinue en fonction du taux de substitution. La discontinuité se situe cette fois-ci autour de $x = 0.5$. Étant donné que les deux sites d'élément de terres rares — entre lesquels un schéma de substitution préférentielle a été mis en évidence — ont la même multiplicité, cette valeur $\frac{1}{2}$ est en accord avec une hypothèse liant directement la présence de thorium à cette diminution de la température de Curie.

Rappelons que la structure de type $CeCo_4B$, qu'adoptent les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$, présente des plans cristallographiques "RB₂", perpendiculaires à la direction \vec{c} , ne contenant aucun atome de métal de transition. Ces plans sont de nature à favoriser un affaiblissement des interactions d'échange Co-Co d'autant que la substitution du thorium à l'yttrium conduit à un éloignement des plans de Co2-6i — les plans "Co₃" — de part et d'autre du plan "RB₂". Selon l'axe \vec{c} , on peut ainsi décrire la structure comme l'empilement du triplet de plans "Co₃ / RCo₂ / Co₃" contenant les métaux de transition 3d et du plan "RB₂" n'en contenant pas. La substitution du thorium à l'yttrium a donc pour effet de diminuer les interactions d'échange inter-triplets en écartant les triplets de plans les uns des autres et en abaissant le moment magnétique des atomes Co2-6i responsable des interactions d'échange entre triplets.

Atomes	Sites	Nb. / maille	Dir.	Distance interatomique (Å)	
				$x = 0.2$	$x = 0.8$
Co1 – Co1	$2c - 2c$	3	$\perp \vec{c}$	2.904(1)	2.922(1)
Co1 – Co2	$2c - 6i$	12	\angle	2.465(4)	2.468(7)
Co2 – Co2	$6i - 6i$	12	$\perp \vec{c}$	2.515(1)	2.531(1)
			$// \vec{c}$	2.934(9)	3.00(2)

Tableau III-7 : Liaisons entre atomes de cobalt premiers voisins dans $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ et $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$.

Le Tableau III-7 indique les différentes liaisons entre atomes de cobalt premiers voisins entre eux. La liaison Co2 - Co2 dirigée selon \vec{c} n'est pas forcément une liaison entre premiers voisins mais négliger ces interactions d'échange reviendrait à négliger les échanges magnétiques entre triplets de plans "Co₃ / RCo₂ / Co₃" et donc à présupposer un ordre magnétique en deux dimensions seulement, ou du moins ne s'étendant selon \vec{c} que sur trois plans atomiques seulement.

Toutes les distances augmentent au cours de la substitution, à part les distances Co1-2c - Co2-6i qui n'évoluent pas significativement (Figure III-8). L'évolution des liaisons

dirigées perpendiculairement à l'axe \bar{c} (Co1-Co1 et Co2-Co2) est proportionnelle à celle du paramètre a (Figure III-1). L'évolution de la longueur de la liaison parallèle à l'axe \bar{c} entre deux sites Co2-6i est la plus importante (Figure III-12), non seulement en raison de la plus grande évolution du paramètre c mais également en raison de la diminution de la coordonnée z de ce même site.

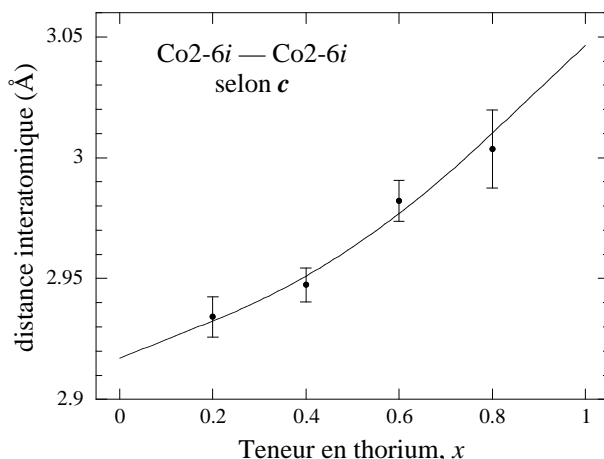


Figure III-12 : Distances interplans "Co₃" (cf. texte) des structures $Y_{1-x}Th_xCo_4B$, ce qui correspond aux distances entre deux atomes Co2-6i adjacents selon l'axe \bar{c} .

Outre la diminution du moment du site 6i, l'augmentation des distances Co-Co peut donc également expliquer en partie la diminution de la température de Curie lors de la substitution du thorium à l'yttrium. En raison de la différence de remplissage de la couche électronique 3d des atomes de cobalt sur les deux sites, on peut émettre l'hypothèse que le site donnant lieu aux interactions d'échange magnétique les plus fortes est le site Co1-2c puisque la proximité du thorium n'induit pas de diminution de son moment magnétique.

III.3. Mesures thermomagnétiques

La Figure III-13 illustre les évolutions en température de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ ($x \in [0.2 ; 1]$ pour M_s et $x \in [0 ; 1]$ pour $\mu_0\chi^{-1}$). Ces paramètres ont été déterminés sur les mesures à 10 T. Le composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ notamment présente une évolution de l'aimantation spontanée irrégulière. Nous avons déjà remarqué au paragraphe III.1 que les mesures d'aimantation à 4 K présentent sur ces composés et notamment pour le composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ des susceptibilités à saturation importantes. Des courbes d'aimantation isotherme mesurées à diverses températures entre 4 et 302 K sur ce composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ sont présentées en Figure III-14. Seule la partie haut champ ($5 < \mu_0H < 10$ T), où le système a été supposé saturé,

est tracée. Outre le fait que la pente de chaque courbe est importante, cette pente diminue avec la température. Or cette susceptibilité devrait au contraire augmenter avec la température et ce d'autant plus que l'on se rapproche de la T_C (335(3) K pour le $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$). De plus, les mesures à 250 et 302 K voient l'émergence d'une courbure. Des comportements comparables ont été mis en évidence sur les autres composés à $x \geq 0.4$. Ces observations laissent supposer que les mesures n'ont pas été faites à suffisamment haut champ pour atteindre la saturation magnétique. Les aimantations spontanées déterminées sur ces mesures et en partie reportées ailleurs [18] seront donc déterminées à nouveau à partir de mesures à haut champ sur des échantillons orientés magnétiquement.

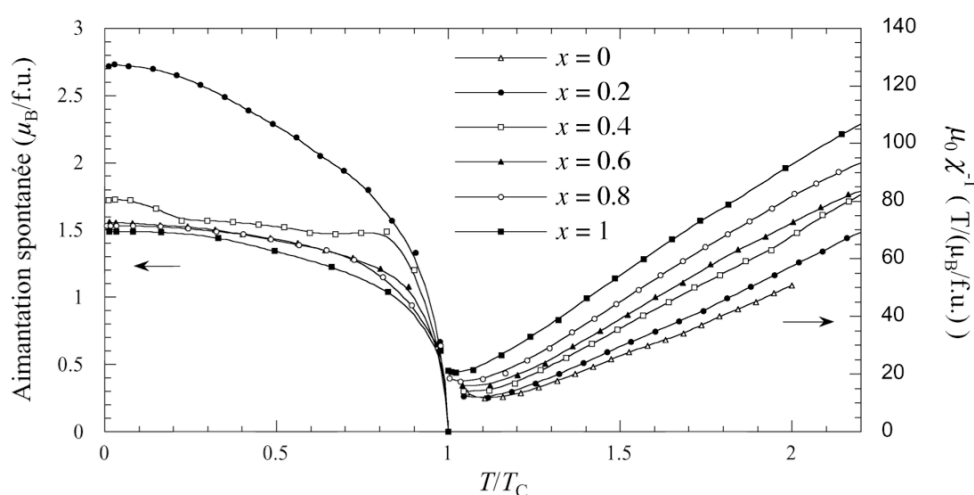


Figure III-13 : Aimantation spontanée et inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température réduite T/T_C des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$.

Les mesures de susceptibilité paramagnétique (Figure III-13) mettent en évidence un comportement de type Curie-Weiss. Signalons que l'échantillon de $ThCo_4B$ comporte une impureté magnétique. La Figure III-15 montre un très faible saut à sa température d'ordre. La proportion de cette impureté dans l'échantillon est donc très faible. De plus, sa température d'ordre est bien supérieure à celle du $ThCo_4B$ (il y a un rapport supérieur à 3.3 entre les deux). Sur l'intervalle $1 < T/T_C < 2$, cette impureté doit donc conserver une aimantation suffisamment constante pour que, par correction de Honda – Owen [19, 20], la détermination de la susceptibilité puisse être réalisée de manière précise. La Figure III-13 montre une augmentation de la pente des courbes $\chi^{-1}=f(T)$ et donc une diminution de la constante de Curie quand la teneur en thorium augmente. Le Tableau III-8 rassemble les valeurs de constante de Curie et de moment effectif dans l'état paramagnétique. La constante de Curie des phases diminue donc de plus de 50 % à l'issue de la substitution du thorium à l'yttrium (de

1.12(1) à 0.540(7) K). Parallèlement à la diminution du moment magnétique moyen du cobalt dans l'état ferromagnétique, le moment effectif de l'état paramagnétique diminue donc également.

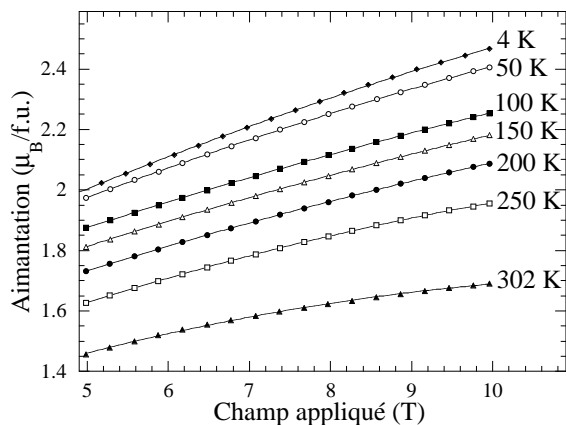


Figure III-14 : Courbes d'aimantation isotherme du composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ (partie haut champ).

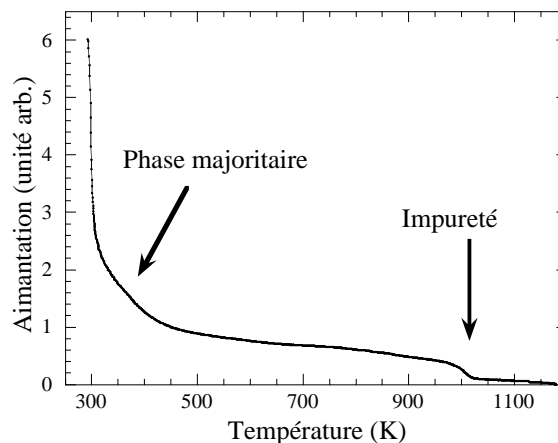


Figure III-15 : Signal thermomagnétique de la phase $ThCo_4B$ obtenu par une balance de Faraday.

	C_{Co} ($\mu_B K T^{-1}/Co$)	C_{Co} ($J K T^{-2}/mol$)	C (K)	μ_{eff} (μ_B/Co)	q_c
YCo_4B	1.82(2)	10.2(1)	1.12(1)	2.85(2)	2.02(2)
$ThCo_4B$	0.91(1)	5.08(6)	0.540(7)	2.02(2)	1.25(1)

Tableau III-8 : Coefficients déterminés à partir des mesures de susceptibilité dans l'état paramagnétique des composés YCo_4B et $ThCo_4B$: constante de Curie par atome de cobalt, par mole d'atomes de cobalt et pour la phase ; moment effectif et nombre de porteurs dans l'état paramagnétique.

IV. Anisotropie magnétocristalline

Nous présentons ici des mesures de susceptibilité alternative de 4 à 300 K sur les échantillons de $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ où $0.2 \leq x \leq 0.8$ pour déterminer l'existence ou non de réorientation de spin. Nous avons également orienté magnétiquement à température ambiante des échantillons de poudre fine pour aligner les directions de facile aimantation de tous les grains. Certains de ces échantillons étaient destinés aux mesures de diffraction des rayons X présentés dans la partie I.4 de ce chapitre. Elles ont permis d'établir que la direction de facile aimantation à température ambiante est orientée selon \bar{c} pour tous les échantillons. D'autres échantillons orientés ont, quant à eux, fait l'objet de mesures d'aimantation isotherme sous champ intense au laboratoire des champs magnétiques intenses par M. M. Guillot afin de sonder les évolutions d'aimantation spontanée et de déterminer les paramètres d'anisotropie.

IV.1. Susceptibilité alternative à basse température sur poudre non-orientée

À température ambiante, rappelons que tous les échantillons ($x \in [0; 1]$) présentent une direction de facile aimantation orientée selon l'axe \bar{c} de la structure. La phase YCo_4B subit une réorientation à la température $T_{rs} \approx 135$ K [14, 15]. Le signal de susceptibilité alternative du composé YCo_4B a été mesuré sur un échantillon de poudre non-orientée par C. Chacon [16] ainsi que sur un échantillon monocristallin et selon diverses orientations par C. V. Thang [14, 15]. Ces résultats sont très particuliers car ils sont caractérisés non pas par un pic fin à la réorientation mais par un large maximum s'étendant entre ~ 90 et 150 K. Des mesures des trois composantes de l'aimantation en fonction des angles θ et φ du système de coordonnées sphériques ont également été réalisées par C. Chacon sous plusieurs champs magnétiques appliqués [16]. Elles montrent que les évolutions d'anisotropie à l'approche de la réorientation sont différentes au-dessus et en dessous de la T_{rs} et que le processus de retournement observé dépend fortement du champ appliqué.

La Figure III-16 présente les mesures de susceptibilité alternative obtenues à température inférieure à la température ambiante sur les échantillons de $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ pour $x=0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 . Seule la mesure pour $x=0.6$ a été menée jusqu'à une température supérieure à la température ambiante, ce qui permet de caractériser l'anomalie de χ_{AC} due à la température de Curie. La T_C déterminée ainsi est de 309(1) K en accord avec celle déterminée par tracé d'Arrott. Sur la mesure de $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ ($x=0.8$), seul le pied du pic dû à la température de Curie est visible. Aucune de ces quatre mesures ne présentent de singularité attribuable à une réorientation de spin.

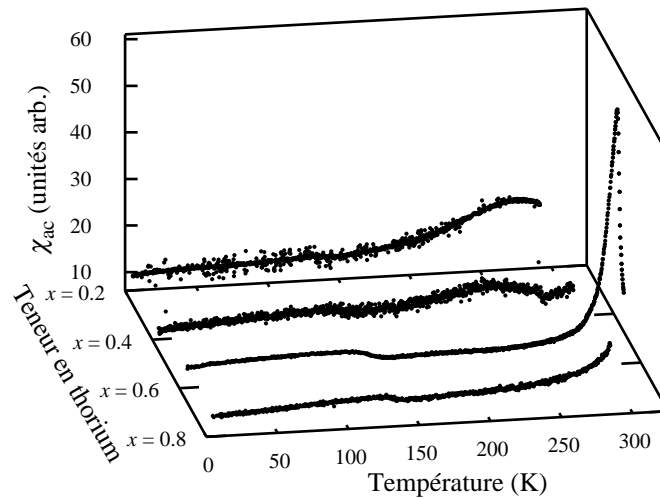


Figure III-16 : Partie réelle de la susceptibilité alternative des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$.

D'après ces mesures de χ_{AC} et les mesures de O. Isnard et coll. concernant le $ThCo_4B$ [1, 2], aucune réorientation de spin n'a donc été mise en évidence à basse température sur les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ où $x \geq 0.2$. Ils conservent donc l'orientation selon \vec{c} de leur direction de facile aimantation. Ainsi, même en faible concentration, le thorium a pour effet la disparition de la réorientation de spin présente dans YCo_4B .

IV.2. Aimantation isotherme sous champ magnétique intense des échantillons préalablement orientés

IV.2.a) Mesures en orientation parallèle

La Figure III-17 présente les mesures d'aimantation en champ intense à 4 K des échantillons en orientation parallèle. Les aimantations spontanées (M_s) qui en sont déduites sont présentées sur la Figure III-18. La figure permet également de comparer les M_s déterminées par ces mesures en champ intense (pour $0.2 \leq x \leq 1$) et par les mesures

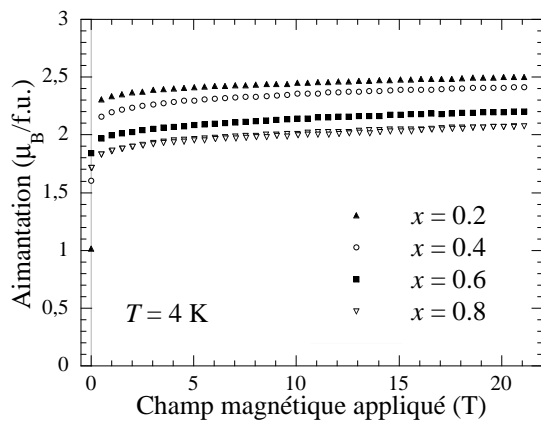


Figure III-17 : Mesure d'aimantation isotherme des échantillons de $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) orientés parallèlement au champ magnétique.

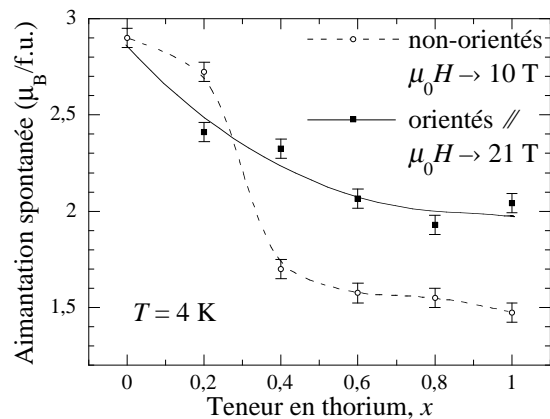


Figure III-18 : Aimantations spontanées à 4 K des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ déterminées à partir des mesures présentées en Figures III-10 et III-17.

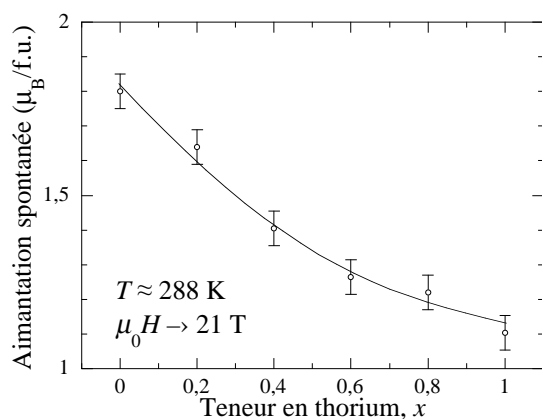


Figure III-19 : Évolution de l'aimantation spontanée à température proche de la température ambiante en fonction de la teneur en thorium.

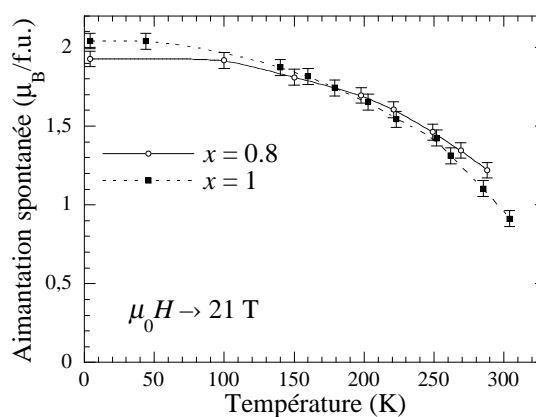


Figure III-20 : Évolution thermique des aimantations spontanées de $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ et $ThCo_4B$.

précédentes en champ inférieur à 10 T (pour $0 \leq x \leq 1$). Les différences peuvent être expliquées par une grande difficulté à saturer ces composés. Les mesures en champ magnétique élevé et réalisées sur poudre fine, dont on peut penser que les grains sont majoritairement proches de l'état monocristallin et monodomaine, et préalablement orientées sous champ magnétique sont donc plus fiables. Nous prenons comme référence la valeur correspondant à YCo_4B , composé largement étudié, y compris sur monocristal orienté [14, 15]. Grâce à ces mesures en champ intense, l'évolution de l'aimantation en fonction de la teneur en thorium semble maintenant présenter deux parties distinctes en dessous et au-dessus de $x = 0.5$, ce qui est cohérent avec le fait que les deux sites concernés par la substitution Y/Th ont la même multiplicité. Signalons cependant que, pour le composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ ($x = 0.2$), la valeur correspondant à l'échantillon non-orienté est étonnamment supérieure à celle correspondant à l'échantillon orienté.

L'aimantation spontanée à basse température de $ThCo_4B$ a donc été déterminée à $2.04(5) \mu_B/f.u.$ Cette valeur correspond aux moments magnétiques atomiques déterminés par diffraction des neutrons par O. Isnard et coll. [1, 2]. La diminution de l'aimantation semble se réaliser principalement entre $x = 0$ et $x = 0.5$ donnant lieu, entre ces deux teneurs en thorium, à une évolution de l'ordre de $\Delta M_s = 1.6 \mu_B/f.u.$ Le Tableau III-9 montre que le rapport entre le nombre de porteurs magnétiques dans les états paramagnétique et ferromagnétique décroît légèrement entre les composés YCo_4B et $ThCo_4B$ tout en restant bien supérieur à 1. Malgré la diminution de la température de Curie, le magnétisme de $ThCo_4B$ présente donc un caractère itinérant moins prononcé.

La Figure III-19 présente l'évolution de l'aimantation spontanée à température ambiante. Les différents composés ayant, à cette température, des valeurs de T/T_C différentes, cette courbe n'est qu'illustrative. De plus, à proximité de la T_C , le champ

magnétique appliqué renforce le caractère ferromagnétique et la T_C de la phase, phénomène d'autant plus significatif que le champ est intense de l'ordre de 20 T. La Figure III-20 illustre l'évolution thermique de l'aimantation spontanée des composés $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ et $ThCo_4B$ qui ont fait l'objet de mesures à températures intermédiaires.

	M_s à 4 K ($\mu_B/f.u.$)	q_s	T_C (K)	q_c	$r = q_c/q_s$
YCo_4B	2.90(5)	0.73(1)	380	2.02(2)	2.79(5)
$ThCo_4B$	2.04(5)	0.51(1)	303	1.25(1)	2.45(7)

Tableau III-9 : Nombre de porteurs magnétiques dans les états ferromagnétique (q_s) et paramagnétique (q_c) des composés YCo_4B et $ThCo_4B$.

IV.2.b) Mesures en orientation perpendiculaire

Les mesures d'aimantation en orientation perpendiculaire (Figure III-21) ont permis de mettre en évidence la très grande anisotropie de ces composés. Sur la Figure III-21, elles sont présentées sous la forme réduite pour pouvoir directement comparer leur anisotropie.

i) Désorientation des grains

Toutes les mesures de la Figure III-21 tendent vers des valeurs non nulles à champ nul. Ceci illustre une orientation imparfaite des cristallites composant les échantillons. Cette orientation imparfaite doit également être à l'origine de l'écart à la linéarité à bas champ observée sur les mesures en orientation parallèle, y compris à basse température (Figure III-17). Ces désorientations s'expliquent par la proximité des températures de Curie avec la température ambiante. Or, l'orientation des échantillons ne peut se faire au mieux qu'à quelques degrés en dessous de 295 K en raison des températures de durcissement de la colle utilisée pour conserver l'orientation magnétique une fois l'échantillon retiré de l'aimant d'orientation. Les échantillons présentent des aimantations réduites à l'origine ($M(H=0)/M_s$) de l'ordre de 0.2 à 0.35. Ceci correspond à des écarts types σ de l'ordre de 15 à 27° (se référer à l'Annexe V).

ii) Basse température (4K)

La Figure III-21 montre qu'à 4 K, si le champ d'anisotropie ($\mu_0 H_a$) du $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ est clairement inférieur à 5 T, celui de $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ dépasse déjà 10 T et les composés suivants ($x > 0.4$) ne sont clairement pas saturés à 20 T. Si aucun comportement magnétique de type métamagnétique — comme par exemple un processus d'aimantation du premier ordre

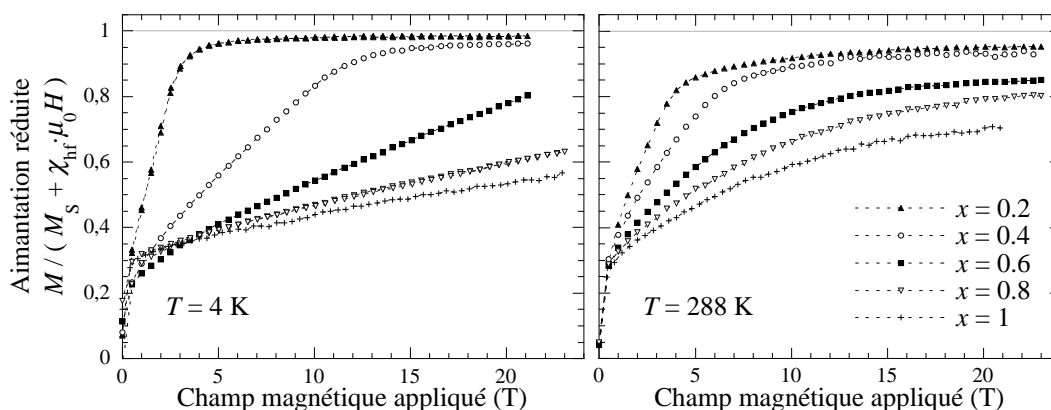


Figure III-21 : Mesures d'aimantation isotherme selon une direction perpendiculaire à la direction de facile aimantation à 4 et 288 K des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$. Les mesures sont présentées sous la forme réduite $M / (M_s + \chi_{hf} \cdot \mu_0 H)$ où M_s et χ_{hf} sont l'aimantation à saturation et la susceptibilité à saturation de la mesure en orientation parallèle correspondante.

(FOMP) — n'a lieu sur ces composés au-delà de 20 T et s'ils n'ont pas de forte anisotropie de l'aimantation, par extrapolation linéaire des courbes, on peut estimer les champs d'anisotropie à 4 K. On obtient les valeurs de 30, 50 et même 70 T pour les teneurs en thorium $x = 0.6, 0.8$ et 1 respectivement. Ces anisotropies gigantesques expliquent la difficulté à saturer les échantillons notamment lorsqu'ils sont non-orientés et mesurés à "seulement" 10 T comme cela est le cas dans la partie III.1 de ce chapitre. La mesure correspondant au composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ présente un comportement à peine perceptible rappelant la FOMP mise en évidence sur le composé YCo_4B [14, 15], même si, ici, le processus d'aimantation ne semble pas être du premier ordre. Ce comportement a également été vu sur les mesures sur échantillons non-orientés (Figure III-10) et fera l'objet de la partie IV.3 de ce chapitre.

iii) Température ambiante (288 K)

À 288 K, l'anisotropie du composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ a augmenté avec la température (Figure III-21). Ce comportement inhabituel illustre la compétition entre plusieurs composantes opposées, la composante dominante semblant avoir une diminution thermique suffisamment plus faible que la composante dominée pour donner lieu à une anisotropie totale pouvant être supérieure à 288 K qu'à 4 K. Cela peut sans doute être considéré comme une réminiscence de la compétition d'anisotropie des deux sites de cobalt dans YCo_4B . Les courbes des autres composés illustrent plutôt une anisotropie diminuée à 300 K par rapport aux basses températures. En effet, les pentes des parties bas champ des courbes — la partie bas champ correspond à la rotation des moments — sont plus élevées à 288 K qu'à 4 K. Par contre, une anisotropie de l'aimantation conséquente semble apparaître et augmenter avec la teneur en thorium. Cependant, signalons que la température de mesure est de plus en plus proche de la T_C des composés. Un faible écart entre la température des mesures dans les deux

orientations peut entraîner un écart d'aimantation spontanée significatif. À température ambiante, les champs d'anisotropie semblent être inférieurs à 22 T au moins jusqu'à $x = 0.6$; au-delà, cette affirmation n'est pas évidente.

iv) Températures intermédiaires

Les mesures à températures intermédiaires entre 4 et 300 K sur les composés $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ et $ThCo_4B$ (Figure III-22) permettent d'apprécier l'évolution en température de l'anisotropie magnétocristalline. En raison d'une grande instabilité de la bobine, les mesures de $ThCo_4B$ à partir de 225 K sont assez dispersées, rendant difficiles les affinements sur ces courbes. Celles-ci permettent cependant de montrer que, malgré la proximité avec la température de Curie, le $ThCo_4B$ conserve une anisotropie significative à 285 K. À basse température, l'anisotropie reste constante jusqu'à 142 K. Les différentes courbes ayant été mesurées dans cet intervalle de température (non représentées sur la Figure III-22) sont en effet superposées. Le composé $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$, lui aussi, présente des courbes semblables à 4 et 100 K signifiant une faible évolution de l'anisotropie à basse température. Il est cependant possible que des évolutions existent à plus fort champ sans que nos mesures, limitées à 23 T, ne permettent de les mettre à jour. Jusqu'à la température de 220 K, les courbes semblent assez linéaires. À partir de 247 K, leur courbure devient de plus en plus prononcée. Le champ d'anisotropie devient donc de l'ordre de 20 T. L'aimantation atteinte à 23 T est donc proche de la valeur de saturation de l'aimantation perpendiculaire à ces températures. Cela confirme l'augmentation de l'anisotropie de l'aimantation à température ambiante en fonction de la teneur en thorium.

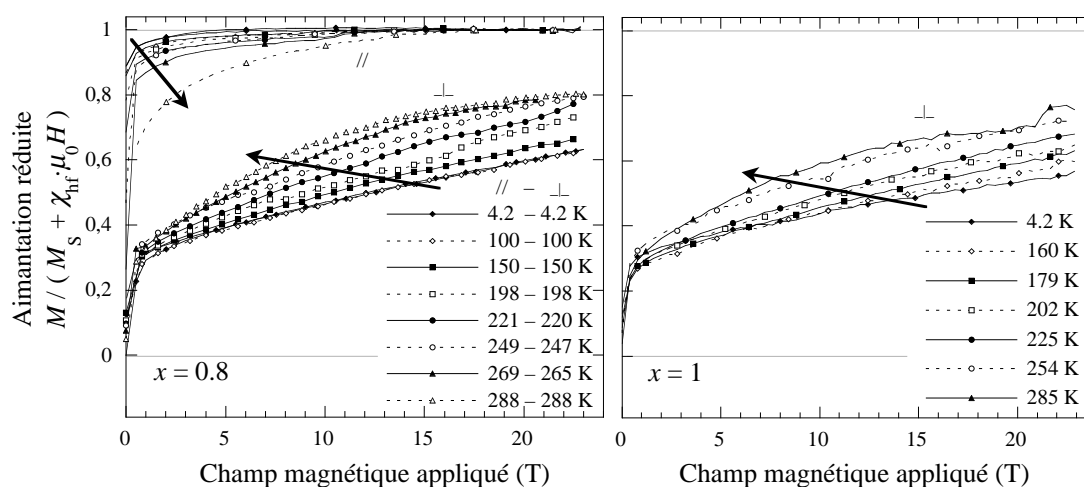


Figure III-22 : Aimantations réduites aux températures indiquées entre 4 et 300 K des composés $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ (en orientation parallèle // et perpendiculaire \perp) et $ThCo_4B$. Les flèches indiquent les tendances générales d'évolution des courbes à température croissante.

IV.2.c) Affinements et détermination des paramètres d'anisotropie

i) Méthode

Le modèle utilisé et quelques remarques sur la méthode d'affinement peuvent être trouvés en Annexes IV et V.

À 4 K, les deux composés $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ et $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ ont, semble-t-il, un champ d'anisotropie suffisamment faible pour que nos mesures aient été réalisées jusqu'à un champ supérieur à celui-ci. Nous pouvons donc affiner toute la partie de la mesure correspondant à la rotation des moments. Ce facteur est crucial pour une détermination valable des paramètres d'anisotropie K_2 et K_3 , notamment dans le cas où la direction de facile aimantation est orientée selon \vec{c} , comme c'est le cas pour les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ où $x \geq 0.2$. En effet dans ce cas, les ordres supérieurs (K_2 et K_3) n'ont une contribution non-négligeable à la courbe $M_{\perp} = f(H)$ qu'à l'approche du champ d'anisotropie. Pour les composés à partir de $x = 0.6$, seul K_1 a ainsi pu être affiné. Cela revient à considérer que le prolongement de la courbe atteindrait sa saturation quasi-linéairement avec seulement une petite courbure due à la désorientation des grains. Si en réalité, un terme K_2 positif (respectivement négatif) est présent, l'énergie et le champ d'anisotropie déterminés ont donc été minorés (respectivement majorés) par rapport à la valeur vraie. À 4 K, une valeur identique de l'anisotropie de l'aimantation $p = 0.015$ a été déterminée sur les mesures à $x = 0.2$ et 0.4 et réutilisée pour les autres composés isotopes à la même température.

À 288 K, la mesure correspondant au $ThCo_4B$ n'a pas pu être affinée en raison de la faible qualité des données. Pour les autres composés, seuls K_1 et K_2 ont été affinés à cette température. À faible teneur en thorium, il a été déterminé que K_3 est nul ou non significatif ; pour $x = 0.8$, il n'a pas été possible de l'affiner mais la proximité avec la T_C et le résultat sur les autres composés rendent peu probable l'existence d'un K_3 significatif. Une valeur unique de l'anisotropie de l'aimantation de $p = 0.11$ a été utilisée pour tous les composés à 288 K. Cette valeur est importante mais des valeurs encore supérieures ont été obtenues sur un monocristal de $ThCo_5$ dont un maximum à $p = 0.27$ est atteint à 150 K [6]. Selon les auteurs, ces valeurs très importantes peuvent remettre en cause la limitation à l'ordre deux du développement de l'anisotropie de l'aimantation (Annexe IV). Les ordres supérieurs ne peuvent cependant être pris en compte qu'à partir de mesures en orientation intermédiaire entre les orientations parallèle et perpendiculaire. Les paramètres p et K_2 intervenant au même ordre dans le développement de l'énergie libre (ordre 4), il est donc possible que la détermination de ce paramètre d'anisotropie soit moins précise.

Le composé $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ a été l'objet de mesures à températures intermédiaires. Pour affiner ces mesures, il a été imposé arbitrairement une évolution linéaire en fonction de la température du paramètre d'anisotropie de l'aimantation p .

Dans tous les cas, l'aimantation spontanée a été déterminée à partir des mesures en orientation parallèle à la même température puis cette valeur a été utilisée dans les affinements. L'écart-type de la distribution supposée gaussienne d'orientation des grains a été affiné à 4 K pour chaque composé. Enfin, le coefficient de champ démagnétisant a été supposé négligeable. Le champ magnétique appliqué a donc été considéré égal au champ magnétique interne. Cette supposition est justifiée par la forme de la pente à bas champ des mesures en orientation parallèle. La forme de nos échantillons avait effectivement été choisie pour minimiser au mieux ce coefficient.

ii) Résultats à 4 K et à température ambiante

Les meilleurs affinements à 4 et 288 K sont présentés en Figure III-23. Les paramètres d'anisotropie correspondants sont présentés en Figure III-24. Les énergies d'anisotropie et les champs d'anisotropie (Figure III-25) ont été calculés à partir de ces paramètres. Dans les cas où seul K_1 a pu être déterminé, ces valeurs sont approximatives. Le champ d'anisotropie à 4 K du composé YCo_4B n'est pas représenté car il correspond à une autre orientation magnétocristalline.

Il ressort que l'augmentation de l'anisotropie est très importante et atteint des valeurs gigantesques pour $ThCo_4B$. Ces résultats confortent les études antérieures montrant que les deux types de sites de métaux de transition ont, dans les structures de la série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, des anisotropies opposées et chacune très importantes. La substitution du thorium à l'yttrium entraîne alors une diminution progressive de l'une des deux contributions concomitante à la diminution du moment magnétique porté par le site correspondant (Co2-6i).

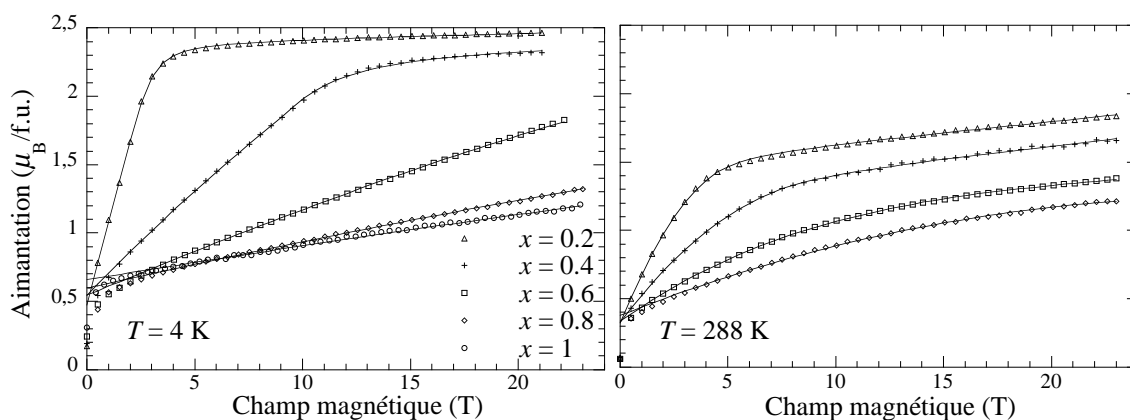


Figure III-23 : Affinement des courbes d'aimantation sur échantillons $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ orientés perpendiculairement au champ magnétique appliqué.

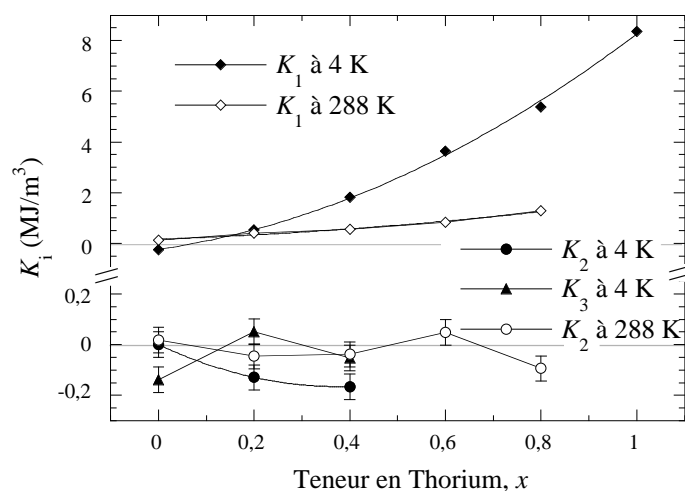


Figure III-24 : Coefficients d'anisotropie des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ à 4 et 288 K déterminés par affinement des mesures d'aimantation en champ intense sur échantillons orientés. Les symboles pleins correspondent à la basse température et les symboles ouverts à la température ambiante.

L'énergie d'anisotropie de YCo_4B peut être séparée en deux composantes correspondant à chacun des deux sites $6i$ et $2c$. Selon C. V. Thang, à 4 K, l'énergie d'anisotropie qu'apporte chaque site est 19.6 K/at. (soit $27.1 \cdot 10^{-23}$ J/at.) et -7.2 K/at. (soit $-9.9 \cdot 10^{-23}$ J/at.) pour $2c$ et $6i$ respectivement [15]. Dans le cadre du modèle de Streever que développe l'auteur, l'énergie d'anisotropie est linéaire en fonction du moment de spin et dépend également du couplage spin orbite et de la différence de moment orbital entre l'orientation parallèle et perpendiculaire. Ce moment de spin reste inchangé pour $2c$ et diminue jusqu'à s'annuler pour $6i$ quand la teneur en Th augmente. Si les autres paramètres déterminant l'énergie d'anisotropie de chaque site (le couplage spin orbite et la différence de moment orbital) n'évoluaient pas lors de la substitution du Th à l'Y, on tendrait pour $x = 1$ à 4 K vers une E_a de $27.1 \cdot 10^{-23}$ J/f.u. = E_a^{2c} soit 3.52 MJ/m³. Ce n'est pas le cas puisque, selon notre estimation, l'énergie d'anisotropie de $ThCo_4B$ semble clairement supérieure à cette

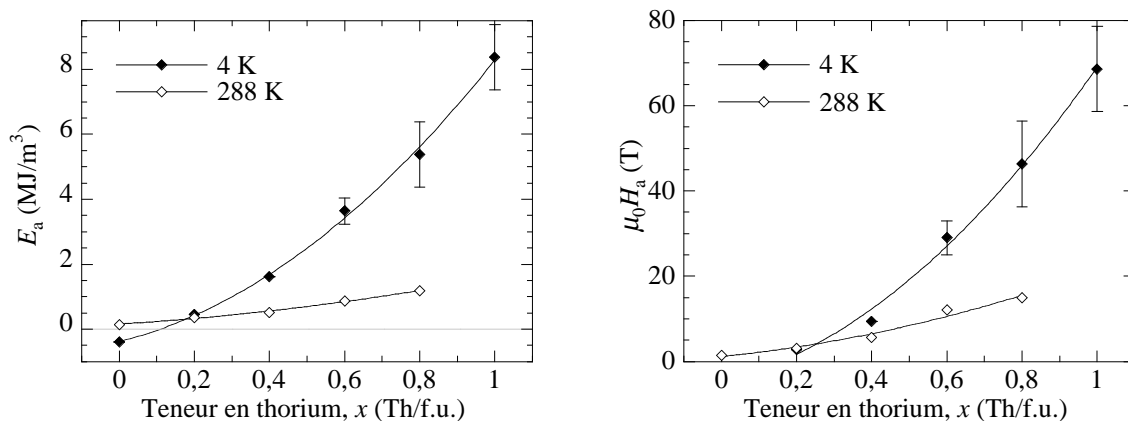


Figure III-25 : Énergies d'anisotropie et champs d'anisotropie des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ à 4 et 288 K calculés à partir des paramètres d'anisotropie ajustés.

valeur. Cela signifie que la nature de R (Y ou Th) influe sur la différence de moment orbital de Co entre les deux directions parallèle et perpendiculaire (au moins pour le site 2c).

iii) Comparaison aux autres phases R-Co et R-Co-B connues

Les valeurs de paramètres d'anisotropie obtenues à 4 K pour les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ à haute teneur en thorium sont élevées et du même ordre de grandeur que pour les phases $Y_2Fe_{14}B$ et $Y_2Co_{14}B$ ($K_1 = 7.1 \text{ MJ/m}^3$ et -7.9 MJ/m^3 respectivement [21]). Cette dernière phase présente cependant une anisotropie planaire avec un paramètre K_1 négatif. Les structures RCO_3 et R_2Co_7 présentent des similitudes avec les structures RCO_5 et ont des sites de cobalt en partie comparables aux sites 2c et 3g de RCO_5 . L'anisotropie de ces composés où R est non magnétique est cependant plus faible : $K_1 = 0.9, 2.3$ et 3.5 MJ/m^3 pour YCo_3 , Y_2Co_7 et La_2Co_7 respectivement [21, 22]. Le composé YCo_5 , comme d'autres RCO_5 , présente en réalité une plage de composition dont la formule est $Y_{1-s}Co_{5+2s}$ [23]. J. Déportes et coll. ont mis en lumière la diminution de l'anisotropie avec s ($\mu_0H_a = 20.5$ et 13.3 T pour $s = 0$ et 0.12 respectivement [23]). L'augmentation de s fait apparaître de nouveaux sites de cobalt. La phase YCo_5 ($s = 0$) présente une très forte anisotropie ($K_1 = 10.5 \text{ MJ/m}^3$ [23]). Le composé Y_2Co_{17} possède des sites équivalents aux sites 2c et 3g de RCO_5 ainsi que des sites équivalents aux sites apparaissant dans $Y_{1-s}Co_{5+2s}$ lorsque s devient non nul. De manière cohérente, l'anisotropie de Y_2Co_{17} est plus faible que celle de YCo_5 et est même planaire : $K_1 = -0.55 \text{ MJ/m}^3$ [22]. Rappelons par ailleurs que le cobalt métallique quant à lui présente une anisotropie magnétocristalline caractérisée par $K_1 = 0.53 \text{ MJ/m}^3$ [24].

Le site 3g du composé YCo_5 apporte une très faible contribution à l'anisotropie comparé au site 2c. Le site 6i du composé YCo_4B apporte quant à lui une contribution bien plus forte en raison de la présence de bore dans son environnement. La compétition entre 6i et 2c donne lieu alors à une anisotropie totale faible pour YCo_4B . Nous avons donc montré que, par substitution du thorium à l'yttrium dans ce composé, la contribution du site 6i est de nouveau diminuée et le comportement d'anisotropie uniaxial des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ tend vers celui de YCo_5 . L'anisotropie du composé $ThCo_5$ est quant à elle uniaxiale de 4 à 300 K et vaut $K_1 = 3.2$ et 4.1 MJ/m^3 à 4.2 et 300 K respectivement [6, 22].

Pour comparaison, les phases $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} , $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Nd_2Fe_{14}B$, largement utilisées comme aimants permanents, présentent des anisotropies à température ambiante de $K_1 = 17.0, 3.3, 8.6$ et 4.9 MJ/m^3 respectivement [25].

Sans atteindre la très forte valeur du YCo_5 , les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ où la teneur en thorium est forte présentent donc tout de même à basse température des anisotropies

magnétocristallines exceptionnelles, supérieures à celle de $ThCo_5$ et de l'ordre de celles des composés $Y_2Fe_{14}B$ et $Y_2Co_{14}B$, composés sans terre rare magnétique à très forte anisotropie.

iv) Évolution en température pour le composé $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$

Les affinements des courbes correspondant au $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ à différentes températures permettent d'établir l'évolution du paramètre d'anisotropie d'ordre deux, K_1 (Figure III-26). N'ayant pu affiner les paramètres des ordres supérieurs, l'énergie d'anisotropie que l'on pourrait estimer à partir de ce seul paramètre est simplement $E_a = K_1$. L'évolution thermique est assez proche d'une évolution habituelle du paramètre K_1 telle que décrite par H.-B. et E. Callen, c'est-à-dire une évolution en M_s^3 [25, 26] (se référer à l'Annexe IV). Le fait que cette évolution soit "normale" est en accord avec l'hypothèse selon laquelle, à cette teneur en thorium, une seule contribution domine l'anisotropie totale.

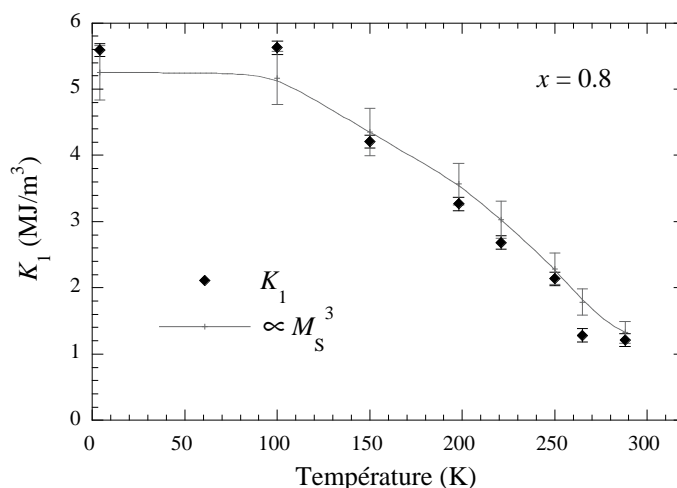


Figure III-26 : Évolution thermique du paramètre d'anisotropie K_1 du composé $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$. Les points sont comparés à une évolution en M_s^3 .

IV.3. Pseudo-FOMP du composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$

Le composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ présente un comportement de type FOMP sur les mesures réalisées sur un échantillon non-orienté (Figure III-10). Il est étonnant que ce processus soit moins visible sur les mesures en orientation perpendiculaire (Figure III-21). En supposant l'exactitude des paramètres déterminés dans cette étude et en imposant une orientation stricte des grains (en posant $\sigma = 0$), il est possible de calculer les courbes d'aimantation qu'on obtiendrait théoriquement sur un monocristal bien orienté (Figure III-27). Cela permet de mieux apprécier les comportements de type FOMP. La Figure III-27 ne présentant pas de discontinuité, elle illustre le fait que le triplet (K_1, K_2, K_3) déterminé ne correspond pas à un domaine de FOMP au sens strict et caractérise donc une pseudo-FOMP.

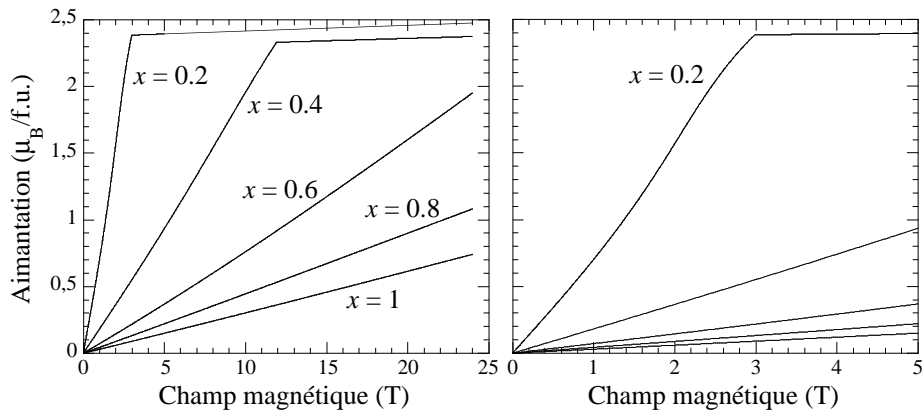


Figure III-27 : Calculs théoriques réalisés avec les paramètres d'anisotropie affinés et en imposant une orientation parfaite des grains (équivalent donc au cas d'un monocristal bien orienté). Sur le graphique de droite, l'axe des abscisses a été restreint à 5 T.

D'autres mesures d'aimantation ont été réalisées à différentes températures entre 4 et 300 K sur l'échantillon non-orienté de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ (Figure III-28 (a)). Le comportement anormal n'y est plus visible à partir de 100 K. Les courbes dérivées de ces mesures (Figure III-28 (b)) montrent effectivement un pic jusqu'à la mesure à 75 K. Au-delà de cette température, les mesures présentent un épaulement de moins en moins prononcé. Le champ où apparaît cet épaulement augmente jusqu'à environ 4.5 T à 200K et diminue ensuite jusqu'à 3 T à 300 K. Les dérivées des mesures à 4 et 288 K sur l'échantillon orienté sont cohérentes avec ces observations (Figure III-29). À 288 K, le champ où apparaît cet épaulement correspond au champ d'anisotropie que nous avons déterminé (3.2 T).

Le champ critique observé sur les mesures des échantillons non-orientés augmente jusqu'à sa disparition entre 75 et 100 K (Figure III-30). Sur l'échantillon orienté, seules des mesures à 4 et 288 K ont été réalisées. À 4 K, le champ critique observé sur ces mesures est légèrement supérieur à celui des mesures sur échantillon non-orienté en raison de la moyenne sur toutes les orientations des grains. Cette moyenne pourrait également avoir pour effet de

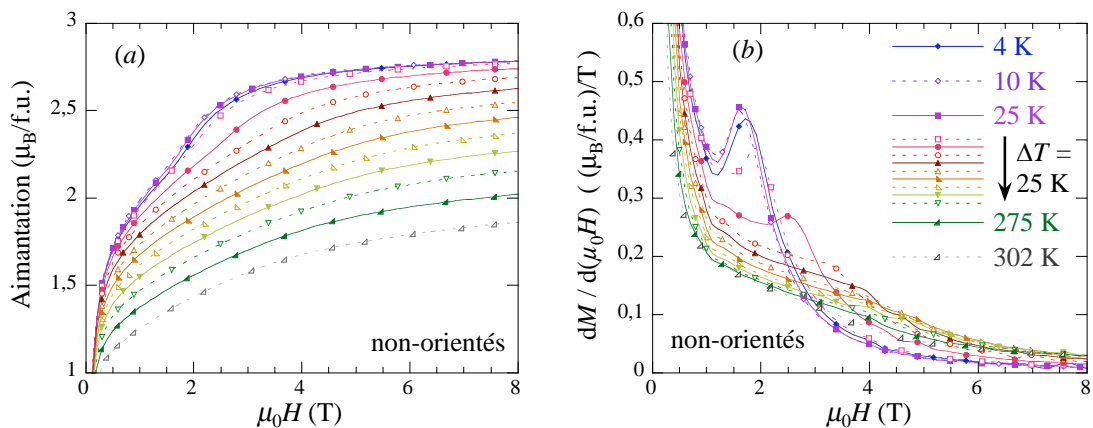


Figure III-28 : (a) Mesures d'aimantation isotherme d'une poudre non-orientée de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ et (b) courbes des dérivées en fonction du champ de ces mesures.

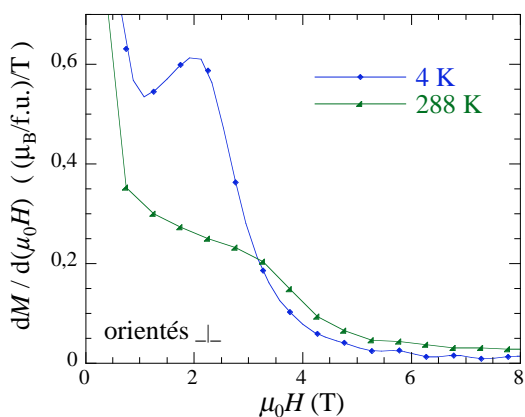


Figure III-29 : Dérivées des mesures d'aimantation en champ intense sur échantillons orientés perpendiculairement au champ appliqué.

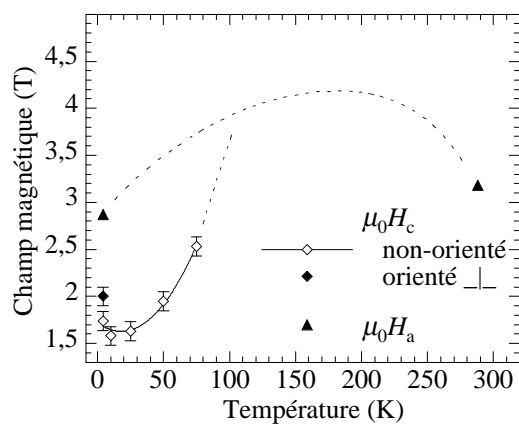


Figure III-30 : Évolution du champ critique et du champ d'anisotropie de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$.

faire disparaître le champ critique entre 75 et 100 K alors qu'il perdurerait dans les grains suffisamment perpendiculaires au champ.

À partir de ces observations, il est possible d'émettre l'hypothèse selon laquelle le composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ se comporte, au niveau de son anisotropie magnétocristalline, de manière comparable au composé YCo_4B étudié au chapitre II. Contrairement à YCo_4B , $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ ne présente pas de réorientation de spin mais son comportement peut être comparé à celui que présente YCo_4B à $T > T_{sr}$. En effet, de $T_{sr} \approx 135$ K à $T_C = 380$ K (c'est-à-dire sur tout le domaine en température où sa direction de facile aimantation correspond à l'axe \bar{c}) le composé YCo_4B présente un champ d'anisotropie passant par un maximum et un champ critique qui augmente jusqu'à rattraper le champ d'anisotropie vers 220 K [14, 15]. Cette hypothèse d'évolution est présentée dans la Figure III-30.

V. Effets de la pression sur la structure et le magnétisme

Les paramètres de maille sous pression (jusqu'à 5 kbar) ont été déterminés à température ambiante par diffraction des neutrons sur poudre introduite dans une cellule de pression hydrostatique à gaz d'hélium. Les mesures magnétiques sous pression hydrostatique (jusqu'à 10 kbar) ont été réalisées sur des échantillons polycristallins.

V.1. Évolution des paramètres de maille

Des clichés de diffraction ont été obtenus à température ambiante dans des pressions de 0, 1, 3 et 5 kbar sur des échantillons de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ et de $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$. Ces échantillons avaient été synthétisés avec du bore enrichi en l'isotope 11. Malgré le rapport extrêmement défavorable entre les intensités diffusées par les échantillons d'une part et par la cellule de pression d'autre part, la position de certains pics de Bragg des phases étudiées, suffisamment séparés des réflexions de la cellule, a pu être mesurée (Figure III-31). Étant donné les indices de ces pics, l'évolution des deux paramètres a et c a pu être déduite d'affinements de Le Bail. Sur la Figure III-31, la courbe b a été décalée de 3 unités en ordonnée et les unités de l'intensité des trois courbes (a , b et Différence) sont identiques. L'intensité des pics de réflexion dus à l'échantillon et pouvant être observée sur la courbe différence est donc de l'ordre de 2 % seulement de l'intensité du pic principal de la cellule de pression.

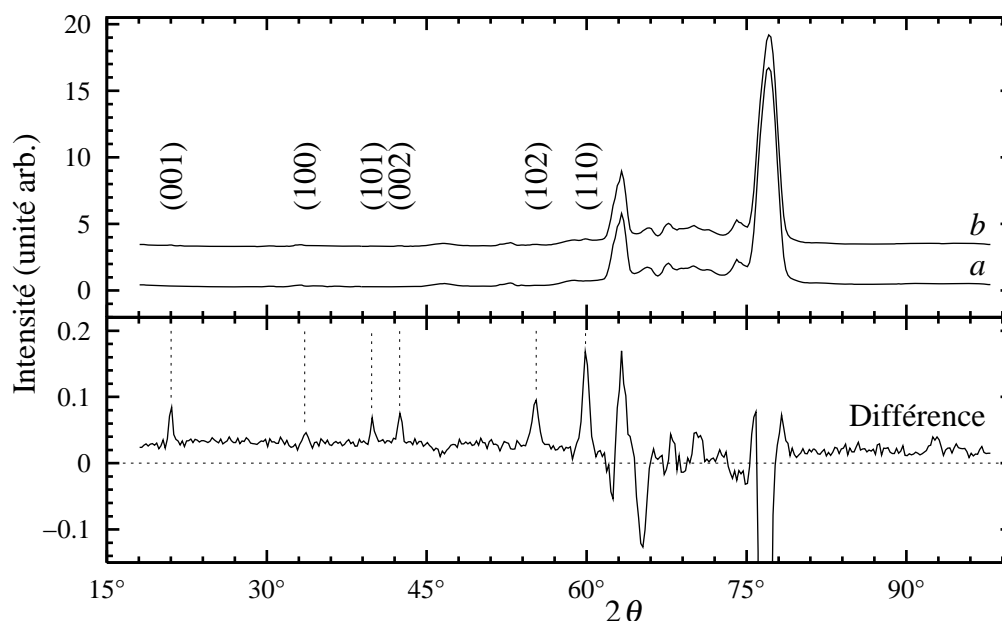


Figure III-31 : Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons de la cellule de pression (a) sans et (b) avec échantillon : exemple du composé $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ à pression atmosphérique. La courbe b est décalée pour plus de lisibilité. Les réflexions de Bragg à partir desquelles les paramètres de maille ont été déterminés sont indiquées.

La diminution du volume de la maille avec la pression croissante est un peu plus faible pour $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ que pour $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ (Figure III-32 et Tableau III-10). La série des composés RCo_4B où R est un lanthanide ou l'yttrium présente une compressibilité $\kappa = -d(\ln V)/dP$ variant peu en fonction de l'élément de terres rares. Elle a été déterminée pour le composé $CeCo_4B$ et est de l'ordre de 0.74 Mbar^{-1} (soit 7.4 TPa^{-1}) [27]. La substitution du thorium à l'yttrium a donc pour effet de déprécier légèrement la compressibilité de la phase.

Composé	da/dP (Å/TPa)	dc/dP (Å/TPa)	dV/dP (Å ³ /GPa)	$d(\ln a)/dP$ (TPa ⁻¹)	$d(\ln c)/dP$ (TPa ⁻¹)	$d(\ln V)/dP$ (TPa ⁻¹)
$Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$	-11(1)	-13(4)	-0.9(1)	-2.2(4)	-1.8(6)	-6.2(8)
$Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$	-5.5(5)	-15(2)	-0.66(5)	-1.1(1)	-2.1(2)	-4.3(3)

Tableau III-10 : Dérivées en fonction de la pression des paramètres de maille a et c et du volume V à température ambiante.

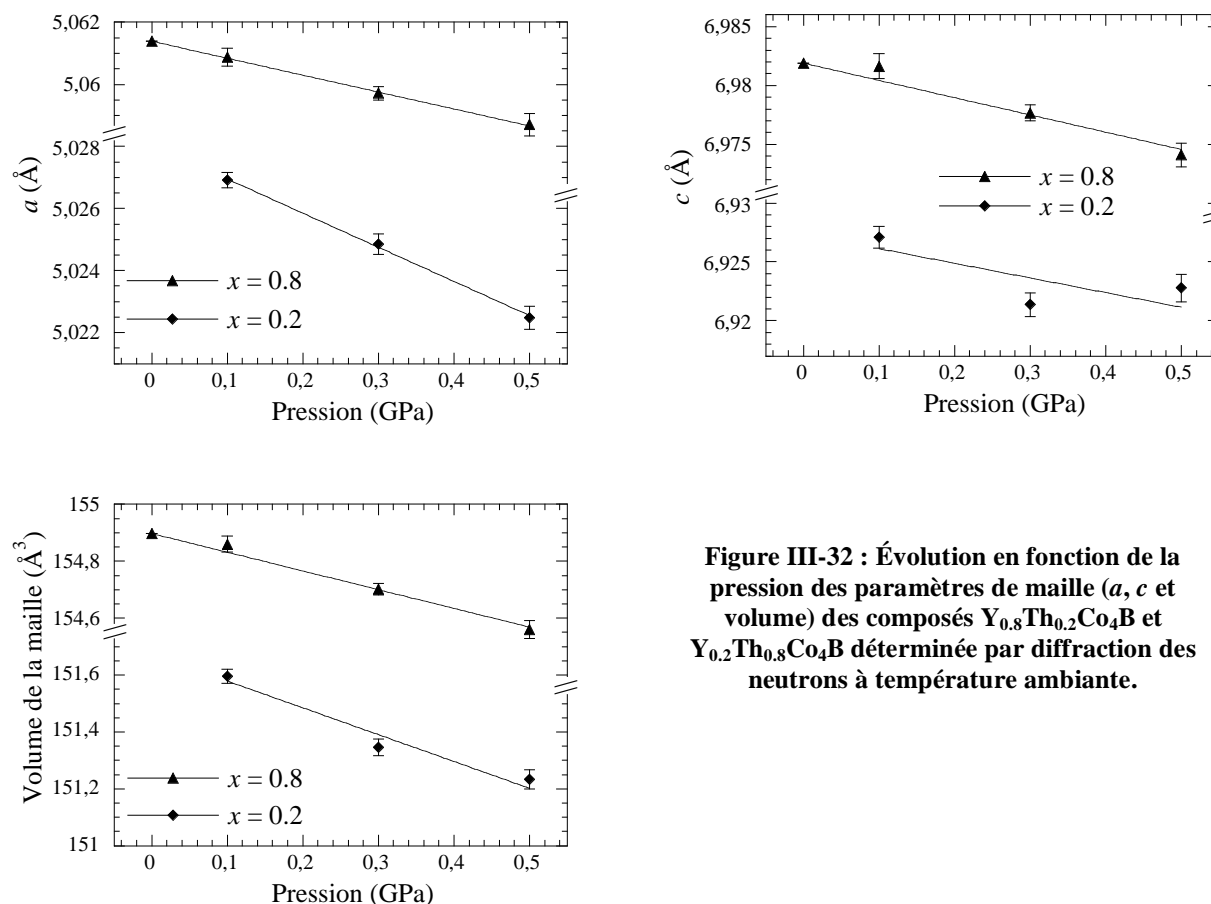


Figure III-32 : Évolution en fonction de la pression des paramètres de maille (a , c et volume) des composés $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ et $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ déterminée par diffraction des neutrons à température ambiante.

V.2. Évolution de la température de Curie

La température de Curie a été déterminée par des mesures thermomagnétiques à champ constant et faible : 0.01 T. La Figure III-33 présente l'exemple du composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$. Les températures de Curie diminuent avec la pression et les dérivées en fonction de la pression diminuent en valeur absolue en fonction de la teneur en thorium (Figure III-34 et Tableau III-11). Plusieurs composés RCo_4B , dont YCo_4B , présentent un paramètre $T_C \cdot dT_C/dP$ de l'ordre de $-410 \pm 30 \text{ K}^2/\text{kbar}$ [27] cohérent avec le modèle du ferromagnétisme itinérant de Wohlfarth. Au cours de la substitution du thorium à l'yttrium ce paramètre s'écarte de cette valeur. Une diminution en valeur absolue peut s'expliquer dans le cas où l'élément R est magnétique et où les échanges R-Co sont non-négligeables. Le thorium ne porte cependant pas de moment magnétique. Cet écart peut donc également illustrer le caractère de plus en plus localisé du magnétisme des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$.

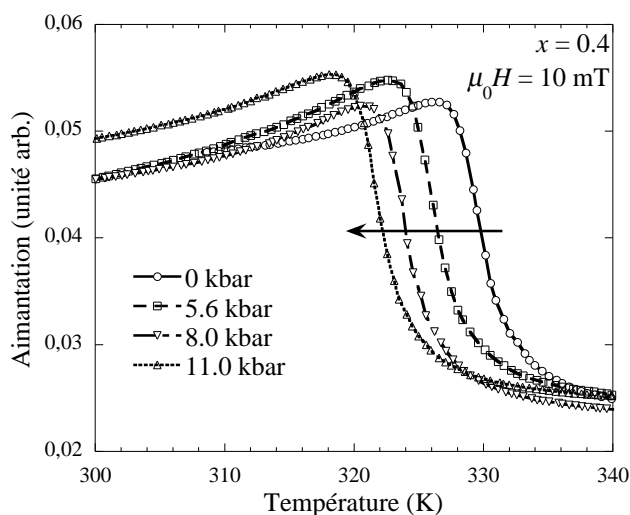


Figure III-33 : Mesures thermomagnétiques sous champ magnétique faible du composé $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$ à diverses pressions entre 0 et 11 kbar.

Composé	T_C (K)	dT_C/dP (K/kbar)	$d \ln T_C / dP$ (Mbar ⁻¹)	$T_C \cdot dT_C/dP$ (K ² /kbar)	$d \ln T_C / d \ln V$ (-)
YCo_4B	375	-1.15(13)	-3.07(40)	-431(30)	4.7 ± 2.1
$Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$	352	-0.90(13)	-2.56(40)	-317(30)	4.3 ± 1.5
$Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$	329	-0.71(13)	-2.16(40)	-234(30)	4.0 ± 1.2
$Y_{0.4}Th_{0.6}Co_4B$	315	-0.68(12)	-2.16(40)	-214(25)	4.4 ± 1.2
$Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$	309	-0.38(12)	-1.23(45)	-117(25)	2.9 ± 0.7
$ThCo_4B$	302	-0.40(12)	-1.32(45)	-121(25)	3.5 ± 1.8

Tableau III-11 : Évolution de la température de Curie en fonction de la teneur en thorium, de la pression et du volume.

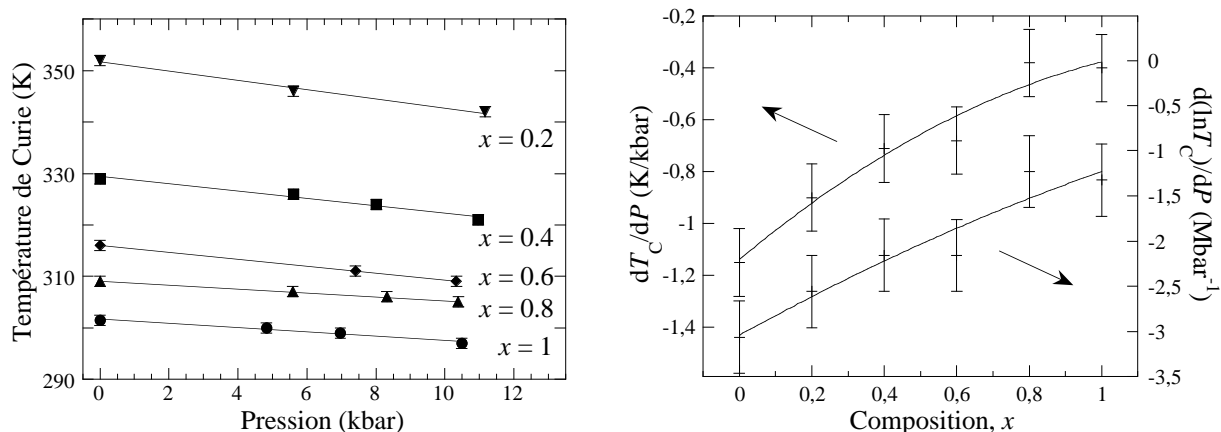


Figure III-34 : Évolution de la température de Curie des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ en fonction de la pression.

Les paramètres $d \ln T_C / d \ln V$, qui permettent d'apprécier le lien entre les évolutions de la température de Curie et du volume de la maille en fonction de la pression, ont été évalués à partir des coefficients de compressibilité déterminés ci-dessus et en supposant une évolution linéaire de celui-ci en fonction de la teneur en thorium. Un grand nombre de facteurs d'incertitude interviennent donc dans ce calcul. Retenons simplement que cette corrélation entre les évolutions de T_C et de V est positive en fonction de la pression mais négative en fonction de la teneur en thorium. En effet la substitution du thorium à l'yttrium entraîne une augmentation du volume mais une diminution de la température de Curie. Cela pourrait être décrit comme un effet de pression chimique du thorium, ici sous la forme d'une pression négative.

V.3. Évolution de l'aimantation

L'effet de la pression sur l'aimantation à basse température est illustré par la Figure III-35 qui présente les cas de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ et $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$. Ces mesures magnétiques sous pression n'ont été réalisées que jusqu'à 5 T. Ce champ est insuffisant pour vaincre

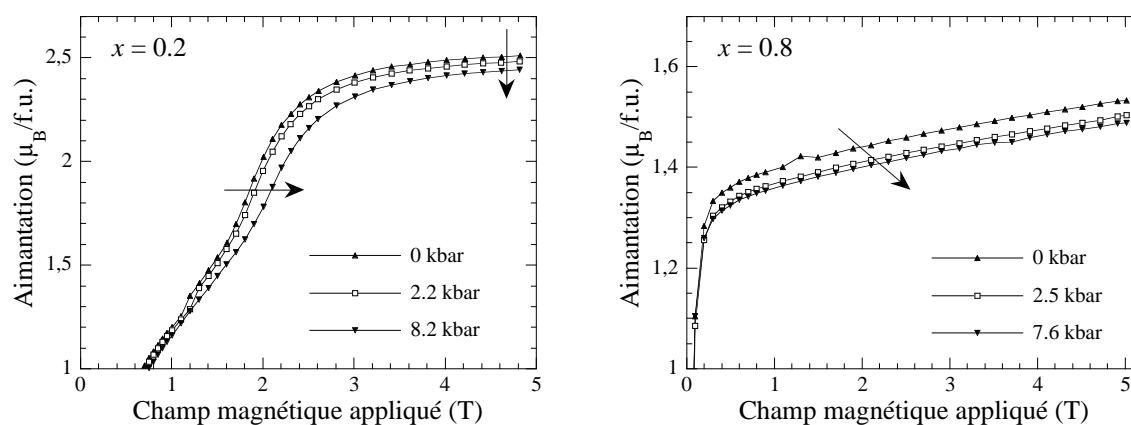


Figure III-35 : Mesures d'aimantation isotherme à 8 K des échantillons de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ ($x = 0.2$) et $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ ($x = 0.8$) sous différentes pressions.

l'anisotropie des domaines perpendiculaires. Sur un échantillon polycristallin, cela se traduit par une difficulté à saturer l'aimantation. Seules les mesures pour $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ semblent atteindre un champ proche de la saturation. Celles-ci montrent l'effet de la pression tant sur l'aimantation spontanée que sur l'anisotropie. Il est donc difficile de quantifier l'effet de la pression sur l'aimantation seule pour les autres composés. Pour le $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$, la valeur estimée de dM_s/dP est de l'ordre de celle du composé YCo_4B : $-9.0 \cdot 10^{-3}$ ($\mu_B/f.u.$)/kbar [27].

Pour les autres échantillons, si on effectue la même estimation à partir des projections en champ nul de l'aimantation mesurée jusqu'à 5 T, on obtient une sensibilité à la pression de l'ordre de $-3.1 \cdot 10^{-3}$ et $-4.4 \cdot 10^{-3}$ ($\mu_B/f.u.$)/kbar pour $x = 0.4$ et 0.8 respectivement et inférieure à $1 \cdot 10^{-4}$ ($\mu_B/f.u.$)/kbar pour $x = 0.6$.

V.4. Évolution du champ critique de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$

Les mesures d'aimantation sous différentes pressions ont été réalisées à 5, 50, 100, 200 et 300 K. Les dérivées en fonction du champ des mesures à 5 et 50 K donnent lieu à un pic caractérisant un champ critique. Ceci est cohérent avec les observations du paragraphe IV.3. La valeur de ce champ critique évolue en pression. Comme au paragraphe IV.3, nous n'avons accès ici qu'au champ appliqué et non au champ interne.

Le champ critique, comme semble-t-il l'anisotropie en général, augmente sous pression croissante (Figure III-36). Les valeurs de la dérivée dH_c/dP et de la dérivée logarithmique $d(\ln H_c)/dP$ sont 26(5) et 32(5) mT/kbar et 14(3) et 17(3) Mbar⁻¹ à 5 et 50 K respectivement.

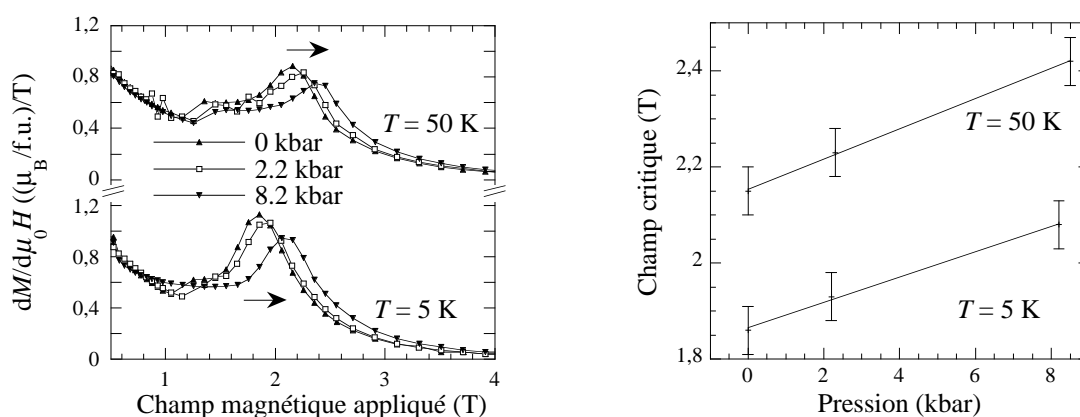


Figure III-36 : Évolution du champ critique de $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ en fonction de la pression à 5 et 50 K.

VI. Comparaison à des calculs de structure de bandes

Parallèlement à cette étude expérimentale, D. Benea et coll. ont réalisé des calculs théoriques de structure électronique par la méthode SPR – KKR en utilisant nos résultats structuraux sur les phases $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ où $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1 [28, 29].

VI.1. Différence de propriétés magnétiques des deux sites de cobalt

Ces calculs de structure de bandes prévoient des différences remarquables entre les propriétés magnétiques des deux sites de cobalt $2c$ et $6i$. En accord avec l'expérience, le site $2c$ est suspecté de porter un moment plus important que le site $6i$. Par contre, la diminution de moment magnétique à l'issue de la substitution du thorium à l'yttrium diffère entre les prévisions des calculs et l'expérience. Les calculs prévoient une diminution tant sur le site $2c$ (de 1.51 à $1.13 \mu_B/\text{site}$) que sur le site $6i$ (de 0.35 à $0.21 \mu_B/\text{site}$) alors que les affinements de diagrammes de diffraction neutronique ont plutôt indiqué une très forte réduction du moment $6i$ et une évolution quasi-nulle du moment $2c$. D'après les calculs de structure de bandes, cette diminution du moment magnétique des atomes de cobalt est supportée quasi-exclusivement par le moment de spin et très peu par le moment orbital de chaque site. Une très grande différence a par ailleurs été calculée pour les rapports entre moment orbital et moment de spin des deux sites de cobalt : le site $6i$ a un moment orbital extrêmement faible ($m_{\text{orbit}} \approx 0.2$ et $0.018 \mu_B$ pour les sites $2c$ et $6i$ respectivement). Les calculs de structure de bandes sont également cohérents avec l'opposition des anisotropies des deux sites [28].

VI.2. Action des éléments Y et Th

La préférence du thorium pour le site $1a$ observée lors de notre étude confirme les prévisions des calculs qui prévoient également cette tendance [28]. Cependant, même si les affinements des diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante ont effectivement montré une préférence du thorium pour le site $1a$, cette préférence n'est que partielle, le thorium occupant aussi le site $1b$ dès les faibles teneurs en thorium, alors que le site $1a$ n'est pas encore saturé. Il est possible qu'un blocage cinétique fige une situation hors équilibre. Les calculs mettent également en évidence une hybridation faisant intervenir les atomes de bore, de cobalt en $6i$ et d'yttrium ou de thorium en $1b$. Cette hybridation peut expliquer la forte sensibilité du moment magnétique du site $6i$ à la présence de bore et de thorium dans son environnement atomique. Par ailleurs, d'après les calculs, les atomes d'élément R (Y ou Th) porteraient un faible moment magnétique (entre 0.08 et $0.15 \mu_B$ selon les composés, les sites et l'élément R) opposé aux moments de cobalt. Des moments aussi

faibles pourraient difficilement être mis en évidence par diffraction des neutrons sur poudre (en absence de neutrons polarisés). Aucun moment magnétique sur les sites $1a$ et $1b$ n'a en tout cas été nécessaire pour l'affinement de ces mesures.

VI.3. Aimantation spontanée

Benea et coll. [28] proposent également deux calculs de l'aimantation spontanée des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$, l'un correspondant à une hypothèse d'occupation équirépartie des sites $1a$ et $1b$ et l'autre à une hypothèse d'occupation préférentielle stricte du thorium sur le site $1a$. Dans leur publication, ces calculs sont comparés aux seules mesures d'aimantation disponibles alors, c'est-à-dire celles déterminées sur les mesures sous champ magnétique limité à 10 T et traité au paragraphe III.1. Cette comparaison permet aux auteurs de confirmer l'hypothèse d'occupation préférentielle car dans cette hypothèse, l'évolution théorique est linéaire jusqu'à $x = 0.4$ et quasi-nulle ensuite. Cependant, les valeurs ne sont cohérentes entre le calcul et la mesure en question qu'à partir de $x = 0.4$ alors que les deux premiers points ($x = 0$ et 0.2) sont franchement différents. Nous avons démontré que 10 T sont insuffisants pour saturer les échantillons, les mesures en champ intense sur échantillons orientés parallèlement au champ de mesure ont donc donné une meilleure détermination de l'aimantation spontanée. La comparaison de ces mesures avec les calculs donne également lieu à une différence de valeur d'aimantation (Figure III-37). Mais cette fois-ci, toute la courbe expérimentale est décalée vers les aimantations croissantes par rapport aux courbes théoriques. Une telle différence constante en fonction de x est plus légitimement explicable qu'une erreur n'apparaissant qu'en dessous d'une certaine composition. L'évolution de l'aimantation en elle-même est donc assez bien décrite par le calcul dans l'hypothèse

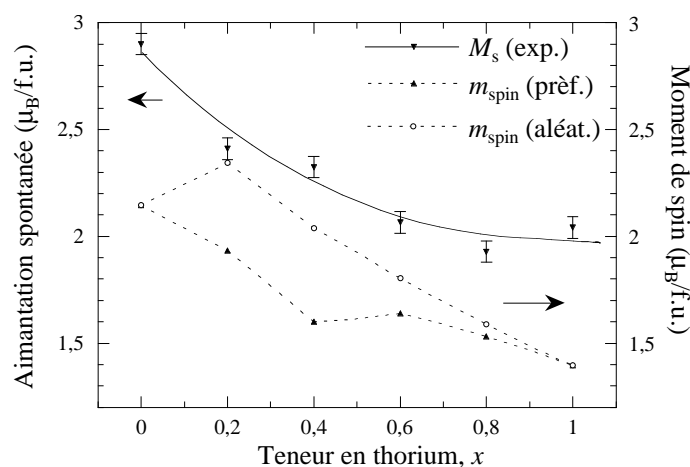


Figure III-37 : Comparaison des aimantations spontanées expérimentales des phases $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ et des moments magnétiques de spin correspondant calculés dans les deux hypothèses de répartition des atomes Y et Th (préférence stricte du Th pour le site $1a$ et équirépartition).

d'occupations strictes. Le facteur à appliquer à la courbe théorique pour qu'elle se superpose à l'observation est environ 1.33. Pour être précis, le calcul rend encore mieux compte de l'évolution de l'aimantation observée en considérant une courbe intermédiaire entre les deux hypothèses extrêmes. Il a effectivement été observé une répartition du thorium et de l'yttrium partiellement préférentielle. Il serait intéressant à l'avenir d'obtenir des calculs s'appuyant sur des hypothèses d'occupation issues des dernières observations.

Conclusion

Nous avons présenté une étude de la série de composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ où les résultats issus de plusieurs techniques expérimentales différentes ont été comparés.

Par diffraction des rayons X sur poudre libre, nous avons caractérisé l'évolution des paramètres structuraux. Il a notamment été observé une augmentation du volume de la maille en fonction de la teneur en thorium et un **schéma de substitution préférentielle** du thorium à l'yttrium. Par diffraction des rayons X sur poudre orientée, une **direction de facile aimantation** orientée selon l'axe \bar{c} a été observée pour toutes les phases.

Des mesures de diffraction des neutrons en température ont permis de confirmer les paramètres structuraux à température ambiante, de mettre à jour **l'annulation du moment magnétique du site 6i** lors de la substitution et de caractériser l'évolution thermique des paramètres de maille.

Des mesures magnétiques sous champ limité à 10 T ont permis une première estimation de l'évolution de l'aimantation en fonction du taux de substitution x et la détermination **des températures de Curie**. La substitution du thorium à l'yttrium a ainsi montré un effet très important sur les propriétés magnétiques.

Le composé YCo_4B étant connu pour avoir une anisotropie magnétocristalline particulière, des mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation sous champ magnétique intense ont été pratiquées. Ces mesures n'ont pas mis à jour de transition de réorientation de spin comme il en existe dans la phase YCo_4B . Les champs d'anisotropie n'ont pu être déterminés que pour les faibles teneurs en thorium, il a en effet été observé des **anisotropies** si fortes que les champs intenses de l'ordre de 25 T n'ont pas suffi à saturer les échantillons à plus forte teneur en thorium selon leur direction de difficile aimantation. Une détermination plus juste de l'aimantation spontanée est néanmoins proposée grâce aux mesures en orientation parallèle et le paramètre d'anisotropie d'ordre 2, K_1 , a été affiné pour tous les composés à 4 et 288 K en prenant en compte les défauts d'orientation des grains.

Illustrant la nature non-triviale de leurs anisotropies (deux sous-réseaux en compétition et des coefficients d'anisotropie d'ordre supérieur non-négligeables), le composé $Y_{0.8}Th_{0.2}Co_4B$ présente une **pseudo-FOMP** à basse température à mettre en lien avec la FOMP que présente le composé YCo_4B à $T \gtrsim T_{sr}$. Cette pseudo-FOMP est visible sur les mesures sur échantillons non-orientés et l'évolution thermique de son champ critique a été caractérisée. Un tel comportement aurait pu également être dû à un processus métamagnétique mais les mesures sur échantillons orientés infirment clairement cette hypothèse et confortent l'interprétation en termes de pseudo-FOMP.

Enfin, pour déterminer si les effets de la substitution du thorium à l'yttrium s'expliquent essentiellement par des évolutions volumiques ou si la configuration électronique différente du thorium tétravalent joue un rôle important, nous avons comparé les évolutions des propriétés structurales et magnétiques en fonction de la teneur en thorium d'une part et en fonction de la **pression** d'autre part. L'évolution des paramètres de maille a été évaluée grâce à des mesures de **diffraction neutronique sous pression** réalisées sur deux des composés. Des **mesures magnétiques sous pression** ont ensuite été réalisées sur tous les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ synthétisés. Ces résultats montrent que l'effet de la substitution du thorium à l'yttrium ne peut se réduire à un effet purement volumique. En effet, l'augmentation de la pression induit le même effet que l'augmentation de la teneur en thorium sur la température de Curie, l'aimantation et l'anisotropie alors que les effets sur les paramètres de maille sont opposés. **Les effets électroniques sont donc déterminants**, conclusion conforme aux résultats récents de calcul de structure électronique.

Références

- [1] O. Isnard, V. Pop et J. C. Toussaint, Crystal structure and magnetic properties of ThCo_4B and LaCo_4B phases, *in* proceeding of The 18th. International Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy, France, édité par N. Demsey et P. de Rango (2004) p. 549-58.
- [2] O. Isnard, V. Pop et J. C. Toussaint, Neutron diffraction investigation of the crystal and magnetic structure of the new ThCo_4B compound, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) p. 791-801.
- [3] E. Burzo, A. Chelkowski et H. R. Kirchmayr, *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements*, dans la série *Landolt-Börnstein, Numerical Data and functional relationships in science and technology*, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. d2 (Springer-Verlag, 1990).
- [4] D. Givord, J. Laforest et R. Lemaire, Polarized neutron study of the itinerant electron metamagnetism in ThCo_5 , *J. Appl. Phys.* **50**(B11) (1979) p. 7489-91.
- [5] D. Givord, J. Laforest, R. Lemaire et Q. Lu, Cobalt magnetism in RCO_5 -intermetallics: Onset of 3d magnetism and magnetocrystalline anisotropy (R=rare earth or Th), *J. Magn. Mater.* **31-34**(Part 1) (1983) p. 191-6.
- [6] J. Laforest, *Magnétisme 3d et 4f dans les composés RCO_5 : ThCo_5 et SmCo_5* , Thèse de doctorat, Université scientifique et médicale et institut national polytechnique de Grenoble (1981).
- [7] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (LosAlamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
- [8] J. Rodríguez-Carvajal et T. Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction, *Commission For Powder Diffraction, IUCr, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998*.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* **192**(1-2) (1993) p. 55-69.
- [10] J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, *Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter N° 26* (2001) p. 12-9.
- [11] C. Chacon et O. Isnard, The structural and magnetic properties of $\text{Y}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ compounds investigated by neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) p. 5841-51.
- [12] C. Chacon et O. Isnard, Crystal and magnetic structure of $\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$, *J. Appl. Phys.* **89**(1) (2001) p. 71-5.
- [13] C. Chacon et O. Isnard, Magnetic Properties of the RCO_4B compounds (R=Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb), *J. Solid State Chem.* **154** (2000) p. 242-5.
- [14] C. V. Thang, P. E. Brommer, N. P. Thuy et J. J. M. Franse, Magnetic properties of monocrystalline YCo_4B , *J. Magn. Mater.* **171** (1997) p. 237-50.

- [15] C. V. Thang, *Magnetocrystalline Anisotropy of Co and Fe in some Rare Earth - 3d Transition Metal compounds*, Thèse de doctorat, University of Amsterdam (1996).
- [16] C. Chacon, *Synthèse, étude cristallographique et caractérisation magnétique de composés intermétalliques R-M-B à base d'éléments de terre rare (R), de métaux de transition 3d (M) et de bore (B)*, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble (2000).
- [17] C. Zlotea, C. Chacon et O. Isnard, Determination of the crystal and magnetic structures of $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n=1, 2$ and 3 ; $R=Pr, Nd$ and Dy), *J. Appl. Phys.* **92**(12) (2002) p. 7382-8.
- [18] H. Mayot, O. Isnard, Z. Arnold et J. Kamarad, Magnetism study under pressure of pseudo-ternary compound $Y_{0.6}Th_{0.4}Co_4B$, *High Pressure Res.* **26**(4) (2006) p. 489-93.
- [19] V. Pop, I. Chicinaş et N. Jumate, *Fizica Materialelor, Metode Experimentale* (Presă universitară Clujeană, 2001). 973-610-036-7 (en Roumain)
- [20] L. F. Bates, *Modern Magnetism* (Cambridge University Press, England, 1951).
- [21] N. P. Thuy, J. J. M. Franse, N. M. Hong et T. D. Hien, 3d Anisotropy in R-3d intermetallics, *J. Phys. Colloques* **12**(49) (1988) p. C8-499-504.
- [22] R. L. Streever, Individual Co site contributions to the magnetic anisotropy of RCO_5 compounds and related structures, *Phys. Rev. B* **19**(5) (1979) p. 2704.
- [23] J. Déportes, D. Givord, J. Schweizer et F. Tasset, Different contributions of the two cobalt sites to the magnetocrystalline anisotropy of YCo_5 and related compounds, *IEEE Trans. Magn.* **12**(6) (1976) p. 1000-2.
- [24] É. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme, tome II – Applications* (EDP Sciences, 2000).
- [25] R. Skomski et J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, dans la série *Studies in condensed matter physics*, éditée par J. M. D. Coey et D. R. Tilley (Institute of Physics Publishing, 1999). 07503 0478 2
- [26] H. B. Callen et E. Callen, The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **27**(8) (1966) p. 1271-85.
- [27] Z. Arnold, J. Kamarad, Y. Skorokhod, N. M. Hong, N. P. Thuy et C. V. Thang, Pressure induced changes of magnetic phase transitions in RCO_4B compounds, *J. Magn. Mater.* **262** (2003) p. 382-8.
- [28] D. Benea, V. Pop et O. Isnard, Electronic structure and magnetic properties of the $ThCo_4B$ compound, *J. Magn. Mater.* **320**(1-2) (2008) p. 36-42.
- [29] D. Benea, V. Pop et O. Isnard, Electronic structure and magnetic properties of the $Th_xY_{1-x}Co_4B$ solid solution, *en cours de rédaction* (2008).

Chapitre IV : Composés de type $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ où $m = 2$

Comme l'avait prévu Kuz'ma [1] dès 1983, la série de composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ appartient en réalité à une famille plus large dénommée $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$. Des phases de cette famille avec $m > 1$ ont en effet été mises à jour récemment lors de l'étude des diagrammes de phases ternaires R-Co-B à basse température. Il s'agit de phases $R_3Co_{13}B_2$ ($n = 1, m = 2$) où $R \equiv Pr, Nd, Sm$ et Gd et $R_5Co_{19}B_6$ ($n = 3, m = 2$) où $R \equiv Pr$ et Nd [2-8], découvertes dans les sections isothermes des diagrammes ternaires à 600°C (pour $R \equiv Pr$ et Nd) et 700°C (pour $R \equiv Sm$ et Gd). Plus récemment encore, le composé $Nd_5Co_{21}B_4$ ($n = 2, m = 3$) a été obtenu en 2001 par hypertrempe [9]. Ces phases semblent difficiles à synthétiser et, même si toutes les références ne sont pas claires à ce sujet, aucun des échantillons élaborés pour ces études ne semble monophasé. Comme le rapporte Plugaru [10-12], les composés isotypes $R_3Ni_{13}B_2$ se forment plus facilement ce qui lui a permis d'étudier la substitution de Ni à Co dans $Nd_3Co_{13}B_2$ et celle, partielle, de Co à Ni dans $Y_3Ni_{13}B_2$.

La similitude observée entre les différentes surstructures des composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ est conservée dans la série $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ reportée. En effet, comme nous l'avons montré au Chapitre II, tous les composés $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ cristallisent dans le groupe d'espace hexagonal $P6/mmm$ et leur maille élémentaire correspond à l'empilement selon l'axe \bar{c} d'un bloc RCO_5 et de n blocs RCO_3B_2 . Or, les diffractogrammes obtenus pour ces nouveaux composés $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ sont compatibles avec le groupe d'espace $P6/mmm$ et leur maille

élémentaire peut correspondre à l'empilement selon l'axe \bar{c} de m blocs RCO_5 et de n blocs RCO_3B_2 . Dans cette famille élargie $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$, la teneur en bore, x , définie par la formule $\text{RCO}_{5-x}\text{B}_x$, correspond à

$$x = \frac{2n}{n+m} \quad (4.1)$$

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à certains composés $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ et $\text{R}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$. Ces stœchiométries correspondent à $(m,n) = (2,1)$ et $(2,3)$ respectivement et sont donc les deux premiers membres de la série $\text{R}_{n+2}\text{Co}_{3n+10}\text{B}_{2n}$, c'est-à-dire où $m = 2$. Nous décrirons successivement les caractéristiques structurales de ces composés, puis le mode de synthèse, l'existence ou non de ces phases selon la nature de l'élément R, leurs propriétés magnétiques macroscopiques ainsi que les relations entre les propriétés physiques et structurales à la lumière de l'analyse par diffraction neutronique.

I. Structures cristallographiques

Les mailles élémentaires hexagonales des deux séries de composés $R_3Co_{13}B_2$ et $R_5Co_{19}B_6$ sont schématisées sur la Figure IV-1. Sur cette figure, à gauche de chaque maille, sont indiqués les empilements des blocs structuraux RCO_5 et RCO_3B_2 qui, rappelons-le, suffisent à former les mailles de toutes les structures des $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$. Rappelons également que ces blocs structuraux, présentés au Chapitre II, correspondent aux mailles des composés de même stœchiométrie translattées de $\bar{c}/2$ par rapport à la description que nous en avons donnée précédemment au Chapitre II.

La structure des composés $R_5Co_{19}B_6$, présentée dans la Figure IV-1, a été proposée par Chen et collaborateur [2]. De manière cohérente avec les structures qu'adoptent les autres $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$, la maille élémentaire $R_5Co_{19}B_6$ proposée correspond à l'empilement selon \bar{c} de trois blocs RCO_3B_2 (ci-après nommés blocs *A*) et deux blocs RCO_5 (ci-après nommés blocs *B*). La formule $R_5Co_{19}B_6$ correspond en effet à $n = 3$ et $m = 2$. Comme le montre la Figure IV-1, l'empilement proposé est de motif *ABABA* (sur la Figure IV-1, l'origine du réseau est choisi de telle sorte que les deux blocs *A* adjacents soient au milieu de la maille). Signalons que, contrairement aux autres structures $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ décrites dans ce rapport, il existe *a priori* deux agencements possibles des cinq blocs structuraux (trois blocs *A* et deux *B*) pour former une maille compatible avec les symétries du groupe d'espace $P6/mmm$. Outre une maille *ABABA* qui favorise l'intercalation des différents blocs (seuls deux blocs *A* sont adjacents), une maille *BAAAB* serait *a priori* également possible. Cependant, pour que ce cas soit favorisé, il est nécessaire que les blocs aient une nettement plus grande affinité pour

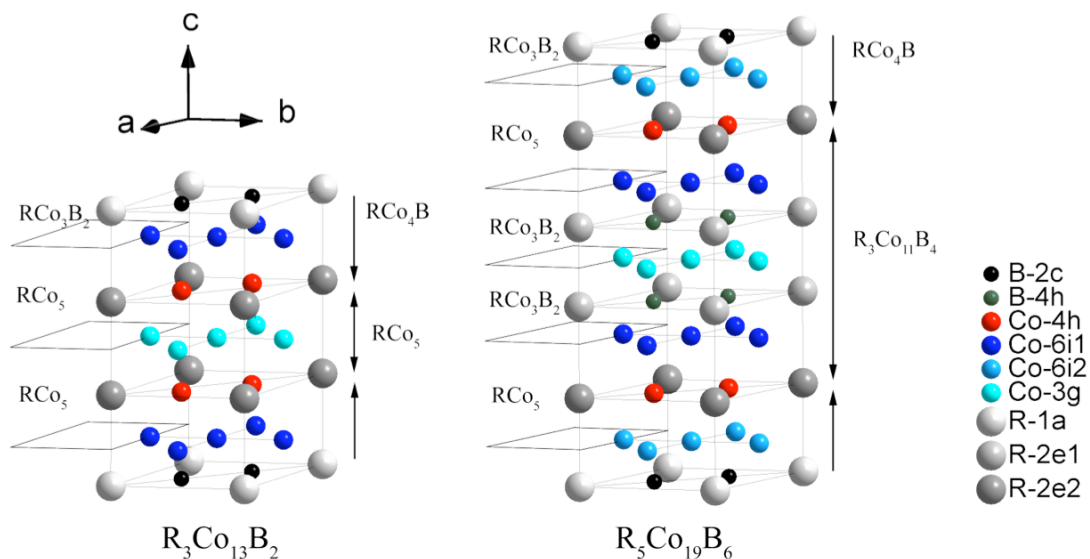
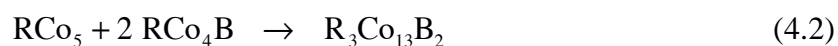


Figure IV-1 : Mailles élémentaires des structures des composés $R_3Co_{13}B_2$ (gauche) et $R_5Co_{19}B_6$ (droite). Les mailles sont décomposées en deux types d'empilement de blocs structuraux (voir texte).

les blocs identiques que pour les blocs différents (un bloc A préférerait être adjacent à un autre bloc A plutôt qu'à un bloc B et réciproquement). Or si tel était le cas, la formation des composés $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ autre que RCO_5 et RCO_3B_2 serait rendue difficile voir impossible car toute tentative d'élaboration de telles phases donnerait lieu à la séparation des phases RCO_5 et RCO_3B_2 . La maille $BAAAB$ est donc peu probable. Toutes nos données expérimentales sont en tout cas cohérentes avec la maille $ABABA$, proposé par Chen et coll. et présentée dans la Figure IV-1.

Les composés $R_3Co_{13}B_2$ où $R \equiv Y, Nd, Pr$ et Sm et $R_5Co_{19}B_6$ où $R \equiv Nd$ et Pr (c'est à dire ceux dont la formation a été reportée [4-6, 8, 11]) n'existent pas dans les lingots bruts de fusion et se forment par réaction solide – solide, lors du recuit, entre les phases RCO_5 et RCO_4B pour la première stœchiométrie et entre RCO_4B et $R_3Co_{11}B_4$ pour la seconde :



Il est par ailleurs possible de décrire les mailles des composés $R_3Co_{13}B_2$ et $R_5Co_{19}B_6$ comme l'empilement selon \vec{c} des mailles des réactifs à partir desquels ils se forment. Cette description alternative est présentée sur la Figure IV-1 à droite de chaque maille.

$R_3Co_{13}B_2$				$R_5Co_{19}B_6$				
Site	Wyck.	Sym.	x, y, z	Site	Wyck.	Sym.	x, y, z	Chen*
R1	1a	6/mmm	0, 0, 0	R1	1a	6/mmm	0, 0, 0	1b
R2	2e	6mm	0, 0, z_{R2}	R2	2e ₁	6mm	0, 0, z_{R2}	2e ₁
Co1	4h	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{Co1}$	R3	2e ₂	6mm	0, 0, z_{R3}	2e ₂
Co2	3g	mmm	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	Co1	4h	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{Co1}$	4h ₁
Co3	6i	2mm	$\frac{1}{2}, 0, z_{Co3}$	Co2	3g	mmm	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	3f
B	2c	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$	Co3	6i ₁	2mm	$\frac{1}{2}, 0, z_{Co3}$	6i ₁
				Co4	6i ₂	2mm	$\frac{1}{2}, 0, z_{Co4}$	6i ₂
				B1	2c	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$	2d
				B2	4h	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{B2}$	4h ₂

* [2, 3]

Tableau IV-1 : Positions atomiques des phases $R_3Co_{13}B_2$ et $R_5Co_{19}B_6$ (groupe d'espace $P6/mmm$).

Le Tableau IV-1 liste les positions atomiques des deux structures avec la symétrie ponctuelle de chaque site cristallographique. Pour la structure $R_5Co_{19}B_6$, Chen et

collaborateurs ont préféré une autre origine de la maille. La maille qu'ils ont proposée est donc translatée de $\bar{c}/2$ par rapport à celle décrite ici [2, 3]. Nous avons choisi cette description différente pour préserver la cohérence avec les autres mailles utilisées pour l'ensemble de la famille $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$. Dans la littérature, toutes ces mailles présentent en effet un plan "RCO₂" ou "RB₂" en $z = 0$ et non un plan "Co₃". La correspondance entre les noms des positions atomiques dans les deux descriptions possibles de la maille élémentaire de $R_5Co_{19}B_6$ est donc renseignée dans le Tableau IV-1.

Il est raisonnable d'émettre l'hypothèse selon laquelle les deux blocs structuraux RCo₅ et RCo₃B₂ conservent approximativement leurs dimensions quelle que soit la phase dans laquelle ils se trouvent, comme cela se passe pour la série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$. La formule (II.3), valable pour la série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, se généralise donc ainsi :

$$C_{R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}} \approx n \cdot C_{RCo_3B_2} + m \cdot C_{RCo_5} \quad (4.4)$$

Par ailleurs, pour une stœchiométrie donnée, le paramètre c varie peu en fonction de la nature de l'élément R. Il est donc possible d'estimer approximativement pour tout élément R la valeur des coordonnées z intervenant dans le Tableau IV-1 :

$R_3Co_{13}B_2 :$	$R_5Co_{19}B_6 :$	
$z_{R2} \approx z_{Co1} \approx 0.32$	$z_{R2} \approx z_{B2} \approx 0.41$	$z_{Co3} \approx 0.32$
$z_{Co3} \approx 0.14$	$z_{R3} \approx z_{Co1} \approx 0.21$	$z_{Co4} \approx 0.09$

En raison de la proximité structurale, les environnements atomiques intervenant dans ces deux structures sont équivalents à ceux rencontrés dans les phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$. Pour le cobalt, les sites $2c$ des structures $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ sont ici transformés en des sites $4h$. L'environnement de ces sites $4h$ est donc similaire à celui des sites $2c$ présenté dans la Figure II-10. En termes de symétrie, le passage de $2c$ vers $4h$ s'accompagne de la perte du miroir perpendiculaire à \bar{c} . Cependant, si les blocs structuraux subissent peu de distorsion, la forme des environnements $4h$ ne devrait pas évoluer fortement par rapport aux environnements $2c$.

Les sites $3g$ et $6i$ du cobalt, pour toute la famille $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$, correspondent, quant à eux, aux types Co₀, Co_I et Co_{II} (Figure II-10) en fonction du nombre d'atomes de bore dans leur environnement. Le site Co2-3g de $R_3Co_{13}B_2$ est du type Co₀ sans premier voisin bore. Le site Co2-3g de $R_5Co_{19}B_6$ est du type Co_{II} avec quatre premiers voisins bore. Les autres sites $3g$ et $6i$ de cobalt de ces deux structures sont du type Co_I avec deux premiers voisins bore. Dans la série $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, seule la structure originelle RCo₅ ($n = 0$) présente des sites Co₀ sans bore premier voisin. Dans cette seconde série $R_{n+2}Co_{3n+10}B_{2n}$, la structure $R_3Co_{13}B_2$ en possède donc également.

II. Étude des échantillons $R_3Co_{13}B_2$

Nous avons entrepris des essais de synthèse pour les phases $R_3Co_{13}B_2$ où $R \equiv Y, Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd . Après une fusion à arc classique, les échantillons ont subi des traitements thermiques à $600^\circ C$. Les temps de recuit retenus sont assez longs : de 35 à 70 jours. En effet, Chen et coll. ont rapporté avoir obtenu des échantillons de $Nd_3Co_{13}B_2$ et $Pr_3Co_{13}B_2$ suite à des recuits de un à trois mois à $600^\circ C$ [2, 4-6, 13]. Ils ne précisent cependant pas la pureté de leurs échantillons. Les mêmes auteurs ont également obtenu les phases $Sm_3Co_{13}B_2$ et $Gd_3Co_{13}B_2$ par recuit à $700^\circ C$ pendant quatre mois mais rapportent la persistance des phases RCO_4B et RCO_5 à partir desquels se forment les phases $R_3Co_{13}B_2$ [7, 8]. Plugaru et collaborateurs ont, quant à eux, étudié des phases $R_3Ni_{13-x}Co_xB_2$ où $R \equiv Y$ et Nd [10-12]. D'après leurs études, les phases au nickel sont bien plus simples à obtenir sans impureté que les phases au cobalt [14]. Leurs échantillons recuits à $730^\circ C$ pendant deux à trois semaines présentent, à partir d'une certaine teneur en cobalt, une proportion d'impuretés RCO_5 et RCO_4B pouvant atteindre voire dépasser 50 %.

Nous avons élaboré six échantillons au bore naturel (c'est-à-dire présentant un mélange isotopique) ($R \equiv Y, Ce, Nd, Sm$ et Gd) et deux autres échantillons enrichis au bore 11, pour limiter l'absorption des neutrons, ($R \equiv Pr$ et Nd). Trois échantillons différents concernent la phase $Nd_3Co_{13}B_2$, deux dont le bore présente un mélange isotopique naturel et un enrichi en l'isotope 11 du bore. Seul un échantillon (un des deux $Nd_3Co_{13}B_2$ avec du bore naturel) fut suffisamment monophasé pour permettre des mesures approfondies. Les deux échantillons contenant du bore isotopique ont quant à eux été l'objet de mesures de diffraction neutronique, dont certaines sous pression.

II.1. Synthèse et diffraction des rayons X

La nature des phases contenues dans les différents échantillons a été déterminée par diffractométrie des rayons X et mesures thermomagnétiques dans une balance de type Faraday. Malgré la difficulté à synthétiser les phases $R_3Co_{13}B_2$ [14], nous avons obtenu un échantillon pur de $Nd_3Co_{13}B_2$. Les autres alliages furent polyphasés mais dans chaque cas la phase voulue s'est tout de même formée. Lors d'une autre tentative d'obtention de la phase $Nd_3Co_{13}B_2$, une évaporation importante a eu lieu pendant la fusion à arc, certainement due au néodyme. Cet échantillon, tant brut de fusion que recuit, contenait majoritairement la phase $Nd_2Co_{14}B$ ainsi qu'une proportion notable de $NdCo_4B$ mais pas de phase $Nd_3Co_{13}B_2$, confirmant ainsi les conclusions de Chen et coll. quant à la réminiscence de la phase

$Nd_2Co_{14}B$ à $600^\circ C$ [5]. Tous les autres échantillons contiennent, au moins en partie la phase $R_3Co_{13}B_2$.

II.1.a) Échantillons au bore naturel

Le Tableau IV-2 résume les résultats de ces synthèses, à l'exclusion de celui des deux échantillons de $Nd_3Co_{13}B_2$ n'ayant pas donné lieu à la formation de la phase $Nd_3Co_{13}B_2$.

R	temps de recuit (j)	Excès R	$R_3Co_{13}B_2$	RCo_4B	RCO_5
Y	101	-	✓	✓	✓
Ce	71	-	✓	✓	✓
Nd	71	1 %	✓✓		
Sm	71	-	✓	✓	
Gd	70	-	✓	✓	✓

Tableau IV-2 : Temps de recuit à $600^\circ C$, excès en élément R et présence après recuit des phases $R_3Co_{13}B_2$, RCo_4B , et RCO_5 dans les échantillons $R_3Co_{13}B_2$ élaborés dans le cadre de cette étude.

À $600^\circ C$, même avec des temps de recuit longs, la réaction (4.2) peut ne pas se réaliser complètement. Après recuit, les diffractogrammes X des échantillons où $R \equiv Y, Ce$ et Gd présentent clairement les trois phases $R_3Co_{13}B_2$, RCo_4B et RCO_5 sans que la phase $R_3Co_{13}B_2$ ne soit clairement majoritaire. Pour chacun de ces trois éléments R, ces trois phases suffisent à expliquer en totalité le diagramme observé. Pour l'échantillon $Y_3Co_{13}B_2$, des mesures de diffraction X ont été collectées sur l'échantillon brut de fusion ainsi qu'après 35 et 101 jours de recuit. La première mesure montre que la phase $Y_3Co_{13}B_2$ existe déjà dans l'échantillon brut de fusion en quantité minoritaire. Par ailleurs, la comparaison de ces trois mesures montre que les pics correspondant aux phases YCo_4B et YCo_5 ont perdu de l'intensité à l'issue de 35 jours de recuit mais n'évoluent pas clairement ensuite. La proportion de ces phases aurait donc diminuée comme attendu dans un premier temps mais se serait stabilisée au-delà de 35 jours de recuit.

Contrairement aux phases RCo_4B , les phases RCO_5 sont connues pour ne pas être stables à basse température. Il est possible que la stabilité des phases $R_3Co_{13}B_2$ à basse température ait un rapport avec l'instabilité des phases RCO_5 . Les températures minimales à partir desquelles celles-ci ne sont plus stables ne sont pas toujours connues avec précision. Pour $CeCo_5$, des températures comprises entre environ 600 et $700^\circ C$ ont été rapportées [15, 16]. Le YCo_5 pourrait quant à lui être stable à plus basse température [16]. Enfin, une température limite d'environ $850^\circ C$ a été proposée pour le $GdCo_5$ [15] mais, d'après l'étude de

la section isotherme à 700°C du système Gd-Co-B réalisée par Chen et coll. [7], après un recuit de quatre mois à cette température, la phase GdCo_5 existe toujours.

L'échantillon $\text{Sm}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, après 71 jours de recuit à 600°C, présente un diffractogramme s'indexant avec les deux phases $\text{Sm}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ et SmCo_4B seulement. La présence exclusive de ces deux phases indique un écart possible de stœchiométrie. Une évaporation de samarium semble probablement à l'origine de cet écart. Signalons qu'une température limite de 805°C a été reportée pour la phase SmCo_5 [16] tandis que Chen et coll. reportent son existence dans des alliages recuits quatre mois à 700°C [8]. Les paramètres de maille estimés sont $a = 5.07 \text{ \AA}$ et $c = 10.83 \text{ \AA}$ mais la superposition de la plupart des pics des deux phases rendent imprécise cette détermination.

L'échantillon de $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, a été fondu avec un excès de 1 % de néodyme et présente, après 71 jours de recuit, un diffractogramme correspondant totalement à la phase voulue (Figure IV-2 c). Signalons que, d'après les études de Chen et coll., la phase NdCo_5 serait stable à 600°C [5] : cette phase serait en effet présente dans l'alliage binaire recuit un mois à 600°C. Les paramètres de maille de $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ ont pu ainsi être déterminés avec une assez bonne précision : $a = 5,0829(4) \text{ \AA}$ et $c = 10,849(4) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles

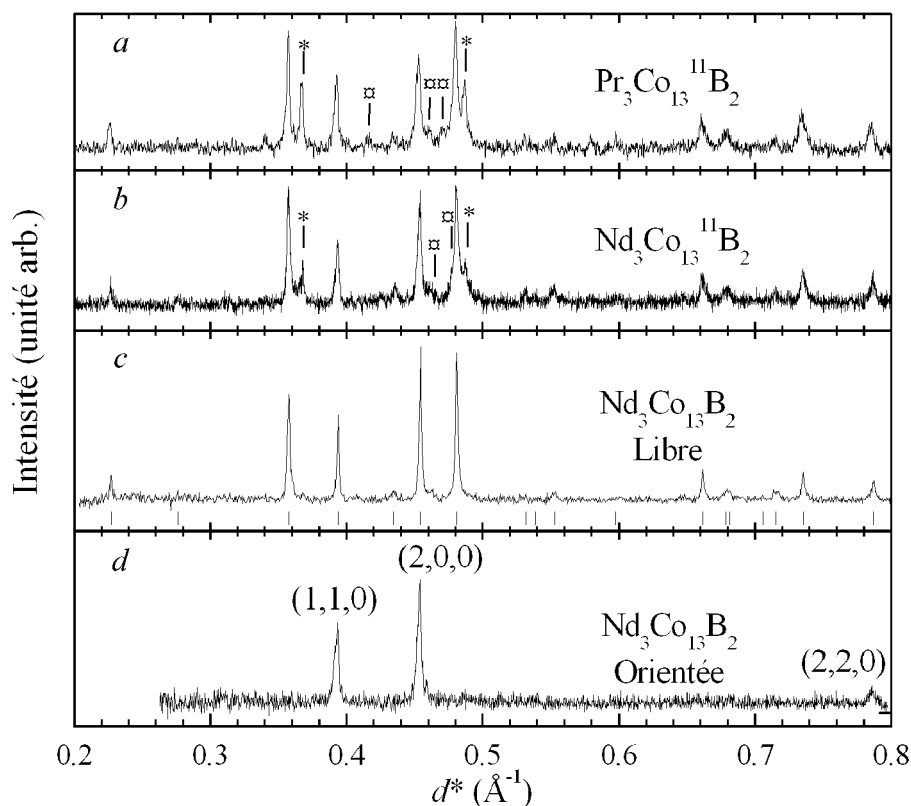


Figure IV-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur les échantillons de $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ (a), de $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ enrichi au ^{11}B (b) et de $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ non enrichi, sur poudre libre (c) et sur poudre orientée sous champ magnétique (d). En bas du diagramme (c), les traits verticaux indiquent les positions des raies de diffraction de la structure des $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$. Dans les diagrammes (a) et (b), les principales raies des phases RCO_5 (\square) et RCO_4B (*) sont indiquées.

existant dans la littérature ($a = 5,089 \text{ \AA}$ et $c = 10,818 \text{ \AA}$ [5], $a = 5,0722(4) \text{ \AA}$ et $c = 10,7840(5) \text{ \AA}$ [13] et $a = 5,0881(2) \text{ \AA}$ et $c = 10,846(1) \text{ \AA}$ [10]).

Pour les autres composés, il est difficile d'estimer les proportions de chaque phase et de déterminer les paramètres de maille car, en raison de la proximité structurale, les pics se superposent notablement.

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$Pr_3Co_{13}B_2$	~5.092	~10.853	~243.7
$Nd_3Co_{13}B_2$	5.0829(4)	10.849(4)	242.7(2)
$Sm_3Co_{13}B_2$	~5.07	~10.83	241

Tableau IV-3 : Paramètres de maille des phases $R_3Co_{13}B_2$ élaborées dans le cadre de cette thèse.

II.1.b) Échantillons $Nd_3Co_{13}^{11}B_2$ et $Pr_3Co_{13}^{11}B_2$ au bore 11

Deux échantillons dont le bore est enrichi à l'isotope 11 ont été synthétisés : $Nd_3Co_{13}^{11}B_2$ et $Pr_3Co_{13}^{11}B_2$. Les éléments ont été fondus en proportion stœchiométrique et les lingotins ont été recuits 70 jours à 600°C. Dans les deux cas, les diffractogrammes X montrent une phase $R_3Co_{13}B_2$ clairement majoritaire et les deux impuretés RCO_5 et RCO_4B (Figure IV-2 a et b). La phase RCO_5 est même quasi absente du diffractogramme alors que RCO_4B est tout de même bien visible mais en faible proportion, surtout dans le cas $Nd_3Co_{13}B_2$. Des diffractogrammes ont été collectés à 35 jours de recuit. Ceux-ci ne présentent pas de différence claire par rapport à ceux collectés après 70 jours de recuit. Signalons que, comme dans le cas de $NdCo_5$, la température de 600°C pourrait faire partie du domaine de stabilité de la phase $PrCo_5$ car Chen et coll. reportent cette phase dans leur diagramme ternaire à cette température [4]. Les recuits utilisés par ces auteurs étaient de trois mois.

Il est possible qu'un défaut de masse concernant cette fois-ci le bore soit à prendre en compte. En effet, le bore enrichi se présente sous la forme de poudre dont il faut pastiller la bonne quantité avant la fusion à arc électrique. Les conditions expérimentales ne sont donc pas exactement les mêmes que pour les échantillons au bore naturel.

Les paramètres de maille de la phase $Pr_3Co_{13}^{11}B_2$ ont été estimés même si, en raison de la superposition de raies de diffraction de différentes phases, des données de plus haute qualité seraient nécessaires pour préciser ces estimations : $a = 5.10 \text{ \AA}$ et $c = 10.85 \text{ \AA}$.

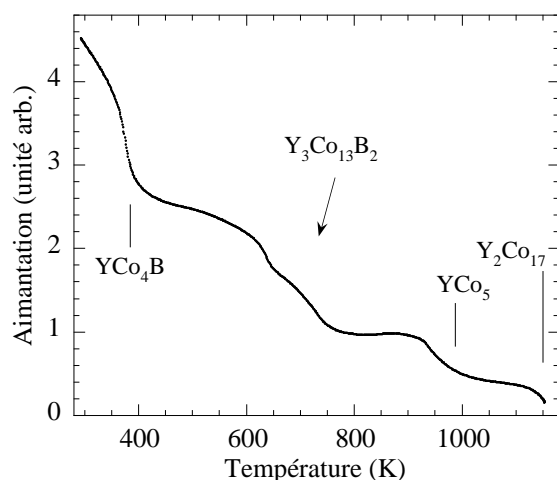


Figure IV-3 : Mesure thermomagnétique réalisée sur l'échantillon brut de fusion de $Y_3Co_{13}B_2$. Les traits verticaux indiquent les températures de Curie des phases YCo_5 et YCo_4B .

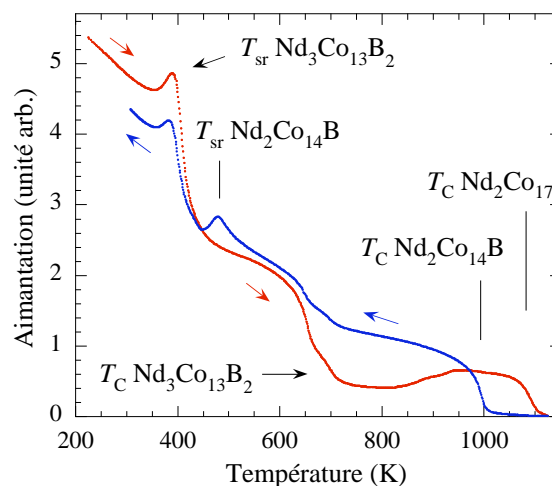


Figure IV-4 : Mesure thermomagnétique de l'échantillon monophasé de $Nd_3Co_{13}B_2$. Les traits verticaux indiquent des températures de transitions magnétiques des phases Nd_2Co_{17} et $Nd_2Co_{14}B$.

II.2. Balance thermomagnétique

Des mesures thermomagnétiques ont été réalisées sur les échantillons $Y_3Co_{13}B_2$ brut de fusion, $Nd_3Co_{13}B_2$ recuit et monophasé (l'échantillon au bore naturel) et $Pr_3Co_{13}B_2$ recuit.

La mesure concernant le composé $Y_3Co_{13}B_2$ confirme la présence de YCo_4B et de YCo_5 dans l'échantillon brut de fusion (Figure IV-3). La seule autre phase isolée par la diffraction X est la phase $Y_3Co_{13}B_2$, or, sur la Figure IV-3, plusieurs autres transitions sont visibles. La transition à haute température (≈ 1180 K) peut être expliquée par la formation, lors de la mesure, de Y_2Co_{17} pour laquelle $T_C = 1167$ K [16]. La courbe réaugmente en effet légèrement à partir d'environ 810 K. À l'issue du recuit de 101 jours à 873 K ($600^\circ C$), cette phase n'a pourtant pas été détectée par diffraction des rayons X ce qui indique qu'elle n'est présente qu'en faible quantité. Enfin, les deux autres transitions, entre 550 et 800 K, ne peuvent être dues qu'à la phase $Y_3Co_{13}B_2$ comme cela sera discuté ci-dessous.

La Figure IV-4 présente une mesure réalisée sur l'échantillon recuit de $Nd_3Co_{13}B_2$ au bore naturel. D'après la diffraction des rayons X, cet échantillon serait monophasé et contiendrait la phase voulue de stoechiométrie 3:13:2. La Figure IV-5 présente deux mesures successives sur un même échantillon de $Pr_3Co_{13}B_2$ recuit. D'après la diffraction des rayons X, au début de la première mesure, cet échantillon est donc sensé contenir une phase majoritaire $Pr_3Co_{13}B_2$ et les impuretés $PrCo_5$ et $PrCo_4B$. Sur les deux figures, les courbes correspondant aux chauffages et aux refroidissements sont indiquées par des flèches.

La partie correspondant aux températures croissantes de la Figure IV-4 doit être, au moins dans un premier temps, due uniquement à la phase $Nd_3Co_{13}B_2$. À partir d'une

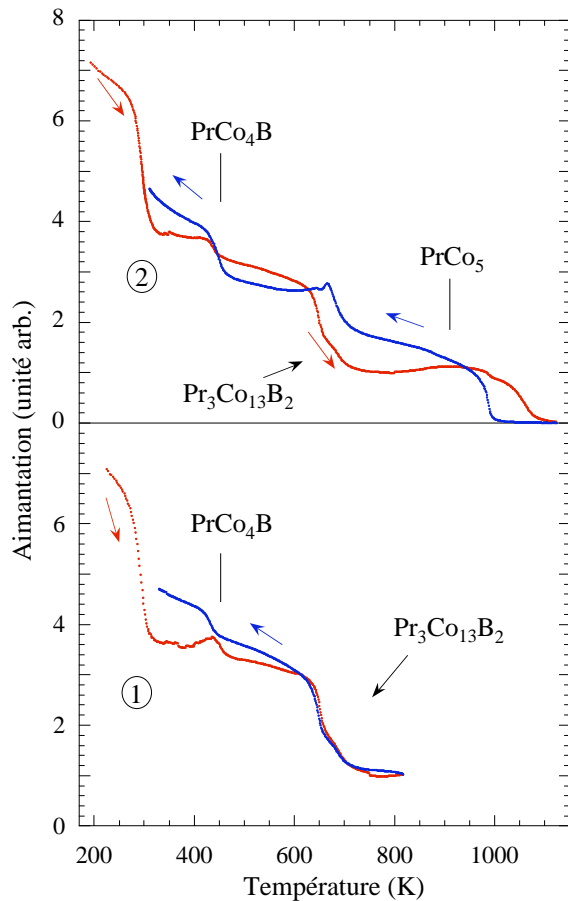


Figure IV-5 : Deux mesures thermomagnétiques consécutives (① puis ②) de l'échantillon de $Pr_3Co_{13}B_2$ recuit. Les traits verticaux indiquent les température de Curie des phases $PrCo_4B$ et $PrCo_5$.

température peu inférieure à 800 K, une phase magnétique se forme dont la T_C correspond à Nd_2Co_{17} . La deuxième mesure de la Figure IV-5, ayant été conduite jusqu'à une température supérieure à 800 K, présente le même phénomène : la phase Pr_2Co_{17} semble se former à partir d'environ 780 K. Sur la Figure IV-3, un début de transition de température supérieure à 1150 K est visible, cela pourrait également correspondre à la T_C de Y_2Co_{17} . Il n'est cependant pas possible dans ce cas de déterminer si la phase Y_2Co_{17} se forme pendant la mesure ou préexiste à celle-ci. Quoi qu'il en soit, les phases $R_3Co_{13}B_2$ semblent se déstabiliser à une température inférieure à la température de recuit utilisée (873 K). Une température de recuit plus faible — avec certainement un temps de recuit encore plus long — serait donc

probablement nécessaire à la formation sans impureté de ces phases $R_3Co_{13}B_2$.

Les deux mesures de la Figure IV-5 confirment la présence de la phase $PrCo_4B$ dans l'échantillon $Pr_3Co_{13}B_2$ car sa T_C est visible. Par contre, sur la mesure ②, la température d'ordre de $PrCo_5$ n'est pas observée. Il est possible que cette phase disparaisse entièrement au profit de la phase Pr_2Co_{17} .

Sur la Figure IV-4, le signal magnétique dû à la phase $Nd_3Co_{13}B_2$ présente tout d'abord un pic à 388(5) K immédiatement suivi d'un saut d'aimantation (jusqu'à environ 450 K). Ce pic a été attribué à une réorientation de spin [6, 10, 17] et a été observé à 370 et 395 K par ces différents auteurs. Un tel pic n'est pas observé sur les courbes correspondant au $Pr_3Co_{13}B_2$ (Figure IV-5) mais un saut d'aimantation centré sur 294(5) K y est visible. En raison de la proximité entre les différentes propriétés du praséodyme et du néodyme (Tableau I-1 et Annexe II), il est raisonnable d'attendre une réorientation de spin dans $Pr_3Co_{13}B_2$. Or il a été montré que, dans la solution solide $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$, la réorientation est conservée lors de la substitution du nickel au cobalt mais que le signal thermomagnétique associée à celle-ci se

transforme : le pic laisse progressivement sa place à un simple saut d'aimantation [10, 17]. Il est donc possible que le saut d'aimantation à 294 K pour le $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ corresponde à une réorientation de spin même si une telle transition est généralement caractérisée par un pic. Signalons, que cette transition a été faussement reportée comme étant la température d'ordre de $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ [2] ce qui est peu crédible en raison de la singularité que présenterait alors $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ parmi la série des phases $\text{Pr}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$, de la différence qu'il y aurait avec $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ et du fait que le signal magnétique est loin d'être nul au delà de ce saut alors qu'il s'agit de la phase largement majoritaire dans notre échantillon. De même, pour $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, le signal dû à la réorientation a dans un premier temps été interprété comme étant la température de Curie [13] avant que des mesures complémentaires ne précisent le comportement magnétique de ce composé [6, 10, 17].

La courbe à température croissante de la Figure IV-4 ($\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$) présente ensuite un saut d'aimantation étendu voire double entre 600 et 750 K. Les deux températures critiques de ce double saut sont 663(5) et 709(5) K. Il est possible qu'une phase magnétique se forme lors de la mesure et présente une température critique proche de la température de Curie de $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, expliquant ainsi la forme de ce saut d'aimantation, mais, dans ce cas, cette phase se formerait donc à une température inférieure à celle utilisée pour le recuit (873 K) et se serait donc formée dès celui-ci. Or aucune autre phase que $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ n'est observée par diffraction des rayons X sur l'échantillon recuit. Nous pouvons donc supposer que cette forme dédoublée est entièrement due à la phase $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, que sa température de Curie est la seconde température critique de ce double saut ($T_C = 709(5)$ K) et qu'à l'approche de la température d'ordre, une transition magnétique donne lieu à une autre température critique ($T_{\text{crit}} = 663(5)$ K). Un processus identique est également visible pour les phases isostructurales à l'yttrium et au praséodyme (Figure IV-3 et Figure IV-5). De plus, la courbe présentée par Plugaru et collaborateurs concernant $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ présente également cette particularité mais leur échantillon étant nettement polyphasé [10], aucune conclusion ne pouvait donc être tirée de leurs mesures. Pour la phase au praséodyme (Figure IV-5) on observe donc $T_C = 702(5)$ K et $T_{\text{crit}} = 656(5)$ K. Quant à la phase à l'yttrium (Figure IV-3), $T_C = 750(5)$ K et $T_{\text{crit}} = 645(5)$ K.

Au refroidissement, sur les mesures du $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ et $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ au-delà de 1100 K (Figures IV-4 et IV-5 ②), la phase R_2Co_{17} a disparu totalement et une phase $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ est apparue. Le bore a donc été progressivement incorporé dans la structure. La température de Curie des phases $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ est visible à environ 1000 K dans les deux cas et sa température de réorientation de spin l'est à environ 480 et 665 K pour $\text{R} \equiv \text{Nd}$ et Pr respectivement [18-20].

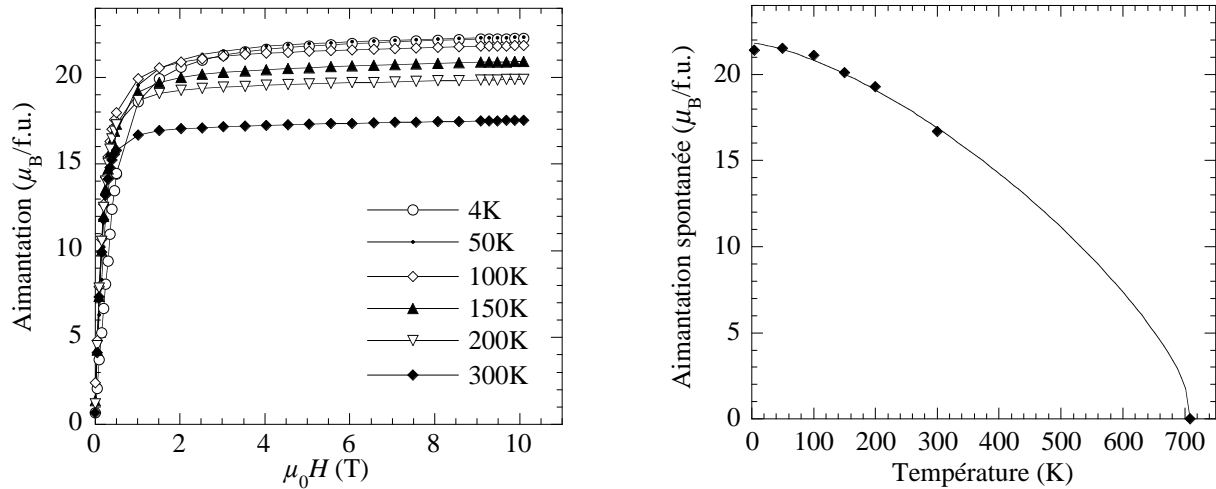


Figure IV-6 : Mesures d'aimantation isotherme et évolution de l'aimantation spontanée de l'échantillon monophasé de $Nd_3Co_{13}B_2$ entre 4 et 300 K (les traits pleins sont des guides visuels).

II.3. Mesures magnétiques sur l'échantillon de $Nd_3Co_{13}B_2$

L'obtention d'un échantillon monophasé de $Nd_3Co_{13}B_2$ nous a permis de réaliser différentes mesures magnétiques. Le diffractogramme obtenu sur une poudre préalablement orientée sous champ magnétique ne révèle que les pics $(h,k,0)$ de la structure (Figure IV-2 d). À température ambiante, la direction de facile aimantation est donc perpendiculaire à l'axe \bar{c} . Ce résultat est en accord avec la littérature [6, 10]. Une détermination similaire serait difficile à réaliser sur la phase $Pr_3Co_{13}B_2$ en raison de la proximité de la température de réorientation de spin avec la température ambiante.

Les courbes de la Figure IV-6 correspondent aux aimantations isothermes à partir desquelles l'évolution thermique de l'aimantation spontanée a été déterminée. À 4 K, l'aimantation spontanée ainsi déterminée est de $21.4(5) \mu_B/f.u.$, ce qui est cohérent avec les valeurs reportées (20.8 [6] et $18.6 \mu_B/f.u.$ [10]). À l'aune des études magnétiques réalisées sur les phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, il est possible d'émettre des hypothèses quant à l'amplitude de chaque moment magnétique. Les moments magnétiques de $NdCo_4B$ ont été déterminés par diffraction neutronique [21] : $\mu_{Nd} = 2.3(2) \mu_B$, $\mu_{Co_{2c}} = 1.6(1) \mu_B$ et $\mu_{Co_1} = 0.6(2) \mu_B$ où le site de type Co_1 est le site $6i$. En supposant que chaque type de site conserve le même moment magnétique dans $Nd_3Co_{13}B_2$ et que $\mu_{Co_0} = \mu_{Co_{2c}} = 1.6 \mu_B$, la somme des moments ainsi estimés vaut $21.7 \mu_B/f.u.$ soit une valeur très proche de la valeur que nous avons mesurée. Par ailleurs, ces évolutions sont également cohérentes avec les rares résultats de calculs de structure électronique rapportés sur ces composés [22, 23].

II.4. Diffraction des neutrons

II.4.a) Mesures sur l'instrument D2B

Des mesures de diffraction des neutrons à haute résolution ont été réalisées sur D2B à température ambiante et à 4 K. La Figure IV-7 présente un affinement de Le Bail de la mesure de $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ à température ambiante. Les trois séries de traits verticaux correspondent aux raies de Bragg des phases $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ (en haut), PrCo_4B (au milieu) et PrCo_5 (en bas). Cet ajustement est donc en accord avec les conclusions de la diffraction des rayons X sur la coexistence de ces trois phases dans cet échantillon.

Les raies des trois phases, dont notamment les plus intenses, se superposant, cet ajustement n'est pas idéal pour déterminer l'ensemble des paramètres structuraux avec certitude. L'exploitation de ces courbes n'a à ce jour pas pu être menée à bout. Les paramètres de maille que nous avons obtenus pour la phase $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ à température ambiante sont : $a = 5.0919(7) \text{ \AA}$ et $c = 10.853(4) \text{ \AA}$.

La Figure IV-8 permet de déterminer les évolutions des diffractogrammes entre la température ambiante et les basses températures. Les diffractogrammes évoluent très peu, notamment dans le cas de $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, alors que les moments magnétiques évoluent. Cette similitude indique donc la faiblesse relative de la diffraction magnétique malgré l'aimantation significative à basse température de ces phases. Cette faiblesse relative de la diffraction magnétique est cohérente avec les observations faites par ailleurs sur les phases voisines, RCO_4B notamment.

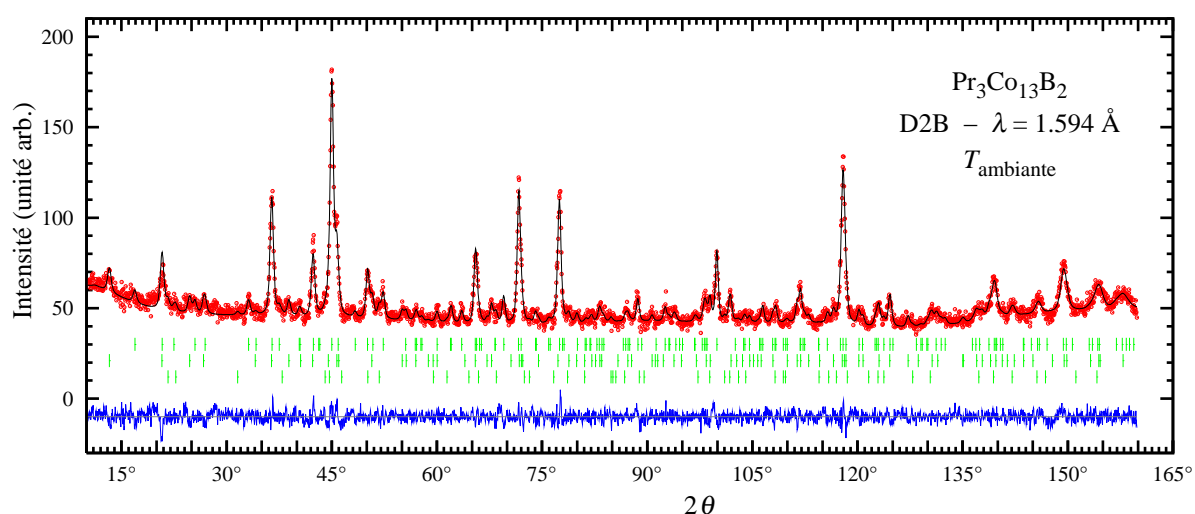


Figure IV-7 : Affinement de Le Bail du diagramme de diffraction neutronique incluant les phases $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, PrCo_5 et PrCo_4B .

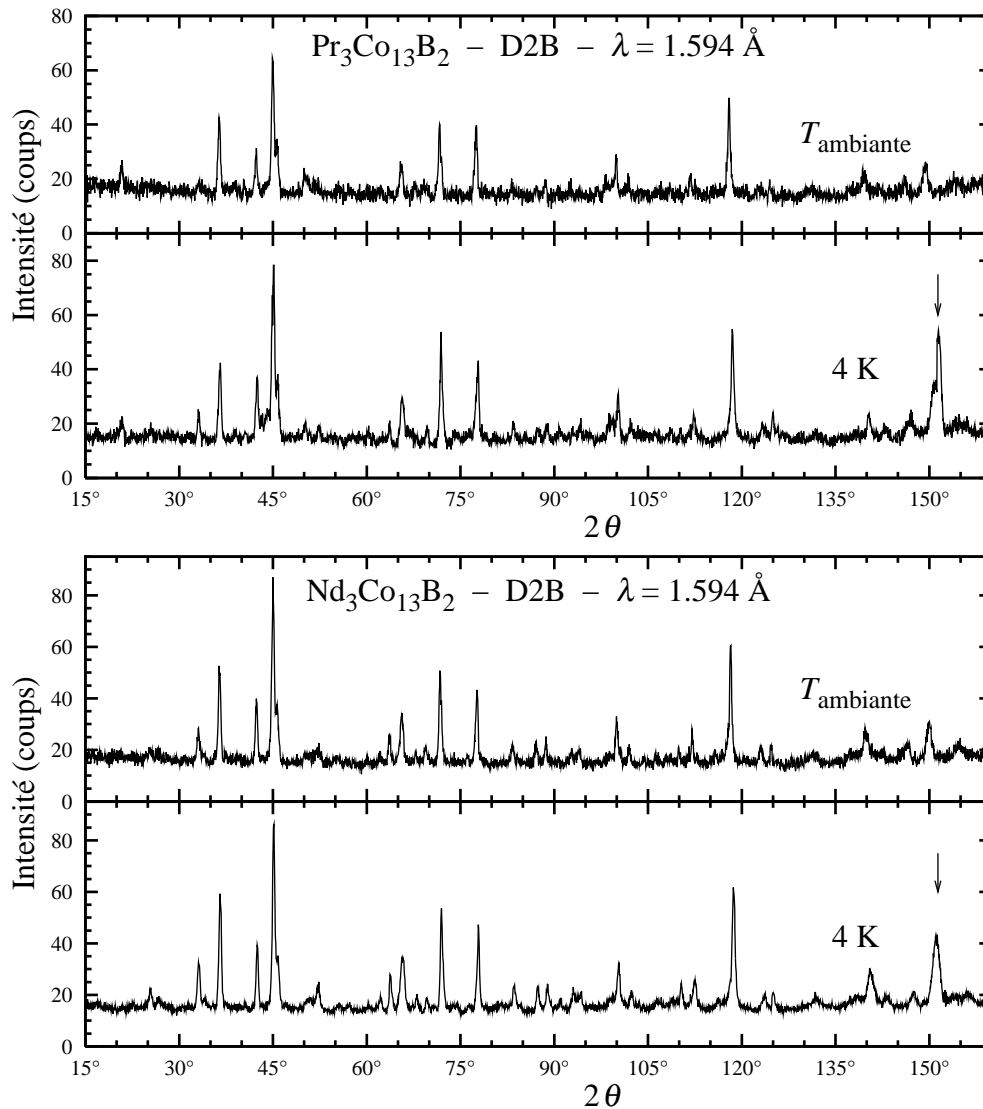


Figure IV-8 : Comparaison des diffractogrammes neutrons des échantillons de $Pr_3Co_{13}B_2$ et $Nd_3Co_{13}B_2$ à la température ambiante et à 4 K. Une flèche indique la position d'un pic dû au cryostat.

II.4.b) Mesures sous pression sur l'instrument D1B

L'évolution sous pression de la position des pics de Bragg de la phase $Pr_3Co_{13}B_2$ a pu être déterminée sur l'instrument à haut flux D1B. La même méthode et le même dispositif expérimental qu'au Chapitre III ont été utilisés. Comme dans le cas des composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ (Chapitre III – Partie V.1), la partie des diffractogrammes due à l'échantillon étudié est extrêmement faible par rapport à celle due au dispositif de pression.

La Figure IV-9 présente la différence entre les diffractogrammes collectés avec et sans échantillon à 0.5 GPa. Les raies ayant pu être affinées sur les différents diagrammes issus de telles soustractions entre 0 et 0.5 GPa sont indiquées sur la figure. La superposition de ces raies avec des pics des impuretés apporte cependant une incertitude supplémentaire.

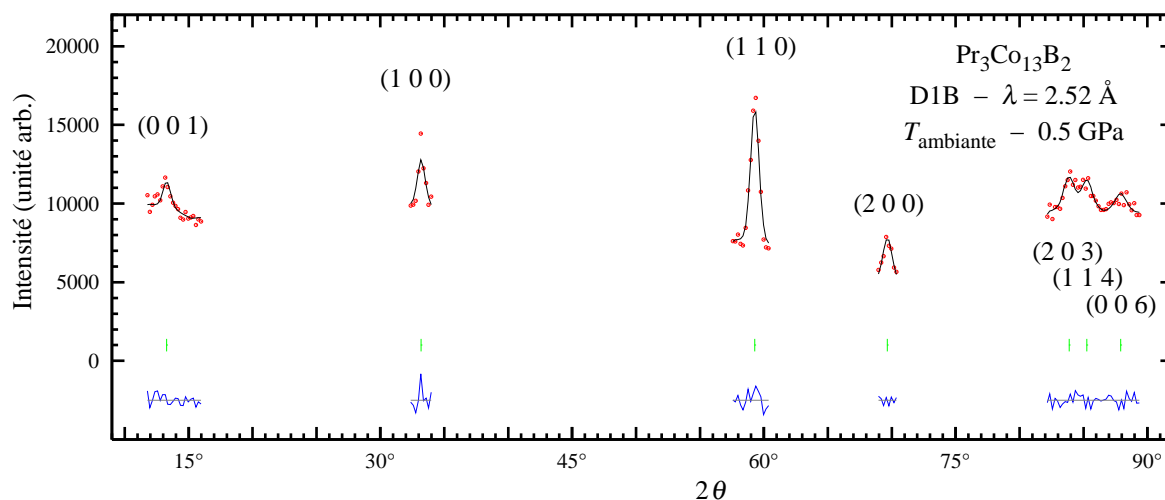


Figure IV-9 : Affinement de Le Bail réalisé sur certains pics de diffraction de $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ à 0.5 GPa.

La compressibilité obtenue est faible : $\kappa = 1.1(5) \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (Figure IV-10), en particulier par rapport aux résultats discutés au Chapitre III sur le système $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$ qui étaient 4 à 6 fois supérieurs. Il est notable que cette contraction s'effectue quasi exclusivement dans le plan de base. La substitution du bore au cobalt donne donc lieu à une structure très compacte au moins selon la direction \vec{c} .

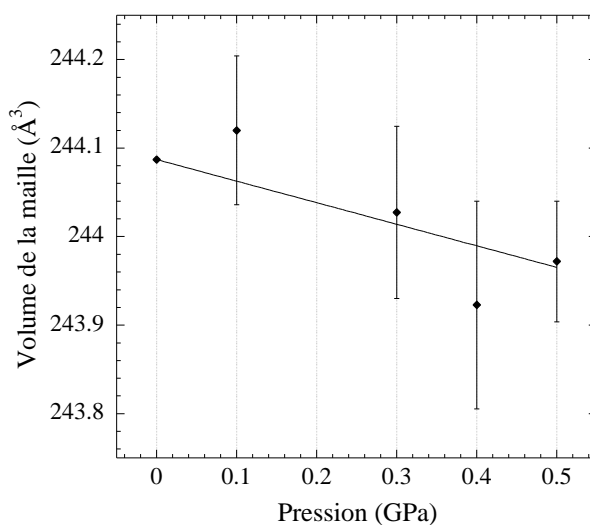


Figure IV-10 : Évolution du volume de la maille de $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ en fonction de la pression.

III. Étude des phases $R_5Co_{19}B_6$

Des échantillons de ce type ont été observés pour $R \equiv Nd$ et Pr [4-6]. Des mesures magnétiques notamment ont également été réalisées sur ces composés [2, 3]. Signalons que Chen et coll. ont étudié la section à $700^\circ C$ des diagrammes de phases ternaires des systèmes Gd-Co-B et Sm-Co-B et n'y ont mis à jour aucune phase de cette stœchiométrie [7, 8]. Les autres composés reportés ayant été obtenus à l'issue de recuits à $600^\circ C$, il est possible que ces composés puissent tout de même être stabilisables mais que la température de recuit de $700^\circ C$ utilisée par Chen et coll. soit trop élevée pour ce faire. Nous avons tenté de synthétiser d'autres composés de ce type mais, comme dans le cas des phases $R_3Co_{13}B_2$, il semble difficile de faire totalement disparaître les phases initiales de la réaction de formation (4.3).

III.1. Étude des composés $Nd_5Co_{19}B_6$ et $Pr_5Co_{19}B_6$

Ces deux échantillons ont été recuits un mois à $600^\circ C$. Dans les deux cas, leur diffractogramme RX montre une phase unique de la structure voulue (Figures IV-11 et IV-15). Les paramètres de maille déduits de ceux-ci sont présentés dans le Tableau IV-4. Nous présentons pour ces phases diverses mesures magnétiques dont certaines en champ intense sur poudres orientées. Nous présentons également des mesures de diffraction neutronique dont certaines sous pression.

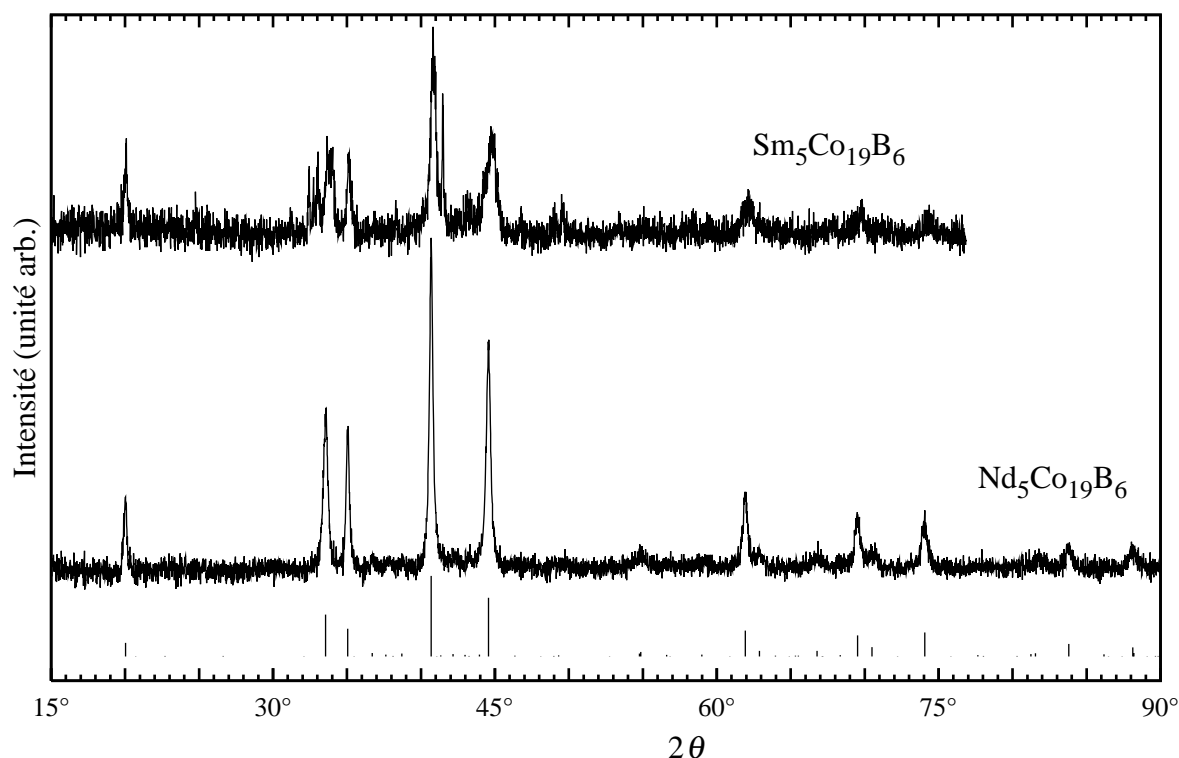


Figure IV-11 : Diagramme de diffraction des rayons X des composés $Sm_5Co_{19}B_6$ et $Nd_5Co_{19}B_6$ (raie $K\alpha_1$ du cobalt). Les barres verticales indiquent la position et l'intensité des raies issues d'une simulation de la phase $Nd_5Co_{19}B_6$.

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Pr ₅ Co ₁₉ B ₆	5.1268(9)	16.694(4)	380.0(2)
Nd ₅ Co ₁₉ B ₆	5.1158(1)	16.7226(1)	379.02(2)
Sm ₅ Co ₁₉ B ₆	~5.101(5)	~16.63(2)	375(1)

Tableau IV-4 : Paramètres de maille des phases R₅Co₁₉B₆ déterminés dans le cadre de cette thèse.

III.1.a) Mesures magnétiques sur poudres non-orientées

Les températures de Curie des deux phases Nd₅Co₁₉B₆ et Pr₅Co₁₉B₆ ont été déterminées par une balance thermomagnétique et sont très semblables : 429(5) et 430(5) K respectivement (Figure IV-12). Ces valeurs sont supérieures à celles proposées par Chen et collaborateurs : 380 K pour les deux phases [2, 3]. Les mesures d'aimantation isotherme sont présentées en Figure IV-13 et les aimantations spontanées qui en sont déduites en Figure IV-12. À 4 K, l'aimantation spontanée vaut 25.0(3) et 24.6(3) μ_B /f.u. À partir des environnements de sites cristallographiques, il est possible d'estimer *a priori* l'aimantation de ces deux composés en s'appuyant sur des études antérieures qui proposent dans les phases R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} les moments suivants [21, 24] :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Nd}} &\approx 2.3 \mu_B ; \mu_{\text{Pr}} \approx 2.4 \mu_B \\ \mu_{\text{Co}_{2c}} &\approx 1.6 \mu_B ; \mu_{\text{Co}_I} \approx 0.6 \mu_B ; \mu_{\text{Co}_{II}} \approx 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

où Co_{2c} correspond au type d'environnement des sites 2c et 4h (n'ayant aucun voisin bore) et Co_I et Co_{II} à ceux des sites 3g ou 6i ayant respectivement deux et quatre voisins bore. Les aimantations ainsi estimées sont 20.5 et 20.8 μ_B pour R \equiv Nd et Pr respectivement, soient des valeurs proches de celles mesurées même si elles sont légèrement inférieures. Le Tableau

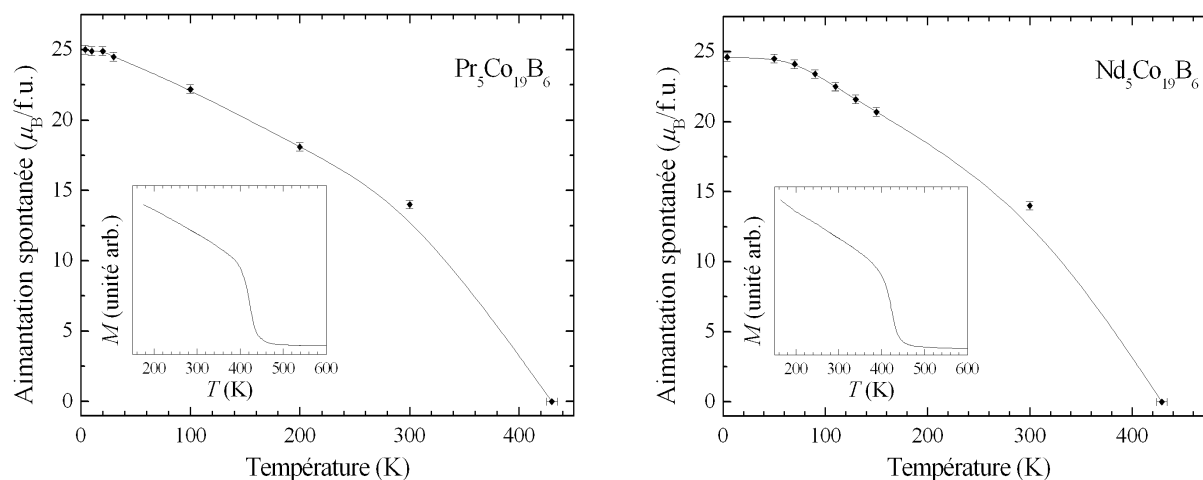


Figure IV-12 : Évolution thermique de l'aimantation spontanée et, en insert, mesures thermomagnétiques des composés Pr₅Co₁₉B₆ et Nd₅Co₁₉B₆.

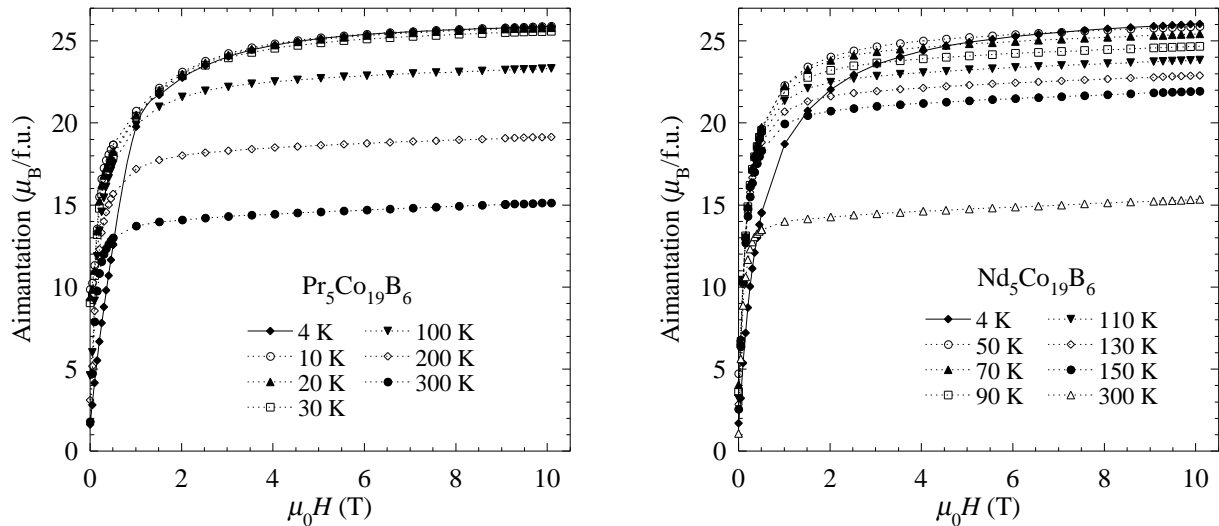


Figure IV-13 : Courbes d'aimantation isotherme des composés $Pr_5Co_{19}B_6$ et $Nd_5Co_{19}B_6$.

IV-5 rassemble les propriétés magnétiques macroscopiques de ces deux phases déterminées dans le cadre de cette étude et précédemment par Chen et collaborateurs [2, 3].

La Figure IV-14 présente des mesures de susceptibilité alternative et la Figure IV-15 des mesures thermomagnétiques à champ faible (0.1 T). Ces mesures montrent deux comportements différents pour les deux composés isotypes. La susceptibilité alternative du composé au néodyme a une évolution thermique sans anomalie importante. Cette observation est confortée par la quasi constance de l'aimantation à bas champ en fonction de la température. La susceptibilité alternative du composé au praséodyme révèle quant à elle une anomalie à $T < 50$ K. Le pic est centré vers 17 K. Les mesures à bas champ confortent cette observation par l'existence d'un saut de l'aimantation. Une telle anomalie peut illustrer une

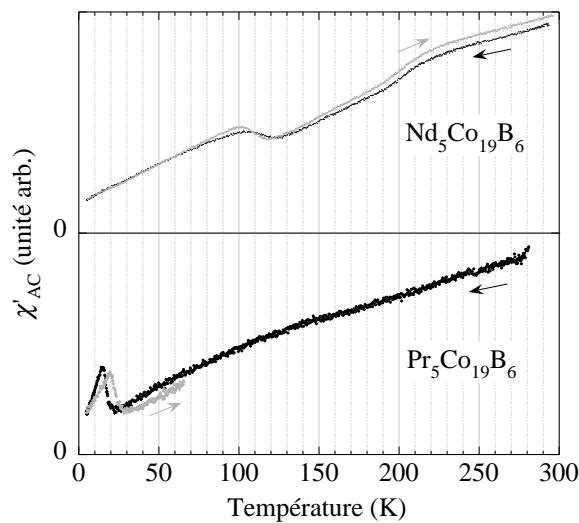


Figure IV-14 : Susceptibilité alternative des composés $Pr_5Co_{19}B_6$ et $Nd_5Co_{19}B_6$.

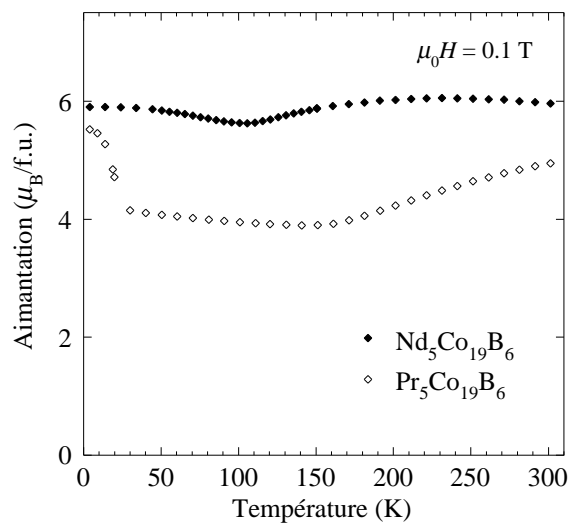


Figure IV-15 : Aimantation à bas champ (0.1 T) en fonction de la température des composés $Pr_5Co_{19}B_6$ et $Nd_5Co_{19}B_6$.

	T_C (K)	M_s à 4 K (μ_B /f.u.)	Chen <i>et al.</i> [2, 3]	
			T_C	M_s
$\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$	430(5)	25.0(3)	380	23.7
$\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$	429(5)	24.6(3)	380	21.5

Tableau IV-5 : Températures de Curie et aimantations spontanées des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$.

évolution de l'anisotropie magnétocristalline (qui pourrait donc être conique voire axiale à basse température). Les deux éléments Nd et Pr, contigus dans la classification périodique, ont pourtant des caractéristiques proches, y compris en termes de coefficients de champ cristallin. Ces anomalies, n'intervenant que dans le cas du praséodyme, pourraient donc venir de coefficients de champ cristallin d'ordres élevés car ces deux éléments présentent des coefficients de Stevens nettement différents à partir de l'ordre 3 seulement (coefficient γ_j). Cet ordre élevé expliquerait l'apparition de ces différences de comportement à relativement basse température seulement. Une différence notable entre ces deux éléments Pr et Nd a déjà été reportée dans le cas des composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ [25].

III.1.b) Mesures sur échantillons orientés sous champ magnétique

La comparaison des diffractogrammes RX obtenus sur poudre libre et sur poudre orientée sous champ magnétique montre que la direction de l'axe \bar{c} est de difficile aimantation à température ambiante pour les deux phases considérées (Figure IV-16). Un résultat similaire a été obtenu précédemment [2, 3], ce qui conforte notre analyse.

La Figure IV-17 présente les mesures d'aimantation isotherme en orientation parallèle et perpendiculaire à 4 et 275 K. Dans le cas de $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$, on observe, à 4 K, un très grand

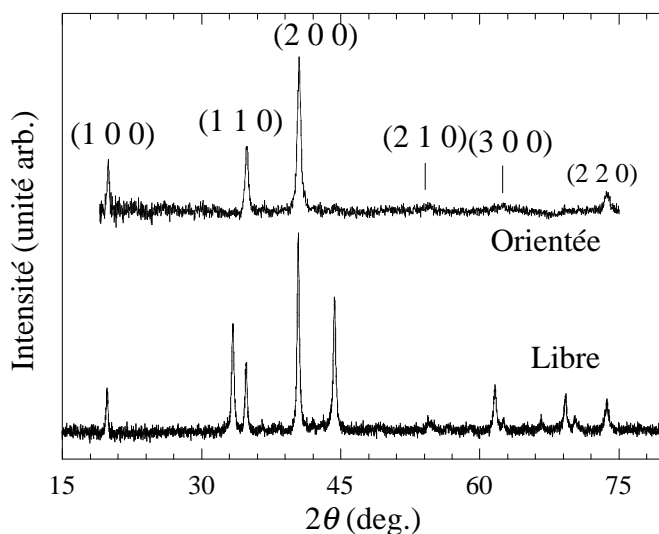


Figure IV-16 : Comparaison des diagrammes de diffraction sur échantillon orienté ou non de $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$.

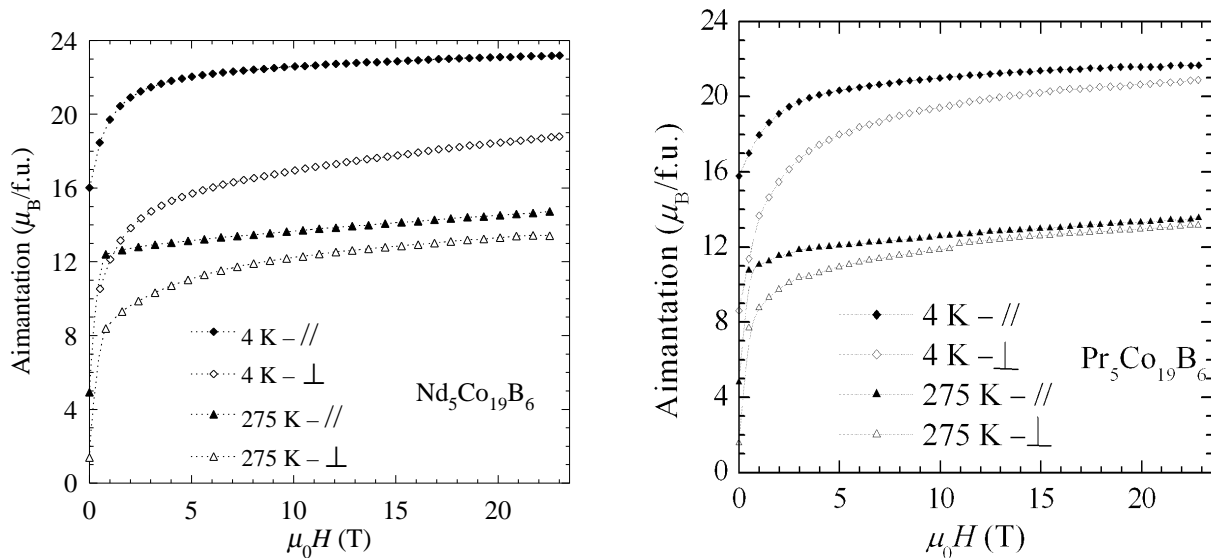


Figure IV-17 : Comparaison des mesures magnétiques en orientation parallèle et perpendiculaire à 4 et 275 K des composés $Nd_5Co_{19}B_6$ et $Pr_5Co_{19}B_6$.

champ d'anisotropie supérieur à 25 T. En prolongeant linéairement la courbe perpendiculaire jusqu'à ce qu'elle rencontre la courbe parallèle, on peut estimer le champ d'anisotropie à la valeur peu commune de 65 T. Cette estimation ne prend en compte ni la dispersion d'orientation des grains qui doit apporter une courbure à la courbe perpendiculaire (voir l'Annexe V-II.4) ni l'anisotropie de l'aimantation qui, au pire, diminuerait de quelques pourcents la valeur de saturation de la courbe (une anisotropie de l'aimantation de 5 %, ne diminuerait notre estimation que de 5 T). Chen et coll., pour ce même composé $Nd_5Co_{19}B_6$, ont quant à eux estimé le champ d'anisotropie à 34 T [6] mais ils ne possédaient de données que jusqu'à 7 T. Or, si nous prolongeons la tangente de notre courbe en 7 T, nous obtenons également une valeur de l'ordre de 35 T. Nos mesures ne sont donc pas incohérentes avec les leur, bien que ces auteurs ont eu l'opportunité d'utiliser une méthode d'alignement différente de la notre et mieux adaptée au cas d'anisotropie planaire. À partir du champ d'anisotropie de 65 T que nous avons obtenu, nous pouvons estimer $K_1 + 2K_2 = 17.5 \text{ MJ/m}^3$. Le composé $Pr_5Co_{19}B_6$ présente quant à lui une anisotropie bien plus faible à 4 K qui peut être estimée à environ 12 T. Signalons que l'orientation de ces échantillons à température ambiante a été facilitée par leur température d'ordre élevée.

La Figure IV-17 montre également que la direction de facile aimantation observée à température ambiante est conservée à 4 K pour les deux composés. L'anomalie de susceptibilité alternative du composé $Pr_5Co_{19}B_6$ (Figure IV-14) n'est donc pas due à une réorientation de spin qui verrait les moments passer brutalement d'une orientation planaire à une orientation axiale. Il est cependant possible qu'une anisotropie conique apparaisse progressivement à basse température.

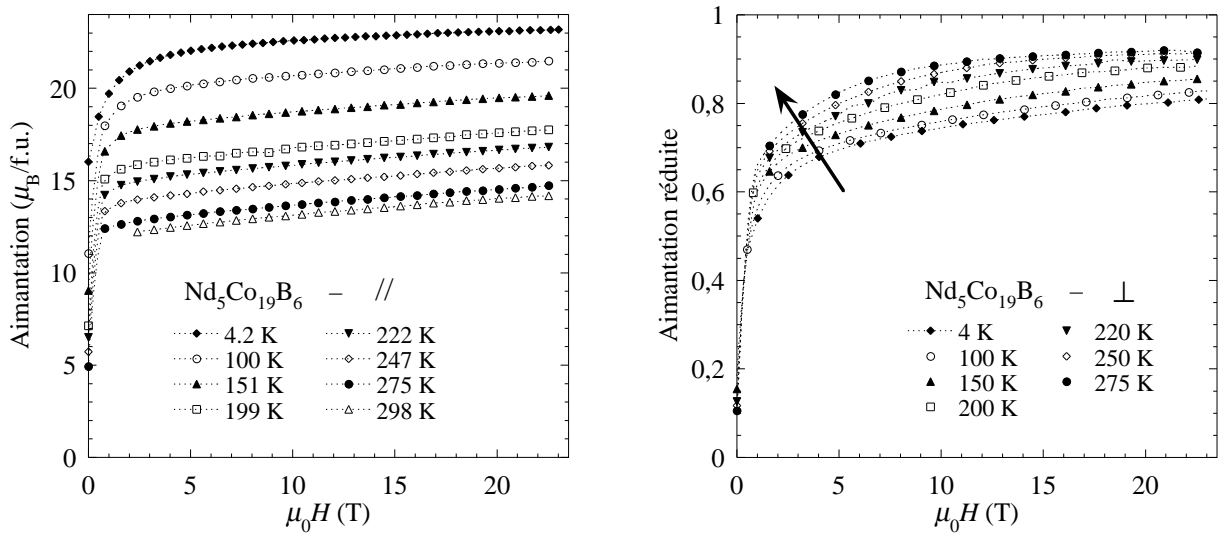


Figure IV-18 : Mesure d'aimantation isotherme en champ intense selon les directions parallèle et perpendiculaire à la direction d'alignement des poudres orientées de $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$.

La Figure IV-18 présente l'évolution des mesures d'aimantation isotherme des échantillons en orientations parallèle et perpendiculaire de la phase $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$. Les aimantations spontanées, M_s , et la susceptibilité à haut champ, χ_{hf} , sont déterminées à partir de la mesure en orientation parallèle et les mesures perpendiculaires sont présentées sous la forme réduite, m_{\perp} , pour illustrer uniquement l'évolution de l'anisotropie et non celle de l'amplitude de l'aimantation :

$$m_{\perp} = \frac{M_{\perp}}{M_s + \chi_{\text{hf}} \cdot \mu_0 H} \quad (4.7)$$

Les aimantations spontanées des deux composés déterminées par ces mesures à haut champ et sur échantillons orientés (Figure IV-19) suivent une évolution thermique cohérente

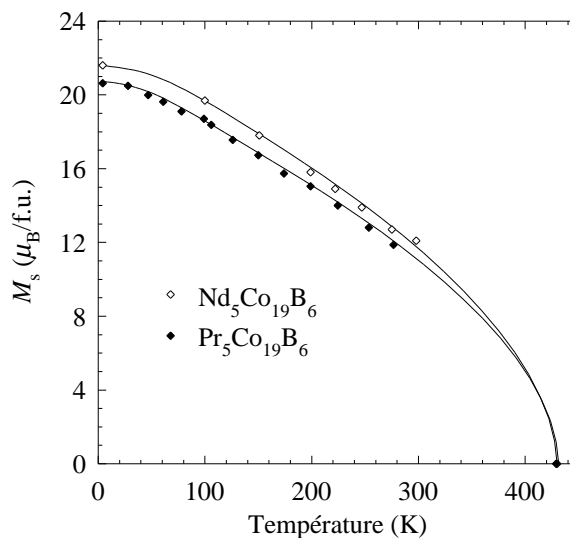


Figure IV-19 : Évolution des aimantations spontanées des composés $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ en fonction de la température déterminée sur les mesures en champ intense sur échantillons orientés.

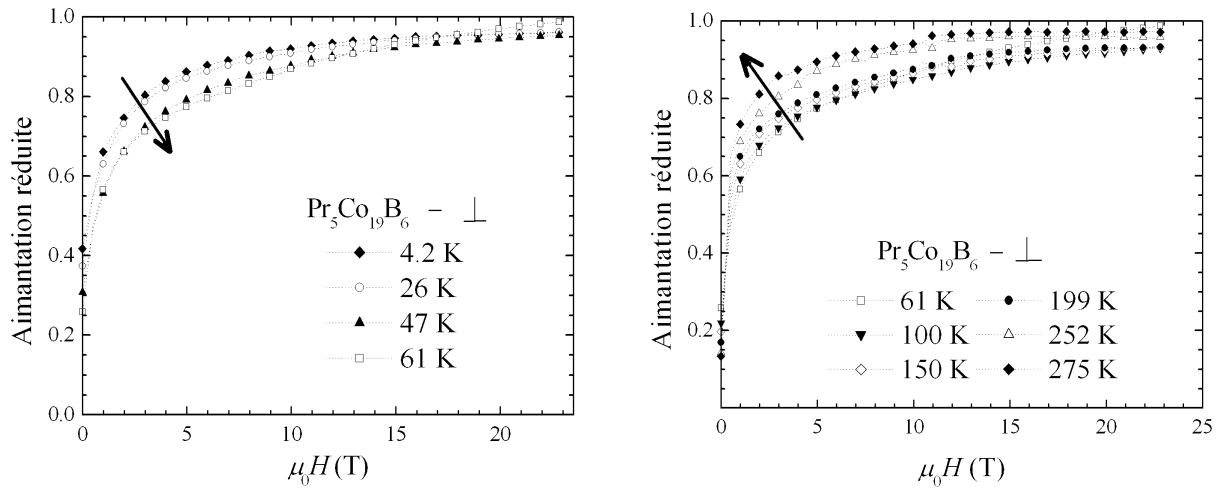


Figure IV-20 : Mesures d'aimantation isotherme en orientation perpendiculaire représentées en ordonnées réduites de la phase $Pr_5Co_{19}B_6$ de 4 à 61 K (gauche) et de 61 à 275 K (droite).

avec celle de la Figure IV-12 même si les valeurs sont légèrement plus faibles. À 4 K, les aimantations spontanées déterminées ici sont $20.8(3)$ et $22.3(3) \mu_B/\text{f.u.}$ pour $R \equiv Pr$ et Nd respectivement. Ces valeurs sont donc plus proches des valeurs estimées *a priori*.

La partie droite de la Figure IV-18 ainsi que la Figure IV-20 illustrent qualitativement l'évolution des anisotropies magnétocristallines des composés $Pr_5Co_{19}B_6$ et $Nd_5Co_{19}B_6$ en fonction de la température. L'anisotropie de $Nd_5Co_{19}B_6$ est très importante à basse température et se réduit de manière continue lorsque la température augmente.

Dans le cas de $Pr_5Co_{19}B_6$, deux comportements différents semblent avoir lieu en deçà et au-dessus de 61 K (Figure IV-20). Entre 4 et 61 K (partie gauche de la figure), la partie bas champ (< 10 T) des courbes diminue avec la température. Cela illustre une augmentation de l'énergie d'anisotropie initiale. Le champ d'anisotropie pourrait cependant diminuer avec la température, la mesure à 61 K pourrait même atteindre la courbe de l'orientation parallèle ($m = 1$) à 23 T. Au dessus de 61 K (partie droite de la figure), la courbe présente à nouveau une anisotropie de l'aimantation apparente plus importante et entre 61 et 275 K l'énergie d'anisotropie ainsi que l'anisotropie de l'aimantation supposée diminuent clairement avec la température. Un comportement critique semble donc avoir lieu en dessous de 61 K. Rappelons que l'anomalie de la susceptibilité alternative a été observée dans ce domaine mais plutôt vers 20 K. Or les deux mesures d'aimantation perpendiculaire à 4.2 et 26 K — soit de part et d'autre de 20 K — ne présentent pas de différence notable. Les mesures d'aimantation montrent en tout cas que cette anomalie n'est pas associée à une forte réorientation des moments magnétiques. Pour améliorer la compréhension de cet effet, nous avons entrepris des mesures de diffraction neutronique, notamment à basse température.

III.1.c) Diffraction neutronique à haute résolution

Afin de préciser les structures cristallographique et magnétique de ces composés, des mesures de diffraction neutronique ont été collectées sur des instruments de haute résolution. Les diffractogrammes des mesures sur D1A ainsi que leurs affinements sont présentés dans la Figure IV-21 et les paramètres ajustés ainsi que les facteurs de confiance conventionnels de la méthode de Rietveld sont présentés dans le Tableau IV-6. Des mesures à 463 K ont été réalisées sur l'instrument D1A, c'est-à-dire à une température supérieure à la température de Curie. Ces collectes à haute température avaient pour objectif de préciser les positions atomiques. Des mesures à 300 K ont été collectées sur l'instrument D2B mais il s'est avéré difficile, à cette température, d'ajuster la partie magnétique du diffractogramme, celle-ci étant

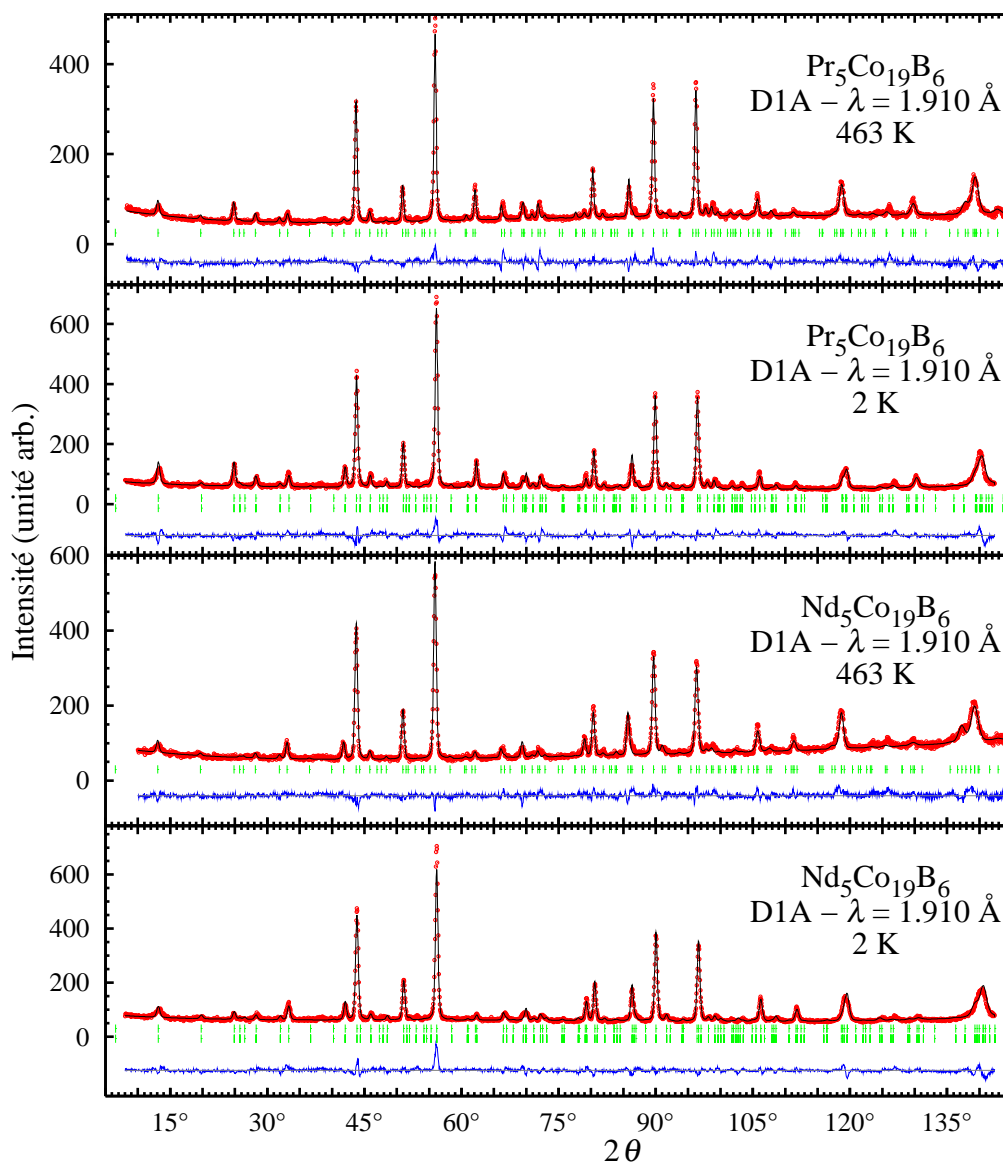


Figure IV-21 : Diagrammes de diffraction neutronique des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ collectés à 2 et 463 K. Les positions des différents pics de Bragg et la différence entre diagramme mesuré et diagramme calculé est tracée en bas de chaque diagramme.

très faible devant la diffraction nucléaire. Ainsi, le résidu R_{mag} de l'affinement de Rietveld à cette température est assez important et les moments déterminés sont donc entachés d'une incertitude plus élevée. Pour augmenter le signal magnétique, d'autres collectes ont été réalisées à 2 K sur l'instrument D1A.

Tous ces affinements ont confirmé le caractère monophasé de ces échantillons. Dans le cas du composé $Pr_5Co_{19}B_6$, où nous avons mis à jour une singularité magnétique (Partie III.1.a) qui n'avait pas été reportée par les études antérieures [3], la diffraction des neutrons prouve donc que cet effet est bien intrinsèque à la phase de stœchiométrie 5:19:6 et pourrait donc être dû à une légère inclinaison de l'aimantation à très basse température. Ces

	Nd ₅ Co ₁₉ B ₆			Pr ₅ Co ₁₉ B ₆		
T (K)	2	300	463	2	463	
Instrument	D1A	D2B	D1A	D1A	D1A	
λ (Å)	1.910	1.594	1.910	1.910	1.910	
a (Å)	5.1155(1)	5.1203(2)	5.1274(1)	5.1223(1)	5.1316(1)	
c (Å)	16.6552(1)	16.740(1)	16.7818(1)	16.6470(1)	16.7439(1)	
z	R – $2e_1$	0.399(1)	0.409(1)	0.401(3)	0.408(1)	
	B – $4h$					0.405(2)
	Co – $6i_1$	0.326(3)	0.327(2)	0.328(2)	0.326(2)	0.319(2)
	R – $2e_2$	0.189(1)	0.201(2)	0.197(3)	0.201(2)	0.212(3)
	Co – $4h$					
	Co – $6i_2$	0.088(4)	0.097(3)	0.099(4)	0.092(3)	0.080(3)
μ (μ_B)	R	2.5(1)	0.3(1)	–	2.6(1)	–
	Co – $4h$	1.7(3)	1.0(2)	–	1.7(1)	–
	Co _I ($6i_{1,2}$)	0.5(2)	0.5(1)	–	0.9(2)	–
	Co _{II} ($3g$)	0	0	–	0	–
χ^2	3.77	4.16	2.07	4.33	3.10	
R_{Bragg} (%)	12.9	12.2	13.8	11.3	14.3	
R_{mag} (%)	21.6	69.1	–	17.1	–	
R_{wp} (%)	23.1	25.00	23.1	24.8	24.7	
R_p (%)	30.5	31.3	32.7	29.6	34.1	
R_{exp} (%)	11.9	12.24	16.1	11.9	14.0	

Tableau IV-6 : Caractéristiques cristallographiques et magnétiques et facteurs de confiance des affinements de Rietveld obtenus sur les composés $Pr_5Co_{19}B_6$ et $Nd_5Co_{19}B_6$ par diffraction neutronique à haute résolution.

Type d'environnement *		$2c/4h$	Co _I		Co _{II}
Symbole de Frank – Kasper		(0,3,6,3)	(0,1,10,2)		(0,2,8,4)
Nombre de voisins bore		0	2		4
Sites dans R ₅ Co ₁₉ B ₆		$4h$	$6i_1$	$6i_2$	$3g$
Distance Co – B (Å)	Pr ₅ Co ₁₉ B ₆	–	2.07(3)	1.99(3)	2.16(3)
	Nd ₅ Co ₁₉ B ₆	–	1.96(3)	2.22(5)	2.17(3)
	NdCo ₄ B	–	2.09(1)		–
	Nd ₃ Co ₁₁ B ₄	–	2.11(4)		2.06(2)
	Nd ₂ Co ₇ B ₃	–	2.16(5)		2.02(4) 2.14(5)
Volume de Voronoi (Å ³)	Nd ₅ Co ₁₉ B ₆	10.67	11.01	10.43	10.98
	NdCo ₄ B	10.98	10.87		–
	Nd ₃ Co ₁₁ B ₄	11.24	11.17		10.14

* Présentés au Chapitre II

Tableau IV-7 : Distance Co-B et volume de Voronoï des sites de cobalt déterminés à partir des affinements de diffraction neutronique des phases Nd₅Co₁₉B₆ et Pr₅Co₁₉B₆. Ces valeurs sont comparées à celles concernant les phases NdCo₄B et Nd₃Co₁₁B₄.

affinements ont également confirmé la symétrie $P6/mmm$ aussi bien au-dessus qu'en dessous de T_C . Cela signifie que l'orientation dans le plan des moments magnétiques, théoriquement impossible pour une phase ferromagnétique de ce groupe d'espace, n'induit pas de distorsion suffisante de la maille pour être détectée. Rappelons qu'une telle distorsion, donnant lieu à un abaissement de symétrie vers le groupe d'espace orthorhombique $Cmmm$, a été reportée pour les composés TbCo₃B₂ [26] et RCo_{5-x}Si_x où R ≡ Tb, Dy et Ho [27].

Pour chaque composé R₅Co₁₉B₆, les positions atomiques déterminées à 463 K et à 2 K sont globalement cohérentes. Contrairement à la structure des RCo₄B étudiés aux chapitres précédents, les sites des plans "RB₂" et "RCO₂" ont une coordonnée z non imposée par la symétrie. Les éléments de chacun de ces plans (élément R et élément B ou Co) peuvent donc avoir des coordonnées z différentes, déformant ainsi ces plans. À haute température, où la diffraction est uniquement d'origine nucléaire, seul un cas d'une telle distorsion est observé : il s'agit du plan "PrCo₂" de Pr₅Co₁₉B₆ contenant les sites Pr- $2e_2$ et Co- $4h$. Mais la distorsion est faible : les deux coordonnées sont $z/c = 0.212(3)$ et $0.196(4)$. À basse température, où des paramètres magnétiques sont également ajustés, ces différentes coordonnées ont donc été contraintes : $z_{R-2e_1} = z_{B-4h}$ et $z_{R-2e_2} = z_{Co-4h}$.

Le Tableau IV-7 présente les distances Co - B ainsi déterminées. Elles sont comparées à celles de certaines phases Nd _{$n+1$} Co _{$3n+5$} B _{$2n$} . Comme dans les différentes phases R _{$n+1$} Co _{$3n+5$} B _{$2n$} , les composés Nd₅Co₁₉B₆ et Pr₅Co₁₉B₆ présentent donc des distances Co - B

courtes. Certaines distances $Co_I - B$ sont même légèrement plus courtes que dans les autres $Nd_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$: 1.96(3) Å pour la distance $Co-6i_1 - B-4h$ dans $Nd_5Co_{19}B_6$. Par contre, les atomes $Co-3g$, entourés de deux plans "RB₂" et ayant donc quatre voisins bore (environnement de type Co_{II}), présentent une distance $Co-B$ plus élevée, 2.17(3) et 2.16(3) Å pour $R \equiv Nd$ et Pr respectivement, de l'ordre de la somme des rayons métalliques, 2.17 Å (Annexe II). Or, dans les structures $Nd_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ possédant des sites de type Co_{II} ($Nd_3Co_{11}B_4$ et $Nd_2Co_7B_3$), ces sites ont plutôt des distances $Co-B$ légèrement plus courtes que les sites Co_I n'ayant, eux, que deux voisins bore. Nous pouvons cependant présumer que les hybridations $Co-B$ sont tout de même similaires dans ces différents composés et qu'elles ont un effet sur le moment magnétique des atomes de cobalt. C'est ce que semblent confirmer les calculs de structure électronique [28].

Contrairement aux sites $2c$ des phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$, les sites $4h$ ne se situent pas sur un plan de symétrie perpendiculaire à \vec{c} . Cependant, localement, l'environnement atomique de ces sites ne changent pas significativement de forme. Cela conforte la présomption selon laquelle ces sites $4h$ conservent les mêmes propriétés magnétiques que les sites $2c$ des $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$.

À 2 K, les affinements présentés ont été effectués en orientant les moments magnétiques dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) de la structure. Une orientation selon l'axe \vec{c} a donné lieu à des affinements légèrement moins bons (Pour $Pr_5Co_{19}B_6$: $\chi^2 = 4.77$, $R_p = 31.0$, $R_{wp} = 26.0$, $R_{Bragg} = 12.6$ et $R_{mag} = 20.0$). Même si il est significatif, le peu de différence entre les résidus de ces deux hypothèses illustre la faiblesse de la contribution magnétique dans ces diagrammes, faiblesse déjà observée pour les phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$. Il n'a ainsi pas été possible d'ajuster l'angle entre les moments et l'axe \vec{c} pour déterminer si l'anisotropie magnétocristalline de ces composés est conique ou non. Rappelons en effet, qu'il a été déterminé que leur direction de facile aimantation est essentiellement planaire à température ambiante mais qu'un pic de susceptibilité est observable à basse température pour le composé $Pr_5Co_{19}B_6$. Cette direction de facile aimantation peut donc changer, sans pour autant se réorienter brutalement de 90° car les mesures d'aimantation sur échantillons orientés ont montré qu'à 4 K, les directions planaires restent toujours de plus facile aimantation que la direction uniaxiale.

La faiblesse de la contribution magnétique n'a pas non plus permis d'ajuster indépendamment tous les moments magnétiques sans que des corrélations importantes n'apparaissent entre paramètres ajustés. Néanmoins, en contraignant les deux sites $Co-6i_1$ et $Co-6i_2$ (tout deux de type Co_I , soit avec un seul plan "RB₂" dans son environnement) à avoir le même moment magnétique, le résultat de ces ajustements est en accord avec les études

neutroniques menées précédemment au laboratoire sur des phases $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$: $\mu_{Co_{2c}} > \mu_{Co_1} > \mu_{Co_{11}}$ [21, 29-32]. Cela traduit l'influence de l'environnement du cobalt sur l'amplitude du moment magnétique, tant en terme de liaison Co-B que de cellule de Voronoï. Il est aussi remarquable que nos résultats expérimentaux obtenus sur les $R_5Co_{19}B_6$ sont en excellent accord avec les moments magnétiques calculés par Szajek [28, 33].

III.1.d) Thermodiffraction

Nous avons réalisé des mesures à différentes températures pendant une rampe de température sur l'instrument à haut flux D1B. Ces mesures en température ont pour but de détecter des transitions cristallines ou magnétiques notamment dans le cas de $Pr_5Co_{19}B_6$ en dessous de 50 K. Comme nous l'avons remarqué au paragraphe précédent, la part magnétique du diffractogramme est cependant faible, rendant certainement les transitions magnétiques moins facilement observables.

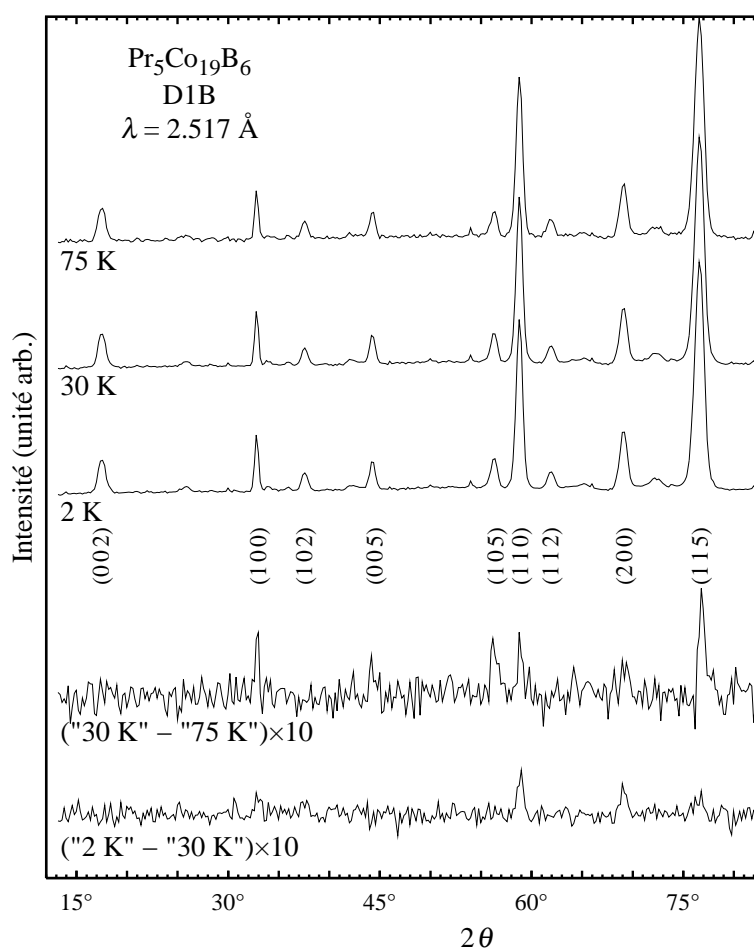


Figure IV-22 : Diagrammes de diffraction neutronique du composé $Pr_5Co_{19}B_6$ collectés sur l'instrument à haut flux D1B à 2, 30 et 75 K. Deux différences entre ces diagrammes sont également représentées en bas.

i) Hypothèse de réorientation de spin dans $Pr_5Co_{19}B_6$

La Figure IV-22 présente des diffractogrammes du composé $Pr_5Co_{19}B_6$, collectés à 2 et 30 K d'une part et à 75 K pendant la rampe d'autre part. Le diffractogramme évolue peu en fonction de la température. Rappelons qu'une anomalie de la susceptibilité alternative et un changement d'évolution de l'anisotropie ont été observés à 15 et 60 K respectivement. La Figure IV-22 présente également des soustractions de ces différentes collectes pour illustrer les évolutions du diffractogramme en fonction de la température. Ces soustractions montrent l'existence d'une évolution des intensités relatives des pics de Bragg.

Entre 30 et 75 K, plusieurs pics de Bragg évoluent en intensité sans qu'aucune règle sur les indices h , k et l mis en jeu ne soit évidente. D'après nos simulations de diffractogrammes neutroniques, la contribution magnétique due aux atomes de praséodyme se manifeste justement sur ces raies de Bragg dont l'intensité varie. Cette évolution entre 30 et 75 K traduit donc simplement le renforcement des moments magnétiques des atomes de praséodyme qui, à basse température, sont les plus sensibles à l'évolution thermique.

La différence entre les diffractogrammes mesurés à 2 et 30 K, c'est à dire de part et d'autre de l'anomalie observée en susceptibilité, met en lumière, cette fois-ci, une augmentation des pics $(hk0)$ principalement. Ce comportement reflète le changement de direction de l'aimantation dû à la réorientation de spin. Ainsi si l'intensité des $(hk0)$ augmente, cela traduit le renforcement, à basse température, d'une composante magnétique selon l'axe \vec{c} . Une observation attentive du diffractogramme démontre qu'il n'y a pas de diminution de l'intensité magnétique dans les raies $(00l)$. On peut donc en conclure l'absence (ou la faiblesse) d'évolution de la composante majeure de l'aimantation qui reste dans le plan de base. L'augmentation d'intensité ne concerne cependant pas toutes les raies $(hk0)$. En effet, le pic (100) ne présente pas de différence significative entre les deux diagrammes. D'après des simulations effectuées, cette faible évolution de l'intensité du pic (100) par rapport à celles des autres pics $(hk0)$ tendrait à montrer que la réorientation concerne les deux éléments magnétiques (Pr et Co) et ne se restreindrait pas à l'un d'entre eux seulement.

Cette analyse permet de conforter notre interprétation de l'anomalie de susceptibilité en terme de réorientation de spin. Celle-ci est cependant faible, les moments magnétiques s'inclinant légèrement hors du plan (\vec{a}, \vec{b}) mais conservant leur composante principale dans celui-ci.

ii) Évolution des paramètres de maille

La Figure IV-23 présente l'évolution thermique des paramètres de maille déterminée à partir des affinements des diagrammes collectés lors de la rampe en température entre 2 et

300 K. Aucune température critique n'est observable sur ces figures, notamment en dessous de 50 K sur la phase $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$. Le Tableau IV-8 liste les valeurs des évolutions thermiques relatives des paramètres de maille des deux composés. L'évolution est plus forte pour le paramètre c , notamment dans le cas de $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$.

	$\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$	$\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$
$\frac{\Delta a}{a_{2\text{K}}\Delta T}$ (10^{-6} K^{-1})	6.5(7)	3.6(7)
$\frac{\Delta c}{c_{2\text{K}}\Delta T}$ (10^{-6} K^{-1})	9.5(5)	12(1)
$\frac{\Delta V}{V_{2\text{K}}\Delta T}$ (10^{-6} K^{-1})	21(2)	19(4)

Tableau IV-8 : Évolution thermique entre 2 et 300 K des paramètres de maille de $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ déterminés par diffraction neutronique sur l'instrument D1B ($\Delta T = 300 \text{ K}$).

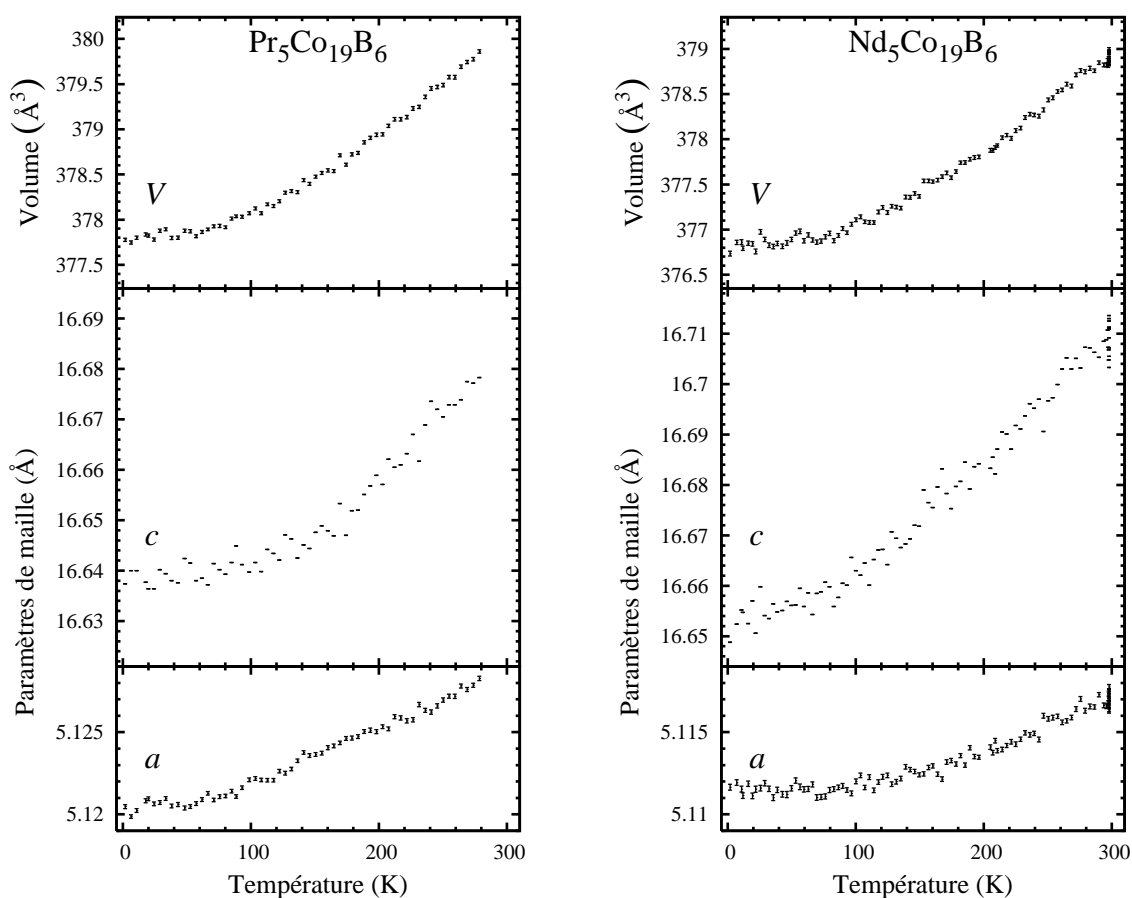


Figure IV-23 : Évolution thermique des paramètres de maille des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$.

III.1.e) Diffraction neutronique sous pression

Le composé $Nd_5Co_{19}B_6$ a fait l'objet de mesures de diffraction neutronique sous pression sur l'instrument D1B. Les méthodes et le dispositif utilisés ont été décrits précédemment dans ce rapport. Les valeurs du volume de la maille sont présentées dans la Figure IV-24. Selon les pressions entre 0 et 0.5 GPa, quatre à cinq pics de Bragg de la phase $Nd_5Co_{19}B_6$ ont pu être individualisés dans les diagrammes obtenus, diagrammes dont la majeure partie est due au dispositif de pression et non à l'échantillon étudié. Ces pics correspondent aux réflexions (002), (005), (110), (200) et pour certains (105). Les deux premiers pics étant de faible intensité, la détermination du paramètre c est incertaine. Cela est notamment le cas pour la pression 0.5 GPa, ce qui explique la grande incertitude sur le volume observée dans la Figure IV-24.

La compressibilité déterminée à partir de ces résultats vaut $\kappa = -\partial \ln(V)/\partial P = 1.2(3) \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$. Cette compressibilité est plus élevée que celle des composés RCo_4B . Pour ceux-ci, la valeur de $7.4 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ a été reportée [34] et, au chapitre précédent, nous avons montré que les composés $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ présentent des compressibilités de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ à $6 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$. Quant au composé $Pr_3Co_{13}B_2$, nous avons montré au Paragraphe II.4.b) que sa compressibilité est encore plus faible : $1.1(5) \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$.

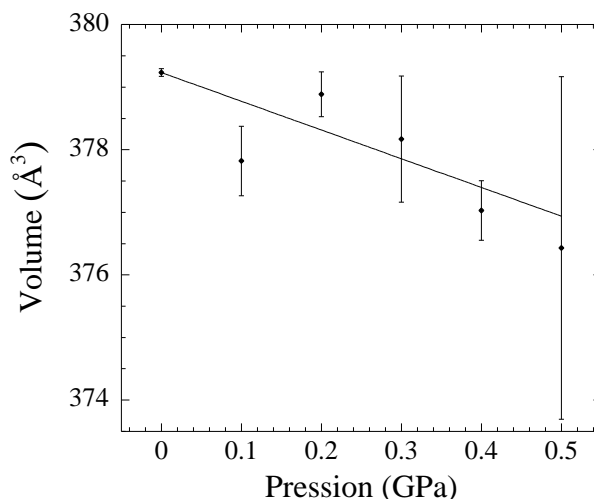


Figure IV-24 : Évolution sous pression du volume de la maille de $Nd_5Co_{19}B_6$.

III.2. Essais d'obtention d'autres composés $R_5Co_{19}B_6$

Nous avons tenté de synthétiser les composés $R_5Co_{19}B_6$ avec $R \equiv Y, Ce$ et Sm ainsi que le composé $(La_{0.4}Nd_{0.6})_5Co_{19}B_6$. Les éléments de ces échantillons ont été fondus en proportion stœchiométrique et recuits durant des périodes longues (de 1 à 3 mois) à 600°C . La diffraction des rayons X sur les échantillons de $Ce_5Co_{19}B_6$ et $Y_5Co_{19}B_6$ permet d'observer la

coexistence des phases RCo_4B et $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$, confirmée par les analyses thermomagnétiques qui présentent leurs deux températures de Curie. Les phases $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Y}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ n'existeraient donc pas dans l'isotherme à 600°C du diagramme de phase ternaire R-Co-B et les phases RCo_4B et $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$, stables à haute température, le resteraient à cette température. Ces composés de stœchiométrie 5:19:6 pourraient cependant se stabiliser à plus basse température et/ou *via* d'autres *modi operandi*.

Le diffractogramme de l'échantillon au samarium montre la présence majoritaire de la phase $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ mais les pics de cette phase (contrairement à certains pics d'impureté) se caractérisent par des largeurs importantes. Ces largeurs résultent sans doute de la mise en ordre imparfaite de la structure, ce qui est compréhensible compte tenu de l'existence possible de fautes d'empilement, en particulier selon la direction \bar{c} . Sur la Figure IV-11, le diffractogramme de cette phase est comparé à celui de l'échantillon monophasé de $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$. Nous pouvons estimer les paramètres suivants : $a = 5.101(5) \text{ \AA}$ et $c = 16.63(2) \text{ \AA}$ pour $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$. D'après l'analyse thermomagnétique, la température de Curie de cette phase est de l'ordre de 475 K et les impuretés en faible quantité sont SmCo_4B et $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$. Remarquons que cette T_C est comprise, comme attendu, entre celles des phases SmCo_4B et $\text{Sm}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ (respectivement 505 et 450 K [35]).

Selon toute vraisemblance, le composé $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ devrait avoir une aimantation selon l'axe \bar{c} , par référence aux phases parentes SmCo_4B et $\text{Sm}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$. D'après Chen et coll., cette phase n'existe pas à 700°C [8]. Nous avons quant à nous démontré sa stabilité à 600°C .

Dans les composés $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$, nous avons vu la préférence marquée de gros atomes comme Th pour un site particulier de R. Nous avons donc souhaité explorer la possibilité de stabiliser la structure 5-19-6 par l'utilisation combinée de La et Nd. Un échantillon de stœchiométrie $\text{La}_2\text{Nd}_3\text{Co}_{19}\text{B}_6$ a été élaboré. Après deux mois de recuit, la structure 5-19-6 n'a pas été stabilisée. Le diagramme de diffraction X montre la présence des phases de type RCo_4B et $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$. Cet aspect multiphasé a été confirmé par métallographie sur MEB.

Signalons que, pour tous les éléments de terres rares, les conclusions issues des analyses thermomagnétiques sur la présence des phases de stœchiométrie 1:4:1, 5:19:6 et 3:11:4 sont rendues difficiles par la proximité de leur température de Curie. Ainsi, il est notamment difficile d'estimer leur proportion relative par cette technique.

Pour résumer, nous avons donc montré la possibilité de former ces composés même s'il apparaît que leur obtention à l'état monophasé est difficile. Le temps de recuit notamment doit être long même s'il ne s'agit pas du seul paramètre important car les échantillons de $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ présentés au paragraphe précédent se sont révélés monophasés après un mois de recuit "seulement".

Conclusion

La découverte des phases $R_3Co_{13}B_2$ et $R_5Co_{19}B_6$ a permis de diversifier de nouveau la famille de composés $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$. Cette famille, caractérisée par la similitude structurale de ces constituants, n'était alors connue que pour $m = 1$. Nos études ont porté sur certaines phases de ces deux stœchiométries.

Nous avons cherché à synthétiser le nouveau composé $Ce_3Co_{13}B_2$ ainsi que les composés $R_3Co_{13}B_2$ pour $R \equiv Y, Nd, Pr, Gd$ et Sm déjà cités dans la littérature. Il s'avère difficile d'éliminer les phases RCO_4B et RCO_5 , à partir desquelles les phases $R_3Co_{13}B_2$ se forment, même par des recuits prolongés à $600^\circ C$. Ces essais préliminaires de synthèse sont néanmoins encourageants car ils ont démontré la possibilité de former ces phases, en particulier avec $R \equiv Y, Ce, Pr, Nd$ voire Sm . Seule la synthèse de la phase $Gd_3Co_{13}B_2$ n'a pas été possible selon nos conditions expérimentales. Nous avons également démontré pour la première fois l'existence de la phase $Sm_5Co_{19}B_6$ à $600^\circ C$ et proposé une étude approfondie des phases $Nd_5Co_{19}B_6$ et $Pr_5Co_{19}B_6$. Par contre, les phases $Ce_5Co_{19}B_6$ et $Y_5Co_{19}B_6$ n'ont pas pu être stabilisées dans nos conditions de synthèse. Dans le cas de la stœchiométrie 5:19:6, les phases difficiles à éliminer sont RCO_4B et $R_3Co_{11}B_4$.

La durée limitée de cette thèse ainsi que les longs traitements thermiques nécessaires nous ont conduit à repousser l'optimisation des conditions de synthèse de ces phases. Compte tenu de nos résultats, il faut envisager des traitements thermiques à une température inférieure à $600^\circ C$ et donc d'une durée supérieure à deux mois.

Une étude détaillée des composés $R_5Co_{19}B_6$ avec $R \equiv Nd$ et Pr nous a permis de caractériser leur propriétés intrinsèques et de découvrir l'existence d'une singularité pour Pr en dessous de 20 K. Combinant mesures magnétiques diverses et diffraction neutronique nous l'avons identifiée comme une légère inclinaison des moments magnétiques hors du plan de base.

Nous avons montré que les propriétés de ces nouveaux composés $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ s'insèrent dans les évolutions observées en fonction de la teneur en bore dans la série originelle $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$:

- L'ensemble des composés $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ connus ont des structures décomposables en deux blocs structuraux seulement : la maille d'un composé $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ est un empilement selon \vec{c} de n blocs RCO_3B_2 et m blocs RCO_5 . Le paramètre a varie donc peu en fonction de la teneur en bore et le paramètre c suit la formule (4.4). Comme le montre la Figure IV-25, $c/n+m$ est donc linéaire en fonction de la teneur en bore. Par ailleurs, les types d'environnement des atomes de

cobalt sont une nouvelle fois similaires. Comme dans les autres composés connus, ces nouvelles phases $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ présentent des structures compactes où les distances interatomiques sont courtes. Nous avons réalisé quelques mesures sous pression pour déterminer la compressibilité de certains composés et celle-ci semble augmenter avec la teneur en bore.

- Dans toute la famille de composés $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$, les propriétés magnétiques des atomes de cobalt sont fortement corrélées à son environnement atomique. L'amplitude de son moment atomique dépend fortement de la quantité de bore premier voisin. L'intensité des interactions d'échange dépend également du nombre et du type de sites de cobalt présents dans chaque structure. Ainsi, pour chaque élément R, la température de Curie évolue continûment en fonction de la teneur en bore (Figure IV-25). La direction de facile aimantation privilégiée par le cobalt dépend également du site sur lequel il se trouve.

- Lorsque l'élément R apporte une contribution à l'anisotropie, celle-ci est généralement dominante, à l'exclusion parfois d'une partie minoritaire du domaine thermique où les moments magnétiques s'ordonnent. Dans ces structures, le coefficient A_2^0 s'appliquant aux sites d'éléments de terres rares est négatif [36-38] donnant lieu à une anisotropie planaire pour les coefficients $\alpha_j < 0$ et uniaxiale sinon.

Cette dernière remarque, conjuguée au fait que certains de ces composés ont montré des valeurs d'anisotropie magnétocristalline très élevées, sont des arguments pour présumer de l'intérêt applicatif des phases $Sm_3Co_{13}B_2$ et $Sm_5Co_{19}B_6$. Nous pouvons en effet estimer qu'elles auraient des qualités intéressantes d'aimant permanent. Il s'avère néanmoins nécessaire, comme pour le reste des phases $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$, de préciser les conditions de synthèse idéales ainsi que de déterminer leur domaine de stabilité. Il est notamment envisageable de tenter d'élaborer ces matériaux par hypertrempe pour éviter la formation des phases stables à haute température.

Dans la famille $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$, les stœchiométries 3:13:2 et 5:19:6 appartiennent à la sous-série $m = 2$. À ce jour, une seule étude expérimentale (agrémentée d'un calcul théorique) a été rapportés sur une phase où $m > 2$. Il s'agit de $Nd_5Co_{21}B_4$ ($n = 2, m = 3$) [9, 28]. Il serait utile d'étudier si elle peut être stabilisée et avec quels éléments de terres rares. D'autres stœchiométries pourront également être testées notamment celles, restant inexplorées, ne présentant pas une valeur $n + m$ trop élevée. En effet, plus $n + m$ est grand et plus la maille présente un paramètre c et un rapport c/a importants, devenant ainsi peu crédible. Or certaines stœchiométries à $n + m < 5$ restent non reportées dans la littérature alors que les cas

de $R_5Co_{19}B_6$ et $R_5Co_{21}B_4$ correspondent à $n + m = 5$. Cette étude aura pour enjeu les nouvelles voies de synthèse.

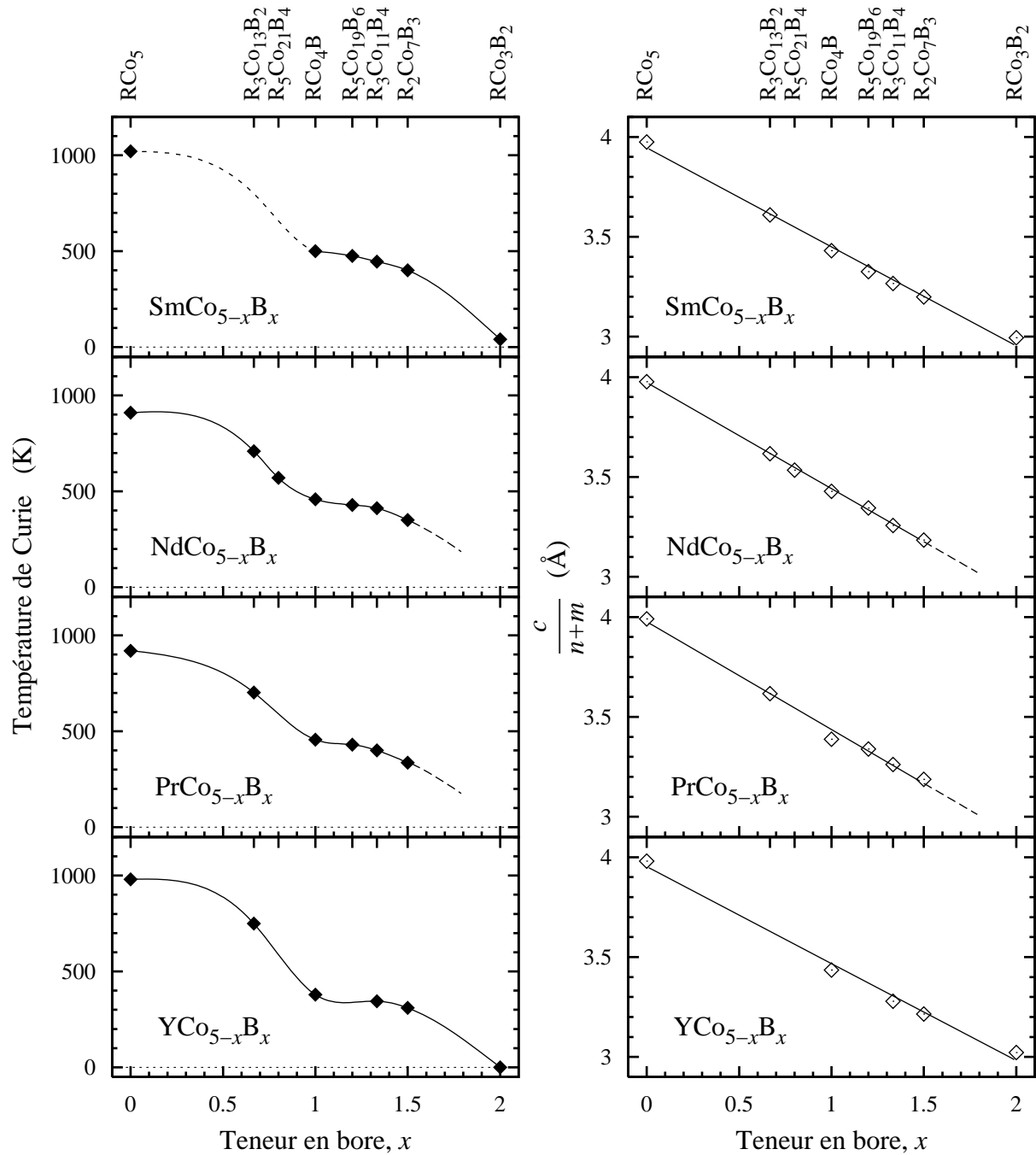


Figure IV-25 : Températures de Curie et rapports $c/n + m$ en fonction de la teneur en bore des composés $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ connus ($R \equiv Y, Pr, Nd$ et Sm), résultats issus de cette étude et des références [8, 39-42].

Références

- [1] Y. B. Kuz'ma, N. Bilonizhko, N. Chaban et G. Chernyak, X-ray investigation of the rare earth metal-iron triad metal-boron systems, *J. Less-Common Met.* **90** (1983) p. 217-22.
- [2] Y. Chen, J. K. Liang, X. L. Chen, Q. Liu, B. G. Shen et Y. P. Shen, Syntheses and magnetic properties of $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**(42) (1999) p. 8251-61.
- [3] Y. Chen, X. Li, L. Chen, J. Liang, B. Shen et Q. Liu, Synthesis, structure and magnetic properties of $Pr_5Co_{19}B_6$, *Phys. Rev. B* **61**(5) (2000) p. 3502-7.
- [4] Y. Chen, J. Liang, X. Chen et Q. Liu, Phase equilibrium in the ternary system Pr-Co-B, *J. Alloys Comp.* **289** (1999) p. 96-8.
- [5] Y. Chen, J. Liang, X. Chen, Q. Liu et F. Huang, The ternary system neodym-cobalt-boron, *J. Alloys Comp.* **288** (1999) p. 170-2.
- [6] Y. Chen, X. Li, X. L. Chen, J. K. Liang, G. H. Rao, B. G. Shen, Q. L. Liu, L. P. Jin et M. Z. Wang, Phase Relation, Crystal Structures and Magnetic Properties of Nd-Co-B Borides, *Chem. Mater.* **12** (2000) p. 1240-7.
- [7] Y. Chen, J. Liang, X. Chen et Q. Liu, Phase relation in the system Gd-Co-B, *J. Alloys Comp.* **296** (2000) p. L1-L3.
- [8] Y. Chen, X. Li, X. Chen, J. Liang, G. Rao et Q. Liu, Phase relation in the system Sm-Co-B, *J. Alloys Comp.* **305** (2000) p. 216-8.
- [9] W. G. Chu, G. H. Rao, H. F. Yang, G. Y. Liu et J. K. Liang, Crystal structure and magnetic properties of the compound $Nd_5Co_{21}B_4$, *J. Appl. Phys.* **90**(4) (2001) p. 1931-3.
- [10] N. Plugaru, J. Rubín, J. Bartolomé et C. Piquer, Structural and magnetic investigation of the $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**(2) (2005) p. 1563-6.
- [11] N. Plugaru, J. Rubín, J. Bartolomé et V. Pop, X-ray diffraction and magnetic measurements of itinerant electron magnetism in the $Y_3Ni_{13-x}Co_xB_2$ system, *Phys. Rev. B* **71**(2) (2005) n° 024433 (13 p).
- [12] N. Plugaru, J. Rubín, J. Bartolomé, J. Campo, G. J. Cuello, M. Tovar et O. Prokhnenko, Powder neutron diffraction of $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**(2) (2007) p. e438-e41.
- [13] Y. Chen, Q. L. Liu, J. K. Liang, X. L. Chen, B. G. Shen et F. Huang, Crystallographic and magnetic properties of intermetallic compound $Nd_3Co_{13}B_2$, *Appl. Phys. Lett.* **74**(6) (1999) p. 856-8.
- [14] N. Plugaru. Communication privée. (2006).
- [15] *Binary Alloy Phase Diagrams* deuxième édition (CD version 1.0, ASM International, 1996).
- [16] E. Burzo, A. Chelkowski et H. R. Kirchmayr, *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements*, dans la série *Landolt-Börnstein, Numerical Data and functional relationships in science and technology*, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. d2 (Springer-Verlag, 1990).

- [17] Y. Chen, X. Li, J. K. Liang, X. L. Chen, B. G. Shen, G. H. Rao et Q. L. Liu, Syntheses and magnetic properties of $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$, *IEEE Trans. Magn.* **36**(4) (2000) p. 2037.
- [18] K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij, S. Sinnema, R. J. Radwanski et J. J. M. Franse, Magnetic and Crystallographic Properties of Ternary Rare-Earth Compounds of the Type $R_2Co_{14}B$, *J. Magn. Magn. Mater.* **51**(1-3) (1985) p. 211-7.
- [19] J. M. D. Coey, Intrinsic Magnetic-Properties of Compounds with the $Nd_2Fe_{14}B$ Structure, Article, *J. Less-Common Met.* **126** (1986) p. 21-34.
- [20] S. Sinnema, *Magnetic Interaction in R_2T_{17} and $R_2T_{14}B$ Intermetallic Compounds*, Thèse de doctorat, University of Amsterdam (1988).
- [21] C. Chacon, *Synthèse, étude cristallographique et caractérisation magnétique de composés intermétalliques R-M-B à base d'éléments de terre rare (R), de métaux de transition 3d (M) et de bore (B)*, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble (2000).
- [22] A. Szajek et A. Kowalczyk, Electrical resistivity and electronic structure of $Nd_3Co_{13}B_2$ compound, *Czech. J. Phys.* **54**(Suppl. D) (2004) p. D343-6.
- [23] A. Kowalczyk, A. Szajek, G. Chelkowska et T. Tolinski, Electronic properties of $Nd_3Co_{13}B_2$ compound, *Solid State Commun.* **132** (2004) p. 225-8.
- [24] A. T. Pedziwiatr, S. Y. Jiang, W. E. Wallace, E. Burzo et V. Pop, Magnetic properties of RCo_4B compounds where $R = Y, Pr, Nd, Gd$ and Er , *J. Magn. Magn. Mater.* **66**(1) (1987) p. 69-73.
- [25] D. Hautot, G. J. Long, F. Grandjean, O. Isnard et S. Miraglia, Hydrogen dynamics in the hydrides of Pr_2Fe_{17} as revealed by Mössbauer spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **86**(4) (1999) p. 2200-7.
- [26] M. Dubman, E. N. Caspi, H. Ettetdgui, L. Keller, M. Melamud et H. Shaked, Magnetic ordering and spin-reorientation transitions in $TbCo_3B_2$, *Phys. Rev. B* **72** (2005) n° 024446 (9 p).
- [27] N. Coroian, *Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et silicium*, Thèse de doctorat, Universités Joseph Fourier, Grenoble, France, et Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie (2008).
- [28] A. Szajek, Electronic and magnetic properties of $Nd_5Co_{19}B_6$ and $Nd_5Co_{21}B_4$, *Mat. Sci.-Poland* **24**(3) (2006) p. 843-8.
- [29] C. Chacon et O. Isnard, The structural and magnetic properties of $Y_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ compounds investigated by neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) p. 5841-51.
- [30] C. Zlotea, C. Chacon et O. Isnard, Determination of the crystal and magnetic structures of $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ ($n=1, 2$ and 3 ; $R=Pr, Nd$ and Dy), *J. Appl. Phys.* **92**(12) (2002) p. 7382-8.
- [31] C. Chacon et O. Isnard, Magnetic Properties of the RCo_4B compounds ($R=Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$), *J. Solid State Chem.* **154** (2000) p. 242-5.
- [32] O. Isnard et C. Chacon Carillo, Relation between crystal structure and physical properties of $R_{n+1}M_{5+3n}B_{2n}$ phases, *J. Alloys Comp.* **442**(1-2) (2007) p. 22-8.
- [33] A. Szajek, *Ab-initio* electronic structure calculations for $Pr_3Co_{13}B_2$ and $Pr_5Co_{19}B_6$ compounds, *Phys. stat. sol. (c)* **3**(1) (2006) p. 238-42.

- [34] Z. Arnold, J. Kamarad, Y. Skorokhod, N. M. Hong, N. P. Thuy et C. V. Thang, Pressure induced changes of magnetic phase transitions in RCo_4B compounds, *J. Magn. Mater.* **262** (2003) p. 382-8.
- [35] F. Marumaya, Exchange interactions in R-Co-B (R=Y, Sm and Gd) compounds, *J. Alloys Comp.* **320** (2001) p. 7-12.
- [36] H. H. A. Smit, R. C. Thiel et K. H. J. Buschow, On the Crystal-Field-Induced Magnetic-Anisotropy in B-Substituted RCO_5 Compounds, *J. Phys. F* **18**(2) (1988) p. 295-306.
- [37] K. H. J. Buschow, R. Coehoorn, F. M. Mulder et R. C. Thiel, The Electric-Field Gradient at Gd-Nuclei in Intermetallic Compounds with CaCu_5 Related Structures, *J. Magn. Mater.* **118**(3) (1993) p. 347-51.
- [38] K. H. J. Buschow, F. M. Mulder et R. C. Thiel, Magnetic properties of 4f-based intermetallics studied by means of Gd-155 Mossbauer spectroscopy, *J. Alloys Comp.* **275** (1998) p. 498-504.
- [39] Y. B. Kuz'ma et N. S. Bilonizhko, New boride structural types in the homologous series based on the CaCu_5 and CeCo_3B_2 type, *Sov. Phys. Crystallogr.* **18**(4) (1974) p. 447.
- [40] N. A. Elmasry, H. H. Stadelmaier, C. J. Shahwan et L. T. Jordan, Magnetic moments and coercive forces in the hexagonal boride homologous serie $\text{Co}_{3n+5}\text{R}_{n+1}\text{B}_{2n}$ with R = Gd and Sm, *Z. Metallk.* **74**(1) (1983) p. 33-7.
- [41] H. Ido, M. Nanjo et M. Yamada, Magnetic susceptibility of RCO_3B_2 (R=Y, Sm, Gd and Dy), *J. Appl. Phys.* **75**(10) (1994) p. 7140-2.
- [42] F. Marumaya, Exchange interaction for R-Co-B compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) p. 1380-2.

Chapitre V : Étude de la valence du cérium dans les composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

Comme cela est montré dans le reste de cette thèse, les atomes de métaux de transition sont fortement influencés par leur environnement atomique. Leurs propriétés magnétiques, notamment, peuvent être très différentes d'un composé à l'autre. Dans les composés de type $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$, nous avons vu que les facteurs prédominants ayant une influence sur les propriétés magnétiques sont les hybridations M–B, les liaisons M–M et enfin le volume des sites cristallographiques. Les interactions M–R sont généralement d'une moindre importance. C'est pourquoi des propriétés très proches sont généralement observées entre les membres d'un ensemble de composés isostructuraux où seul l'élément de terres rares varie d'un composé à l'autre. La plupart de ces propriétés ne font qu'évoluer continûment au fur et à mesure que les paramètres de maille évoluent, de manière cohérente avec la contraction des lanthanides.

Le cérium fait cependant souvent figure d'exception parmi les lanthanides. Il existe sous deux états de valence différents : Ce^{3+} et Ce^{4+} . Non seulement les deux tailles correspondantes sont significativement différentes, mais en plus cet état de valence plus élevé peut modifier les interactions R–M. Ainsi, dans certaines séries de composés R–M–X où seul l'élément R varie, l'évolution des propriétés physiques présente une anomalie au niveau du composé au cérium. En particulier, les propriétés magnétiques d'un composé au cérium vont

fortement dépendre de l'état de valence de celui-ci. Les différences sont dues non seulement au fait que les liaisons $\text{Ce}^{3+}\text{-M}$ et $\text{Ce}^{4+}\text{-M}$ seront différentes, mais aussi au fait que le moment magnétique porté par le cérium dépend de son état de valence. Les deux ions Ce^{3+} et Ce^{4+} ont en effet un nombre différent d'électrons sur la couche $4f$.

Parmi les métaux et les composés intermétalliques référencés, des états purement Ce^{3+} (configuration $4f^1$) ont été observés mais aucun composé ne semble contenir de Ce^{4+} ($4f^0$) pur [1, 2]. En effet, le cérium apparaît souvent dans un état de valence intermédiaire attribué à des fluctuations entre les états $4f^0$ et $4f^1$. D'après la littérature, seules des valences intermédiaires comprises entre 3 et 3.3 ont été observées.

Des composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) ont fait l'objet d'études récentes notamment pour leurs propriétés magnétiques [3]. Des propriétés différentes des autres $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ont été observées. Une explication proposée par les auteurs est la tétravalence du cérium. Pour déterminer l'état de valence de cet élément dans ces structures, nous avons mesuré les spectres d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du cérium. Des études parallèles de transport électronique et de magnétisme sous pression sont également en cours [4, 5].

Les orbitales $4f$ étant des couches internes, et le cobalt et le fer ayant des configurations électroniques semblables, la substitution du fer au cobalt ne devrait pas avoir d'effet notable sur la valence du Ce. Pourtant, nous avons déterminé expérimentalement que cette substitution entraîne tout de même une augmentation faible mais significative de la valence.

Dans une première partie, nous rappellerons quelques données théoriques et expérimentales. Nous décrirons ensuite la structure des composés $\text{CeM}_{12}\text{B}_6$ en précisant notamment l'environnement des atomes de cérium. Nous présenterons alors les résultats des affinements de la valence du cérium.

I. Étude de l'état de valence par absorption des rayons X

I.1. Les valences intermédiaires

Bien des éléments métalliques peuvent apparaître sous différents degrés de valence. Certains cas donnent même lieu à la coexistence dans une même phase de plusieurs états de valence différents d'un même élément. C'est ainsi le cas du fer dans la magnétite par exemple où certains de ces atomes sont sous la forme FeII et d'autres sous la forme FeIII donnant lieu, en moyenne sur tout le fer du composé, à une valence fractionnaire non-entière.

Le cas de valences intermédiaire du cérium est différent : un atome donné peut avoir une valence intermédiaire non-entière. J. Friedel décrit cet état comme une fluctuation entre deux états de valences voisins [2]. Selon cette description, l'orbitale $4f$ du cérium s'hybride partiellement avec la bande de valence de la phase et un électron peut fluctuer par effet tunnel entre ces deux positions [2, 6]. La valence mixte du cérium est donc le résultat d'une moyenne temporelle et non d'une moyenne spatiale comme pour la magnétite citée plus haut.

Signalons que certains auteurs utilisent les termes "valence mixte" et "valence intermédiaire" pour désigner l'un ou l'autre cas. D'autres auteurs les réservent au cas illustré par le cérium. Le terme "valence fractionnaire" s'applique quant à lui uniquement au cas illustré par la magnétite. Quant au terme "valence fluctuante", moins utilisé, il était plutôt réservé au cas illustré entre autres par le cérium. Rajoutons que les deux types de multiplicité (spatiale et temporelle) peuvent tout à fait se combiner dans des structures où un élément à valence fluctuante occuperait plusieurs sites cristallographiques.

La probabilité d'existence d'une valence intermédiaire au sens des fluctuations temporelles dépend de l'écart en énergie entre une couche électronique localisée et la bande de valence. Cette probabilité dépend donc à la fois de l'élément considéré et de son environnement atomique. La série des lanthanides, avec leurs orbitales $4f$ localisées dont l'énergie est souvent de l'ordre du niveau de Fermi, est la plus concernée par ce phénomène.

Dans la série des lanthanides, les éléments présentent habituellement l'état de valence R^{3+} . Les éléments de terres rares les plus couramment touchés par ce phénomène de valence intermédiaire sont le cérium, l'euporium, le samarium et l'ytterbium [7]. Ces trois derniers éléments fluctuent entre les états R^{2+} et R^{3+} alors que le cérium fluctue entre Ce^{3+} et Ce^{4+} , c'est-à-dire entre les états électroniques $4f^1$ et $4f^0$ respectivement. Alors que certains de ces éléments existent de manière pure dans chacun des états de valence extrêmes, le cérium purement $4+$ n'est pas observé dans les intermétalliques [1, 7].

La valence du cérium et les propriétés magnétiques sont liées. Des moments magnétiques de l'ordre de $2 \mu_B$ peuvent être mesurés pour les ions Ce^{3+} alors qu'une valence plus élevée entraîne généralement la perte totale du magnétisme. D'autre part, les propriétés magnétiques des métaux de transition voisins du cérium peuvent également être influencées par l'état électronique de la terre rare.

I.2. L'absorption des rayons X

I.2.a) Généralités

L'absorption X mesurée en fonction de l'énergie subit une discontinuité à chaque fois que cette énergie dépasse l'énergie de liaison d'une orbitale d'un des atomes du composé. Elle est alors suffisante pour éjecter un électron de cette orbitale vers un niveau vide au niveau de Fermi ou dans le continuum de la bande de valence. Le coefficient d'absorption d'un échantillon d'épaisseur x est défini par :

$$\mu = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I} \quad (5.1)$$

où I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise. Un spectre d'absorption X autour d'un seuil, comprend trois zones qui se recouvrent partiellement en énergie mais dont on tire des informations distinctes [8-10]. Un schéma illustratif est présenté en Figure V-1 (schéma tiré de la référence [8]). Le seuil en lui-même est une région souvent considérée comme s'étendant

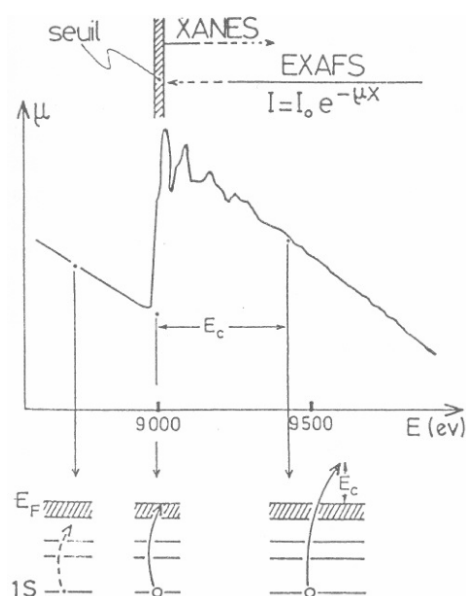


Figure V-1 : Schéma d'un seuil d'absorption X (ici un seuil K). Les différentes zones — pré-seuil, seuil, XANES et EXAFS — sont illustrées.

sur une dizaine d'électron-volt de part et d'autre de la discontinuité. La position exacte et la forme de ce seuil renseignent sur la structure électronique de l'élément absorbeur. Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est une zone s'étendant typiquement sur 80 à 100 eV au-delà du seuil. L'EXAFS enfin (Extended X-ray Absorption Fine Structure) commence à partir de 50 à 100 eV et peut s'étendre jusqu'à 1000 eV au-delà du seuil. Ces deux régions renseignent sur l'environnement de l'atome absorbeur. L'onde du photoélectron, diffusée par les atomes environnants, peut interférer avec elle-même et donner lieu à des oscillations du spectre. Les photoélectrons associés au XANES et à l'EXAFS ayant des énergies différentes, le premier

reste lié à l'atome absorbeur et subit des diffusions multiples alors que le second est totalement éjecté et a peu de chances de subir plus d'une diffusion par l'environnement proche. Le rayon de la zone sondée par l'EXAFS est typiquement d'une dizaine d'Ångström. Il est plus élevé pour le XANES mais l'analyse des données est plus compliquée en raison de la multi-diffusion.

I.2.b) Le seuil d'absorption

Nous nous intéresserons à l'étude du seuil en lui-même. Cette partie de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) permet en effet de sonder les premiers niveaux électroniques libres. Dans le cas des éléments de terres rares il s'agit donc des orbitales $4f$, $5d$ et $6s$ — plus ou moins hybridées entre elles et plus ou moins intégrées à la bande de conduction. La forme des spectres mesurés dépendra donc de l'état de valence de l'élément. Les énergies mises à disposition de manière usuelle dans les dispositifs expérimentaux couvrent les seuils L et M des lanthanides. Les règles de sélections déterminant les transitions électroniques possibles sont [10] :

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta j = \pm 1, 0 ; \Delta s = 0 ; \Delta m = -1, 0, +1^* \quad (5.2)$$

* La règle sur Δm dépend de la polarisation du faisceau

Les seuils M_{IV} et M_V correspondent à l'éjection d'électrons d . D'après les règles de sélections (5.2), ces photoélectrons ne peuvent rejoindre que l'orbitale $4f$. La spectroscopie de ces seuils est donc une image directe de l'orbitale $4f$. La position de ce seuil est donc directement corrélée au nombre d'électrons $4f$ et donc à la valence de l'élément de terres rares absorbeur. Les seuils L_{II} , L_{III} et M_{III} correspondent quant à eux à l'éjection d'électrons p . Ces photoélectrons peuvent donc sonder les niveaux $6s$ ($\Delta l = -1$) et $5d$ ($\Delta l = +1$) mais pas les niveaux $4f$ ($\Delta l = +2$). Les énergies des niveaux $6s$ et $5d$ dépendent cependant du remplissage de la bande $4f$. L'étude de la valence via ces seuils est donc possible même si elle met en jeu un phénomène indirect [11, 12]. En pratique, les mesures précises des seuils M sont rendues difficiles par des problèmes expérimentaux (saturation, décalage de surface *etc.* [7]). D'autre part, parmi les seuils L , L_{III} possède le signal le plus intense. Les études sont donc généralement réalisées au seuil L_{III} correspondant à l'éjection de photoélectrons $2p_{3/2}$. Les transitions mises en jeu sont donc majoritairement de type $2p_{3/2} \rightarrow 5d^*$ car la probabilité de transition $2p_{3/2} \rightarrow 6s^*$ est de deux ordres de grandeur plus faible [7, 13].

I.2.c) Dans la pratique

Un spectre d'absorption des rayons X par un lanthanide à valence entière au seuil L_{III} est donc généralement constitué :

- d'une raie blanche très intense au seuil d'absorption caractéristique d'une densité d'état très importante au niveau de Fermi (ici, les niveaux $5d$ notamment)
- et des oscillations XANES et EXAFS.

Dans le cas d'une valence intermédiaire, deux spectres de ce type se superposent, chaque spectre correspondant à une configuration électronique différente. Le décalage en énergie des deux spectres est de l'ordre de 7 à 10 eV pour les lanthanides [7] soit un décalage suffisant pour que les deux raies blanches soient résolues (le temps de vie du trou est plus élevé que le temps caractéristique de la fluctuation). Cette valeur importante pour une différence d'un seul électron entre les deux configurations provient du caractère très localisé de l'état des niveaux $4f$. Ils participent ainsi fortement à l'écrantage du noyau quand on crée un trou de cœur. Si un électron $4f$ est éjecté, l'énergie des niveaux externes est augmentée fortement. Le décalage du seuil en énergie dû à un changement de valence est donc beaucoup plus important que dans le cas des métaux de transition $3d$.

La valence intermédiaire de l'absorbeur peut donc être déterminée à partir de l'intensité relative de ces deux raies. La référence [1] contient un certain nombre d'exemples de spectres d'absorption X au seuil du cérium illustrant l'évolution possible de ces intensités relatives. De manière générale, la raie de plus basse énergie correspond à la configuration $4f^n$ et celle de plus haute énergie à la configuration $4f^{n-1}$. Dans le cas du cérium, n vaut 1 et les configurations correspondent respectivement au Ce^{3+} et au Ce^{4+} .

Signalons que d'autres techniques expérimentales peuvent donner accès à la valence d'un élément. La spectroscopie de photoémission X notamment (XPS) donne des résultats comparables [8, 13]. La différence fondamentale entre les deux techniques est que le XAS sonde les états libres alors que le XPS sonde les états occupés. Ensuite, la spectroscopie Mössbauer, les mesures de susceptibilité magnétique et les mesures de distances interatomiques sont également utilisées mais ces techniques nécessitent des références comparatives.

I.3. Dispositif expérimental

Les mesures d'absorption et de fluorescence à température ambiante ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne de lumière FAME / BM30b [14] de 5670 à 5850 eV. L'énergie de liaison référencée pour le niveau L_{III} du cérium est 5723 eV [15, 16].

L'échantillon est broyé finement, tamisé à 35 μm et mélangé à de la cellulose ou du nitrure de bore transparents aux rayons X. Une pastille de ce mélange est formée entre deux feuilles de kapton. La quantité d'absorbeur par échantillon est calculée pour optimiser le rapport signal sur bruit.

La préparation de "bons" échantillons conditionne dans une large mesure la réussite d'une expérience de spectrométrie d'absorption X. Il faut une très grande homogénéité de la répartition de l'absorbeur ainsi que de l'épaisseur de la pastille. Le nitrure de bore permet aussi d'éviter en partie l'agglomération des grains magnétiques qui contrarierait la qualité des mesures.

1.4. Méthode d'affinement des spectres d'absorption X

L'affinement des courbes normalisées a été réalisé avec le logiciel libre GnuPlot en utilisant la méthode décrite par J. Röhler [7, 17] qui s'appuie sur un modèle semi-phénoménologique. Les deux contributions correspondant aux configurations électroniques $4f^1$ et $4f^0$ sont dénotées par les lettres k et l respectivement. Chaque contribution est composée d'une raie blanche, dont la forme est directement liée à la densité d'états $5d$ libres, et d'une fonction arctangente décrivant les transitions vers le continuum de la bande de conduction. Une raie blanche est définie par une somme de 10 fonctions lorentziennes de même largeur Γ (\hbar/Γ est le temps de vie du trou) mais d'amplitudes différentes f_i (déterminées de manière à décrire au mieux la forme de la raie) et séparées les unes des autres par l'énergie ε . La somme des coefficients f_i est égale à 1 par définition. Le nombre de fonctions lorentziennes utilisées pour simuler chaque raie blanche est arbitraire. Ce nombre de 10 est suffisant pour correctement décrire la courbe expérimentale tout en n'étant pas trop élevé pour ne pas alourdir le processus d'affinement. L'expression globale décrivant le spectre expérimental est :

$$\begin{aligned}
 F(E) = B_0 + S \left[A_k \sum_{i=0}^9 \frac{f_i \cdot \Gamma/2}{(E - (E_k + i \cdot \varepsilon_k))^2 + (\Gamma/2)^2} + A_l \sum_{i=0}^9 \frac{f_i \cdot \Gamma/2}{(E - (E_l + i \cdot \varepsilon_l))^2 + (\Gamma/2)^2} \right. \\
 \left. + \frac{A_k \varepsilon_k}{A_k \varepsilon_k + A_l \varepsilon_l} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{E - (E_k + \delta)}{\Gamma/2} \right) \right) \right. \\
 \left. + \frac{A_l \varepsilon_l}{A_k \varepsilon_k + A_l \varepsilon_l} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{E - (E_l + \delta)}{\Gamma/2} \right) \right) \right] \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

E est l'énergie du photon. B_0 et S décrivent le bruit de fond. Si le spectre est correctement

normalisé, ces paramètres doivent converger respectivement vers 0 et 1, mais même dans ce cas, ils sont tout de même utiles lors du processus d'affinement tant que le calcul est encore loin de la convergence. Les décalages ε_k et ε_l entre les lorentziennes peuvent être différents entre les deux raies blanches. Les premiers niveaux $5d$ accessibles dans les cas $4f^1$ et $4f^0$ sont appelés E_k et E_l respectivement. La série de coefficients f_i est supposée être identique pour chaque sous-spectre. Les poids relatifs des distributions sont décrites conjointement par les facteurs A_k et A_l et les paramètres d'écart ε_k et ε_l . Le décalage entre les deux continuum n'est pas identique au décalage entre les deux raies blanches. δ est la différence entre ces deux décalages. Le rapport d'amplitude des fonctions arctangente est supposé être égal au rapport des aires $A_k\varepsilon_k/A_l\varepsilon_l$.

Γ est une valeur tabulée [18] et vaut 2.6 eV pour le seuil L_{III} du cérium. Une première étape consiste à déterminer les coefficients f_i et le paramètre δ qui seront conservés égaux pour tous les composés. Les paramètres à ajuster sont donc A_k , A_l , E_k , E_l , ε_k et ε_l . A l'issue des affinements, la différence ΔE entre le maximum des raies blanches (qui n'est ni égal ni proportionnel à $E_l - E_k$) doit être semblable pour tous les composés $CeCo_{12-x}Fe_xB_6$ (ΔE n'est pas uniquement lié à la valeur $E_l - E_k$ et ne peut pas être contrainte au préalable). La valence formelle ν est alors définie par l'expression

$$\nu = 3 + \frac{A_l\varepsilon_l}{A_k\varepsilon_k + A_l\varepsilon_l} \quad (5.4)$$

II. Structure cristallographique des composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ étudiés

Après la fusion des éléments purs, la formation de la phase cristallographique nécessite un recuit de trois semaines à 900°C .

II.1. Le composé $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$

Le composé $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ adopte la structure trigonale de type $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ (du groupe d'espace $R\bar{3}m$) [3, 19-21]. Le cérium et le bore n'occupent chacun qu'un seul site cristallographique alors que les atomes de cobalt se répartissent sur deux sites de même multiplicité. L'affinement de Le Bail des diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur poudre en transmission a permis de déterminer les paramètres à température ambiante de la maille hexagonale triple : $a = 9.4843(5) \text{ \AA}$ et $c = 7.4372(7) \text{ \AA}$. Un affinement de Rietveld a, quant à lui, montré la cohérence du diffractogramme avec les positions atomiques de la structure $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$. Ces positions atomiques sont indiquées dans le Tableau V-1.

Site	Wyckoff	x	y	z
Ce	$3a$	0	0	0
Co1	$18g$	0.3684	0	$\frac{1}{2}$
Co2	$18h$	0.4238	0.5762	0.0355
B	$18h$	0.1912	0.8088	0.0421

Tableau V-1 : Positions atomiques dans la structure $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$.

La Figure V-2 représente l'évolution des paramètres de maille des composés $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ en fonction de l'élément R. Cette évolution est représentée en fonction des rayons métalliques décroissant des éléments R (Annexe 2). Si le cérium était trivalent, les paramètres de maille correspondants présenteraient une anomalie par rapport aux autres composés. Cette anomalie pourrait être expliquée par une valence intermédiaire du cérium. En effet, le cérium tétravalent a un rayon plus faible (Figure V-2).

En excluant les valeurs correspondant au cérium, les pentes des droites tracées sur la Figure V-2 sont de l'ordre de 0.76 et 0.61 pour les paramètres a et c respectivement et de l'ordre de 140 \AA^2 pour le volume de la maille. Le rayon équivalent du cérium dans cette phase, qui pourrait être prévu à partir de ces évolutions et des valeurs observées des paramètres de maille de la phase $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$, est différent selon le paramètre considéré : 1.823, 1.774 et 1.806 \AA à partir de a , c et V respectivement. Si cette anomalie de paramètres de

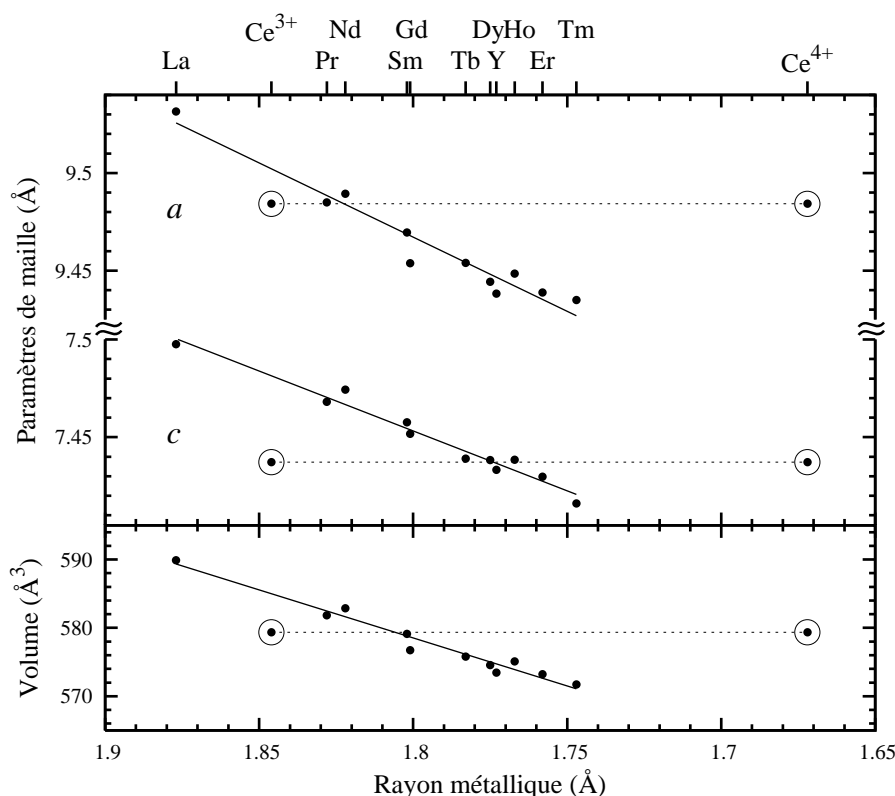


Figure V-2 : Évolution des paramètres de maille des composés $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$ en fonction du rayon métallique de l'élément R (Annexe 2). Les valeurs correspondant au $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ sont entourées d'un cercle et sont représentées en deux abscisses différentes, l'une correspondant à Ce^{3+} et l'autre à Ce^{4+} .

maille est effectivement due à une valence intermédiaire, cette configuration électronique différente aurait donc un effet stérique anisotrope. Une valence du cérium de 3.2(1) peut être estimée à partir de l'évolution volumique tracée sur la Figure V-2.

En utilisant de manière stricte la méthode présentée en Annexe III pour déterminer le polyèdre de Voronoï des atomes de cérium, nous avons déterminé un polyèdre de coordination à 30 atomes premiers voisins et ce, que le rayon métallique du Ce^{3+} ou du Ce^{4+} soit utilisé (Annexe II et [22]). Ce nombre est très élevé mais en réalité, parmi ces 30 atomes, 6 atomes (tous des atomes de bore) ont un angle solide de coordination inférieur à 0.5 % de 4π . Nous pouvons donc considérer que le cérium possède essentiellement 24 premiers voisins dans cette structure ce qui est tout de même supérieur aux 20 ou 22 premiers voisins que possèdent généralement les lanthanides dans nombre d'intermétalliques R-M [23]. Il s'agit de 18 atomes de cobalt (6 Co2 à 3.120 Å et 12 Co1 à 3.254 Å) et 12 atomes de bore (à 3.156 Å). Ces distances sont suffisamment élevées pour que le cérium puisse se trouver à l'état Ce^{3+} , dans lequel son rayon est plus élevé.

Comme dans le cas de nombreux composés ternaires de type R-Co-B — par exemple les $R_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ [24-28] présentés dans les chapitres précédents — certaines distances Co-B de la structure $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ sont très courtes et indiquent l'existence d'hybridation entre les

orbitales $3d$ du cobalt et $2p$ du bore (Tableau V-2). Rappelons que la somme des rayons métalliques est de 2.172 \AA (Annexe II). Les sites Co1 et Co2 ont donc respectivement quatre et trois liaisons Co-B courtes.

Site	n	$d_{\text{Fe-B}} (\text{\AA})$	$S_B (\text{\AA}^2)$	$\Omega_B (\text{sr})$	$\Omega_B / 4\pi$
Co1	2	2.032	2.245	1.124	8.9%
	2	2.095	2.181	1.064	8.5%
	2	2.048	1.916	0.993	7.9%
Co2	1	2.083	1.734	0.909	7.2%
	1	2.940	0.242	0.090	0.7%

Tableau V-2 : Caractéristiques des liaisons Co-B dans la structure $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$. n est le nombre de liaisons considérées, $d_{\text{Co-B}}$ la distance, S_B l'aire de la surface correspondante du polyèdre de Voronoï et Ω_B l'angle solide de coordination.

II.2. Substitution du fer au cobalt

La structure de type $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ est conservée dans les composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ jusqu'à $x = 8$. Une impureté de proportion inférieure à 5 % et pouvant correspondre au $(\text{Co-Fe})_2\text{B}$ a été détectée. Pour les plus fortes teneurs en fer ($x \geq 10$), les diagrammes de diffraction X présentent plusieurs phases dont une de structure $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$. La limite de solubilité du fer dans cette structure est donc comprise entre $x = 8$ et $x = 10$.

La Figure V-3 illustre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en fer et la Figure V-4 illustre celle du volume de la maille (les paramètres et le volume correspondent à la maille hexagonale triple). Les évolutions de a et c semblent linéaires entre $x = 0$ et $x = 8 \text{ Fe/f.u.}$ et du même ordre de grandeur : $6.8 \cdot 10^{-3}$ et $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/(\text{Fe/f.u.})$ pour a et c

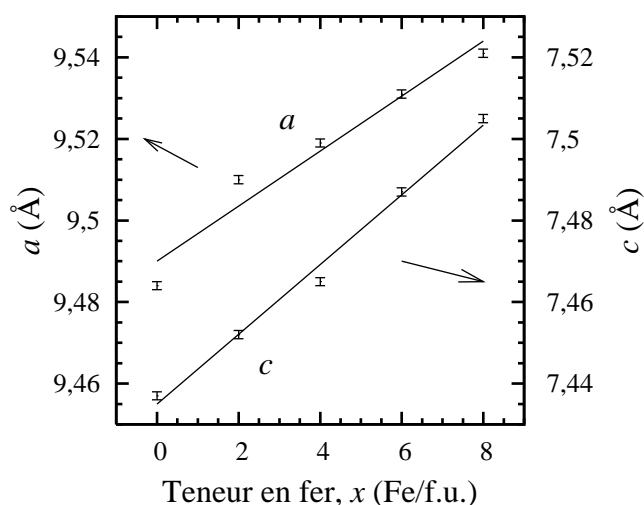


Figure V-3 : Paramètres de maille des phases $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$.

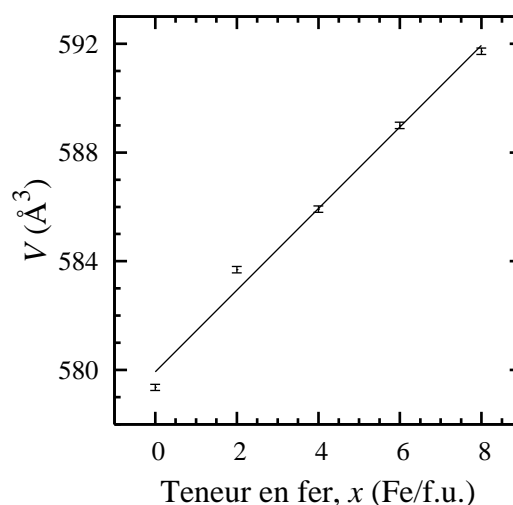


Figure V-4 : Volume de la maille des phases $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$.

respectivement. Le volume a donc une évolution de $1.5 \text{ \AA}^3/(\text{Fe/f.u.})$.

En émettant l'hypothèse selon laquelle les coordonnées atomiques restent inchangées lors de la substitution du fer au cobalt, les deux types de distances Ce-M augmentent l'une de 0.026 et l'autre de 0.021 Å entre $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ et $\text{CeCo}_4\text{Fe}_8\text{B}_6$. Une substitution de $\frac{2}{3}$ des atomes suffit donc à augmenter ces distances d'une valeur comparable à la différence de rayon métallique entre le fer et le cobalt (1.274 et 1.252 Å respectivement soit $\Delta r = r_{\text{Fe}} - r_{\text{Co}} = 0.022 \text{ \AA}$). Le volume occupé par les atomes de cérium, dans l'hypothèse où les coordonnées n'évoluent pas, augmente donc lorsque x augmente.

Par ailleurs, le cérium ayant deux fois plus de Co1 que de Co2 dans son environnement, il est envisageable de suspecter une substitution préférentielle sur le site Co1. Ce site représente en effet $\frac{2}{3}$ des sites de Co premiers voisins du cérium, or $\frac{2}{3}$ de substitution suffit à augmenter de Δr les distances Ce-M. Par ailleurs, ce site a effectivement un volume de Voronoï légèrement supérieur, et ce que le rayon métallique pris en compte pour le cérium soit celui du Ce^{3+} ou du Ce^{4+} (Tableau V-3). Le cobalt et le fer n'étant pas distinguables l'un de l'autre par diffraction des rayons X, la préférence du fer pour l'un ou l'autre site n'a pour l'heure pas pu être vérifiée. À terme, une étude par diffraction des neutrons pourrait permettre de confronter cette hypothèse à l'expérience.

	Ce^{3+}	Ce^{4+}
Co1	11.02	11.42
Co2	10.83	11.10

Tableau V-3 : Volume en \AA^3 des zones de Voronoï des sites Co1 et Co2 dans la structure $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$. Les deux degrés extrêmes possibles d'oxydation du cérium sont pris en compte.

III. Détermination expérimentale de la valence du cérium

La Figure V-5 présente les spectres d'absorption X mesurés. Le point d'inflexion du premier seuil de chaque spectre correspond à la valeur tabulée du seuil Ce-L_{III} (5723 eV). Cette première raie correspond effectivement à la configuration $4f^1$ soit à l'état de valence Ce^{3+} .

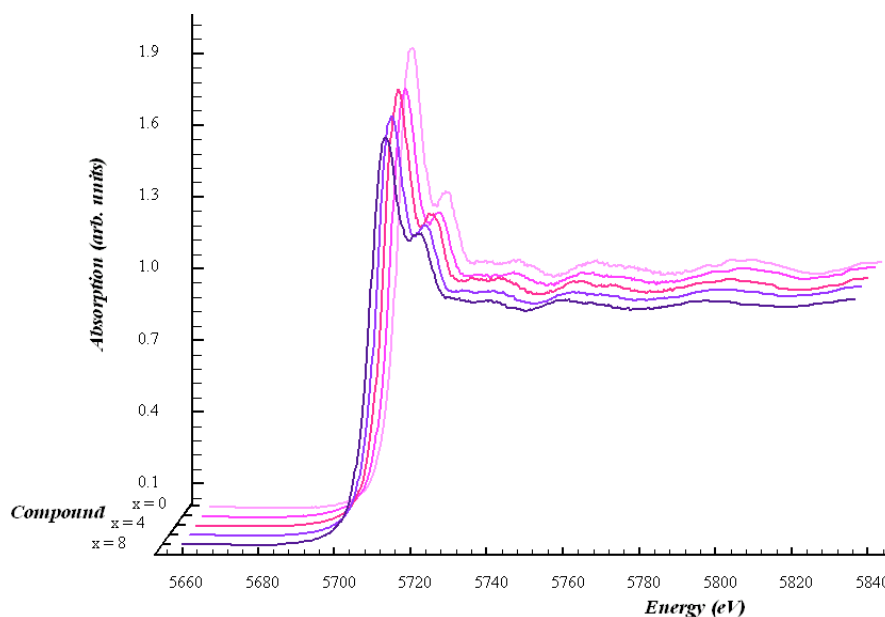


Figure V-5: Spectres normalisés d'absorption des rayons X au seuil Ce-L_{III} des composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$.

III.1. Le composé $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$

La Figure V-6 présente les spectres mesurés et calculés correspondant à $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$. La différence d'énergie ΔE entre les deux maxima des raies blanches a été évaluée à 9.3(3) eV. La valence obtenue est $\nu = 3.15(1)$. Le cérium dans les composés $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ est donc dans un état de valence intermédiaire.

La valence n'atteint cependant pas les valeurs maximales observées de ≈ 3.2 - 3.3 dans le CeO_2 et certains composés R-M. Le Tableau V-4 rassemble des données publiées concernant certains composés R-M et R-M-X à forte teneur en métal de transition. Pour certains composés, plusieurs valeurs différentes ont été publiées. Les métaux de transition semblent, dans les composés R-M, induire une valence intermédiaire forte sur le cérium : $\nu \geq 3.27$ pour les phases CeM_2 et Ce_2M_{17} où $\text{M} = \text{Fe}$ ou Co . L'ajout supplémentaire de métalloïde tendrait à relocaliser les états $4f$ du cérium sans pour autant induire un état purement $4f^1$: $3.05 \leq \nu \leq 3.23$ pour les autres composés du Tableau V-4. Le cas de $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ est donc en accord avec ces remarques.

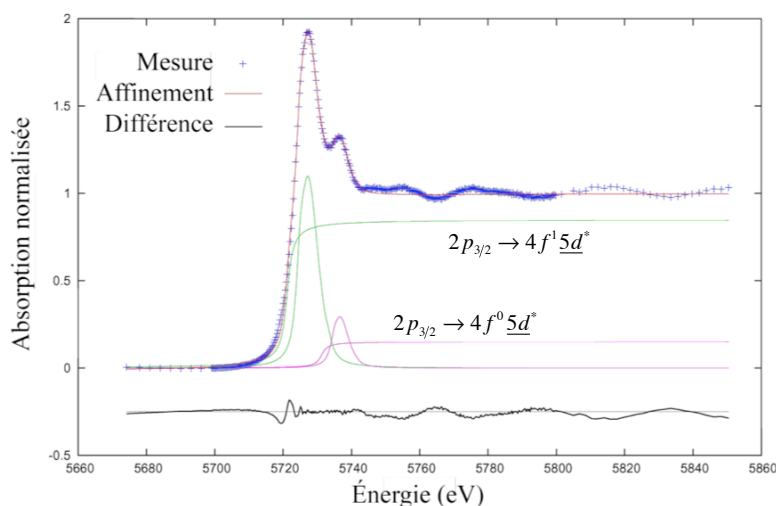


Figure V-6 : Déconvolution de l'absorption au seuil L_{III} du cérium à valence intermédiaire dans le composé $CeCo_{12}B_6$. Les paramètres suivants sont issus de l'affinement : la valence :

$\nu = 3.15$ (1) ; l'énergie du maximum des raies blanches : $E_{\max}^k = 5727.3$ (3) eV,

$E_{\max}^l = 5736.7$ (3) eV ; $\varepsilon_k = 1.03$ eV, $\varepsilon_l = 0.77$ eV ; $\delta = -2.8$ eV, $\Gamma = 2.6$ eV.

Composé	M = Co	M = Fe
CeM_2 ^a	3.27	3.30
	3.32	3.27
Ce_2M_{17} ^a	3.29	3.28
CeM_2Ge_2 ^a	3.09	3.05
CeM_2Si_2 ^a	3.19	3.21
	3.15	3.18
$CeMSi$ ^b	3.13	3.23
$CeFe_{11}Ti$ ^c	–	3.33
$CeFe_{5.5}Ga_{6.5}$ ^c	–	3.14
$CeFe_4Ga_8$ ^c	–	3.10
$CeFe_4Al_8$ ^c	–	3.19

^a [7] ; ^b [29] ; ^c [30]

Tableau V-4 : Valence du cérium dans divers composés R-M et R-M-X riches en métal de transition.

III.2. Évolution de la valence lors de la substitution

À la résolution de l'appareil près (0.3 eV) tous les affinements ont donné le même $\Delta E = 9.3(3)$ eV. Les résultats sur la valeur de la valence des composés contenant du fer sont tracés dans la Figure V-7. Une augmentation significative de la valence est visible. Le fer intensifie donc le caractère intermédiaire de la valence du cérium. Cet effet du fer ne semble pas général à tous les composés R–M et R–M–X. En effet, Le Tableau V-4 ne montre pas une évolution systématique de la valence du cérium à l'issue d'une substitution du fer au cobalt.

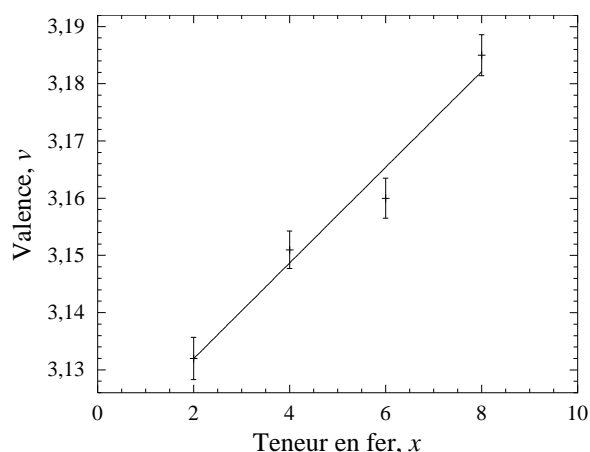


Figure V-7 : Valence ajustée des composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$.

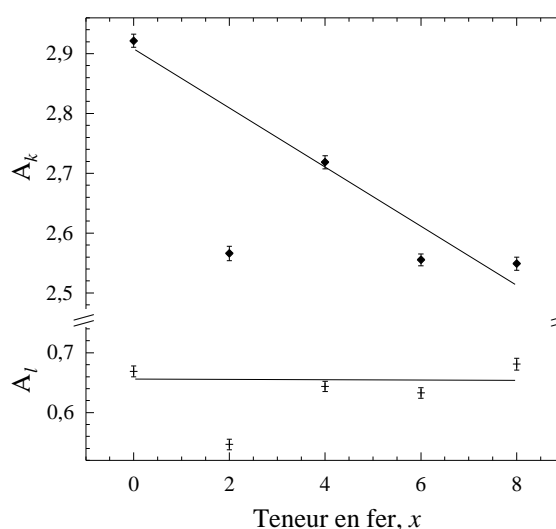


Figure V-8 : Aires des deux raies blanches : configurations électroniques $4f^1$ et $4f^0$ (A_k and A_l respectivement)

Cependant, une augmentation de la valence, cohérente avec nos mesures sur $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$, est observée pour $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ et dans une moins large mesure dans la série $\text{CeCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Si}_2$.

Comme les orbitales $3d$ des métaux de transition s'hybrident couramment avec les orbitales $2p$ des métalloïdes voisins, l'action de la substitution du fer au cobalt sur la valence du cérium pourrait être indirecte et être issue d'une différence dans certains cas entre l'hybridation Fe-X et l'hybridation Co-X. Des modifications des positions atomiques pourraient également être induites par la substitution et avoir une influence notable sur la valence du cérium.

Signalons que la valeur de la valence des composés contenant du fer ($x \geq 2$) ne semble pas tendre en $x = 0$ vers la valeur déterminée pour le $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$. Les deux composés $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ et $\text{CeCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ nécessiteraient donc des mesures complémentaires pour s'assurer de cet effet. La valence du $\text{CeCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ notamment est contestable. En effet, l'évolution des aires de chaque raie blanche A_k et A_l (Figure V-8) montre une singularité à $x=2$ où les deux raies blanches ont une amplitude plus faible qu'attendue. Cette singularité est également visible sur la Figure V-5. Un problème expérimental pourrait donc éventuellement être à l'origine de cette irrégularité.

IV. Mesures magnétiques

Si le cérium était trivalent, on pourrait s'attendre à ce qu'il apporte une contribution magnétique couplée ferromagnétiquement avec celle du cobalt. La Figure V-9 illustre la différence d'aimantation spontanée à basse température entre les deux composés $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ et $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$. Ce dernier composé présente une aimantation légèrement inférieure à celle du composé à l'yttrium (Tableau V-5). Cela confirme le comportement de valence intermédiaire que nous avons déterminé pour le cérium dans ce composé. Rappelons que dans ce cas, une valeur légèrement supérieure à 3 suffit généralement à annuler le moment $4f$ localisé du cérium. Dans notre cas, une faible polarisation négative semble même être portée par les atomes de cérium. Une telle polarisation est en effet une propriété courante pour le cérium à valence intermédiaire et a été observé expérimentalement dans d'autres phases riches en métal de transition comme les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ [31], $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [32] ou encore $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ [33]. Le Tableau V-5 rassemble l'aimantation spontanée à 5 K et la température de Curie des deux composés. Ces deux propriétés magnétiques diminuent légèrement entre le composé

Composé	M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)	T_C (K)
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	5.4(2)	162(5)
$\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$	4.8(2)	146(5)

Tableau V-5 : Aimantation spontanée à 5 K et température de Curie des composés $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ et $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$.

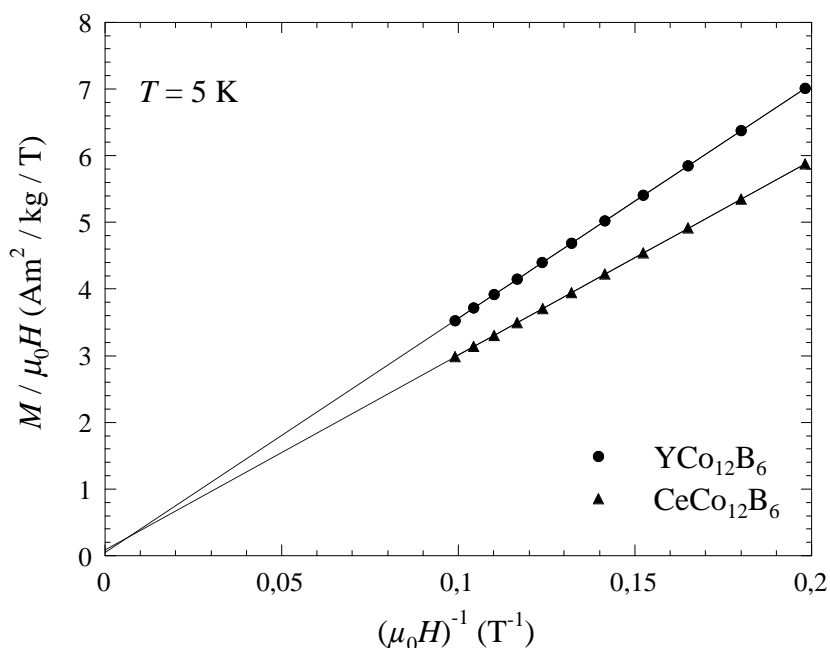


Figure V-9 : Détermination de l'aimantation spontanée des composés $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ et $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ à partir de courbe $M/H = f(1/H)$ à 5 K.

$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ et le composé $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$. Le moment moyen porté par les atomes de cobalt dans la phase $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ est donc assez faible : $\langle \mu_{\text{Co}} \rangle = 0.45(2) \mu_{\text{B}}$. Dans l'hypothèse où les deux sites de cobalt conservent ce moment dans la phase $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ malgré la configuration électronique différente du cérium, alors la contribution antiparallèle des atomes de cérium serait $\mu_{\text{Ce}} = 0.6(2) \mu_{\text{B}}$. Les moments du cérium déterminés sur les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ [31], $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [32] ou encore $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ [33] ont été estimés à $0.3 \sim 0.4 \mu_{\text{B}}$, soient des valeurs légèrement inférieures. Dans l'hypothèse contraire, où le cérium ne porterait aucun moment magnétique, le moment moyen des atomes de cobalt dans la phase $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ serait réduit à $\langle \mu_{\text{Co}} \rangle = 0.40(2) \mu_{\text{B}}$.

Conclusion

Il est possible de substituer jusqu'à 8 atomes de fer au cobalt dans $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ tout en conservant la structure type $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$. L'étude de l'évolution des paramètres de maille dans la série a indiqué l'existence possible d'un état de valence intermédiaire du cérium dans ces composés. En s'appuyant sur la spectroscopie d'absorption X, nous avons démontré la justesse de cette hypothèse : le cérium est effectivement dans un état de valence intermédiaire caractérisé par une hybridation conséquente $4f-5d$. Cet état de valence a pu être quantifié à $\nu = 3.15$. La substitution du fer au cobalt fait évoluer la valence en l'éloignant d'un état trivalent, ce qui s'interprète comme une délocalisation progressive des orbitales $4f$. Enfin, les mesures magnétiques macroscopiques laissent présager de l'existence d'un faible moment magnétique sur le site de cérium, moment couplé antiparallèlement avec celui du cobalt. En l'absence d'un magnétisme $4f$ localisé, ce moment doit être issu de la polarisation des orbitales $5d$ du cérium par les orbitales $3d$ du cobalt.

Références

- [1] D. Wohlleben et J. Röhler, The valence of cerium in metals, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) p. 1904.
- [2] J. Friedel, Lanthanides and actinides. A historical perspective, 7th International Conference on Anomalous Rare Earth and Actinides, Grenoble, France (1986), *J. Magn. Magn. Mater.* **63 & 64** (1987) p. 1-8.
- [3] M. Mittag, M. Rosenberg et K. H. J. Buschow, A Magnetization study of $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ intermetallics, *J. Magn. Magn. Mater.* **82** (1989) p. 109-17.
- [4] M. Míšek, Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, Y. Skorokhod et J. Kamarád, Magnetic and transport properties of $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ and $\text{CeFe}_2\text{Co}_{10}\text{B}_6$ compounds under pressure, *Acta Physica Polonica A* **113**(1) (2008) p. 263-6.
- [5] Y. Skorokhod, Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, M. Míšek et J. Kamarád, Transport Properties of $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ in vicinity of phase transition, *Acta Physica Polonica A* **113**(1) (2008) p. 259-62.
- [6] A. Kotani et T. Jo, Many body effect in X-ray absorption edges of Ce, *J. Phys. Colloques* **47**(C8) (1986) p. 915-22.
- [7] J. Röhler, X-ray absorption and emission spectra, dans *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* vol. 10, édité par K. A. Gschneidner, Jr, L. Eyring et S. Hüfner (Elsevier Science Publishers B.V., 1987), p. 453-545.
- [8] J. Petiau, Techniques spectroscopiques classiques, dans *Rayonnement synchrotron polarisé, électrons polarisés et magnétisme*, édité par E. Beaurepaire, B. Carrière et J. P. Kappler (I.P.C.M.S., 1990), p. 51-114.
- [9] G. Ouvrard et H. Dexpert, eds., *Initiation à la spectroscopie d'absorption des rayons X* (CNRS Formation, 1996).
- [10] A. Fontaine, Interaction of X-rays with matter: X-rays absorption spectroscopy, dans *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, cours HERCULES*, édité par J. Baruchel, J.-L. Hodeau, M. S. Lehmann, J.-R. Regnard et C. Schlenker (Les Éditions de Physique, 1993).
- [11] D. Malterre, L_{III} -edge spectroscopy on cerium-based intermediate-valent compounds, *Phys. Rev. B* **43**(2) (1991) p. 1391-8.
- [12] D. Malterre, Influence of density of conduction states on the electronic configuration of cerium, *Solid State Commun.* **69**(5) (1989) p. 475-7.
- [13] G. Krill, X-ray absorption spectroscopy (L_{III} edges, XANES, EXAFS) on $4f$ mixed-valent compounds, *J. Phys. Colloques* **47**(C8) (1986) p. 907-14.
- [14] O. Proux, X. Biquard, E. Lahera, J.-J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoujvan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.-P.

Roux et J.-L. Hazemann, FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems, *Phys. Scr.* **T115** (2005) p. 970-3.

[15] J. A. Bearden et A. F. Burr, Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels, *Rev. Mod. Phys.* **39** (1967) p. 125.

[16] A. C. Thomson et D. Vaughan, eds., *X-Ray Data Booklet*, second édition (Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001).

[17] J. Röhler, L_{III}-Absorption on valence fluctuating materials, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48** (1985) p. 175-80.

[18] H. J. Leisi, J. H. Brunner, C. F. Perdrisat et P. Scherrer, Monoenergetische Positronen, *Helv. Phys. Acta* **34** (1961) p. 161-88.

[19] K. Niihara et S. Yajima, A new ternary compound in rare earth-cobalt-boron system., *Chem. Lett.* **1** (1972) p. 875-6.

[20] W. jung et D. Quentmeier, Darstellung und Kristallstruktur der ternären Boride SrNi₁₂B₆ und BaNi₁₂B₆, *Z. Kristall.* **151** (1980) p. 121-8.

[21] M. Jurczyk, A. T. Pedziwiatr et W. E. Wallace, Magnetic studies of RCo₁₂B₆ compounds (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy), *J. Magn. Magn. Mater.* **67** (1987) p. L1-L3.

[22] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (LosAlamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).

[23] E. Burzo, A. Chelkowski et H. R. Kirchmayr, *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements*, dans la série *Landolt-Börnstein, Numerical Data and functional relationships in science and technology*, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. d2 (Springer-Verlag, 1990).

[24] C. Chacon et O. Isnard, The structural and magnetic properties of Y_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} compounds investigated by neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) p. 5841-51.

[25] C. Chacon et O. Isnard, Crystal and magnetic structure of YCo_{4-x}Fe_xB, *J. Appl. Phys.* **89**(1) (2001) p. 71-5.

[26] C. Zlotea, C. Chacon et O. Isnard, Determination of the crystal and magnetic structures of R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n} (n=1, 2 and 3; R=Pr, Nd and Dy), *J. Appl. Phys.* **92**(12) (2002) p. 7382-8.

[27] O. Isnard, V. Pop et J. C. Toussaint, Neutron diffraction investigation of the crystal and magnetic structure of the new ThCo₄B compound, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) p. 791-801.

[28] O. Isnard, V. Pop et J. C. Toussaint, Crystal structure and magnetic properties of ThCo₄B and LaCo₄B phases, *in* proceeding of The 18th. International Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy, France, édité par N. Demsey et P. de Rango (2004) p. 549-58.

[29] O. Isnard, S. Miraglia, R. Welter et B. Malaman, Investigation of the CeTX system by means of X-ray absorption spectroscopy: correlation with other data, *J. Synchrot. Radiat.* **6** (1999) p. 701-2.

[30] O. Isnard, S. Miraglia et F. Villain, XAFS Study of the Ce Valence in Magnetic Ce Intermetallic Compounds, *J. Phys. IV* **7** (1997) p. C2-1191-2.

[31] O. Isnard, S. Miraglia, D. Fruchart, C. Giorgetti, S. Pizzini, E. Dartyge, G. Krill et J. P. Kappler, Magnetic study of the $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ compounds: Magnetic circular X-ray dichroism, X-ray-absorption near-edge structure, magnetization, and diffraction results, *Phys. Rev. B* **49**(22) (1994) p. 15692-701.

[32] O. Isnard, S. Miraglia, D. Fruchart, C. Giorgetti, E. Dartyge et G. Krill, X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular X-ray dichroism in $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**(14) (1996) p. 2437-46.

[33] O. Isnard, résultats non-publiés

Chapitre VI : Composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ obtenus par hypertrempe

Dans la continuité de l'étude des phases ternaires R-M-X — R \equiv élément de terres rares, M = métal de transition et X \equiv métalloïde — nous consacrons ce chapitre aux borures de fer de type $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ qui furent initialement découverts dans une étude néerlandaise [1, 2]. Par rapport aux autres matériaux étudiés dans cette thèse, ces phases présentent trois particularités :

- elles sont connues uniquement avec le fer
- elles sont obtenues par trempe rapide à la roue
- il s'agit des phases ternaires les plus riches en fer reportées à ce jour dans les diagrammes de phases R-Fe-B et ont même un rapport $n_{\text{Fe}}/n_{\text{R}}$ (où n_{Fe} et n_{R} sont respectivement les proportions atomiques de fer et d'élément R) plus important que les phases binaires les plus riches en fer R_2Fe_{17} ou pseudobinaires de type $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$.

Si les diagrammes de phases R-M-B ont beaucoup été étudiés ces dernières années suite à la découverte de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, peu de travaux ont été consacrés aux composés $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$. Ce dernier a d'ailleurs été découvert accidentellement lors d'une tentative vaine de former une phase de type $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ avec de l'yttrium [2].

Pour la structure $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, les phases au néodyme, au praséodyme et au cérium ont notamment été répertoriées [1, 3-7]. Par contre, pour l'autre structure, seule la phase

$\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ a fait l'objet d'une littérature et celle-ci est restreinte [2]. Dans la majeure partie de ces travaux, peu de cas a été fait de la pureté des échantillons.

Nous avons synthétisé et réalisé quelques études de la phase $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ ainsi que de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ prise comme archétype des phases $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Dans notre étude, un effort particulier a été apporté pour préciser les conditions de synthèse tout en discutant de la pureté de la phase obtenue. Enfin nous avons souhaité préciser les propriétés magnétiques intrinsèques de ces matériaux et comparer leur comportement à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

I. Synthèse

I.1. Hypertrempe à la roue

Pour chaque composé, les éléments constitutifs ont été fondus ensemble selon les méthodes également utilisées pour les autres matériaux étudiés dans cette thèse (fusion à arc puis à induction). Pour l'échantillon de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, les éléments sont pesés en quantité stœchiométrique alors que pour l'échantillon d' $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ un excès de 50% d'yttrium est ajouté. D'après une étude antérieure, sans cet excès, la phase ne se forme pas [2].

Les lingots bruts de fusion ne contiennent pas les phases voulues — en tout cas en proportions suffisantes pour être détectées par diffraction des rayons X. Des phases telles que le α -Fe ou les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sont plus stables à haute température et, une fois formées, sont conservées lors du refroidissement. Ce sont elles qui apparaissent par diffraction X.

Pour former les phases de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$, il est donc nécessaire de figer par hypertrempe l'état amorphe des échantillons avant que les phases stables à haute température (α -Fe, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ etc.) ne cristallisent. Une fois le mélange des éléments de chaque composé réalisé par fusion-refroidissement classique, les lingots ont donc subi une nouvelle fusion suivie cette fois d'une hypertrempe à la roue, sous atmosphère d'argon, dont le principe et les caractéristiques expérimentaux sont présentés au Chapitre I, et permettant d'atteindre des taux de refroidissement de l'ordre de 10^6 K/s.

Rappelons simplement que dans notre cas, la vitesse de l'extrémité de la roue était de 21 m/s. Dans ces conditions, nous avons obtenu des rubans assez longs et souples de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ alors que ceux de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ sont cassants et beaucoup moins uniformes. La Figure VI-1 présente des photographies des deux échantillons bruts d'hypertrempe. Dans le cas $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$, la largeur des rubans correspond à la largeur de la buse, soit 7 mm, alors qu'elle fluctue de 3 à 5 mm dans le second cas. L'épaisseur des rubans a été mesurée en divers endroits. Les deux échantillons de mesures donnent les répartitions d'épaisseur suivantes : $38 \pm 6 \mu\text{m}$ et $45 \pm 7 \mu\text{m}$ pour le $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ et le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ respectivement.

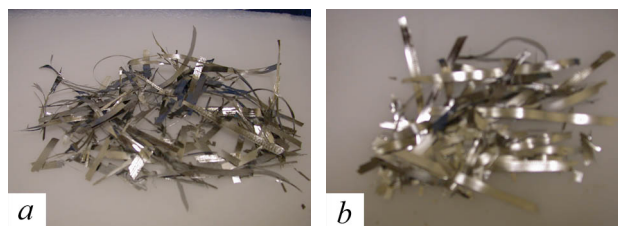


Figure VI-1 : Rubans bruts d'hypertrempe (a) de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et (b) de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$.

1.2. Étude des rubans bruts d'hypertrempe

Le caractère amorphe de ces échantillons a été testé par diffraction X à la fois en réflexion sur une surface du ruban et en transmission sur un échantillon réduit en poudre. En réflexion, les rayons X ne sondent qu'une profondeur de l'ordre du micron. En effet, pour la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ sous le rayonnement K_α du cuivre, le coefficient d'absorption est de $\mu = 327,5 \text{ cm}^2/\text{g}$. À un angle de $2\theta = 25^\circ$ (resp. 90°) et en considérant la masse volumique du cristal, la moitié du faisceau diffracté provient d'une profondeur inférieure à $0,3 \mu\text{m}$ (resp. $1 \mu\text{m}$) et 90% provient d'une profondeur inférieure à $1,1 \mu\text{m}$ (resp. $3,3 \mu\text{m}$). S'il y a une différence entre chaque surface ainsi qu'avec la partie interne, alors les diffractions en réflexion (sondant la "surface") et les diffractions en transmission sur poudre (sondant tout l'échantillon) seront donc différentes. Or la vitesse de refroidissement n'est pas la même pour tout l'échantillon. En première approximation, plus on s'éloigne de la face en contact avec la roue (face mate, par opposition à la face brillante), plus la vitesse de refroidissement diminue.

L'échantillon d'" $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ " (ou plutôt l'alliage d' $\text{Y}_9\text{Fe}_{124}\text{B}_{28}$ ou encore d' $\text{Y}_{5,6}\text{Fe}_{77,0}\text{B}_{17,4}$ car il y a 50% d'excès d'yttrium) obtenu après hypertrempe est amorphe. La diffraction X sur poudre ne présente aucun pic de diffraction mais on y voit par contre une bosse large centrée sur les distances Fe-Fe typiques. Nous avons pris soin de réduire en poudre des zones les plus épaisses possible de l'échantillon où la température de refroidissement moyenne lors de l'hypertrempe fut donc la plus faible et où la probabilité d'y trouver une phase cristallisée était donc la plus forte.

L'échantillon de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ est quant à lui partiellement cristallisé à l'issue de l'hypertrempe. Les courbes *a* et *b* de la Figure VI-2 montrent respectivement le

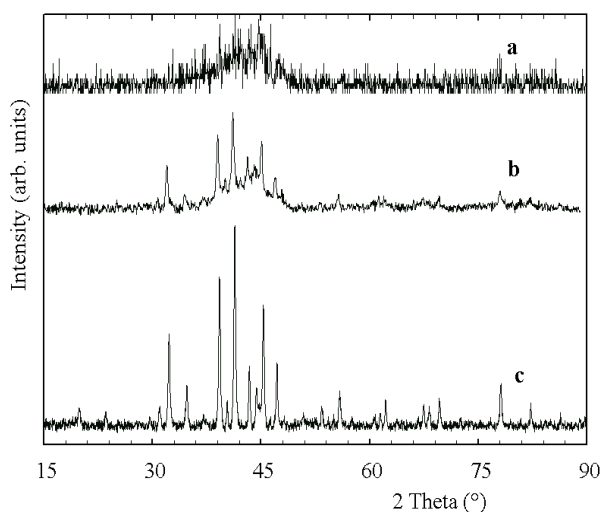


Figure VI-2 : Diffractogrammes RX du composé de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ obtenus (a) en réflexion sur le côté mâte du ruban brut d'hypertrempe, (b) en transmission sur le brut d'hypertrempe réduit en poudre et (c) en transmission sur poudre de l'échantillon recuit.

diffractogramme en réflexion sur la face du ruban ayant été en contact avec la roue d'hypertrempe et le diffractogramme en transmission sur un échantillon réduit en poudre. L'échantillon est donc amorphe à la surface du côté "roue", mais est partiellement cristallisé dans la masse. La figure de diffraction observée est caractéristique de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. La vitesse de refroidissement atteinte semble donc tout de même suffisante pour éviter la formation des phases stables à haute température même si l'échantillon obtenu n'est pas totalement amorphe. Les auteurs de la référence [1] ont quant à eux atteint une vitesse surfacique de la roue supérieur à la nôtre (47 ms^{-1}). Il est à noter que les pics de Bragg observés ne présentent pas d'élargissement particulier.

Sur l'autre face (opposée à la roue d'hypertrempe, face brillante), nous obtenons le diffractogramme en réflexion de la Figure VI-3 où la bosse de la phase amorphe est superposée à un pic unique à environ $2\theta = 45^\circ$. Ce pic est assez large et peut correspondre au α -Fe dont le pic principal (110) se situe à $2\theta_{\text{théo}} = 44,7^\circ$. Cette phase n'étant pas vue dans le diagramme en transmission, il s'agit d'une cristallisation en surface seulement. Une telle cristallisation en surface d'une phase métallique est un comportement qui se retrouve dans de nombreux alliages métal-métalloïde amorphes [8, 9]. L'écart angulaire entre $2\theta_{\text{obs}}$ et $2\theta_{\text{théo}}$ peut être dû à la courbure du ruban. Sa largeur intégrée a été déterminée par un affinement de profil réalisé sous *Winplotr* [10, 11]. La formule de Scherrer, en prenant en compte une largeur instrumentale de $0,08^\circ$, donne alors une taille de cristallites (taille apparente dans la direction 110) de l'ordre de la centaine d'ångström (de 100 à 200 Å). Le fer n'a donc eu le temps de se réarranger qu'à courte distance. La qualité du pic ne permet pas une étude plus poussée pour obtenir la dispersion de taille des cristallites. En conclusion, sur la face brillante (opposée à la roue d'hypertrempe), on trouve exclusivement de l'alliage amorphe $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et du α -Fe à l'état nanocristallisé.

Des imageries par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur chaque face de rubans bruts ainsi que des microanalyses X. Le contraste chimique n'a cependant permis d'imager aucune ségrégation de phases y compris du côté où la phase de α -Fe a été

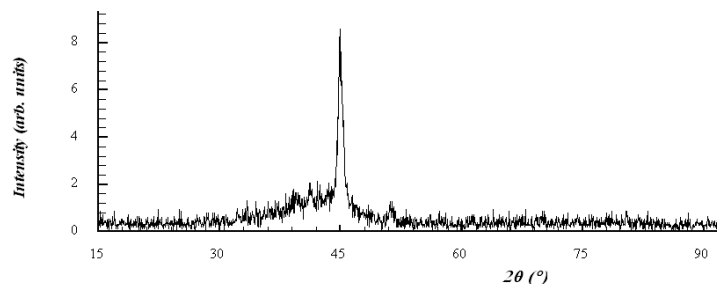


Figure VI-3 : Diffractogramme en réflexion sur la face brillante d'un ruban de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ brut d'hypertrempe.

détectée. Le "Z moyen" de la phase de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ étant $26.18 \approx Z_{\text{Fe}}$ ($Z_{\text{Fe}} = 26$), elle ne doit pas être distinguable du $\alpha\text{-Fe}$ (les densités électroniques sont 2.21 et 2.07 \AA^{-3} pour le $\alpha\text{-Fe}$ et le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ respectivement). Pour ce qui est de la microanalyse X, les quelques points de mesures sur chaque face ont tous donné des proportions de néodyme et de fer (le bore n'étant pas mesurable sur notre instrument) proches de la répartition correspondant au $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$: de 7 à 9 ± 1 % at. de néodyme pour une valeur théorique de 8 % at.

II. Étude de la phase $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$

II.1. Détermination des conditions de recuit

Le traitement thermique nécessaire à la recristallisation de la phase $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ à partir de l'amorphe a été déterminé par combinaison de mesures de DSC, de balance thermomagnétique et de diffraction X. L'intérêt de la mesure thermomagnétique vient du fait que les différentes phases en présence sont magnétiques, leurs formation et décomposition influent donc sur le signal magnétique de l'échantillon.

D'après les mesures présentées ci-dessous, un bon traitement thermique post hypertrempe est de placer l'échantillon à 895 K pendant 15 min.

II.1.a) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La Figure VI-4 présente deux mesures de DSC dont les vitesses de chauffe sont 5 K/min. La mesure *a* est réalisée sur un échantillon brut d'hypertrempe et montre clairement l'existence de 3 réactions exothermiques à $T_1 = 885$ K, $T_2 = 925$ K et $T_3 = 1020$ K. Si on interrompt cette mesure à différentes températures autour de ces pics de DSC, les analyses par diffraction X tendent à prouver que le premier pic correspond à la cristallisation du $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$, le deuxième à la formation de $\alpha\text{-Fe}$ et le troisième à la décomposition du $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ en différentes phases. Mais ces résultats dépendent de la vitesse de chauffe. Comme nous le montrerons au paragraphe II.1.b), la cinétique de réaction est importante.

La mesure *b* sur la Figure VI-4 est réalisée sur un échantillon ayant subi au préalable une première mesure à 5 K/min jusqu'à 900 K, soit une température comprise entre les deux premiers pics de DSC. La diffraction X à l'issue de ce traitement thermique préalable a montré la présence de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ cristallisé et l'absence de bosse large correspondant à la

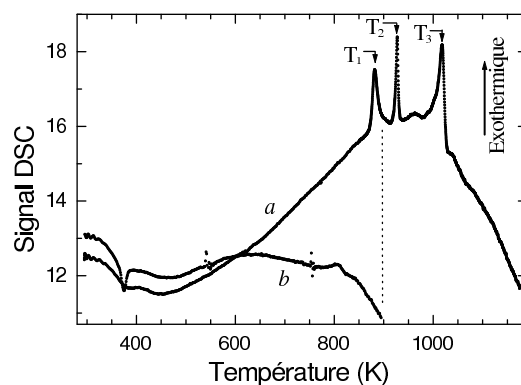


Figure VI-4 : Mesures DSC à 5 K/min sur un échantillon de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ (a) brut d'hypertrempe et (b) préalablement chauffé à 900 K et refroidi à température ambiante (chauffe et refroidissement à 5 K/min).

phase amorphe. La mesure *b* de la Figure VI-4 ne présente aucun pic à T_1 ce qui montre que la réaction a été complète lors du premier traitement thermique.

II.1.b) Balance thermomagnétique

La phases $Y_3Fe_{62}B_{14}$ cristallisée et l'alliage $Y_{5.6}Fe_{77.0}B_{17.4}$ amorphe ont la même température de Curie. Les Figure VI-5 et Figure VI-6 montrent deux mesures thermomagnétiques successives sur le même échantillon initialement brut d'hypertrempe. Les deux mesures sont composées d'une rampe croissante à 5 K/min, d'un palier d'une heure à leur température maximale et d'une rampe décroissante à 5 K/min également. La première mesure est réalisée jusqu'à une température maximale de 895 K, soit entre les deux premières températures de réaction T_1 et T_2 , et la seconde jusqu'à 875 K, soit juste avant la première température de réaction T_1 . Ces deux températures sont inférieures à la température de Curie du α -Fe. Lors du premier chauffage (Figure VI-5), on voit clairement la T_C de l'alliage amorphe puis une augmentation de l'aimantation lors du palier à 895 K. Il y a donc création de α -Fe dès cette première température de réaction, ce qui est confirmé par diffraction X post traitement thermique. Au paragraphe précédent, nous avons montré qu'après un tel traitement thermique, il n'y avait plus de phase amorphe dans l'échantillon. Au refroidissement, la T_C mesurée est donc celle du $Y_3Fe_{62}B_{14}$ cristallin. Les deux T_C sont donc bien égales. La seconde mesure thermomagnétique de la Figure VI-6 montre quant à elle qu'à 875 K aucune création supplémentaire de α -Fe n'est visible sur la mesure magnétique même après 1 h. Un traitement thermique identique (chauffage à 5 K/min, palier d'une heure à 875 K et refroidissement à 5 K/min) réalisé sur un échantillon brut d'hypertrempe a quant à lui entraîné une cristallisation

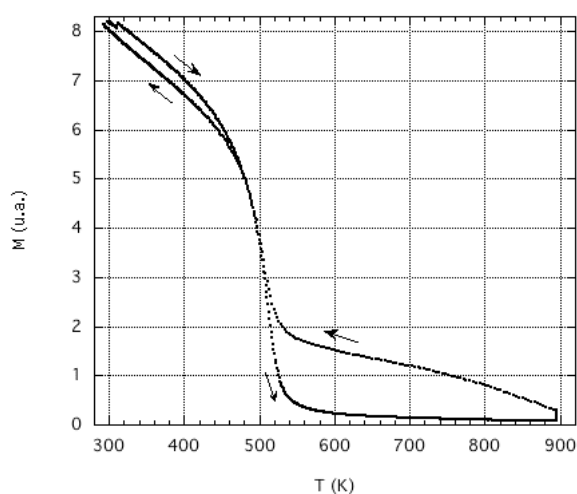


Figure VI-5 : Mesure thermomagnétique à 5 K/min avec un palier d'1 h à 895 K soit à une température comprise entre les deux premiers pics du signal DSC (voir texte).

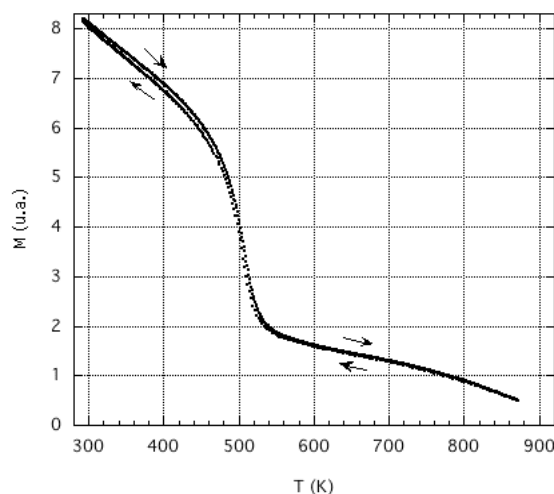


Figure VI-6 : Mesure thermomagnétique à 5 K/min avec un palier d'1 h à 875 K soit à une température inférieure au premier pic du signal DSC (voir texte).

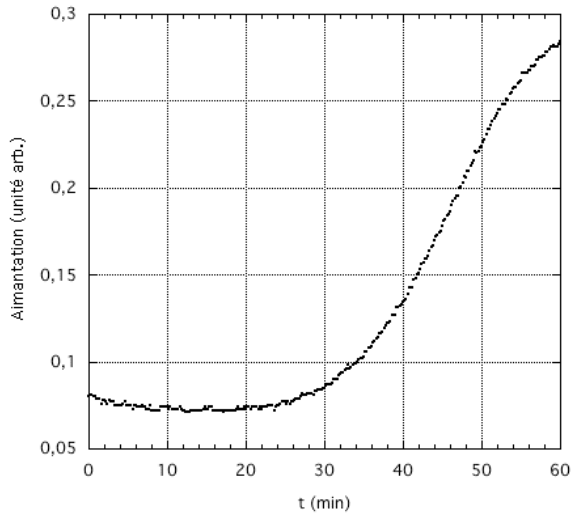


Figure VI-7 : Évolution du signal magnétique pendant le palier de température à 895 K de la mesure thermomagnétique de la Figure VI-5.

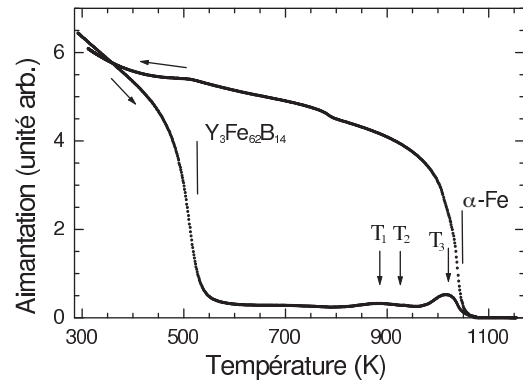


Figure VI-8 : Mesure thermomagnétique à 5 K/min jusqu'à 1160 K. Les flèches indiquent les températures des 3 pics de la mesure de DSC et les barres verticales indiquent les T_C considérées.

partielle seulement de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$. D'autre part, aucune impureté de $\alpha\text{-Fe}$ n'a effectivement été identifiée. On peut en conclure qu'au-delà de T_1 , l'échantillon recristallise entièrement sans qu'un palier ne soit nécessaire. Par contre, en deçà, un palier d'une heure n'est pas suffisant pour une cristallisation complète.

La Figure VI-7 montre l'évolution de l'aimantation lors du palier de la Figure VI-5. On y voit que l'aimantation n'augmente pas tout de suite, laissant la possibilité de réaliser des recuits d'une vingtaine de minutes à cette température tout en minimisant la formation de $\alpha\text{-Fe}$. Les recuits que nous avons pratiqués ont donc été réalisés à 895 K pendant 15 min.

La Figure VI-8 est une mesure thermomagnétique réalisée jusqu'à 1160 K. Les températures de réaction déterminées par la DSC y sont indiquées. On voit une augmentation de l'aimantation peu avant T_3 . Cette température pourrait donc correspondre à la température où la diffusion des atomes se fait à suffisamment longue distance pour former le $\alpha\text{-Fe}$. Au refroidissement, on observe bien la présence quasi exclusive de $\alpha\text{-Fe}$. La diffraction X après ce traitement thermique confirme la présence d'une phase ultra-majoritaire de $\alpha\text{-Fe}$ ainsi que des pics d'impureté trop peu intenses pour être identifiés.

II.1.c) Thermodiffraction X

Des mesures *in situ* de thermodiffraction de rayons X ont également été réalisées afin de suivre en temps réel la cristallisation (Figure VI-10 et Figure VI-9). Des rubans bruts d'hypertrempe ont été simplement posés en position de diffraction et divers traitements thermiques ont été mis en place. Une vitesse de chauffe de 5 K/min et un temps d'acquisition par diagramme de 2 min ont été choisis.

Les paliers de température de la thermodiffraction se situent entre les températures de réaction déterminées par les mesures de DSC. Ces mesures montrent que la formation de la phase apparaît à 885(10) K. Un plateau de deux heures à 895 K et un d'une heure à 943 K tendent à montrer que cette phase $Y_3Fe_{62}B_{14}$ est stable thermiquement. En revanche, au-dessus de 1025(10) K, la phase se décompose en diverses phases intermétalliques et du α -Fe.

Les températures de formation et de décomposition sont donc cohérentes avec celles déterminées à partir des mesures de DSC. Par contre, la seconde réaction observée sur les mesures de DSC à 925 K pourrait être due aux conditions expérimentales de ces mesures.

Les transitions sont brutales. Les pics de la phase $Y_3Fe_{62}B_{14}$ atteignent leur intensité maximale en 4 ou 5 acquisitions, soit environ 10 min. À la décomposition, il n'y a pas de domaine notable de coexistence. La transition est totalement réalisée sur deux ou trois acquisitions seulement, soit environ 5 min et 25 K (à 5 K/min).

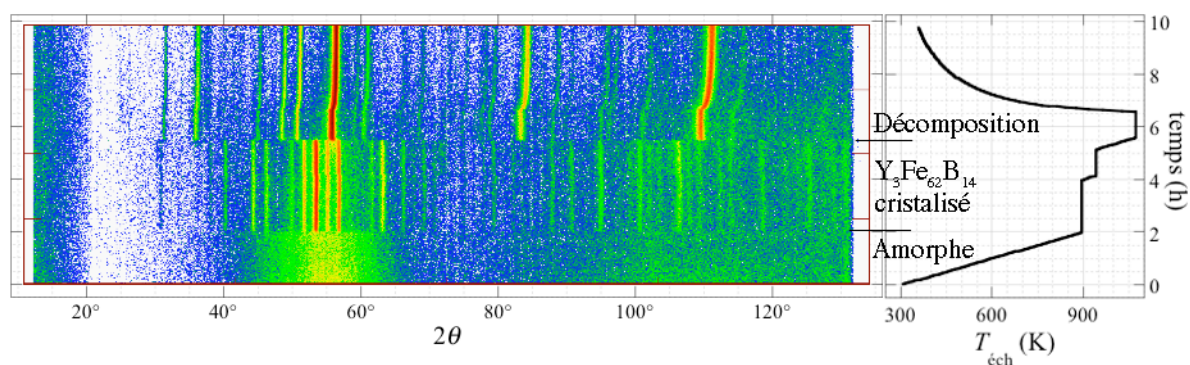


Figure VI-9 : Thermodiffraction X de l'échantillon de $Y_3Fe_{62}B_{14}$: représentation 2D et programme de température.

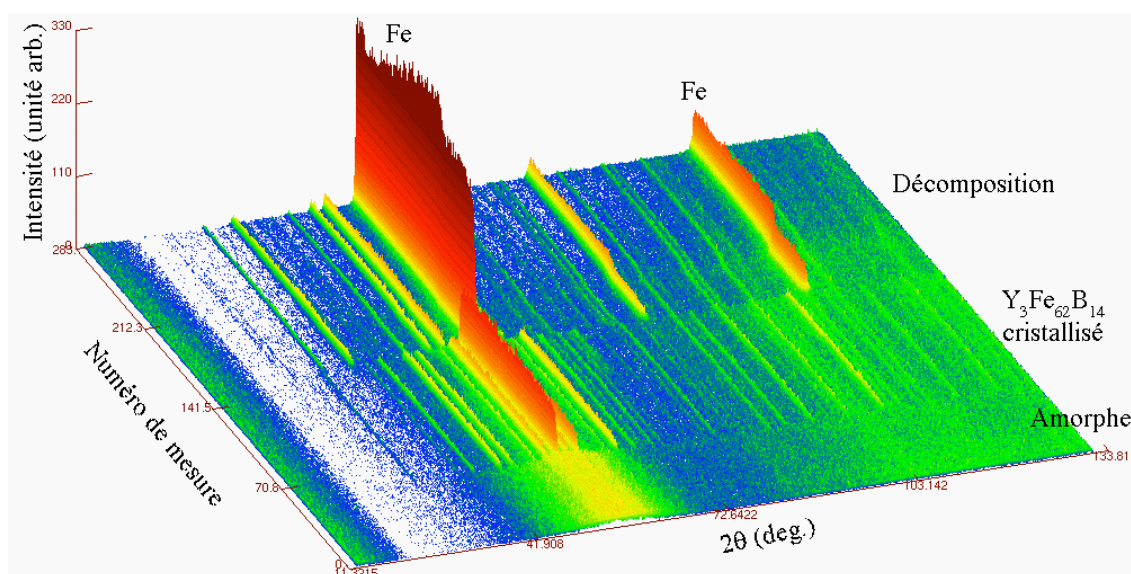


Figure VI-10 : Thermodiffraction X de l'échantillon de $Y_3Fe_{62}B_{14}$: représentation 3D.

II.2. Structure

Après avoir établi les conditions optimales de synthèse comme étant constituées d'une hypertrempe suivie d'un bref traitement thermique à 895 K pendant 15 min nous présenterons la structure cristallographique du composé Y₃Fe₆₂B₁₄.

II.2.a) Description

L'alliage Y₃Fe₆₂B₁₄ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Im\bar{3}m$ (n° 229). Le modèle de structure proposé [2] a été testé sur un diffractogramme de rayons X en transmission. Le paramètre de maille affiné est $a = 12,357(2)$ Å — équivalent à celui déterminé par De Mooij et coll. : 12,36 Å [2] — la maille cubique a donc un volume de 1 887(1) Å³, soit 943,4(5) Å³ pour une maille primitive. Le Tableau VI-1 résume les positions atomiques de cette structure cristalline.

Site	Wyck.	Sym.	coord.	x	y	z
Y	6b	4/mmm	0, ½, ½	0	0.5	0.5
Fe1	12d	$\bar{4}m2$	¼, 0, ½	0.25	0	0.5
Fe2	16f	3m	x, x, x	0.191	0.191	0.191
Fe3	48j	m	0, y, z	0	0.291	0.148
Fe4	48k	m	x, x, z	0.344	0.344	0.100
B1	12e	4mm	$x, 0, 0$	0.21	0	0
B2	16f	3m	x, x, x	0.083	0.083	0.083

Tableau VI-1 : Sites cristallographiques de Y₃Fe₆₂B₁₄ ainsi que leur symétrie ponctuelle et leurs coordonnées dans la maille cubique du groupe d'espace $Im\bar{3}m$. Les coordonnées sont issues de la référence [2].

La Figure VI-11 présente une maille élémentaire cubique. Les atomes de bore se rassemblent par groupe de 14 atomes : 8 B2 forment un cube dont chaque face est surmontée d'un B1. L'origine de la maille est au centre d'un de ces amas. Les atomes d'yttrium sont au centre des arêtes et des faces de la maille. Les amas de bore forment quant à eux un réseau cubique centré. On a donc un réseau cubique simple dont un nœud sur quatre est occupé par un amas de bore et les trois autres nœuds par un atome d'yttrium. Les atomes de fer, enfin se répartissent entre les atomes d'yttrium et les amas de bore.

Une mesure de diffraction des neutrons à 4 K a permis de déterminer le paramètre de maille à basse température. Il est remarquable que celui-ci est quasiment le même à 4 et 300 K — 12.359(6) et 12.357(2) Å respectivement —, ce qui peut indiquer l'existence d'un effet de type INVAR.

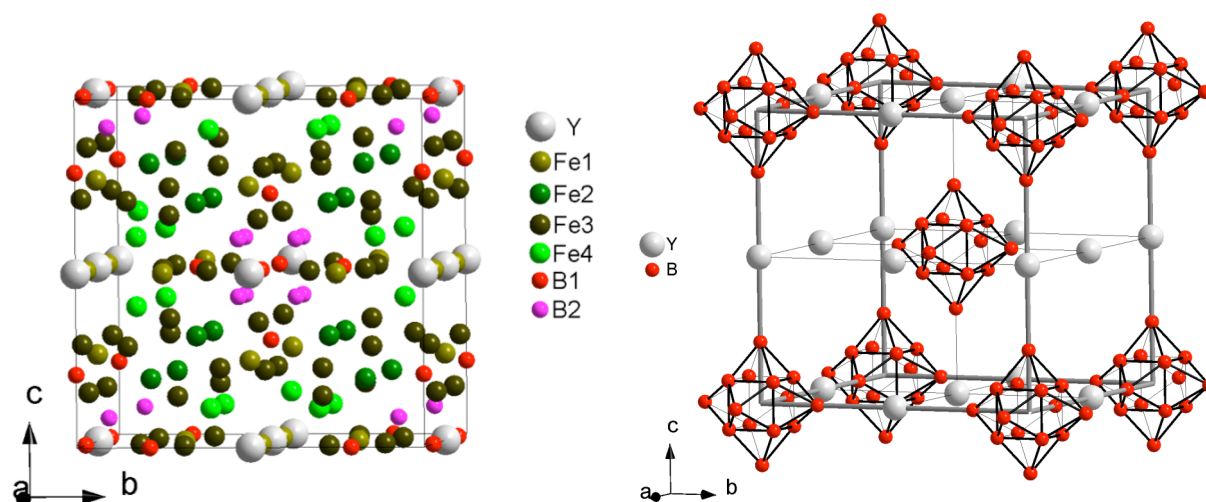


Figure VI-11 : Maille élémentaire cubique de la structure $Y_3Fe_{62}B_{14}$. Gauche : tous les atomes et les différents sites cristallographiques ; droite : uniquement les atomes d'yttrium et les amas de bore.

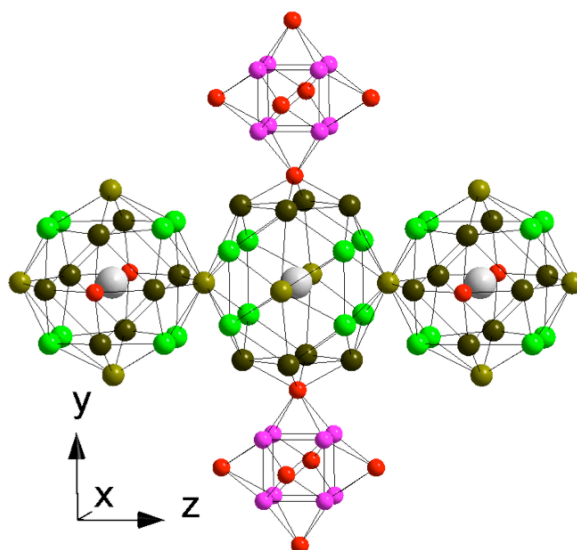


Figure VI-12 : Environnement atomique d'un atome d'yttrium ainsi que les deux amas adjacents d'atomes de bore et deux des quatre environnements adjacents d'yttrium. Le code de couleur est le même que défini dans la partie gauche de la Figure VI-11. Selon l'atome central d'yttrium choisi, le triplet $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ sera $(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$ ou une de ses permutations circulaires.

II.2.b) Caractère métastable de la structure

Les valeurs du paramètre de maille et donc du volume de la maille sont très élevés. Le nombre de formules unités $Y_3Fe_{62}B_{14}$ par maille cubique est $Z=2$ soient 79 atomes par maille primitive. Ce nombre est lui aussi assez important. De plus, les sites occupés sont pour la plupart de grande multiplicité en raison de la grande symétrie cristalline.

Nous avons déjà remarqué à quel point la cinétique de formation est un facteur important. En effet, il ne faut pas rester à des températures supérieures à la température de formation trop longtemps au risque de voir apparaître notamment du α -Fe. Cette structure est

donc métastable. Rappelons que la structure ne se forme pas sans un excès d'yttrium. Ces atomes supplémentaires doivent jouer un rôle crucial dans le blocage cinétique de la décomposition par exemple en entravant la diffusion atomique.

D'autres alliages donnent lieu à l'existence de telles phases transitoires lors de leur cristallisation à partir de l'amorphe [12, 13]. Ces phases métastables ont typiquement de grandes mailles cubiques très symétriques. Dans notre cas, la décomposition de la phase métastable entraîne la formation de plusieurs phases distinctes. Le domaine thermique où la phase transitoire se forme sans que les phases stables n'apparaissent peut être très peu étendu voire réduit à une température, la cinétique de formation des phases stables est alors plus lente que celle de la phase transitoire. La formation d'une telle phase transitoire peut en effet nécessiter moins de diffusion atomique.

II.2.c) Environnements atomiques

i) Description de la structure à partir de l'environnement atomique de l'yttrium

Dans la structure $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$, les atomes d'yttrium sont entourés de 22 atomes : 20 atomes de fer et 2 de bore. L'atome d'yttrium et ces 2 atomes de bore premiers voisins sont alignés selon une des directions $\langle 100 \rangle$. La Figure VI-12 présente, au centre, un atome d'yttrium et son environnement. Dans les 6 directions principales ($\langle 100 \rangle$ et équivalent), ce groupe d'atomes est adjacent à 4 autres polyèdres environnant l'yttrium et à 2 groupes d'atomes de bore. Parmi les atomes de fer, seuls les atomes du site Fe2 ne font pas partie des premiers voisins de l'yttrium. Ceux-ci se situent sur les axes 3. Chaque amas de bore est en fait entouré de 8 sites Fe2 formant un cube tel que les sites B1 soient à peu près au centre de ses faces.

L'agencement du bore sous forme d'amas est inattendu. On aurait pu s'attendre à ce qu'ils soient répartis de manière plus homogène, notamment parce que, d'après le paragraphe précédent, cette structure serait censée être proche de l'agencement atomique de l'amorphe. Or, dans l'amorphe, on peut s'attendre à une certaine homogénéité de répartition des atomes de chaque élément. Cependant, parmi tous les éléments de cet alliage, le bore doit être celui pour lequel la diffusion est la plus aisée.

Parmi les structures R-B, les structures RB_6 , RB_4 et R_2B_5 présentent également des amas de bore. Mais il ne s'agit que de 8 atomes en octaèdre [14]. Les composés contenant moins de bore n'ont pas d'amas et ceux contenant plus de bore se présentent sous la forme de matrices de bore contenant des atomes de terre rare dispersés [14]. Des amas de 14 atomes de

bore, bien séparés les uns des autres semblent donc spécifiques à cette structure $Y_3Fe_{62}B_{14}$, d'autant qu'ils n'existent pas non plus dans les binaires Fe-B.

ii) Influence de l'environnement des atomes de fer sur leur moment magnétique

Des tests de diffraction neutronique ont été menés mais la présence de bore absorbant les neutrons rend difficile la détermination des moments sur chaque site cristallographique. Nous discuterons néanmoins brièvement ces environnements et émettrons des hypothèses sur les propriétés magnétiques des atomes de fer. La mesure expérimentale de ces propriétés sera, nous l'espérons, rendue possible à l'avenir par l'élaboration d'échantillons à partir de bore enrichi en isotope 11, peu absorbant.

Comme cela a été montré dans les chapitres précédents, l'environnement atomique des atomes de métaux de transition, et notamment la présence ou non d'atome de bore, a une influence remarquable sur leurs propriétés magnétiques. Du fait de l'agencement en amas des atomes de bore, le nombre de liaisons Fe-B est relativement faible. Le Tableau VI-2 résume certaines caractéristiques des environnements atomiques des atomes de fer — plus ou moins dans l'ordre d'importance, de gauche à droite, de leurs effets sur le moment magnétique du fer. On y voit que seuls les sites Fe2 et Fe3 — qui représentent respectivement 8 et 24 atomes sur 62 atomes de fer, soient 13 et 39 % — ont du bore en premiers voisins. La somme des rayons métalliques du Fe et du B vaut 2.194 Å (Annexe 2). Le site Fe2 a un seul premier voisin bore et la distance est légèrement supérieure à la somme des rayons, ce qui suggère une modeste liaison. Le site Fe3 en a trois, deux à 2.882 Å soit assez distants, et un bien plus proche à 2.085 Å, typique d'une forte liaison chimique. Ces deux sites de fer sont cependant ceux ayant les volumes de Voronoï les plus importants. Ils sont par ailleurs, comme le site Fe1, sur un axe de ligand majeur (définis en Annexe III) [15-19]. Ces deux dernières caractéristiques entraînent généralement un moment magnétique augmenté [16, 19].

Le site Fe1 a une grande zone de Voronoï et se trouve sur une ligne de ligands majeurs. Son moment magnétique devrait donc être fort. Cet environnement est proche de ceux des sites 6c du composé Y_2Fe_{17} et $8j_2$ du $Y_2Fe_{14}B$ qui ont également un grand volume et deux ligands majeurs. Ces sites portent effectivement de forts moments magnétiques de 2.8 et $3 \mu_B$. Cependant le site Fe1 du composé $Y_3Fe_{62}B_{14}$ a, contrairement aux sites cités, deux voisins yttrium non magnétiques. Or l'yttrium peut influencer les orbitales 3d des métaux de transition voisins en modérant leur moment magnétique. Pour résumer, sur le site Fe1, un moment de 2.5 à $2.8 \mu_B$ peut donc être attendu.

Le site Fe4 a un volume plus faible et un polyèdre de Voronoï de type (0,0,12) (selon les notations de Frank et Kasper). Cela correspond aux sites $16k_2$ et $8j_1$ du composé $Y_2Fe_{14}B$.

site de fer	mult.	1 ^{ers} voisins B			Zone de Voronoï				1 ^{ers} voisins Y	
		type	n _B	d _{Fe-B} (Å)	V (Å ³)	F.-K.*	S _B (Å ²)	Ω _B (sr)	n _Y	d _{Fe-Y} (Å)
Fe1	12	-	0	-	12.31	(0,0,12,2)	0	0	2	3.089
Fe2	16	B2	1	2.312	13.38	(0,0,12,2)	3.15	1.27	0	-
Fe3	48	B1	1	2.085	12.44	(0,0,12,2)	4.40	1.85	1	3.165
		B2	2	2.882						
Fe4	48	-	0	-	11.70	(0,0,12)	0	0	1	2.993

* notation de Frank et Kasper, voir Annexe 3.

Tableau VI-2 : Quelques propriétés des environnements des sites de Fe dans la structure Y₃Fe₆₂B₁₄ influant sur leur moment magnétique : nombre (n_B) et type de voisins bore (B1 ou B2), distance Fe-B (d_{Fe-B}) ainsi que le volume (V) de la zone de Voronoï associée au site de fer considéré, le type de polyèdre de Frank et Kasper correspondant, la surface (S_B) des faces de ce polyèdre correspondant à des voisins bore et l'angle solide (Ω_B) correspondant à des voisins bore et enfin le nombre (n_Y) de voisins yttrium et la distance Fe-Y.

Le site Fe4 pourrait donc avoir un moment de l'ordre de 2.1-2.3 μ_B. Ce moment est également comparable à celui du α-Fe (2.2 μ_B) dont le site a effectivement un volume comparable de 11.77 Å³. Cependant, dans le α-Fe, les atomes de fer ont un polyèdre de Voronoï de type (0,6,0,8) — il s'agit de la zone de Wigner-Seitz d'un nœud d'un réseau cubique centré.

Les sites Fe2 et Fe3 ont quant à eux des particularités qui ne se retrouvent pas dans les autres composés riches en fer. Ils ont à la fois un grand volume — voire très grand pour le site Fe2 —, deux liaisons majeures et au moins un voisin bore. Le grand volume et la présence de bore parmi les premiers voisins sont notamment les deux caractéristiques qui s'excluent généralement. Le grand volume et les liaisons majeures d'une part et les voisins bore d'autre part ayant des effets antagonistes sur l'amplitude du moment magnétique de l'atome central de fer, il est difficile, sans comparaison, d'émettre des hypothèses quant aux sites Fe2 et Fe3. Signalons que le site Fe2 devrait avoir un moment magnétique d'amplitude mitigé et que le site Fe3 devrait avoir un moment réduit par rapport à ce dernier pour plusieurs raisons : – la très courte distance Fe3-B1, plus courte que la distance Fe2-B2 ; – son volume de Voronoï est nettement plus faible ; – la présence de deux atomes de bore supplémentaires à proximité, même si la distance Fe3-B2 est plus élevée et supérieure à la somme des rayons (Annexe II) – et enfin la présence d'yttrium non magnétique dans son environnement.

En conclusion, en s'appuyant sur les conclusions des observations faites par Isnard [16, 19], on peut émettre l'hypothèse suivante quant à l'ordre d'importance des moments magnétique des atomes de fer dans la phase Y₃Fe₆₂B₁₄ :

$$\mu_{\text{Fe1}} > \mu_{\text{Fe2}} > \mu_{\text{Fe4}} > \mu_{\text{Fe3}}$$

tout en précisant que les sites Fe2 et Fe3 sont inédits en ce qui concerne leur environnement. Par ailleurs, malgré la quantité non négligeable d'atomes de bore dans la structure, le nombre

de liaisons Fe-B est limité. Ceci est bien entendu dû à leur organisation sous la forme d'amas. Le nombre de moments magnétiques très faibles doit donc lui aussi être limité donnant lieu à une aimantation très certainement "assez élevée" pour un alliage de type R-M-B. Il serait souhaitable à l'avenir de confronter ces considérations à des mesures expérimentales par spectroscopie Mössbauer et/ou diffraction des neutrons.

iii) Influence des liaisons Fe-Fe sur la température de Curie

La température de Curie, reflet de l'intensité des interactions d'échange, dépend non seulement de la valeur des moments magnétiques en interaction, mais également des distances interatomiques. Dans le fer- α , l'unique site cristallographique possède 14 voisins : 8 à 2.482 Å et 6 à 2.867 Å. Le Tableau VI-3 indique, pour chaque site de fer de la structure $Y_3Fe_{62}B_{14}$, le nombre, la distance et les types de liaisons Fe-Fe auxquelles il participe. D'après ces données, il y a 680 liaisons Fe-Fe par maille, un atome de Fe a en moyenne 10.97 voisins fer et la distance Fe-Fe moyenne est 2.634 Å.

La Figure VI-13 présente la répartition des distances interatomiques issue du Tableau VI-3. L'ordonnée est le nombre moyen de liaisons d'une distance donnée par atome de fer. La somme des ordonnées fait donc 10.97 pour $Y_3Fe_{62}B_{14}$ et 14 pour α -Fe. La plupart des distances sont comprises entre les deux distances interatomiques trouvées dans α -Fe. Cependant quelques distances sont plus courtes avec notamment une distance Fe3-Fe4 valant 2.354 Å. D'après la courbe de Néél-Slater (Figure I-2) appliquée au fer — pour lequel le diamètre de la couche $3d$, δ , vaut 1.44 Å [20] —, une distance inférieure à ~ 2.42 Å donne lieu à un échange antiferromagnétique. Ces liaisons Fe3-Fe4 courtes sont donc antiferromagnétiques (signalons qu'il y a deux types de liaisons Fe3-Fe4 différentes, celles de

Site 1	Mult.	Liaison avec un Fe		
		n	Site 2	Dist. (Å)
Fe1	12	8	Fe4	2.568
		4	Fe3	2.874
Fe4	48	2	Fe3	2.354
		1	Fe4	2.471
		2	Fe4	2.521
		2	Fe1	2.568
		1	Fe2	2.654
		2	Fe3	2.797
		1	Fe2	2.901

Site 1	Mult.	Liaison avec un Fe		
		n	Site 2	Dist. (Å)
Fe2	16	1	Fe2	2.526
		3	Fe4	2.654
		6	Fe3	2.717
		3	Fe4	2.901
Fe3	48	2	Fe4	2.354
		1	Fe3	2.499
		2	Fe3	2.586
		2	Fe2	2.717
		2	Fe4	2.797
		1	Fe1	2.874

Tableau VI-3 : Distances entre les différents sites de fer et leurs premiers voisins fer dans $Y_3Fe_{62}B_{14}$.

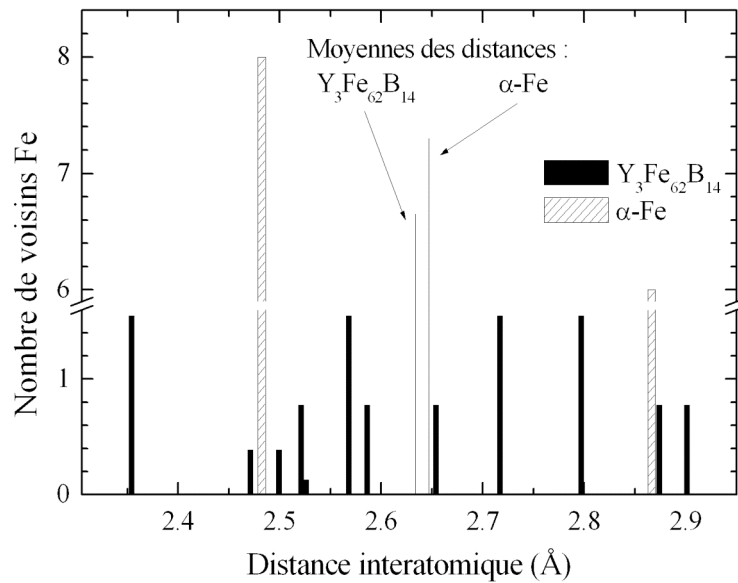


Figure VI-13 : Répartition des distances interatomiques Fe-Fe dans le $\alpha\text{-Fe}$ et le $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$. Les distances moyennes sont également indiquées.

distance 2.797 Å correspondent quant à elles à des interactions ferromagnétiques). Cela confirme l'existence d'une compétition entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme parmi les interactions d'échange.

II.3. Mesures d'aimantation

II.3.a) Phase ferromagnétique

La Figure VI-14 montre des mesures d'aimantation à diverses températures de 4 à 300 K sur les échantillons brut d'hypertrempe et recuit. D'après les paragraphes précédents, cela correspond respectivement aux phases amorphe et cristallisée. Le fer étant le seul élément magnétique, les mesures sont directement présentées en μ_B/Fe mais ce n'est qu'une moyenne, chaque site cristallographique occupé par le fer peut porter un moment magnétique différent [16, 19] comme nous l'avons montré plus haut.

i) Effet de la transition de l'état amorphe à l'état cristallin

Au paragraphe II.1.b) nous avons montré que la T_C de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ (qui vaut 521 K) n'évolue pas après la cristallisation. L'aimantation spontanée quant à elle décroît (Figure VI-15 et Tableau VI-4). Cependant, cette diminution est faible. Le fait que cette diminution n'affecte pas la T_C pourrait donc être expliqué par un effet compensatoire d'une petite évolution des distances interatomiques. Ces deux paramètres (valeur des moments et distance entre atomes magnétiques) affectent en effet l'intensité des interactions échanges et donc la valeur de la T_C . Il est connu notamment que les interactions Fe-Fe sont particulièrement

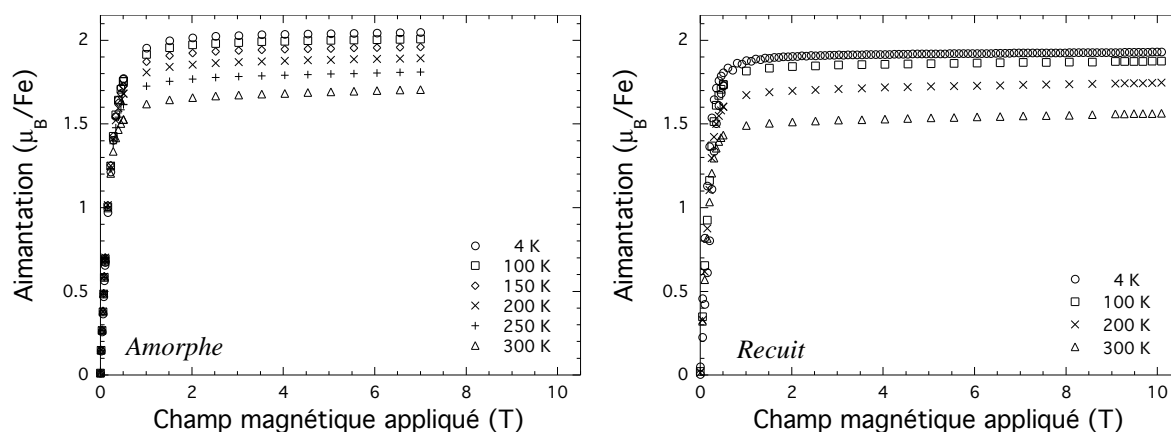


Figure VI-14 : Courbes isothermes d'aimantation des échantillons amorphe et cristallisé d' $Y_3Fe_{62}B_{14}$.

sensibles aux distances interatomiques [21]. Cependant, De Mooij et coll. ont quant à eux trouvé que l'aimantation de $Y_3Fe_{62}B_{14}$ ne change pas à la recristallisation [2]. Ceci peut provenir d'une moindre qualité de leurs échantillons. En effet, la formation de α -Fe même en faible quantité peut compenser la réduction d'aimantation que nous avons mise en évidence.

La quasi-absence d'évolution des propriétés magnétiques lors de cristallisation ainsi que le très court temps nécessaire au recuit tendent à illustrer que la "structure" de l'amorphe est déjà en moyenne proche de celle du cristal. Diverses études magnétiques sur des composés binaires $Y_{1-x}Fe_x$ amorphes et cristallisés ont plutôt montré une tendance générale selon laquelle les T_C augmentent lors de la cristallisation alors que les moments magnétiques restent constants [22-27]. Dans notre cas, les effets doivent être gouvernés non pas seulement par les liaisons Y-Fe mais aussi par les liaisons Fe-B.

T (K)	Aimantation spontanée (μ_B/Fe)		
	amorphe	cristallin	évolution
4	2.02 (5)	1.91 (5)	$-5 \pm 3 \%$
300	1.65 (5)	1.51 (5)	$-8 \pm 4 \%$

Tableau VI-4 : Aimantation spontanée des phases amorphe et recuite d' $Y_3Fe_{62}B_{14}$ à 4 et 300 K.

Signalons que des mesures de susceptibilité alternative entre 4 et 300 K ont également été menées tant sur l'échantillon brut d'hypertrempe que sur l'échantillon recuit et n'ont révélé aucune anomalie particulière. Ces phases ne semblent donc pas subir de réorientation de spin ou tout autre anomalie magnétique.

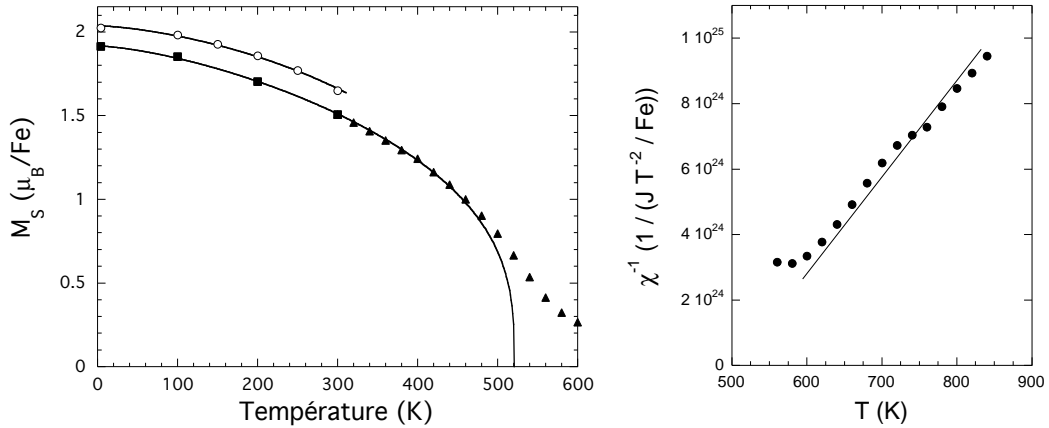


Figure VI-15 : Aimantation spontanée et inverse de la susceptibilité paramagnétique du composé d' $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$. Les symboles ouverts et pleins correspondent à la phase amorphe et cristalline respectivement (deux appareils différents ont été utilisés en dessous et au-dessus de 300 K). Les traits pleins sont des affinements (voir texte).

ii) Forme de l'évolution thermique de l'aimantation spontanée

La Figure VI-15 montre l'évolution en température de l'aimantation spontanée déterminée à partir de courbes $M/H = f(1/H)$. La courbe de la Figure VI-15 a été simulée à partir du modèle de Kuz'min présenté en Annexe VI. Dans ce modèle, un paramètre s permet de caractériser l'étendue des interactions d'échange ferromagnétiques [28]. Un paramètre s faible ($s \leq 0.4$) est un signe d'échange ferromagnétique à longue distance. Un paramètre s important ($s \geq 0.8$) indique une compétition entre interactions d'échange de signes opposés. Enfin, un paramètre s proche de 0.6 peut illustrer la prédominance des interactions d'échange à courte distance et le caractère négligeable des interactions entre seconds voisins. Un second paramètre β intervient également dans le modèle et peut prendre deux valeurs différentes que nous considérerons toutes deux ici (0.327 et 0.369).

Phase	M_0 (μ_B/Fe)	T_C (K)	s_{fit}		réf
			$\beta = 0.327$	$\beta = 0.369$	
$\alpha\text{-Fe}$	2.2	1044	0.35(2)	-	[28]
Y_2Fe_{17}	2.0	312	0.6	-	[29]
			1.38(3)*	1.22(3)*	[30, 31]
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.85	570	1.31(3)*	1.17(3)*	[31]
$\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$	amorphe	521	1.14(8)	0.93(6)	-
	cristallin		1.43(2)	1.15(4)	

* Affinements faits à partir de la formule (A6.14)

Tableau VI-5 : Comparaison du paramètre s de l'équation (A6.13) caractérisant l'évolution thermique de l'aimantation dans le modèle de Kuz'min pour diverses phases $\text{Y}_x\text{Fe}_y\text{B}_z$.

Le Tableau VI-5 présente une comparaison du paramètre s ajusté pour diverses phases : le α -Fe, la phase Y_2Fe_{17} (qui est la phase binaire Y-Fe connue à la teneur en fer la plus élevée), la phase $Y_2Fe_{14}B$ (comme exemple de phase Y-Fe-B), et les phases amorphe et cristalline de $Y_3Fe_{62}B_{14}$. Pour le composé Y_2Fe_{17} , deux résultats incohérents ont été proposés. Nous préférons considérer le résultat $s=0.6$ car il s'agit d'un affinement avec l'expression (A6.13) et non (A6.14) (présentées en Annexe VI) et donc réalisé sur tout l'intervalle de température $0 < T < T_C$. Ce composé Y_2Fe_{17} semble donc être dominé par les interactions d'échange ferromagnétiques entre premiers voisins. Ceci est cohérent avec sa faible valeur de T_C devant celle du α -Fe. Comme la phase $Y_2Fe_{14}B$, le composé $Y_3Fe_{62}B_{14}$, tant amorphe que cristallin, semble présenter des interactions d'échange en compétition, contrairement au α -Fe qui a des interactions positives à toutes distances. Par ailleurs la cristallisation semble intensifier ces compétitions. Signalons cependant que l'affinement des mesures sur l'échantillon amorphe a été réalisé à partir de peu de points de mesures ($T \leq 300$ K soit $\tau < 0.6$).

II.3.b) Phase paramagnétique

La Figure VI-15 présente également l'évolution en température de l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} à $T > T_C$. Un léger décrochement dû à l'appareil de mesure est visible vers 750 K. La susceptibilité paramagnétique semble suivre une loi de type Curie – Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.5)$$

Il n'est pas possible de continuer la mesure à plus haute température en raison de la proximité avec la température de décomposition de la phase $Y_3Fe_{62}B_{14}$. La constante de Curie par atome de fer est de $C_{Fe} = 3.3 \mu_B K T^{-1} / Fe$ soit $C = 0.98$ K. Le moment effectif paramagnétique μ_{eff} (Annexe VI) des atomes de fer vaut $4.18 \mu_B$. Cette valeur est supérieure à celle du α -Fe ($3.38 \mu_B$), de Y_2Fe_{17} ($3.96 \mu_B$) et des quelques $YFe_{12-x}M_x$ dont les valeurs sont connues (les plus élevées sont 3.75 et 3.65 pour le $YFe_{11}Ti$ et le $YFe_{11}Mo$ respectivement) [32-37]. Le composé, Th_2Fe_{17} parmi les structures R_2Fe_{17} présente quant à lui un moment effectif plus important de $4.40 \mu_B$ [38]. D'après la valeur de μ_{eff} , le nombre de porteurs magnétiques dans l'état paramagnétique est $q_c = 3.3$. D'après le paragraphe précédent, on sait que ce même nombre dans l'état ferromagnétique est $q_s = 1.9$ puisque $M_s = 1.9 \mu_B / Fe$. Le rapport $r = q_c / q_s = 1.7$ est nettement supérieur à 1. La courbe de Rhodes – Wohlfarth (Figure A6-2 en Annexe VI) montre que pour une T_C de 521 K, la valeur 1.7 est au-dessus de la branche supérieure. Ce tracé illustre donc le caractère itinérant du magnétisme de $Y_3Fe_{62}B_{14}$. Ceci est à opposer au caractère très localisé du α -Fe dont le rapport q_c / q_s vaut 1 (Figure

A6-2). Ainsi, bien qu'étant une phase très riche en fer, le magnétisme de celui-ci est donc nettement plus itinérant que celui du α -Fe.

De plus, comme le montre le Tableau VI-6, ce caractère itinérant du magnétisme de Y₃Fe₆₂B₁₄ est renforcé par la cristallisation. En effet, non seulement nous avons montré que l'aimantation était (certes faiblement) plus importante dans l'état amorphe que dans l'état cristallin ($q_s^{\text{amorphe}} = 2.0 > q_s^{\text{cristallin}}$) mais en plus le moment effectif dans l'état paramagnétique subit une évolution inverse ($\mu_{\text{eff}}^{\text{amorphe}} < \mu_{\text{eff}}^{\text{cristallin}}$). Le rapport r augmente donc à l'issue de la cristallisation.

Le caractère itinérant du magnétisme du fer dans des composés de type Fe-X et R-Fe-X (où X est un métalloïde et R un élément de terres rares) a été mentionné par divers auteurs [32, 33, 38, 39]. Les métalloïdes notamment peuvent, par hybridation, fortement influencer la forme des bandes 3d. Les distances courtes Fe-B déterminées au paragraphe II.2 tendent à montrer que de telles hybridations ont lieu entre certains atomes de fer et de bore. Généralement, pour un composé donné, les hybridations sont plus fortes dans l'état cristallin que dans l'amorphe [23-27]. L'hybridation Fe-B tend donc ici à accroître le caractère itinérant du magnétisme du fer. Dans des études récentes, l'effet inverse a été observé pour l'hybridation Fe-C [38, 39] : dans les composés ThFe₁₁C_x et Th₂Fe₁₇C_x, le rapport q_c/q_s diminue quand x augmente. Signalons cependant que ces phases ne présentent pas d'état amorphe connu et que le carbone apparaît alors en site interstitiel, ce qui n'est pas le cas ici pour le bore.

Composés	M_s (μ_B/Fe)	T_C (K)	C_{Fe} ($\mu_B \text{KT}^{-1}/\text{Fe}$)	C (K)	μ_{eff} (μ_B/Fe)	q_c	r	$n_{\text{Fe-Fe}}$ (μ_0)
Y ₃ Fe ₆₂ B ₁₄								
amorphe	2.02	521	3.17	2.43	3.76	2.89	1.43	
cristallin	1.91	521	3.34	2.97	4.18	3.3	1.7	110
α -Fe	2.2	1040	2.06	2.37	3.27	2.42	1.1	439
Y ₂ Fe ₁₇ ^a	2.09	327	3.02	2.7	3.96	3.08	1.48	181
YFe ₁₁ Ti ^b	1.69	539	2.71		3.75	2.88	1.7	
YFe ₁₁ Mo ^b	1.8	469	2.57		3.65	2.78	1.55	

^a issu des références [34-36]

^b issu de la référence [37]

Tableau VI-6 : Aimantation à saturation M_s , température de Curie T_C , constante de Curie, moment effectif paramagnétique μ_{eff} , nombre moyen de porteurs magnétiques dans l'état paramagnétique q_c , rapport $r = q_c/q_s$ et coefficient de champ moléculaire entre atomes de fer $n_{\text{Fe-Fe}}$ pour Y₃Fe₆₂B₁₄ amorphe et cristallin, comparés au α -Fe et à quelques composés binaires et ternaires riches en fer.

III. Étude du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$

III.1. Détermination des conditions de recuit

III.1.a) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de DSC (Figure VI-16) montrent clairement un pic exothermique centré autour de $T_X = 865 \pm 5$ K. La diffraction X post DSC montre que ce pic correspond à la cristallisation de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. En utilisant la méthode de Kissinger modifiée par Boswell, il est possible, à partir de l'évolution en fonction de la vitesse de chauffe de la température du pic du signal DSC, de déterminer l'énergie d'activation de la cristallisation [1, 40, 41]. Les pics obtenus lors de cette étude à 5, 10 et 20 K/min ne permettent cependant pas cette détermination de manière précise : ils sont larges, asymétriques voire doubles (Figure VI-16). Néanmoins, aux incertitudes près, ces températures de cristallisation sont cohérentes avec l'énergie d'activation $\Delta E = 447$ kJ/mol déterminée par De Mooij et Buschow [1]. Ce ΔE se détermine à partir de la pente de la droite $\ln(\Phi/T_X) = f(1/T_X)$ en utilisant l'équation (1.1) présentée au Chap. I (partie II-2) de ce mémoire. Φ est la vitesse de chauffage en K/s et T_X la température de réaction en K.

La valeur de $T_X = 908$ K proposée par De Mooij et Buschow [1] est supérieure à celle que nous avons observé mais elle a été mesurée à 50 K/min. En prolongeant la droite $\ln(\Phi/T_X) = f(1/T_X)$, nous obtenons que, si nous avons utilisé la même vitesse de chauffage de 50 K/min, nous aurions obtenu $T_X = 893$ K. Par ailleurs, la grande largeur des pics et la température plus faible à laquelle ils apparaissent par rapport à la référence [1] peut être due au fait que nos échantillons bruts d'hypertrempe comportent une partie déjà cristallisée. Cette phase peut commencer à croître à des températures inférieures à T_X , puisqu'il y a déjà quelques centres de nucléation.

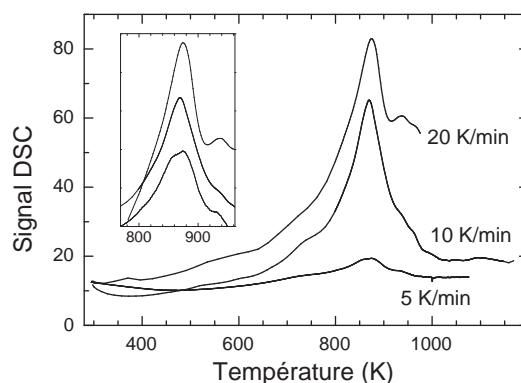


Figure VI-16 : Mesures DSC à différentes vitesses de chauffe sur des échantillons bruts d'hypertrempe de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Des agrandissements des pics sont présentés en encart.

III.1.b) Balance Thermomagnétique

Les mesures thermomagnétiques sur échantillons bruts d'hypertrempe (Figure VI-17) mettent en évidence l'existence de deux températures de Curie différentes pour la phase amorphe et la phase cristallisée. De plus, les phases stables issues de la disparition du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ sont elles-mêmes magnétiques. Nous pouvons donc suivre les réactions de cristallisation par l'évolution du signal magnétique. En effet, les différences entre le signal lors de la chauffe et celui lors du refroidissement nous informent sur les réactions ayant eu lieu. Si le "saut" d'aimantation à une température de Curie change d'amplitude, alors la proportion de la phase correspondante a changé dans l'échantillon. D'autre part, si, lors d'un palier à une température donnée, le signal magnétique augmente, alors une réaction a lieu telle que ce qui se forme est plus magnétique que ce qui disparaît. Pour préciser les réactions mises en jeu, nous avons mené diverses mesures thermomagnétiques jusqu'à différentes températures, avec ou sans palier à la température maximale. Les échantillons ayant subi ces mesures ont ensuite été l'objet d'analyses par diffraction X.

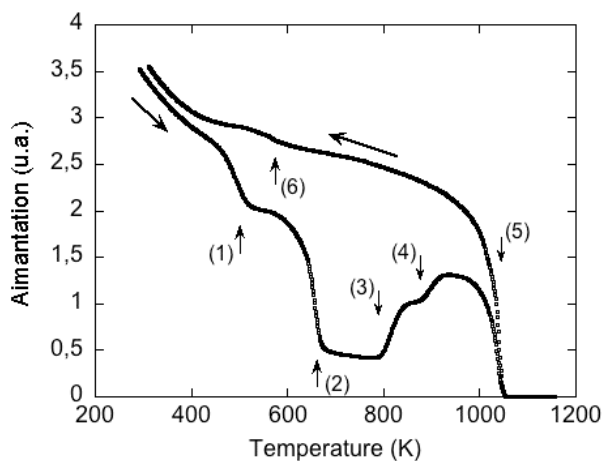


Figure VI-17 : Mesure thermomagnétique à 5 K/min sur un échantillon brut d'hypertrempe de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Les températures numérotées de (1) à (5) sont discutées dans le texte.

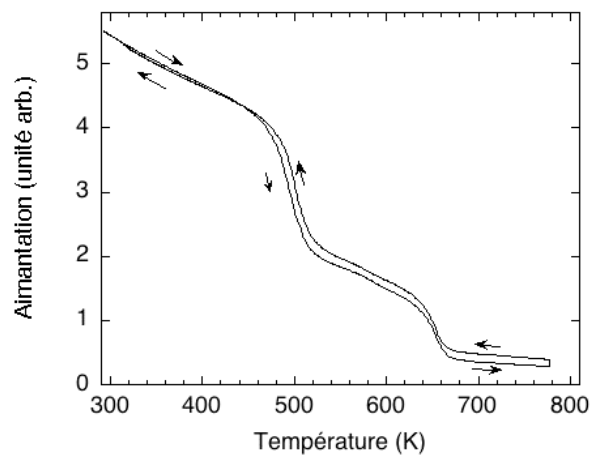


Figure VI-18 : Mesure thermomagnétique jusqu'à 778 K sur un échantillon brut d'hypertrempe de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Vitesse de rampe : 5 K/min ; temps du palier à 778 K : 1 h.

Ainsi, d'après nos investigations, les différentes températures critiques numérotées sur la Figure VI-17 correspondent donc aux réactions et transitions suivantes :

- (1) 525 K : T_C de la phase amorphe de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$
- (2) 665 K : T_C de la phase cristalline de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$
- (3) ~ 790 K : Formation de $\alpha\text{-Fe}$ à partir de la phase amorphe
- (4) ~ 880 K : Décomposition du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ en $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ notamment

- (5) 1040 K : T_C de α -Fe
 (6) 585 K : T_C de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

On le voit, le α -Fe se forme dès une température inférieure à celle de la recristallisation de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ déterminée par la DSC. La Figure VI-18 montre une mesure thermomagnétique où le traitement thermique est composé d'une rampe croissante à 5 K/min jusqu'à 778 K, d'un palier d'une heure et d'une rampe décroissante. L'échantillon utilisé pour cette mesure était issu d'un ruban plus fin que pour celui de la Figure VI-17. C'est pourquoi, la proportion initiale d'amorphe et de cristal est différente. En restant une heure à 778 K on observe une augmentation de l'aimantation en fonction du temps. La diffraction X confirme qu'il y a formation de α -Fe. Les différences d'amplitude de saut d'aimantation aux deux T_C entre la rampe croissante et la rampe décroissante nous informent que la quantité de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ cristallisée n'a pas changé alors que la quantité de phase amorphe a clairement diminué. Il semble donc impossible de se prémunir de la présence de α -Fe dans le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ puisque cette impureté réussit à précipiter dans la phase amorphe à une température inférieure à la température de cristallisation de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

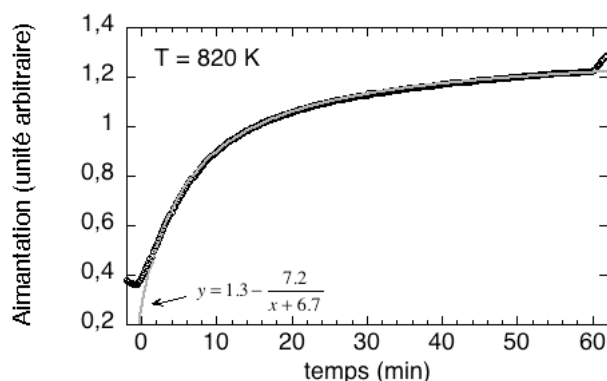


Figure VI-19 : Évolution du signal magnétique lors d'un palier d'une heure à 820 K d'une mesure thermomagnétique sur un échantillon brut d'hypertrempe de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

Pour appréhender les cinétiques de réaction, la Figure VI-19 représente l'évolution de l'aimantation en fonction du temps lors d'un palier de température à 820 K (les rampes croissante et décroissante furent de 20 K/min). Cette évolution est donc proportionnelle à la quantité de α -Fe dans l'échantillon. Grâce au reste de la mesure (en dehors du palier), on observe également qu'un tel traitement thermique a entraîné une petite augmentation de la proportion de la phase cristallisée de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, quant à la phase amorphe, elle n'a pas totalement disparu. On y voit donc une saturation de la création de α -Fe. La diffusion des atomes à très longue distance ne se fait donc bien qu'à partir d'environ 870 K, c'est-à-dire la température du pic de DSC. Néanmoins, il n'a pas été possible d'estimer la taille des

crystallites de $\alpha\text{-Fe}$ ni leur évolution. En effet, le seul pic visible (110) se situe dans les pieds de deux pics consécutifs de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

III.1.c) Bilan

Le recuit doit donc être réalisé à une température suffisante pour que la phase métastable se forme mais pas trop importante pour ne pas voir se former $\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ou $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Quant au $\alpha\text{-Fe}$, il apparaît non seulement comme produit de décomposition du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ mais également dans l'amorphe à une température assez faible. La température de recuit doit donc être atteinte le plus rapidement possible et le temps de recuit ne doit pas être trop long pour minimiser sa formation. Un recuit de 10 min à 900 K permet ainsi d'obtenir une phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ apparaissant pure par diffraction des rayons X, puisque ni bosse large de phase amorphe ni pic d'impureté n'y sont visibles.

Il est à noter qu'entre les pics de diffraction de la phase cristalline de l'échantillon brut et de ceux de l'échantillon recuit, la largeur à mi-hauteur n'évolue pas. Cela signifie que les cristallites de l'échantillon brut d'hypertrempe ont déjà une étendue conséquente.

Pour confirmer ces conclusions quant aux températures de réaction, des mesures de thermodiffraction ont été réalisées *in situ* afin de suivre en temps réel la cristallisation (Figure VI-20 et Figure VI-21). Le détail du traitement thermique suivi est indiqué dans la Figure VI-20. Ces résultats sont cohérents avec ceux des autres techniques expérimentales mises en œuvre précédemment. Les deux pics du fer apparaissent dès environ 773 K et le pic principal devient rapidement un pic très intense. On peut également apprécier la présence de la bosse de

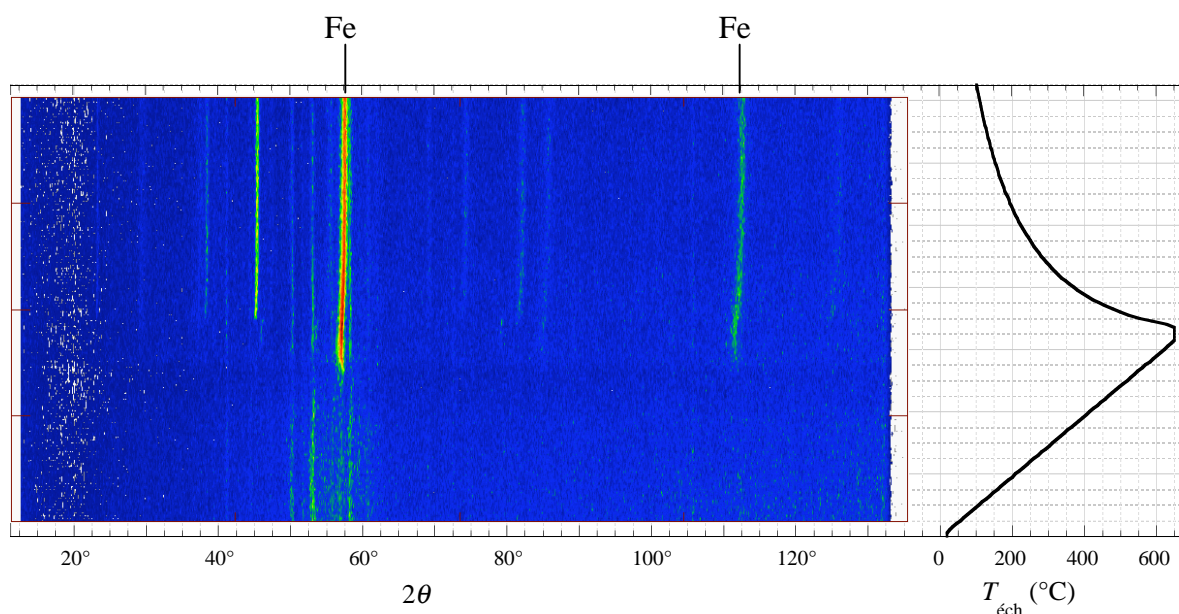


Figure VI-20 : Thermodiffraction X en réflexion d'un échantillon de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ sous forme de ruban. Le programme thermique utilisé est indiqué dans la partie droite de la figure.

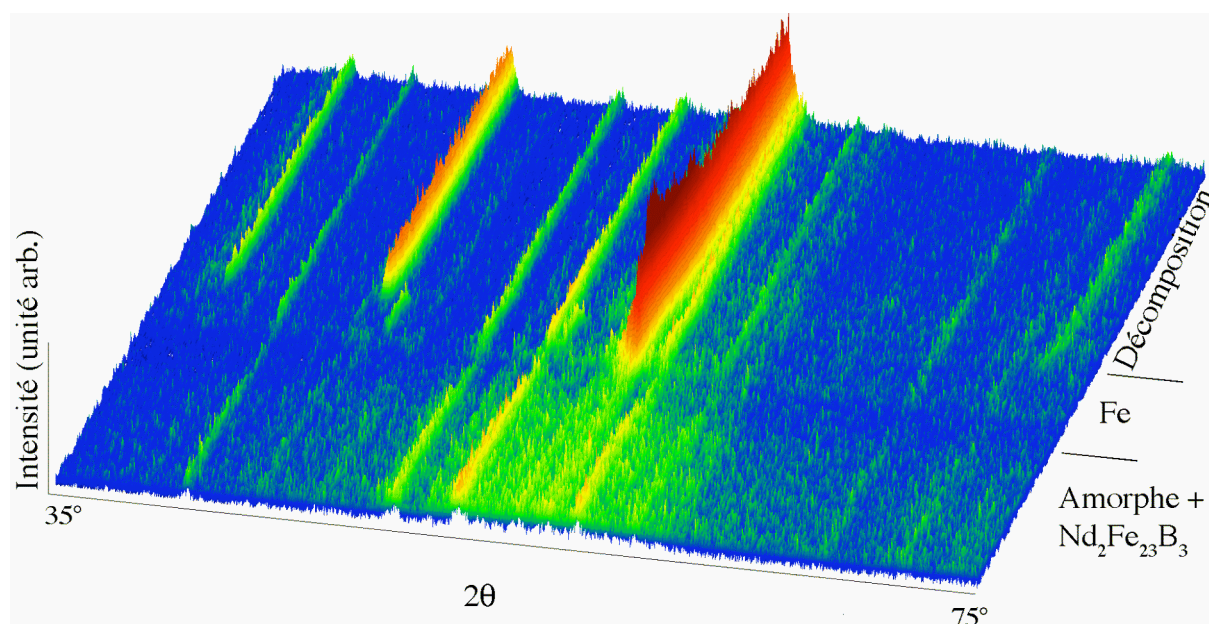


Figure VI-21 : Thermodiffraction des rayons X d'un échantillon de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

l'amorphe à basse température, le renforcement des pics de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ puis l'apparition des pics du α -Fe et enfin l'apparition des pics correspondant aux autres produits de décomposition.

III.2. Structure cristalline

III.2.a) Description

L'indexation dans le groupe d'espace $I\bar{4}3d$ (n° 220) est réalisée pour le paramètre $a = 14.165(2) \text{ \AA}$ en accord avec la référence [1] (14.19 \AA). La multiplicité de la formule unité est de 8, la maille élémentaire cubique centrée contient donc 224 atomes dans un volume de $2\ 842(2) \text{ \AA}^3$. On atteint donc $1\ 421(1) \text{ \AA}^3$ pour une maille primitive. La structure contient deux sites diagonaux $16c$ (x, x, x), deux sites $24d$ ($x, 0, \frac{1}{4}$) et trois sites en position générale

Site	Wyck.	Sym.	coord.	x	y	z
Nd	$16c$	3	x, x, x	0.056	0.056	0.056
Fe1	$16c$	3	x, x, x	0.185	0.185	0.185
Fe2	$24d$	2	$x, 0, \frac{1}{4}$	0.171	0	0.25
Fe3	$48e$	1	x, y, z	0.563	0.515	0.341
Fe4	$48e$	1	x, y, z	0.625	0.681	0.375
Fe5	$48e$	1	x, y, z	0.727	0.534	0.397
B	$24d$	2	$x, 0, \frac{1}{4}$	0.812	0	0.25

Tableau VI-7 : Différents sites cristallographiques du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ ainsi que leur symétrie ponctuelle et leurs coordonnées dans la maille cubique du groupe d'espace $I\bar{4}3d$.

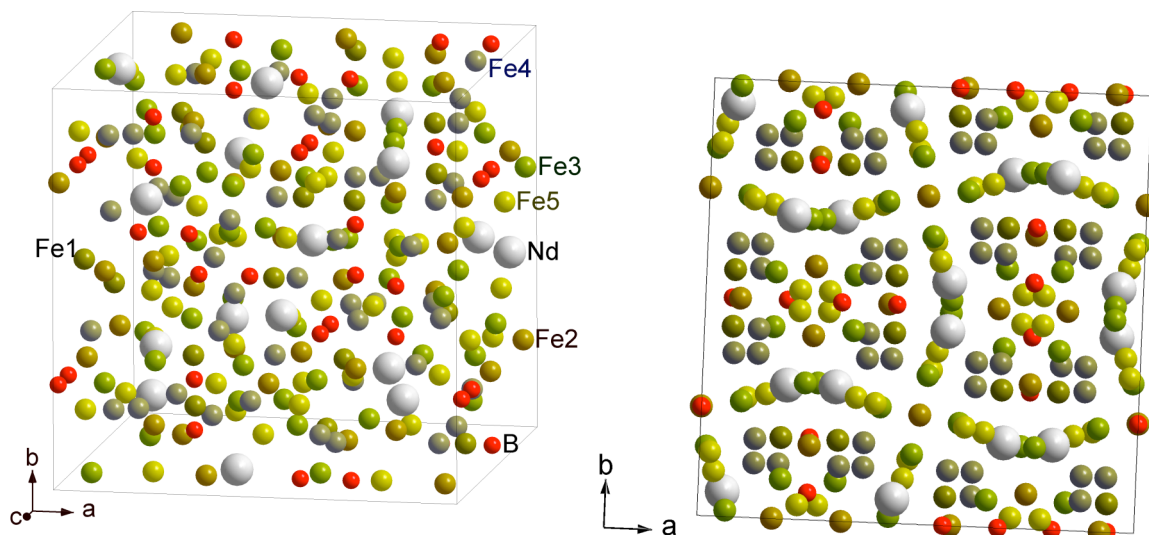


Figure VI-22 : Maille élémentaire cubique de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ selon deux directions différentes.

48e. Les positions atomiques sont présentées dans le Tableau VI-7. Les coordonnées sont issues de la référence [1]. La Figure VI-22 montre la maille élémentaire de la structure cristalline.

III.2.b) Caractère métastable de la structure

Comme $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$, le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ possède une maille de haute symétrie, cubique, très grande en volume, contenant beaucoup d'atomes, dont les sites occupés sont de basse symétrie ponctuelle et de haute multiplicité. Aucun excès en élément de terres rares n'est nécessaire à la formation de la phase mais la cinétique de diffusion atomique semble néanmoins aussi rapide que dans le cas de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$. En effet là encore le temps de recuit nécessaire à la disparition de la phase amorphe est très court. La décomposition de la phase cristalline semble apparaître quant à elle dès la température de formation, seule la cinétique plus faible de décomposition par rapport à celle de la formation permet l'existence transitoire de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Par ailleurs, nous avons montré que $\alpha\text{-Fe}$, le principal produit de décomposition, commence à se former dans la partie amorphe à une température inférieure à la cristallisation de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Cette formation sature cependant illustrant le blocage cinétique devant avoir lieu.

III.2.c) Environnements atomiques

i) Influence de l'environnement des atomes de fer sur leur moment magnétique.

Cette étude des environnements atomiques va notamment nous permettre de prévoir les moments magnétiques portés par les différents sites de fer et ainsi de définir les stratégies

d'affinement des diagrammes de diffraction neutronique présentés au paragraphe III.4 du présent chapitre. Nous présenterons cependant également les environnements atomiques des autres sites cristallographiques.

D'autres auteurs ont également proposé une telle description de cette phase [42]. Ceux-ci présentent une analyse fondée sur les distances interatomiques et sur les caractéristiques des différents polyèdres de coordination. Leur définition d'un tel polyèdre est cependant différente de la nôtre puisqu'ils considèrent le premier plus grand écart dans la liste croissante des distances interatomiques comme la limite jusqu'à laquelle les atomes font partie du polyèdre de coordination. Cette méthode conduit notamment à ne pas prendre en compte les différences de rayons atomiques.

La Figure VI-23 donne une représentation des polyèdres de coordination et de Voronoï. Le Tableau VI-8 rassemble certaines de leurs propriétés.

Sites	Polyèdre de coordination	$d_{\text{Fe-B}}$ (Å)	Polyèdre de Voronoï	V (Å ³)	S_B (Å ²)	Ω_B (sr)
Nd	Fe (20), B (3)		(0,3,6,14)	32.19		
Fe1	Nd (2), Fe (12)	-	(0,0,12,2)	12.68	-	-
Fe2	Nd (2), Fe (10)	-	(0,0,12)	11.86	-	-
Fe3	Nd (1), Fe (11)	-	(0,0,12)	11.23	-	-
Fe4	Nd (2), Fe (10), B (2)	2.210	(0,0,12,2)	12.34	4.059	1.877
Fe5	Nd (2), Fe (10), B (1)	2.021	(0,1,10,2)	12.09	2.965	1.376
B	Nd (2), Fe (6), B (2)		(0,3,6)	5.30		

Tableau VI-8 : Quelques propriétés des environnements des sites de la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$: nombre et nature des éléments premiers voisins, la distance Fe-B ($d_{\text{Fe-B}}$), le type de polyèdre de Voronoï, son volume (V), la surface (S_B) des faces de ce polyèdre correspondant à des voisins bore et l'angle solide (Ω_B) correspondant à des voisins bore.

Comme cela a été discuté dans les références [16, 19], le moment magnétique des sites de fer métallique est gouverné principalement par le nombre de bore premiers voisins et leur distance, par la présence d'une ligne de ligands majeurs, par le volume de la zone de Voronoï et, dans une moindre mesure, par le nombre d'éléments de terres rares premiers voisins. À partir de ces caractéristiques et par comparaison à des environnements similaires nous émettrons un modèle de distribution des moments magnétiques.

Fe1 et Fe4 sont deux sites à gros volume de Voronoï, placés sur une ligne de ligand majeur passant par deux néodymes diamétralement opposés. Ces sites pourraient donc avoir un fort moment. Ils ont des environnements similaires à celui d'un des deux sites 8j occupés

par du fer dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, site nommé $8j_2$ par Herbst et coll. [16, 19, 43, 44]. Or ce site porte effectivement un fort moment de $3 \mu_B$. Dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, le site Fe4 présente cependant deux atomes de bore en premiers voisins — substitués à deux atomes de fer par rapport au site $8j_2$ du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ceci déforme les polyèdres — de coordination et de Voronoï — en leur faisant

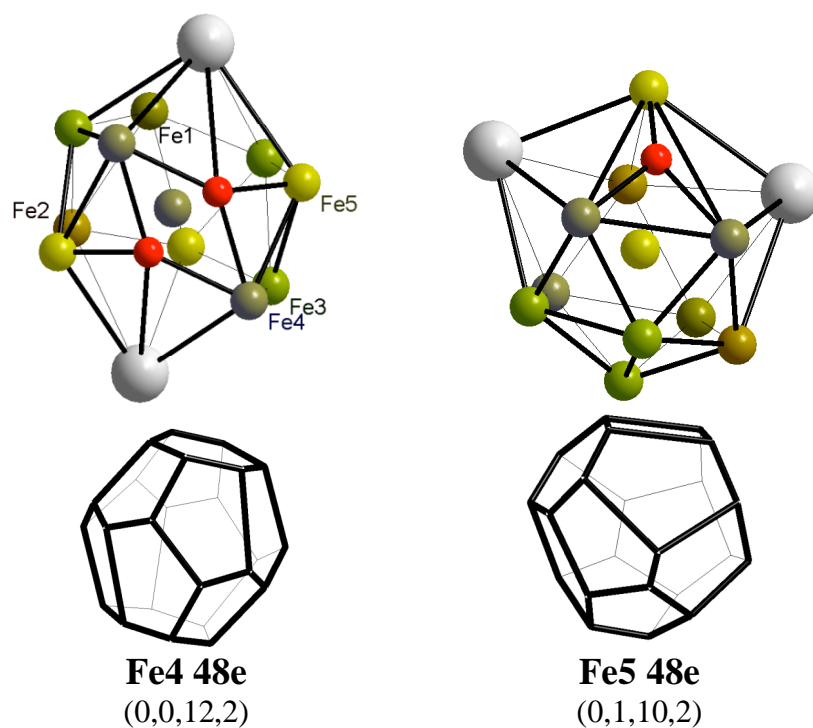
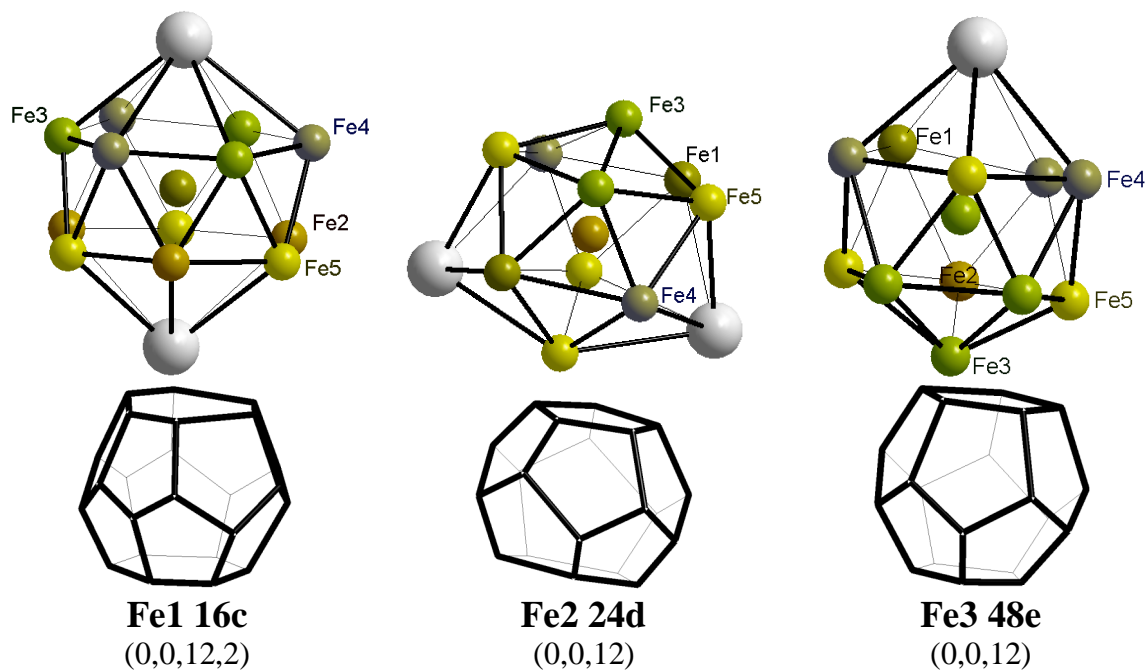


Figure VI-23 : Polyèdres de coordination et de Voronoï des différents sites de fer de la structure de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Le nom des sites et la notation de Frank et Kasper associée sont également indiqués.

perdre l'axe 3. Par contre, la distance Fe-B est ici suffisamment grande pour suspecter que l'hybridation entre Fe4 et B n'est pas très importante et ne fait pas diminuer outre mesure le moment magnétique du site de fer en question.

Les sites Fe2 et Fe3 ont des zones de Voronoï de même type (0,0,12) et de volume semblable. Aucun n'a de bore premier voisin. Par contre, le nombre de néodyme dans l'environnement diffère. Le site Fe2 est quasi identique au site du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nommé $16k_2$ par Herbst et coll. : le volume de sa zone de Voronoï est 11.55 \AA^3 . On peut donc s'attendre à un moment de l'ordre de $2.3 \mu_B$.

Les sites Fe5, enfin, ont un atome de bore très proche ce qui doit fortement altérer le moment magnétique. On peut noter que le site $16k_1$ de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a une coordination et une zone de Voronoï comparables à ceci près que son bore premier voisin est à 2.09 \AA contre 2.02 \AA pour le Fe5 de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. La somme des rayons métalliques des atomes de fer et de bore est 2.19 \AA , ces quelques centièmes d'ångström d'écart sont significatifs et le site Fe5 devrait donc porter un moment magnétique significativement plus faible que celui de $2.4 \mu_B$ porté par le site $16k_1$ du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Nous proposons donc que les moments magnétiques se répartissent comme suit :

$$\text{Fe1}(16c) \approx \text{Fe4}(48e) > \text{Fe2}(24d) \approx \text{Fe3}(48e) > \text{Fe5}(48e)$$

Ce modèle sera utilisé pour affiner les diagrammes de diffraction des neutrons. Il est à noter que ce modèle contredit les résultats d'affinements de Gou et coll. [6]. Leurs résultats sont, au regard des arguments ci-dessus, peu crédibles. Ils trouvent par ailleurs un moment du néodyme étonnamment faible alors que le moment des éléments de terres rares évolue peu d'un composé à un autre. Rajoutons que ces auteurs ne précisent pas les incertitudes tout en donnant des valeurs à 4 décimales — soient à $10^{-4} \mu_B$ près ! — et discutent peu de la pureté de leur échantillon. Signalons que les auteurs de l'étude cristallographique citée au début de ce paragraphe, et développée dans la référence [42], tentent justement de confronter leurs hypothèses à ces affinements de Gou et coll., or ils n'obtiennent aucune concordance notable.

ii) Environnements du néodyme et du bore

Le néodyme présente ici la particularité d'avoir un grand nombre de voisins (23) sans pour autant que sa zone de Voronoï ne soit particulièrement importante (Figure VI-24 et Tableau VI-8). En effet, dans les structures riches en fer R_2Fe_{17} , $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ et $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, les sites d'élément de terres rares ont 20 voisins. Or les volumes des zones de Voronoï associées

vont de 31.32 à 32.24 Å³ [19]. Le polyèdre de coordination de l'unique site de néodyme est caractérisé par la présence de tous les autres sites cristallographiques occupés. On peut donc décrire la structure en termes d'empilement de cet unique motif structural constitué d'un atome de néodyme et de ses premiers voisins. La formule de ce polyèdre de coordination est

$$\text{Nd} \{ \text{Fe}1(2), \text{Fe}2(3), \text{Fe}3(3), \text{Fe}4(6), \text{Fe}5(6), \text{B}(3) \}.$$

Parmi ces sites, seul le site Fe3 n'a qu'un voisin néodyme, tous les autres sont communs à deux environnements Nd.

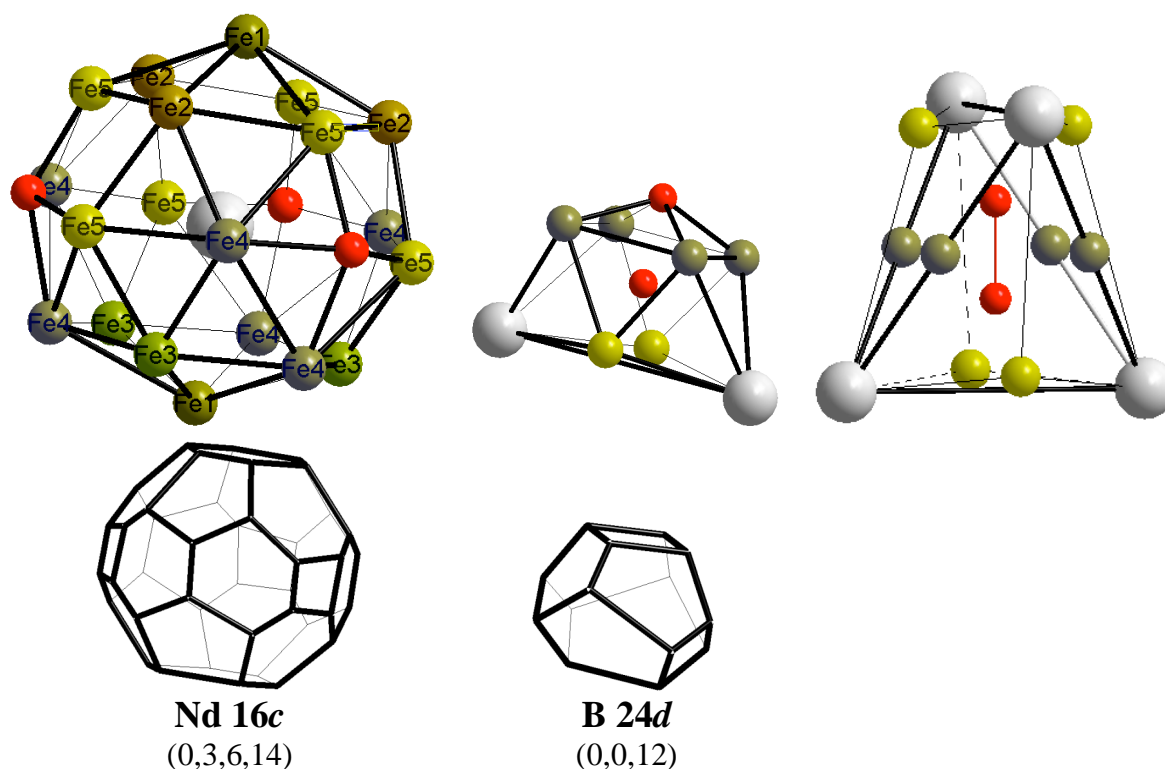


Figure VI-24 : Polyèdres de coordination et de Voronoï du néodyme et du bore ainsi que l'environnement d'un haltère de bore dans la structure de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

Le bore se situe à l'intérieur d'un prisme droit à base triangulaire d'atomes de fer (Figure VI-24). Ce type d'environnement est courant pour un métalloïde en liaison avec des éléments de transitions [19, 45, 46]. C'est par exemple le cas dans le Fe_3C , le Fe_5C_2 , le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ — ainsi que leurs composés isostructuraux — et les $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ — avec $n \neq 0$. Dans ces trois dernières structures, les prismes vont par paires ayant une arête faciale — c'est à dire n'appartenant pas aux bases triangulaires — en commun. Dans le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ les prismes vont par paires également mais c'est la face latérale carrée — formée par les quatre Fe4 — qui est commune et les deux axes des prismes ne sont pas parallèles mais perpendiculaires. Il en

résulte que les atomes de bore sont en contact deux par deux. Comme pour les structures $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$, des atomes R sont également présents dans l'entourage du bore au travers des faces latérales du prisme. Comme l'une de ces faces est ici commune avec le prisme voisin, seuls deux atomes R sont premiers voisins du bore alors que dans les deux structures citées, on en compte trois. Si on raisonne en termes de paire de bore, ou d'haltère de bore, celle-ci se trouve à l'intérieur d'un tétraèdre d'atome de néodyme avec des atomes de fer au centre de certaines arêtes et à l'extérieur des faces (voir la Figure VI-24). La prise en compte par paire des atomes de bore est ici justifiée par la relativement faible distance B-B par rapport au diamètre métallique de l'atome — 1.785 et 1.840 Å respectivement. Nous n'avons donc pas d'amas de bore comme dans la phase $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ mais la proportion de bore est plus faible — 10.7 contre 17.7 % at. — et ils se rassemblent tout de même par deux.

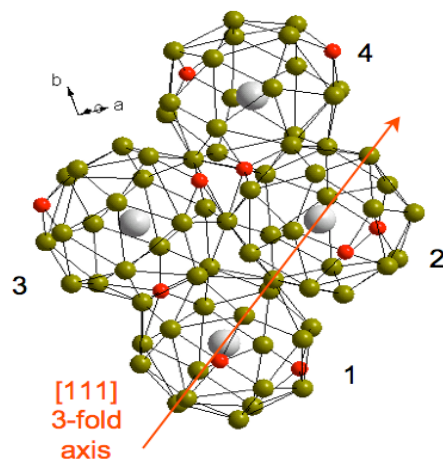


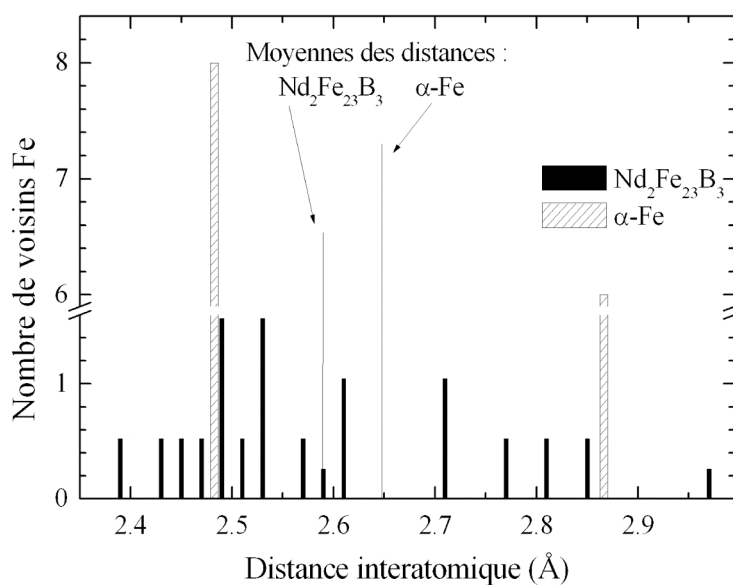
Figure VI-25 : Détail de la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$: quatre atomes de néodyme et leur environnement.

iii) Distances interatomiques Fe-Fe et température de Curie

La majorité des distances Fe-Fe sont "assez courtes" (Figure VI-26 et Tableau VI-9). La Figure VI-26 présente la répartition des distances interatomiques Fe-Fe : l'ordonnée correspond au nombre de voisins Fe qu'a en moyenne un atome de fer quelconque dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Le nombre moyen de liaisons Fe-Fe par atome de fer vaut ≈ 10.44 . 72.5 % des distances entre atomes de fer premiers voisins sont inférieures à 2.64 Å, valeur qui correspond pour le fer à une distance entre couches magnétiques 3d de 1.2 Å. L'intensité des interactions d'échange est donc globalement faible si l'on se réfère à la courbe de Néel-Slater (Figure II-2). Les distances Fe2-Fe3, qui sont les plus courtes, pourraient même être (certes faiblement) antiferromagnétiques.

Site	Mult.	liaison avec un Fe		
		n	type	dist. (Å)
Fe1	16	3	Fe3	2.519
		3	Fe5	2.734
		3	Fe2	2.784
		3	Fe4	2.823
Fe2	24	2	Fe3	2.398
		2	Fe5	2.449
		2	Fe4	2.508
		2	Fe5	2.580
		2	Fe1	2.784
Fe3	48	1	Fe2	2.398
		1	Fe5	2.469
		1	Fe4	2.481
		1	Fe5	2.498
		1	Fe4	2.516
		1	Fe1	2.519
		2	Fe3	2.549
		1	Fe4	2.556
		1	Fe3	2.613
		1	Fe5	2.636

Site	Mult.	liaison avec un Fe		
		n	type	dist. (Å)
Fe4	48	1	Fe3	2.481
		1	Fe2	2.508
		1	Fe3	2.516
		1	Fe5	2.553
		1	Fe3	2.556
		1	Fe5	2.620
		1	Fe5	2.719
		1	Fe1	2.823
Fe5	48	2	Fe4	2.860
		1	Fe2	2.449
		1	Fe3	2.469
		1	Fe3	2.498
		1	Fe4	2.553
		1	Fe2	2.580
		1	Fe4	2.620
		1	Fe3	2.636
		1	Fe4	2.719
		1	Fe1	2.734
1	Fe5	2.990		

 Tableau VI-9 : Distances entre les atomes de fer premiers voisins. L'incertitude est inférieure à $1 \cdot 10^{-3}$ Å.

 Figure VI-26 : Répartition des distances interatomiques Fe-Fe dans le $\alpha\text{-Fe}$ et le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Les distances moyennes sont également indiquées.

La faiblesse de la température de Curie de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ par rapport à celle de $\alpha\text{-Fe}$ est donc expliquée non seulement par la présence d'interactions Nd-Fe et Nd-Nd — normalement plus faibles que les interactions Fe-Fe — et par des hybridations Fe-B mais également par le fait que certaines interactions Fe-Fe soient elles-mêmes assez faibles. Signalons que l'existence de très courtes distances Fe-Fe pouvant générer des interactions d'échange localement faibles ou négatives est aussi une caractéristique des composés binaires R-Fe riches en fer (comme R_2Fe_{17} par exemple).

III.3. Mesures magnétiques

La Figure VI-27 montre des mesures d'aimantation à diverses températures de 4 à 300 K sur les échantillons bruts et recuits. À 4 K, le recuit fait légèrement augmenter l'aimantation spontanée. L'échantillon brut d'hypertrempe, mélange d'une phase amorphe et d'une phase cristalline, et l'échantillon recuit, phase cristalline avec une très faible impureté de $\alpha\text{-Fe}$, présentent respectivement une M_s de 51.5 (5) et de 53.9 (5) $\mu_B/\text{f.u.}$ Les échanges R-T, lorsque R est une terre rare légère, sont généralement de type ferromagnétique. Les deux sous-réseaux s'additionnent donc. En émettant l'hypothèse que le néodyme porte un moment de l'ordre de $2.7 \mu_B$, valeur typique observée dans de nombreux composés intermétalliques Nd-Fe ou Nd-Fe-B [19, 47], on obtient le moment moyen du fer $\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle = 2.11(2) \mu_B$. La Figure VI-28 présente l'évolution de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

Des mesures de susceptibilité alternative de 4 à 300 K n'ont révélé aucune transition magnétique tant pour la phase cristalline que pour la phase amorphe.

Nous avons montré au paragraphe III.1.b) que la cristallisation fait par ailleurs augmenter de manière significative la température de Curie de 525 (5) à 665 (5) K soit 27 (1) % d'augmentation. Si cette augmentation n'était le fruit que de l'évolution de l'intensité des interactions d'échange Fe-Fe via l'évolution de leurs distances interatomiques, d'après le

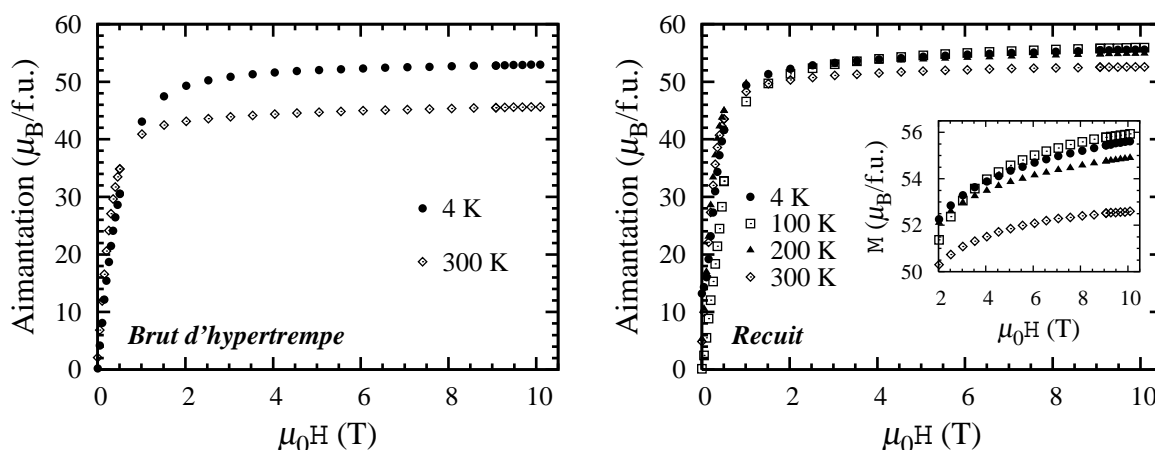


Figure VI-27 : Mesures isothermes d'aimantation sur échantillon amorphe et recuit de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

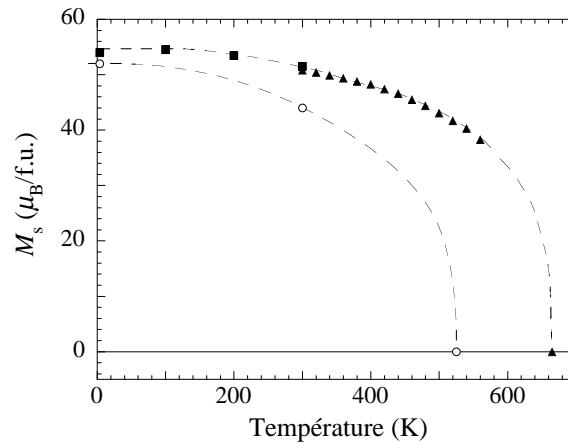


Figure VI-28 : Aimantation spontanée du composé de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Les symboles ouverts correspondent à l'échantillon brut et les symboles pleins à la phase cristalline (deux appareils différents ont été utilisés en dessous et au-dessus de 300 K). Les traits discontinus sont arbitraires.

paragraphe II.2.c) , cela signifierait que la cristallisation s'accompagne d'une augmentation des distances Fe-Fe. Cependant, nous nous garderons de ne pas prendre en compte une évolution possible des hybridations Fe-B et de négliger l'influence de celles-ci sur la température de Curie.

Divers auteurs ont étudié l'évolution de l'aimantation en fonction de l'état amorphe ou cristallisé d'alliage intermétallique de type R-M ou M-X (où X est un métalloïde ou un semi-métal) [23-27]. De manière générale, les cas $M = \text{Co}$ se comprennent assez bien en termes de transferts électroniques entre orbitales d'atomes voisins. Dans le cas R-Co, une partie des électrons $5d$ de la terre rare (ou $4d$ de l'yttrium car il n'est pas nécessaire que la terre rare soit magnétique pour que cela s'applique) est généralement délocalisée sur la bande $3d$ du Co. Dans le cas Co-B, l'hybridation $3d(\text{Co})-2p(\text{B})$ conduit une partie des électrons $2p$ du B à être délocalisée sur l'orbitale $3d$ du Co. Le Co étant un ferromagnétique fort, rajouter des électrons sur la bande $3d$ diminue forcément le moment magnétique, alors qu'en retirer, tant que la sous-bande majoritaire reste pleine, l'augmente forcément. Ce processus dépendant fortement de l'environnement atomique, la transition amorphe – cristal a souvent un impact sur l'ampleur du transfert électronique. Dans la phase amorphe, les hybridations sont généralement plus faibles que dans l'état cristallisé. C'est pourquoi les alliages binaires R-Co ont généralement une aimantation plus forte dans l'état amorphe que dans l'état cristallisé alors que les binaires Co-B ont un comportement inverse.

Le cas du fer est plus compliqué car il s'agit généralement d'un ferromagnétique faible. L'évolution de son moment en fonction du nombre d'électrons sur sa bande $3d$ dépend donc de la forme de ses sous-bandes *up* et *down*. En théorie, les hybridations R-Fe et Fe-X peuvent donc toutes entraîner tant une augmentation qu'une diminution du moment. Dans la pratique

cependant, dans beaucoup d'exemples d'alliages R-Fe, le même comportement que pour les R-Co a été mesuré [23-27]. Les alliages binaires Fe-X, quant à eux, peuvent effectivement avoir l'un ou l'autre des comportements [23, 26]. Cette hybridation Fe-X agit quant à elle plus sur la T_C que sur l'amplitude des moments. Par ailleurs son effet dépend non seulement de la quantité de métalloïde p dans l'environnement du fer mais également des angles Fe-X-Fe. Dans le cas du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, les deux types d'hybridation électronique (Nd-Fe et Fe-B) peuvent avoir lieu. Le fait que cela soit principalement la T_C qui varie laisse suspecter que les effets des hybridations Fe-B prédominent. Il est quoi qu'il en soit remarquable que le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé suffise à entraîner une augmentation de la T_C de quasiment $\frac{1}{3}$ pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

III.4. Diffraction des neutrons

Des tests de diffraction neutronique ont été réalisés sur des échantillons recuits qui n'ont pas été enrichis au ^{11}B . L'absorption des neutrons par le mélange isotopique naturel du B étant considérable, les échantillons ont été conservés sous forme de ruban pour limiter celle-ci. Ceci étant, sur nos mesures, l'intensité diffractée est faible entraînant une forte dispersion du bruit de fond.

Des affinements de Le Bail ont permis de déterminer l'évolution thermique du paramètre de maille (Figure VI-29). À 2 K, malgré la modeste qualité des données, nous avons pu tester le modèle de répartition des moments magnétiques énoncé au paragraphe III.2.c) . L'affinement obtenu est présenté en Figure VI-30 et les paramètres issus de celui-ci dans le Tableau VI-10. L'affinement de Rietveld donne un résultat satisfaisant. Signalons que

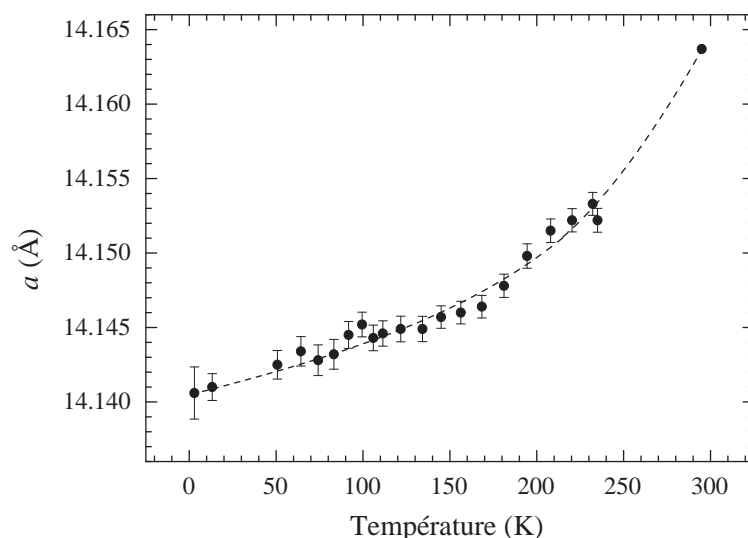


Figure VI-29 : Évolution en température du paramètre de maille de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ déterminée par diffraction des neutrons. Le trait discontinu est un guide visuel.

le pic non affiné correspond à la diffraction par la queue du cryostat. Par ailleurs, il a été impossible de libérer les contraintes sur les moments magnétiques sans que des corrélations importantes n'apparaissent justement entre les moments contraints par notre modèle. Les incertitudes obtenues sont très grandes mais l'argument précédent et le fait que des tendances soient tout de même visibles confortent le modèle magnétique discuté au paragraphe III.2.c). Les facteurs de confiance R_p et R_{wp} sont relativement élevés en raison de la grande dispersion des données.

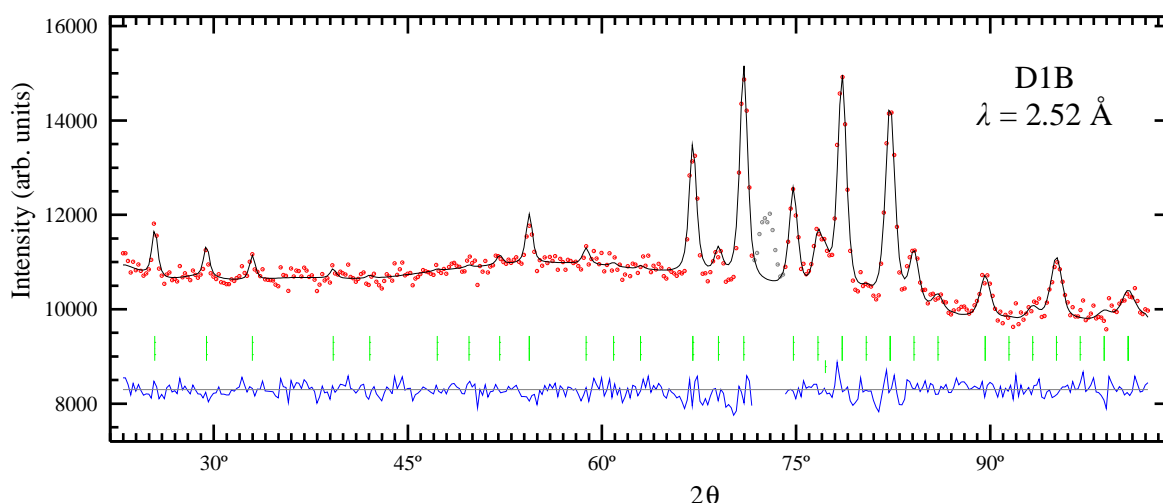


Figure VI-30 : Diagramme de diffraction neutronique à 2 K pour le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Les deux premières séries de traits verticaux représentent respectivement les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique, le trait vertical placé sur une troisième ligne représente la position du pic du $\alpha\text{-Fe}$ (à $2\theta = 77^\circ$). La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas du diagramme. Un pic du cryostat à $2\theta = 73^\circ$ n'a pas été pris en compte dans l'affinement (partie grisée).

a (Å)	14.141 (2)
μ_{Nd} (μ_{B})	2.7
μ_{Fe1} (μ_{B})	2.04 (80)
μ_{Fe4} (μ_{B})	
μ_{Fe2} (μ_{B})	2.14 (40)
μ_{Fe3} (μ_{B})	
μ_{Fe5} (μ_{B})	1.10 (65)
R_p (%)	30.8
R_{wp} (%)	19.8
R_{exp} (%)	13.4
R_{Bragg} (%)	9.54
R_{mag} (%)	15.9
χ^2	2.19

Tableau VI-10 : Paramètres cristallographiques et magnétiques ainsi que facteurs de confiance obtenus à 2 K par affinement de diffraction neutronique de l'échantillon de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

Notre affinement, aux incertitudes près, ne permet pas de différencier le moment porté par les sites Fe1 et Fe4 de celui porté par les sites Fe2 et Fe3. Le site Fe5 est quant à lui nettement moins magnétique. On obtient $\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle = 1.8(4) \mu_{\text{B}}$ alors qu'à partir de l'aimantation spontanée on s'attendrait à avoir $2.1 \mu_{\text{B}}$. L'ajustement montre un bon accord entre le modèle issu de la réflexion sur les environnements atomiques et le diffractogramme expérimental.

Ces résultats, malgré la forte absorption de l'échantillon, sont donc au moins en partie concluants. D'autres mesures de diffractions neutroniques pourront donc être menées à l'avenir sur ces échantillons. Des synthèses à partir de ^{11}B peuvent également être envisagées même si les quantités d'échantillon nécessaires à l'hypertrempe rendent celle-ci très coûteuses.

Conclusion

Nous avons synthétisé des alliages amorphes ou partiellement amorphes par hypertrempe à la roue dans le but d'obtenir les phases métastables $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$. Il s'agit de phases intermédiaires cristallisant rapidement sans nécessiter beaucoup de diffusion atomique. C'est pourquoi les phases métastables de ce type présentent typiquement des mailles cubiques très grandes et sont de haute symétrie. Si l'alliage donne lieu à un blocage cinétique suffisant, ces phases peuvent donc être figées avant qu'intervienne la ségrégation en phases stables.

Nous nous sommes attachés à déterminer avec précision les conditions de recuit dans le but d'obtenir les phases cristallisées les plus pures possibles. Pour cela nous avons combiné diverses approches expérimentales *in situ* (DSC, analyse thermomagnétique, thermodiffraction X) et *ex situ* ce qui a permis l'optimisation des conditions de synthèse. Ces phases ternaires ont diverses particularités intéressantes du point de vue fondamental. Il s'agit notamment de phases R-M-X très riches en métal de transition. Ensuite elles présentent un grand nombre d'environnements atomiques différents pour les sites de fer. Or certains sont spécifiques voire inédits parmi les autres composés au fer. Par ailleurs un large éventail de distances interatomiques entre fer est observé dont certaines sont très courtes. Ce qui peut donner lieu à des compétitions entre interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Nous avons déterminé les propriétés magnétiques de ces phases tant dans l'état amorphe que dans l'état cristallin. Alors que $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ présente principalement une évolution de sa température de Curie à l'issue de la cristallisation, le $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ quant à lui présente une évolution de l'aimantation spontanée tout en conservant une T_C inchangée. Des hypothèses quant à l'amplitude des moments portés par chaque atome de fer ont également été présentées à la lumière de l'analyse de leur environnement atomique. Dans le cas du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, ces hypothèses ont pu être confrontées à des affinements de diffraction neutronique.

La structure n'a été déterminée qu'à l'état cristallisé. Des études à sonde locale de type EXAFS ou PDF pourraient être envisagées pour déterminer les environnements des atomes de fer dans l'état amorphe. Par comparaison avec l'état cristallin il serait alors possible de commenter les évolutions des propriétés magnétiques.

Références

- [1] D. B. De Mooij et K. H. J. Buschow, A novel ternary Nd-Fe-B Compound, *Philips J. Res.* **41** (1986) p. 400-9.
- [2] D. B. De Mooij, J. L. C. Daams et K. H. J. Buschow, A metastable compound in the Y-Fe-B system, *Philips J. Res.* **42** (1987) p. 339-49.
- [3] K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij, J. L. C. Daams et H. M. Van Noort, Phase Relationship, magnetic and crystallographic properties of Nd-Fe-B alloys, *J. Less-Common Met.* **115** (1986) p. 357-66.
- [4] K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij, J. L. C. Daams et H. M. Van Noort, Properties of metastable ternary compounds and amorphous alloys in the Nd-Fe-B system, *J. Less-Common Met.* **125** (1986) p. 135-46.
- [5] B.-g. Shen, L.-y. Yang, L. Cao, H.-y. Yang, J.-g. Zhao et F.-m. Yang, Magnetic properties of metastable $R_2Fe_{23}B_3$ compounds with $R = Ce, Pr$ and Nd , *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**(2) (1992) p. 1281-2.
- [6] C. Gou, Z. X. Cheng, D. F. Chen, S. W. Niu, Q. W. Yan, P. L. Zhang, B. G. Shen et L. Y. Yang, A powder neutron diffraction study of magnetic structure of metastable $Nd_2Fe_{23}B_3$ compound, *J. Magn. Magn. Mater.* **128**(1-2) (1993) p. 26-8.
- [7] B.-g. Shen, B. Zhang, F.-w. Wang, J.-x. Zhang, B. Liang, W.-s. Zhan, H.-q. Guo et J.-g. Zhao, Metastable $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{23}B_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) compounds with the 2:23:3-type structure, *J. Appl. Phys.* **76**(10) (1994) p. 6763-5.
- [8] U. Köster, Surface crystallization of metallic glasses, *Mater. Sci. Eng.* **97** (1988) p. 233-9.
- [9] H. E. Fischer, S. Brauer, A. Zaluska, M. Sutton, J. O. Strom-Olsen et G. B. Stephenson, Rapid crystallization of amorphous Co-Zr and Fe-B close to eutectic compositions, *Mater. Sci. Eng. A* **179-180**(Part 1) (1994) p. 396-400.
- [10] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, in proceeding of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelone, Espagne, édité par R. Delhez et E. J. Mittenmeijer (2000) p. 118-23.
- [11] J. Rodríguez-Carvajal et T. Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction, *Commission For Powder Diffraction, IUCr, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998*.
- [12] S. Brauer, J. O. Stöm-Olsen, M. Sutton, Y. S. Yang, A. Zaluska, G. B. Stephenson et U. Köster, In situ X-ray studies of rapid crystallization of amorphous $NiZr_2$, *Phys. Rev. B* **45**(14) (1992) p. 7704-15.
- [13] K. H. J. Buschow, Short-range order and thermal stability in amorphous alloys, *J. Phys. F* **14**(3) (1984) p. 593-607.
- [14] J. Roger, *Nouveaux Borosiliciures de terre rares : synthèse, diagrammes de phases, études structurales et physiques*, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 (2005).

- [15] L. H. Bennett et R. E. Watson, Symmetry and supersymmetry in crystals, *Phys. Rev. B* **35**(2) (1987) p. 845-7.
- [16] O. Isnard et D. Fruchart, Magnetism in Fe-based intermetallics: relationships between local environments and local magnetic moments, *J. Alloys Comp.* **205**(1-2) (1994) p. 1-15.
- [17] F. C. Frank et J. S. Kasper, Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles, *Acta Crystallogr.* **11**(3) (1958) p. 184-90.
- [18] F. C. Frank et J. S. Kasper, Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures, *Acta Crystallogr.* **12**(7) (1959) p. 483-99.
- [19] O. Isnard, *Rôle des éléments interstitiels sur les alliages pour aimants permanents à base d'éléments de terre rare et de fer*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1993).
- [20] L. Néel, *Œuvres scientifiques, Chap. IV Interactions magnétiques; influence de la distance; conséquences* (Éditions du CNRS, 1978).
- [21] L. Néel, *Annales de Physique* **5** (1936) p. 232.
- [22] P. Hansen, Magnetic amorphous alloys, dans *Handbook of Magnetic Materials* vol. 6, édité par K. H. J. Buschow (Elsevier, 1991).
- [23] K. Moorjani et J. M. D. Coey, *Magnetic Glasses* (Elsevier, 1984).
- [24] J. J. Rhyne, Amorphous magnetic Rare earth alloys, dans *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, édité par K. A. Gschneidner Jr et L. Eyring (North-Holland Publishing Company, 1979), p. 259-94.
- [25] K. H. J. Buschow, M. Brouha, J. W. M. Biesterbos et A. G. Dirks, Crystalline and amorphous rare-earth transition metal alloys, *Physica B+C* **91** (1977) p. 261-70.
- [26] K. H. J. Buschow, On the difference in the magnetic properties of amorphous alloys and intermetallic compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **28**(1-2) (1982) p. 20-8.
- [27] J. Chappert, R. Arrese-Boggiano et J. M. D. Coey, Appearance of magnetism in amorphous Y_{1-x}Fe_x, *J. Magn. Magn. Mater.* **7**(1-4) (1978) p. 175-7.
- [28] M. D. Kuz'min, M. Richter et A. N. Yaresko, Factors determining the shape of the temperature dependence of the spontaneous magnetization of a ferromagnet, *Phys. Rev. B* **73**(10) (2006) n° 100401(R) (4 p).
- [29] M. D. Kuz'min, Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets: Quantitative Analysis, *Phys. Rev. Lett.* **94**(10) (2005) n° 107204 (4 p).
- [30] K. H. J. Buschow, ed., *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 7 (Elsevier, 1993).
- [31] R. Vert, *Propriétés magnétiques et structurales des composés magnétiques anisotropes de la famille RFe_{12-x}M_xZ_y*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1999).
- [32] E. Burzo et F. Givord, Paramagnetic behavior of iron atoms in intermetallic compounds with yttrium, lutetium and gadolinium, *C. R. Acad. Sci. B* **271** (1970) p. 1159-61.
- [33] D. Givord, F. Givord et R. Lemaire, Magnetic properties of iron compounds with yttrium, lutetium and gadolinium, *J. Phys. Colloques* **C-1** (1971) p. 668-9.

- [34] E. Burzo, *Magneți permanenți* vol. I (Edition académique de la République soviétique de Roumanie, 1986).
- [35] E. Burzo, A. Chelkowski et H. R. Kirchmayr, *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements*, dans la série *Landolt-Börnstein, Numerical Data and functional relationships in science and technology*, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. d2 (Springer-Verlag, 1990).
- [36] H. Sun, *Formation and intrinsic magnetic properties of the interstitial compounds $R_2Fe_{17}Z_{3-\delta}$* , Thèse de doctorat, University of Dublin (1992).
- [37] O. Isnard et V. Pop, *à paraître* (2008).
- [38] O. Isnard, V. Pop et K. H. J. Buschow, Magnetic properties of $Th_2Fe_{17}C_x$ compounds ($x = 0, 0.6, 0.9, 1.1$), *J. Appl. Phys.* **101**(10) (2007) n° 103908 (5 p).
- [39] O. Isnard, V. Pop et K. H. J. Buschow, Magnetic properties of $ThFe_{11}C_x$ compounds ($x = 1.5, 1.8$), *J. Magn. Magn. Mater.* **256**(1-3) (2003) p. 133-8.
- [40] P. G. Boswell, On the Calculation of activation energies using a modified Kissinger method, *J. Therm. Anal. Calorim.* **18**(2) (1980) p. 353-8.
- [41] H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* **29**(11) (1957) p. 1702-6.
- [42] V. Bovda et M. Matyushenko, Polyhedral Structure of $Nd_2Fe_{23}B_3$ -Type Ferromagnetic Phases, in proceeding of The 18th. International Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy, France, édité par N. Demsey et P. de Rango (2004) p. 536-41.
- [43] D. Givord, H. S. Li et J. M. Moreau, Magnetic properties and crystal structure of $Nd_2Fe_{14}B$, *Solid State Commun.* **50**(6) (1984) p. 497-9.
- [44] J. F. Herbst, J. J. Croat et W. B. Yelon, Structural and magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B$ (invited), *J. Appl. Phys.* **57**(8) (1985) p. 4086-90.
- [45] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton et W. B. Yelon, Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$, *Phys. Rev. B* **29**(7) (1984) p. 4176-8.
- [46] P. H. Gaskell, *Nature* **289** (1981) p. 474-6.
- [47] C. Chacon, *Synthèse, étude cristallographique et caractérisation magnétique de composés intermétalliques R-M-B à base d'éléments de terre rare (R), de métaux de transition 3d (M) et de bore (B)*, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble (2000).

Conclusion générale

Les résultats présentés dans ce mémoire apportent une contribution expérimentale à l'étude de phases intermétalliques ternaires de type borure de métaux de transition $3d$ et d'éléments de terres rares. Les composés sélectionnés sont des phases dont les structures modèles présentent une large variété d'environnements atomiques pour les éléments de transition. Nous avons cherché à illustrer le lien entre environnement atomique local et propriétés magnétiques et en particulier à comprendre les effets de la présence du bore dans les structures. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes attachés à préciser les conditions de synthèse et à optimiser la pureté des échantillons, pour la plupart polycristallins. Ensuite, après des études structurales approfondies, nous avons déterminé les propriétés intrinsèques de ces phases R-Co-B et R-Fe-B. Nous avons caractérisé des propriétés macroscopiques telles que l'aimantation spontanée, la température de Curie ou la direction de facile aimantation ainsi que des paramètres microscopiques comme les moments magnétiques atomiques, l'état de valence ou les paramètres hyperfins.

Les structures des composés $\mathbf{R}_{n+m}\mathbf{M}_{3n+5m}\mathbf{B}_{2n}$ étudiés ici appartiennent à un même ensemble structural caractérisé par des environnements atomiques divers. Un nombre important et toujours croissant de phases appartenant à cette famille a été découvert ces dernières années. Nos études ont d'abord porté sur le composé de référence YCo_4B . Nous avons ensuite choisi d'analyser les solutions solides $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ où $\text{R} \equiv \text{Gd}, \text{Dy}$ et Tb ainsi que $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$ afin de sonder séparément les sous réseaux R et M. Enfin, nous avons sélectionné certaines phases $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ et $\text{R}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ parmi celles découvertes récemment. Le choix des composés modèles $\mathbf{R}_{n+m}\mathbf{Co}_{3n+5m}\mathbf{B}_{2n}$ s'est avéré très riche en raison de la diversité des structures cristallines mais aussi des propriétés physiques observées.

Bien que dérivant toutes de la structure de type RCO_5 les phases $\mathbf{R}_{n+m}\mathbf{Co}_{3n+5m}\mathbf{B}_{2n}$ forment une vaste famille de composés qui, selon la mise en ordre du bore, présente une

grande variété de sur-structures cristallines. Nous avons mis à profit cette richesse structurale pour mettre en lumière les relations entre propriétés magnétiques et structure cristalline en mettant l'accent sur l'effet de l'environnement atomique local sur l'amplitude du moment magnétique de l'élément de transition.

Ces structures présentent certaines distances interatomiques très courtes. Notamment, certains sites cristallographiques de cobalt sont fortement liés avec les atomes de bore les environnant. Les propriétés magnétiques des atomes de cobalt (moment magnétique, contribution à l'anisotropie magnétocristalline, interaction d'échange) dépendent ainsi de manière critique de leur environnement atomique. Dans les composés RCo_4B , la diffraction neutronique nous a permis de montrer que les atomes de cobalt sur le site $2c$ portent un moment élevé de $1.6 \mu_B$ contre seulement $0.5 \mu_B$ sur le site $6i$. Cela démontre le rôle majeur de l'hybridation électronique entre le site $6i$ et les atomes de bore voisins. En outre, il est remarquable que la substitution du bore au cobalt dans la structure YCo_5 induit l'apparition d'une réorientation de spin dans YCo_4B qui résulte de la compétition entre les deux sites de cobalt pour imposer la direction des moments magnétiques.

Nous avons montré la grande **sensibilité à la pression des propriétés magnétiques du composé YCo_4B** . Non seulement son aimantation et sa température de Curie mais également la température de réorientation de spin et ses paramètres d'anisotropie diminuent significativement sous pression. L'application de la pression réduisant la température de réorientation de spin, nous avons pu conclure quant à la réduction de l'anisotropie du site Co- $6i$ par rapport à celui Co- $2c$. Cela peut en effet traduire un renforcement de l'hybridation entre Co- $6i$ et B- $2d$. Le comportement magnétique de ce composé YCo_4B est remarquable puisqu'il combine une réorientation de spin, issue de la compétition entre l'anisotropie des deux sites de cobalt, et une pseudo-FOMP, observée dans les courbes d'aimantation.

En nous appuyant sur la diffraction neutronique, nous avons montré l'existence d'une localisation préférentielle très marquée du fer sur le site $2c$ dans **les composés $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$** . En outre, les études par spectroscopie Mössbauer ont démontré la sensibilité du magnétisme du fer à la présence du bore dans son environnement. Nous avons également étudié la structure magnétique et déterminé le diagramme de phase magnétique des composés RCo_4B pour $\text{R} \equiv \text{Tb}, \text{Dy}$ et Gd en combinant diffraction neutronique, spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques diverses.

En nous appuyant sur les résultats de diffraction de neutrons et de rayons X dans l'étude de **la solution solide $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$** , nous avons montré que la substitution progressive

du thorium à l'yttrium dans YCo_4B suit également un schéma préférentiel. Cela nous a permis de montrer l'effet important de la configuration électronique de l'élément R sur les propriétés magnétiques des atomes de cobalt à l'échelle micro- comme macroscopique. Cette substitution du thorium à l'yttrium permet de faire disparaître la réorientation de spin en modifiant notablement l'anisotropie magnétique du sous-réseau de cobalt. Les composés au thorium présentent des champs d'anisotropie extrêmement élevés issus de la contribution du site $2c$. Un autre résultat remarquable est l'annulation progressive du moment magnétique du site $\text{Co-}6i$ lorsque la teneur en thorium augmente. Comme nous l'avons montré, cette évolution s'accompagne d'une réduction importante de la température de Curie et de l'aimantation spontanée. Nous avons également étudié l'évolution sous pression des propriétés magnétiques des phases $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$. L'aimantation comme la température de Curie s'avèrent être sensibles à la pression et leur comportement est caractéristique de magnétisme itinérant.

Nous avons montré qu'alors que **les phases $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$** où $m = 1$ et $n < 4$ sont connues depuis quelques décennies, des phases **nouvelles où $m > 1$ peuvent être stabilisées**. Nous nous sommes intéressés aux compositions $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, avec $\text{R} \equiv \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm}$ et Gd , et $\text{R}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$, avec $\text{R} \equiv \text{Y, Ce, Pr, Nd}$ et Sm . L'obtention de ces phases à l'état monophasé n'est pas aisée, elle nécessite une bonne maîtrise des conditions de synthèse et des traitements thermiques longs. Les caractéristiques magnétiques et structurales des composés $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ et $\text{R}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ étudiés ici sont cohérentes avec les évolutions en fonction de la teneur en bore dans la famille $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$. Nous avons pu les interpréter à partir de la connaissance des phases $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ dont notamment celles RCo_4B analysées aux chapitres précédents.

Cette famille de composés avec $m > 1$ présente des caractéristiques remarquables telles que des anisotropies magnétocristallines très élevées et des moments magnétiques des métaux $3d$ qui varient dans une large gamme (de 0 à $1.7 \mu_B$) d'un site cristallographique à l'autre. Sur l'exemple de $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ et $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$, nous avons pu expliquer cette variation à la lumière du nombre d'atomes de bore premiers voisins. Cela confirme que l'essentiel des caractéristiques magnétiques des phases $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ est lié à l'addition de contributions atomiques très différentes d'un site cristallographique à l'autre. Dans le cas du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$, nous avons mis à jour l'existence d'une réorientation de spin à basse température.

Parmi les phases $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$, **le composé $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$** présente certaines particularités. Les valeurs de ces paramètres de maille et de ces propriétés magnétiques ne correspondent pas à celles des autres éléments R. En utilisant la spectroscopie d'absorption X, nous avons mis en évidence un état de valence intermédiaire du cérium dans ces composés. Par ailleurs, la forte

concentration en bore de ces structures induit une nette réduction du moment du cobalt à environ $0.45 \mu_B$. Nous avons montré que la substitution du fer au cobalt est possible mais limitée (la limite de solubilité est inférieure à 10 atomes de fer par unité de formule). Dans cette **solution solide** $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$, le fer a un effet sur la configuration électronique du cérium. La valence de celui-ci varie en effet de manière significative en fonction de la teneur en fer conduisant à modifier le degré de localisation des états $4f$.

Les phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ sont parmi les phases les plus riches en métal de transition des diagrammes de phases ternaires R-Fe-B. Nous avons optimisé les conditions de synthèse de ces phases qui sont métastables et se forment de manière transitoire à partir d'alliages amorphes de ces éléments. Puis nous avons étudié leurs propriétés structurales et magnétiques dans l'état amorphe comme dans l'état cristallin. La cristallisation a des effets surprenants sur les propriétés magnétiques des deux phases : dans le cas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, la température de Curie évolue fortement (quasiment 30 % d'augmentation) alors que l'aimantation change peu ; dans le cas de $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ au contraire, la température de Curie est inchangée alors que l'aimantation est très sensible à l'état de cristallinité. Les structures cristallines de ces phases présentent une grande diversité d'environnements atomiques du fer, ce qui laisse présager des contributions différentes de chaque site cristallographique. L'analyse des environnements atomiques locaux du fer en terme de cellule de Voronoï et de liaisons Fe-B nous a permis de rendre compte de manière satisfaisante de l'aimantation macroscopique de ces composés.

À l'issue de ce travail, nous sommes à même de dresser ici quelques perspectives :

- Il serait intéressant de disposer à l'avenir d'un monocristal de phase YCo_4B afin de pouvoir étudier la répartition du magnétisme en moment orbital et de spin. Ces études par neutrons polarisés permettraient ainsi de mieux appréhender l'effet de la liaison Co-B sur le magnétisme de chaque site cristallographique.
- Concernant les phases $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ ($m > 1$), l'enjeu actuel est de concevoir de nouvelles voies de synthèse, leur obtention, surtout de manière monophasée, s'avérant difficile. L'hypertrempe à la roue semble une voie prometteuse.
- L'étude initiée sur les composés $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ est à compléter par des études de diffraction neutronique et à étendre à d'autres éléments de terres rares.

– Enfin, l'étude des phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ a révélé des différences magnétiques entre les états amorphe et cristallisé. Il serait intéressant de comparer finement les structures locales dans chacun de ces états pour en comprendre l'origine microscopique. En outre des mesures de diffraction complémentaires seraient utiles pour préciser les structures magnétiques des phases cristallisées.

Annexes

Annexe I : Localisation des phases étudiées dans leur diagramme ternaire R-M-B	273
Annexe II : Rayons métalliques	274
Annexe III : Les polyèdres de Voronoï et les axes de ligands majeurs	275
I. Définition	275
II. Utilisations	277
Références de l'Annexe III	278
Annexe IV : Prolégomènes d'anisotropie magnétocristalline	279
I. Le modèle	279
II. Évolution thermique des paramètres d'anisotropie	282
III. Application d'un champ magnétique	283
Références de l'Annexe IV	289

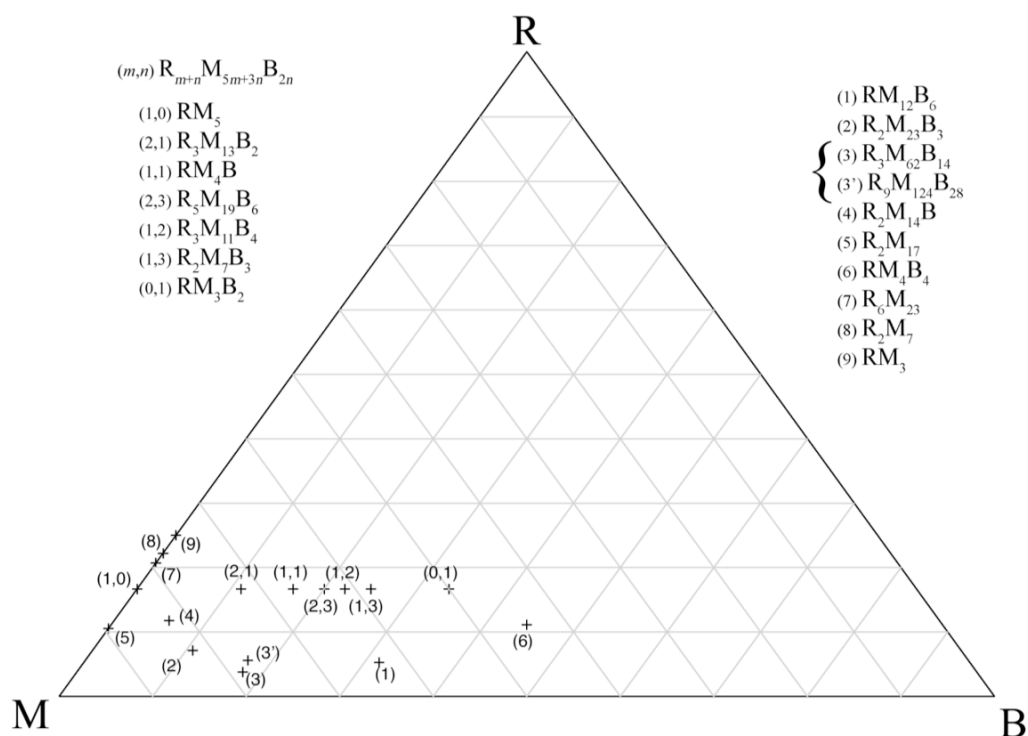
Annexe V : Détermination des paramètres d'anisotropie **290**

I. La méthode de Sucksmith - Thomson	290
II. Effet d'un désalignement	290
III. Affinement des mesures d'aimantation en orientation perpendiculaire	293
Références de l'Annexe V	295

Annexe VI : Détermination des propriétés magnétiques macroscopiques à partir des mesures d'aimantation **296**

I. Détermination de l'aimantation spontanée	296
II. Détermination de la température de Curie	296
III. Évolution thermique de l'aimantation spontanée	300
IV. Courbes de Rhodes – Wohlfarth	301
Références de l'Annexe VI	303

Annexe I : Localisation des phases étudiées dans leur diagramme ternaire R-M-B



Le graphique ci-dessus indique la position, dans leur diagramme de phase ternaire, des composés R-M-B dont il est question dans cette thèse, que ce soit en tant qu'objet d'étude ou à titre comparatif. R est un élément de terre rare et M le cobalt ou le fer. Comme le graphique le montre, il s'agit de phases issues de la partie riche en métal de transition des différents diagrammes de phase ternaire R-M-B. Certaines de ces phases n'existant que pour l'un ou l'autre des éléments de métaux de transition, aucun diagramme de phase ternaire particulier ne contient l'ensemble de ces phases. Par ailleurs, certaines de ces phases ne sont pas thermodynamiquement stables. Ce diagramme ne saurait donc être qu'illustratif. Les composés de la famille $R_{n+m}M_{5m+3n}B_{2n}$ ont une numérotation à part de type (m,n) , permettant d'indiquer les paramètres m et n intervenant dans leurs coefficients stœchiométriques.

Annexe II : Rayons métalliques

Cette annexe présente les rayons métalliques des éléments rencontrés dans cette thèse ainsi que leur somme dans le cadre de liaisons interatomiques. Ces rayons sont issus de la référence Teatum et coll. [1]. Les liaisons R'-R'' entre deux éléments de terre rare différents ne sont pas prises en compte. La dernière colonne correspond à des liaisons R-R entre deux éléments de terre rare identiques. Sauf avis contraire, les rayons des terres rares correspondent aux ions R^{3+} . Le thorium est généralement ionisé au quatrième degré dans les composés R-M et R-M-X, c'est pourquoi seul l'ion Th^{4+} est indiqué. Le cérium quant à lui peut apparaître sous deux degrés d'ionisation différents voire dans un état de valence mixte. Les deux rayons pris en compte ici sont donc sensés, d'après les auteurs, illustrer les deux cas extrêmes Ce^{3+} et Ce^{4+} purs.

Élément	Rayon métallique (Å)	B	Fe	Co	R
B	0.920	1.840			
Fe	1.274	2.194	2.548		
Co	1.252	2.172	2.526	2.504	
Y	1.773	2.693	3.047	3.025	3.546
La	1.877	2.797	3.151	3.129	3.754
Ce^{3+}	1.846	2.766	3.120	3.098	3.692
Ce^{4+}	1.672	2.592	2.946	2.924	3.344
Pr	1.828	2.748	3.102	3.080	3.656
Nd	1.822	2.742	3.096	3.074	3.644
Gd	1.801	2.721	3.075	3.053	3.602
Tb	1.783	2.703	3.057	3.035	3.566
Dy	1.775	2.695	3.049	3.027	3.550
Lu	1.735	2.655	3.009	2.987	3.470
Th^{4+}	1.798	2.718	3.072	3.050	3.596

[1] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (LosAlamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).

Annexe III : Les polyèdres de Voronoï et les axes de ligands majeurs

I. Définition

I.1. Les plans radicaux

Le pavage de l'espace en zones de Wigner – Seitz est une application du diagramme de Voronoï (ou de Dirichlet) au cas d'un ensemble de nœuds d'un réseau périodique. Il est possible de l'appliquer à un ensemble d'atomes, la zone de Voronoï (ou polyèdre de Voronoï) d'un atome donné étant alors la portion de l'espace la plus proche de celui-ci que de tout autre atome. La zone de Voronoï est donc limitée par les plans médiateurs entre atomes. Cette définition ne prend pas en compte la taille des atomes. Une technique proposée par Fischer et coll. [2] permet cependant de pallier à ce problème. Selon cette technique, les zones de Voronoï ne sont plus limitées par les plans médiateurs entre l'atome central et chaque atome i de son environnement mais par ce que Fischer et coll. appellent "les plans radicaux". Ces plans sont perpendiculaires au segment liant les deux atomes et situés à la distance p_i de l'atome central :

$$p_i = \frac{d_i^2 + r_0^2 - r_i^2}{2d_i} \quad (\text{A3.1})$$

où d_i est la distance entre l'atome central et l'atome i , r_0 le rayon de l'atome central et r_i le rayon de l'atome i . On peut vérifier que tout point de l'espace appartient ainsi soit à la surface de polyèdres adjacents soit à un et un seul intérieur de polyèdre.

Cette définition des plans radicaux entre l'atome central et un atome i s'appuie sur une approximation des atomes par des sphères. Pour tout point A de l'espace situé à l'extérieur de l'atome i , l'ensemble des tangentes à la sphère i passant par A forme un double cône de sommet A. Soit T_i un des points d'intersection de ce cône avec l'atome i . Quelque soit le point choisi, la distance AT_i est la même. En raisonnant de même avec l'atome central on définit la distance AT_0 . Les plans radicaux de Fischer et coll. sont alors l'ensemble des points A tels que $AT_0 = AT_i$ (Figure A3-1). On peut vérifier que ce lieu géométrique est forcément un plan. Si $d_i < r_i + r_0$, le plan radical passe par l'intersection entre les deux sphères. Si les deux atomes ont la même taille, le plan radical est simplement le plan médiateur. Dans le cas contraire, le plan sera plus proche du petit atome.

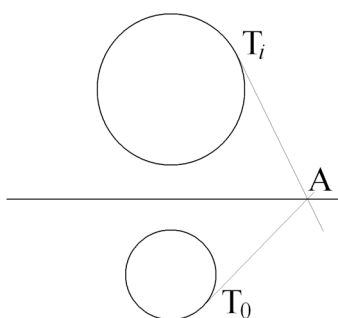


Figure A3-1 : Schéma illustrant la définition du plan radical entre deux atomes.

Dans le cadre de cette étude, nous nommerons "zone de Voronoï" ou "polyèdre de Voronoï" le polyèdre défini à partir des plans radicaux et non des plans médiateurs. Ces polyèdres ont été calculés à partir des données structurales par le logiciel DIDO95 [3]. Les rayons atomiques utilisés sont naturellement les rayons métalliques rassemblés par Teatum et coll. [1] (Annexe II).

1.2. Caractéristiques

Nous définirons le nombre de coordination nc d'un atome comme le nombre de faces du polyèdre de Voronoï correspondant. Chaque atome voisin correspondant à une face du polyèdre sera appelé "premier voisin". Selon cette définition, l'ensemble des atomes premiers voisins d'un atome central donné ne sont donc pas tous à la même distance de l'atome central. Nous appellerons "volume de Voronoï d'un atome" le volume du polyèdre de Voronoï associé à cet atome. Ce volume peut être considéré comme une estimation du volume occupé par cet atome dans la structure. Il est d'usage [4] de symboliser un polyèdre de Voronoï en utilisant une notation de type $(a_3, a_4, a_5, a_6, \dots)$ où a_n représente le nombre de faces à n côtés du polyèdre. Le nombre de voisins communs à deux atomes voisins est donné par le nombre de côtés de la face commune aux deux polyèdres de Voronoï des deux atomes.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser une liaison entre deux atomes A_i et A_j . La distance entre ceux-ci en fait évidemment partie. Il est également possible de se référer à l'aire S_{ij} de la surface commune aux deux polyèdres de Voronoï ainsi qu'aux angles solides Ω_{ij} et Ω_{ji} de sommet A_i et A_j respectivement et passant par cette même surface.

1.3. Les ligands majeurs

Cette description a notamment été utilisée par Frank et Kasper [5, 6] qui ont défini quatre types d'environnements qui portent leur nom. Le premier est un environnement à 12 voisins ayant chacun 5 voisins communs avec l'atome central. Cela donne un polyèdre à 12 faces de 5 côtés chacun noté donc $(0,0,12)$. À partir de cet environnement, rajouter des voisins

ne peut donner lieu qu'à trois autres types d'environnements : à 14, 15 et 16 voisins. Ces trois environnements possèdent certains voisins partageant six autres voisins avec l'atome central. Les polyèdres correspondant ont donc des faces à six côtés. Frank et Kasper nomment les lignes joignant les atomes voisins partageant six autres atomes voisins (c'est-à-dire les lignes passant par les faces à six côtés) les "lignes de ligands majeurs" (ou "ligne de liaisons majeures"). Ces lignes peuvent former des "squelettes" dans les structures cristallines.

II. Utilisations

Le cas des intermétalliques ne correspond pas au cas idéal étudié par Frank et Kasper, les polyèdres de Voronoï qui y sont présents ne sont donc pas forcément des polyèdres de Frank et Kasper. Néanmoins, Watson et coll. [7-10] ont observé que des lignes de ligands majeurs existent dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ainsi que dans d'autres composés intermétalliques. Ils ont montré que les atomes intervenant dans une liaison majeure ont des propriétés magnétiques différentes. Dans le $\alpha\text{-Mn}$, ils ont observé que seuls les sites ayant ce type d'environnement portent un moment magnétique [7]. Dans les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, et plus généralement les composés R_2Fe_{17} et $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ils ont observé un moment magnétique du fer plus fort sur les sites à ligands majeurs que sur les autres. Isnard et coll. [11, 12] ont généralisé cette observation à un grand nombre de phases binaires ou ternaires contenant du fer, démontrant la pertinence de cette approche dans l'analyse du magnétisme du fer à l'échelle locale dans les intermétalliques. En outre, cette approche a pu être étendue au delà des ligands majeurs en utilisant les polyèdres de Voronoï pour comprendre les effets volumiques et de liaisons avec des métalloïdes sur le magnétisme du fer à l'échelle locale.

Dans le cadre de cette thèse, les moments magnétiques des atomes de cobalt et de fer ont donc été discutés à la lumière de la connaissance de leur polyèdre de Voronoï (volume, nombre de voisins et nombre de côtés des faces).

Références de l'Annexe III

- [1] W. Fischer, E. Koch et E. Hellner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* (1971) p. 227-37.
- [2] E. Koch et W. Fischer, *Z. Kristall.* (1996) p. 251-3.
- [3] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (LosAlamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
- [4] L. H. Bennett et R. E. Watson, Symmetry and supersymmetry in crystals, *Phys. Rev. B* **35**(2) (1987) p. 845-7.
- [5] F. C. Frank et J. S. Kasper, Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles, *Acta Crystallogr.* **11**(3) (1958) p. 184-90.
- [6] F. C. Frank et J. S. Kasper, Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures, *Acta Crystallogr.* **12**(7) (1959) p. 483-99.
- [7] R. E. Watson et L. H. Bennett, Alpha manganese and the Frank Kasper phases, *Scripta Metallurgica* **19**(4) (1985) p. 535-8.
- [8] L. H. Bennett, R. E. Watson et W. B. Pearson, Topology of local atomic environments: implications for magnetism and superconductivity, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**(Part 3) (1986) p. 1537-8.
- [9] R. E. Watson, M. Melamud et L. H. Bennett, Disclinations and magnetism in rare-earth—transition-metal hard magnets, *J. Appl. Phys.* **61**(8) (1987) p. 3580-2.
- [10] R. E. Watson, L. H. Bennett et M. Melamud, Disclinations: The magnetism and the magnetic anisotropies of the rare-earth—3d transition-metal hard magnets (invited), *J. Appl. Phys.* **63**(8) (1988) p. 3136-8.
- [11] O. Isnard, *Rôle des éléments interstitiels sur les alliages pour aimants permanents à base d'éléments de terre rare et de fer*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1993).
- [12] O. Isnard et D. Fruchart, Magnetism in Fe-based intermetallics: relationships between local environments and local magnetic moments, *J. Alloys Comp.* **205**(1-2) (1994) p. 1-15.

Annexe IV : Prolégomènes d'anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline d'une phase est généralement caractérisée dans les cas simples à partir de deux mesures d'aimantation : une mesure parallèle à la direction de facile aimantation (DFA) et une mesure perpendiculaire à celle-ci. Certaines anisotropies étant multiaxiales, il peut être nécessaire d'augmenter le nombre de mesures et de réaliser celles-ci sur monocristal. Même si la méthode de choix reste la mesure sur monocristal, les phases à anisotropie uniaxiale peuvent tout de même dans certains cas être étudiées sous forme de poudre dont les grains (1) sont suffisamment petits pour que la plus grande part soit monodomaine et (2) ont été orientés sous champ magnétique de sorte que leurs axes de facile aimantation soient alignés. Dans ce cas, seuls les axes de facile aimantation de tous les grains sont alignés, les deux autres axes cristallographiques (perpendiculaires à celui-ci) ne le sont pas.

I. Le modèle

I.1. Expression de l'énergie magnétocristalline

Qu'un matériau magnétique suive les lois du magnétisme localisé ou du magnétisme itinérant, différentes raisons intrinsèques peuvent induire une anisotropie magnétocristalline et donc l'existence d'une ou de plusieurs direction(s) de facile aimantation. Un modèle phénoménologique permet de décrire, selon un développement limité, la partie due à l'anisotropie magnétocristalline de l'énergie libre d'un matériau ferro- ou antiferromagnétique. Dans un système hexagonal, en appliquant les symétries au moment magnétique considéré comme un vecteur axial, certains termes s'annulent et le développement devient, à l'ordre 6 [13] [14] :

$$F_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + (K_3'' + K_3^\perp \cdot \cos 6\varphi) \cdot \sin^6 \theta \quad (\text{A4.1})$$

où les (K_n'', K_n^\perp) sont les paramètres d'anisotropie parallèles et perpendiculaires à l'axe \vec{z} du repère et (θ, φ) les angles en coordonnées sphériques caractérisant la direction du moment magnétique. En symétrie hexagonal, il n'y a qu'un axe principal : l'axe \vec{c} . L'axe \vec{z} du repère est donc l'axe \vec{c} . Comme seuls les ordres pairs sont non nuls dans le développement (A4.1), pour un n donné, les paramètres K_n'' et K_n^\perp sont donc les paramètres d'ordre $2n$. L'axe principal étant sénaire, la contribution planaire n'intervient qu'à partir de l'ordre 6. Quand il n'y a pas d'anisotropie perpendiculaire à un ordre n donné, la notation est simplifiée et

$K_n = K_n''$ est appelé paramètre d'anisotropie d'ordre $2n$ sans qu'il ne soit fait mention de la direction parallèle. Les paramètres d'anisotropie dépendent de la température et de la pression mais sont supposées indépendantes du champ magnétique appliqué.

Ce modèle peut également être appliqué aux matériaux ferrimagnétiques. Chaque sous-réseau i apporte à l'énergie libre totale sa propre énergie magnétocristalline F_a^i (qui s'exprime comme l'expression (A4.1)) et un terme supplémentaire de couplage apparaît :

$$F_a = \sum_i F_a^i(\theta_i, \varphi_i) + \sum_i \sum_{j \neq i} n_{ij} \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j \quad (\text{A4.2})$$

où n_{ij} est le paramètre d'interaction entre les sous-réseaux i et j et \vec{M}_i le moment magnétique du sous-réseau i . Dans le cas des métaux de transition, leur interaction d'échange est généralement suffisamment forte pour que tous les moments soient couplés de manière rigide même s'ils occupent plusieurs sites cristallographiques différents, s'ils ne portent pas tous le même moment magnétique atomique et/ou si plusieurs éléments différents sont présents. L'interaction d'échange inter-sous-réseaux (le deuxième membre dans (A4.2)) devient donc indépendante de l'orientation et F_a peut s'écrire en fonction d'un seul couple (θ, φ) . Dans la plupart des composés comportant au moins un élément de transition M, l'ensemble des atomes M peut donc être considéré comme un seul sous-réseau dont l'énergie magnétocristalline est décrite par l'expression (A4.1). En particulier, pour les composés où les seuls éléments magnétiques sont des métaux de transition, même s'ils se répartissent en plusieurs sous-réseaux au sens cristallographique du terme, l'anisotropie magnétocristalline du composé est généralement correctement décrite par l'expression (A4.1).

La détermination de la contribution planaire de l'anisotropie peut poser quelques difficultés expérimentales, notamment sur poudre orientée où l'alignement des grains ne concerne qu'un axe. En symétrie hexagonale, où cette contribution n'intervient qu'à l'ordre six, lorsque cet ordre doit être pris en compte, K_3^\perp est souvent négligeable devant K_3'' . En effet, dans le plan, les directions équivalentes sont au nombre de six. La séparation angulaire entre un axe de facile aimantation dans le plan et un axe difficile dans le plan ne serait donc que de 30° . Or la plupart des structures ne donne pas lieu à une évolution conséquente de l'énergie magnétocristalline sur un intervalle de $\Delta\varphi = 30^\circ$. C'est particulièrement le cas des composés dont nous parlerons ici [15, 16]. Dans le cadre de cette thèse, nous ne prendrons donc pas en compte K_3^\perp :

$$F_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta \quad (\text{A4.3})$$

I.2. Direction de facile aimantation

La plupart des aimants permanents considérés comme performants (généralement uniaxiaux) sont correctement décrits en se limitant à l'ordre deux de l'expression (A4.1) — les aimants permanents ne sont pas tous de symétrie hexagonale mais, limité à l'ordre deux, le développement de l'énergie magnétocristalline est semblable quelque soit la symétrie uniaxiale choisie (quadratique, hexagonale ou trigonale). Les "bons" aimants permanents ont alors un paramètre K_1 supérieur à zéro. En effet, en étudiant la position θ_m du minimum de l'énergie magnétocristalline, on détermine que pour $K_1 > 0$, l'axe principal est l'axe de facile aimantation puisqu'à champ nul, les moments s'orientent selon celui-ci ; alors que pour $K_1 < 0$, l'axe principal est l'axe de difficile aimantation donnant lieu à une anisotropie planaire (dite aussi basale), le moment de chaque domaine s'orientant perpendiculairement à l'axe principal, sans que soit privilégiée une direction particulière de ce plan.

Un paramètre K_2 non négligeable peut donner lieu à un troisième type d'alignement magnétocristallin : le minimum θ_m peut en effet être strictement compris entre 0 et 90°, l'anisotropie est alors dite conique, ce qui correspond à une inclinaison par rapport à l'axe principal. Les conditions sur K_1 et K_2 pour les différentes directions de facile aimantation sont listées dans le Tableau A4-1. Ces conditions sont valables pour les symétries hexagonales et trigonales ainsi que les symétries quadratiques si K_2^\perp est négligeable.

Nous insistons sur le fait qu'une anisotropie planaire ou conique ne signifie pas que, dans un domaine de Weiss donné, l'ensemble des moments magnétiques atomiques se répartissent sur le plan de base ou le cône. Par définition, les moments d'un sous-réseau magnétique donné sont alignés entre eux. La valeur de F_a ne dépendant pas de φ , chaque domaine de Weiss est orienté à champ nul selon l'une des directions du plan ou du cône de facile aimantation et, théoriquement, le moindre champ magnétique infinitésimal H appliqué selon une direction quelconque aura pour effet une rotation de \vec{M} autour de l'axe \vec{z} jusqu'à minimiser $\vec{M} \cdot \vec{H}$.

K_1	$K_1 > 0$		$K_1 < 0$	
K_2	$K_2 + K_1 > 0$	$K_2 + K_1 < 0$	$2K_2 + K_1 < 0$	$2K_2 + K_1 > 0$
DFA	$\theta_m = 0$ axe principal	$\theta_m = 90^\circ$ plan de base		$\theta_m = \arcsin\left(\sqrt{\frac{-K_1}{K_2}}\right)$ cône

Tableau A4-1 : Direction de facile aimantation en fonction des paramètres d'anisotropie K_1 et K_2 .

Les auteurs Asti et Bolzoni ont proposé une étude théorique très complète des directions de facile aimantation et plus généralement de l'anisotropie magnétocristalline de systèmes définis par l'expression (A4.3) où K_3 est pris en compte [17, 18]. Les DFA ainsi déterminées sont listées dans le Tableau A4-2 en fonction de K_1 et des rapports $x = K_2/K_1$ et $y = K_3/K_1$. Dans le cas d'une anisotropie conique, l'angle θ_m entre les moments et l'axe principal est :

$$\theta_m = \arcsin \left(\sqrt{\frac{\sqrt{K_2^2 - 3K_1K_3} - K_2}{3K_3}} \right) \quad (\text{A4.4})$$

K_1	< 0	$x < -1$	$3y^2 + 2xy - x^2 + 4y$	< 0	cône	
		$x \geq -1$		≥ 0	plan	
	> 0	$x < -2$		$3y + 2x$	< -1	cône
					≥ -1	plan
		$x \geq -2$		$12y$	$\leq -8x - 4$	plan
					$\begin{cases} > -8x - 4 \\ < 3x^2 \end{cases}$	cône
			$\geq 3x^2$	axe		
		$y + x$	≤ -1	plan		
			≥ -1	axe		

Tableau A4-2 : Direction de facile aimantation en fonction des paramètres d'anisotropie K_1 , K_2 et K_3 ($x = K_2/K_1$ et $y = K_3/K_1$).

Dans un grand nombre de cas, l'anisotropie d'un sous-réseau est suffisamment bien décrite par un simple développement à l'ordre deux. Parmi les cas où les ordres supérieurs deviennent importants, mentionnons que lorsqu'il y a compétition, voire compensation entre les premiers termes d'anisotropie magnétocristalline de différents sous-réseaux magnétiques alors les paramètres d'ordres supérieurs peuvent jouer un rôle important.

II. Évolution thermique des paramètres d'anisotropie

L'évolution thermique des paramètres d'anisotropie a été étudiée par divers auteurs dont notamment H.-B. et E. Callen qui proposent une revue importante [19, 20]. À partir d'un modèle de spin Heisenberg, les auteurs développent la relation dite loi de puissance qui prévoit que le paramètre d'anisotropie d'ordre n évolue comme la puissance $n(n+1)/2$ de l'aimantation :

$$K_{n/2}(T) \propto M_s^{\frac{1}{2}n(n+1)} \quad (\text{A4.5})$$

ce qui peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\frac{K_{n/2}(T)}{K_{n/2}(0)} = \left(\frac{M_s}{M_0} \right)^{\frac{n(n+1)}{2}} \quad (\text{A4.6})$$

où M_0 est l'aimantation spontanée à température nulle. Dans le cas de composés ayant plusieurs contributions à l'anisotropie, les paramètres de la phase prise dans son ensemble peut ne pas suivre cette loi, même si les paramètres de chaque contribution la suivent. L'étude du composé YCo_4B illustre ce cas de figure [15, 16]. Les paramètres d'anisotropie de ce composé ne suivent pas la loi (A4.6) et changent même de signe à certaines températures données entraînant une réorientation de spin à basse température. Dans ce cas le sous-réseau de cobalt est certes le seul à apporter une contribution à l'anisotropie magnétocristalline, mais ce sous-réseau est en réalité composé de deux composantes au sens de l'anisotropie magnétocristalline puisque chacun des deux sites de cobalt apporte une contribution opposée.

La loi de puissance est normalement développée dans la limite basse température mais dans les faits, l'équation (A4.6) reste souvent valide sur une partie étendue du domaine ferromagnétique [20].

III. Application d'un champ magnétique

La détermination des paramètres d'anisotropie (K_1 , K_2 et K_3) ainsi que de l'énergie d'anisotropie (E_a) et du champ d'anisotropie (H_a) est réalisée à partir de mesure d'aimantation selon différentes directions cristallographiques. Généralement, l'aimantation est mesurée selon la direction du champ appliqué. L'aimantation mesurée est donc égale à la projection de l'aimantation de l'échantillon sur la direction d'application du champ. Nous noterons M_H la valeur de cette projection :

$$M_H = \vec{M} \cdot \frac{\vec{H}}{\|\vec{H}\|} \quad (\text{A4.7})$$

III.1. Cas générique

III.1.a) Expression de l'énergie

À l'application d'un champ magnétique, l'énergie développée en (A4.3) est complétée par le terme de Zeeman :

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta - \mu_0 \vec{H}_0 \cdot \vec{M} \quad (\text{A4.8})$$

où \vec{H}_0 est le champ interne et \vec{M} l'aimantation de l'échantillon. Si le champ magnétique est appliqué selon la direction de facile aimantation, l'aimantation mesurée est simplement :

$$M_H = M_{//} = \|\vec{M}\| = M_s + \chi_{\text{hf}} \cdot \mu_0 H \quad (\text{A4.9})$$

où $M_{//}$ est par définition l'aimantation mesurée parallèlement à la direction de facile aimantation, M_s l'aimantation spontanée et χ_{hf} la susceptibilité ferromagnétique. À l'approche de la température de Curie, $M_{//}$ peut présenter une courbure à bas champ. Dans le cadre de cette étude, l'hypothèse de linéarité sera cependant émise à toutes les températures. Une mesure en orientation parallèle permet d'obtenir l'aimantation spontanée plus précisément qu'à partir de mesures sur poudre libre compte tenu de la saturation plus facile. Par ailleurs, elle permet d'évaluer expérimentalement le coefficient de champ démagnétisant et de corriger les courbes pour obtenir l'aimantation en fonction du champ interne.

Un champ croissant appliqué selon toute autre orientation entraîne une rotation uniforme des moments jusqu'à l'alignement des moments avec le champ. La mesure est alors saturée. Dans certains cas, une anisotropie de l'aimantation est observée, c'est à dire que la mesure perpendiculaire sature à une valeur différente de celle de la mesure parallèle. On définit alors l'aimantation spontanée perpendiculaire M_s^\perp qui est différente de l'aimantation spontanée M_s [21, 22] :

$$M_s^\perp = (1 - p) \cdot M_s \quad (\text{A4.10})$$

où p est le coefficient d'anisotropie de l'aimantation. p est généralement faible (souvent négligeable et rarement supérieur à 0.1). C'est pourquoi l'amplitude de l'aimantation en fonction de l'angle est développée à l'ordre deux seulement [21, 22] :

$$\begin{aligned} \text{DFA axiale :} & \quad \|\vec{M}\| = M_s \cdot (1 - p \sin^2 \theta) \\ \text{DFA planaire :} & \quad \|\vec{M}\| = M_s \cdot (1 - p \cos^2 \theta) \end{aligned} \quad (\text{A4.11})$$

L'expression générale de l'énergie magnétocristalline prise en compte dans le cadre de cette thèse lors des mesures d'aimantation perpendiculaires à la direction de facile aimantation est donc :

$$\begin{aligned} F &= K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta - \mu_0 H_0 M_H \\ M_H &= \left(M_s (1 - p \cdot f(\theta)) + \chi_{\text{hf}} \cdot \mu_0 H_0 \right) \cos(\theta - \theta_H) \\ f(\theta) &= \begin{cases} \sin^2 \theta & \text{pour une DFA axiale} \\ \cos^2 \theta & \text{pour une DFA planaire} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A4.12})$$

où θ_H est l'angle entre la direction du champ appliqué (et donc de la mesure) et la direction de l'axe principal. L'aimantation mesurée M_H à un champ donné se détermine alors à partir de

l'angle θ qui minimise l'énergie magnétocristalline. Si p et χ_{hf} sont négligeables, l'expression se simplifie :

$$\begin{aligned} F &= K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta - \mu_0 H_0 M_s \cos(\theta - \theta_H) \\ M_H &= M_s \cos(\theta - \theta_H) \end{aligned} \quad (\text{A4.13})$$

III.1.b) Champ d'anisotropie H_a et Énergie d'anisotropie E_a

En orientation perpendiculaire, nous nommerons champ d'anisotropie H_a le champ magnétique interne qu'il faut atteindre pour aligner les moments dans la direction de difficile aimantation. La valeur de ce champ dépend des paramètres d'anisotropie. En négligeant χ_{hf} , le champ d'anisotropie est généralement donné par les expressions du Tableau A4-3. Lorsque l'anisotropie de l'aimantation est non négligeable, ces expressions doivent être corrigées du facteur $(1 - 3p)^{-1}$.

	$\vec{H} // \text{axe principal}$	$\vec{H} \perp \text{axe principal}$
$\mu_0 H_a$	$\frac{-2K_1}{M_s}$	$\frac{2K_1 + 4K_2 + 6K_3}{M_s}$

Tableau A4-3 : Champ d'anisotropie en fonction des paramètres d'anisotropie (hors cas de FOMP I).

Ces expressions ne sont parfois pas applicables, notamment dans les cas de processus d'aimantation du premier ordre de type I (FOMP I défini au paragraphe III.2). Ainsi, par exemple, dans le cas d'une anisotropie planaire avec $K_1 > 0$ (voir le Tableau A4-1 et le Tableau A4-2), la mesure en orientation perpendiculaire correspond à un champ appliqué selon l'axe principal, or le champ d'anisotropie n'est pas négatif et ne peut donc être égal à l'expression donnée dans le Tableau A4-3. Il s'agit en effet d'un cas de FOMP de type I où la saturation correspond au champ critique et non à l'expression tabulée ici.

L'énergie d'anisotropie E_a est définie comme la différence à champ nul entre les énergies F en orientation perpendiculaire et parallèle à la DFA. Cette définition ne s'applique donc pas aux cas d'anisotropie conique. À partir de l'expression (A4.3), on obtient donc :

$$E_a = |K_1 + K_2 + K_3| \quad (\text{A4.14})$$

III.1.c) Forme de la courbe d'aimantation perpendiculaire

Généralement, p est négligeable et K_1 domine l'anisotropie. $F(\theta)$ n'a alors qu'un minimum dont la position en θ évolue continûment de 0 à 90° lorsqu'on accroît le champ

magnétique. Plus précisément, en orientation perpendiculaire, $M_H = M_\perp$ est alors linéaire en fonction du champ lors de l'approche à saturation :

$$M_\perp = \left(\frac{M_s^2}{2|K_1|} + \chi_{\text{hf}} \right) \cdot \mu_0 H_0 \quad (\text{A4.15})$$

Lorsque K_2 et K_3 deviennent non-négligeables, ils apportent une courbure à $M_\perp = f(H_0)$. Ces deux paramètres d'ordre supérieur sont d'autant moins négligeables que θ est proche de $\pi/2$. Lorsque la mesure est réalisée selon la direction de l'axe principal (typiquement dans les cas de DFA planaire), la mesure $M_\perp = f(H_0)$ présente donc une courbure à bas champ mais, à l'approche de la saturation, tend vers l'expression linéaire (A4.15) qui ne dépend que de K_1 . C'est pourquoi le champ d'anisotropie ne dépend dans ce cas que de K_1 (Tableau A4-3). Pour les mesures réalisées perpendiculairement à l'axe principal (typiquement dans les cas de DFA axiale), $M_\perp = f(H_0)$ tend vers l'expression (A4.15) à bas champ cette fois-ci et s'en écarte à l'approche de H_a . Le paramètre K_1 peut alors être déterminé à partir de la pente à bas champ de la mesure.

III.2. Processus d'aimantation du premier ordre

G. Asti et F. Bolzoni proposent une étude complète non seulement des directions de faciles aimantations mais également des cas de processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) en anisotropie uniaxiale en fonction des paramètres d'anisotropie K_1 , K_2 et K_3 [17, 18]. Leur étude s'appuie sur l'expression (A4.8) où l'anisotropie dans le plan K_3^\perp , l'anisotropie de l'aimantation p et la susceptibilité χ_{hf} ne sont pas prises en compte.

Pour certains triplets (K_1, K_2, K_3) , la courbe $F(\theta)$ peut présenter, dès $H_0 = 0$ ou à partir d'un certain champ, deux minima distincts. Dans certains cas, il existe alors un champ appelé champ critique H_{cr} où le minimum absolu "passe" de l'un à l'autre de ces minima locaux. Ce comportement donne lieu à un processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) lors duquel l'aimantation subit une discontinuité (Figure A4-1). Les échantillons classiques (monocristal macroscopique ou grains de l'ordre du micron) ne donnent normalement pas lieu à une hystérésis lors de tels processus [17, 18]. La discontinuité de l'aimantation correspond donc bien au champ où les deux minima ont la même valeur et non au champ où la barrière d'énergie entre les deux configurations s'annule. Cela s'explique par le fait que l'énergie (A4.8) est calculée dans l'approximation macrospin supposant une rotation uniforme des moments. Or, lors d'une FOMP, la rotation des moments peut se réaliser par nucléation / propagation de parois. Un tel processus est bien moins coûteux en énergie. Une

hystérésis ne pourrait apparaître que dans de très petits échantillons, où l'approximation macrospin est vérifiée.

Il existe deux types de FOMP. Selon Asti et Bolzoni, les FOMP de type II (FOMP II) ne peuvent apparaître qu'avec un K_3 non-négligeable alors que les FOMP de type I (FOMP I) peuvent être décrites à partir de K_1 et K_2 seulement. Dans le cas d'une anisotropie axiale et d'une mesure perpendiculaire à la direction de facile aimantation ($\theta_H = 90^\circ$), la dérivée de l'énergie en fonction de θ est :

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \underbrace{\left((2K_1 + 4K_2 \sin^2 \theta + 6K_3 \sin^4 \theta) \sin \theta - \mu_0 H_0 M_s \right)}_{f_1} \underbrace{\cos \theta}_{f_2} \quad (\text{A4.16})$$

De manière équivalente, en anisotropie planaire ($\theta_H = 0$), on obtient :

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \underbrace{\left((2K_1 + 4K_2 \sin^2 \theta + 6K_3 \sin^4 \theta) \cos \theta - \mu_0 H_0 M_s \right)}_{f_1} \underbrace{\sin \theta}_{f_2} \quad (\text{A4.17})$$

Le zéro de f_2 correspond donc dans les deux cas à une direction perpendiculaire à la DFA. À champ nul, l'extremum correspondant au zéro de f_2 est donc soit un maximum soit un minimum local qui n'est pas le minimum absolu. Une FOMP I correspond à une transition où le système passe d'un zéro de f_1 au zéro de f_2 . Une FOMP II par contre correspond au passage entre deux zéros différents de f_1 .

Lors de la discontinuité d'une FOMP I, l'aimantation atteint donc forcément sa saturation puisque les moments s'alignent avec le champ. Le champ critique est donc également le champ de saturation. Dans le cas d'une FOMP II en revanche, l'aimantation peut

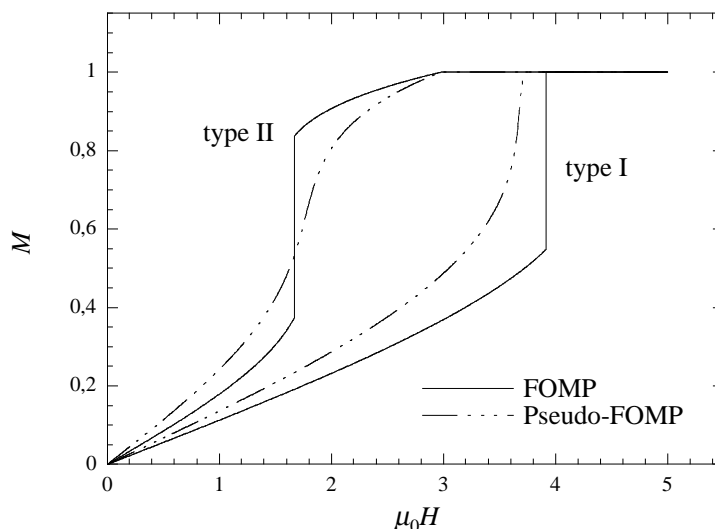


Figure A4-1 : Schémas des deux types de FOMP et de pseudo-FOMP proches de l'un ou l'autre type de FOMP.

ne pas atteindre la saturation à la discontinuité et le champ d'anisotropie est donc supérieur ou égal au champ critique. Par ailleurs, un paramètre K_3 non négligeable est nécessaire pour qu'une FOMP II existe puisque f_1 doit alors posséder plus d'un zéro. Signalons enfin que les formules du Tableau A4-3 sont déterminées à partir de f_1 seulement, elles ne s'appliquent donc pas dans les cas de FOMP I.

III.3. pseudo-FOMP

Dans d'autres cas où l'énergie présente plusieurs minima, à champ croissant, le minimum absolu peut "rattraper" un minimum local de manière à n'en former plus qu'un. Lors de cet événement, le minimum de la fonction se déplace rapidement mais cette fois-ci de manière continue. Les courbes d'aimantation isotherme de ce type de composés ont alors des dérivées dM_{\perp}/dH présentant un pic fini. Dans d'autres cas encore, sans qu'il n'y ait jamais plus d'un minimum de $F(\theta)$, la fonction peut tout de même avoir une forme telle que le déplacement de ce minimum est là encore "accélééré" sur un certain intervalle de champ magnétique. Dans ce cas également, la dérivée dM_{\perp}/dH peut présenter un pic. Ces deux derniers cas sont dénommés pseudo-FOMP (ou encore quasi-FOMP) par certains auteurs en raison de la ressemblance des courbes $M_{\perp}=f(H)$ (Figure A4-1). Par analogie aux FOMP, certains auteurs définissent la position du point d'inflexion des courbes $M_{\perp}=f(H)$ comme étant le champ critique H_{cr} des pseudo-FOMP. Cette ressemblance des courbes $M_{\perp}=f(H)$ est d'autant plus forte que même dans le cas d'une vraie FOMP, les mesures peuvent ne pas être strictement discontinues, principalement en raison de problèmes expérimentaux (désalignement, fluctuation ...). Il est donc difficile de distinguer expérimentalement une FOMP d'une pseudo-FOMP et il convient *a priori* de décrire ces comportements comme étant "de type FOMP". Au mieux, si le triplet (K_1, K_2, K_3) a été déterminé, il est possible de déterminer si, théoriquement, aux incertitudes près, il correspond ou non à une zone de FOMP comme définie par Asti et Bolzoni [17, 18].

Références de l'Annexe IV

- [1] R. Pauthenet, Théorie du magnétisme, dans *Techniques de l'ingénieur, Dossier D175_3_1983* (1983).
- [2] M. D. Kuz'min et A. M. Tishin, Theory of crystal-field effects in 3d-4f intermetallic compounds, dans *Handbook of magnetic materials* vol. 17, édité par K. H. J. Buschow (Elsevier B. V., 2008).
- [3] C. V. Thang, *Magnetocrystalline Anisotropy of Co and Fe in some Rare Earth - 3d Transition Metal compounds*, Thèse de doctorat, University of Amsterdam (1996).
- [4] C. V. Thang, P. E. Brommer, N. P. Thuy et J. J. M. Franse, Magnetic properties of monocrystalline YCo₄B, *J. Magn. Magn. Mater.* **171** (1997) p. 237-50.
- [5] G. Asti et F. Bolzoni, Theory of first order magnetization process : uniaxial anisotropy, *J. Magn. Magn. Mater.* **20** (1980) p. 29-43.
- [6] G. Asti, First-order magnetisation process, dans *Ferromagnetic materials* vol. 5 (Elsevier Science, 1990), p. 397-464.
- [7] H. B. Callen et E. Callen, The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **27**(8) (1966) p. 1271-85.
- [8] R. Skomski et J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, dans la série *Studies in condensed matter physics*, éditée par J. M. D. Coey et D. R. Tilley (Institute of Physics Publishing, 1999). 07503 0478 2
- [9] J. Laforest, *Magnétisme 3d et 4f dans les composés RCo₅ : ThCo₅ et SmCo₅*, Thèse de doctorat, Université scientifique et médicale et institut national polytechnique de Grenoble (1981).
- [10] Q. Lu, *Contribution expérimentale à l'étude de l'échange et de l'anisotropie dans les composés RCo₅*, Thèse de doctorat, Université scientifique et médicale et institut national polytechnique de Grenoble (1981).

Annexe V : Détermination des paramètres d'anisotropie

Les paramètres d'anisotropie $K_1, K_2 \dots$ peuvent être déterminés à l'aide de diverses méthodes dont notamment celle dite de Sucksmith – Thomson [22, 23] ou directement par ajustement des courbes d'aimantation isotherme [24] [25, 26].

I. La méthode de Sucksmith - Thomson

Cette méthode s'utilise à partir des mesures d'aimantation en orientation perpendiculaire. Seule l'aimantation spontanée M_s doit être déterminée à l'avance. En anisotropie axiale, en supposant $K_3 = 0$, à partir de l'expression (A4.17), en écrivant $f_1 = 0$ et en remplaçant $\sin \theta$ par

$$\sin \theta = \frac{M_H}{M_s} \quad (\text{A5.1})$$

conformément à l'expression (A4.15) (avec $\theta_H = 90^\circ$), on obtient :

$$\frac{\mu_0 H_0}{M_H} = \frac{2K_1}{M_s^2} + \frac{4K_2}{M_s^4} M_H^2 \quad (\text{A5.2})$$

Une expression similaire peut être obtenue en anisotropie planaire :

$$\frac{\mu_0 H_0}{M_H} = \frac{4K_2}{M_s^4} M_H^2 - \frac{2K_1 + 4K_2}{M_s^2} \quad (\text{A5.3})$$

Représenter $H/M_H = f(M_H^2)$ permet donc aisément de déterminer les paramètres d'anisotropie.

Les paramètres d'anisotropie sont généralement déterminés grâce à cette méthode. Lorsque K_3 n'est pas négligeable, signalons qu'une extension de la méthode a été proposée [27].

II. Effet d'un désalignement

II.1. Effet sur les courbes d'aimantation isotherme

La méthode de Sucksmith – Thomson nécessite cependant une très bonne orientation de l'échantillon. Un monocristal peut en effet être légèrement désaligné. La mesure n'est donc plus tout à fait perpendiculaire à la DFA. En anisotropie planaire, une mesure perpendiculaire

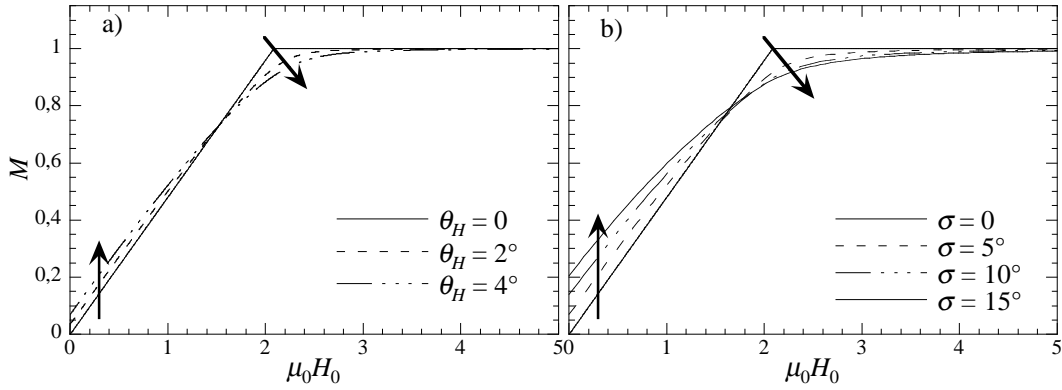


Figure A5-1 : Effet sur les courbes d'aimantation isotherme a) du désalignement dans le cas d'un monocristal et b) de la dispersion d'orientation des grains dans le cas d'une poudre orientée. Il s'agit d'un cas simple où seul K_1 est non nul ($K_2 = K_3 = 0$).

correspond à $\theta_H = 0$. La Figure A5-1.a) présente les effets d'un désalignement d'un monocristal (c'est à dire pour $\theta_H \neq 0$). Dans le cas d'une poudre dont les grains sont préalablement orientés, une dispersion des directions des axes principaux des grains peut apparaître. Dans ce cas, nous avons modélisé cette dispersion d'orientation par une fonction gaussienne d'écart-type σ :

$$f(\theta) = A^{-1} \exp\left(\frac{-\theta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A5.4})$$

$$\text{où } A = \int_{\theta=0}^{\pi/2} \exp\left(\frac{-\theta^2}{2\sigma^2}\right) d\theta = \sigma \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \text{erf}\left(\frac{\pi}{2\sigma\sqrt{2}}\right)$$

La Figure A5-1.b) présente les effets d'une telle dispersion d'orientation des grains. σ peut être important notamment si la température de Curie du matériau est peu supérieure à la température d'orientation. En effet, l'orientation des échantillons ne peut se faire au mieux qu'à quelques degrés en dessous de la température ambiante en raison des températures de durcissement de la colle utilisée pour conserver l'orientation magnétique une fois l'échantillon retiré de l'aimant d'orientation.

II.2. Effet sur les tracés de Sucksmith - Thomson

Les effets de ces désorientations sur les tracés de Sucksmith – Thomson sont illustrés par la Figure A5-2. La partie correspondant à l'approche à saturation (entre $M^2 = 0$ et 1) s'écarte donc de la formule (A5.2) assez rapidement en fonction de ces désorientations. Dans la plupart des expériences sur monocristal, le désalignement est tout de même faible et la méthode de Sucksmith – Thomson est tout de même utilisée. Ce désalignement, même faible, ne peut cependant pas être pris en compte dans cette méthode car il apparaît au même ordre que K_2 . Dans les cas de poudre, par contre, la désorientation devient rapidement critique.

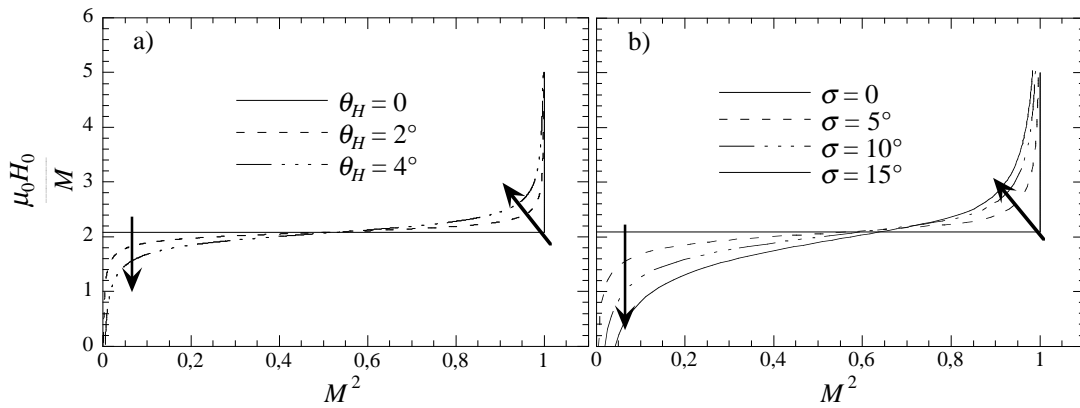


Figure A5-2 : Effet sur les tracés de Sucksmith - Thomson a) du désalignement dans le cas d'un monocristal et b) de la dispersion d'orientation des grains dans le cas d'une poudre orientée. Il s'agit d'un cas simple où seul K_1 est non nul ($K_2 = K_3 = 0$).

II.3. Effet sur la détermination des caractéristiques d'une FOMP

La Figure A5-3 présente les effets de ces désalignements sur un cas de FOMP. On peut voir notamment que la valeur du champ critique varie rapidement et que la discontinuité peut disparaître pour un σ faible.

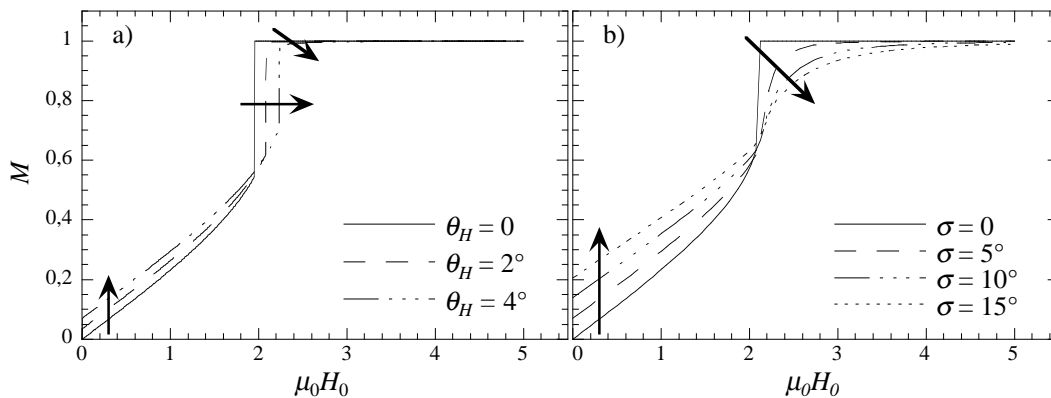


Figure A5-3 : Effet sur les courbes d'aimantation isotherme dans un cas de FOMP I a) du désalignement dans le cas d'un monocristal et b) de la dispersion d'orientation des grains dans le cas d'une poudre orientée.

II.4. Cas des poudres à anisotropie planaire

Notre technique d'alignement des grains n'est pas adaptée à ce cas de figure. En effet, en plaçant simplement la poudre dans le champ magnétique d'alignement, les grains s'orientent de telle sorte que, pour chacun, une direction facile du plan s'aligne avec le champ. L'axe difficile (axe \vec{c}) est donc forcément perpendiculaire à la direction d'alignement mais, d'un grain à l'autre, cet axe difficile peut prendre toute les directions du plan perpendiculaire à la direction d'alignement. Les mesures magnétique en orientation perpendiculaire, c'est-à-dire selon une direction perpendiculaire à la direction d'alignement, ne correspondent donc pas

strictement à une mesure selon l'axe difficile. Cette dispersion des directions de difficile aimantation explique notamment pourquoi, dans ce cas, les mesures d'aimantation isotherme en orientation perpendiculaire ne tendent clairement pas vers zéro à champ nul. Dans le cadre de cette thèse, ce cas de figure n'a donc pas donné lieu à la détermination des paramètres d'anisotropie. Au mieux, nous avons pu estimer le champ d'anisotropie même si la dispersion des directions de difficile aimantation a également pour effet d'apporter une courbure à la courbe perpendiculaire rendant la détermination du champ critique incertain.

II.5. Détermination du désalignement

Les valeurs de θ_H dans le cas d'un monocristal et de σ dans le cas d'une poudre orientée peuvent être estimées à partir de l'ordonnée à l'origine vers laquelle tend la mesure d'aimantation. Dans le cas d'un monocristal, la désorientation est simplement $\arcsin(m_H(0))$ où $m_H(0)$ est l'aimantation réduite à champ nul : $m_H = M_H / M_s$. Dans le cas des poudres, à partir de l'expression (A5.4), on peut calculer l'abaque présentée en Figure A5-4. Dans le cadre de cette thèse, il n'a pas été pris en compte la possibilité qu'un échantillon de poudre orientée puisse non seulement présenter une dispersion d'orientation mais également être désaligné lors de la mesure.

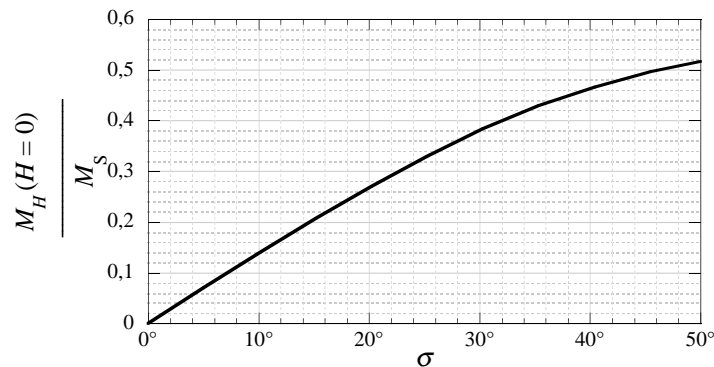


Figure A5-4 : Abaque reliant l'écart type σ de la distribution d'orientation des grains, supposée suivre une statistique gaussienne, et l'ordonnée à l'origine de l'aimantation réduite.

III. Affinement des mesures d'aimantation en orientation perpendiculaire

Pour prendre en compte ces désalignements, un code d'affinement a été développé s'appuyant sur l'expression (A4.13). En anisotropie axiale (respectivement planaire) une mesure strictement perpendiculaire correspond à $\theta_H = 90^\circ$ (respectivement $\theta_H = 0$). Sur monocristal, dans le cas du composé YCo_4B (Chapitre II), des désalignements jusqu'à 3° ont été pris en compte (axiale : $87 \leq \theta_H \leq 90^\circ$; planaire : $0 \leq \theta_H \leq 3^\circ$). Sur poudre orientée à

anisotropie uniaxiale, θ_H a été supposé suivre la statistique gaussienne (A5.4) centrée sur 90° . Le paramètre σ a été affiné à basse température pour chaque phase. M_s et χ_{hf} ont été déterminés à partir des mesures en orientation parallèle. Le paramètre p caractérise l'anisotropie de l'aimantation mais, dans le cas de poudres orientées, il peut illustrer également un défaut de pesée. En effet, pour chaque composé étudié, deux échantillons différents sont préparés : l'un pour la mesure parallèle et l'autre pour la mesure perpendiculaire. Deux incertitudes de pesée indépendantes doivent donc être prises en compte. Enfin, les premiers points de mesure ($\mu_0 H_0 < 2$ ou 3 T selon les cas) ne sont pas pris en compte dans l'affinement. Ces points peuvent être considérés comme principalement influencés par le mouvement de parois et non caractérisés par la rotation uniforme des moments.

Comme les défauts d'alignement affectent les valeurs observées des champs d'anisotropie et des champs critiques, il est possible de les déterminer à partir des paramètres d'anisotropie ajustés. Ces valeurs correspondent alors aux valeurs devant théoriquement être observées si l'échantillon est strictement aligné (en supposant que le désalignement et les paramètres d'anisotropie ont été correctement déterminés). Dans le cas d'une FOMP, le code d'affinement développé permet de calculer le champ critique où la valeur des deux minima de l'énergie sont égaux (se référer à l'annexe IV). Pour une pseudo-FOMP, il suffit de calculer la courbe théorique correspondant aux paramètres ajustés mais à un alignement strict et de déterminer le champ du maximum de la dérivée en fonction du champ magnétique.

Références de l'Annexe V

- [1] W. Sucksmith et J. E. Thomson, The Magnetic Anisotropy of Cobalt, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **225** (1954) p. 362.
- [2] Q. Lu, *Contribution expérimentale à l'étude de l'échange et de l'anisotropie dans les composés RCo_5* , Université scientifique et médicale et institut national polytechnique de Grenoble (1981).
- [3] K. D. Durst et H. Kronmüller, Determination of intrinsic magnetic material parameters of $Nd_2Fe_{14}B$ from magnetic measurements of sintered $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* **59**(1-2) (1986) p. 86-94.
- [4] O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot et D. Fruchart, High field magnetization measurements of Sm_2Fe_{17} , $Sm_2Fe_{17}N_3$, $Sm_2Fe_{17}D_5$, and Pr_2Fe_{17} , $Pr_2Fe_{17}N_3$ (invited), 38th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Minneapolis, Minnesota (USA), 1994, *J. Appl. Phys.* **75**(10) (1994) p. 5988-93.
- [5] C. B. Cizmas, L. Bessais et C. Djega-Mariadassou, Critical analysis of the analytical method for the magnetocrystalline anisotropy constants determination of polycrystalline hard magnetic materials, *in press* (2008).
- [6] W. I. Khan et D. Melville, A method of determining the third order anisotropy constant K_3 for uniaxial ferromagnets – Application to $Nd_{0.37}Sm_{0.63}Co_5$, *J. Magn. Magn. Mater.* **23**(2) (1981) p. 117-22.

Annexe VI : Détermination des propriétés magnétiques macroscopiques à partir des mesures d'aimantation

I. Détermination de l'aimantation spontanée

Dans le cadre de cette étude, nous exprimons l'aimantation selon la direction de facile aimantation en fonction du champ magnétique par l'expression :

$$M = M_s + \chi_{\text{hf}} \cdot \mu_0 H \quad (\text{A6.1})$$

où χ_{hf} est la susceptibilité à haut champ dans l'état ferromagnétique. L'équation (A6.1) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{M}{\mu_0 H} = \frac{1}{\mu_0 H} \cdot M_s + \chi_{\text{hf}} \quad (\text{A6.2})$$

Si la mesure d'aimantation présente une partie saturée suffisante, l'aimantation spontanée sera donc préférentiellement déterminée comme la pente de la partie linéaire du graphique $M/\mu_0 H = f((\mu_0 H)^{-1})$. Si la saturation n'est pas clairement atteinte, les asymptotes vers lesquelles tendent à haut champ les mesures d'aimantation (d'équation (A6.1)) ou celles vers lesquelles tendent les points du graphique $M/\mu_0 H = f((\mu_0 H)^{-1})$ (d'équation (A6.2)) doivent être estimées de manière approchée.

II. Détermination de la température de Curie

La température de Curie peut être déterminée de différente manière. La plupart du temps, un champ plus ou moins faible est appliqué. Ceci est discutable car l'application d'un champ renforce l'intensité des échanges magnétiques et influe donc sur la température à laquelle l'ordre magnétique disparaît. À champ faible cependant, les déterminations restent précises et comparables à celles issues d'autres techniques sans champ magnétique appliqué (spectroscopie Mössbauer, diffraction neutronique *etc.*) et de mise en œuvre expérimentale bien plus simple.

II.1. Mesure thermomagnétique en champ faible

La notion de "champ faible" peut être sujette à discussion. Ce type de mesures correspond dans le cadre de cette thèse à des mesures d'aimantation sous un champ magnétique appliqué constant égal à 0.01 T ainsi qu'aux mesures réalisées sur poudre par la balance thermomagnétique de type Faraday présentée dans le Chapitre I.

Dans le cadre du modèle de champ moléculaire, à champ faible et à $t = T/T_C$ tendant vers 1 par valeur inférieure, l'aimantation peut s'écrire sous la forme [28, 29] :

$$\begin{cases} m = \mathcal{B}_J(x) \approx ax(1 - bx^2) \\ m = atx - \frac{H}{wM_0} \end{cases} \quad (\text{A6.3})$$

où $b = (J^2 + (J+1)^2)/(30J^2)$. L'évolution de M_s à l'approche de T_C se détermine simplement à partir de (A6.3) en posant $H=0$. On obtient :

$$m_s^2 = \left(\frac{M_s}{M_0} \right)^2 = \frac{a^2}{b} t^2 (1-t) \approx \frac{a^2}{b} (1-t) = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{J^2 + (J+1)^2} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) \quad (\text{A6.4})$$

où la "disparition" du t^2 correspond à un développement limité à l'ordre 1 au voisinage de $t=1$. C'est donc le carré de l'aimantation qui varie linéairement en température à l'approche de la T_C . Comme les mesures expérimentales n'atteignent généralement pas zéro en T_C , la valeur de la température d'ordre est généralement déterminée à partir des graphiques $M^2 = f(T)$ où une projection linéaire est réalisée à proximité de T_C .

II.2. Tracés d'Arrott

Un solide ferromagnétique est caractérisé par une aimantation spontanée non-nulle. À champ nul, l'énergie libre d'un domaine de Weiss est donc minimum non pas en $\vec{M}_s = \vec{0}$ comme dans le cas des phases paramagnétiques mais pour certains vecteurs-aimantations non-nuls. Pour raison de symétrie, cette énergie est paire ($F(-\vec{M}_s) = F(\vec{M}_s)$) et possède un extremum à l'origine. Dans la direction de facile aimantation (ou dans une des directions de facile aimantation), l'énergie à champ nul en fonction de l'amplitude de l'aimantation spontanée $M_s = \|\vec{M}_s\|$ possède donc deux minima de part et d'autre de l'origine.

Le principe du tracé d'Arrott [28-30] correspond à un développement limité à l'ordre quatre (voire cinq) de cette énergie en fonction de M_s . La fonction devant être paire, seules les ordres pairs ont un coefficient non-nul. Le quatrième ordre est donc nécessaire pour que ce développement possède un extremum en zéro et un minimum en une aimantation non-nulle. À

champ non-nul dirigé selon la direction de facile aimantation considérée, le développement de la partie magnétique de l'énergie libre s'écrit donc :

$$F = \frac{a}{4} M^4 - \frac{b}{2} M^2 - \mu_0 H_0 \cdot M \quad (\text{A6.5})$$

où H_0 est le champ interne. À champ nul, $M_{\min} = M_s$ par définition. Ce développement est censé être une approximation de l'énergie du domaine de Weiss sur un intervalle centré en $M = 0$ et incluant les deux minima. Ce développement ne se justifie donc que dans les cas où ces minima sont proches de $M = 0$, c'est à dire quand M_s tend vers zéro, soit notamment à proximité de $T = T_C$.

A priori, les coefficients a et b dépendent notamment de la température et du champ magnétique. Le signe des coefficients a et b se déterminent à champ nul : a est positif à toutes températures et b est positif dans l'état ferromagnétique, négatif dans l'état paramagnétique et nul à $T = T_C$. Ainsi, à champ nul, le minimum de la fonction correspond à :

$$\begin{cases} T < T_C \Rightarrow |M_s| = \sqrt{\frac{b}{a}} > 0 \\ T \geq T_C \Rightarrow M_s = 0 \end{cases} \quad (\text{A6.6})$$

En appliquant un champ magnétique, le minimum de (A6.5) suit l'équation

$$\frac{\partial F}{\partial M} = a M^3 - b M - \mu_0 H_0 = 0 \quad (\text{A6.7})$$

$$\Rightarrow M^2 = \frac{1}{a} \frac{\mu_0 H_0}{M} + \frac{b}{a} \quad (\text{A6.8})$$

soit dans l'état ferromagnétique, en considérant b/a indépendant de H_0 ,

$$M^2 = \frac{1}{a} \frac{\mu_0 H_0}{M} + M_s^2 \quad (\text{A6.9})$$

et dans l'état paramagnétique, à la limite $M \rightarrow 0$, l'équation (A6.7) devient

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial M} &\approx -b M - \mu_0 H_0 = 0 \\ \Rightarrow \chi_0 &\equiv \frac{\partial M}{\partial \mu_0 H_0} (H_0 = 0) = \frac{-1}{b} \end{aligned} \quad (\text{A6.10})$$

où χ_0 est la susceptibilité paramagnétique initiale (à $H = 0$). Dans l'état paramagnétique, en considérant b indépendant de H_0 , l'équation (A6.8) s'écrit donc

$$M^2 = \frac{1}{a} \left(\frac{\mu_0 H_0}{M} - \frac{1}{\chi_0} \right) \quad (\text{A6.11})$$

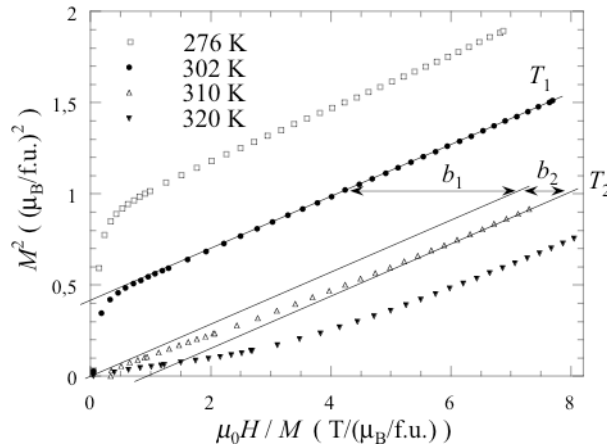


Figure A6-1 : Exemple de tracé d'Arrott pour déterminer la température de Curie de l'échantillon : cas du composé $Y_{0.2}Th_{0.8}Co_4B$ étudié au Chapitre IV – III.2 (Figure IV-12).

Les tracés d'Arrott consistent donc à représenter $M^2 = f(\mu_0 H / M)$ à partir de mesures d'aimantation réalisées à des températures proches de T_C . Les courbes obtenues tendent généralement vers des droites. Cela est interprété comme une faible dépendance en champ des coefficients a et b . Par ailleurs, les droites obtenues sont généralement parallèles sur un intervalle de température dépassant les 10 K autour de T_C , montrant ainsi la faible dépendance en température, au moins à proximité de T_C , du coefficient a .

Ainsi, tant que ces droites ont une ordonnée à l'origine positive, la température de mesure est inférieure à la température de Curie. Un encadrement de la température de Curie peut donc aisément être déterminé. Par ailleurs, dans l'état ferromagnétique, l'ordonnée à l'origine correspond au carré de l'aimantation spontanée et dans l'état paramagnétique, l'abscisse à ordonnée nulle correspond à l'inverse de la susceptibilité initiale. Un avantage de cette méthode est qu'elle s'appuie sur des considérations énergétiques et ne préjuge pas de la forme de la fonction $M_{\text{sat}} = f(H)$ qui, à proximité de T_C , devient justement de moins en moins linéaire.

Dans le cadre de la théorie du champ moléculaire, M_s^2 est linéaire en température à l'approche de la température de Curie. D'après l'équation (A6.8), en supposant a constant, b aurait donc une dépendance linéaire en température. Ceci est effectivement observé expérimentalement dans la plupart des cas sur des intervalles en température plus ou moins importants autour de la température de Curie. Il est donc possible d'estimer plus précisément la T_C que par encadrement. L'exemple de la Figure A6-1 illustre cette méthode. Les trois droites représentées doivent être parallèles entre elles. La température de Curie est alors déterminée comme suit :

$$\frac{T_C - T_1}{T_2 - T_C} = \frac{b_1}{b_2} \quad (\text{A6.12})$$

III. Évolution thermique de l'aimantation spontanée

III.1. Modèle de Kuz'min et coll.

Dans le cas d'éléments purs à magnétisme localisé, des modèles robustes rendent correctement compte de l'évolution thermique de l'aimantation spontanée. Les matériaux à magnétisme itinérant posent plus de problèmes.

Récemment, Kuz'min et coll. ont proposé une expression analytique décrivant la forme de la courbe $M_s=f(T)$ et dépendant d'un unique paramètre s , sans unité, qu'ils proposent de relier à l'étendue des échanges ferromagnétiques [31] :

$$M_s = M_0 \left[1 - s\tau^{3/2} - (1-s)\tau^{5/2} \right]^\beta, \quad \tau = \frac{T}{T_C} \text{ et } \beta = \text{const} \approx \frac{1}{3} \quad (\text{A6.13})$$

où M_0 est l'aimantation spontanée à température nulle et le paramètre à ajuster s est compris entre 0 et $\frac{5}{2}$. β doit être considérée comme une constante et ne doit pas être ajustée même si sa valeur précise est sujette à discussion. D'après les auteurs, la valeur déterminée par Campostrini et coll. pour des spins de type Heisenberg 3D, $\beta=0.3689(3)$ [32], rend plutôt compte du comportement des isolants ferromagnétiques [33] alors que la valeur — toujours déterminée par Campostrini et coll. — correspondant aux spins Ising 3D, $\beta=0.3265(1)$ [34], s'applique plutôt aux métaux ferromagnétiques [35]. Étant donné le faible écart entre les deux β , une valeur intermédiaire — comme 0.33 ou $\frac{1}{3}$ — peut raisonnablement être utilisée. Nous considérerons cependant les deux cas.

Une étude à partir d'un modèle simple à deux coefficients d'échange, qui prend donc en compte des premiers et seconds voisins uniquement, permet d'émettre certaines conclusions à partir de la valeur de s . Selon Kuz'min, un paramètre s faible ($s \leq 0.4$) est un signe d'échange ferromagnétique à longue distance. Ceci correspond notamment aux métaux à T_C élevée. Un paramètre s important ($s \geq 0.8$) indique une compétition entre interactions d'échange de signes opposés. Une T_C plus faible est alors attendue. Enfin, un paramètre s proche de 0.6 peut illustrer la prédominance des interactions d'échange à courte distance et le caractère négligeable des interactions entre seconds voisins. Une T_C encore plus faible est donc alors attendue.

III.2. Autre modèle

Une autre expression a été proposée et utilisée précédemment [36] :

$$M_s = M_0 \left[1 - b\tau^n \right]. \quad (\text{A6.14})$$

Cette expression n'est cependant valable qu'à faible température. Comme β , l'exposant n n'est pas un paramètre à ajuster. Dans le cas d'excitations individuelles, on a $n=2$ alors que des excitations collectives de type ondes de spin donnent $n=3/2$. Nous considérerons le cas $n=3/2$. On peut démontrer alors qu'à faible température, l'expression (A6.14) — avec $n=3/2$ — est un développement limité de l'expression (A6.13). Les deux descriptions sont donc cohérentes. Le passage de l'une à l'autre est :

$$s = b/\beta. \quad (\text{A6.15})$$

Cette égalité nous permettra de prendre en compte, à fin de comparaison, des données publiées à partir de l'une ou l'autre expression.

IV. Courbes de Rhodes – Wohlfarth

Il est possible, à partir de la constante de Curie, de déterminer le nombre de porteurs magnétiques dans l'état paramagnétique. Par comparaison avec le nombre de porteurs dans l'état ferromagnétique, Rhodes et Wohlfarth propose d'en déduire le caractère plus ou moins délocalisé du magnétisme des composés étudiés.

IV.1. La constante de Curie

Pour les matériaux ferromagnétiques, dans le cadre de la description de Curie – Weiss, la susceptibilité paramagnétique χ en fonction de la température T s'écrit :

$$\chi \equiv \frac{M}{H_i} = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{A6.16})$$

où M est l'aimantation volumique, H_i le champ interne, C la constante de Curie et θ_p la température de Curie paramagnétique. Dans le cadre de cette thèse, la correction de Honda – Owen a été utilisée dans certains cas lors de la détermination de la susceptibilité [29, 37]. Cette correction permet de prendre en compte la contribution d'une impureté ferromagnétique :

$$\begin{aligned} M &= \chi H + c M_s \\ \Rightarrow \frac{M}{H} &= \chi + c \frac{M_s}{H} \end{aligned} \quad (\text{A6.17})$$

où M est l'aimantation mesurée, H le champ magnétique, χ la susceptibilité de la phase paramagnétique, M_s l'aimantation spontanée de l'impureté et c un facteur caractérisant la proportion d'impureté.

IV.2. Moment effectif et nombre de porteurs magnétiques

Le moment effectif paramagnétique μ_{eff} est défini par l'expression suivante [38] :

$$C = n \mu_0 \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (\text{A6.18})$$

où C est la constante de Curie en kelvin, n est le nombre d'atomes magnétiques par m^3 , μ_0 la perméabilité du vide en $\text{T}^2 \text{m}^3/\text{J}$, μ_{eff} le moment magnétique effectif d'un atome magnétique en A m^2 et k_B la constante de Boltzmann en J/K . Par ailleurs, Rhodes et Wohlfarth ont relié ce moment au nombre de porteurs magnétiques q_c [38-40] à l'aide de l'expression :

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{q_c (q_c + 2)} \quad (\text{A6.19})$$

Dans l'état ferromagnétique, le nombre de porteurs magnétiques q_s est égal à la valeur de l'aimantation spontanée par atome magnétique à 0 K et exprimée en magnéton de Bohr. Rhodes et Wohlfarth ont représenté l'évolution du rapport $r = q_c/q_s$ de divers composés ferromagnétiques en fonction de leur température de Curie (Figure A6-2 [38, 40]). Ce diagramme révèle l'existence de 2 branches. La première, qui est définie par $q_c/q_s = 1$ quelque soit la T_C , correspond aux substances qui suivent les lois du magnétisme localisé. La deuxième branche ($q_c/q_s > 1$) caractérise les substances ferromagnétiques de type itinérant. La valeur du rapport r caractérise donc l'état plus ou moins localisé (ou itinérant) du magnétisme des substances étudiées.

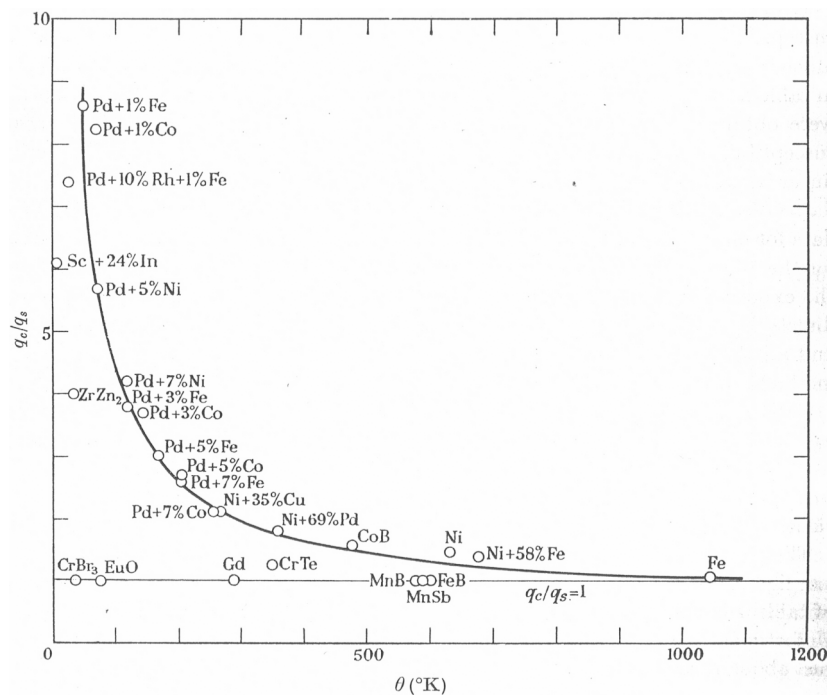


Figure A6-2 : Courbe de Rhodes – Wohlfarth : tracé du rapport $r = q_c/q_s$ en fonction de la température de Curie (θ).

Références de l'Annexe VI

- [1] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (LosAlamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
- [2] W. Fischer, E. Koch et E. Hellner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* (1971) p. 227-37.
- [3] E. Koch et W. Fischer, *Z. Kristall.* (1996) p. 251-3.
- [4] L. H. Bennett et R. E. Watson, Symmetry and supersymmetry in crystals, *Phys. Rev. B* **35**(2) (1987) p. 845-7.
- [5] F. C. Frank et J. S. Kasper, Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles, *Acta Crystallogr.* **11**(3) (1958) p. 184-90.
- [6] F. C. Frank et J. S. Kasper, Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures, *Acta Crystallogr.* **12**(7) (1959) p. 483-99.
- [7] R. E. Watson et L. H. Bennett, Alpha manganese and the Frank Kasper phases, *Scripta Metallurgica* **19**(4) (1985) p. 535-8.
- [8] L. H. Bennett, R. E. Watson et W. B. Pearson, Topology of local atomic environments: implications for magnetism and superconductivity, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**(Part 3) (1986) p. 1537-8.
- [9] R. E. Watson, M. Melamud et L. H. Bennett, Disclinations and magnetism in rare-earth—transition-metal hard magnets, *J. Appl. Phys.* **61**(8) (1987) p. 3580-2.
- [10] R. E. Watson, L. H. Bennett et M. Melamud, Disclinations: The magnetism and the magnetic anisotropies of the rare-earth—3d transition-metal hard magnets (invited), *J. Appl. Phys.* **63**(8) (1988) p. 3136-8.
- [11] O. Isnard, *Rôle des éléments interstitiels sur les alliages pour aimants permanents à base d'éléments de terre rare et de fer*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1993).
- [12] O. Isnard et D. Fruchart, Magnetism in Fe-based intermetallics: relationships between local environments and local magnetic moments, *J. Alloys Comp.* **205**(1-2) (1994) p. 1-15.
- [13] R. Pauthenet, Théorie du magnétisme, dans *Techniques de l'ingénieur, Dossier D175_3_1983* (1983).
- [14] M. D. Kuz'min et A. M. Tishin, Theory of crystal-field effects in 3d-4f intermetallic compounds, dans *Handbook of magnetic materials* vol. 17, édité par K. H. J. Buschow (Elsevier B. V., 2008).
- [15] C. V. Thang, *Magnetocrystalline Anisotropy of Co and Fe in some Rare Earth - 3d Transition Metal compounds*, Thèse de doctorat, University of Amsterdam (1996).
- [16] C. V. Thang, P. E. Brommer, N. P. Thuy et J. J. M. Franse, Magnetic properties of monocrystalline YCo₄B, *J. Magn. Magn. Mater.* **171** (1997) p. 237-50.

- [17] G. Asti et F. Bolzoni, Theory of first order magnetization process : uniaxial anisotropy, *J. Magn. Magn. Mater.* **20** (1980) p. 29-43.
- [18] G. Asti, First-order magnetisation process, dans *Ferromagnetic materials* vol. 5 (Elsevier Science, 1990), p. 397-464.
- [19] H. B. Callen et E. Callen, The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **27**(8) (1966) p. 1271-85.
- [20] R. Skomski et J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, dans la série *Studies in condensed matter physics*, éditée par J. M. D. Coey et D. R. Tilley (Institute of Physics Publishing, 1999). 07503 0478 2
- [21] J. Laforest, *Magnétisme 3d et 4f dans les composés RCo₅ : ThCo₅ et SmCo₅*, Thèse de doctorat, Université scientifique et médicale et institut national polytechnique de Grenoble (1981).
- [22] Q. Lu, *Contribution expérimentale à l'étude de l'échange et de l'anisotropie dans les composés RCo₅*, Thèse de doctorat, Université scientifique et médicale et institut national polytechnique de Grenoble (1981).
- [23] W. Sucksmith et J. E. Thomson, The Magnetic Anisotropy of Cobalt, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **225** (1954) p. 362.
- [24] K. D. Durst et H. Kronmüller, Determination of intrinsic magnetic material parameters of Nd₂Fe₁₄B from magnetic measurements of sintered Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* **59**(1-2) (1986) p. 86-94.
- [25] O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot et D. Fruchart, High field magnetization measurements of Sm₂Fe₁₇, Sm₂Fe₁₇N₃, Sm₂Fe₁₇D₅, and Pr₂Fe₁₇, Pr₂Fe₁₇N₃ (invited), 38th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Minneapolis, Minnesota (USA), 1994, *J. Appl. Phys.* **75**(10) (1994) p. 5988-93.
- [26] C. B. Cizmas, L. Bessais et C. Djega-Mariadassou, Critical analysis of the analytical method for the magnetocrystalline anisotropy constants determination of polycrystalline hard magnetic materials, *in press* (2008).
- [27] W. I. Khan et D. Melville, A method of determining the third order anisotropy constant K_3 for uniaxial ferromagnets – Application to Nd_{0,37}Sm_{0,63}Co₅, *J. Magn. Magn. Mater.* **23**(2) (1981) p. 117-22.
- [28] É. du Trémolet de Lacheisserie, ed., *Magnétisme, tome I – Fondements* (EDP Sciences, 2000).
- [29] V. Pop, I. Chicinaş et N. Jumate, *Fizica Materialelor, Metode Experimentale* (Presă universitară Clujeană, 2001). 973-610-036-7 (en Roumain)
- [30] A. Arrott, Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms, *Phys. Rev.* **108**(6) (1957) p. 1394-6.
- [31] M. D. Kuz'min, M. Richter et A. N. Yaresko, Factors determining the shape of the temperature dependence of the spontaneous magnetization of a ferromagnet, *Phys. Rev. B* **73**(10) (2006) n° 100401(R) (4 p).
- [32] M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelissetto, P. Rossi et E. Vicari, Critical exponents and equation of state of the three-dimensional Heisenberg universality class, *Phys. Rev. B* **65**(14) (2002) n° 144520 (21 p).

- [33] M. D. Kuz'min et A. M. Tishin, Temperature dependence of the spontaneous magnetisation of ferromagnetic insulators: Does it obey the $3/2-5/2-\beta$ law?, *Phys. Lett. A* **341**(1-4) (2005) p. 240-3.
- [34] M. Campostrini, A. Pelissetto, P. Rossi et E. Vicari, 25th-order high-temperature expansion results for three-dimensional Ising-like systems on the simple-cubic lattice, *Phys. Rev. E* **65**(6) (2002) n° 066127 (19 p).
- [35] M. D. Kuz'min, Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets: Quantitative Analysis, *Phys. Rev. Lett.* **94**(10) (2005) n° 107204 (4 p).
- [36] K. H. J. Buschow, ed., *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 7 (Elsevier, 1993).
- [37] L. F. Bates, *Modern Magnetism* (Cambridge University Press, England, 1951).
- [38] P. Rhodes et E. P. Wohlfarth, The Effective Curie-Weiss Constant of Ferromagnetic Metals and Alloys, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **273** (1963) p. 247-58.
- [39] J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids*, dans la série *The Structures and Properties of Solids* vol. 6, éditée par B. R. Coles (Edward Arnold, 1977).
- [40] E. P. Wohlfarth, Magnetic properties of crystalline and amorphous alloys: a systematic discussion based on the Rhodes-Wohlfarth plot, *J. Magn. Magn. Mater.* **7** (1978) p. 113-20.

Publications principales :

H. Mayot, O. Isnard, Z. Arnold et J. Kamarád, On the pressure and temperature dependence of the magnetization and anisotropy behavior of YCo_4B , *J. Phys.: Condens. Matter* **20**(13) (2008) n° 135207 (8 p).

H. Mayot, O. Isnard, F. Grandjean et G. J. Long, A structural, magnetic, and Mössbauer spectral study of the $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ compounds, with $x = 0 - 3$, *J. Appl. Phys.* **103**(9) (2008) n° 093917 (6 p).

H. Mayot, O. Isnard, F. Grandjean et G. J. Long, A Structural, magnetic, and Mössbauer spectral study of the $\text{TbCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ compounds, with $x = 0$ to 2, *J. Appl. Phys.* (accepté).

F. Grandjean, M. T. Sougrati, H. Mayot, O. Isnard et G. J. Long, A Study of the Unusual High Temperature Spin Reorientation in YCoFe_3B , *J. Phys.: Condens. Matter* (accepté).

H. Mayot et O. Isnard, Structural and magnetic study of $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ (en préparation).

Actes de congrès publiés avec comité de lecture :

JEMS'08, Joint European Magnetism Symposia, 14-19 Septembre 2008, Dublin, Irlande

Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, M. Míšek et J. Kamarád, Pressure effect on magnetic properties of $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y}, \text{Ce}$) compounds, *J. Magn. Magn. Mater* (accepté).

CSMAG'07, 13th Czech and Slovak Conference on Magnetism, 9-12 juillet 2007, Kosice, Slovaquie

M. Míšek, Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, Y. Skorokhod et J. Kamarád, Magnetic and transport properties of $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ and $\text{CeFe}_2\text{Co}_{10}\text{B}_6$ compounds under pressure, *Acta Physica Polonica A* **113**(1) (2008) p. 263-6.

Y. Skorokhod, Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, M. Míšek et J. Kamarád, Transport properties of $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ in vicinity of phase transition, *Acta Physica Polonica A* **113** (2008) p. 259-62.

Conférence Matériaux 2006, 13-17 Novembre 2006, Dijon, France

H. Mayot, O. Isnard et J. L. Soubeyroux, Propriétés magnétiques et conditions de synthèses de rubans hypertremés de type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, *Proc. Matériaux 2006* ISBN 978-2-9528-1400-3.

EHPRG'06, European High Pressure Research Group conference, 4-8 septembre 2006, Prague, République Tchèque

H. Mayot, O. Isnard, Z. Arnold et J. Kamarád, Magnetism study under pressure of pseudo-ternary compound $\text{Y}_{0.6}\text{Th}_{0.4}\text{Co}_4\text{B}$, *High Pressure Res.* **26**(4) (2006) p. 489-93.

JEMS'06, Joint European Magnetism Symposia, 26-30 Juin 2006, San Sebastian, Espagne

H. Mayot, O. Isnard et J. L. Soubeyroux, Magnetic properties and synthesis conditions of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ melt-spun alloy, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007) p. e477-80.

La république n'a pas besoin de savant.

Extrait du procès de Lavoisier (1794)

Résumé

Nous nous sommes attaché à étudier les liens entre propriétés cristallographiques et magnétiques de phases intermétalliques R-M-B où R est un élément de terres rares, l'yttrium ou le thorium et M un métal de transition $3d$. La présence de bore dans l'environnement atomique des sites de métaux de transition, notamment, agit fortement sur les propriétés magnétiques tant à l'échelle macroscopique que microscopique.

Nous apportons une contribution à l'étude des propriétés magnétiques particulières du composé YCo_4B , composé modèle et de référence de la famille $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$. L'anisotropie magnétocristalline originale de ce composé est caractérisée à la fois par une réorientation de spin et un processus d'aimantation du premier ordre. Elle s'avère également fort sensible à la pression comme l'ont montré nos mesures magnétiques. La substitution du fer au cobalt dans les composés RCo_4B est possible et donne lieu à un schéma préférentiel comme l'illustre nos mesures de diffraction des neutrons. En combinant ces résultats à des mesures magnétiques diverses et de spectroscopie Mössbauer, les propriétés magnétiques de chaque site cristallographique de métaux de transition $3d$ ont pu être particularisées.

Nous avons étudié la solution solide $Y_{1-x}Th_xCo_4B$ et montré l'existence d'une substitution préférentielle du thorium à l'yttrium sur un site cristallographique. Ces deux éléments R non magnétiques ont des effets différents sur les propriétés magnétique des composés. Par comparaison à des études magnétiques sous pression, il a été possible de montrer que ces différences sont principalement dues aux différences de configuration électronique entre le thorium et l'yttrium et peu aux évolutions structurales induites par la substitution.

De nouveaux composés de la famille structurale $R_{n+m}Co_{3n+5m}B_{2n}$ ont été mis à jour récemment. Nous présentons des études des conditions de synthèses et des structures magnétiques de quelques phases $R_3Co_{13}B_2$ et $R_5Co_{19}B_6$. Le composé $Pr_5Co_{19}B_6$ présente notamment des anomalies magnétiques interprétables comme une réorientation de spin à basse température.

Nous présentons des résultats d'absorption des rayons X réalisés sur plusieurs compositions de la solution solide $CeCo_{12-x}Fe_xB_6$. Dans cette structure, le cérium présente un état de valence intermédiaire qui évolue notablement en fonction de la teneur en fer.

Enfin, nous avons précisé les conditions de synthèse de phases métastables $Nd_2Fe_{23}B_3$ et $Y_3Fe_{62}B_{14}$, très riches en fer. Ces structures originales présentent de nombreux types d'environnements atomiques du fer ce qui en fait des composés aux propriétés magnétiques intéressantes. Nous avons notamment montré les évolutions inhabituelles de ces propriétés magnétiques entre les états amorphe et cristallisé de ces alliages.

Mots-clés

matériaux magnétiques – composés intermétalliques – borures – diffraction neutronique – hypertrempe à la roue – champ magnétique intense – spectroscopie Mössbauer – XANES – structure cristalline – anisotropie magnétocristalline

Abstract

We studied the relationship between crystallographic and magnetic properties in R-M-B intermetallic phases where R is a rare earth element, yttrium or thorium and M a 3d transition metal. The presence of boron in the transition metal atomic environment dramatically modifies the magnetic properties both at macroscopic and microscopic scales.

Through this experimental work, we investigated the magnetic properties of YCo_4B compound, the reference compound of the $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ family, and some $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$. The original magnetocrystalline anisotropy of YCo_4B presents both a spin reorientation and a first order magnetisation process. It also presents a great sensitivity to an applied pressure. Using neutron diffraction, we demonstrated that the iron for cobalt substitution in RCo_4B compound give rise to a preferential substitution scheme. Combining these results to those of different magnetic measurements and Mössbauer spectroscopies, we determined the contributions of each crystallographic sites of transition metals to the macroscopic magnetic properties.

We studied the $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_4\text{B}$ solid solution and shown the appearance of preferential thorium for yttrium substitution on one of the R crystallographic sites. These two R elements are not magnetic but the magnetic properties however drastically depend on the thorium / yttrium ratio. Through comparison to magnetic measurements under pressure, we could demonstrate that these differences originates mostly from the difference of electronic configuration between both elements and not only from structural evolution caused by the substitution.

New compounds of formulae $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ and $\text{R}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ had been recently discovered among the $\text{R}_{n+m}\text{Co}_{3n+5m}\text{B}_{2n}$ structural family. We present studies of the synthesis conditions and the magnetic structures of some of these new phases. In particular, the $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ compound presents magnetic anomalies interpreted as a spin reorientation transition occurring at low temperature.

We present results of X rays absorption on selected compositions of the $\text{CeCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ solid solution. In this structure, one can observe an intermediate valence state for cerium which is sensitive to the iron content.

To finish, we studied the synthesis conditions of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ and $\text{Y}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ metastable phases. These original structures show numerous atomic environments for iron giving rise to interesting magnetic properties. We observed unusual evolution of their magnetic properties between amorphous and crystalline state of these alloys.

Keywords

magnetic materials – intermetallic compounds – borides – neutron diffraction – melt spinning– high magnetic fields – Mössbauer spectroscopy – XANES – crystal structure – magnetocrystalline anisotropy