



HAL
open science

Etude expérimentale et théorique des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux

$\text{Pr}(\text{Co},\text{Fe})_3$

Khedidja Younsi

► **To cite this version:**

Khedidja Younsi. Etude expérimentale et théorique des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux $\text{Pr}(\text{Co},\text{Fe})_3$. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT: 2011PEST1155 . tel-00674871

HAL Id: tel-00674871

<https://theses.hal.science/tel-00674871v1>

Submitted on 28 Feb 2012

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.



UNIVERSITÉ —
— PARIS-EST



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Paris–Est Créteil

Spécialité : Science des Matériaux

Par

Khedidja YOUNSI

Sujet de la thèse :

**Étude expérimentale et théorique des propriétés
structurales et magnétiques des nanomatériaux
 $\text{Pr}(\text{Co},\text{Fe})_3$**

Dirigée par le Pr. Lotfi BESSAIS

Soutenue le 18 novembre 2011 devant la commission d'examen

Jury :

M. Olivier ISNARD	Institut Néel, Grenoble	Rapporteur
M. Frédéric MAZALEYRAT	ENS, Cachan	Rapporteur
M. Kamel BOUKHEDDADEN	GEMAC-UVSQ, Versailles	Examinateur
M. Vincent RUSSIER	ICMPE-MCMC, Thiais	Examinateur
M. Alain MICHALOWICZ	ICMPE-SAX, Thiais	Examinateur
M. Jean-Claude CRIVELLO	ICMPE-CMTR, Thiais	Invité
M. Lotfi BESSAIS	ICMPE-CMTR, Thiais	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est de l'Université Paris-Est Créteil- Val de Marne (Paris XII), au sein du Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres rares (CMTR) de Thiais. Je tiens, dans un premier temps, exprimer ma plus grande gratitude envers Monsieur Michel LATROCHE, directeur du laboratoire, ainsi que Monsieur Patrick HEMERY, directeur de l'ICMPE, pour m'avoir donné l'opportunité de préparer mon doctorat dans leur laboratoire dans les meilleures conditions possibles. Je remercie également l'Université Paris-Est Créteil- Val de Marne pour m'avoir financé lors de ce travail au moyen d'une allocation de recherche.

Mes remerciements les plus profonds vont à mon Directeur de thèse, Monsieur Lotfi BESSAIS, professeur à l'université Paris EST, pour ces conseils et pour sa présence pendant ces trois années de thèse malgré son emploi du temps très chargé. Je tiens à lui présenté toute ma gratitude pour la confiance et les encouragements qu'il a su me donner pour mener à bien ce projet. La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications, de communications et surtout ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés. Je ne pourrais oublier de le remercier de m'a voir fait découvrir le sens de responsabilité en me laissant encadrer des stagiaires de Licences 3 physique.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Alain MICHALOWICZ, professeur à l'Université Paris EST qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Olivier ISNARD, professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble et Monsieur Frédéric MAZALEYRAT, professeur à l'École Normale Supérieure de Cachan, qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie aussi pour le temps qu'ils y ont consacré.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur Kamel BOUKHEDDADEN, professeur de l'Université de Versailles, Monsieur Vincent RUSSIER et Monsieur Jean-Claude CRIVELLO docteurs et chercheurs de l'ICMPE, Thiais d'avoir accepté d'examiner ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui auront contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Vincent RUSSIER et Jean-Claude CRIVELLO pour m'avoir initié et encadré à la modélisation et aux calculs numériques. Ils m'ont fait profiter de leurs connaissances, de leur temps et de leur gentillesse. Je les remercie pour leur contribution, pour leur présence et pour leur soutien.

Je remercie également tous ce qui, par leurs compétences ont contribué à l'avancement de ce travail : Valérie PAUL-BONCOURT, Florence PORCHER et Gilles ANDRE (Diffraction des neutrons), Sandrine TUSSEAU-NENEZ (Diffraction des rayons X in situ) et Diana DRAGOE (Spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES).

Un grand merci pour Fermin CUEVAS et Jean-Marc JOUBERT pour les éclaircissements et pour leur précieux conseils qui m'ont permis d'avancer et de mener mes travaux à terme.

Je remercie Madame Cécile FARIAUT-GEORGES et Madame Magali FOIS pour leur encadrement à la préparation des travaux pratiques à l'IUT de Thiais.

Je remercie également les secrétaires de l'université Paris-est Madame Brigitte DAVID et Claude TU et la secrétaire du CMTR Dominique ALAIN pour la résolution de nombreux problèmes administratifs, pour leurs efficacités et pour leurs joies de vivre.

Mes remerciements vont également aux membres de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est :

Catherine DRONIOU et Marcelle AMMOUR pour la recherche des publications.

Un merci tout particulier à Valérie LALANNE, Fabrice COUTURAS, Olivier ROULEAU et Benjamin VILLEROY pour leur disponibilité, leur aide technique et leur bonne humeur.

Merci à tous les autres membres du laboratoire : Judith MONNIER, Claude GODART, Éric ALLENO, Éric LEROY et Stéphane BASTIDE pour les discussions scientifiquement enrichissantes lors des pauses café.

Je tiens également à remercier les différents post-doctorants qui sont passés par le laboratoire ou y sont encore : Junxian ZHANG, Claudia ZLOTEA, Remi GRODZKI, Aurélie GUEGEN, Gaëlle DELAIZIR, Jocelyn PRIGENT, Mohamed ANDASMAS et Abedalhasan BREDI.

Je remercie par ailleurs les anciens thésards, Blaise MASSICOT, Julien JOURDAN, Mathieu PHEJAR et Lucille LEMORT, et également les thésard actuels Riadh FERSI, Khuram YAQOOB, Zineb EDFOUF, Hoda EMAMI, Aurore MASCARO, Marine PONTHEU, Safa CHEBAB, Delphine THIBault et Rym GUETARI qui ont contribué à créer une ambiance agréable et sympathique. Je remercie tout particulièrement mon amie et collègue du bureau Salwa KHAZZAN.

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien moral et effectif de mon père. Un grand merci de ton affection et pour tes encouragements. Une grande pensée pour mes deux chères familles : YOUNSI et BOUABTA et surtout à mes petites sœurs (Kahina et Tassadit) et mes petits frères (Madani et Bachir).

Mes plus grands remerciements vont à Brahim, mon mari qui m'a soutenu et encouragé tout au long de ma troisième année de thèse. Sa grande patience, son écoute et ses conseils pertinents m'ont beaucoup apporté durant cette période.

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à mes amis(es) et particulièrement Najoua BEN MHENNI, Yosra DRILLI-ZRELLI et Raouf BARBARI, qui m'ont permis d'arriver au but de ce travail à force de patience, de réconfort et d'amour. Ils ont partagé mes joies et mes peines durant la préparation de cette thèse que je leur dédie.

Je m'excuse auprès de ceux que j'ai sans doute oubliés dans cette liste, mais que je remercie également.

À la mémoire de ma mère

Résumé

Les composés intermétalliques à base d'éléments de terres rares et de métaux de transition présentent des propriétés magnétiques intéressantes pour les applications technologiques (aimants permanents, enregistrement magnétique, ...). Ce travail est dédié à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux de type $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, dérivant de la structure PuNi_3 . L'état nanocristallin a pour but d'optimiser les propriétés magnétiques extrinsèques, il a été obtenu par broyage à haute énergie suivi d'un recuit. Les composés PrCo_3 ont une anisotropie uniaxiale, une aimantation très importante et un champ coercitif de 12 kOe à température ambiante et de 55 kOe à $T = 10$ K. L'analyse des données de diffraction des rayons X par affinement Rietveld a montré que le système $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ est mono-phasé de type PuNi_3 pour $x \leq 1$. La substitution du Co par Fe induit des améliorations significatives sur les propriétés magnétiques intrinsèques. Cette amélioration est due d'une part au renforcement du moment magnétique moyen $3d$ des composés substitués, et d'autre part à l'effet magnétovolumique.

Parallèlement, nous avons complété cette étude expérimentale par deux études théoriques. La première approche, à l'échelle atomique, consiste à faire des calculs de type DFT des structures électroniques et des propriétés magnétiques intrinsèques des intermétalliques $R\text{Co}_x$ ($R = \text{Y}, \text{Pr}$ et $x = 2, 3, 5$) et $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$. La seconde approche correspondant à l'échelle mésoscopique a pour but d'interpréter le lien entre les propriétés magnétiques extrinsèques et la structure à l'échelle nanométrique. Elle est menée dans le cadre du micromagnétisme par une méthode de type éléments finis.

Mots clés : Composés intermétalliques, matériaux magnétiques, broyage à haute énergie, structures cristallographiques, diffraction de rayons X et diffraction des neutrons, propriétés magnétiques, calcul de structure électronique (DFT), micromagnétisme.

Abstract

The intermetallic based on rare earth and transition metal compounds present interesting magnetic properties for the technological applications (permanent magnets, magnetic recording, ...). This work is dedicated to the study of the structural and magnetic properties of nanocrystalline $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, described in the PuNi_3 type structure. The nanocrystalline state leads to optimize the extrinsic properties, it has been obtained by high energy milling technique following by subsequent annealing. The compound $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ presents a very high uniaxial magnetocrystalline anisotropy, a very important magnetization and a coercive field of 12 kOe at room temperature and 55 kOe at $T = 10$ K. The analysis result of X-ray diffraction pattern of $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ using the Rietveld refinement showed that these compounds are single phase with the rhombohedral PuNi_3 -type structure for $x \leq 1$. The substitution of the Co by Fe leads to significant improvement on the intrinsic magnetic properties. This improvement comes from on the one hand the increase of average $3d$ magnetic moment on substituted compounds, and on the other hand the magnetovolumic effect.

We have completed this experimental study by two theoretical investigations. The first approach, at the atomic scale, with DFT based calculations of the electronic structure and intrinsic magnetic properties of $R\text{Co}_x$ ($R = \text{Y}, \text{Pr}$ and $x = 2, 3, 5$) and $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ intermetallics. The second approach is the simulation of the extrinsic magnetic properties in the framework of micromagnetism. It has been performed in order to get a qualitative picture of the microstructure effect on the macroscopic magnetization curve, this model is treated by using the finite elements method.

Keywords : Intermetallic compounds, magnetic materials, high energy milling technique, crystallographic structure, X-rays and neutrons diffraction, magnetic properties, electronic structure calculation (DFT), micromagnetism.

Table des matières

Introduction	3
1 Généralités	11
1.1 Les matériaux magnétiques	11
1.1.1 Matériaux magnétiques durs	12
1.1.2 Matériaux magnétiques doux	12
1.1.3 Matériaux magnétiques semi-durs	13
1.2 Alliage <i>R-M</i> pour aimants permanents	14
1.2.1 Les composés d'éléments de terres rares	14
1.2.2 Les métaux de transition	14
1.2.3 Les alliages <i>R-M</i>	14
1.2.4 Anisotropie magnétocristalline dans les alliages <i>R-M</i>	15
1.2.5 Les interactions d'échange	18
1.3 Les nanomatériaux magnétiques	20
1.3.1 Variation de la coercitivité avec la taille des grains	20
1.3.2 Méthodes d'élaboration des nanomatériaux	21
1.3.3 Broyage à haute énergie	22
1.4 Structure cristallographique des phases PrCo_n	23
1.4.1 Le composé intermétallique PrCo_2	24
1.4.2 Le composé intermétallique PrCo_5	25
1.4.3 Les composés intermétalliques de structure en empilements	26
1.4.3.1 Le composé intermétallique PrCo_3	30
1.4.3.2 Le composé intermétallique Pr_2Co_7	30
2 Élaboration et techniques de caractérisation	37
2.1 Synthèse des alliages PrCo_3 massifs	37
2.2 Synthèse des alliages PrCo_3 nanocristallins	38
2.3 Synthèse des alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$	39
2.4 Méthodes de caractérisation	39
3 Études structurale et magnétique du composé PrCo_3	43
3.1 Étude structurale du composé PrCo_3	43
3.1.1 Étude du composé PrCo_3 massif	43
3.1.2 Étude des nanomatériaux PrCo_3	50
3.1.2.1 Détermination des conditions de recuit	51
3.1.2.2 Analyse structurale des nanomatériaux PrCo_3	53

3.2	Étude de la structure nucléaire et magnétique par diffraction des neutrons	59
3.2.1	Mesures sur le diffractomètre haute résolution à neutrons thermiques 3 <i>T</i> -2	59
3.2.2	Mesures sur diffractomètre à deux axes à neutrons froids PYRRHIAS <i>G4-1</i>	63
3.3	Expansion thermique	67
3.4	Étude magnétique des nanomatériaux PrCo ₃	71
3.4.1	Étude des propriétés magnétiques intrinsèques	71
3.4.1.1	Température de Curie	71
3.4.1.2	Courbe de première aimantation	75
3.4.1.3	L'anisotropie magnétocristalline	76
3.4.2	Étude des propriétés magnétiques extrinsèques	77
3.4.2.1	Champ coercitif	77
3.4.2.2	Aimantation rémanente	80
3.4.2.3	Cycle d'hystérésis à 10 K	81
3.5	Conclusion partielle	82
4	Étude de l'influence de la substitution du cobalt par le fer	87
4.1	Diagramme de phase <i>R</i> -Fe	88
4.2	Élaboration des composés PrCo _{3-x} Fe _x	89
4.3	Limite de solubilité	91
4.4	Étude des nanomatériaux PrCo _{3-x} Fe _x	93
4.5	Effet de la substitution sur les propriétés structurales	94
4.6	Étude de la structure nucléaire et magnétique par diffraction des neutrons	98
4.6.1	Site d'occupation du fer	98
4.6.2	Mesures sur le diffractomètre haute résolution à neutrons thermiques 3 <i>T</i> -2	100
4.6.3	Mesures sur diffractomètre à deux axes à neutrons froids PYRRHIAS <i>G4-1</i>	104
4.7	Effet de la substitution sur les propriétés magnétiques	105
4.7.1	Température de Curie	106
4.7.2	Courbe de première aimantation	108
4.7.3	L'anisotropie magnétocristalline	111
4.7.4	Propriétés extrinsèques	112
4.7.4.1	Champ coercitif	113
4.7.4.2	Aimantation rémanente	115
4.8	Conclusion partielle	116
5	Calculs <i>ab initio</i> de structure électronique	121
5.1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	122
5.2	Approximations générales	124
5.2.1	Théorème de Bloch	124
5.2.2	L'utilisation de projecteurs d'onde augmentée (Projector Augmented-Wave)	125

5.2.3	La méthode des pseudo-potentiels	125
5.2.4	Théorie de Stoner	126
5.3	Code et paramètres de calcul	127
5.4	Étude des éléments purs	128
5.4.1	Propriétés structurales	128
5.4.2	Structures électroniques	130
5.5	Étude des composés intermétalliques	132
5.5.1	Étude des composés YCo_x pour $x = 2, 3$ et 5	133
5.5.1.1	Étude structurale	133
5.5.1.2	Étude des structures électroniques	134
5.5.2	Étude des composés $PrCo_x$ pour $x = 2, 3$ et 5	136
5.5.2.1	Étude structurale	136
5.5.2.2	Étude des structures électroniques	138
5.6	Étude de la substitution du cobalt par le fer dans les composés $PrCo_3$	140
5.6.1	Nomenclature	140
5.6.2	Étude de la stabilité énergétique	142
5.6.3	Étude structurale	145
5.6.4	Étude des structures électroniques	146
5.6.4.1	Calculs sans polarisation de spin	146
5.6.4.2	Calculs avec polarisation de spin	149
5.6.5	Conclusion partielle	153
6	Calculs par une approche macroscopique	159
6.1	Rappel	160
6.2	L'approche micromagnétisme et la méthode de calcul	161
6.2.1	Énergie d'échange	162
6.2.2	Énergie d'anisotropie magnétocristalline	162
6.2.3	Énergie magnétostatique	163
6.2.4	Énergie totale	165
6.3	Couplage par échange du système nanocomposite	165
6.3.1	Profil d'aimantation d'un modèle unidimensionnel	165
6.3.1.1	Description du modèle limitée en 1 ou 2 interfaces planes	168
6.3.1.2	Résultats	169
6.3.2	Modélisation étendue	172
6.3.2.1	Description du modèle	172
6.3.2.2	L'effet de la variation de la forme des inclusions	173
6.4	Conclusion partielle	176
	Conclusion et perspectives	185
	Annexes	185
A	Classification des matériaux magnétiques	187
B	Synthèse des alliages	189
B.1	Élaboration au four à induction	189

B.2	Synthèse des alliages nanocristallins	190
B.3	Traitement thermique	191
C	Diffraction des rayons X et diffraction des neutrons	193
C.1	Principe de la diffraction des rayons X	193
C.1.1	Diffraction des rayons X sur poudre libre	194
C.1.2	Principe de diffraction des rayons X sous champ magnétique	195
C.2	Principe de la diffraction des neutrons	196
C.2.1	Diffractomètre à deux axes à neutrons froids PYRRHIAS G4-1	198
C.2.2	Diffractomètre haute résolution 3T-2	199
C.3	L'analyse des diffractogrammes sur poudre par la méthode de Rietveld	199
D	Mesures et analyses thermiques	203
D.1	Calorimétrie différentielle à balayage	203
D.2	Analyse thermique différentielle	204
E	Analyse par spectrométrie d'émission au plasma	207
F	Mesure des propriétés magnétiques	209
F.1	Température de Curie	209
F.2	Aimantation	210
G	Dilatation thermique	213
G.1	Modèle d'Einstein	213
G.2	Modèle de Debye	214
H	Matrice de passage de système hexagonale à rhomboédrique	217
I	Publications et Proceeding des Conférences	219

Introduction

Introduction

La science des matériaux étudie la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de plusieurs domaines techniques : en électronique, automobile, aéronautique, énergies renouvelables, nanosciences, nanotechnologies, . . . La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques tels que la diffusion, l'arrangement des atomes, la recristallisation, l'apparition de phases, etc., donnent la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues.

Parmi les matériaux qui ont trouvé un développement et un progrès remarquables au cours de ces dernières années sont les matériaux magnétiques à base de terres rares et métaux de transition (*R-M*). Ces composés forment des matériaux largement utilisés dans le domaine des aimants permanents de hautes performances comme les composés SmCo_5 et Nd-Fe-B actuellement les plus commercialisés. L'origine de ces propriétés magnétiques exceptionnelles est due principalement à la coexistence de deux types complémentaires de magnétisme : le magnétisme localisé caractéristique des électrons $4f$ des terres rares et le magnétisme itinérant des électrons $3d$ des métaux de transition tels que le cobalt et le fer. Les terres rares apportent ainsi leur forte anisotropie magnétocristalline grâce aux interactions entre leur moment orbital et le champ cristallin et les métaux $3d$ apportent quant à eux leur forte aimantation et une température de Curie élevée grâce aux interactions d'échange importantes entre éléments $3d$. Ces composés magnétiques peuvent présenter des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles, en plus de la combinaison des deux comportements magnétiques des éléments $4f$ et $3d$, le rayon atomique des éléments de terres rares est beaucoup plus important que celui des métaux de transition ce qui est favorable à la formation d'une série de composés intermétalliques dont les plus intéressants sont décrits dans une structure hexagonale ou rhomboédrique, et où de tels composés magnétiques peuvent présenter des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles.

Le défi offert à la communauté scientifique est d'une part, de trouver des alliages avec des propriétés magnétiques intrinsèques élevées telles que la température de Curie (T_C), l'aimantation à saturation (M_S) et le champ d'anisotropie (H_A), et d'autre part, de trouver des procédés de fabrication d'une microstructure adaptée qui permet de créer les propriétés magnétiques extrinsèques performantes telles que l'aimantation rémanente (M_R) et le champ coercitif (H_C) conduisant à des applica-

tions potentielles et enfin d'optimiser le coût de fabrication afin de concurrencer les alliages SmCo_5 et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Les composés $R-M$ ont été l'objet de nombreuses études, soit dans un but pratique comme l'amélioration des propriétés magnétiques [1, 2, 3, 4], soit d'un point de vue plus fondamental tel que la détermination des composés existants, leurs domaines de stabilité, leurs structures cristallographiques afin d'approfondir la compréhension du magnétisme de ces composés [5, 6]. Les propriétés les plus étudiées sont par exemple les interactions d'échange [7, 8, 9, 10, 11], l'anisotropie magnétocristalline [12].

Pour mieux comprendre les propriétés magnétiques intrinsèques, des calculs théoriques de type *ab initio* de structure électronique par différentes approches sont de plus en plus étudiés [13, 14, 15]. Grâce à ce type de calcul, il est possible de prédire l'existence des matériaux avec des propriétés spécifiques par le calcul des enthalpies de formation des composés. Elle permet aussi l'interprétation des changements induits par des insertions des éléments légers (l'hydrogène ou le carbone) ou par les substitutions sur les propriétés physiques de la matrice hôte [16, 17, 4, 18, 19, 20]. Ainsi, le rôle de ces éléments peut être analysé en termes de modifications des données cristallographiques (effet de volume, évolution structurale, propriétés élastiques) et de la nature chimique de la liaison (interactions H-H et H-M, remplissage des bandes d'énergie, modification électronique au niveau de Fermi...). Les propriétés magnétiques intrinsèques des composés sont aussi étudiées par cette méthode [19, 21].

Les matériaux magnétiques dont la structure est hétérogène à l'échelle nanométrique présentent un grand intérêt d'un point de vue fondamental ou pratique. Depuis les années 2000, de nombreuses recherches à l'échelle internationale sont portées sur les méthodes qui permettent l'amélioration et la compréhension des propriétés magnétiques macroscopiques et particulièrement la coercitivité rencontrée dans ces matériaux. Pour cela, la recherche s'est orientée vers l'échelle nanométrique. En effet, à cette échelle, la taille des grains devient de l'ordre de grandeur des longueurs caractéristiques impliquées dans le magnétisme des objets de base (longueur d'échange) et l'interaction entre objets présentant une longue portée (interaction dipolaire). Ces nanomatériaux présentent une grande diversité telle que les couches minces, assemblage de nanoparticules isolées ou matériaux composites massifs.

Les techniques d'élaboration de tels matériaux sont de plus en plus diversifiées, les plus utilisées sont l'hypertrempe sur rubans (rapidly quenched ribbons) [22, 23, 24, 25, 26, 27] et les couches minces [28, 29, 30, 31]. Récemment, l'état nanocristallin est fréquemment obtenu par broyage à haute énergie suivi d'une recristallisation contrôlée par divers traitements thermiques [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Cette dernière technique est très adaptée pour atteindre les standards requis de champ coercitif et d'aimantation rémanente. En effet, comme le mentionne la littérature, cette méthode a permis à de nombreuses études de montrer son efficacité [1, 35, 3, 39]. De plus, cette méthode permet l'obtention des phases hors équilibre précurseurs des phases d'équilibre [40, 41, 42] ainsi que la production de quantités importantes et homogènes

de matériaux aux caractéristiques reproductibles.

Les propriétés magnétiques macroscopiques d'un matériau magnétique dépendent des caractéristiques et de la structure sur une large plage d'échelles de longueurs, et cela que le matériau soit homogène ou constitué de grains magnétiques immergés ou non dans une matrice. C'est l'une des caractéristiques, et des difficultés du magnétisme. Depuis l'apparition de la théorie du micromagnétisme, introduite par W.F. Brown dans les années 40, plusieurs investigations se sont concentrées sur l'étude de la relation entre la structure et les propriétés magnétiques extrinsèques du matériau composite présentant une structure hétérogène à l'échelle nanométrique par des modélisations par une approximation de type milieu continu. Le but est d'identifier les principaux phénomènes intervenant dans la configuration de l'aimantation au sein d'un échantillon et de leur associer une énergie magnétique. Cette énergie comporte généralement quatre contributions : extérieure, d'anisotropie, d'échange et démagnétisante (magnétostatique). Cette dernière pose le plus de problèmes au niveau de la modélisation [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51].

Objectif de la thèse

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale et magnétique de nanomatériaux magnétiques à base de terres rares (R) et de métaux de transition (M) dont le domaine d'application concerne les aimants permanents de troisième génération ou l'enregistrement magnétique à haute densité.

Les composés intermétalliques RM_3 sont les composés les plus étudiés après les RM_5 . Ces alliages ont des propriétés structurales et magnétiques très importantes aussi bien d'un point de vue fondamental que d'un point de vue des applications technologiques. Ces alliages sont bien connus par leur forte anisotropie magnéto-cristalline généralement uniaxiale. Ils sont ferromagnétiques avec les terres rares légères et ferrimagnétiques avec les terres rares lourdes [52, 53]. En ce qui concerne la température de transition magnétique, elle dépend du type de terre rare. Pour les terres rares légères, elle est relativement faible (< 400 K). Dans le but d'améliorer les propriétés magnétiques intrinsèques, plusieurs études ont été portées sur des composés obtenus par substitution à partir de la formule RCO_3 , tout en gardant la stœchiométrie 1 : 3. Parmi ces travaux, nous pouvons citer la substitution d'une terre rare par une autre terre rare lourde ou l'yttrium $R_{1-x}R'_xCo_3$ [54, 55, 56, 57], la substitution de Co par d'autres métaux de transition $RCO_{3-x}M_x$ ($M = Ni, Fe, Cu$) [58, 59, 60, 61, 62] ou par élément $s - p$, $RCO_{3-x}M'_x$ ($M' = Al, Si$) [63, 4] ou bien une substitution mixte $R_{1-x}R'_xCo_{3-y}M_y$ [64]. Pour toutes ces études, les composés ont été synthétisés dans la majorité des cas par les méthodes classiques de fusion, c'est-à-dire par four à arc ou par four à induction. En ce qui concerne les propriétés magnétiques extrinsèques des composés RCO_3 , elles n'ont été que très peu étudiées. Les rares travaux publiés ne concernent que les couches minces [65, 66, 67].

Dans le but de rechercher de nouveaux composés aux caractéristiques magnétiques performantes nous nous sommes intéressés à l'alliage nanocristallin $PrCo_3$.

Les composés PrCo_3 ont une anisotropie magnétocristalline et une aimantation très importantes. L'anisotropie magnétocristalline résulte de la combinaison de deux anisotropies uniaxiales des réseaux de praséodyme et de cobalt. Cependant, ces alliages ont des températures de Curie peu élevées, ce qui peut limiter leurs domaines d'application. La faible température d'ordre magnétique de ces composés est liée principalement à l'existence d'interactions négatives dues aux courtes distances entre les atomes Co-Co. Afin de renforcer ces interactions, il s'avère nécessaire de substituer partiellement le cobalt dans les composés PrCo_3 par un élément approprié tel que le fer qui a un rayon proche de celui du cobalt qui pourra renforcer le moment magnétique.

De plus, parallèlement à des propriétés magnétiques intrinsèques performantes, il est nécessaire d'optimiser les propriétés magnétiques extrinsèques par la recherche d'un état nanocristallin approprié. Les propriétés extrinsèques des composés PrCo_3 n'ont été que très peu étudiées. Dans notre étude, nous avons mis en œuvre la technique de broyage à haute énergie suivi d'une recristallisation contrôlée, méthode de synthèse qui jusque là n'avait pas encore été utilisée pour synthétiser ce type de composé.

Ce manuscrit comprend deux grandes approches : expérimentale et théorique. L'étude théorique consiste d'une part à faire une étude à l'échelle microscopique par des calculs des structures électroniques et des propriétés magnétiques intrinsèques des intermétalliques, et d'autre part à faire une modélisation à l'échelle mésoscopique pour étudier la relation entre la structure et les propriétés magnétiques extrinsèques par l'approche du micromagnétisme.

Le premier chapitre de ce manuscrit a pour objet de rappeler quelques notions de base des propriétés magnétiques de la matière. Seules les informations nécessaires à la compréhension de ce manuscrit seront abordées. Nous présenterons brièvement par la suite la façon dont l'état nanocristallin obtenu par broyage à haute énergie est susceptible de conduire à de bonnes caractéristiques magnétiques. Nous poursuivrons par une étude bibliographique sur les propriétés structurales et magnétiques des composés intermétalliques à base de terres rares et métaux de transitions de type RM_2 et RM_5 ainsi que les intermétalliques qui présentent une structure en intercroissance de couches $[RM_2]/[RM_5]$ tels que les composés RM_3 et R_2M_7 .

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons la méthode d'élaboration et les techniques de caractérisation utilisées pour les différents échantillons étudiés.

Le premier volet du troisième chapitre fera état de la recherche des conditions adéquates de synthèse des nanomatériaux PrCo_3 par broyage à haute énergie, les conditions de recristallisation seront présentées. Le second volet est consacré principalement à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux PrCo_3 . Ces recherches seront menées par diffraction des rayons X, diffraction des neutrons suivies d'une analyse Rietveld et mesures magnétiques.

Nous allons étudier dans le quatrième chapitre l'effet de la substitution du cobalt

par le fer dans les composés PrCo_3 . Une analyse de la limite de solubilité du fer dans ces phases sera discutée. L'étude structurale des phases $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$ sera complétée par la localisation du fer dans la structure PuNi_3 . La suite de ce chapitre abordera les effets de la substitution du fer sur les propriétés magnétiques.

Ces résultats seront complétés par une approche théorique de calcul DFT qui fera l'objet du cinquième chapitre. Après avoir présenté la méthode et les approximations utilisées dans les calculs, les résultats de l'étude des structures électroniques, structurales, magnétiques et mécaniques seront analysés en détail. L'étude de l'effet de la substitution du cobalt par le fer sur les propriétés électroniques dans les composés PrCo_3 sera présentée.

Dans le sixième chapitre, nous présenterons la modélisation de la relation entre la structure et les propriétés magnétiques extrinsèques du matériau composite présentant une structure hétérogène à l'échelle nanométrique par une approche micromagnétique. Après un rappel de quelques notions importantes à la base de l'approche micromagnétique, l'effet de renversement de l'aimantation de la phase douce, le rôle du couplage inter-granulaire par interaction d'échange et la faible dimension des grains seront présentés et discutés. Cette étude nous permettra la caractérisation et la compréhension des processus d'aimantation dans les nanomatériaux d'une façon très qualitative.

Enfin, nous présenterons la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus ainsi que les perspectives de cette étude dans les conclusions générales.

Chapitre 1

Généralités

Chapitre 1

Généralités

Ce chapitre est dédié aux rappels de quelques notions de base des propriétés magnétiques de la matière. Les différentes catégories de matériaux magnétiques, leurs propriétés et leurs principaux domaines d'applications sont présentés. Le principe d'élaboration des nanomatériaux magnétiques par broyage à haute énergie est abordé. Enfin, quelques propriétés structurales et magnétiques des composés à base de terres rares et métaux de transition sont présentées.

1.1 Les matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont actuellement utilisés dans divers domaines tels que les aimants permanents et l'enregistrement magnétique à haute densité. Ces matériaux sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure). Les propriétés magnétiques influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique sont celles que l'on nomme propriétés intrinsèques : la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline. Généralement ces propriétés sont liées fortement d'une part à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins et d'autre part à l'interaction des électrons entre eux et à leur interaction avec les noyaux et elles sont indépendantes de la quantité de la matière. Pour la grande majorité des applications, la température de Curie doit être supérieure à la température ambiante, ce qui implique que les matériaux concernés sont à base des éléments de transition Fe, Co, Ni. La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou de Co.

Les propriétés magnétiques extrinsèques sont le champ coercitif et l'aimantation rémanente, déduite du cycle d'hystérésis.

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. En général d'un point de vue pratique on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation rémanente (M_R) et le champ coercitif (H_C). L'aimantation rémanente est l'aimantation résiduelle à champ nul après saturation. Le champ coercitif correspond au

champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau a été saturé.

La coercitivité est généralement liée à l'anisotropie magnétique; elle peut être forte dans les alliages ou composés qui associent aux éléments de transition des éléments de terres rares (Nd, Sm, Pr). Par ailleurs, la coercitivité est une propriété de nature extrinsèque elle dépend de la microstructure du matériau.

À partir de la forme du cycle d'hystérésis et de la valeur de la coercitivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux : matériaux doux, durs et semi-durs.

1.1.1 Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à température ambiante, ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Son aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large (figure 1.1), après l'élimination du champ extérieur, ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. L'application des propriétés de ces matériaux est la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. On cite par exemple des alliages AlNiCo et certains alliages à base de terres rares (alliage samarium-cobalt ou néodyme-fer-bore).

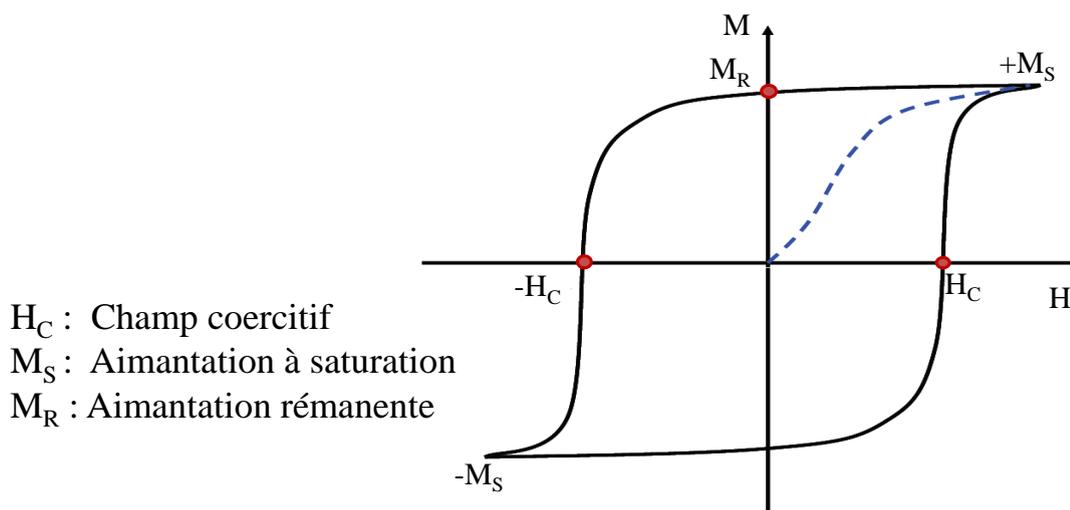


Figure 1.1. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur.

1.1.2 Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par la capacité d'atteindre leur aimantation jusqu'à saturation facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipe facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse au coercitif. Ces

matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit (figure 1.2) et ont une perméabilité très grande, ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement. On cite par exemple le fer, certains acier de fer et nickel, des ferrites (NiFe_2O_4).

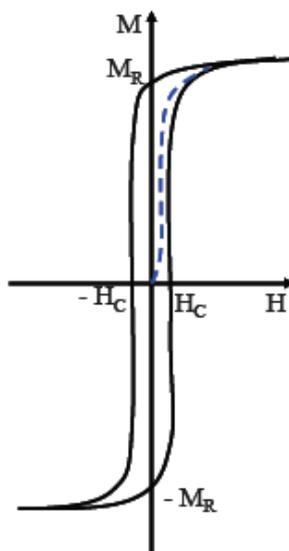


Figure 1.2. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux.

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques et transformateurs).

1.1.3 Matériaux magnétiques semi-durs

Les matériaux magnétiques semi-durs sont utilisés comme supports pour l'enregistrement magnétique à haute densité. Le principe consiste à utiliser les propriétés magnétiques d'empilements de matériaux pour y inscrire des informations au format numérique (succession de 0 et de 1) comme des variations de l'orientation locale de l'aimantation.

Ces matériaux doivent être des composés stables jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uniaxiale, responsable d'un champ d'anisotropie H_A de l'ordre de 5 T et une aimantation rémanente proche de 0,5 T. Le cycle d'hystérésis de ces matériaux doit être carré, le champ coercitif ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la ré-inscription magnétiques. On cite par exemple des alliages Sm-Fe-Ti et certains composites à base de terres rares (alliage $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}/\text{Cu}$ et CoPt).

1.2 Alliage $R-M$ pour aimants permanents

1.2.1 Les composés d'éléments de terres rares

Les terres rares (R) représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium et le scandium. Les configurations électroniques de ces éléments sont généralement $[Xe]4f^n$ où $n = Z - 57$ (n compris entre 0 et 14). Dans les alliages à base de terres rares, le magnétisme est dû à la couche incomplète $4f$ qui est plus localisée. Il n'y a donc pas d'interactions d'échange directe entre les électrons $4f$ appartenant à des atomes différents. Le couplage spin-orbite est important, ce qui permet aux moments orbitaux d'être davantage liés aux moments de spin qu'au réseau cristallin : l'anisotropie magnétocristalline est alors importante.

1.2.2 Les métaux de transition

Les métaux de transition $3d$ (M) présentent pour certains des configurations électroniques externes, composées notamment des orbitales $3d$, dont les deux sous-bandes de spins *majoritaire* et *minoritaire* sont décalées en énergie. Ces orbitales responsables du magnétisme étant externes, elles sont très fortement influencées par leur environnement atomique, contrairement au cas des terres rares pour lesquelles la forme spatiale de leur orbitale dépend peu de l'environnement atomique et est liée à son taux de remplissage.

La couche électronique $3d$ des métaux de transition est externe, leurs moments magnétiques sont délocalisés. Les propriétés magnétiques des métaux de transition peuvent évoluer donc fortement, alors que celles d'une terre rare donnée varient généralement peu d'un composé à un autre. Parmi les métaux de transition $3d$, ceux ayant souvent un moment magnétique appréciable et s'ordonnant de manière ferromagnétique sont principalement le fer et le cobalt.

1.2.3 Les alliages $R-M$

Les intermétalliques composés d'éléments à base de terres rares et de métaux de transition présentent des propriétés magnétiques les plus exceptionnelles. Ces composés mêlent les propriétés issues du magnétisme localisé de la couche $4f$ des terres rares et du magnétisme itinérant des métaux de transition $3d$. Les terres rares apportent leur forte anisotropie grâce aux interactions entre leur moment orbital et le champ cristallin. Les métaux de transition apportent quant à eux leur forte aimantation et une température de Curie élevée grâce aux interactions d'échange importantes entre métaux $3d$. Cela est possible grâce au couplage $R-M$ via les électrons de conduction d des deux éléments. Les interactions électron-électron sont fortes et donnent lieu à une construction du moment atomique. Le moment orbital (\vec{L}) et le moment de spin (\vec{S}) sont fortement couplés par le terme de couplage spin-orbite (λ_{LS}).

Le couplage antiparallèle entre moments de spin M et R se combine au couplage

spin-orbite sur le site R comme on le voit sur la figure 1.3, \vec{S}_M est couplé à \vec{S}_R par échange via un électron d , et \vec{S}_R est couplé à \vec{L}_R via le couplage spin-orbite.

Dans le cas de terres rares légères telles que Pr, Nd et Sm, le couplage entre le moment orbital (\vec{L}_R) et le moment de spin (\vec{S}_R) est négatif (\vec{L}_R et \vec{S}_R sont antiparallèles), ce qui fait que les moments magnétiques de M et R sont parallèles dans les composés R - M (figure 1.3). Pour les éléments de terres rares lourds (de Gd à Tm), \vec{L}_R et \vec{S}_R sont parallèles, ce qui implique un couplage positif entre le moment orbital et celui de spin ce qui fait que les moments magnétiques de M et R sont disposés antiparallèles. Dans le cas des composés avec La ou Lu, les propriétés magnétiques sont données seulement par les électrons $3d$ de M , car La a une couche $4f$ vide et Lu a la couche $4f$ pleine. Une situation similaire est rencontrée dans les composés avec Ce ou Y.

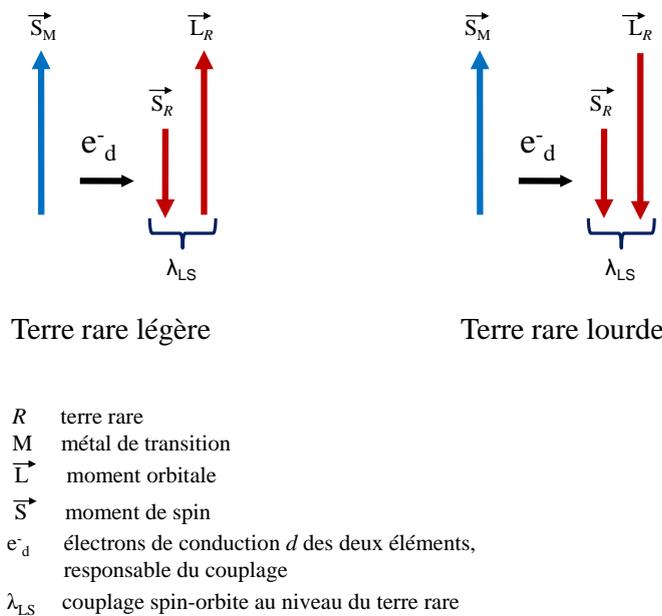


Figure 1.3. Représentation simplifiée du mécanisme du couplage magnétique pour les composés intermétalliques R - M .

1.2.4 Anisotropie magnétocristalline dans les alliages R - M

L'anisotropie magnétocristalline représente l'orientation préférentielle de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Elle trouve son origine dans le couplage spin-orbite dans le potentiel cristallin qui dépend de la symétrie de la maille cristallographique.

L'anisotropie des composés de type R - M résulte de la combinaison des anisotropies des deux éléments R et M . Dans les alliages intermétalliques, l'anisotropie associée à M est en général prépondérante à haute température, alors qu'à basse température c'est l'anisotropie de la terre rare qui tend à l'emporter [12].

Dans le cas de terres rares R , la distribution des électrons de l'atome R est définie par l'échange et par le couplage spin-orbite et prend une forme asphérique, en relation avec le remplissage de la couche $4f$. L'asphéricité de cette couche est caractérisée par le signe d'un coefficient de deuxième ordre, appelé coefficient de Stevens, noté α_j , qui peut être positif lorsque la distribution est allongée dans la direction du moment, ou négatif lorsque la distribution est aplatie perpendiculairement à la direction de ce moment. La distribution électronique ainsi déterminée est soumise au champ cristallin de l'environnement, lui aussi de symétrie non sphérique, notamment dans une structure uniaxiale.

Ce champ cristallin est caractérisé par le paramètre de second ordre : A_2^0 , qui lui aussi peut avoir deux comportements différents (figure 1.4) [68] :

- $A_2^0 > 0$ les charges sur l'axe c sont négatives (répulsives pour les électrons), l'atome R peut être considéré comme aplati, perpendiculaire à l'axe c (figure 1.4 (a)).
- $A_2^0 < 0$ les charges sur l'axe c sont positives (attractives pour les électrons), l'atome R peut être allongé le long de l'axe c (figure 1.4 (b)).

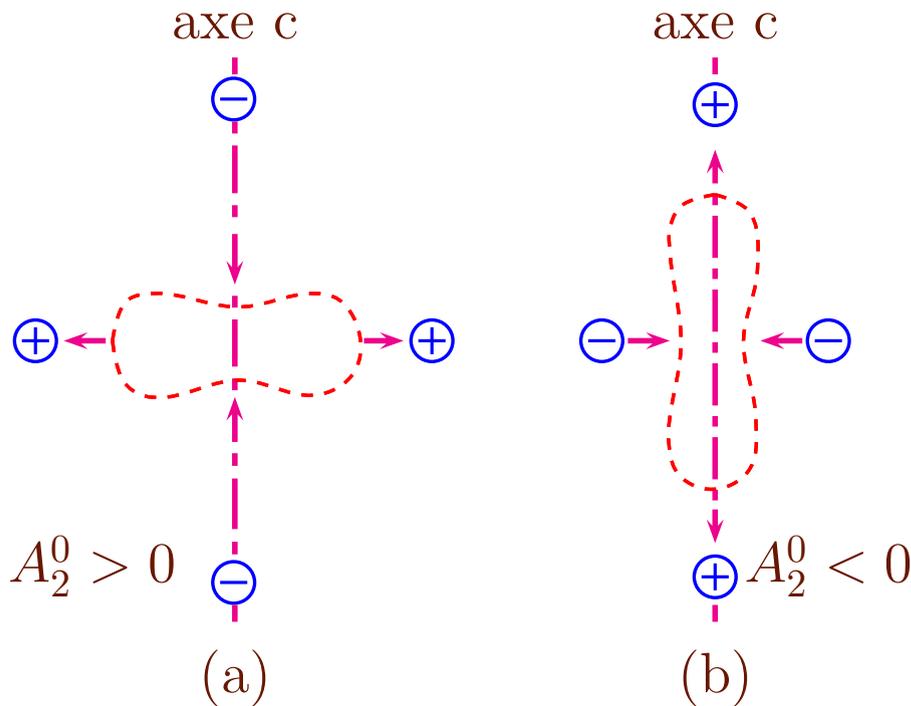


Figure 1.4. Potentiel électrique créé par l'environnement cristallin dans les structures uniaxiales : (a) environnement aplati, perpendiculaire à l'axe c . (b) environnement allongé le long de l'axe c .

Comme le montre la figure 1.5, d'après [69], $\alpha_j > 0$ lorsque la distribution est allongée dans la direction du moment comme le cas du samarium, par exemple, $\alpha_j < 0$ lorsque la distribution est aplatie perpendiculairement à la direction du moment comme le cas du néodyme et du praséodyme.

L'orientation préférentielle se déduit des signes de α_J et de A_2^0 . L'anisotropie

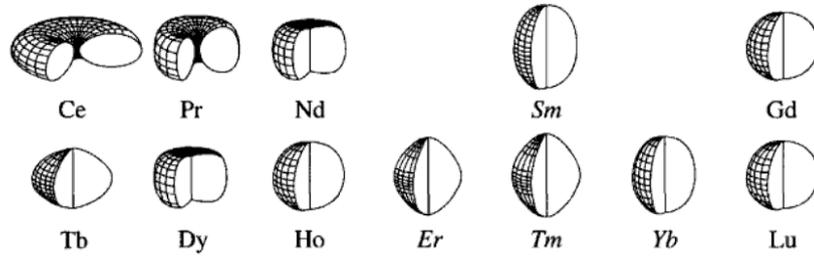


Figure 1.5. Forme de la couche 4f des atomes R, d'après [69]. $\alpha_j < 0$, pour les terres rares reportées à gauche avec une distribution aplatie. $\alpha_j > 0$, pour les terres rares reportées à droite avec une distribution allongée.

magnétocristalline favorisée est planaire s'ils sont du même signe et axiale sinon. Dans une série de composés isostructuraux où seul l'élément de terre rare change, A_2^0 est stable. Le produit $\alpha_J A_2^0$ suffit alors à caractériser les différences d'amplitude d'interaction.

Pour que l'axe c de la structure uniaxe soit de facile aimantation, on doit satisfaire la condition suivante : $\alpha_J \times A_2^0 < 0$. Dans ce cas on doit avoir $A_2^0 > 0$ avec $\alpha_J < 0$ (Nd ou Pr) ou $A_2^0 < 0$ avec $\alpha_J > 0$ (Sm) (figure 1.6).

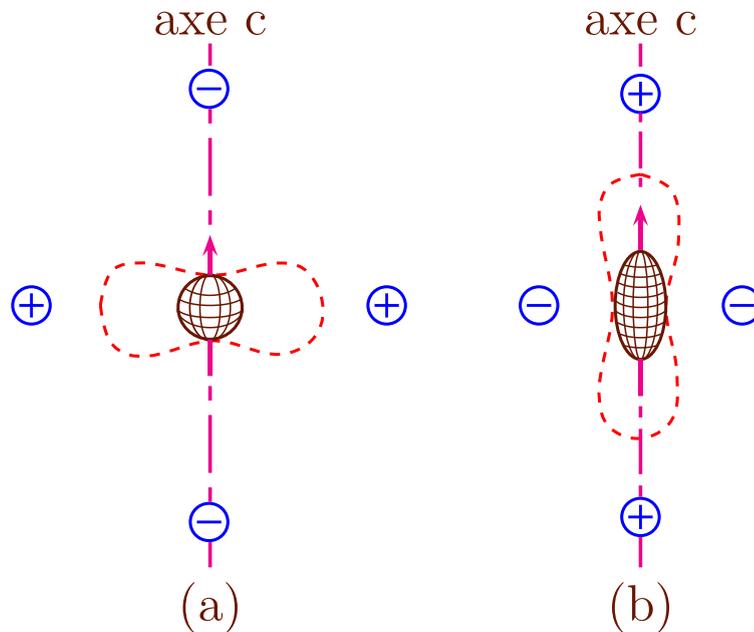


Figure 1.6. Condition indispensable à l'obtention d'un axe de facile aimantation : (a) : $A_2^0 < 0$ et $\alpha_J > 0$; (b) : $A_2^0 > 0$ et $\alpha_J < 0$.

1.2.5 Les interactions d'échange

Rappelons que l'interaction d'échange est d'origine électrostatique introduite par Heisenberg en 1929 dans le cadre de la mécanique quantique. Dans les composés magnétiques, l'énergie associée à cette interaction est exprimée en fonction des moments magnétiques de deux atomes voisins i et j tels que :

$$E_{ij} = -\mu_0 J_{ij} \cdot \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j$$

Les moments magnétiques m_i et m_j ont tendance à s'orienter respectivement parallèles ou antiparallèles, selon que le coefficient J_{ij} est positif ou négatif. Ainsi, en dessous de la température de Curie, il en découle un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme (Voir l'annexe A).

L'énergie d'échange E_{ij} par unité de volume associée s'écrit :

$$E_{ij} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{i,j \neq i} J_{ij} \cdot \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j$$

qui peut être écrite :

$$E_{ij} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{H}_i$$

avec :

$$\vec{H}_i = \sum_{i \neq j} J_{ij} \cdot \vec{m}_j$$

où E_{ij} : énergie d'échange

μ_0 : perméabilité du vide

J_{ij} : coefficient d'intégrale d'échange qui peut être positif ou négatif

m_i : moment magnétique de l'atome i

m_j : moment magnétique de l'atome j

H_i : champ local agissant sur le moment m_i

Le facteur 1/2 provient du fait que, dans la sommation sur i et j , l'interaction de chacune des paires de moments est prise deux fois.

L'énergie d'échange prend compte du fait que lorsque deux spins sont très proches, ils ont tendance à réagir, chaque spin voyant ou subissant l'autre comme un champ extérieur. Ceci a pour effet d'avoir tendance à aligner les spins lorsqu'ils sont voisins.

Dans les composés intermétalliques à base de terres rares et métaux de transition on trouve trois types d'interactions d'échange :

- l'échange $3d-3d$ (J_{M-M}) entre les moments magnétiques du sous-réseau des atomes de métal de transition.

- l'échange $4f-4f$ (J_{R-R}) entre les moments magnétiques des atomes du réseau de terre rare
- l'échange $3d-4f$ (J_{R-M}) entre les deux sous-réseaux $3d-4f$

La température de Curie d'un matériau magnétique est la transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique). Elle représente la mesure directe des interactions d'échange entre les atomes magnétiques, ces interactions dépendent principalement des distances interatomiques.

Parmi les trois types d'interactions d'échange, l'échange $4f-4f$ est le plus faible et peut être négligé. Cependant, si on considère un système $R-M$ où R est non magnétique, on peut négliger aussi les interactions entre les deux sous-réseaux $3d-4f$ et on peut considérer que la seule contribution à la température de Curie, est due à l'interaction entre les moments magnétiques du sous-réseau de $M-M$ ($3d-3d$).

Il y a deux types interactions d'échange dans les composés $R-M$, positive et négative. Quand la distance des paires d'atomes $R-M$ est plus petite qu'une certaine distance critique, les interactions d'échange sont négatives, tandis qu'aux plus grandes distances de $M-M$ les interactions sont positives.

Afin de voir la sensibilité des interactions d'échange aux distances inter-atomiques, nous présentons sur la figure 1.7, les coefficients d'intégrale d'échange en fonction de la distance entre les atomes de métal de transition dans le cas d'intermétalliques à base de samarium et de fer ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) et leurs nitrures, obtenue par l'ajustement des données des champs hyperfins pour chaque site de fer [10]. La courbe montre que pour les distances inférieures à 2,45 Å les interactions sont négatives alors que pour les distances supérieures à cette distance critique, les interactions deviennent positives. D'après la figure 1.7, ces interactions sont très intenses, mais n'agissent qu'entre moments voisins et s'atténuent très vite avec la distance.

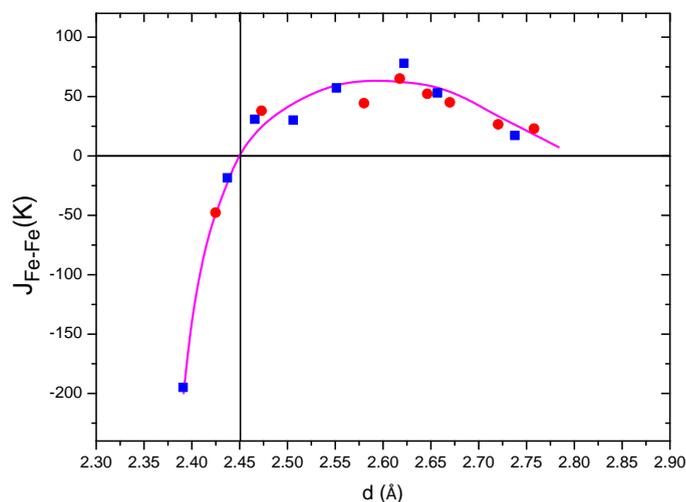


Figure 1.7. Courbe type Slater-Néel [70]. Intégrale d'échange en fonction de la distance interatomique fer-fer; pour les composés $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (cercles) et leurs nitrures (losanges) [10].

1.3 Les nanomatériaux magnétiques

Les nanomatériaux magnétiques sont des matériaux constitués de cristallites magnétiques (ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques) qui peuvent être monophasés ou polyphasés, avec une dimension des cristallites de quelques nanomètres [71, 72]. Les nanoparticules magnétiques ont généré un intérêt remarquables au cours de ces dernières années en raison de leurs propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un déficit scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'application (aimant permanent, enregistrement magnétique,...). Le but principal d'élaboration des nanomatériaux magnétiques est de réaliser un couplage entre une phase magnétique dure avec une phase douce afin d'améliorer les propriétés magnétiques telles que la coercitivité et l'aimantation rémanente [73, 74, 1].

Réduire la taille d'une particule magnétique jusqu'à l'échelle nanométrique implique des améliorations exceptionnelles des propriétés physiques par rapport à celles du matériau massif. Le comportement de ces particules nanométriques apparait plus sensible aux perturbations extérieures telles que l'influence magnétique des particules voisines et l'influence du champ extérieur par rapport à celui d'un matériau massif.

1.3.1 Variation de la coercitivité avec la taille des grains

Dans les matériaux magnétiques, c'est la taille des domaines ferromagnétiques qui contrôle l'évolution du champ coercitif en plus de l'anisotropie magnétocristalline. Dans le cas d'une particule ferromagnétique massive, la minimisation de l'énergie magnétostatique entraîne sa division spontanée en domaines magnétiques qui ne mettent en jeu qu'une énergie relativement faible. Entre deux domaines, la zone de transition est appelée paroi de Bloch, dont l'épaisseur résulte d'un compromis entre les énergies d'échange et d'anisotropie. Dans le cadre d'une approximation unidimensionnelle, on peut calculer l'énergie par unité de surface associée à une paroi de Bloch : $\gamma = 4\sqrt{AK_1}$ [70] où K_1 représente la constante d'anisotropie magnétocristalline. On en déduit une taille de domaine dans un matériau dur homogène en égalant l'énergie de paroi à l'énergie magnétostatique du monodomaine, qui devient, dans le cas d'un système nanostructuré, la taille limite pour une particule monodomaine, $d_c \propto \sqrt{AK_1}/\mu_0 M_S^2$ [48]

Si on diminue la taille de cette particule, on rencontre une taille critique d_c au-dessous de laquelle l'énergie de la paroi de Bloch (proportionnelle à d^2) devient supérieure à l'énergie dipolaire (proportionnelle à d^3). La paroi ne peut donc plus se former et la particule est monodomaine [75, 76, 70].

Comme le montre la figure 1.8, pour la taille des particules ferromagnétiques $d < d_c$, les nanoparticules ferromagnétiques peuvent dans un premier temps présenter des champs coercitifs élevés $H_C = 2K_1/\mu_0 M_S$, où K_1 représente l'anisotropie totale de la particule et M_S est l'aimantation à saturation. En effet, pour des particules de quelques dizaines de nanomètres, leur champ coercitif est beaucoup plus grand que celui des composés massifs correspondants. La raison en est que l'aimantation d'un matériau ayant plusieurs domaines se produit essentiellement par

déplacement des parois, d'une façon réversible ou non, et les champs nécessaires pour produire ces déplacements sont relativement petits. En revanche, dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments magnétiques hors de la direction de facile aimantation, exigeant ainsi des champs magnétiques beaucoup plus grands.

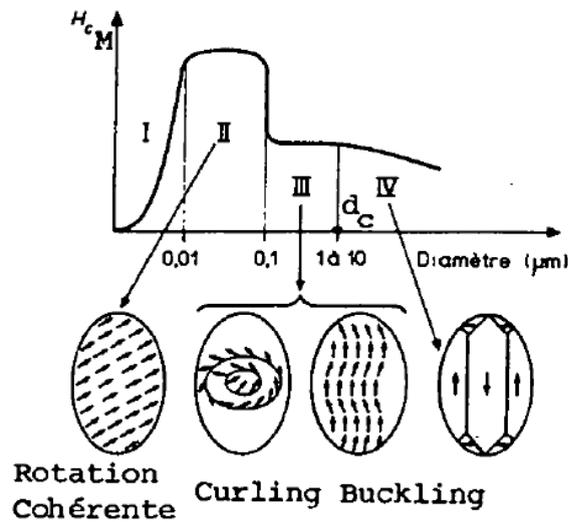


Figure 1.8. Schéma de la variation de la coercitivité avec la taille des grains [76].

Enfin, si on diminue encore la taille des particules jusqu'à une taille de l'ordre de 10 nm, la coercitivité chute. L'aimantation peut se renverser spontanément sous l'influence de la température, et les forces d'échange ne suffisent plus face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément ($K_1 V \leq 25 k_B T$, où V est le volume de la particule à température T). Ces particules ne présentent plus de coercitivité, elles sont dites superparamagnétiques [76].

1.3.2 Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

Les nanomatériaux et les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés au cours de ces dernières années en raison des applications potentielles extrêmement variées. L'élaboration de nanomatériaux repose sur différentes voies d'élaboration. Parmi les méthodes de synthèse, on cite : la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), en couches minces [65, 28, 65, 77, 30, 78, 79], les rubans par fusion, jet sur rouleau [58, 23, 26, 79, 80, 27] et la mécano-synthèse [32, 81, 74, 3]. Récemment la technique de broyage à haute énergie suivi d'un recuit est aussi utilisée pour produire des poudres nanocristallines à haute coercitivité [40, 33, 1, 34, 38].

En effet, ces techniques de préparation des nanomatériaux ont permis de mieux contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules avec des compositions reproductibles d'une part. D'autre part, elle permet de comprendre ou d'appréhender les développements fondamentaux du magnétisme intraparticule et interparticule.

1.3.3 Broyage à haute énergie

La méthode de broyage à haute énergie est parmi les techniques d'élaboration qui conduisent à l'état nanocristallin. Cette méthode a été développée dans les années 60, par John Benjamin pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques.

On distingue deux terminologies pour définir un broyage à haute énergie : la mécanosynthèse (mechanical alloying) quand les poudres initiales ont une composition différente de celle du produit, et broyage mécanique (mechanical milling ou grinding), s'il ne s'agit que d'un broyage non réactif pour l'obtention de poudres amorphes à partir d'un précurseur massif. Cette méthode permet d'une part l'élaboration des alliages amorphes [82, 83], et d'autre part, cette technique a permis la maîtrise de la stœchiométrie des éléments pour la synthèse des phases qui n'apparaissent pas dans les diagrammes d'équilibre. Les phases ainsi obtenues évoluent en fonction de la température de recuit d'un groupe d'espace vers un sous groupe dérivé plus ordonné [84, 85].

La méthode du broyage à haute énergie (mécanosynthèse) est particulièrement efficace dans le cas des alliages à base de métal extrêmement volatil (lanthane, samarium et magnésium par exemple), car elle permet d'éviter l'état liquide puisque la réaction a lieu en dessous de la température de fusion de celui-ci. De plus cette méthode permet l'obtention de quantités importantes reproductibles et homogènes d'alliage avec des coûts d'élaboration peu élevés.

Principe du broyage

Le principe de broyage mécanique à haute énergie consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier non oxydable et de la poudre qui peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'un pré-alliage. Grâce à la force centrifuge et sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles et des billes avec la paroi de la jarre, le composé va être fracturé jusqu'à l'obtention de particules de dimension nanométrique.

Il existe différents types de broyeurs qui peuvent être utilisés comme le broyeur planétaire, l'attriteur horizontal et le broyeur à vibrations.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le broyage, on peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres difficilement contrôlables ou mal maîtrisés.

Dans le cas du broyeur planétaire, les paramètres contrôlables sont :

- la géométrie des jarres (volume et diamètre)
- la géométrie des billes (diamètre et masse)
- le nombre de billes
- le rapport masse de billes/masse de poudre
- la vitesse de rotation

La difficulté de la technique est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyage données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage [40, 83].

Les paramètres difficilement contrôlables sont essentiellement la température, l'atmosphère de broyage et la contamination par les outils de broyage.

1.4 Structure cristallographique des phases PrCo_n

Les composés intermétalliques binaires RM_n (R = terres rares ou Y ; M = métal de transition) sont des phases qui cristallisent avec des structures définies et dont le domaine d'existence est limité d'après un diagramme de phase. Les caractéristiques des composés intermétalliques RM_n vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé. Généralement les propriétés structurales et magnétiques des composés $R-M$ ne dépendent pas seulement de la concentration en métal de transition mais aussi de la symétrie locale autour des atomes magnétiques.

Le diagramme des phases d'équilibre du système Pr-Co est présenté sur la figure 1.9 [86]. Dans le système binaire Pr-Co, il se forme plusieurs composés intermétalliques (Pr_3Co , Pr_5Co_2 , PrCo_2 , PrCo_3 , Pr_2Co_7 , $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$, PrCo_5 , $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$) qui ont des propriétés structurales et magnétiques assez diverses.

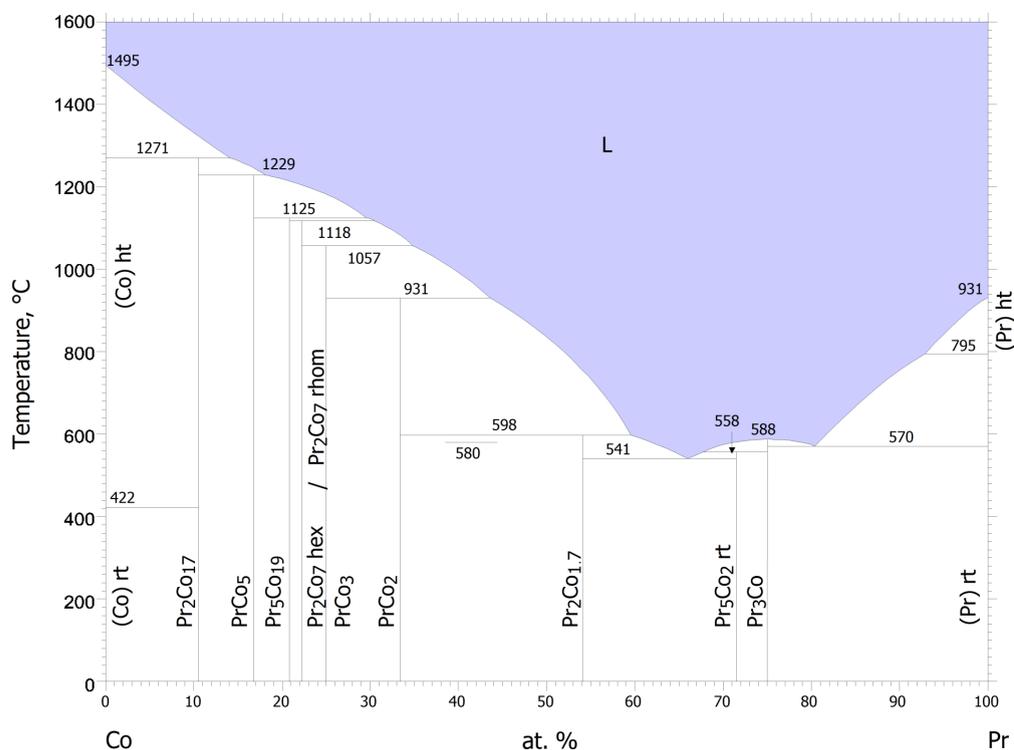


Figure 1.9. Diagramme binaire des phases Pr-Co [86].

Dans notre étude, on ne présentera que quatre types de composés intermétalliques RM_n ; les deux premiers composés sont de type MgCu_2 pour $n = 2$ et CaCu_5 pour $n = 5$. Ces deux composés peuvent aussi décrire des composés avec une stœchiométrie intermédiaire $2 \leq n \leq 5$ par une structure en intercroissance. Ainsi, nous nous intéresserons aux composés $n = 3$ et $n = 3,5$ qui correspondent respectivement aux composés PrCo_3 et Pr_2Co_7 .

L'étude de quelques propriétés structurales et magnétiques des composés PrCo_5 et PrCo_2 a pour but de mieux comprendre les propriétés structurales et magnétiques

des composés qui se forment à partir de leur empilement tel le cas du composé PrCo_3 .

La présence des phases PrCo_2 ou Pr_2Co_7 peut influencer les propriétés magnétiques du composé PrCo_3 , il est intéressant de connaître leurs propriétés structurales et magnétiques afin d'obtenir un composé PrCo_3 pur.

1.4.1 Le composé intermétallique PrCo_2

Les composés intermétalliques PrCo_2 qui cristallisent généralement dans la structure MgCu_2 de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ($C15$) [87]. Le paramètre de maille expérimental a est égal à $7,312 \text{ \AA}$ [88], les coordonnées atomiques (x,y,z) et l'occupation des différentes positions de Wyckoff sont présentés dans le tableau 1.1. La figure 1.10 illustre la maille cristallographique du composé PrCo_2 de structure MgCu_2 .

Tableau 1.1. Coordonnées atomiques (x,y,z) , l'occupation des différentes positions de Wyckoff et le nombre de coordinence (NC) pour le composé PrCo_2 de structure MgCu_2 , groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et le paramètre de maille $a = 7,312 \text{ \AA}$ [88].

	Position de Wyckoff	x	y	z	NC
Pr	$8a$	0	0	0	16
Co	$16d$	$5/8$	$5/8$	$5/8$	12

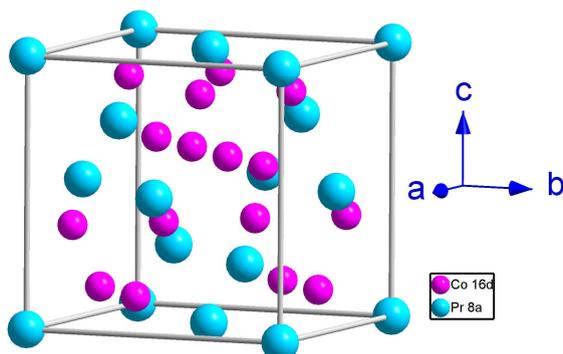


Figure 1.10. Structure cristallographique du composé PrCo_2 de structure type MgCu_2 , groupe d'espace $Fd\bar{3}m$

Les phases de Laves MgCu_2 ont été beaucoup étudiées, et en particulier les composés avec le cobalt. Schweizer [88] a montré par diffraction neutronique que les moments magnétiques du cobalt et du praséodyme sont parallèles, le moment magnétique du Pr est égal à $2,70 \pm 0,20 \mu_B$ et à $0,5 \pm 0,25 \mu_B$ pour le Co. Ils sont ferromagnétiques à très basse température, la température de Curie de PrCo_2 est égale à 49 K [53] et une aimantation à saturation (M_S) égale à $3,22 \mu_B/\text{formule.unitaire}$. ($f.u.$) [89].

1.4.2 Le composé intermétallique PrCo_5

Les composés intermétalliques $R\text{Co}_5$ cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu_5 de groupe d'espace $P6/mmm$. Les composés $R\text{Co}_5$ se forment pour toutes les terres rares [53], ils sont stables à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$).

La maille est constituée d'une alternance de deux couches d'atomes de deux types. Une couche sur deux est constituée d'atomes Pr au centre d'hexagones formés par Co à $z = 1/2$, alors que la seconde couche ne comprend que des hexagones formés par Co. Les paramètres de maille déterminés pour le composé PrCo_5 sont : $a = 5,020 \text{ \AA}$ $c = 3,975 \text{ \AA}$ et $V = 86,64 \text{ \AA}^3$ [90].

Les coordonnées atomiques (x,y,z) et l'occupation des différentes positions de Wyckoff sont représentées dans le tableau 1.2. La figure 1.11 illustre la maille cristallographique du composé PrCo_5 .

Tableau 1.2. Coordonnées atomiques (x,y,z) , l'occupation des différentes positions de Wyckoff et le nombre de coordinence (NC) pour le composé PrCo_5 de structure CaCu_5 , groupe d'espace $P6/mmm$ et les paramètres de mailles : $a = 5,020 \text{ \AA}$ $c = 3,975 \text{ \AA}$ et $V = 86,64 \text{ \AA}^3$ [90].

	Position de Wyckoff	x	y	z	NC
Pr	1a	0	0	0	20
Co	2c	1/3	2/3	0	12
Co	3g	1/2	0	1/2	12

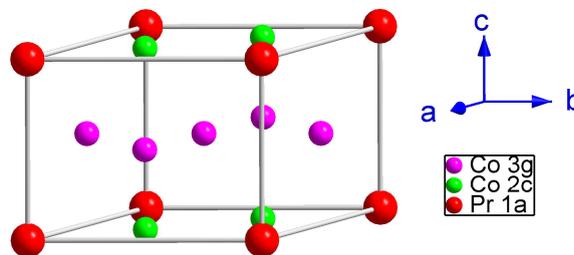


Figure 1.11. Structure cristallographique du composé PrCo_5 de structure CaCu_5 , groupe d'espace $P6/mmm$

Du point de vue magnétique, le composé PrCo_5 est ferromagnétique, les moments magnétiques du cobalt et du praséodyme sont parallèles. Ce composé a une aimantation à saturation de $9,9 \mu_B/f.u.$ mesurée à 2 K avec une température de Curie de 912 K [91]. Le moment du Co dans ce composé est proche de celui rencontré dans cobalt pur (autour de $1,64 \mu_B$ à 4 K) [92] alors que le moment magnétique du Pr obtenu par diffraction des neutrons à 4 K est égal à $1,58 \mu_B$ [93, 94].

1.4.3 Les composés intermétalliques de structure en empilements

Les composés intermétalliques dont les compositions riches en métal de transition (RM_n) peuvent cristalliser dans des structures hexagonale et rhomboédrique. Lemaire en 1966 [52] et Bushow en 1977 [53] ont rapporté que les structures des composés RM_n dérivent de la structure des composés RM_5 par le remplacement du tiers des atomes de terres rares par une paire d'atomes de métal de transition plus petits. La structure cristalline du composé RM_2 peut être construite par la substitution de l'atome de M par l'atome de terre rare dans chaque maille de RM_5 ($RM_5 + R-M = 2 RM_2$), de même pour les composés R_2M_7 ($3 RM_5 + R-M = 2 R_2M_7$) et RM_3 ($2 RM_5 + R-M = 3 RM_3$), par une substitution ordonnée d'atomes.

Pour obtenir la maille R_2M_7 , trois mailles élémentaires de RM_5 sont empilées selon l'axe c . Dans chaque troisième maille, on remplace un des deux atomes de cobalt de la structure RM_5 par un atome de R . Les atomes de terres rares adjacents sont alors trop proches et sont déplacés parallèlement à l'axe c de part et d'autre de la couche plane où il ne reste que l'atome M non substitué. Cette unité subit par la suite les translations rhomboédriques. Les composés RM_3 sont décrits de la même manière mais en remplaçant cette fois un atome de métal de transition par un atome de terre rare dans chaque deuxième maille de RM_5 . La représentation schématique des structures des composés RM_n dérivant de la structure hexagonale RM_5 [53] est présentée dans la figure 1.12.

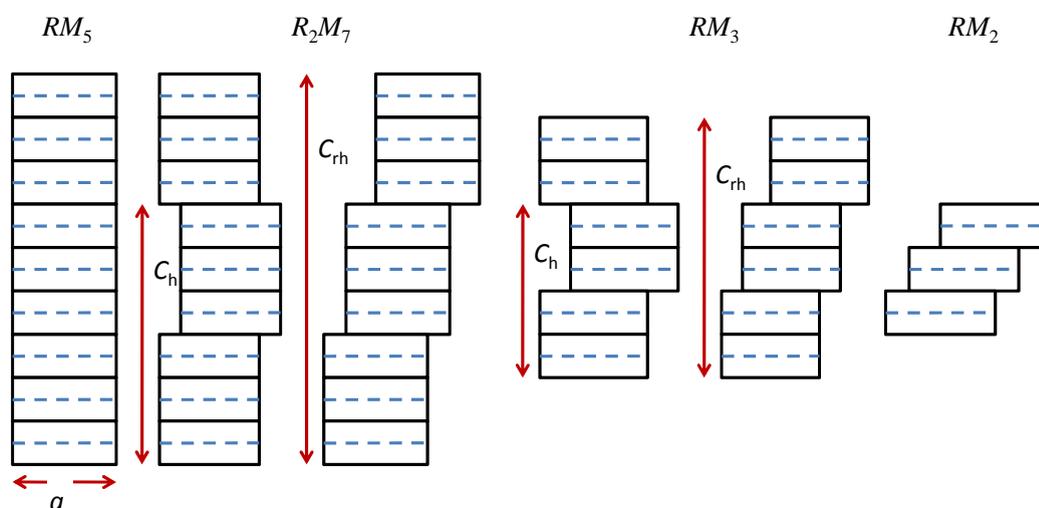


Figure 1.12. Représentation schématique des structures des composés RM_n dérivant de la structure hexagonale RM_5 [53].

Pour une meilleure compréhension, Khan en 1974 [95] a décrit les composés RM_n comme un empilement de briques élémentaires de type RM_2 et RM_5 avec $n = \frac{5x+4}{x+2}$. Rappelons que les phases de Laves RM_2 peuvent être soit cubiques de type $MgCu_2$ de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ou hexagonales de type $MgZn_2$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$, et que les composés RM_5 sont de structure type $CaCu_5$, groupe d'espace $P6/mmm$. Nous avons représenté schématiquement les structures cristallographiques de RM_5

ainsi que celles des deux types de RM_2 sur la figure 1.13 (a) avec lesquelles nous avons construit des briques élémentaires de type C, L_1 et L_2 pour les structures types $CaCu_5$, $MgCu_2$ et $MgZn_2$ respectivement comme il est illustré sur la figure 1.13 (-b).

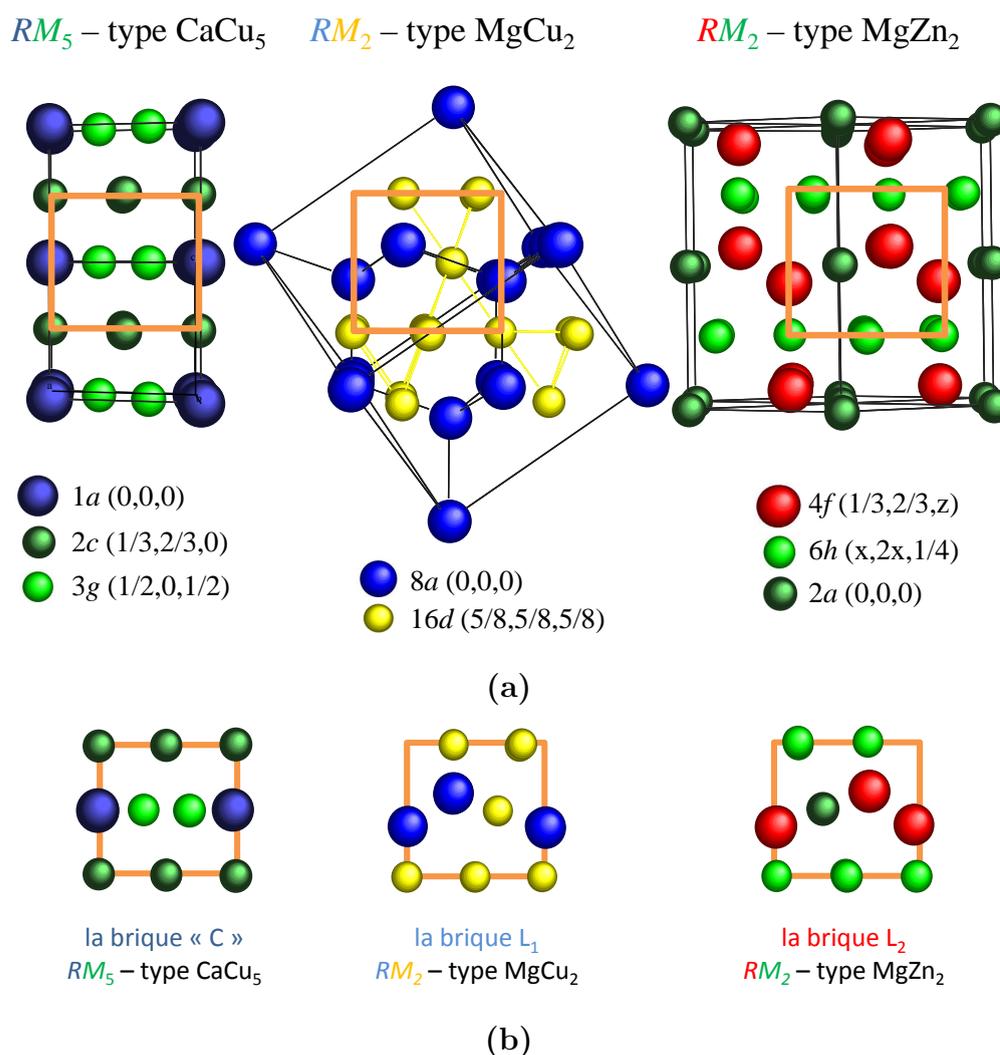


Figure 1.13. Les briques élémentaires C, L_1 et L_2 à partir des 3 structures type : $CaCu_5$, $MgCu_2$ et $MgZn_2$.

Les figures 1.14 et 1.15 montrent les présentations schématiques des composés du système $R-M$ ayant une structure en empilement des briques élémentaires de type C, L_1 et L_2 . Pour chaque composé, deux structures de type $2H$ et $3R$ sont observées, ce qui correspond respectivement soit à une structure hexagonale, groupe d'espace $P6_3/mmc$ soit à une structure rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}m$ selon la notation de Ramsdell [96]. Par exemple, la structure cristalline des composés RM_3 de type $PuNi_3$ peut être construite par un empilement suivant l'axe c de trois blocs de type C et L_1 ($3 \times [CL_1] = [3R]$). Alors que lorsqu'on a une alternance de type CL_1CL_2 on obtient une maille hexagonale de type $CeNi_3$ ($[CL_1CL_2] = [2H]$). La différence entre les représentations $3R$ et $2H$ en plus de l'empilement, on trouve

généralement que le paramètre de maille c plus grand pour les mailles $3R$, alors que le paramètre a est du même ordre de grandeur.

Dans le cas d'alliages intermétallique à base de praséodyme et cobalt, la phase 1 : 3 n'est référencées que sous la forme rhomboédrique de structure type PuNi_3 . La transformation des positions du Co et du Pr des structures MgCu_2 (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$) et CaCu_5 (groupe d'espace $P6/mmm$) en structures PuNi_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$) sont représentées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3. Les positions équivalentes des structures MgCu_2 et CaCu_5 dans la structure PuNi_3 .

Structure type	Positions atomiques	
CaCu_5	$P6/mmm$	$R\bar{3}m$
	$1a (0,0,0)$ $2c (1/3,0,1/2)$ $3g (1/2,0,1/2)$	$3a (0,0,0)$ $6c (0,0,z)$ $18h (x,-x,z)$
MgCu_2	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
	$8a (0,0,0)$ $16d (5/8,5/8,5/8)$	$6c (0,0,z)$ $3b (0,0,1/2)$

La description de la maille R_2M_7 rhomboédrique de type Gd_2Co_7 de groupe d'espace $R\bar{3}m$, s'effectue par trois empilements suivant l'axe c de deux blocs C avec un bloc de L_1 ($3 \times [\text{CCL}_1] = [3R]$), un empilement de type CCL_1CCL_2 permet l'obtention d'une maille R_2M_7 hexagonale de type Ce_2Ni_7 de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($[\text{CCL}_1\text{CCL}_2] = [2H]$).

Deux exemples d'empilements dans le cas des alliages à base de praséodyme et de cobalt seront présentés plus loin.

Pour les intermétalliques RM_n d'une manière générale, l'existence d'un arrangement hexagonal et d'un arrangement rhomboédrique suppose une différence de stabilité entre deux formes allotropiques. Cependant la transformation entre deux structures $2H$ et $3R$ semble être un processus sans diffusion [53]. Les différentes conditions lors d'élaboration de ces composés peuvent favoriser la formation d'une structure au détriment de l'autre. En effet la forme hexagonale est stable à basse température alors que la forme rhomboédrique est obtenue à haute température [97].

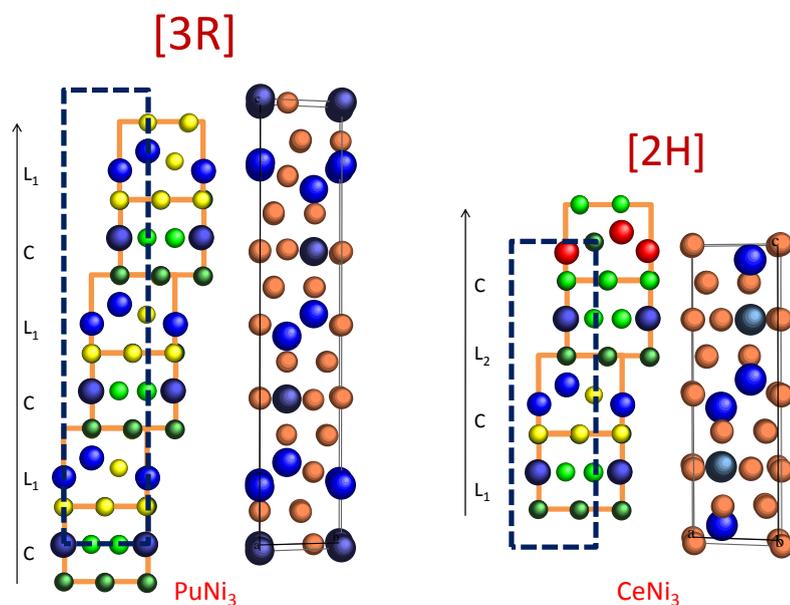


Figure 1.14. Représentation schématique des composés RM_3 en structures rhomboédrique de type $PuNi_3$ et hexagonale de type $CeNi_3$ avec des empilements de RM_5 et RM_2 .

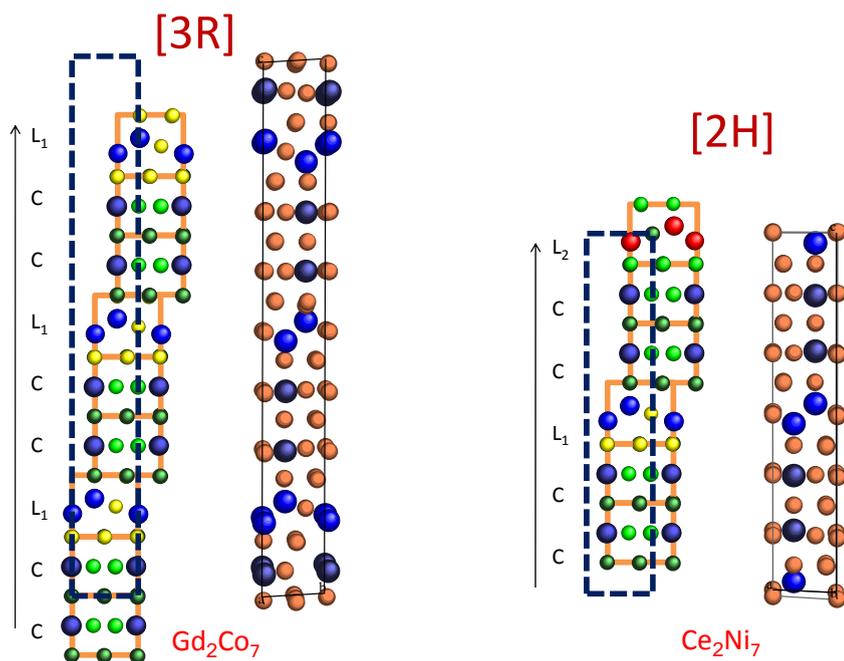


Figure 1.15. Représentation schématique des composés R_2M_7 en structures rhomboédrique de type Gd_2Co_7 et hexagonale de type Ce_2Ni_7 avec des empilements de RM_5 et RM_2 .

1.4.3.1 Le composé intermétallique PrCo_3

Les composés $R\text{Co}_3$ se forment pour toutes les terres rares [53]. Les paramètres de maille des différents composés $R\text{Co}_3$ diminuent avec le numéro atomique des terres rares, ceci est lié à la contraction des lanthanides [52] sauf le cas particulier du composé CeCo_3 , où le cérium a une taille plus petite que les autres terres rares [98].

Les composés $R\text{Co}_3$ sont généralement observés dans une structure rhomboédrique de type PuNi_3 , il appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$ [52, 99]. Le réseau cristallin de $R\text{Co}_3$ peut être décrit par un empilement alternatif de blocs hexagonaux de type $R\text{Co}_5$ et de blocs cubiques de type $R\text{Co}_2$ selon l'axe hexagonal commun. Les atomes de R occupent deux sites cristallographiques $3a$ et $6c$ tandis que les atomes de Co occupent trois sites non équivalents $3b$, $6c$ et $18h$ [98]. Les positions atomiques (x,y,z) et l'occupation des différentes positions de Wyckoff des composé $R\text{Co}_3$ sont regroupées dans le tableau 1.4. Les composés $R\text{Co}_3$ ont des propriétés magnétiques dures très intéressantes telles que l'aimantation à saturation importante et une forte anisotropie magnétocristalline [100].

Tableau 1.4. L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x,y,z) et le nombre de coordinnence (NC) pour le composé $R\text{Co}_3$ rhomboédrique de structure type PuNi_3 , groupe d'espace $R\bar{3}m$.

Position de Wyckoff		x	y	z	NC
R	$3a$	0	0	0	16
R	$6c$	0	0	0,1414	20
Co	$3b$	0	0	1/2	12
Co	$6c$	0	0	0,3336	12
Co	$18h$	0,5002	0,4998	0,0829	12

L'étude détaillée des propriétés structurales et magnétiques du composé PrCo_3 fera l'objet du chapitre 3.

1.4.3.2 Le composé intermétallique Pr_2Co_7

Le composé intermétallique Pr_2Co_7 cristallise sous deux formes différentes : hexagonale et rhomboédrique (figure 1.15).

- La première forme est de type Ce_2Ni_7 , de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) de paramètres de maille $a = b = 5,070 \text{ \AA}$ et $c = 24,511 \text{ \AA}$ [101]. Les positions atomiques (x,y,z) et l'occupation des différentes positions de Wyckoff sont présentées dans le tableau 1.5.
- La deuxième forme cristalline du composé Pr_2Co_7 est de type Gd_2Co_7 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Les paramètres de maille du composé Pr_2Co_7 rhomboédrique sont $a = b = 5,070 \text{ \AA}$ et $c = 36,876 \text{ \AA}$ [95]. Les

coordonnées atomiques (x,y,z) et l'occupation des différentes positions de Wyckoff du composé Pr_2Co_7 rhomboédrique sont présentées dans le tableau 1.6.

Tableau 1.5. L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x,y,z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé Pr_2Co_7 hexagonal de structure Ce_2Ni_7 , groupe d'espace $P6_3/mmc$ paramètres de maille $a = b = 5,070 \text{ \AA}$ et $c = 24,511 \text{ \AA}$ [101].

Position de Wyckoff		x	y	z	NC
Pr	4f	1/3	2/3	0,5302	16
Pr	4f	1/3	2/3	0,6747	20
Co	2a	0	0	0	12
Co	4e	0	0	0,1670	12
Co	4f	1/3	2/3	0,16666	12
Co	6h	0,1649	0,3298	1/4	12
Co	12k	0,1662	0,3324	0,0854	12

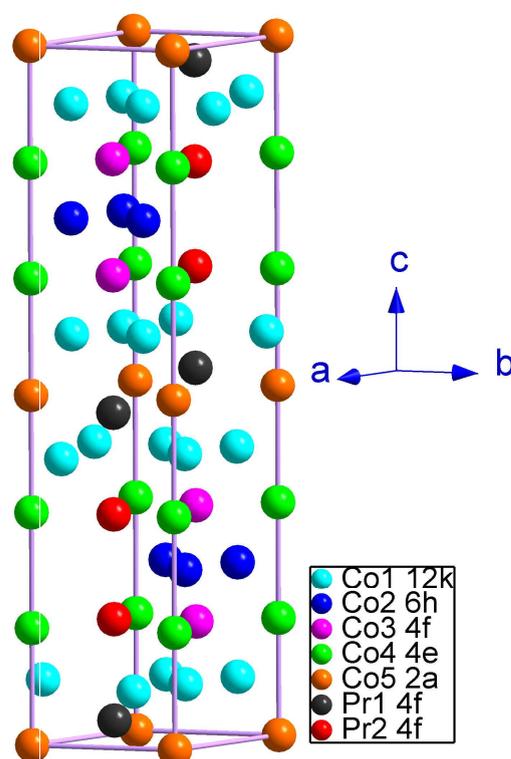


Figure 1.16. Structure cristallographique du composé Pr_2Co_7 hexagonal de structure Ce_2Ni_7 , groupe d'espace $P6_3/mmc$

Tableau 1.6. L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x,y,z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé Pr_2Co_7 rhomboédrique de structure Gd_2Co_7 , groupe d'espace $R\bar{3}m$ et les paramètres de maille $a = b = 5,070 \text{ \AA}$ et $c = 36,876 \text{ \AA}$ [95].

Position de Wyckoff		x	y	z	Occ
Pr	6c	0	0	0,055	20
Pr	6c	0	0	0,149	16
Co	3b	0	0	1/2	12
Co	6c	0	0	0,388	12
Co	6c	0	0	0,278	12
Co	9e	1/2	0	0	12
Co	18h	0,5	0,5	0,111	12

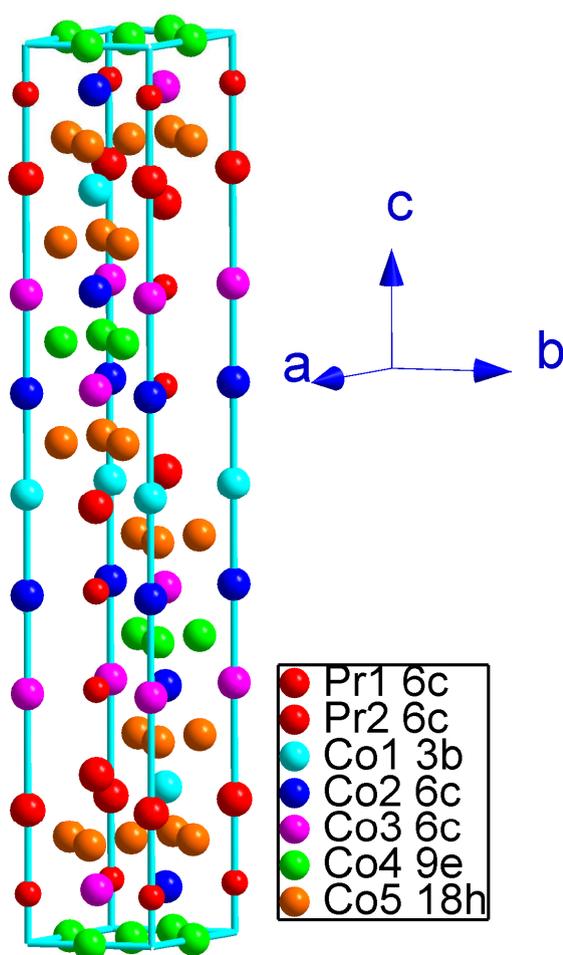


Figure 1.17. Structure cristallographique du composé Pr_2Co_7 rhomboédrique de structure Gd_2Co_7 , groupe d'espace $R\bar{3}m$

La structure hexagonale du composé Pr_2Co_7 est stable à basse température (jusqu'à 900°C), alors que la structure rhomboédrique est généralement plus stable pour des températures supérieures à 900°C [97]. Les figures 1.16 et 1.17 illustrent les mailles cristallographiques du composé Pr_2Co_7 dans la forme hexagonale et rhomboédrique respectivement. Les composés Pr_2Co_7 sont ferromagnétiques. Les moments magnétiques du cobalt et du praséodyme sont parallèles suivant l'axe c avec un champ d'anisotropie magnétocristalline de 10 T et une température de Curie de 600 K [102].

Chapitre 2

Élaboration et caractérisation

Chapitre 2

Élaboration et techniques de caractérisation

La synthèse des alliages nanocristallins PrCo_3 à partir des poudres de praséodyme et de cobalt est trop difficile. Cette difficulté est due principalement au fait que les poudres de Pr sont très vulnérables à l'oxydation par rapport aux massifs. La seconde possibilité de synthèse est de broyer les éléments Pr et Co à l'état massif, or le Pr étant un matériau ductile et mou, lors du broyage les morceaux de Pr sont aplatis pour adopter une structure lamellaire. Par conséquent, l'élaboration d'un pré-alliage de PrCo_3 par fusion est nécessaire.

2.1 Synthèse des alliages PrCo_3 massifs

La figure 2.1 présente le diagramme de phase binaire des composés à base de cobalt et de praséodyme [86] sur lequel nous nous sommes basés pour l'élaboration de nos alliages PrCo_3 .

Afin de voir l'effet de la teneur en praséodyme dans le domaine de présence entre 25 à 30% *at* en praséodyme, nous avons élaboré des lingots de PrCo_3 avec des teneurs en Pr de 25, 26, 27 et 30% *at*. La synthèse des composés a été réalisée par fusion à induction, à partir d'un mélange des éléments contenant les éléments praséodyme et cobalt purs (pureté 99,99%), en quantité correspondant à la stœchiométrie voulue. La méthode de synthèse par induction à haute fréquence a été choisie préférentiellement à la synthèse au four à arc électrique car elle assure une meilleure pureté grâce au dégazage à chaud sous vide secondaire ($P \leq 10^{-6}$ mbar). De plus, la température à laquelle l'alliage est porté, est mieux contrôlée que celle obtenue dans un four à arc, ce qui limite les pertes par vaporisation. Cette méthode permet la lévitation de l'alliage, sans contact avec le creuset, ainsi toutes les contaminations sont évitées pendant la fusion.

Les métaux dont les masses sont ajustées de façon à obtenir 5 à 12 grammes d'alliage, sont sciés puis limés sur toutes leurs surfaces, puis mis sous vide secon-

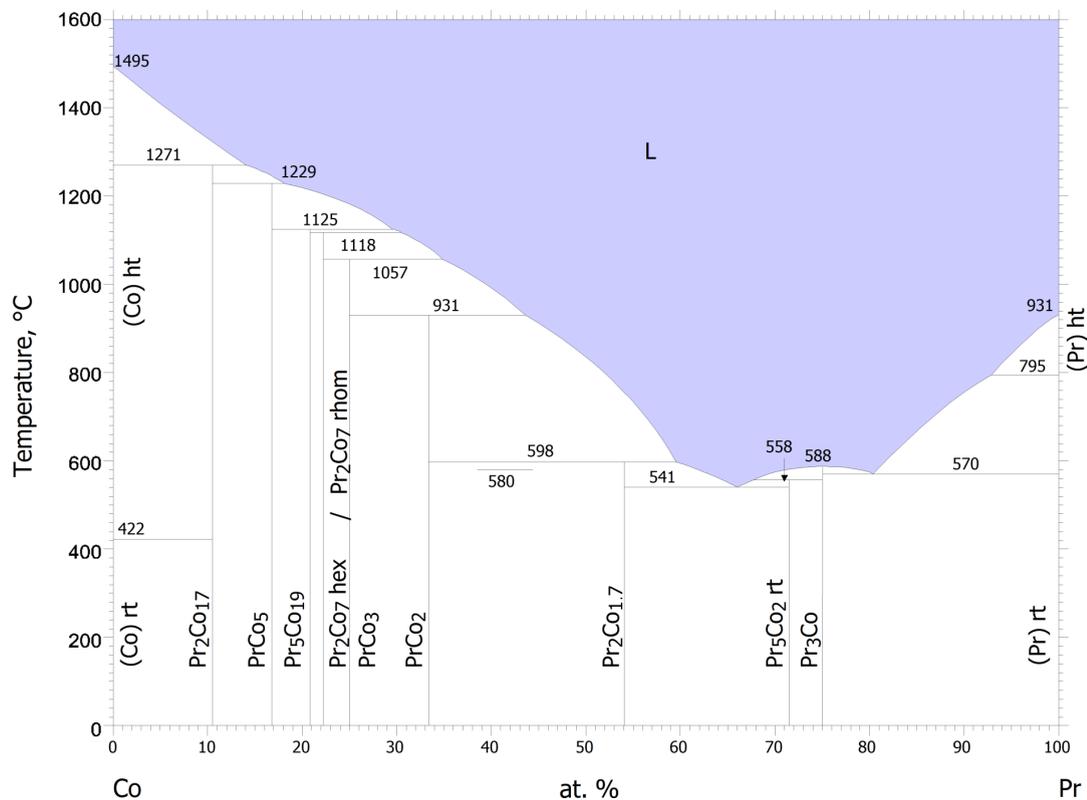


Figure 2.1. Diagramme binaire des phases Pr-Co

daire dans le creuset en cuivre du four à induction. Le principe de fonctionnement du four à induction à haute fréquence est présenté dans l'annexe B. Cinq fusions entre lesquelles l'alliage est tourné, ont été réalisées de façon à obtenir la meilleure homogénéité. Tous les échantillons massifs élaborés par fusion ont subi des recuits sous vide secondaire de 7 jours à 900°C dans les fours résistifs (voir annexe B.3). Le but du traitement thermique est de bloquer les transformations péritectiques ainsi que de diminuer le nombre de fautes d'empilement des couches d'atomes dans la structure.

2.2 Synthèse des alliages PrCo₃ nanocristallins

Les échantillons ont été élaborés par la méthode du broyage mécanique à haute énergie d'un pré-alliage PrCo₃ stoechiométrique préalablement préparé par la technique de fusion haute fréquence en creuset froid. Le pré-alliage PrCo₃ est par la suite introduit dans des jarres hermétiquement fermées sous atmosphère d'argon de haute pureté (0,5 ppm d'O₂ et 4,5 ppm d'H₂O) et broyé dans un broyeur planaire de type Fritsh (P₇). Le principe de broyage est détaillé dans l'annexe B.2.

Le broyage est effectué en deux étapes : un broyage à faible énergie pendant une demi-heure suivi d'un autre à haute énergie pendant 5 h, dans les conditions suivantes :

- vitesse de rotation des jarres : 1320 tr/mn
- vitesse de rotation du plateau : 600 tr/mn
- rapport masse de billes/masse de poudres égal 5.

Les poudres nanocristallines ainsi obtenues subissent un traitement thermique sous vide secondaire. Elles sont enveloppées dans une feuille de tantale pré-dégazée. Le tantale sert à éviter toute éventuelle contamination avec la silice de l'ampoule. Les feuilles de tantaless une fois remplies, sont introduites dans des ampoules préalablement dégazées, le tout est ensuite mis sous vide. Les ampoules sous vide secondaire ainsi obtenues sont scellées et placées dans un four tubulaire et sont recuites pendant 30 minutes dans une gamme de températures de 300 à 1050°C. Le recuit à différentes températures a pour but d'une part de voir l'effet de la température sur la recristallisation des phases et d'autre part de suivre l'évolution de la taille des grains en fonction de la température.

2.3 Synthèse des alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$

Du fait que les alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ sont difficiles à élaborer, plusieurs tentatives d'élaboration ont été faites.

Nous avons élaboré les échantillons de $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 ; 2$) par deux méthodes :

- ▷ Nous avons préparé les alliages à partir d'un mélange contenant les éléments praséodyme, cobalt et fer purs (pureté 99,99%), en quantité correspondant à la stœchiométrie voulue. Cinq fusions entre lesquelles l'alliage est tourné, ont été réalisées de façon à obtenir la meilleure homogénéité. Les échantillons massifs ont subi des recuits sous vide secondaire de 7 jours à 900°C
- ▷ Nous avons élaboré un pré-alliage PrCo_{3-x} stœchiométrique par la fusion. Le pré-alliage PrCo_{3-x} et la masse de fer en poudre pour une stœchiométrie 1 : 3 sont par la suite introduits dans des jarres hermétiquement fermées sous atmosphère d'argon de haute pureté et broyés à haute énergie.

Le broyage est effectué en deux étapes un pré-broyage durant une demi heure à basse énergie suivi d'un autre broyage à haute énergie durant 5 heures ceci en respectant un rapport masse des billes sur masse de la poudre égal à 5. La vitesse de rotation des jarres est égale à 1320 trs/sec et la vitesse du plateau est égale à 600 trs/sec.

Les poudres nanocristallines obtenues ont été enveloppées dans une feuille de tantale pré-dégazée et recuite 30 minutes en ampoules de silice scellées sous vide secondaire. Le recuit a été réalisé à des températures comprises entre 600 et 1000°C. La réaction a donc lieu à l'état solide sans perte de matière.

2.4 Méthodes de caractérisation

Toutes les techniques d'analyses employées lors de ce travail sont complémentaires dans la caractérisation des échantillons synthétisés, tableau 2.1. Plusieurs in-

formations sont obtenues par les différentes techniques telles que la distinction et la quantification des phases grâce à la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons suivie d'une analyse Rietveld. La composition globale des éléments présents au sein de chaque échantillon est obtenue avec la spectroscopie ICP/OES. Les mesures magnétiques quant à elles, nous ont permis la caractérisation des phases ferromagnétiques.

Tableau 2.1. *Les techniques d'analyses et leurs apports.*

Techniques	Apports
Diffraction des rayons X et analyse Rietveld (Annexes C.1 et C.3)	Phases en présence Pourcentage massique des phases en présence Paramètres de maille Positions atomiques Tailles des cristallites
Diffraction des neutrons et analyse Rietveld (Annexes C.2 et C.3)	Phases en présence Pourcentage massique des phases en présence Paramètres de maille Positions atomiques Tailles des cristallites Amplitudes des moments magnétiques par site
ICP/OES (Annexe E)	Composition globale de l'échantillon
DSC et ATD (Annexe D)	Température de recristallisation
Mesures magnétiques intrinsèques (Annexes F et C.1.2)	Température de Curie Aimantation à saturation Anisotropie magnétocristalline
Mesures magnétiques extrinsèques (Annexes F)	Champ coercitif Aimantation rémanente

Chapitre 3

Études structurale et magnétique
du composé PrCo_3

Chapitre 3

Études structurale et magnétique du composé PrCo_3

Dans ce chapitre, on présentera l'étude des propriétés structurales et magnétiques des composés PrCo_3 synthétisés par fusion classique à différents taux de praséodyme. Cette étude va servir comme étude préliminaire pour la recherche du bon précurseur pour l'élaboration des nanomatériaux par broyage à haute énergie suivi d'un traitement thermique.

Nous suivrons l'étude des propriétés magnétiques intrinsèques (température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline) et extrinsèques (champ coercitif et l'aimantation rémanente) de ces matériaux à l'état massif et à l'état nanocristallin.

Enfin, nous présenterons les résultats obtenus par la diffraction des neutrons sur les composés PrCo_3 et nous essayerons de corrélérer ces résultats à ceux obtenus par les mesures magnétiques.

Pour la détermination des propriétés structurales, nous avons mis en œuvre la diffraction des rayons X (DRX) et la diffraction des neutrons (DN) sur poudre suivie d'une analyse Rietveld. Les affinements des données de DRX et DN ont été réalisés au moyen du code FULLPROF [103, 104].

3.1 Étude structurale du composé PrCo_3

3.1.1 Étude du composé PrCo_3 massif

Comme nous l'avons montré dans la partie généralité 1.4, (Structure cristallographique des phases PrCo_n), quand la concentration en atomes de praséodyme est comprise entre 25 et 30 % *at.* en Pr, les composés intermétalliques PrCo_n cristallisent dans des structures de type MgCu_2 , PuNi_3 et Ce_2Ni_7 ou Gd_2Co_7 , nous avons commencé dans un premier temps à élaborer par fusion à induction des échantillons dans cet intervalle de concentration.

Nous avons élaboré quatre composés à 25, 26, 27 et 30 % *at.* en Pr par fusion suivie d'un traitement d'homogénéisation par un recuit de 7 jours à 900°C sous vide

secondaire suivi d'une trempe à l'eau. Cette étude nous permettra de déterminer la bonne concentration du praséodyme qui conduit à l'obtention d'un alliage de PrCo_3 pur qui sera le précurseur d'élaboration des nanomatériaux par broyage mécanique à haute énergie.

- **Composé synthétisé à 25 % *at.* en praséodyme**

La figure 3.1 présente le diffractogramme des rayons X mesuré de l'échantillon PrCo_3 élaboré avec 25 % *at.* en Pr, ainsi que les diagrammes calculés du PrCo_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et Pr_2Co_7 hexagonal (groupe d'espace $P6_3/mmc$).

Le diagramme expérimental du composé PrCo_3 de la figure 3.1 montre la présence de deux phases : PrCo_3 de type PuNi_3 et Pr_2Co_7 de type Ce_2Ni_7 . Aucun pic de diffraction ne correspond à la phase Pr_2Co_7 de structure rhomboédrique, car elle n'est stable que pour les températures supérieures à 900°C .

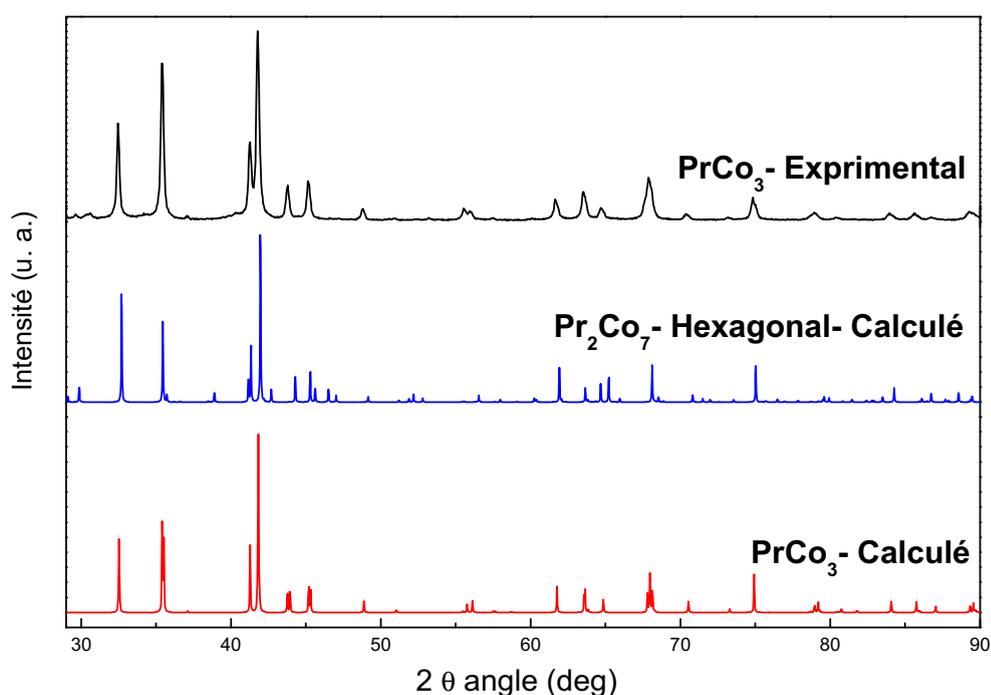


Figure 3.1. Diagrammes calculés du PrCo_3 et Pr_2Co_7 hexagonal et diagramme expérimental du composé PrCo_3 élaboré à 25 % *at.* en Pr.

Les mesures de diffraction des rayons X sont systématiquement effectuées en utilisant un étalon interne de silicium pour obtenir une précision sur les paramètres de mailles de $\pm 1 \times 10^{-3} \text{Å}$. L'affinement Rietveld de diagramme expérimental, nous a permis de quantifier le pourcentage massique des phases présentes dans l'échantillon.

La figure 3.2 présente le diagramme de diffraction affiné de l'échantillon préparé avec 25 % *at.* en praséodyme. En rouge est représenté le diagramme expérimental, en noir, celui déduit de l'affinement par la méthode Rietveld. La courbe bleue, en bas, est témoin de la qualité de l'affinement réalisé : elle correspond à la différence entre l'intensité observée expérimentalement et celle calculée. Les traits verticaux verts symbolisent les positions de Bragg des phases cristallisées.

L'affinement révèle la coexistence de deux phases majoritaires dans l'échantillon : PrCo_3 et Pr_2Co_7 avec les pourcentages massiques respectifs de 58 et 40 %. Les pics

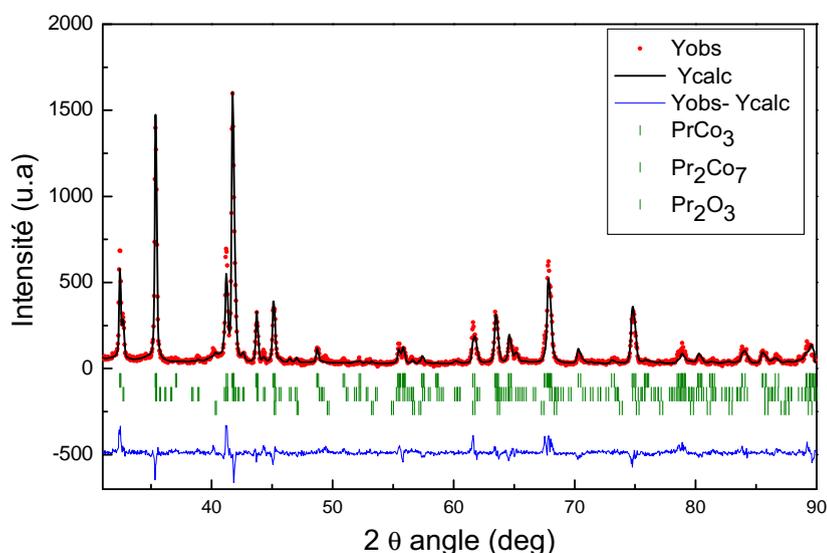


Figure 3.2. Affinement Rietveld des données de DRX du composé PrCo_3 à 25 % at. en praséodyme, recuit à 900°C pendant 7 jours. Les trois séries de traits verticaux verts représentent respectivement les positions de Bragg des phases : PrCo_3 , Pr_2Co_7 et Pr_2O_3 . En rouge est représenté le diagramme expérimental, en noir, celui calculé. La courbe bleue, en bas, correspond à la différence entre l'intensité observée et calculée.

supplémentaires sont attribués à l'oxyde Pr_2O_3 (2 - 3% massique), dû à la réaction du Pr avec les traces d' O_2 , soit lors de l'élaboration, soit lors de la mise à l'air de l'échantillon après le recuit. La présence de la phase Pr_2Co_7 est expliquée par la sous-stœchiométrie de praséodyme qui favorise la formation de cette phase. Afin de minimiser la présence de cette phase, il faut élaborer des échantillons avec un excès de praséodyme.

- **Composé synthétisé à 27 % at. en praséodyme**

La figure 3.3 présente le diagramme de DRX de l'échantillon PrCo_3 élaboré avec 27 % at. en Pr, recuit 7 jours à 900°C ainsi que les diagrammes calculés du PrCo_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et PrCo_2 (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$).

La synthèse d'un échantillon à 27 % at. en Pr a permis d'éliminer la phase 2 : 7, mais comme on peut le constater sur la figure 3.3, le diagramme expérimental montre plusieurs pics supplémentaires à ceux de la phase PrCo_3 , ils correspondent à la phase PrCo_2 de structure type MgCu_2 (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$). L'affinement Rietveld (figure 3.4) nous a permis de quantifier les phases, environ 85 % et 12 % massique de PrCo_3 et PrCo_2 respectivement. Les pics supplémentaires sont attribués à l'oxyde Pr_2O_3 (2-3% massique).

L'affinement de l'échantillon élaboré avec 30 % at. en Pr a montré la présence de plus de 50% en masse de PrCo_2 .

La formation de la phase PrCo_2 est expliquée par la sur-stœchiométrie en praséodyme qui favorise la formation de cette phase. Afin de minimiser la présence de cette phase, il faut réduire la quantité d'excès de départ de praséodyme.

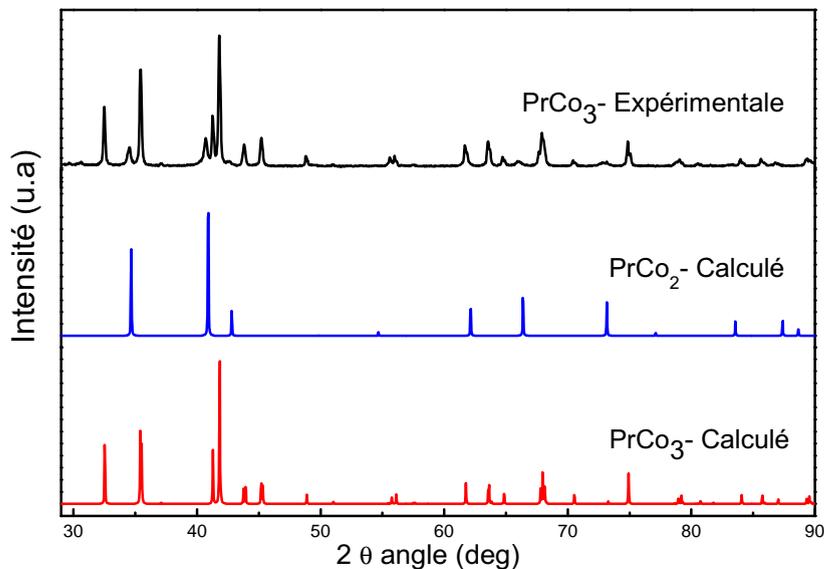


Figure 3.3. Diagrammes calculés de PrCo_3 et PrCo_2 et diagramme expérimental du composé PrCo_3 élaboré à 27 % at. praséodyme.

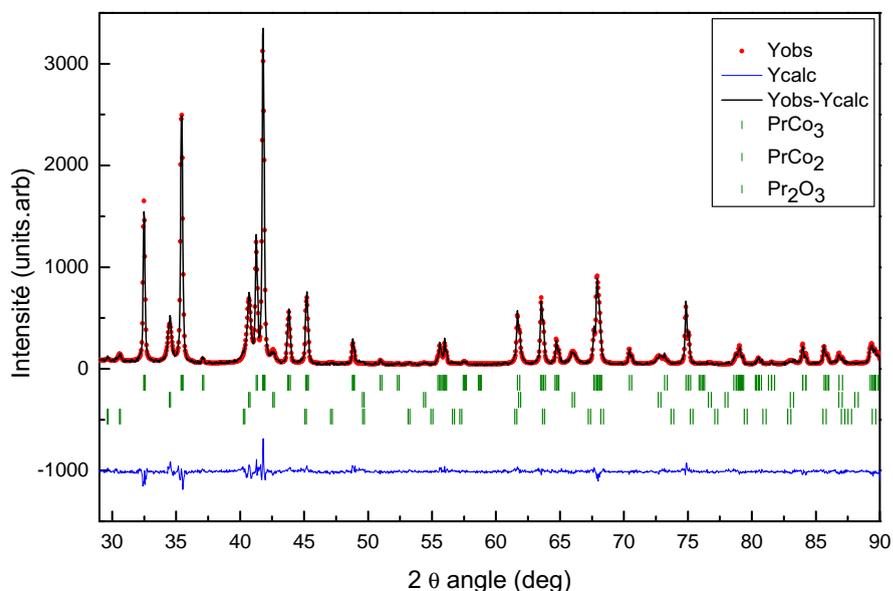


Figure 3.4. Affinement Rietveld de données de DRX du composé PrCo_3 avec 27 % at. en Pr, recuit à 900°C pendant 7 jours.

- **Composé synthétisé à 26 % at. en praséodyme**

On a vu que lorsque les composés PrCo_3 sont à 25% at. en Pr, on est en présence des phases PrCo_3 et Pr_2Co_7 . Alors que pour 27 % at. en Pr on a pu éliminer la phase 2 : 7 mais il y avait la phase PrCo_2 à 12 % en masse car l'échantillon est plus riche en Pr. Nous avons réduit le pourcentage atomique de praséodyme à 26 %.

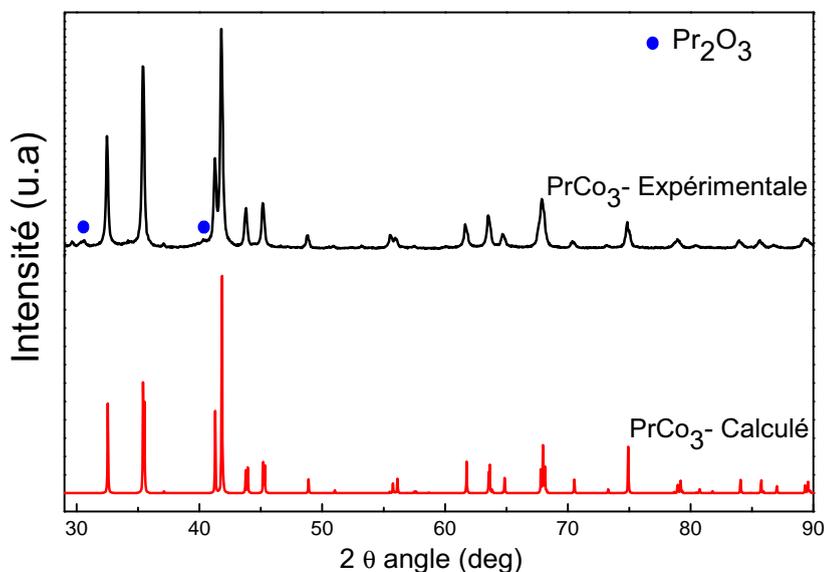


Figure 3.5. Diagramme calculé du PrCo_3 et diagramme de DRX expérimental du PrCo_3 à 26 % *at.* en Pr.

La figure 3.5 présente le diagramme calculé du PrCo_3 et le diagrammes de DRX expérimental du PrCo_3 à 26 % *at.* en Pr. On voit sur le diagramme expérimental de cet échantillon, que toutes les positions angulaires des pics principaux de diffraction des rayons X montrent une seule structure cristallographique caractéristique de la phase PrCo_3 .

La figure 3.6 présente l'affinement Rietveld des données de DRX associé à cet échantillon avec les indices de Miller (hkl) des différents pics de Bragg, l'affinement a révélé que la phase est de type PuNi_3 de groupe d'espace $R\bar{3}m$.

Les paramètres de maille, les positions atomiques ainsi que les facteurs d'accord (R_B et χ^2) obtenus par affinement des données de DRX sont donnés dans le tableau 3.1.

Les résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld sont en bon accord avec ceux donnés par V. V. Burnasheva *et al.* [99]. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus par la diffraction des neutrons mesurée à l'ambiante.

Les paramètres de maille, les positions atomiques ainsi que le groupe d'espace du composé PrCo_3 , nous ont permis de remonter à la maille cristallographique. La maille est représentée sur la figure 3.7. Le réseau cristallin de PrCo_3 peut être décrit par un empilement alternatif de blocs hexagonaux de type PrCo_5 et de blocs cubiques de type PrCo_2 selon l'axe hexagonal. Les atomes de Pr occupent deux sites cristallographiques $3a$ et $6c$ tandis que les atomes de Co occupent trois sites non équivalents : $3b$, $6c$ et $18h$.

Le composé PrCo_3 est un composé avec des propriétés structurales et magnétiques très intéressantes. Cela est dû au fait que les environnements atomiques des atomes du Pr et du Co sont très différents et non équivalents comme on peut le constater sur la figure 3.8, où les environnements de chaque site du Pr et du Co

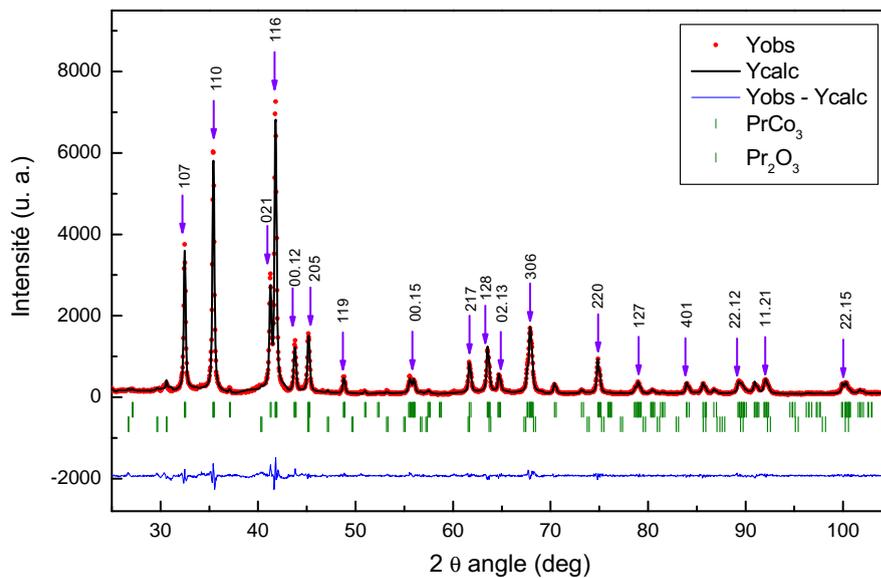


Figure 3.6. Affinement Rietveld des données de DRX du composé PrCo_3 avec 26 % at. en Pr, recuit à 900°C pendant 7 jours.

Tableau 3.1. Résultats structuraux et les facteurs d'accord obtenus par affinement Rietveld des données de DRX associés au composé PrCo_3 à 26 % at. en Pr.

Paramètres structuraux	PrCo_3
$a(\text{Å})$	5,0690 (1)
$c(\text{Å})$	24,7950 (8)
c/a	4,8915
$V(\text{Å})^3$	551,42 (4)
$z(6c)\text{Pr}$	0,1414 (1)
$z(6c)\text{Co}$	0,3337 (2)
$x(18h)\text{Co}$	0,5002 (2)
$y(18h)\text{Co}$	0,4998 (3)
$z(18h)\text{Co}$	0,0829 (2)
R_B	5,050
χ^2	2,300

dans la structure PuNi_3 sont présentés. Cette différence d'environnement engendre par conséquent des symétries locales autour des atomes magnétiques différentes. Les

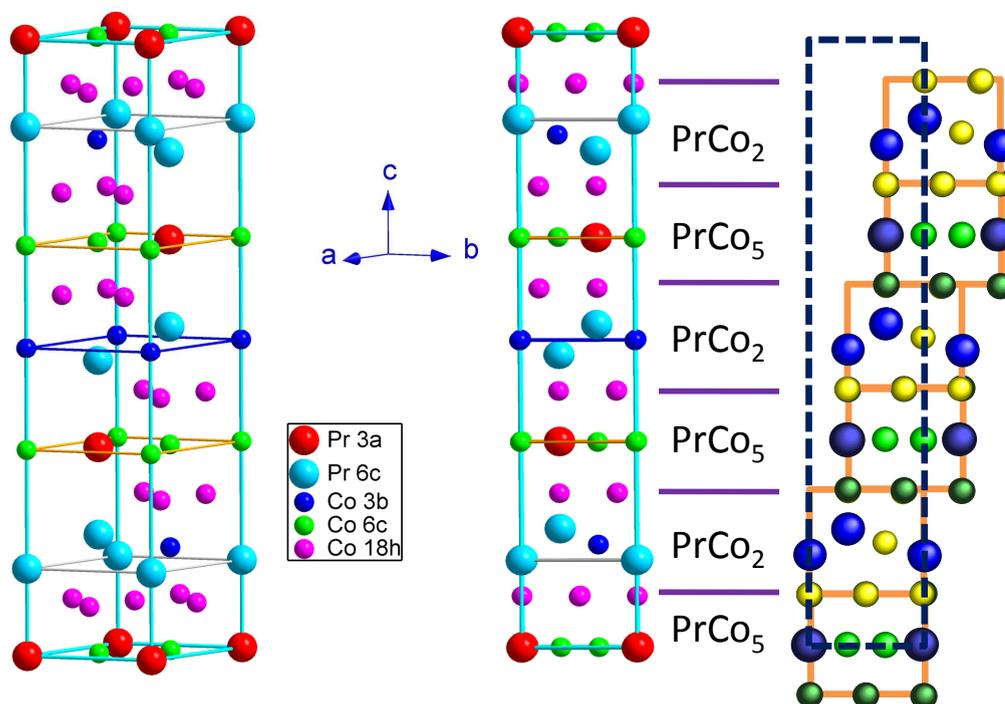


Figure 3.7. Maille rhomboédrique du composé PrCo_3 de type PuNi_3 , groupe d'espace $R\bar{3}m$.

nombre d'atomes voisins les plus proches de chaque site cristallographique avec le nombre de coordination dans le composé PrCo_3 sont regroupés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Les coordinence et le nombre d'atomes premiers voisins dans le composé PrCo_3

Site	CN	Co1(18h)	Co2(6c)	Co3(3b)	Pr1(3a)	Pr2(6c)
Co1(18h)	12	4	2	1	2	3
Co2(6c)	12	6	3	-	3	-
Co3(3b)	12	6	-	-	-	6
Pr1(3a)	16	9	-	3	1	3
Pr2(6c)	20	12	6	-	-	2

On conclut de cette étude que la meilleure concentration en praséodyme pour l'obtention d'un alliage PrCo_3 pur est 26% *at* en Pr. Tous nos échantillons par la suite ont été élaborés avec cette concentration en praséodyme.

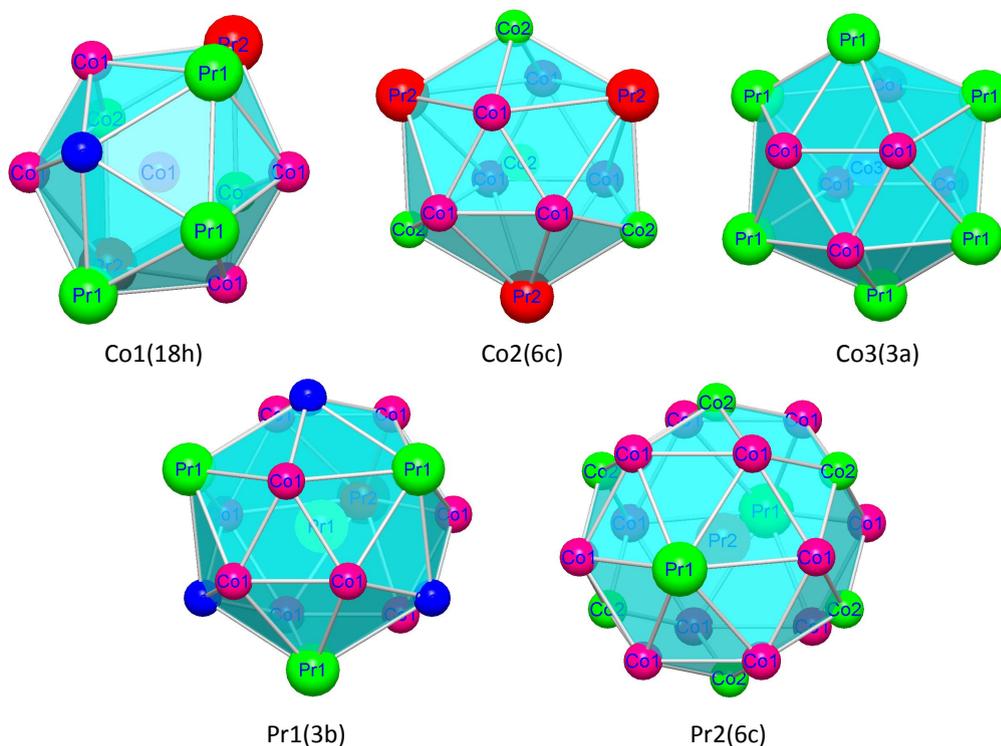


Figure 3.8. Environnements atomiques du Pr et Co par site dans le composé PrCo_3 avec la structure-type PuNi_3 .

3.1.2 Étude des nanomatériaux PrCo_3

- **Effet du recuit avant le broyage :**

Afin de déterminer les conditions d'élaboration des nanomatériaux, nous avons commencé notre investigation par l'étude de l'effet de recuit du précurseur avant le broyage, pour cela, nous avons élaboré deux échantillons : A et B à 26 % *at.* en Pr par fusion à induction, la série A a été broyée juste après l'élaboration, et la série B a subi un recuit à 900°C pendant 7 jours sous vide, puis broyée à haute énergie.

Après le broyage, les poudres récupérées des deux échantillons ont subi des recuits à 900°C pendant 30 min dans des ampoules scellées sous vide secondaire suivis d'une trempe à l'eau.

L'étude structurale par la diffraction des rayons X suivie d'une analyse Rietveld a montré que les résultats étaient les mêmes pour les deux séries étudiées ; PrCo_3 pur est bien cristallisé. Ce qui nous a permis de réduire le temps d'élaboration des nanomatériaux de PrCo_3 à un broyage suivi d'un recuit sous vide secondaire d'un pré-alliage pur (à 26 % *at.* en Pr) juste après l'élaboration par fusion.

- **Poudre brute de broyage :**

La figure 3.9 montre le diagramme de DRX du composé PrCo_3 brut après broyage à haute énergie. Ce diagramme correspond à un diagramme d'un état quasi-amorphe avec des pics très larges et d'une intensité trop faible due à la présence de petits cristallites et aucune trace du cobalt libre n'est observée dans la limite de précision

de la détection des rayons X.

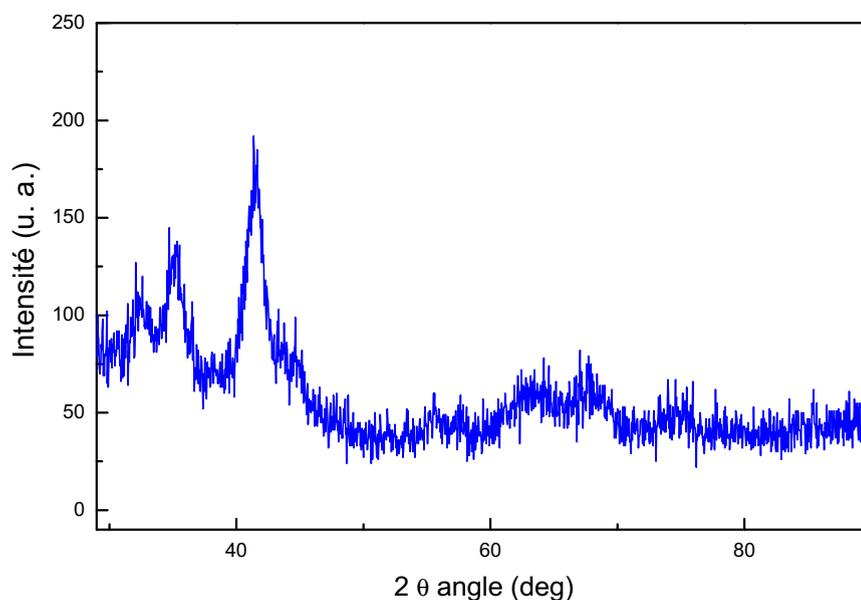


Figure 3.9. Diagramme de DRX du composé brut après broyage.

Afin de réorganiser la structure cristalline du composé quasi-amorphe et pour éviter l'insertion d'atomes d'oxygène dans les défauts de structure du matériau, le recuit après broyage est nécessaire.

3.1.2.1 Détermination des conditions de recuit

Les conditions de traitement nécessaires à la recristallisation de la phase PrCo_3 à partir de l'amorphe ont été déterminées par la combinaison de mesures de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), l'analyse thermique différentielle (ATD), diffraction des rayons X sur poudre et la diffraction des rayons X *in situ*.

1) Étude de l'effet de la durée de recuit

L'étude de l'effet de la durée de recuit a été faite par le recuit des poudres issues du broyage par un traitement thermique à 900°C durant 5, 10, 15, 20, 30 et 60 min. Ces recuits ont été faits à 900°C car, à cette température le composé est mieux cristallisé. Les diagrammes de DRX obtenus en fonction de la durée de recuit sont présentés sur la figure 3.10.

On constate des diffractogrammes de la figure 3.10, que la phase PrCo_3 est formée pour toutes les durées de recuit. Ce résultat montre que la cinétique de formation de la phase PrCo_3 est très rapide comme on s'y attendait du fait de l'état nanocristallin des poudres broyées. En revanche, les diagrammes peuvent être partagés en deux intervalles en fonction de la durée du recuit ; le premier est celui pour lequel les poudres ont subi le traitement thermique pendant 5 à 20 min et le second est celui pour lequel la durée du recuit est supérieure à 20 min.

- **Les durées de recuit de 5 à 20 min :**

Pour les courtes durées de recuit, on a obtenu des diagrammes avec des élargissements des pics de diffraction correspondant aux angles de $2\theta = 32^\circ$. Ces élargisse-

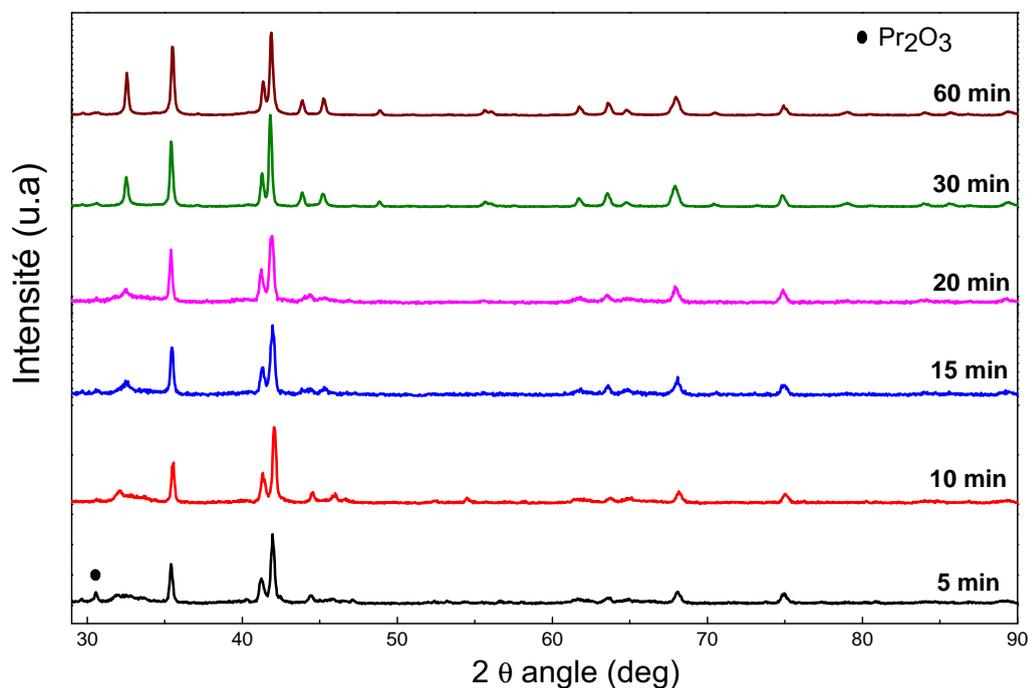


Figure 3.10. Diagrammes de DRX des échantillons PrCo_3 recuits à 900°C durant 5, 10, 15, 20, 30 et 60 min.

ments sont dus à la présence des petits cristallites de la phase amorphe qui n'a pas pu se recristalliser, comme on peut le constater sur la figure 3.10.

L'affinement des données des DRX a montré la présence de la phase Pr_2Co_7 hexagonale ainsi que l'existence d'oxyde Pr_2O_3 . La formation de l'oxyde est expliquée par l'existence de la phase amorphe qui n'a pas pu se recristalliser avec les courtes durées de recuit, et cette phase s'oxyde avec l'oxygène de l'air lors de la mesure, l'échantillon devient ainsi en sous-stœchiométrie en praséodyme ce qui favorise la formation de la phase hexagonale Pr_2Co_7 .

La présence de ces phases secondaires diminue avec l'augmentation de la durée de recuit, le pourcentage massique de la phase Pr_2Co_7 passe de 50 % pour le recuit de 5 min à 20 % lorsqu'on recuit 15 min, alors que l'oxyde passe de 10 % en masse pour le recuit de 5 min à 4 % en masse lors du recuit pendant 15 min.

- **Les durées de recuit supérieures à 20 min :**

Pour les durées de recuit supérieures à 20 min, comme on le voit sur la figure 3.10, les diagrammes des rayons X montrent la présence de la phase PrCo_3 bien cristallisée, l'analyse Rietveld a révélé la présence de la phase pure à plus de 98 % en masse et la quantité d'oxyde dans ces échantillons est négligeable (moins de 2 % en masse) et aucun pic de diffraction ne correspond à la phase Pr_2Co_7 .

Afin d'être sûrs de la bonne recristallisation de la phase PrCo_3 , nous avons fixé la durée de recuit à 30 min.

2) Analyse calorimétrique différentielle

Nous avons poursuivi notre étude par la recherche de la température de recristallisation des poudres issues du broyage. Pour cela, nous avons eu recours à une étude thermodynamique.

Parmi les outils qui nous permettent d'étudier les transformations des poudres en fonction de la température est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), le principe de fonctionnement de la DSC est présenté dans l'annexe D.1.

Les courbes DSC réalisées pour l'échantillon brut de broyage et pour le massif sont montrées sur la figure 3.11, les courbes ont été enregistrées avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$.

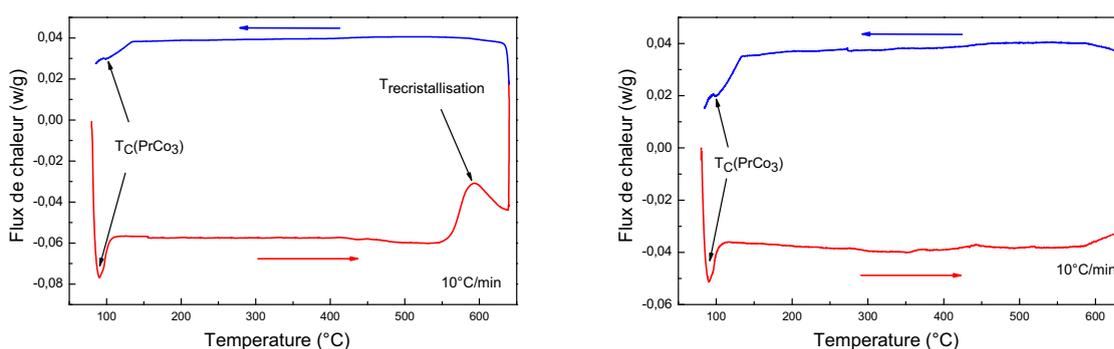


Figure 3.11. Courbes DSC du composé PrCo_3 brut de broyage (a) et celle du composé PrCo_3 massif (b). Les cycles de chauffage et de refroidissement sont présentés.

On peut observer un pic exothermique aux alentours de 77°C (350K), ce pic est réversible puisqu'il a été observé lors du chauffage et lors du refroidissement. Ce pic correspond à la température de transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique de la phase PrCo_3 pure. Cela indique que le broyage a réduit la taille des grains du composé PrCo_3 sans changement de phase.

À température supérieure à celle de la température de Curie, on remarque sur la figure de la poudre amorphe, une transition endothermique entre 550 et 600°C (figure 3.11 (a)). La transition est due entièrement à la recristallisation des poudres nanocristallines obtenues par broyage. Cette transformation est irréversible car on n'a pas remarqué ce pic ni lors de refroidissement ni lors du deuxième cycle de chauffage. Pour l'échantillon massif (figure 3.11 (b)), aucun pic de transition endothermique n'a été obtenu ce qui montre que l'échantillon est pur et bien cristallin.

On conclut de cette analyse que la recristallisation des poudres issues du broyage se fait à partir de 600°C .

3.1.2.2 Analyse structurale des nanomatériaux PrCo_3

Des mesures de diffraction de rayons X *in situ* ont été réalisées afin de suivre la recristallisation et de vérifier le résultat obtenu par l'analyse de la DSC. Une quantité de poudre brute de broyage a subi un recuit sous vide secondaire pendant 30 min à 300°C pour minimiser le phénomène d'oxydation. Après le faible recuit, la poudre obtenue a été posée en position de diffraction dans une chambre sous vide

équipée d'un four pour divers traitements thermiques qui sont mis en place. Une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et un temps d'acquisition par diagramme de 2 h ont été choisis. Les températures de mesure ont été choisies de façon à correspondre aux différents recuits effectués sur les poudres issues du broyage. La figure 3.12 représente les diagrammes de DRX *in situ* obtenus en fonction de la température.

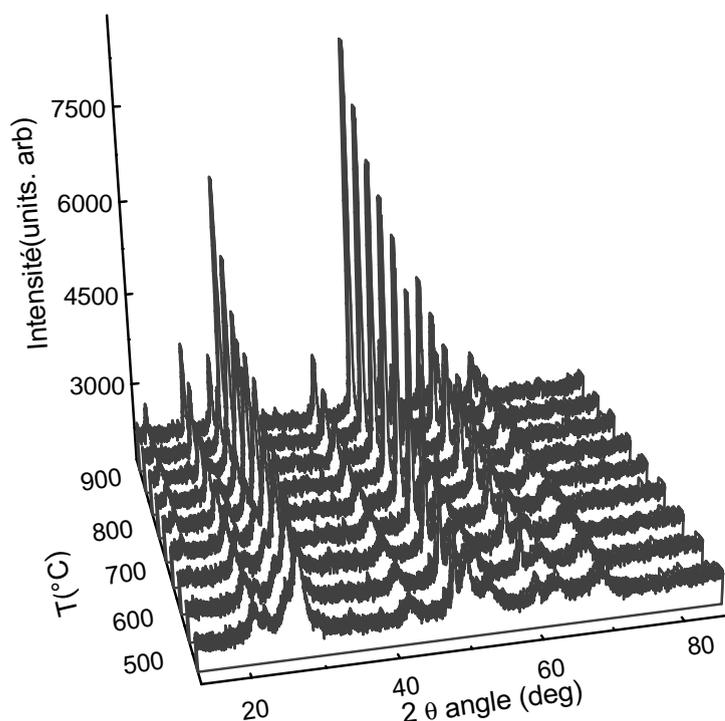


Figure 3.12. Diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* de l'échantillon de PrCo_3 .

Les diagrammes de DRX *in situ* peuvent être partagés en deux intervalles de températures :

- **Pour les températures de recuit allant de 300 à 550°C :**

Les diagrammes des rayons X des recuits entre 300 et 550°C sont des diagrammes de phase quasi-amorphe, ils ne font pas apparaître les pics caractéristiques de la phase 1 : 3 à l'état cristallisé. On distingue en revanche, quelques larges pics de très faible intensité. Le bruit de fond observé s'explique par le caractère quasi-amorphe de ces échantillons après broyage et à la présence de petits cristallites. Le même type de diagramme a été obtenu pour les échantillons ayant subi des traitements thermiques des poudres issues du broyage entre 300 à 550°C , comme le montre la figure 3.13.

La figure 3.14 présente les affinements Rietveld des données de DRX des échantillons recuits à 400 et 500°C . Les affinements ont révélé la présence de la phase

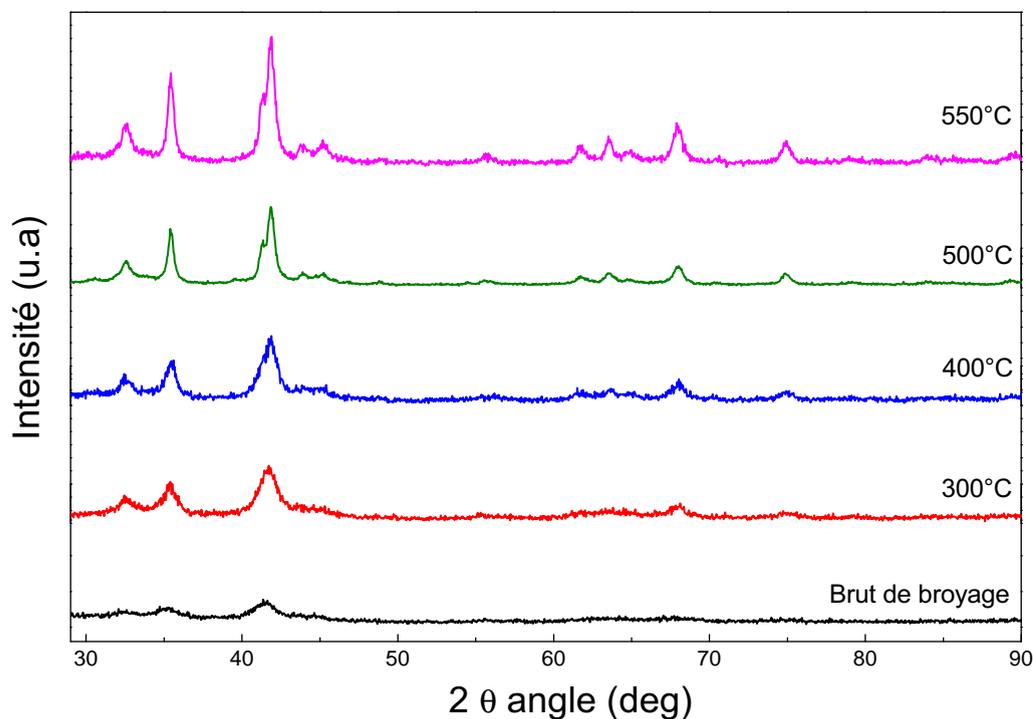


Figure 3.13. Diagrammes de DRX de l'échantillons PrCo_3 brut de broyage et les recuits 30 min entre 300 et 550°C.

Pr_2Co_7 de structure hexagonale ainsi que l'oxyde Pr_2O_3 en plus de la phase PrCo_3 . La formation d'oxyde est expliquée par l'existence de la phase amorphe qui n'a pas pu se recristalliser lors de ces recuits, et cette phase s'oxyde avec l'oxygène de l'air lors de la mesure ce qui favorise la formation de la phase hexagonale 2 : 7. On a constaté lors des affinements que le pourcentage massique de la phase Pr_2Co_7 et de celle de l'oxyde Pr_2O_3 diminuent avec l'augmentation de la température de recuit. Le pourcentage massique de la phase Pr_2Co_7 passe de 35% pour le recuit à 300°C à 13% lorsqu'on recuit 500°C, alors que l'oxyde passe de 15% en masse pour le recuit à 300°C à 5% en masse lors du recuit à 500°C.

- **Pour les températures de recuit comprises entre 600 à 1050°C :**

Les pics du diagramme de DRX de la figure 3.12 deviennent plus intenses et les principaux pics de diffraction correspondent à la phase 1 : 3 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

La comparaison des diagrammes *in situ* avec ceux obtenus lors des recuits distincts entre 600 et 1000°C confirme la recristallisation de la phase dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$, de type PuNi_3 (figure 3.15).

Pour les températures entre 600 et 1000°C, l'analyse des intensités des pics de DRX a permis de quantifier les fractions massiques des phases présentes dans tous les échantillons et de confirmer la présence de la phase PrCo_3 comme phase majoritaire

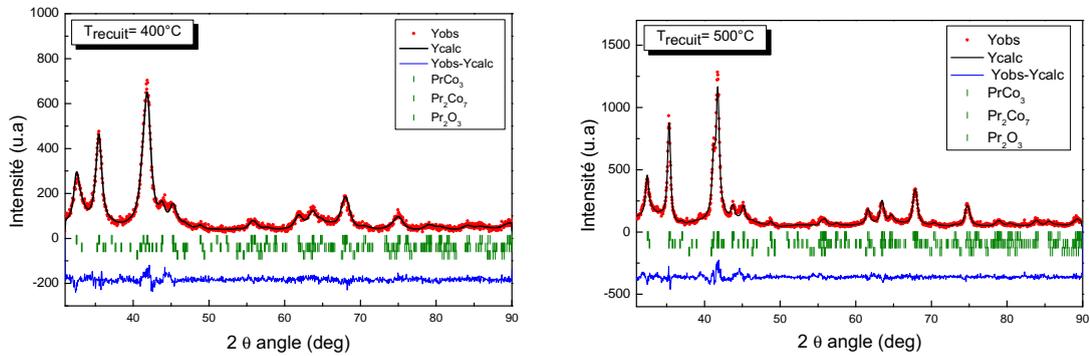


Figure 3.14. Affinements Rietveld du composé PrCo_3 broyé puis recuit à 400 et 500°C pendant 30 min.

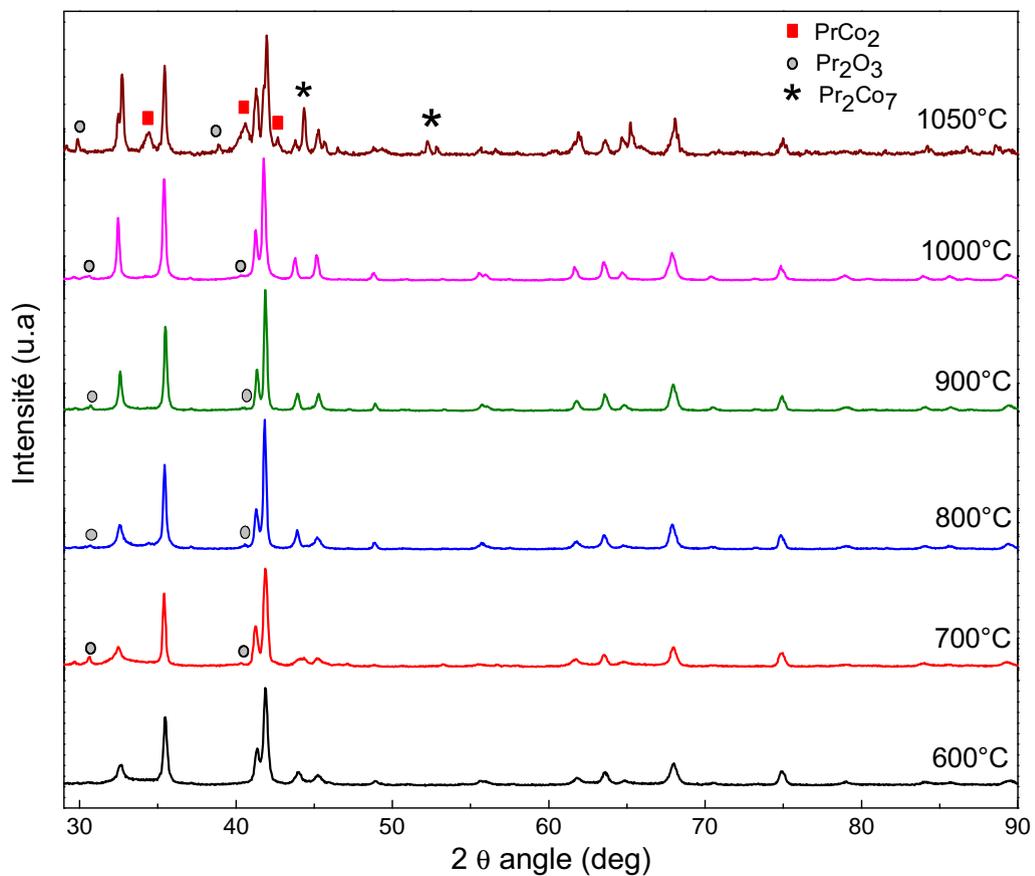


Figure 3.15. Diagrammes de DRX des échantillons PrCo_3 recuits 30 min entre 600 et 1050°C.

(97-98% massique). Les pics supplémentaires sont attribués à l'oxyde Pr_2O_3 (2 - 3% massique). Les affinements Rietveld obtenus des données de DRX des échantillons recuits entre 600 et 1000°C sont montrés sur la figure 3.16.

Ces analyses montrent que les températures de recristallisation de la phase PrCo_3

apparaissent entre 600 et 1000°C. Cette investigation confirme le résultat obtenu lors de l'analyse DSC.

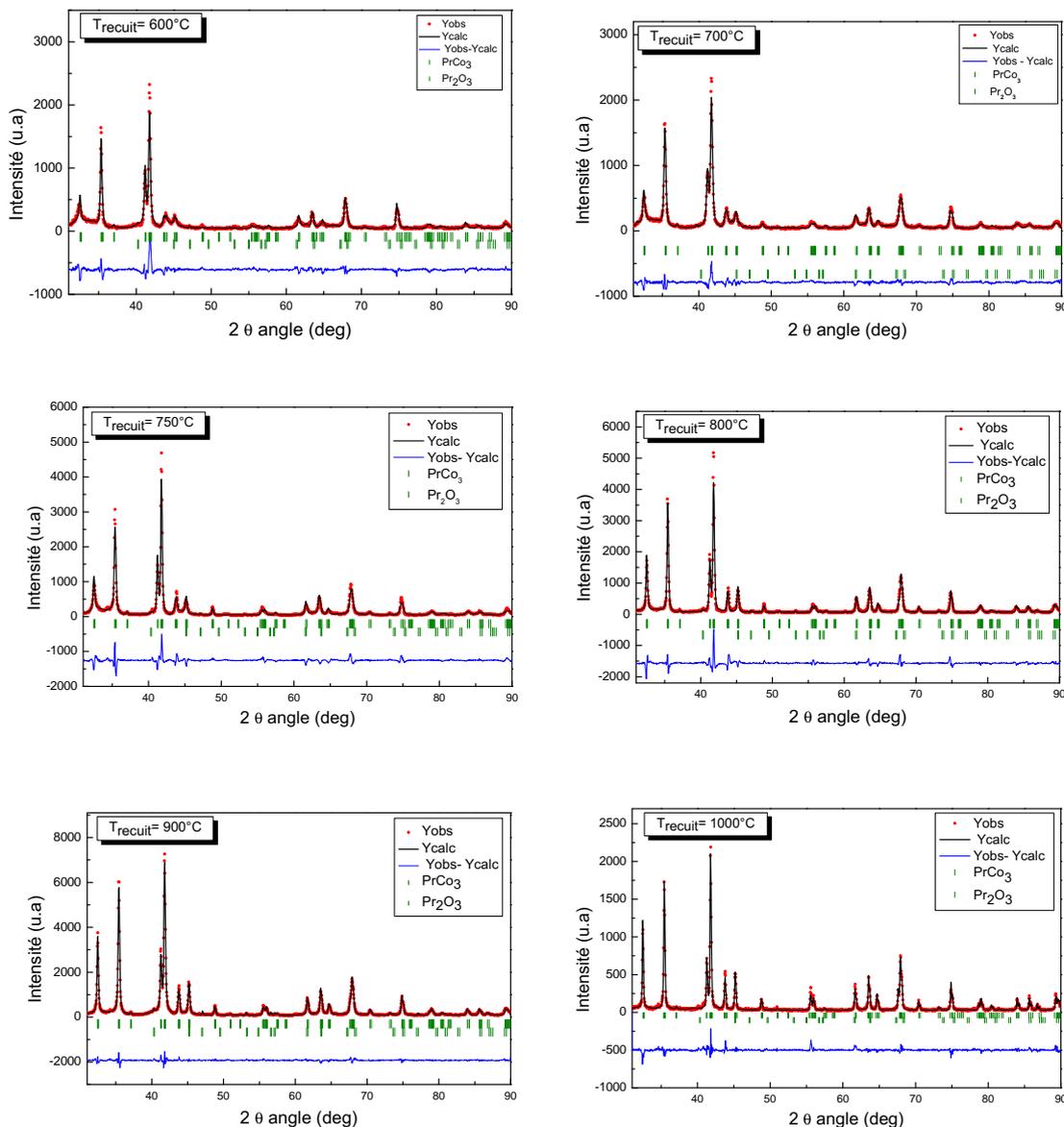


Figure 3.16. Affinements Rietveld du composé PrCo_3 broyé puis recuit entre 600 et 1000°C pendant 30 min.

En revanche, le recuit obtenu lors du traitement thermique à 1050°C a montré la coexistence de plusieurs phases ; en plus de la phase 1 : 3, les deux phases Pr_2Co_7 (hexagonale et rhomboédrique), PrCo_2 et l'oxyde Pr_2O_3 sont présentes comme le montre la figure 3.15. L'affinement Rietveld obtenu d'un échantillon recuit à 1050°C est présenté sur la figure 3.17.

Ce résultat a été confirmé par l'analyse thermique différentielle (ATD), réalisée entre les températures de 300 et 1200°C. Le principe de fonctionnement de l'ATD est présenté dans l'annexe D.2.

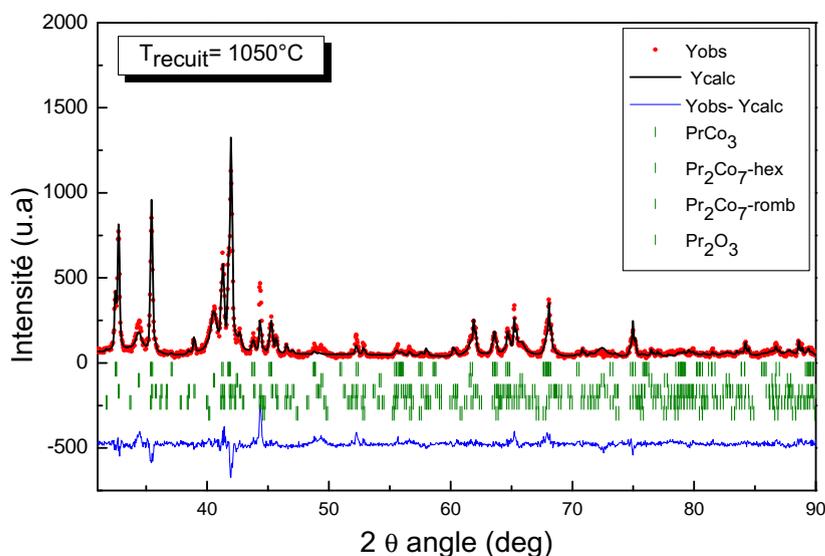


Figure 3.17. Affinement Rietveld des données de DRX du composé PrCo_3 broyé puis recuit à 1050°C pendant 30 min.

La figure 3.18 présente le résultat de la mesure, on constate un pic endothermique marqué à 1050°C lors de la chauffe, caractéristique d'une décomposition de phase en PrCo_2 et Pr_2Co_7 . Un autre pic endothermique est observé 1100°C , il est attribué à la décomposition en Pr_2Co_7 et $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ d'après les mesures de DRX d'un échantillon recuit à 1100°C et du diagramme de phase binaire Pr-Co, figure 2.1. L'analyse a montré que pour toutes les températures de recuit étudiées, il n'y a pas eu de changement de phase lors de ces traitements thermiques.

L'utilisation de la fonction de Thompson-Cox-Hastings lors de l'affinement, nous a permis d'obtenir la taille moyenne des cristallites. Le tableau 3.3 résume l'évolution des tailles des domaines de diffraction auto-cohérents avec la température de recuit des composés PrCo_3 pour les températures comprises entre 600 et 1000°C . La taille des domaines auto-cohérents trouvée pour nos échantillons est entre 28 et 47 nm, cela implique que le matériau synthétisé est nanocristallin. À ce niveau, on rappelle que la taille des grains est inférieure à la limite du monodomaine magnétique. Nous discuterons plus loin l'importance de la taille des grains sur les propriétés magnétiques extrinsèques.

Tableau 3.3. Évolution des tailles des domaines de diffraction auto-cohérents avec la température de recuit pour les composés PrCo_3

$T_{\text{recuit}}(^{\circ}\text{C})$	600	700	750	800	900	1000
D(nm)	28(2)	32(2)	35(2)	37(2)	40(2)	47(2)

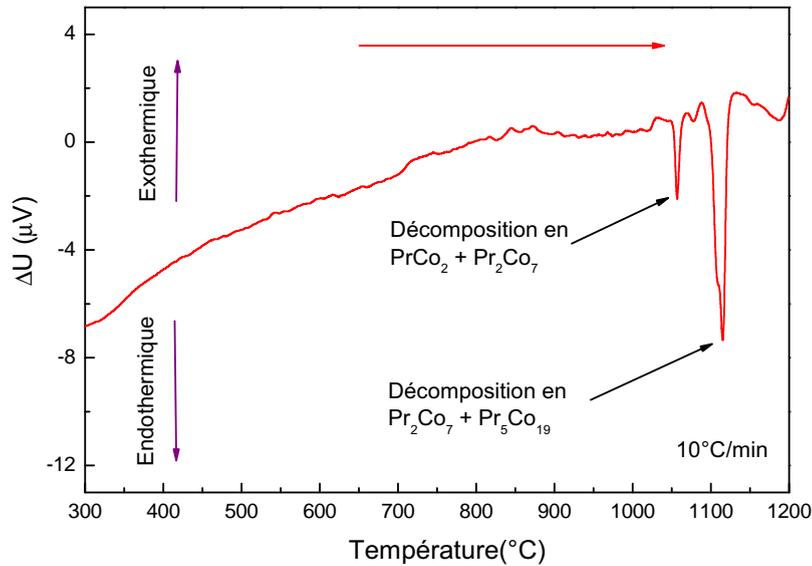


Figure 3.18. Analyse thermique différentielle de l'échantillon PrCo_3 .

3.2 Étude de la structure nucléaire et magnétique par diffraction des neutrons

Afin de compléter nos informations sur les propriétés structurales et magnétiques du composé PrCo_3 , nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à différentes températures sur un échantillon recuit à 900°C . Leur structure nucléaire a été étudiée dans sa phase paramagnétique grâce au diffractomètre $3T-2$ à 380 K et sa structure magnétique a été déterminée entre $1,8$ et 293 K en utilisant les diffractomètres $3T-2$ et $3G4-1$. La description expérimentale des deux diffractomètres est présentée dans l'annexe C.2.

3.2.1 Mesures sur le diffractomètre haute résolution à neutrons thermiques $3T-2$

Les diagrammes de diffraction des neutrons obtenus sur le diffractomètre $3T-2$ sont présentés sur la figure 3.19.

On observe sur le diagramme mesuré à 10 K un décalage (vers les grands angles) avec des élargissements anisotropes de quelques raies ainsi qu'une augmentation de l'intensité des pics par rapport à ceux mesurés à haute température. L'augmentation de l'intensité à basse température est expliquée par la contribution magnétique, cette contribution diminue lorsque la température augmente, elle s'annule au delà de la température de Curie. Le décalage des pics vers les petites angles lorsque la

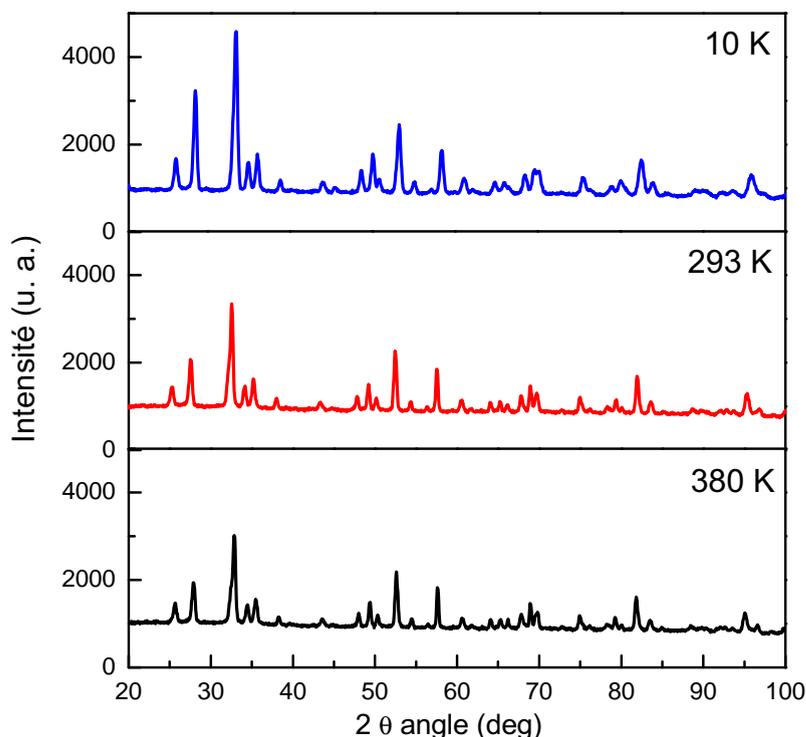


Figure 3.19. Diagrammes de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 10, 293 et 380 K.

température augmente est expliqué par l'expansion thermique de la maille.

Aucun nouveau pic n'est observé dans la phase lors des mesures à différentes températures, ce qui confirme le ferromagnétisme de ce composé.

Nous avons utilisé lors des affinements Rietveld, le modèle structural obtenu à haute température pour affiner la structure magnétique. Les figures 3.20 à 3.22 présentent les diagrammes de diffraction des neutrons affinés du composé PrCo_3 enregistré à 10, 293 et 380 K.

Ces mesures confirment que la structure adoptée est de type PuNi_3 de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les paramètres de maille et les positions atomiques obtenus par diffraction des neutrons à 293 K sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X ainsi que ceux publiés précédemment [99].

Les mesures de diffraction des neutrons nous ont permis d'accéder aux amplitudes et aux directions des moments magnétiques de Co et Pr à différentes températures. L'analyse Rietveld a révélé que pour toutes les températures étudiées, il y a un couplage ferromagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques. Cela a été confirmé lors des analyses où tous les moments sont parallèles à l'axe c .

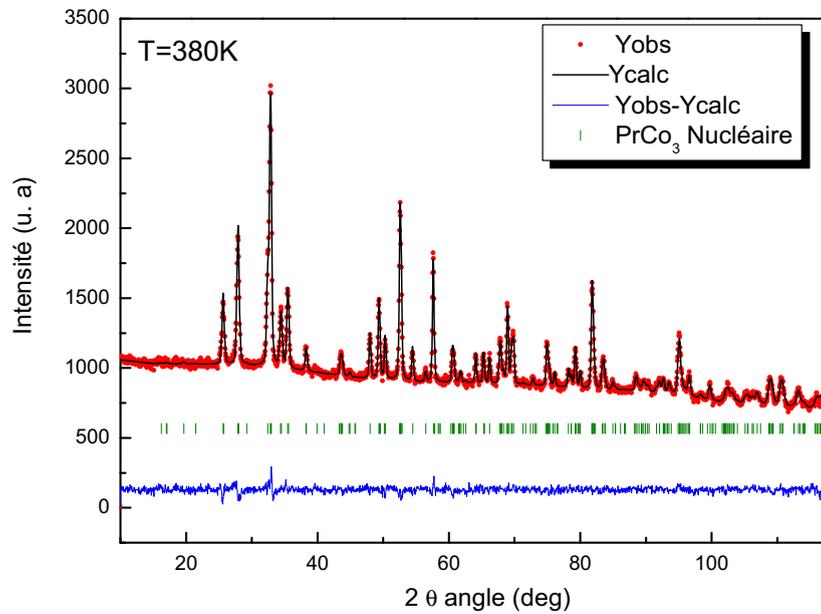


Figure 3.20. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 380 K

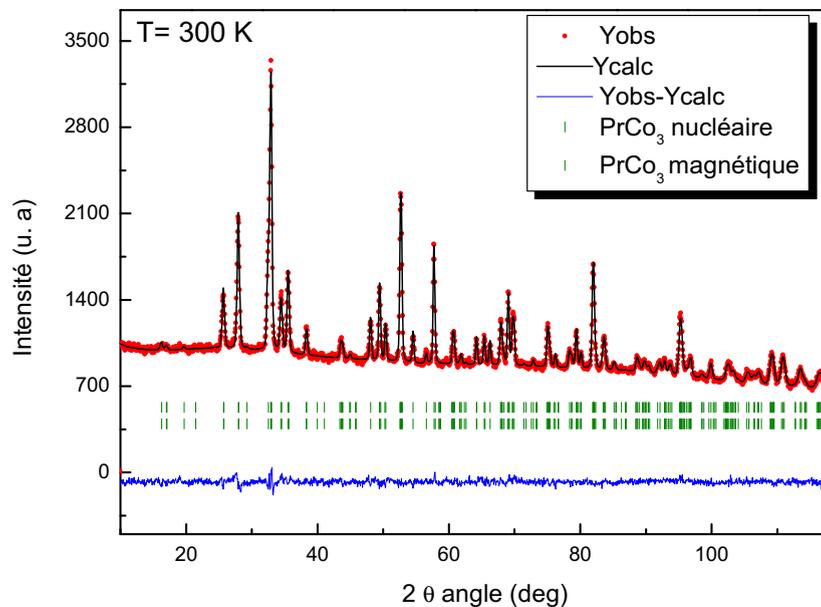


Figure 3.21. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 293 K.

Les résultats des analyses structurales obtenues par affinement des données de diffraction des neutrons mesurés à 10, 293 et 380 K sont référencés dans le tableau 3.4. Il est également indiqué les facteurs d'accord (R_B et χ^2) ainsi que les moments

Tableau 3.4. Résultats des affinements de la structure nucléaire et magnétique du composé PrCo_3 à 10, 293 et 380 K.

T(K)	10	293	380
$a(\text{Å})$	5,0511(9)	5,0696(9)	5,0858(7)
$c(\text{Å})$	24,8451(20)	24,7941(16)	24,7839(39)
c/a	4,91	4,89	4,87
$V(\text{Å}^3)$	548,95(3)	551,84(2)	555,17(3)
$z(6c)\text{Pr}$	0,1412(7)	0,1406(8)	0,1407(8)
$z(6c)\text{Co}$	0,3324(6)	0,3324(7)	0,3325(4)
$x(18h)\text{Co}$	0,4984(4)	0,4983(5)	0,4985(3)
$y(18h)\text{Co}$	0,5016(4)	0,5017(5)	0,5015(3)
$z(18h)\text{Co}$	0,0802(9)	0,0799(8)	0,0797(9)
$\mu_{\text{Pr } 3a}(\mu_B)$	1,9(4)	0,8(5)	-
$\mu_{\text{Pr } 6c}(\mu_B)$	2,3(5)	0,7(6)	-
$\mu_{\text{Co } 3b}(\mu_B)$	1,3(5)	0,6(6)	-
$\mu_{\text{Co } 6c}(\mu_B)$	1,6(5)	0,9(3)	-
$\mu_{\text{Co } 18h}(\mu_B)$	0,9(3)	0,8(3)	-
$\langle \mu_{\text{Pr}} \rangle (\mu_B/f.u.)$	2,2(4)	0,7(5)	-
$\langle \mu_{\text{Co}} \rangle (\mu_B/f.u.)$	1,1(5)	0,8(6)	-
R_B	3,33	3,35	3,70
χ^2	1,93	1,58	1,51

magnétiques de chaque site cristallographique du Co et Pr à 10 et 293 K.

D'après les résultats du tableau 3.4, on constate que :

- Le paramètre de maille a obtenu par l'affinement augmente lorsque la température augmente avec une variation de $\frac{\Delta a}{a} = 0,35$, alors que le paramètre c diminue tel que $\frac{\Delta c}{c} = -0,20$. L'expansion de la maille est plus prononcée dans le plan (ab) du fait que le rapport c/a diminue légèrement avec la température.
- Les intensités des moments magnétiques du Co et du Pr de chaque site diminuent lorsque la température augmente de 10 K à 293 K.

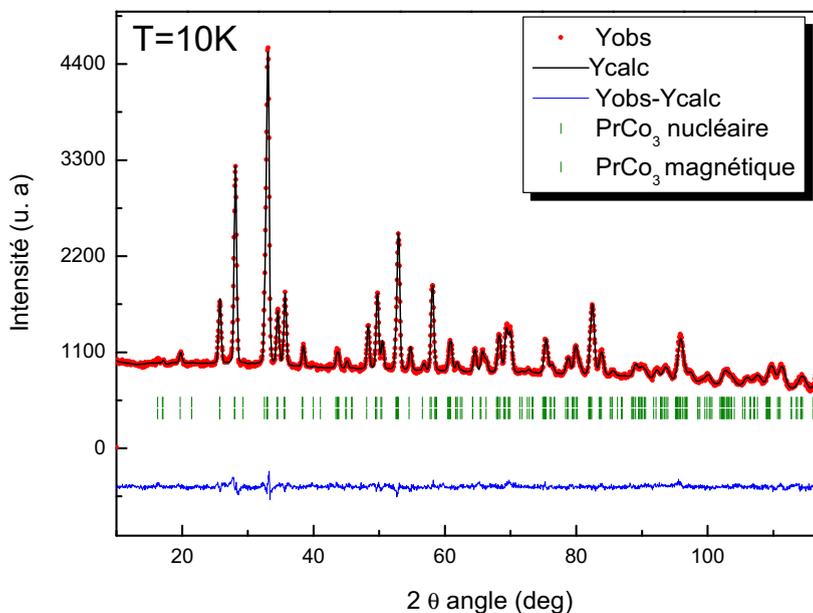


Figure 3.22. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 10 K.

3.2.2 Mesures sur diffractomètre à deux axes à neutrons froids PYRRHIAS G4-1

Afin de compléter les données sur la structure magnétique du composé PrCo_3 et afin de suivre l'évolution des moments magnétiques et des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons effectué des expériences sur le diffractomètre à neutrons froid (G4-1 du LLB) entre 1,8 et 293 K. Les diagrammes neutroniques en fonction de la température sont représentés sur la figure 3.23.

Nous observons un changement net des intensités des diagrammes neutroniques en fonction de la température (figure 3.23), qui traduit l'augmentation de la contribution magnétique lorsque la température décroît, le même comportement est observé sur le diffractogramme 3T-2. Ce changement est plus marqué par les pics de Bragg situés à bas angles, cela est dû au fait que la contribution de la longueur de diffusion magnétique des neutrons décroît rapidement avec l'angle. Les pics de Bragg correspondant aux réflexions (006) et (009), respectivement à environ $2\theta = 32^\circ$ et $2\theta = 52^\circ$ montrent bien cette évolution. On voit sur les diagrammes que leurs intensités augmentent au fur et à mesure que la température diminue jusqu'à leurs maxima à très basse température. Ces pics contiennent les deux contributions nucléaire et magnétique à la diffraction des neutrons mais leur renforcement est plus visible à basse température. L'augmentation de l'intensité des pics (006) et (009) à plus basse température témoigne d'une plus forte contribution de l'aimantation selon l'axe c .

Les diagrammes de thermodiffraction neutronique obtenus sur G4-1 ont été affinés par la méthode Rietveld. La figure 3.24 présente le diagramme affiné de la phase magnétique et nucléaire du composé PrCo_3 mesuré à 1,8 K.

Afin d'expliquer les élargissements anisotropes de quelques pics de diffraction

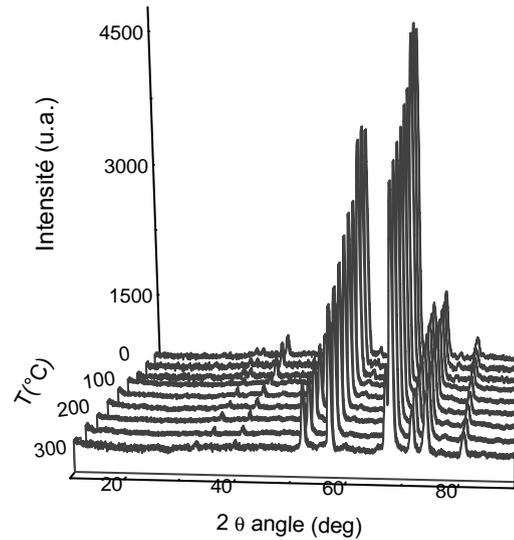


Figure 3.23. Diagrammes de diffraction de neutrons mesurés sur G4-1 de 1,8 K à 293 K du composé PrCo_3 .

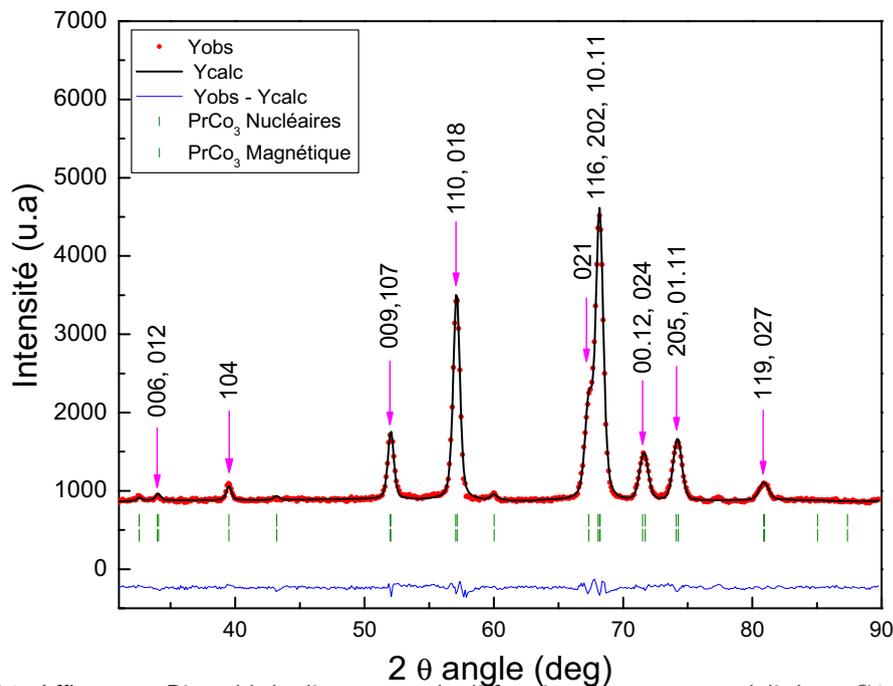


Figure 3.24. Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons réalisé sur G4-1 à 1,8 K du composé PrCo_3 , recuit à 900°C .

lorsque la température augmente, nous présentons sur la figure 3.25 les raies des angles entre $2\theta = 50^\circ$ et $2\theta = 60^\circ$ des diagrammes neutroniques enregistrés sur G4-1 à 1,8; 100; 200 et 293 K. Ces raies correspondent aux pics de Bragg (009), (107) et (018), (110), respectivement.

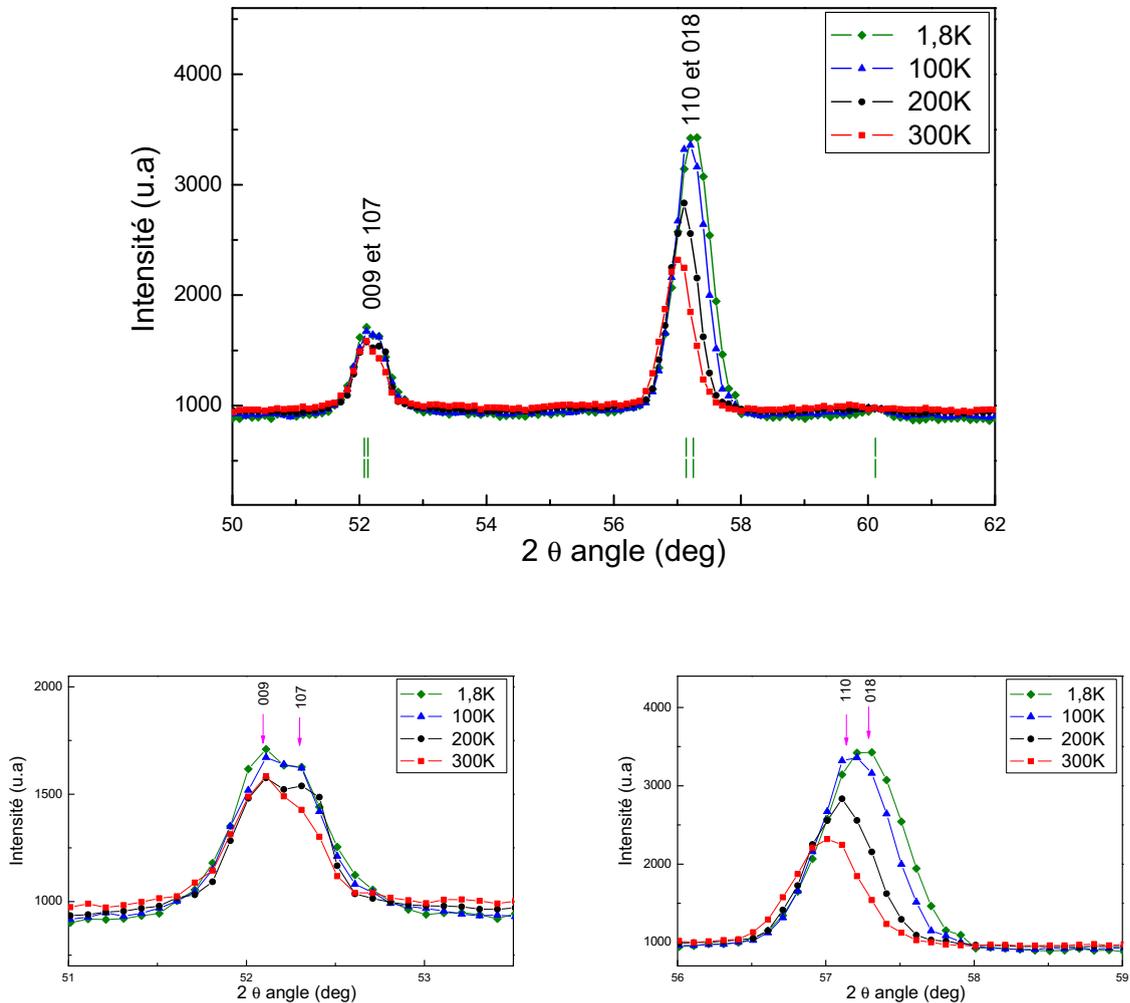


Figure 3.25. Élargissement des raies de diffraction des neutrons en fonction de la température de mesure, enregistrés sur G4-1 à 1,8 ; 100 ; 200 et 293 K du composé PrCo_3 .

On constate deux points importants sur cette figure, le premier est que la plupart des raies de diffraction sont un mélange de pics de type $(00l)$ et $(h0l)$ (voir la figure 3.24), lorsque la température décroît, les raies de type $(hk0)$ ne se décalent pas vers les grands angles, alors que les raies de type (hkl) sont décalées. Par conséquent, les positions de pics $(hk0)$ et (hkl) se décalent en sens opposé avec la température, comme on peut le constater sur la figure 3.26 où la variation de 2θ en fonction de la température est présentée pour les quatre pics de Bragg. Ce décalage lorsque la température décroît peut expliquer l'élargissement anisotrope observé, ce qui a pour conséquence la variation des paramètres de maille en sens opposé tels que le paramètre a diminue et le paramètre c augmente lorsque la température décroît (voir la figure 3.29). Ce phénomène est plus visible à basse température du fait qu'à cette température, l'anisotropie magnétocristalline uniaxiale du composé PrCo_3 est à son maximum.

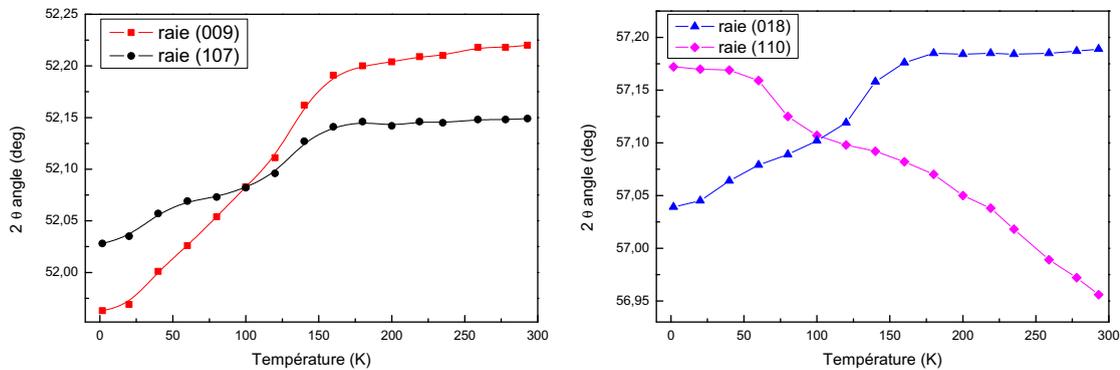


Figure 3.26. Les positions de diffraction des raies de diffraction des neutrons : (009) ; (107) ; (018) et (110), en fonction de la température.

La figure 3.27 présente les variations thermiques des amplitudes des moments magnétiques moyens du Co et du Pr, calculées lors des affinements des diagrammes de diffraction neutronique dans le domaine de température de 1,8 à 293 K. Comme attendu, une diminution des moments magnétiques du praséodyme et du cobalt lors de nos analyses Rietveld a été constaté. Cette réduction est plus significative pour le Pr que pour le Co. En effet, le moment moyen du Pr passe de 2,22 à $0,78 \mu_B$ lorsque la température augmente de 1,8 à 293 K, alors que le moment du cobalt passe de $1,13$ à $0,82 \mu_B$ pour les mêmes températures. Ce qui correspond à une diminution de 64 % pour Pr et de 27 % pour Co, ceci montre la sensibilité du moment magnétique du praséodyme à la température.

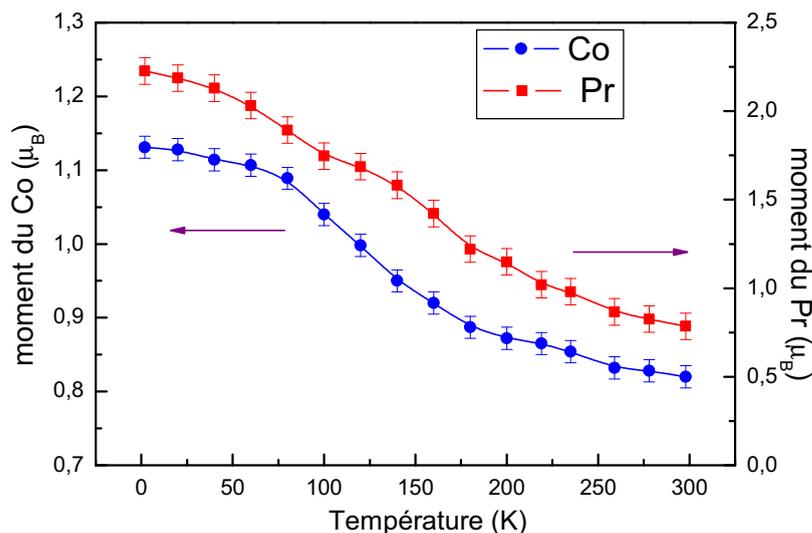


Figure 3.27. Évolution thermique du moment magnétique moyen par atome du Co et du Pr dans le composé PrCo_3 .

Dans le composé PrCo_3 , les atomes de cobalt occupent les sites non équivalents $3b$, $6c$ et $18h$, afin d'étudier le rôle de chaque site dans la variation du moment moyen dans le composé PrCo_3 , nous avons tracé sur la figure 3.28 les moments magnétiques

des trois sites du Co en fonction de la température, obtenus lors de nos analyses Rietveld.

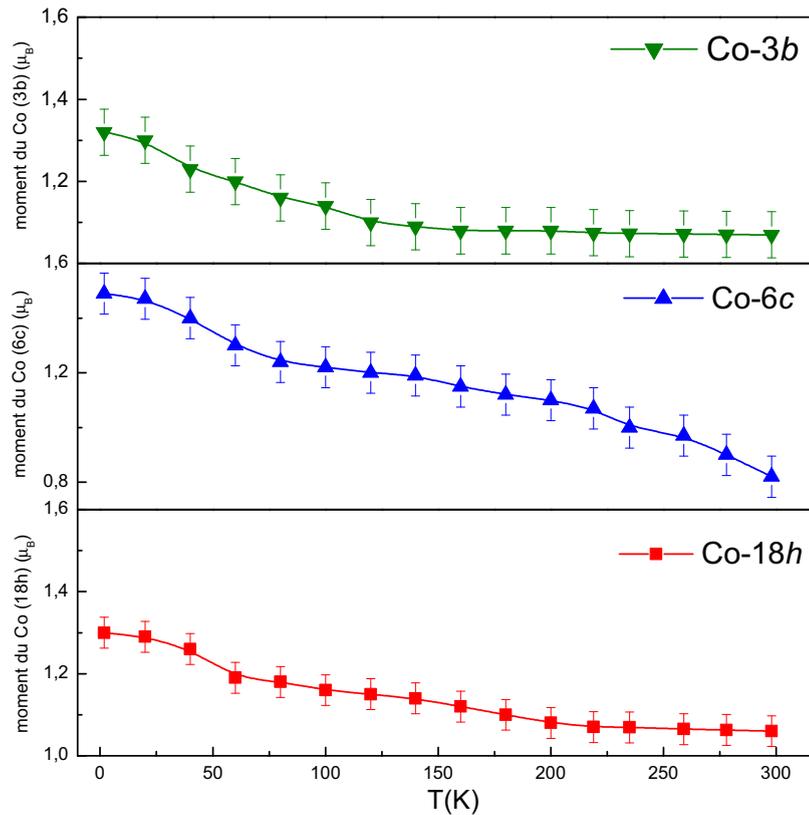


Figure 3.28. Évolution thermique du moment magnétique des atomes de Co par site dans le composé PrCo_3 .

On peut constater que les moments magnétiques des sites 3b et 18h diminuent légèrement lorsque la température augmente, tandis qu'on remarque une diminution significative du moment du site 6c, il diminue de $1,6 \mu_B$ à 1,8 K jusqu'à $0,8 \mu_B$ à 293 K. Ce comportement peut être dû au fait que l'environnement atomique de chaque site du Co est différent (voir la figure 3.8). Ce comportement diffère de celui observé avec les composés ErCo_3 [105, 106, 107].

3.3 Expansion thermique

Les matériaux magnétiques à l'état de poudre orientée aléatoirement, peuvent présenter des anomalies dues à la variation de la magnétostriction avec le champ magnétique ou avec la température en raison du caractère anisotrope local de chaque cristallite. Rappelons que la magnétostriction signifie un changement de dimensions et de forme en raison du changement de l'état magnétique. Elle reflète les dépendances du magnétisme et des interactions d'échange avec les distances interatomiques et se manifeste de différentes façons : soit directement induite par un champ magnétique externe soit indirectement par une variation de température (changement

d'ordre magnétique ou le changement du type d'arrangement magnétique, y compris des transitions de réorientation de spin).

Généralement dans les composés $R\text{Co}_3$, les sous-réseaux du cobalt sont influencés par le fort champ moléculaire de l'interaction d'échange $f-d$. Il en résulte une possibilité de transition métamagnétique avec un fort moment à basse température où M_{Co} moyen sur les trois sites de cobalt est environ égal à $1,3 \mu_B/\text{Co}$, proche de celui de YCo_3 [108]. En raison de l'action de ce champ magnétique interne, l'instabilité magnétique peut présenter de nouvelles caractéristiques, particulièrement dans le sous-réseau du Co [109, 54, 105].

Dans les systèmes d'électrons localisés, le volume magnétostrictif est rapproché par la fonctionnelle de corrélation $\langle \mathbf{m}_i \mathbf{m}_j \rangle$ entre les deux sites voisins i et j [110] avec

$$\omega = \sum_{i,j} k C_{loc} \langle \mathbf{m}_i \mathbf{m}_j \rangle$$

où k est la compressibilité et C_{loc} est la constante du couplage magnétovolumique, qui est déterminée par la dépendance du volume de l'intégrale d'échange entre les moments $4f$. Le volume magnétostrictif provient dans les systèmes d'électrons itinérants pour réduire l'énergie cinétique des électrons $3d$ et augmente ainsi l'échange de la bande d'énergie $3d$ [111]. Dans le modèle de Stoner, le volume magnétostrictif spontané est directement proportionnel au carré de l'aimantation :

$$\omega = \frac{V_{magn} - V_{phon}}{V_{phon}} = k C M_{Co}^2 \quad (3.3.1)$$

où C est la constante du couplage magnétovolumique moyennée sur les trois sites du Co [112, 113]. L'équation 3.3.1 permet de comparer l'effet de la transition métamagnétique des électrons itinérants induite par la température à des changements des paramètres de maille en fonction de la température qui résulte de l'expansion thermique de la maille.

Dans le but d'étudier la présence de la transition métamagnétique des électrons itinérants induite par la température dans le composé PrCo_3 , nous avons étudié l'expansion thermique de ce composé par les mesures de la variation des paramètres de maille en fonction de la température par la diffraction des neutrons entre 2 et 300 K. Les données de diffraction ont été affinées par l'analyse Rietveld pour toutes les températures mesurées.

L'évolution des paramètres de maille a et c du composé PrCo_3 en fonction de la température de mesure obtenue par l'affinement Rietveld est présentée sur la figure 3.29. On constate que le paramètre c diminue considérablement avec la température, alors que le paramètre a augmente constamment. Le volume de la maille augmente essentiellement l'aire du plan de base (ab) car le rapport des paramètres de maille c/a diminue légèrement lorsque la température augmente (figure 3.30). Nos

résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X [114]. Cette variation des paramètres de maille anisotrope, nous laisse penser à l'existence de l'effet de magnétostriction en volume.

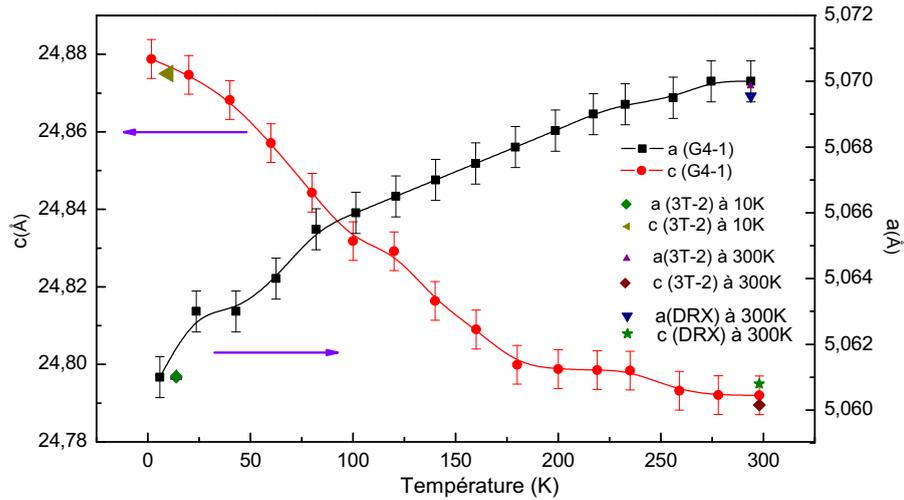


Figure 3.29. Évolution des paramètres de maille a et c du composé PrCo_3 en fonction de la température. Les paramètres de mailles issus des données de l'analyse sur G4-1, 3T-2 et de la diffraction des rayons X ont été reportés.

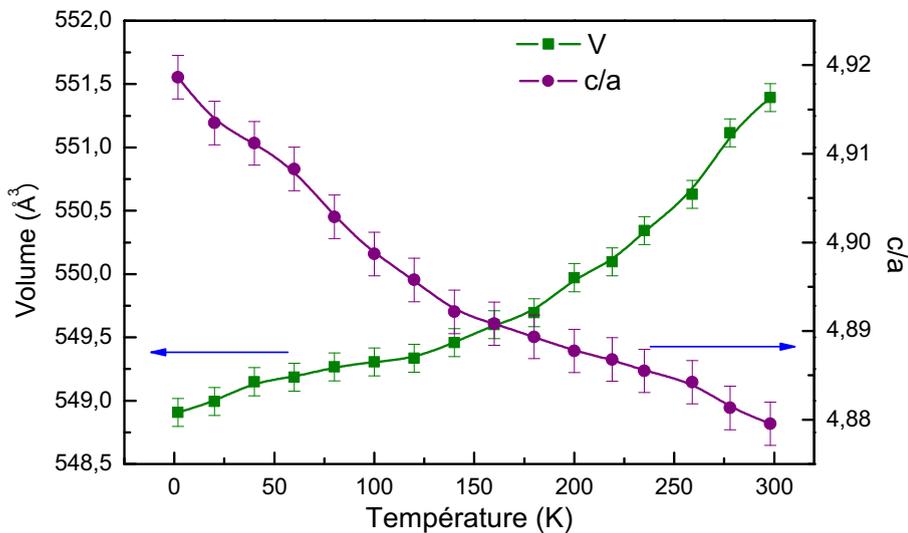


Figure 3.30. Évolution du volume de la maille V et le rapport c/a du composé PrCo_3 en fonction de la température.

Le modèle de Debye est l'un des approches les plus simples pour les caractéristiques thermodynamiques en fonction de la température. Le détail de la loi Debye est présenté dans l'annexe G. Ce modèle, nous a permis de calculer les paramètres : λ_a , λ_c et ω [115], avec :

$$\lambda_a = \frac{a - a_0}{a}$$

$$\lambda_c = \frac{c - c_0}{c}$$

Où a_0 et c_0 sont les paramètres de maille à température de Curie.

Les paramètres λ_a , λ_c et ω calculés en fonction de la température pour le composé PrCo_3 sont présentés sur la figure 3.31. Comme on peut voir sur la figure, le paramètre de maille a montre une petite déviation négative de la loi Debye à basse température. Les valeurs des constantes λ_a et λ_c à basse température sont $-1,2 \times 10^{-3}$ et $+4,9 \times 10^{-3}$, respectivement.

L'effet de magnétostriction spontané à basse température dans le composé PrCo_3 est égal à environ $\omega = 2 \times 10^{-3}$. Cette valeur est très proche de celle de YCo_3 [108] et est considérablement plus petite comparée aux composés $R\text{Co}_3$ avec les terres rares lourdes (9×10^{-3} [109, 57]), dans lesquels le sous-réseau du cobalt est dans l'état magnétique fort à basse température.

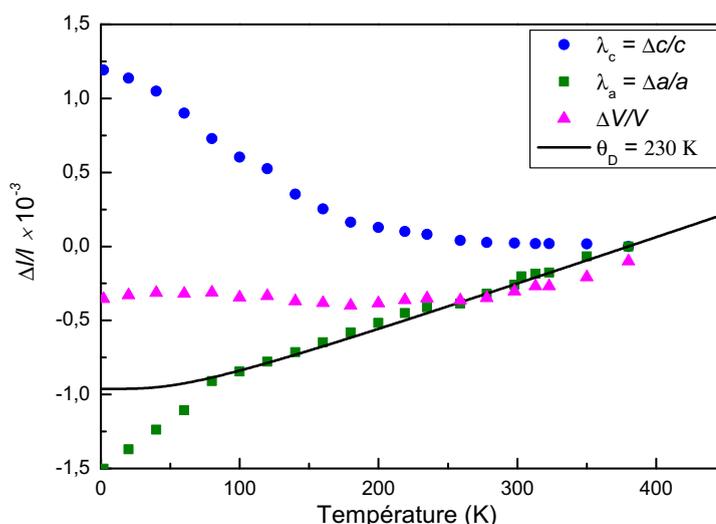


Figure 3.31. La variation de λ_a , λ_c et $\omega = \frac{\Delta V}{V}$ en fonction de la température et l'expansion thermique de Debye, calculé pour $\theta = 230$ K.

Considérant que l'effet de volume dans cette série de composé est lié directement à l'aimantation du sous-réseau des électrons itinérants, ce résultat indique que dans PrCo_3 le moment magnétique du sous-réseau du Co reste dans l'état faible à basse température. C'est à dire qu'il n'y a aucune transition métamagnétique induite par la température.

On conclut d'après les mesures d'expansion thermique de intermétallique PrCo_3 et les données des composés intermétalliques avec les terres rares $R\text{Co}_3$ [109, 54], que le sous-réseau du Co est dans un état magnétique fort pour $R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Eu}$, tandis que dans PrCo_3 le champ moléculaire agissant sur le cobalt est inférieur à celui du champ critique H_m . Ce qui implique que le sous-réseau du cobalt est dans l'état magnétique faible.

3.4 Étude magnétique des nanomatériaux PrCo₃

Après avoir optimisé la composition et les conditions de recuits pour obtenir des composés purs et étudié les propriétés structurales des nanomatériaux PrCo₃, nous poursuivons l'étude de leurs propriétés magnétiques, intrinsèques telles que la température de Curie (T_C), l'aimantation à saturation (M_S) et l'anisotropie magnétocristalline et extrinsèques tels que le champ coercitif (H_C) et l'aimantation rémanente (M_R).

Les mesures magnétiques ont été effectuées avec deux magnétomètres ; le premier est le magnétomètre Physical Properties Measurement System (*PPMS*) pour les mesures à des températures entre 10 et 300 K et pour des champs appliqués jusqu'à 9 T. Le deuxième est un magnétomètre de type magnétosusceptomètre DSM8 de Manics, il a été utilisé pour les températures supérieures à 300 K avec un champ extérieur jusqu'à 2 T. Les principes de fonctionnement des deux magnétomètres sont détaillés dans l'annexe F.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, $M(H)$, ainsi que l'aimantation en fonction de la température, $M(T)$, ont été systématiquement mesurées pour chaque échantillon avec une dizaine de grammes d'échantillon soit préalablement collé avec une résine, soit scellé dans des ampoules de silice sous vide secondaire.

3.4.1 Étude des propriétés magnétiques intrinsèques

3.4.1.1 Température de Curie

Rappelons que la température de Curie, ou température d'ordre magnétique, est l'une des propriétés intrinsèques des aimants permanents. Elle représente la température de transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique). C'est une mesure directe des interactions d'échange entre les atomes, ces interactions dépendent principalement de la composition chimique du matériau et des distances interatomiques.

Les mesures de la température de Curie, ont été faites sur tous nos échantillons dans des ampoules scellées sous vide secondaire avec un champ appliqué de 1 kOe. Le principe de la mesure est expliqué dans l'annexe F.

La courbe de la variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon PrCo₃ à 26% *at.* en Pr recuit à 900°C est présentée sur la figure 3.32. À partir de cette courbe, en utilisant la méthode des tangentes, nous avons pu déterminer la température de Curie de cette phase. Nous avons trouvé que les composés PrCo₃ présentent une transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à 350 K. La même température de Curie a été obtenue pour tous nos composés massifs et nanocristallins purs.

La valeur de T_C de ces composés rapportée par Buschow 1977 est de 339,5 K [53] alors que pour Lemaire [52], la T_C est égale à 349 K. La différence peut être due aux méthodes différentes de détermination de la T_C , à la précision de l'appareillage ou à la différence de stœchiométrie en Co ou en Pr. Par contre aucun signe de

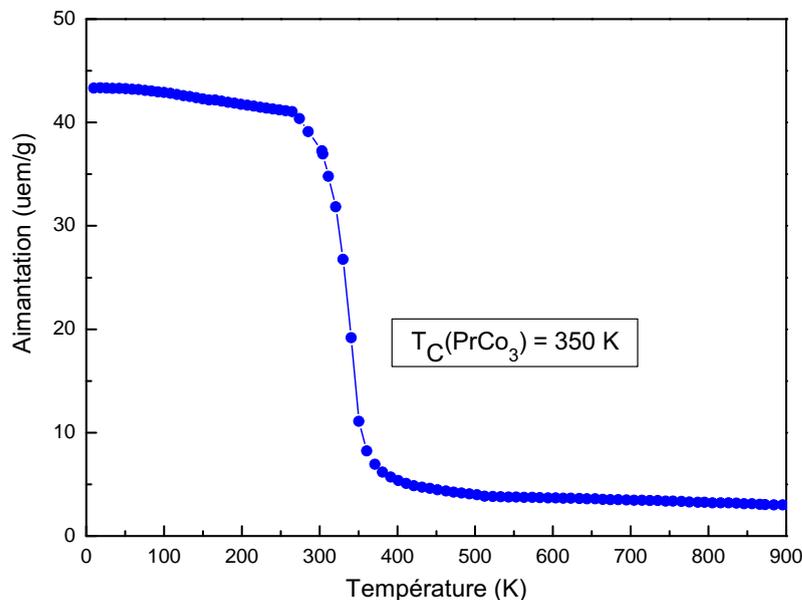


Figure 3.32. Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon PrCo_3 à 26% at. en Pr.

réorientation de spin n'a été détecté contrairement aux composés TmCo_3 [15] et NdCo_3 [116].

En général, dans les composés intermétalliques à base de terres rares (Pr) et métaux de transition (Co) la température de Curie est donnée par trois types d'interactions d'échange :

- l'échange $3d-3d$ ($J_{\text{Co-Co}}$) entre les moments magnétiques du sous-réseau des atomes de métal de transition.
- l'échange $4f-4f$ ($J_{\text{Pr-Pr}}$) entre les moments magnétiques des atomes du réseau de terre rare
- l'échange $3d-4f$ ($J_{\text{Pr-Co}}$) entre les deux sous-réseaux $3d-4f$

Parmi les trois types d'interactions d'échange, l'échange $4f-4f$ est le plus faible et peut être négligé. Cependant, si on considère un système Pr-Co, on peut négliger aussi les interactions entre les deux sous-réseaux $3d-4f$ et on peut considérer que la seule contribution à la température de Curie, est due à l'interaction entre les moments magnétiques du sous-réseau de Co-Co, $3d-3d$.

Les interactions d'échange peuvent être positif et négatif. Quand la distance des paires d'atomes Co-Co est plus petite qu'une certaine distance critique de 2,45 Å [10], les interactions d'échange sont négatives, tandis qu'aux plus grandes distances de Co-Co les interactions sont positives.

Les données cristallographiques obtenues par l'affinement Rietveld des diagrammes des rayons X du composé PrCo_3 telles que le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions atomiques ont été utilisées pour calculer les distances interatomiques entre premiers voisins. Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.5.

La température de Curie du composé PrCo_3 est relativement basse, autour de

Tableau 3.5. Distances interatomiques (Å) dans le composé PrCo_3 .

Site	Co(3b)	Co(6c)	Co(18h)	Pr(2a)	Pr(6c)
Co(3b)	5,06	4,12	2,54	2,99	5,06
Co(6c)	4,12	2,92	2,42	4,56	2,92
Co(18h)	2,53	2,42	2,41	2,92	3,50
Pr(2a)	2,99	4,56	2,99	3,18	3,50
Pr(6c)	2,99	2,92	3,26	3,50	5,06

la température ambiante (350 K). Elle est due principalement aux courtes distances interatomiques Co-Co des sites 6c-18h et 18h-18h. Les distances correspondantes étant respectivement de 2,42 et 2,41 Å (tableau 3.5). Ces distances inférieures à la distance critique d'environ 2,45 Å pour lesquelles les interactions sont positives alors que les interactions Co-Co des sites 6c-18h et 18h-18h sont négatives.

L'augmentation des distances interatomiques peut conduire à renforcer les interactions d'échange et augmenter ainsi la température de Curie de ces composés. Pour cela, il existe deux méthodes : soit par insertion d'un élément léger tel que l'hydrogène ou le carbone qui augmente les distances interatomiques, soit par une substitution du cobalt par un autre atome pour renforcer les interactions 3d-3d. Nous présenterons par la suite l'effet de la substitution du cobalt par le fer sur cette propriété.

Afin de montrer la sensibilité de la mesure de la température de Curie à la composition chimique du matériau étudié, nous avons mesuré les températures de Curie de nos composés élaborés avec 25 et 27 % *at.* en Pr. Les variations de l'aimantation en fonction de la température des échantillons PrCo_3 à 25 et 27 % *at.* en Pr sont présentées sur les figures 3.33 et 3.34.

Rappelons que ces échantillons avaient deux phases ferromagnétiques : à 25% *at.* en Pr, l'étude structurale a révélé la coexistence des phases PrCo_3 et Pr_2Co_7 , ce résultat est confirmé par l'obtention de deux transitions magnétiques à 350 et 600 K comme on peut le constater sur la figure 3.33. Alors que pour l'échantillon élaboré à 27% *at.* en Pr, on a trouvé en plus de la phase PrCo_3 , la phase PrCo_2 avec une température de Curie de 50 K, comme on peut le voir sur la figure 3.34.

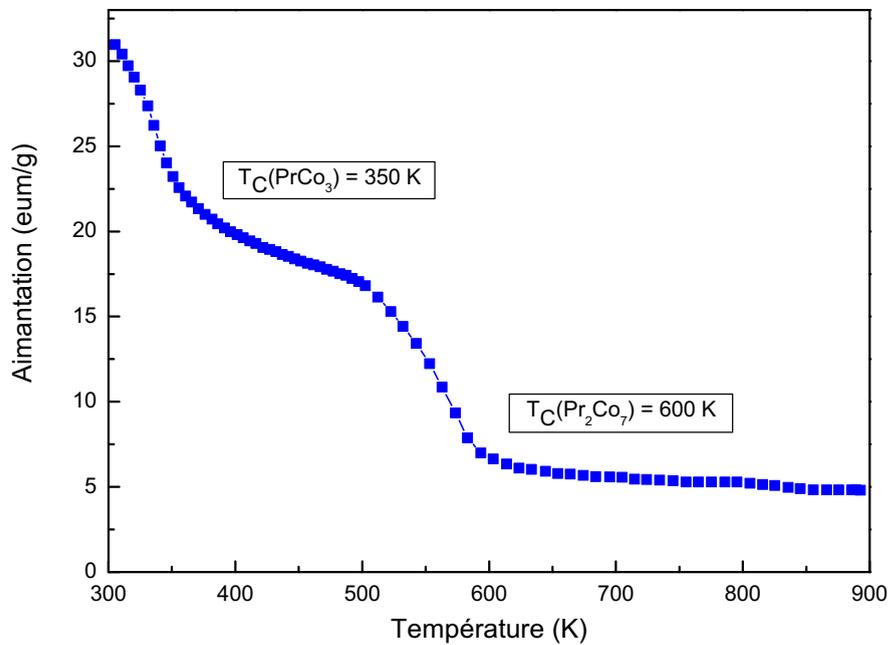


Figure 3.33. Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon PrCo_3 à 25 % at. en Pr recuit à 900°C en présence de la phase Pr_2Co_7 .

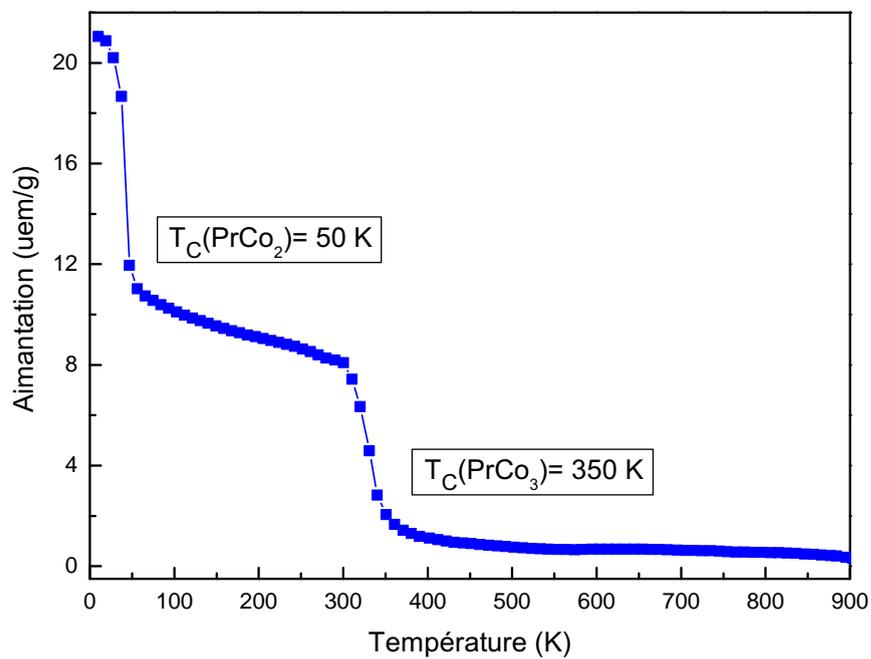


Figure 3.34. Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon PrCo_3 à 27 % at. en Pr recuit à 900°C en présence de la phase PrCo_2 .

3.4.1.2 Courbe de première aimantation

L'aimantation à saturation (M_S) est une caractéristique intrinsèque importante, du point de vue pratique, pour un matériau magnétique ; cette valeur détermine les limites du produit énergétique BH_{max} (énergie maximale stockable dans un matériau). Généralement, l'aimantation à saturation prend à $T = 0\text{ K}$ une valeur maximale, correspondant au parallélisme des moments élémentaires, décroît régulièrement à mesure que la température s'élève et s'annule à la température de Curie. En dessus de cette température les interactions sont dominées par l'agitation thermique.

La courbe de la première aimantation du composé PrCo_3 mesurée à 300 K sur un échantillon en poudre non orientée est représentée sur la figure 3.35. Le composé PrCo_3 présente un comportement ferromagnétique. La mesure de la première aimantation en appliquant un champ extérieur de 9 T (limite de mesure), montre que la saturation n'a pas été atteinte à 300 K . Ce comportement est lié principalement à la présence d'une anisotropie magnétocristalline très importante.

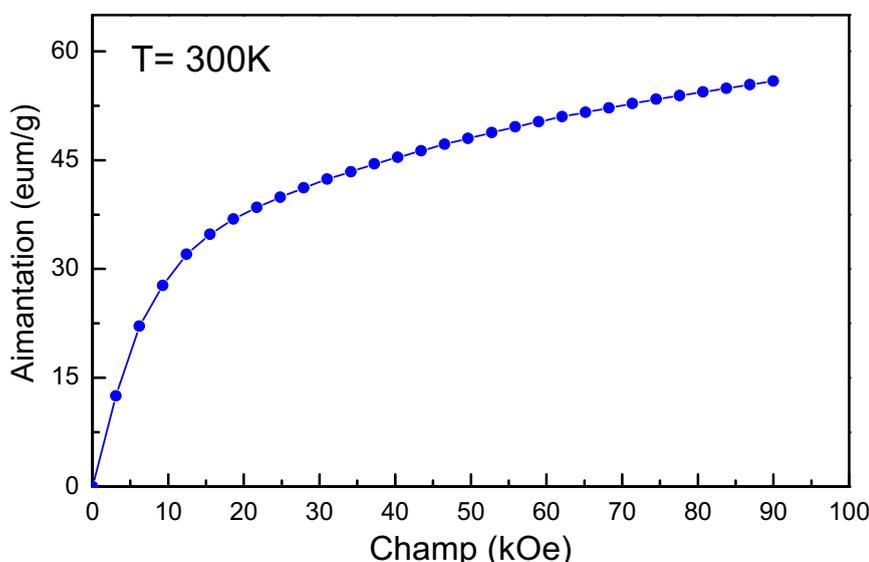


Figure 3.35. Courbe de première aimantation de composé PrCo_3 mesuré à 300 K .

Les composés PrCo_3 ont une anisotropie magnétocristalline uniaxiale importante, elle résulte de la combinaison des anisotropies des deux éléments praséodyme et cobalt : le praséodyme avec une anisotropie uniaxiale forte caractéristique des terres rares et l'anisotropie uniaxiale du cobalt. Cette dernière est en général prépondérante à haute température ($T < T_C$), alors que à basse température l'anisotropie du praséodyme tend à l'emporter [12]. L'aimantation à saturation M_S a été déterminée en utilisant la loi :

$$M(H) = M_S + a/H^2$$

Le résultat obtenu est présenté dans le tableau 3.6. Le moment magnétique moyen du cobalt à température ambiante a été calculé à partir des moments magnétiques saturés avec le moment du praséodyme à la même température considéré comme

parallèle et égal à 2,22 et $0,78 \mu_B$ à 10 et 293 K respectivement, cette valeur correspond à la valeur du moment moyen trouvé par l'analyse des données de diffraction des neutrons (tableau 3.4).

Les valeurs de l'aimantation totale calculées par diffraction des neutrons sont en bon accord avec les valeurs de l'aimantation à saturation obtenues par l'approche à saturation de la courbe d'aimantation obtenue à 10 K, où $M_S = 4,03 \mu_B/f.u.$ La diminution de l'aimantation en fonction de la température s'explique essentiellement par une forte diminution du moment magnétique du praséodyme et du cobalt entre 10 et 293 K. La valeur de M_S de ces composés donnée par [52] et [98] est égale à $3,8 \mu_B/f.u.$ La différence peut être due aux méthodes différentes de détermination de M_S , à la précision de l'appareillage ou à la différence de stœchiométrie en Co ou en Pr.

Tableau 3.6. Aimantation à saturation et le moment magnétique moyen du cobalt du composé PrCo_3 à 10 et 293 K.

Température (K)	M_S (uem/g)	M_S ($\mu_B/f.u.$)	$\langle \mu_{Pr} \rangle$ ($\mu_B/f.u.$)	$\langle \mu_{Co} \rangle$ ($\mu_B/f.u.$)
10	71,01	4,03	2,22	1,93
293	59,35	3,27	0,78	0,83

3.4.1.3 L'anisotropie magnétocristalline

Il existe plusieurs formes d'anisotropies dans un matériau magnétique telles que : l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnéto-élastique et l'anisotropie magnétocristalline. Les deux premières formes sont généralement plus faibles et elles ne feront pas l'objet de nos études. Nous nous intéresserons dans ce paragraphe à l'étude de l'anisotropie magnétocristalline de nos composés. L'orientation préférentielle de l'aimantation, autrement dit, la direction de facile aimantation nous intéresse tout particulièrement.

La diffraction de rayons X ne permet pas une investigation directe de la structure magnétique. Mais en utilisant un échantillon préalablement orienté sous champ magnétique il est possible d'obtenir, de manière indirecte, certaines informations sur le magnétisme de l'échantillon. Le principe de la méthode de diffraction des rayons X orientée sous champ magnétique est détaillé dans l'annexe C.1.2.

La figure 3.36 montre la comparaison entre les diffractogrammes des rayons X mesurés à 300 K sur poudre PrCo_3 , recuit à 900°C , libre et orientée.

Le diagramme de RX obtenu avec la poudre PrCo_3 orientée montre la disparition de certains pics et le renforcement des pics de Bragg indexés $(00l)$ par rapport au diagramme mesuré sur poudre libre donc l'axe de facile aimantation à la température ambiante est l'axe c . Cette anisotropie est très bien mise en évidence par le renforcement des pics de Bragg de type $(00l)$. Ce résultat a été confirmé par les

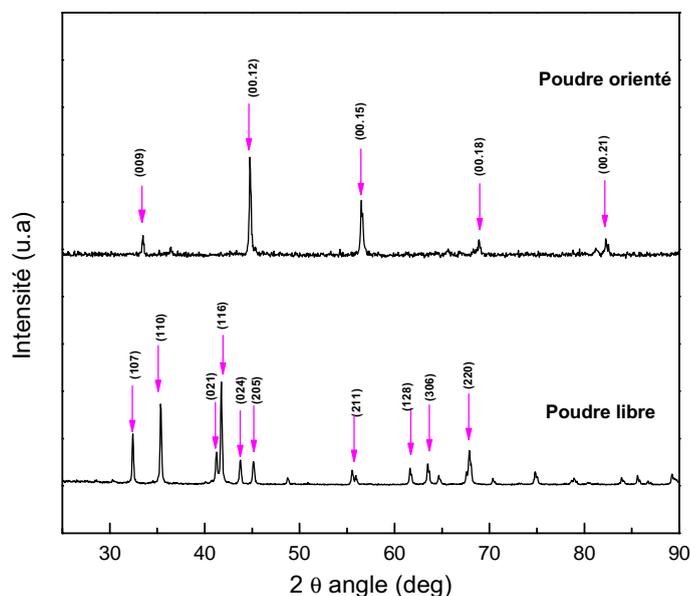


Figure 3.36. Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X effectués sur des poudre PrCo_3 libre et sur poudre orientée sous champ magnétique mesuré à température ambiante.

expériences de diffraction de neutrons qui ont montré que la direction de facile aimantation à 1,8 K suit l'axe c de la structure rhomboédrique. Donc, en dessous de 350 K, la direction de facile aimantation des composés PrCo_3 est l'axe c .

3.4.2 Étude des propriétés magnétiques extrinsèques

3.4.2.1 Champ coercitif

Une autre propriété essentielle d'un matériau magnétique est la coercitivité. Le champ coercitif représente l'intensité du champ magnétique appliquée dans une direction antiparallèle à l'aimantation et requis pour renverser celle-ci. La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique; elle peut être forte dans les alliages ou composés qui associent aux éléments de transition des éléments de terres rares légères. Par ailleurs, la coercitivité est une propriété de nature extrinsèque qui dépend de la microstructure du matériau.

Le cycle d'hystérésis du composé PrCo_3 brut de broyage a été mesuré à température ambiante. Le résultat de la mesure est présenté sur la figure 3.37. La poudre de PrCo_3 brut de broyage montre une coercitivité de 1.9 kOe et une aimantation rémanente de 33 uem/g. La coercitivité de l'amorphe est faible, elle correspond à la présence de petites cristallites en accord avec l'étude structurale de cet échantillon.

Afin de rechercher l'état nanocristallin susceptible de conduire à de bonnes propriétés magnétiques extrinsèques, nous avons effectué des mesures sur nos échantillons recuits à différentes températures. À chaque température de recuit, une me-

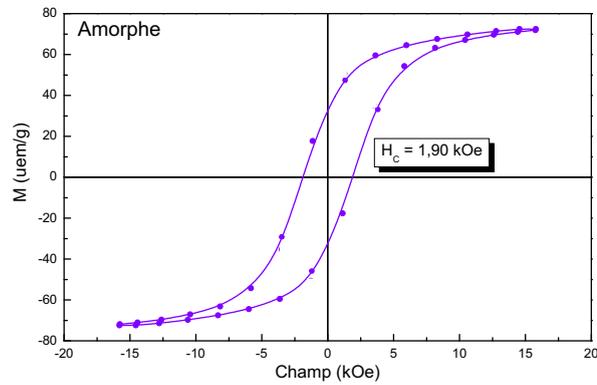


Figure 3.37. Cycle d'hystérésis de l'échantillon PrCo_3 brut après broyage, mesuré à l'ambiante.

sure $M(H)$ à 298 K sur des échantillons aimantés jusqu'à 90 kOe est effectuée afin de remonter au champ coercitif.

La figure 3.38 représente les cycles d'hystérésis mesurés à température ambiante des échantillons recuits à 600, 750, 900 et 1000°C pendant 30 min.

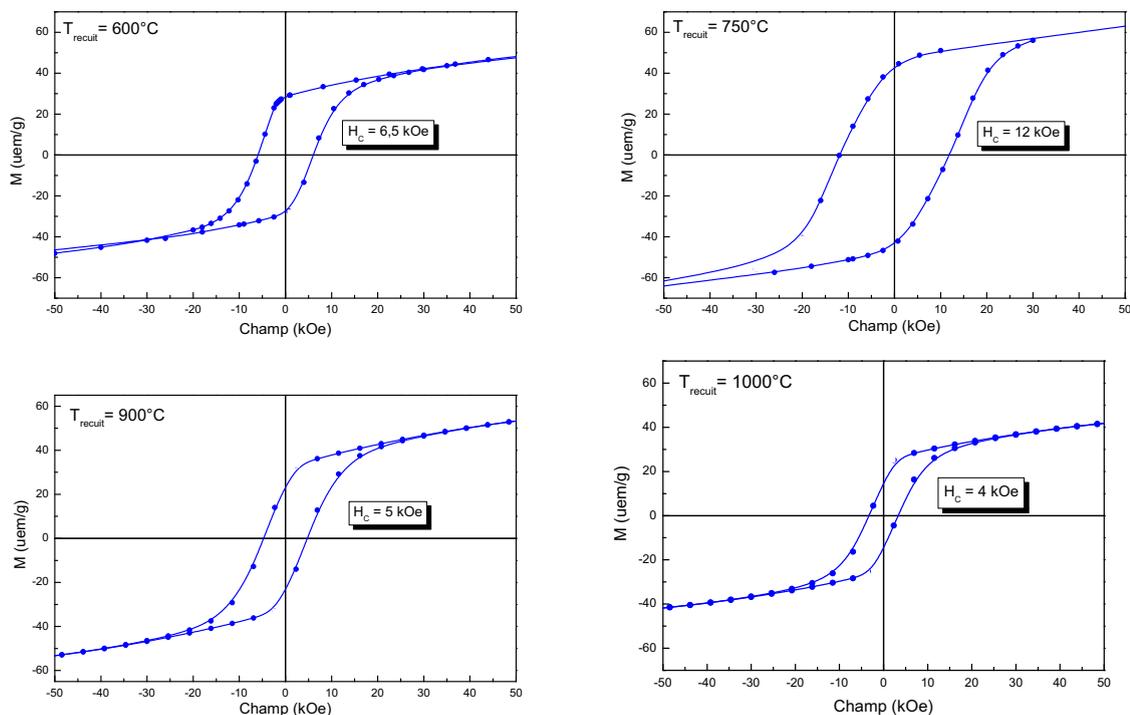


Figure 3.38. Cycles d'hystérésis des composés PrCo_3 recuits entre 600° C et 1000° C pendant 30 min, mesuré à 300 K.

L'allure des cycles montre que ces systèmes sont isotropes et confirme qu'on n'a qu'une seule phase ferromagnétique dans les composés élaborés. Par contre, on peut

constater la différence des champs coercitifs.

Les affinements Rietveld nous ont permis d'accéder à la taille des grains en fonction de la température de recuit. L'analyse a montré que la taille des grains des poudres augmente lorsqu'on augmente la température de recuit. Cette étude nous a donc permis de voir la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des grains. La figure 3.39 présente l'évolution de la coercitivité et l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit pour les températures comprises entre 600 et 1000°C.

À noter que l'on n'a pas présenté sur la figure 3.39 l'évolution de la coercitivité en fonction de la température de recuit pour les températures inférieures à 600°C. Car comme l'étude structurale l'a montré pour ces températures de recuit, les phases ne sont pas pures : en plus de l'oxyde Pr_2O_3 , il y avait la phase ferromagnétique Pr_2Co_7 . La présence de la phase Pr_2Co_7 (plus de 10% en masse) peut influencer les propriétés magnétiques du composé PrCo_3 et en particulier les mesures de la coercitivité.

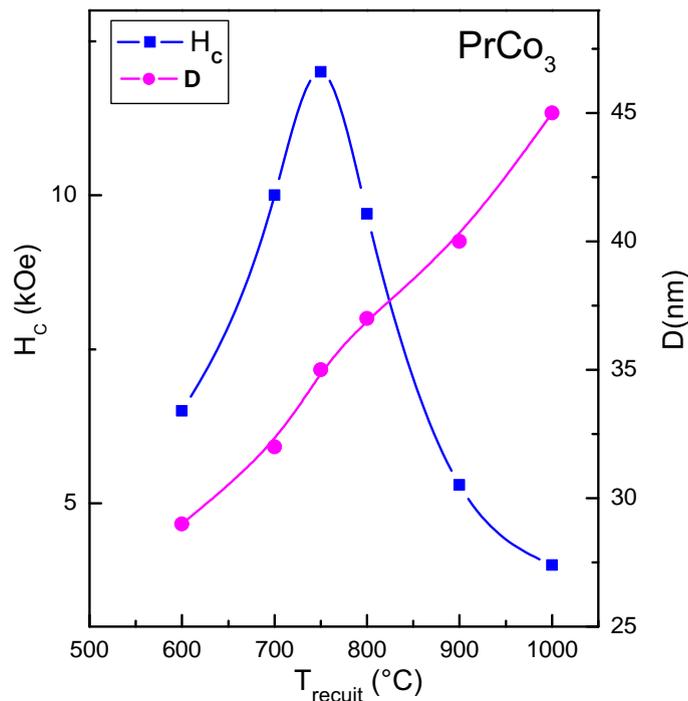


Figure 3.39. Évolutions de la coercitivité et de la taille des grains des matériaux nanocristallins PrCo_3 en fonction de la température de recuit.

L'analyse de la coercitivité (figure 3.39) suggère deux régimes différents en fonction de la température de recuit. Les échantillons obtenus après recuit à basses températures ($T_{\text{recuit}} < 750\text{°C}$) présentent un nombre important de défauts cristallins qui résulte du broyage à haute énergie et les cristallites sont de petites tailles (tableau 3.7) ce qui donne par conséquent de faibles valeurs de la coercitivité. L'augmentation de température de recuit permet de réduire l'influence des défauts et d'ac-

croître la taille des particules ferromagnétiques du composé PrCo_3 , augmentant ainsi la coercitivité.

Cependant, pour les températures de recuit élevées, la taille des particules devient trop grande ce qui explique la diminution du champ coercitif. Lorsque la taille des grains est de l'ordre du micromètre, ce qui est le cas des particules multi-domaines, on se rapproche de l'état massif, le coercitif est nul. Le champ coercitif le plus important est atteint après un recuit de 30 min à 750°C , à cette température on a un champ coercitif de 12 kOe et la taille des grains estimée par analyse Rietveld est environ 35 nm. Nos résultats de l'étude de l'influence de la taille des grains sur la coercitivité sont similaires à ceux obtenus ultérieurement avec d'autres systèmes tels que les travaux de Hadjipanayis [117] et Bessais *et al.* [1, 118, 74, 119, 39]. Le champ coercitif de ces composés est de même ordre de grandeur que les composés PrCo_5 [38] et Nd-Fe-B [118]. Ce résultat montre que ces alliages peuvent être candidats pour d'éventuelles applications comme aimants permanents.

3.4.2.2 Aimantation rémanente

L'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure 3.40. Cette figure montre le même comportement que l'évolution de la coercitivité. L'aimantation rémanente augmente jusqu'à une température critique égale à 750°C puis chute lorsque la température de recuit augmente.

Cependant, l'aimantation rémanente la plus importante (45 uem/g) correspond aussi à l'échantillon recuit à 750°C .

Le tableau 3.7 résume l'évolution des tailles des domaines de diffraction auto-cohérents avec la température de recuit, obtenus par affinement Rietveld en utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings, le champ coercitif et l'aimantation rémanente des composés PrCo_3 pour les températures comprises entre 600 et 1000°C .

Tableau 3.7. Évolution des tailles des domaines de diffraction auto-cohérents (D), le champ coercitif (H_C) et l'aimantation rémanente (M_R) avec la température de recuit pour le composé PrCo_3 .

T_{recuit} ($^\circ\text{C}$)	600	700	750	800	900	1000
$D(\text{nm})$	28(2)	32(2)	35(2)	37(2)	40(2)	47(2)
$H_C(\text{kOe})$	4,5	10	12	9,5	5,5	4
$M_R(\text{uem/g})$	25	35	45	32	20	13

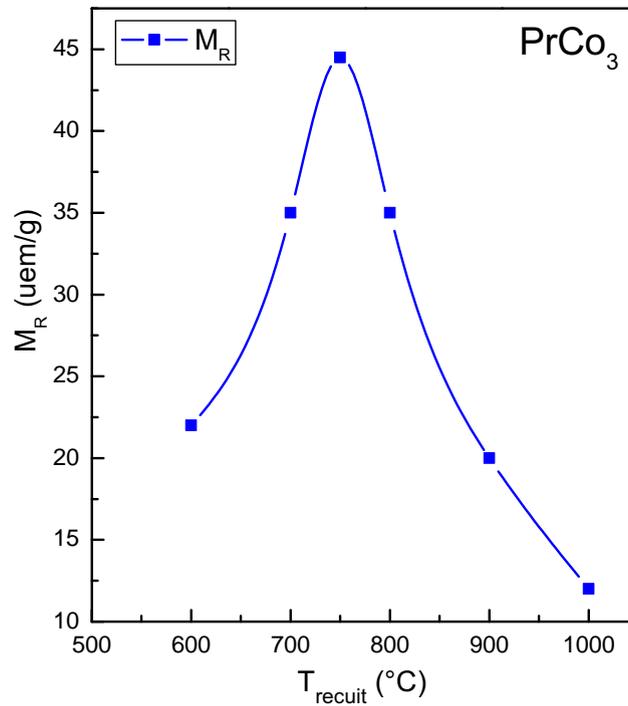


Figure 3.40. Évolution de l'aimantation rémanente des matériaux nanocristallins PrCo_3 en fonction de la température de recuit.

En résumé, l'évolution de la coercitivité et de l'aimantation rémanente montre que la microstructure la plus favorable à de meilleures propriétés magnétiques est le recuit à 750 °C.

3.4.2.3 Cycle d'hystérésis à 10 K

Le cycle d'hystérésis du composé PrCo_3 recuit à 750°C a été mesuré à 10 K. Le résultat de la mesure est présenté sur la figure 3.41. L'anisotropie magnétocristalline est bien mise en évidence lors de cette mesure où on a obtenu un champ coercitif de 55 kOe et un rémanent de 56 uem/g associé à l'état nanocristallin d'un composé à base de terre rare.

On peut constater par contre que ce cycle d'hystérésis montre une courbe de type bi-phasique où on voit un épaulement à champ nul, cela peut être expliqué par un découplage des cristallites de tailles différentes ayant la même composition chimique. Pour mieux comprendre ce comportement, nous avons eu recours à une modélisation par une approche de type milieu continu du micromagnétisme qui sera présentée ultérieurement dans le chapitre 6.

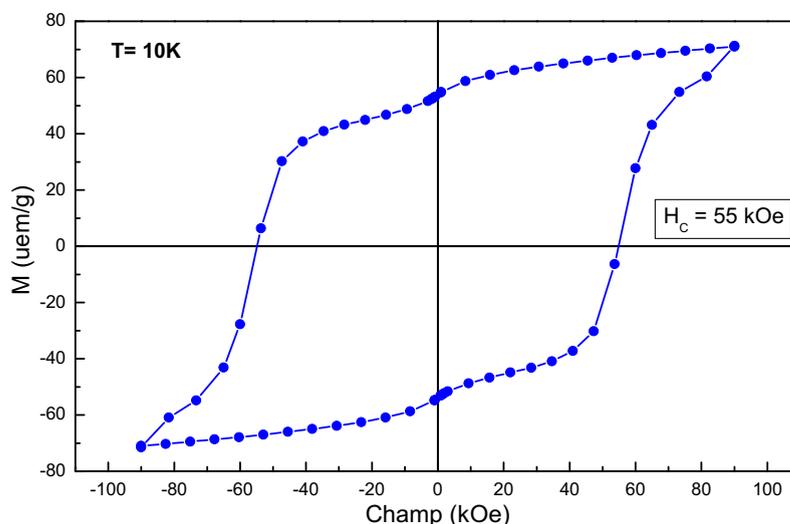


Figure 3.41. Cycle d'hystérésis de l'échantillon PrCo_3 broyage puis recuit à 750°C pendant 30 min, mesuré à 10 K.

3.5 Conclusion partielle

Nous avons démontré lors de cette étude qu'il est possible d'obtenir un composé nanocristallin quasiment monophasé de PrCo_3 par broyage mécanique à haute énergie. De nombreux paramètres influent sur le produit final tels que le taux de praséodyme, les conditions du traitement thermique ainsi que celles du broyage. L'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode Rietveld et les mesures thermomagnétiques nous ont permis de détecter les phases présentes dans les composés intermétalliques. On a remarqué que l'échantillon massif en sous-stœchiométrie en Pr (25 % *at.* en Pr) contient la phase secondaire ferromagnétique Pr_2Co_7 de type Ce_2Ni_7 et l'oxyde de praséodyme, alors que pour l'échantillon massif en sur-stœchiométrie en Pr (27 % *at.* en Pr), on trouve en plus de la phase PrCo_3 , la phase PrCo_2 de structure type MgCu_2 . Nous avons démontré que la meilleure concentration en praséodyme pour l'obtention d'un alliage PrCo_3 pur est de 26 % *at.* en Pr.

Les conditions de traitement nécessaires à la recristallisation de la phase PrCo_3 à partir de l'amorphe ont été déterminées. Le temps de recristallisation a été optimisé à 30 minutes par la diffraction des rayons X. La DRX *in situ*, la DSC et l'ATD nous ont permis d'optimiser les températures de recuit entre 600 à 1000°C . La cinétique de diffusion de la phase lors du recuit semble très rapide pour les composés élaborés par broyage mécanique. Un recuit de 30 minutes entre les températures 600 à 1000°C est suffisant pour la recristallisation de la phase PrCo_3 , alors qu'il faut compter 7 à 15 jours à température équivalente pour avoir un composé massif monophasé. Ce résultat montre que la cinétique de formation de la phase est très rapide comme on s'y attendait du fait de l'état nanocristallin des poudres broyées. Pour des températures de recuit inférieures à 600°C et pour les durées de recuit inférieures à 30 min, les affinements des données des DRX ont montré la présence de la phase Pr_2Co_7 hexa-

gonale ainsi que l'existence d'oxyde Pr_2O_3 . La formation de l'oxyde est expliquée par l'existence de la phase amorphe qui n'a pas pu se recristalliser avec les courtes durées de recuit, et cette phase s'oxyde avec l'oxygène de l'air lors de la mesure, l'échantillon devient ainsi en sous-stoechiométrie en praséodyme ce qui favorise la formation de la phase hexagonale Pr_2Co_7 . En revanche, pour les températures de recuit supérieures à 1000°C , on a montré la coexistence de plusieurs phases ; en plus de la phase 1 : 3, les deux phases Pr_2Co_7 (hexagonale et rhomboédrique), PrCo_2 et l'oxyde Pr_2O_3 .

Les affinements Rietveld des données de diffraction des rayons X ont révélé que le composé PrCo_3 a une structure rhomboédrique de type PuNi_3 de groupe d'espace $R\bar{3}m$, les paramètres structuraux sont en bon accord avec ceux de la littérature. Les atomes de Pr occupent deux sites cristallographiques $3a$ et $6c$ tandis que les atomes de Co occupent trois sites non équivalents : $3b$, $6c$ et $18h$. Ces résultats ont été confirmés par la diffraction des neutrons. Nous avons montré que les composés broyés et recuits présentent un comportement équivalent aux composés à l'état massif.

Le comportement ferromagnétique et la forte anisotropie magnétocristalline des composés PrCo_3 ont été confirmés par l'absence de la saturation lors de la mesure de la première courbe d'aimantation en appliquant un champ extérieur de 9 T à température ambiante. À cause de la forte anisotropie de ce composé, l'approche à la saturation est difficile. Nous n'avons pu déterminer la valeur de M_S qu'à très basse température. L'aimantation à saturation a donc été déterminée par une loi d'approche à saturation en $1/H^2$, la valeur de $M_S = 4,03 \mu_B/f.u.$ Cette valeur est en bon accord avec celle calculée par la diffraction des neutrons.

Les expériences de diffraction neutronique mesurées entre 1,8 et 300 K, nous ont permis la détermination des amplitudes et des directions des moments magnétiques de Co et de Pr à différentes températures. Les composés PrCo_3 ont montré un alignement uniaxial des moments magnétiques du cobalt et du praséodyme dans tout le domaine d'ordre magnétique ce qui corrobore le résultat obtenu par la diffraction des rayons X sous champ magnétique. Comme attendu, une diminution des moments magnétiques du praséodyme et du cobalt lors de nos analyses Rietveld des diagrammes neutroniques est constatée. Cette réduction est plus significative pour le Pr que pour le Co, car le moment moyen du Pr passe de $2,22$ à $0,78 \mu_B$ lorsque la température augmente de 1,8 à 293 K, alors que le moment du cobalt passe de $1,13$ à $0,82 \mu_B$ pour les mêmes températures. Ce qui équivaut à une diminution de 64 % pour Pr et 27 % pour Co, ce qui montre la sensibilité du moment magnétique du praséodyme à la température.

Les mesures d'expansion thermique obtenues des affinements des données de diffraction des neutrons à différentes températures ont montré que le sous-réseau du Co est dans un état magnétique faible. Par conséquent l'absence de la transition métamagnétique dans les composés PrCo_3 .

Dans le but de la recherche de l'état nanocristallin susceptible de conduire à de

bonnes caractéristiques magnétiques extrinsèques, nous avons effectué à chaque température de recuit une mesure $M(H)$ sur des échantillons aimantés jusqu'à 90 kOe afin de remonter au champ coercitif et à l'aimantation rémanente. Les courbes d'évolution de la coercitivité et l'aimantation rémanente en fonction de la température de recuit, donc en fonction de la taille des particules magnétiques, ont montré que la microstructure la plus favorable à de meilleures propriétés magnétiques correspond à l'échantillon recuit à 750°C pendant 30 min avec une taille des grains de 35 nm. Cet échantillon est le meilleur candidat pour d'éventuelles applications comme aimants permanents avec $H_C = 12$ kOe, $M_R = 44$ uem/g et $M_R/M_{\max} = 0,60$ à $T = 293$ K et $H_C = 55$ kOe, $M_R = 56$ uem/g et $M_R/M_{\max} = 0,75$ à $T = 10$ K, ce qui valide l'état nanocristallin de nos composés. La forte coercitivité à basse température confirme la forte anisotropie magnétocristalline.

Chapitre 4

Étude de l'influence de la substitution du cobalt par le fer

Chapitre 4

Étude de l'influence de la substitution du cobalt par le fer

Dans le chapitre 3 de ce manuscrit, nous avons présenté l'étude des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux PrCo_3 . Nous avons montré que ces composés ont une température de Curie peu élevée (350 K), ce qui peut limiter leurs domaines d'applications. La faible température d'ordre magnétique dans ces composés est liée principalement à l'existence d'interactions négatives dues aux courtes distances entre les atomes de cobalt. Afin de renforcer ces interactions, il s'avère nécessaire de substituer partiellement le cobalt dans les composés PrCo_3 par un métal approprié, de rayon légèrement plus important pour augmenter les distances interatomiques et ayant des propriétés magnétiques proches de celles du cobalt afin de ne pas modifier les autres propriétés magnétiques intrinsèques.

Parmi les métaux qui sont bon marché et qui peuvent répondre à ces exigences est le fer, les configurations électroniques du fer et du cobalt sont proches, bien qu'ils présentent des propriétés physiques différentes. En effet, à l'état métallique, le fer et le cobalt présentent des températures de Curie différentes : 1043 et 1394 K respectivement, le fer possède une anisotropie magnétocristalline planaire avec une aimantation de $2,22 \mu_B$ alors que le cobalt a une anisotropie magnétocristalline uniaxiale suivant l'axe c et une aimantation de $1,72 \mu_B$ [120].

Dans ce chapitre, nous exposerons la technique d'élaboration utilisée qui nous a conduits à l'obtention des alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ purs. Nous étudierons d'abord la limite de solubilité du fer dans ces systèmes et l'évolution des paramètres de maille avec le taux de fer qui sera déterminé par la diffraction des rayons X suivie de l'analyse Rietveld. Nous suivrons notre étude par la détermination du site préférentiel de fer par la diffraction des neutrons.

Enfin, nous poursuivrons l'étude de l'effet de la substitution du cobalt par le fer sur les propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques de ces composés à l'état nanocristallin.

4.1 Diagramme de phase R -Fe

Contrairement aux diagrammes de phases des systèmes R -Co, les diagrammes R -Fe contiennent un nombre limité d'alliages intermétalliques, et particulièrement pour les terres rares légères comme on peut le voir sur le diagramme de phases Pr-Fe présenté sur la figure 4.1 [121].

La stabilité des composés R - M peut être expliquée par le calcul de l'enthalpie de formation de l'alliage, ΔH , elle diminue selon la séquence Fe, Co et Ni [122]. Par exemple, pour les phases YM_5 , les valeurs de l'enthalpie de formation de ces alliages, sont -1, -18 -26 kJ/mol pour $M = \text{Fe, Co et Ni}$, respectivement [53]. Les enthalpies de formation de ces alliages sont négatives pour les trois métaux de transition mais, il existe une différence de grandeur. Les enthalpies de formation pour $M = \text{Co et Ni}$ en valeur absolue sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles correspondant à $M = \text{Fe}$. La comparaison des enthalpies explique la valeur très réduite de la limite de solubilité du fer dans les composés RM_5 . Ce qui a pour conséquence la non existence de certaines phases R -Fe, puisque les phases RM_5 constituent le point de départ pour la formation R -Fe (voir chapitre 1).

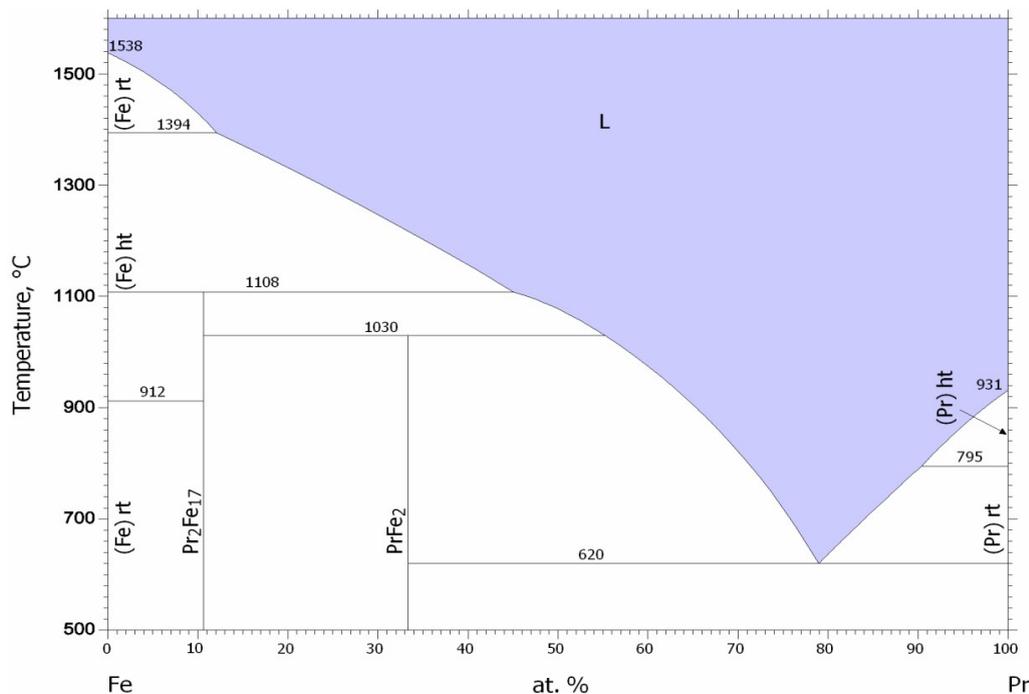


Figure 4.1. Diagramme binaire des phases Pr-Fe [121].

Cette limite de solubilité peut être expliquée aussi par la variation du volume de la maille lors de la substitution du cobalt par le fer ou par le nickel dans les composés R -Fe. Dans les composés YCo_5 , la substitution du cobalt par le fer produit une brusque expansion de la maille selon l'axe c [123]. Cette dilatation anisotrope de la maille lors de la substitution peut être à l'origine de la non-stabilité de la phase R -Fe

pour de fortes concentrations de fer. L'expansion brusque de la maille selon l'axe c est accompagnée par une augmentation du rapport c/a . Ainsi, l'étude du paramètre c/a peut nous informer sur la variation relative de la maille lors de la substitution par le fer et la non-stabilité des phases.

4.2 Élaboration des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$

Afin d'élaborer les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, nous avons comparé deux méthodes de synthèse : par fusion classique à induction par la co-fusion des éléments et par broyage mécanique à haute énergie suivi d'un recuit, à partir d'un pré-alliage PrCo_{3-x} stœchiométrique, préparé par la fusion, avec un excès de Pr (3% en masse) auquel on a ajouté le fer pur en poudre. La diffraction des rayons X (DRX) suivie d'une analyse Rietveld a été mise en œuvre pour bien mener cette étude.

Composés synthétisés par fusion

Les alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ont été synthétisés par co-fusion des éléments purs au four à induction. Ils ont été soumis à un traitement d'homogénéisation de 7 jours à 900°C suivi d'une trempe à l'eau.

La figure 4.2 présente les affinements Rietveld des digrammes de DRX du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ massif élaboré par fusion. On constate la coexistence de trois phases. Les deux phases majoritaires sont $\text{Pr}(\text{Co},\text{Fe})_3$ et $\text{Pr}(\text{Co},\text{Fe})_2$ avec les pourcentages massiques respectifs de 70 et 27 %. Les pics supplémentaires sont attribués à l'oxyde Pr_2O_3 (2-3%).

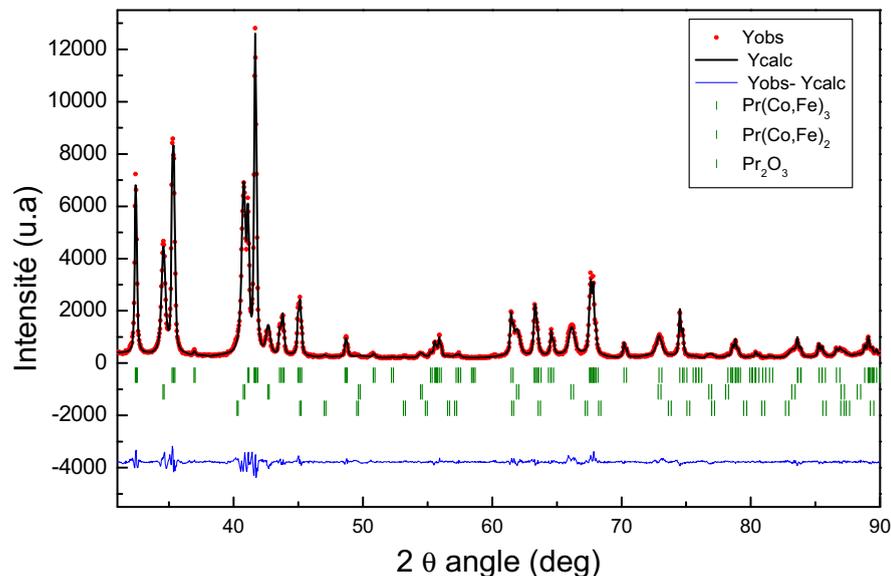


Figure 4.2. Affinement Rietveld des données de DRX du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ élaboré par fusion à induction puis recuit à 900°C pendant 7 jours.

Cependant, comme tous les composés intermétalliques, la température ainsi que le temps de recuit ont un rôle important dans la formation des composés monophasés. Nous avons effectué un traitement thermique à 900°C durant 20 jours sur cet

échantillon, l'affinement Rietveld révèle la diminution de la phase 1 : 2 à 10% en masse (figure 4.3), mais cela ne permet pas l'obtention d'un composé monophasé.

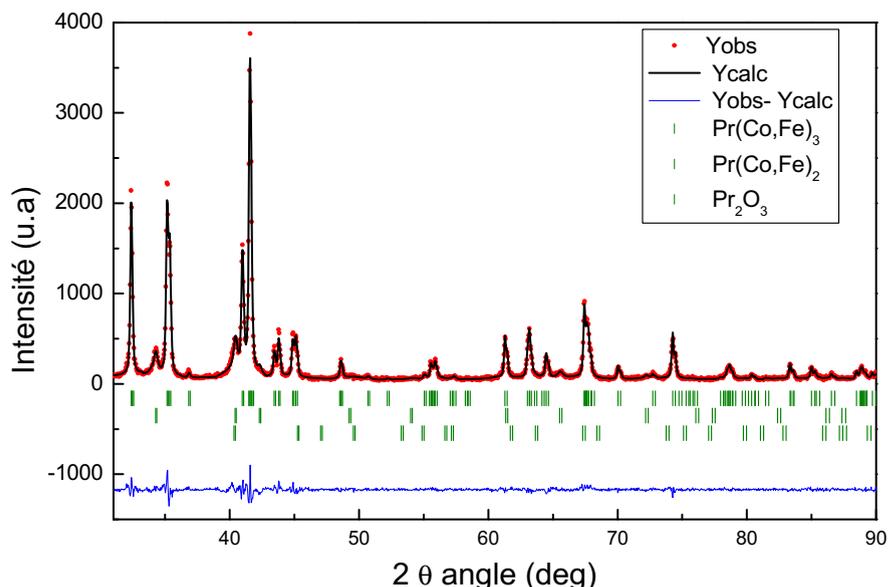


Figure 4.3. Affinement Rietveld des données de DRX du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ élaboré par fusion à induction puis recuit à 900°C pendant 20 jours.

Composés synthétisés par broyage à haute énergie

Les échantillons $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ont été élaborés par broyage mécanique à haute énergie suivi d'un recuit, à partir d'un pré-alliage PrCo_{3-x} stœchiométrique, préparé par fusion, avec un excès de Pr (3% en masse) auquel on a ajouté le fer pur en poudre. Les conditions de broyage sont énoncées dans le chapitre 2.

Le diagramme des rayons X des composés bruts après broyage est typique d'une phase quasi-amorphe et ne fait pas apparaître les raies caractéristiques de la phase 1 : 3 à l'état cristallisé. On distingue en revanche trois larges pics de très faible intensité correspondant aux angles $2\theta = 32$; $35,5$ et 41 typiques d'une phase mal cristallisée. À titre d'exemple, la figure 4.4 présente le diagramme des rayons X obtenu pour le composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ brut après le broyage.

Aucune trace de fer libre ou de phase contenant du fer n'est observée dans la limite de précision de la détection des rayons X. Afin de réorganiser la structure cristalline des composés amorphes et pour éviter l'insertion d'atomes d'oxygène dans les défauts de structure du matériau, le recuit après broyage est nécessaire. Nous avons effectué un traitement thermique pour cet échantillon à 900°C .

La figure 4.5 présente l'affinement Rietveld des données de DRX associé à l'échantillon $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ recuit à 900°C . L'affinement a révélé que la phase de type PuNi_3 de groupe d'espace $R\bar{3}m$ est majoritaire à plus de 98% en masse. Les pics supplémentaires sont attribués à l'oxyde Pr_2O_3 (2%) dû à la réaction de Pr avec les traces d' O_2 .

On conclut de cette étude que la méthode de broyage à haute énergie suivi d'un recuit est très adéquate pour l'élaboration des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ monophasés.

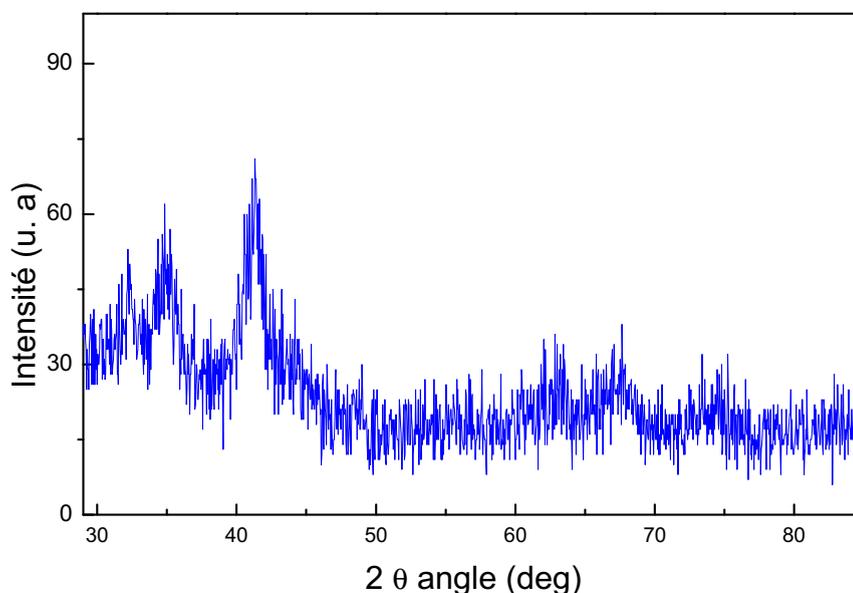


Figure 4.4. Diagramme DRX du composé $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ brut après broyage pour $x = 0,25$.

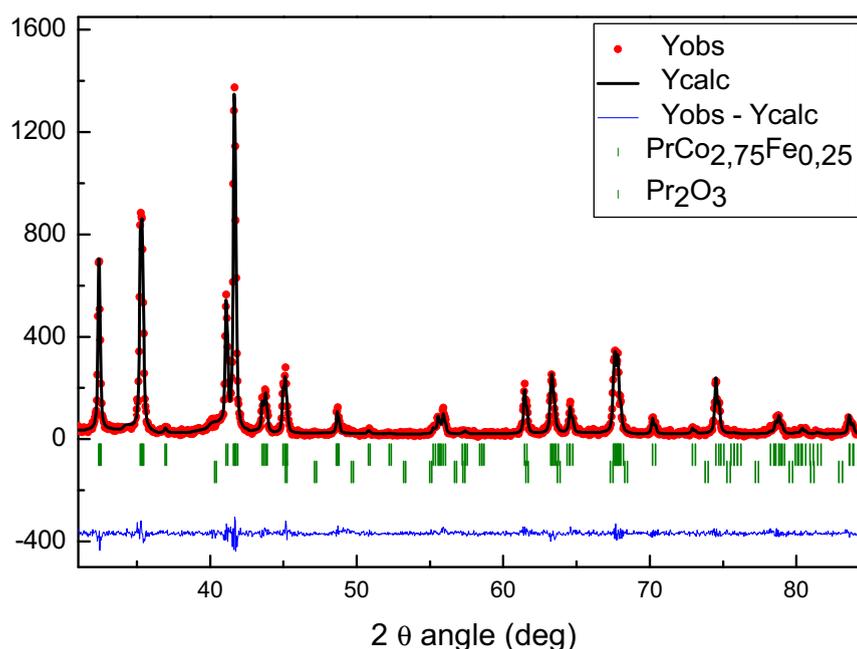


Figure 4.5. Affinement Rietveld de DRX du composé $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,25}$, obtenu par broyage à haute énergie suivi d'un recuit à 900°C .

4.3 Limite de solubilité

Après avoir trouvé la bonne méthode de synthèse des composés monophasés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ à l'état nanocristallin, nous avons poursuivi notre étude par la détermination de la limite de solubilité du fer dans les composés PrCo_3 . Pour cela nous avons élaboré des échantillons avec des concentrations de fer $x = 0,25$; $0,5$; $0,75$; 1 ; $1,25$ et 2 suivi d'un recuit à 900°C . Les diagrammes de diffraction des rayons X

obtenus sont présentés sur la figure 4.6.

Les diagrammes de la figure 4.6 montrent que les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ sont monophasés avec la structure PuNi_3 jusqu'à $x = 1$. Pour des teneurs en fer élevées, la formation d'échantillons polyphasés est mise en évidence par les pics de diffraction supplémentaires, non-indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Ces pics correspondent à la phase de Laves de structure MgCu_2 quand $x = 1,25$. Pour $x = 2$, l'échantillon se décompose en $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_2$ et en $\text{Pr}_2(\text{Co,Fe})_{17}$. Ces résultats sont confirmés par les mesures thermomagnétiques.

Cette limite de solubilité de fer est en bon accord avec celle obtenue par Wang *et al.* [64] avec les composés $(\text{Sm,Pr})(\text{Co,Fe})_3$. La décomposition de la phase pour les teneurs importantes de fer lors de la substitution en phases 1 : 2 et 2 : 17 a été observée dans les composés $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ avec une limite de solubilité de fer de $x \leq 2,1$ [6].

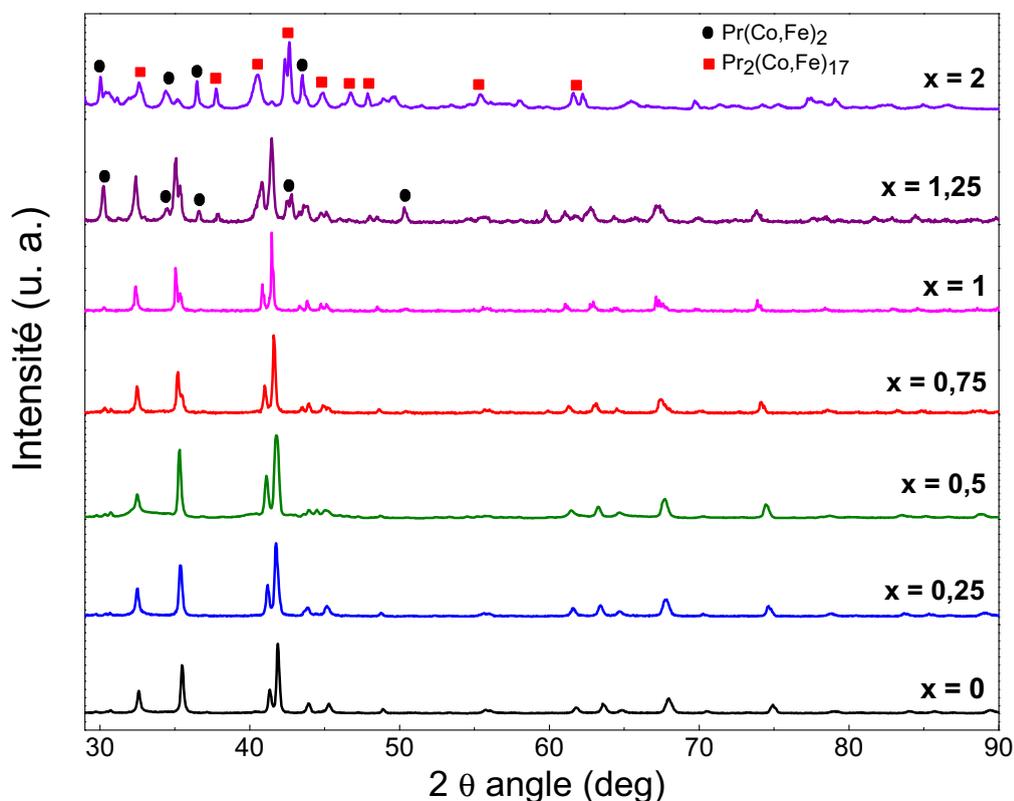


Figure 4.6. Diagrammes DRX des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ avec $x \leq 2$, recuit à 900°C .

On conclut de cette étude que dans les conditions d'élaboration et de traitement thermique, la limite de solubilité du fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ est $x = 1$.

Afin de mettre en évidence les effets de la substitution du cobalt par le fer sur les propriétés structurale et magnétique de nos composés, nous avons poursuivi l'étude des composés monophasés avec les teneurs en fer $x = 0,25$; $0,5$; $0,75$ et 1 .

4.4 Étude des nanomatériaux $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$

Pour obtenir des échantillons monophasés de type PuNi_3 , divers paramètres de recuit ont été expérimentés. Les conditions de traitement thermique nécessaires à la recristallisation des phases à partir de l'amorphe ont été déterminées par la combinaison de mesure de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), diffraction des rayons X sur poudre et la diffraction des rayons X *in situ* de manière identique à ce qui a été présenté précédemment pour les composés PrCo_3 . La DRX *in situ* et la DSC nous ont permis d'optimiser les températures de recuit entre 600 et 1000°C.

Dans ce paragraphe, nous présenterons l'étude détaillée des composés $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$. La même étude a été faite pour toutes les concentrations de fer pour lesquelles les composés sont monophasés.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre, nous a permis de suivre l'évolution des phases cristallines formées lors du traitement thermique. Comme on le constate sur la figure 4.7, les pics deviennent plus intenses en augmentant la température de recuit. Les principaux pics de diffraction correspondent à la phase de structure rhomboédrique (structure-type PuNi_3 groupe d'espace $R\bar{3}m$).

Tous les diffractogrammes des échantillons recuits entre 600 et 1000°C ont été affinés par la méthode Rietveld. L'analyse des intensités des DRX a permis de quantifier les fractions massiques des phases présentes dans tous les échantillons et de confirmer la présence de la phase rhomboédrique de structure-type PuNi_3 comme phase majoritaire (97 - 98%). Les pics supplémentaires sont attribués à l'oxyde Pr_2O_3 (2 - 3%), dû à la réaction de Pr avec les traces d' O_2 , soit lors de l'élaboration, soit lors de la mise à l'air de l'échantillon après le recuit. Aucune trace de fer ou de phase contenant du fer n'est observée dans la limite de précision de la détection des rayons X.

Le caractère nanocristallin des phases 1 : 3 est démontré par la taille des domaines de diffraction auto-cohérents qui varie de 28 à 50 nm, de même grandeur que ceux obtenus pour le composé PrCo_3 .

Tableau 4.1. Évolution des tailles de domaines de diffraction auto-cohérents avec la température de recuit pour les composés $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$.

$T_{\text{recuit}}(\text{°C})$	600	700	750	800	900	1000
D(nm)	28(2)	30(2)	35(2)	39(2)	42(2)	50(2)

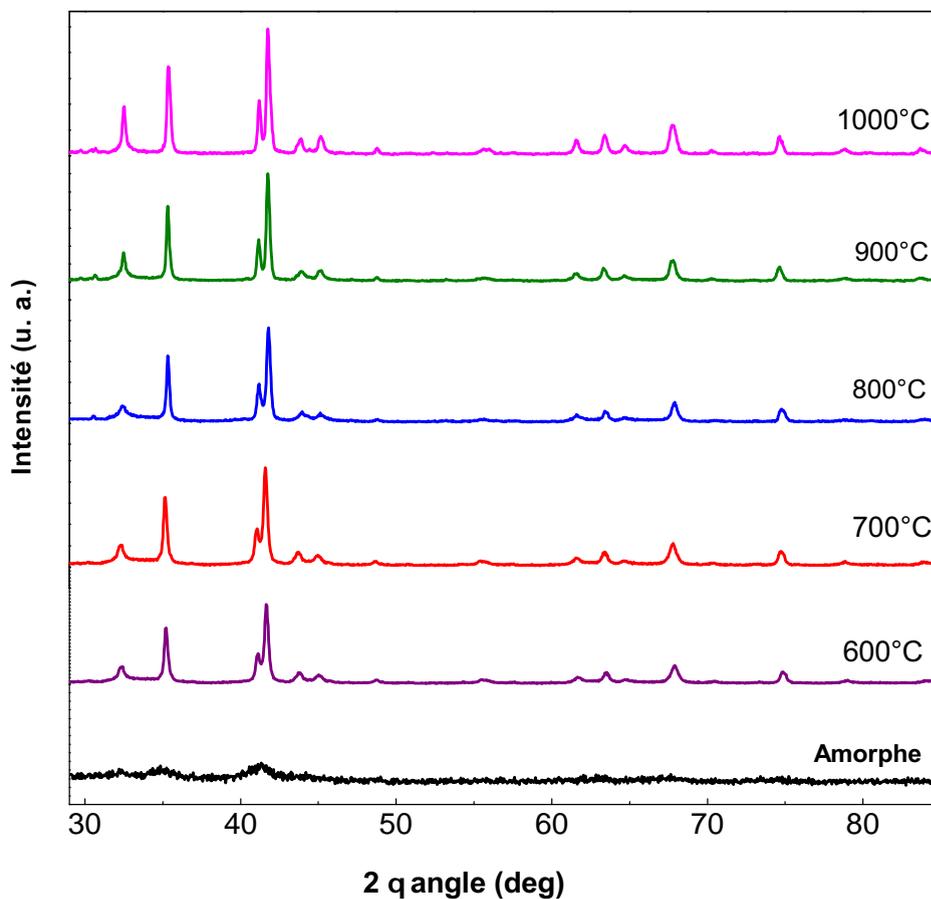


Figure 4.7. Diagrammes DRX des échantillons $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ brut après broyage et les recuits 30 min entre 600 et 1000°C.

4.5 Effet de la substitution sur les propriétés structurales

Les affinements des données des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld de tous les composés monophasés, nous ont permis de suivre l'évolution des paramètres structuraux en fonction du taux de fer. Les affinements ont été réalisés en considérant les atomes de fer répartis statistiquement sur les trois sites $3b$, $6c$ et $18h$, en prenant en considération la composition nominale de chaque échantillon.

Les figures 4.8 à 4.11 représentent les affinements obtenus des données de DRX correspondant aux teneurs de fer $x = 0,25$ à 1. Les résultats des analyses structurales sont référencés dans le tableau 4.2. Les paramètres de maille du composé PrCo_3 sont indiqués pour comparaison, ils sont issus d'un échantillon parent pur.

Les pourcentages massiques des phases présentes dans les échantillons ont été

4.5 Effet de la substitution sur les propriétés structurales

Tableau 4.2. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) paramètres de maille a et c , volume de la maille V , les positions atomiques et facteur d'accord d'affinement Rietveld R_B , χ^2 et le taux de substitution x .

x	0	0,25	0,5	0,75	1
a (Å)	5,0690(2)	5,0898(4)	5,1093(9)	5,1212(3)	5,1316(2)
c (Å)	24,7950(12)	24,7947(32)	24,8007(18)	24,8129(16)	24,8491(18)
c/a	4,89	4,87	4,85	4,84	4,84
V (Å ³)	551,42(5)	556,28(2)	560,68(5)	563,57(3)	567,59(2)
$\Delta a/a$ (%)	-	0,41	0,79	1,02	1,23
$\Delta c/c$ (%)	-	0,01	0,02	0,07	0,21
$\Delta V/V$ (%)	-	0,78	1,58	2,10	2,83
R_B	2,42	3,02	3,92	5,45	4,15
χ^2	3,84	3,49	2,32	4,78	2,02
$c\{6c\}$ Pr	0,1414(1)	0,1415(3)	0,1412(3)	0,1414(3)	0,1417(9)
$c\{6c\}$ (Co,Fe)	0,3337(7)	0,3335(5)	0,3334(6)	0,3336(2)	0,3337(3)
$x\{18h\}$ (Co,Fe)	0,5002(2)	0,5009(5)	0,5008(9)	0,5006(8)	0,5006(6)
$y\{18h\}$ (Co,Fe)	0,4998(2)	0,4991(5)	0,4992(9)	0,4994(8)	0,4994(6)
$c\{18h\}$ (Co,Fe)	0,0829(5)	0,0826(8)	0,0827(2)	0,0828(4)	0,0823(2)

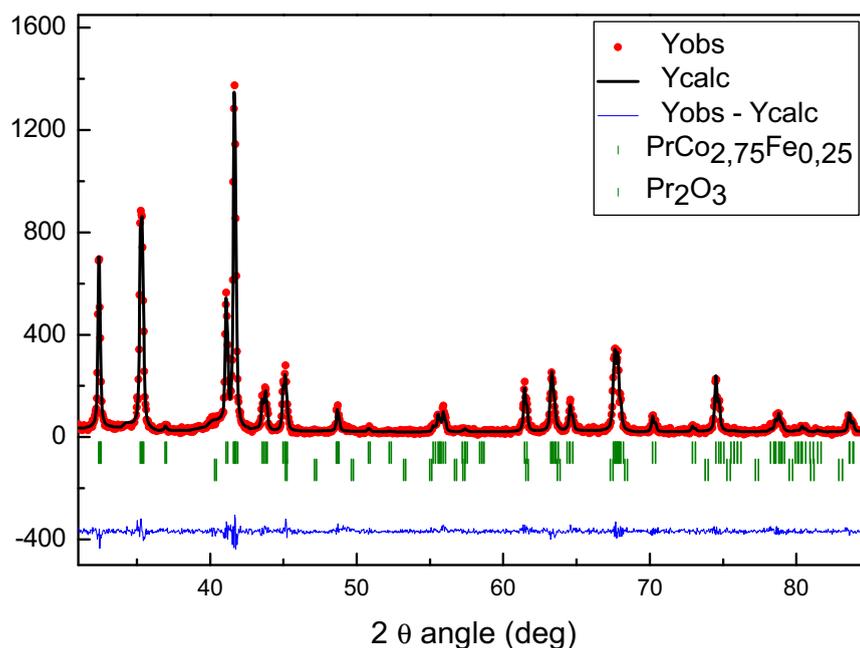


Figure 4.8. Diffractogramme des rayons X de l'échantillon $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$, recuit à 900°C , affiné par la méthode Rietveld.

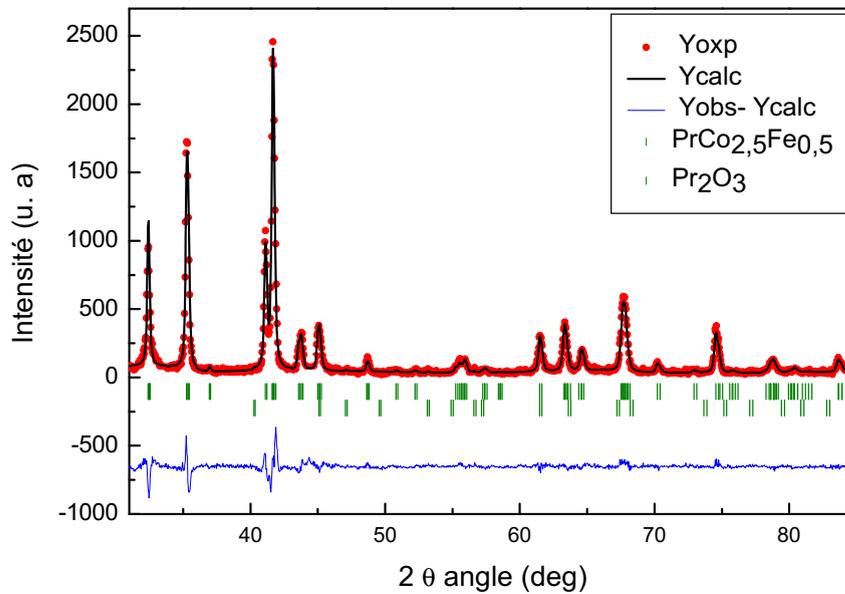


Figure 4.9. Diffractogramme des rayons X de l'échantillon $\text{PrCo}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}$, affiné par la méthode Rietveld.

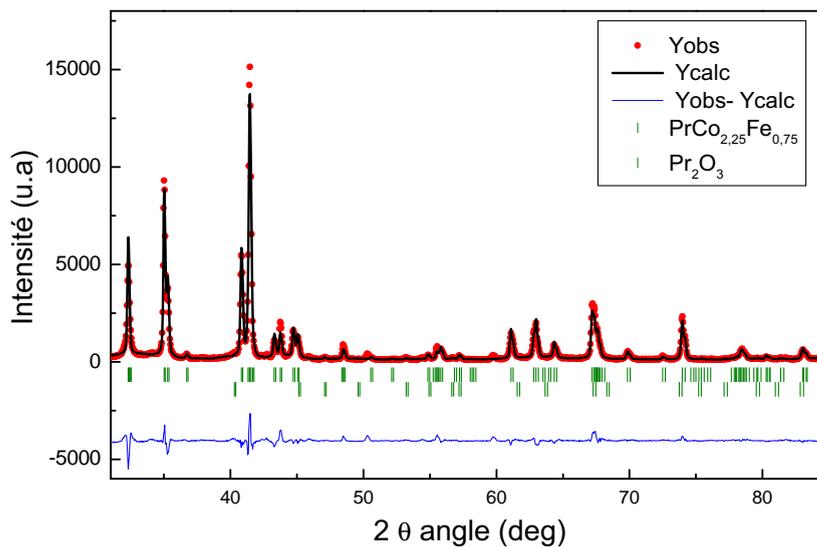


Figure 4.10. Diffractogramme des rayons X de l'échantillon $\text{PrCo}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}$, affiné par la méthode Rietveld.

quantifiés par analyse Rietveld à environ 98% en masse de structure type- PuNi_3 . Les pics supplémentaires sont attribués à l'oxyde Pr_2O_3 (2-3%), dû à la réaction de Pr avec les traces d' O_2 . Ces résultats ont été confirmés par l'analyse quantitative de spectroscopie d'émission au plasma ICP/OES, méthode qui a donné une composition globale en Pr, Co et Fe de chaque échantillon comme il est indiqué dans le tableau 4.3.

D'après le tableau 4.2 nous constatons une augmentation des paramètres de maille lors de la substitution. Cela est dû au fait que le rayon atomique du fer est légèrement

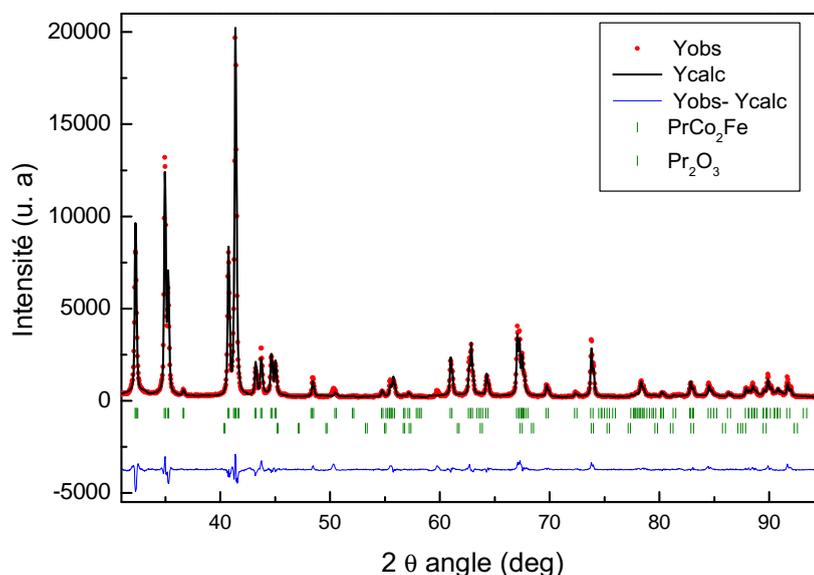


Figure 4.11. Diffractogramme des rayons X des l'échantillon PrCo_2Fe , affiné par la méthode Rietveld.

Tableau 4.3. Résultat de l'analyse quantitative de spectroscopie d'émission au plasma ICP/OES des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $x \leq 1$.

x	Pr (% massique)	Co (% massique)	Fe (% massique)	Somme (% massique)
0	$44,02 \pm 0,18$	$54,38 \pm 0,54$	$0,00 \pm 0,01$	$98,40 \pm 0,72$
0,25	$44,18 \pm 0,39$	$49,65 \pm 0,02$	$4,46 \pm 0,02$	$98,59 \pm 0,43$
0,5	$44,00 \pm 0,13$	$45,53 \pm 0,23$	$8,84 \pm 0,03$	$98,37 \pm 0,42$
0,75	$44,61 \pm 0,22$	$40,78 \pm 0,11$	$12,95 \pm 0,04$	$98,34 \pm 0,37$
1	$44,41 \pm 0,31$	$36,95 \pm 0,22$	$17,58 \pm 0,02$	$98,94 \pm 0,55$

supérieur à celui du cobalt : $1,27 \text{ \AA}$ pour le fer contre $1,25 \text{ \AA}$ pour le cobalt [124].

L'évolution des paramètres de maille a et c , le volume (V) et le rapport c/a associés aux $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) sont présentés sur la figure 4.12. On constate d'après cette figure, que les paramètres de maille ainsi que le volume augmentent d'une manière continue au cours de la substitution, le volume de la maille passe de $551,89 \text{ \AA}^3$ pour PrCo_3 à $566,21 \text{ \AA}^3$ lors de la substitution d'un atome de cobalt par le fer avec $\Delta V/V = 2,83 \%$.

Cette expansion est prononcée dans le plan de base (a, b) car le rapport des paramètres de maille c/a diminue légèrement lors de la substitution comme on peut le voir sur la figure 4.12 (b). En effet, le paramètre de maille a augmente significativement par rapport au paramètre c , tel que $\Delta a/a = 1,23 \%$, alors que $\Delta c/c = 0,21 \%$ et que le volume V de la maille est plus influencé par la variation du paramètre a

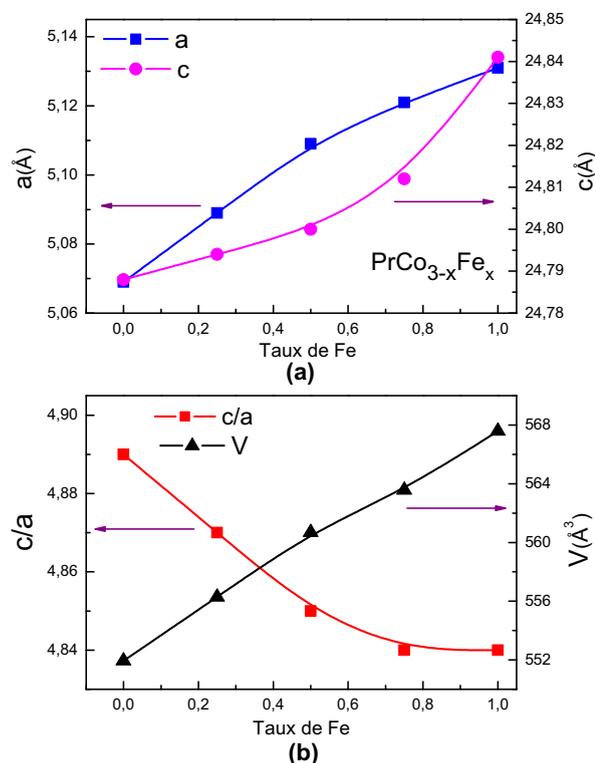


Figure 4.12. Évolution des paramètres a , c : (a), V et le rapport c/a : (b) associés aux $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 1$).

($V = \sqrt{3}/2a^2c$). Des résultats similaires ont été obtenus par Bartashvich *et al.* avec les composés $\text{Y}(\text{Co,Fe})_3$ [125].

4.6 Étude de la structure nucléaire et magnétique par diffraction des neutrons

Afin de compléter nos informations sur l'étude structurale et magnétique sur les propriétés intrinsèques des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à différentes températures sur le composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$, recuit à 900°C. Sa structure nucléaire a été étudiée dans la phase paramagnétique à 500 K et sa structure magnétique a été déterminée entre 2 et 293 K en utilisant le diffractomètre haute résolution à neutrons thermiques 3T-2 et sur le diffractomètre à deux axes à neutrons froids PYRRHIAS G4-1.

4.6.1 Site d'occupation du fer

La diffraction des rayons X ne nous a pas permis de déterminer le site d'occupation de fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ puisque les facteurs de diffusion du Co et Fe sont très proches. Pour trouver le site du fer, nous avons eu recours à l'étude de la structure nucléaire du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ par la diffraction des neutrons dans sa

phase paramagnétique mesuré à 500 K. La localisation précise des atomes de fer dans la structure PuNi_3 a été déterminée grâce aux contrastes de longueurs de diffusion cohérentes des éléments impliqués : 0,45, 0,25 et 0,94 10^{-12} cm pour Pr, Co et Fe respectivement [126].

Nous avons effectué différents affinements Rietveld de telle sorte que l'atome de Fe partage différents sites cristallographiques de Co (3*b*, 6*c* et 18*h*) tout en respectant la composition nominale. Le tableau 4.4 résume les facteurs d'accord obtenus pour les différents affinements des données de diffraction des neutrons associés à l'alliage $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$. Le meilleur accord correspond à celui où le fer occupe le site 18*h*.

Tableau 4.4. Facteur d'accord de l'affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons pour différents sites d'occupation du fer.

site	R_B	χ^2
3 <i>b</i>	16,42	7,89
6 <i>c</i>	17,28	6,14
18<i>h</i>	3,83	2,34
3 <i>b</i> -18 <i>h</i>	12,89	7,99
3 <i>b</i> -6 <i>c</i>	30,21	11,42
6 <i>c</i> -18 <i>h</i>	26,28	9,24
3 <i>b</i> -6 <i>c</i> -18 <i>h</i>	16,28	6,61

Puisque les structures des composés RM_n dérivent de la structure des composés RM_5 , de nombreuses études ont résolu le problème des sites de substitution par la recherche de ces sites dans la maille hexagonale CaCu_5 initiale. Telle l'étude faite sur les composés $\text{Nd}_2(\text{Co,Fe})_7$ [6], où il a été trouvé que le fer occupe les sites 6*h* et 12*k* qui correspondent au site 3*g* dans la structure 1 : 5, de même que pour les composés $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_{12}\text{Ti}$ [1] et $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17}$ [127].

Dans le but de justifier la préférence du Fe pour le site 18*h* de la maille rhomboédrique PuNi_3 , nous avons cherché ce site dans la maille hexagonale CaCu_5 . Le tableau 4.5 présente les transformations des positions du Co et du Pr des structures MgCu_2 et CaCu_5 en structures PuNi_3 . D'après le tableau 4.5, le site 18*h* de la maille rhomboédrique PuNi_3 correspond au site 3*g* dans la maille hexagonale CaCu_5 .

De nombreuses études ont confirmé que le site 3*g* est le site préférentiel du fer dans les composés RCO_5 , telle l'étude de la substitution du cobalt par le fer dans les composés PrCo_4Al et PrCo_4Ga [91] grâce aux expériences de diffraction des neutrons, le même résultat a été trouvé pour les composés $\text{YCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ [128]. La préférence du fer au site 3*g* a été aussi démontrée par la spectroscopie de Mössbauer sur les composés $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ [129] et récemment des calculs des structures électroniques des composés $\text{SmCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ ont eux aussi confirmés l'occupation préférentielle du Fe au site 3*g* de la structure CaCu_5 [21].

Généralement le site préférentiel est aussi expliqué par l'effet stérique, nous avons calculé les rayons de sphère occupée par atome et par site des composés YCo_3 et

Tableau 4.5. Les positions du Co et du Pr des structures $MgCu_2$ et $CaCu_5$ dans la structure $PuNi_3$.

Structure type	Positions atomiques	
$CaCu_5$	$P6/mmm$	$R\bar{3}m$
	$1a (0,0,0)$ $2c (1/3,0,1/2)$ $3g (1/2,0,1/2)$	$3a (0,0,0)$ $6c (0,0,z)$ $18h (x,-x,z)$
$MgCu_2$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
	$8a (0,0,0)$ $16d (5/8,5/8,5/8)$	$6c (0,0,z)$ $3b (0,0,1/2)$

$PrCo_3$ avec la théorie de Bader [130] par l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), couplée avec une approche pseudo-potentiel que l'on développera plus loin dans le chapitre 5.

Les calculs des rayons des sites des atomes du composé $PrCo_3$ ont montré que les atomes de fer légèrement plus gros que ceux de cobalt vont préférer les sites $3b$ et $18h$ disposant d'un volume supérieur à celui du site $6c$. Mais une préférence pour le site $18h$ est mise en évidence par l'analyse Rietveld (tableau 4.4).

4.6.2 Mesures sur le diffractomètre haute résolution à neutrons thermiques 3T-2

Les diagrammes de diffraction des neutrons obtenus sur le diffractomètre 3T-2, mesuré à 10, 293 et 500 K sont présentés sur la figure 4.13.

Le diagramme mesuré à 10 K présente un décalage (vers les grands angles) ainsi qu'une augmentation de l'intensité des pics par rapport à ceux mesurés à haute température, même comportement que le composé $PrCo_3$. L'augmentation de l'intensité à basse température est expliquée par la contribution magnétique, cette contribution diminue lorsqu'on augmente la température, elle s'annule au delà de la température de Curie. Le décalage des pics vers les grands angles est expliqué par l'expansion thermique de la maille. Aucun nouveau pic n'est observé dans la phase lors des mesures à différentes températures, ce qui confirme le ferromagnétisme du composé substitué.

Nous avons utilisé lors des affinements Rietveld, le modèle structural obtenu à haute température pour affiner la structure magnétique. Les figures 4.14 à 4.16 présentent les diagrammes de diffraction des neutrons affinés du composé $PrCo_{2,5}Fe_{0,5}$ enregistré à 10, 293 et 500 K. Les résultats obtenus confirment les résultats de diffraction des rayons X, les composés $PrCo_{2,5}Fe_{0,5}$ de structure rhomboédrique de type

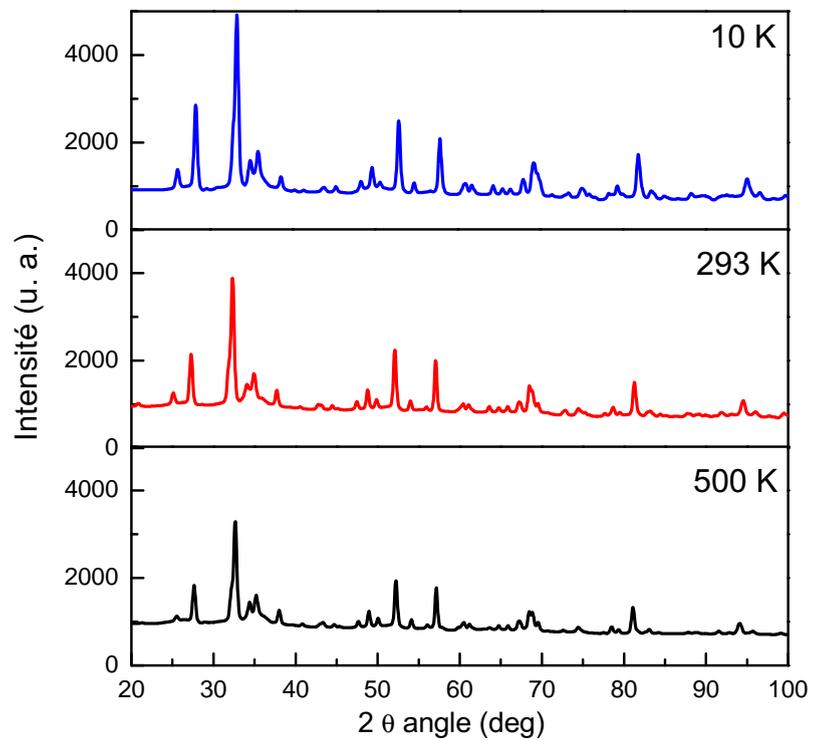


Figure 4.13. Diagrammes de diffraction des neutrons du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ obtenu à 10, 293 et 500 K.

PuNi_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

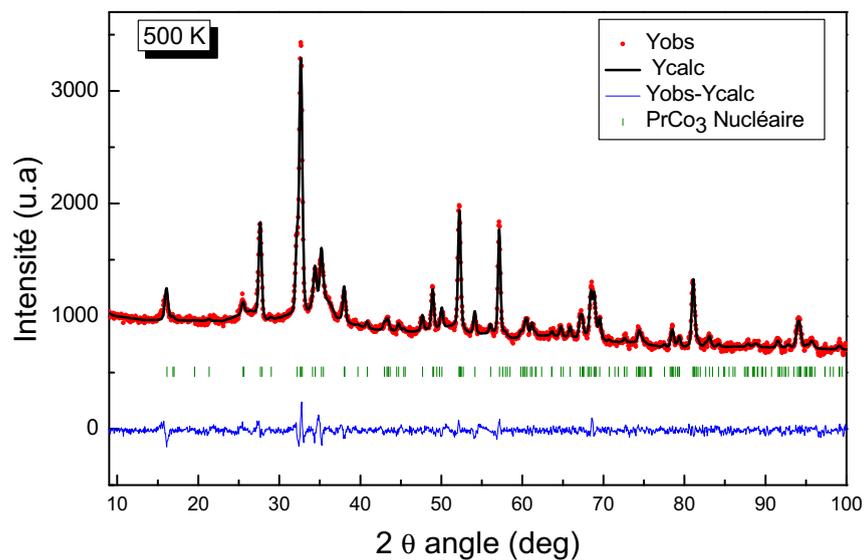


Figure 4.14. Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 , obtenu à 500 K

Les résultats des analyses structurales obtenus par affinement des données de diffraction des neutrons mesurés à 10 et 293 K sont référencés dans le tableau 4.6, sont également indiqués les facteurs d'accord (R_B et χ^2) ainsi que les moments magnétiques de chaque site cristallographique du Co, Fe et Pr.

Tableau 4.6. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de diffraction des neutrons sur poudre à 10, 293 et 500 K du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ et les moments magnétiques de chaque site cristallographique des atomes Co, Fe et Pr.

T(K)	10	293	500
$a(\text{Å})$	5,0869(3)	5,1091(5)	5,1226(8)
$c(\text{Å})$	24,8431(10)	24,7995(17)	24,7822(20)
c/a	4,88	4,85	4,83
$V(\text{Å}^3)$	556,72(1)	560,61(2)	562,96(2)
$z(6c)\text{Pr}$	0,1412(7)	0,1406(8)	0,1410(5)
$z(6c)\text{Co}$	0,3324(1)	0,3324(7)	0,3325(5)
$x(18h)\text{Co}$	0,4984(3)	0,4983(4)	0,4981(6)
$y(18h)\text{Co}$	0,5016(3)	0,5017(4)	0,5019(6)
$z(18h)\text{Co}$	0,0802(9)	0,0799(8)	0,0798(7)
$\mu_{\text{Pr } 3a}(\mu_B)$	1,8(5)	0,9(3)	-
$\mu_{\text{Pr } 6c}(\mu_B)$	2,3(4)	0,7(5)	-
$\mu_{\text{Co } 3b}(\mu_B)$	1,3(5)	0,7(4)	-
$\mu_{\text{Co } 6c}(\mu_B)$	1,6(6)	0,9(5)	-
$\mu_{\text{Co } 18h}(\mu_B)$	0,9(3)	0,8(4)	-
$\mu_{\text{Fe } 18h}(\mu_B)$	1,5(4)	1,3(3)	-
R_B	3,83	3,35	2,84
χ^2	2,03	2,78	1,54

Les paramètres de maille et les positions atomiques obtenus par diffraction des neutrons à 293 K sont en bon accord avec l'étude de diffraction des rayons X.

Les mesures de diffraction des neutrons nous ont permis d'accéder aux amplitudes et aux directions des moments magnétiques de Co, Fe et Pr à différentes températures. L'analyse Rietveld a révélé que pour toutes les températures étudiées, il y a un couplage ferromagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques. Cela a été confirmé lors des analyses où tous les moments sont parallèles à l'axe c .

D'après les résultats du tableau 3.4, on constate que le paramètre de maille a obtenu par l'affinement augmente lorsque la température augmente avec une variation de $\frac{\Delta a}{a} = 0,30\%$, alors que le paramètre c diminue tel que $\frac{\Delta c}{c} = -0,24\%$. L'expansion

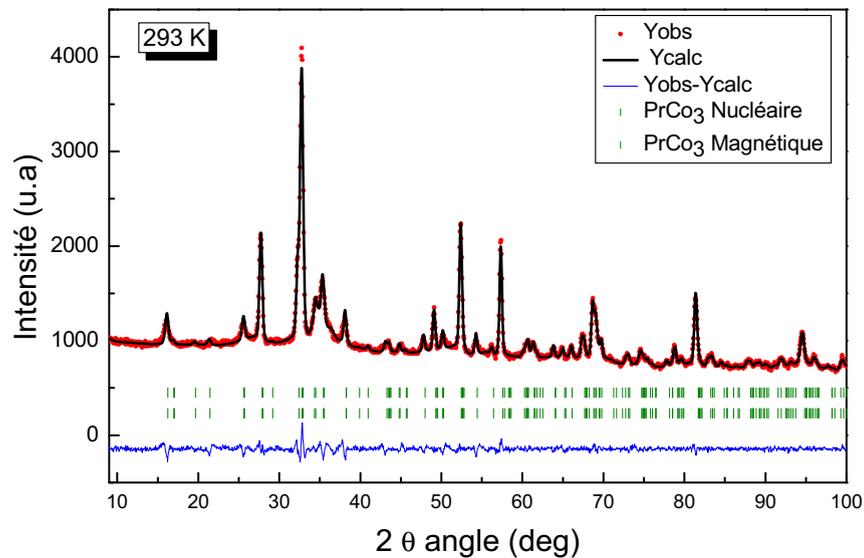


Figure 4.15. Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons du composé $PrCo_{2,5}Fe_{0,5}$, obtenu à 293 K.

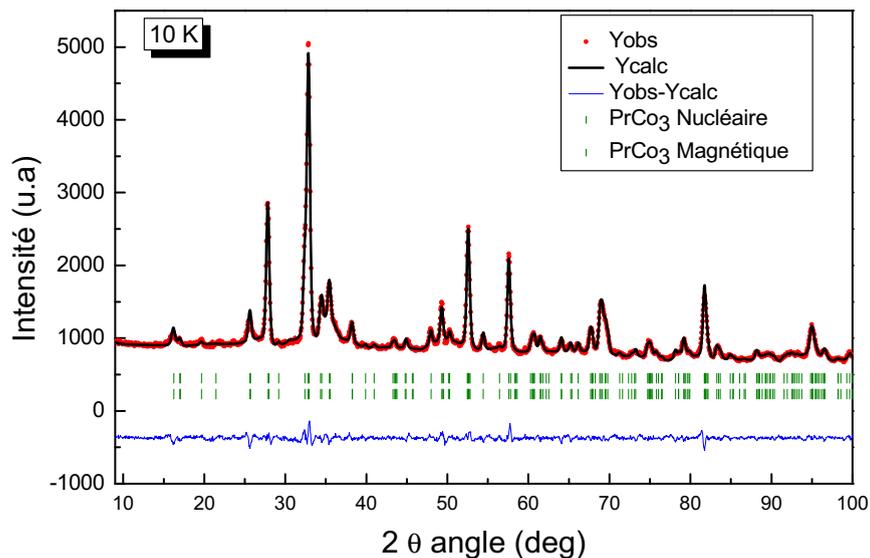


Figure 4.16. Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons du composé $PrCo_{2,5}Fe_{0,5}$, obtenu à 10 K.

sion de la maille est plus prononcée dans le plan (ab) du fait que le rapport c/a diminue légèrement avec la température, ce comportement est dû principalement à l'expansion thermique de la maille lorsqu'on passe de 10 à 293 K.

Les valeurs de l'aimantation totale calculées par diffraction des neutrons montrent l'augmentation de l'aimantation lors de la substitution, elle passe de $4,03$ à $4,44 \mu_B/f.u.$, cette aimantation diminue lorsque la température augmente. La chute de l'aimantation en fonction de la température s'explique essentiellement par une forte diminution du moment magnétique du praséodyme entre 2 et 293 K (tableau 4.6). Puisque que les moments des métaux de transition varient légèrement avec la température elle passe pour le cobalt de $1,13$ à $0,82 \mu_B$ et pour le fer de $1,519$ à $1,311 \mu_B$ lorsque la

température passe de 10 à 293 K.

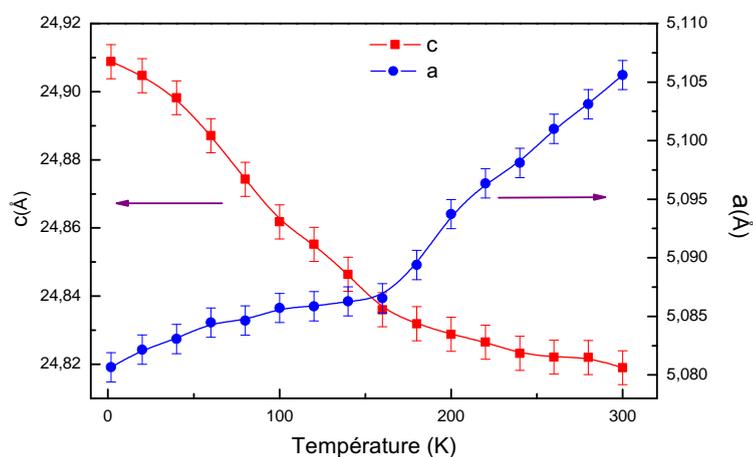
4.6.3 Mesures sur diffractomètre à deux axes à neutrons froids PYRRHIAS G4-1

Afin de vérifier et compléter les données sur la structure magnétique des composés $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ et de suivre l'évolution des moments magnétiques et les paramètres de maille en fonction de la température, nous avons effectué des expériences sur le diffractomètre à neutrons froids G4-1 de LLB entre 2 et 293 K.

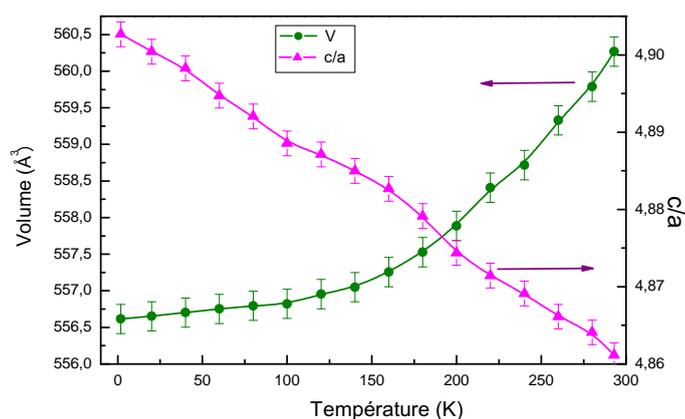
Nous avons obtenu le même type de diagrammes que pour le composé PrCo_3 (figure 3.23), un changement des intensités en fonction de la température. Ce qui se traduit par la contribution magnétique lorsque la température décroît, le même comportement est observé sur les diagrammes 3T-2 (figure 4.13). Les analyses par affinement Rietveld des données de ces diagrammes ont confirmé que la phase $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ est de type PuNi_3 de groupe d'espace $R\bar{3}m$ dans toute la gamme de température de mesure.

La figure 4.17 présente l'évolution des paramètres de maille a et c (a), le volume V et le rapport c/a (b) du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ en fonction de la température. Ces paramètres sont obtenus à partir des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons réalisée sur G4-1, mesuré entre 2 et 293 K. On constate que le paramètre c diminue considérablement avec la température, alors que le paramètre a augmente constamment. Le volume de la maille augmente, cela est dû au fait que le volume est relié au paramètre de maille a , l'expansion de volume de la maille est prononcée dans le plan de base (ab) car le rapport des paramètres de maille c/a diminue légèrement lorsque la température augmente.

La substitution du cobalt par le fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ induit une augmentation du moment magnétique moyen $3d$ car les amplitudes des moments magnétiques du fer sont toujours supérieurs à ceux du cobalt. Les moments magnétiques du fer et du cobalt sont peu sensibles à l'évolution de la température en dessous de 300 K. Par contre, l'évolution thermique du moment magnétique du praséodyme présente une forte diminution lorsque la température augmente. Il apparait que le moment magnétique de Pr n'est pas influencé par la présence du fer et présente des amplitudes comparables dans les composés étudiés.



(a)



(b)

Figure 4.17. Évolution des paramètres de maille a et c (a), le volume V et le rapport c/a (b) du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ en fonction de la température. Ces paramètres sont obtenus des affinements Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons réalisée sur G4-1, mesuré entre 2 et 293 K.

4.7 Effet de la substitution sur les propriétés magnétiques

Après avoir présenté les effets de la substitution partielle du cobalt par le fer sur les propriétés cristallographiques des alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 1$) obtenus par broyage à haute énergie, nous poursuivons notre investigation par l'étude de l'évolution des propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques de ces composés. Nous essaierons de corrélérer ces propriétés aux modifications structurales induites par l'effet de la substitution.

4.7.1 Température de Curie

Les températures de Curie des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 1$) ont été mesurées sur des échantillons dans des ampoules scellées sous vide secondaire en appliquant un champ de 1000 Oe. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 4.7. Les courbes d'aimantation en fonction de la température des composés PrCo_3 et PrCo_2Fe sont présentées sur la figure 4.18, elles confirment que ces composés ont une seule transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique.

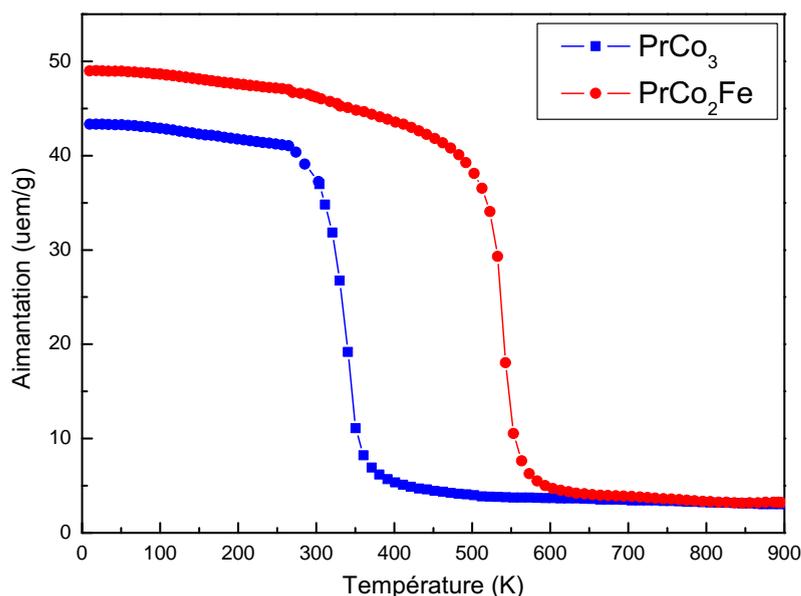


Figure 4.18. Température de Curie des composés PrCo_3 et PrCo_2Fe recuit à 900°C .

Tableau 4.7. Évolution de la température de Curie avec le taux de fer.

x	0	0,25	0,5	0,75	1
T_c (K)	350	430	480	525	560
$\Delta T_c/T_c$ (%)	-	23,21	37,53	50	60,46

On rappelle que dans les intermétalliques $R\text{Co}_3$, les différentes interactions d'échange n'ont pas la même importance dans la détermination de la température de Curie. On peut considérer que la seule contribution à la température de Curie, est due à l'interaction entre les moments magnétiques du sous-réseau de $3d-3d$. La température de Curie est le résultat de deux effets : un effet magnétovolumique [131] lié

aux distances Co-Co et un effet électronique lié au remplissage de la bande 3d du cobalt. Des distances interatomiques inférieures à la distance critique environ 2,45 Å favorisent des interactions négatives [132].

Les données cristallographiques obtenues par l'affinement Rietveld des diagrammes des rayons X (groupe d'espace, paramètre de maille, position atomique) ont été utilisées pour calculer les distances interatomiques entre premiers voisins. Ces résultats sont donnés dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8. Distances interatomiques (Å) entre les atomes ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) dans les composés de $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 1$).

Taux de Fe	Site	Distance (Å)					Nombres d'atomes(Co/Fe)
		0	0,25	0,5	0,75	1	
x		0	0,25	0,5	0,75	1	
3b	3b	5,06	5,08	5,10	5,12	5,13	4
	6c	4,12	4,10	4,15	4,15	4,10	2
	18h	2,53	2,59	2,61	2,61	2,63	6
6c	3b	4,12	4,10	4,17	4,16	4,10	1
	6c	2,92	2,96	2,96	2,96	2,96	3
	18h	2,42	2,47	2,48	2,48	2,48	6
18h	3b	2,53	2,59	2,61	2,61	2,63	1
	6c	2,42	2,47	2,49	2,49	2,49	2
	18h	2,41	2,45	2,46	2,46	2,46	4

Les composés PrCo_3 sont caractérisés par une faible température de Curie. Ceci est dû principalement aux courtes distances inter-atomiques Co-Co entre les atomes qui se trouvent aux sites 6c-18h et 18h-18h, les distances correspondantes étant respectivement de 2,42 Å et 2,41 Å (Tableau 4.8). Ces distances sont inférieures à 2,45 Å et conduisent à des interactions Co-Co négatives.

La substitution de Co par le Fe a induit une augmentation significative de la température de Curie. La figure 4.19 schématise l'évolution de la température de Curie en fonction de la teneur de fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 1$).

On remarque une augmentation importante de la température de Curie, elle passe de 350 K (PrCo_3) à 480 K ($\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$) soit une augmentation de 130 K. Ceci se traduit par le renforcement des interactions d'échange qui deviennent plus positives suite, d'une part, à l'augmentation des distances Co-Co (tableau 4.8) qui résulte de l'expansion de la maille lors de la substitution et, d'autre part, par le renforce-

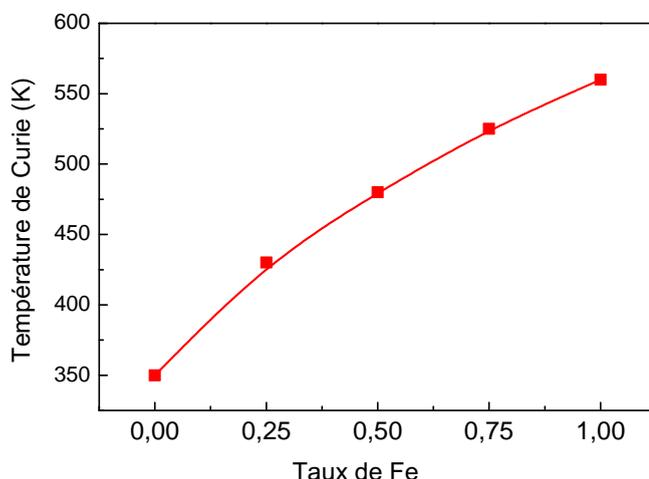


Figure 4.19. Évolution de T_C avec le taux de fer.

ment des interactions d'échange $3d-3d$ lors de la substitution. Donc pour $x \leq 0,5$, l'augmentation de la température de Curie est due aux deux effets : effet magnéto-volumique et effet électronique.

Lorsque la concentration du fer x est comprise entre 0,5 et 1, on voit que les distances interatomiques Co-Co des sites $6c-18h$ et $18h-18h$ sont quasi constantes (voir le tableau 4.8) alors que la température de Curie augmente linéairement avec le taux de fer où $\Delta T/T_C$ égale 22% (tableau 4.7), elle atteint 560 K pour $x = 1$. Cette amélioration est due principalement à l'effet électronique. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour $YCo_{3-x}Fe_x$ ($x \leq 1,5$) [125].

4.7.2 Courbe de première aimantation

L'aimantation est une propriété liée directement à l'environnement et à la distance des premiers voisins. La figure 4.20 présente les isothermes d'aimantation mesurées à 300 K des composés $PrCo_{3-x}Fe_x$ avec $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1 pour un champ appliqué du $H = 0$ jusqu'à 90 kOe.

Comme attendu pour les intermétalliques à base de R et M , on constate que la substitution du Co par le fer renforce l'aimantation des composés $PrCo_3$, pour toutes les concentrations du fer étudiées, les composés $PrCo_{3-x}Fe_x$ ($x \leq 1$) présentent un comportement ferromagnétique et ils n'ont pas atteint la saturation à l'ambiante.

La figure 4.21 présente les courbes d'aimantation pour $x = 0,5$ et $0,75$ mesurés à 10 et 300 K. On constate l'augmentation de l'aimantation lorsque la température décroît, cela est dû au renforcement des moments magnétiques des deux sous réseaux à basse température.

Les isothermes de première aimantation des composés $PrCo_{3-x}Fe_x$ ($x \leq 1$) me-

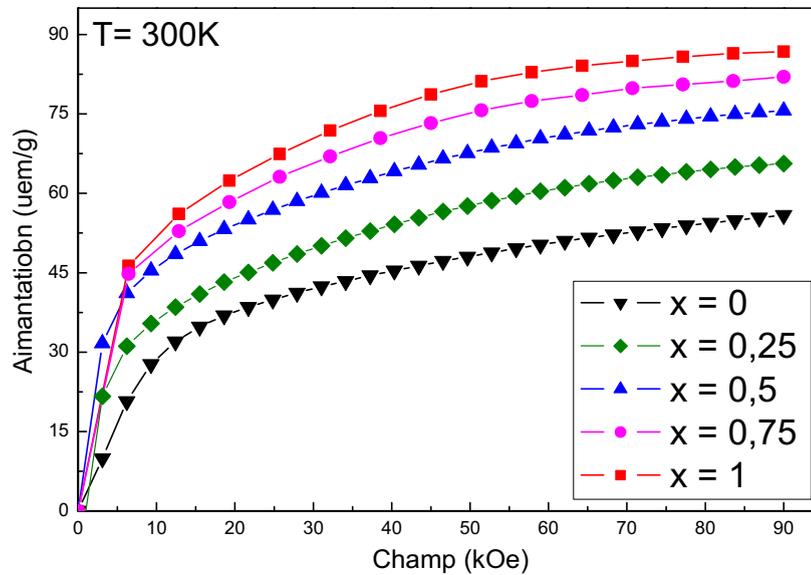


Figure 4.20. Isothermes des premières aimantation des composés $PrCo_{3-x}Fe_x$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) mesuré à 300 K.

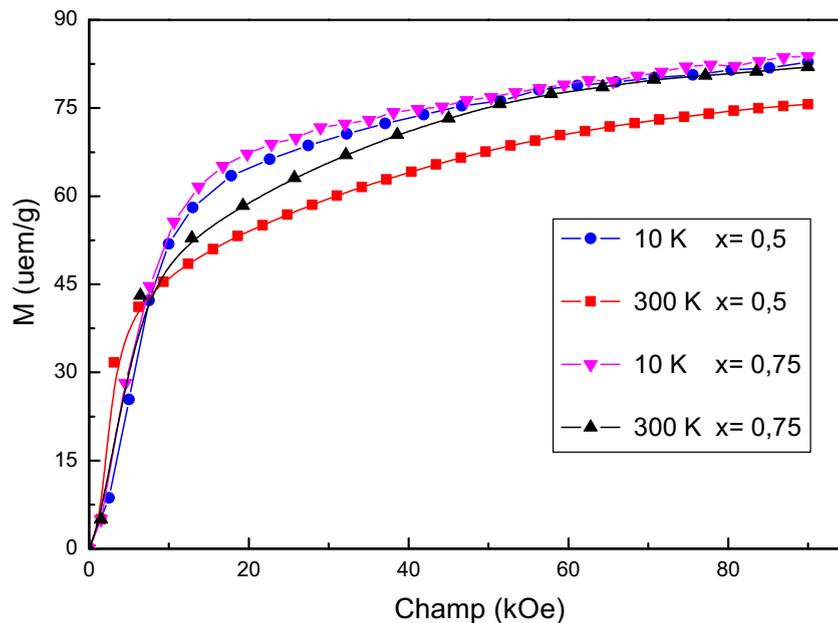


Figure 4.21. Courbes d'aimantation de $PrCo_{3-x}Fe_x$ ($x = 0,5$ et $0,75$) mesuré à 10 et 300 K.

surées à 10 et à 300 K nous ont permis de remonter à l'aimantation à saturation (M_S) de ces composés et de suivre l'évolution de M_S avec le taux de fer à 10 et 300 K à partir de la loi d'approche à la saturation $M(H) = M_S + a/H^2$. Nous avons calculé le moment magnétique de chaque composé par atome $3d$ en considérant que le moment du Pr ne change pas lors de la substitution, le moment magnétique du praséodyme est considéré comme parallèle et égal à $2,22$ et $0,78 \mu_B$ à 10 et 300 K respectivement, ces valeurs correspondent aux valeurs du moment moyen trouvé par

l'analyse des données de diffraction des neutrons.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.9. L'évolution de l'aimantation à saturation des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ en fonction de la teneur en fer à 10 et à 300 K est représentée sur la figure 4.22. Nous constatons l'augmentation continue de M_S en fonction de la teneur en fer, cette augmentation a la même tendance que celle obtenue pour la température de Curie lors de la substitution. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec les composés $\text{Y}(\text{Co,Fe})_3$ [125].

La substitution induit le renforcement de l'aimantation à saturation des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, lorsque la concentration du fer augmente, l'aimantation à saturation augmente d'une façon continue. Elle augmente de 49 %/f.u. lorsqu'on remplace un atome du Co par Fe, cette augmentation est due au renforcement du moment magnétique moyen $3d$ des composés substitués. Ce renforcement de l'aimantation avec la substitution peut être expliqué par une réduction du nombre moyen d'électrons $3d$ lorsqu'on remplace les atomes de cobalt par le fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ce qui induit progressivement un renforcement des interactions d'échange $3d-3d$ et par conséquent un renforcement du moment magnétique moyen $3d$.

Tableau 4.9. L'aimantation à saturation et le moment magnétique moyen $3d$ des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0; 0,5; 0,75$ et 1), mesuré à 10 et 300 K.

x	$M_S(\text{uem/g})$	$M_S(\mu_B/\text{f.u.})$	$M_S(\text{uem/g})$	$M_S(\mu_B/\text{f.u.})$
T(K)	300	300	10	10
0	59,35	3,27	71,01	4,03
0,25	70,58	4,02	82,04	4,64
0,5	78,60	4,44	82,04	4,64
0,75	83,12	4,69	84,51	4,77
1	89,47	5,04	90,51	5,09

Cette augmentation peut être aussi justifiée par la description de la courbe généralisée de Slater Pauling (figure 4.23) [70] et la notion de valence magnétique proposée par Williams *et. al.* [133]. Ce modèle prévoit aussi l'augmentation du moment magnétique moyen $3d$ pour les faibles concentrations de substitution du fer ($< 50\%$) pour lequel la région concernée Fe-Co de la courbe de Slater Pauling n'atteint pas le maximum, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

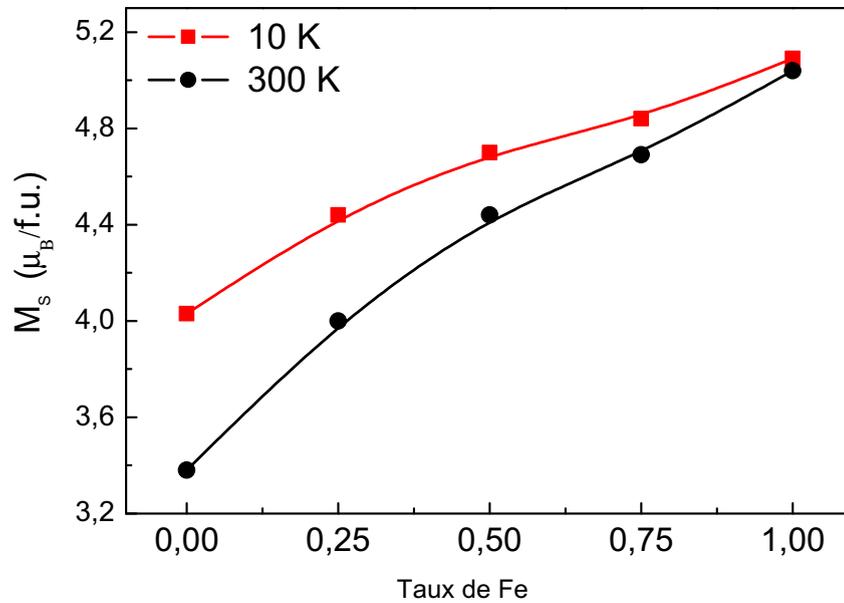


Figure 4.22. Évolution de l'aimantation à saturation à 10 et 300 K des composés $PrCo_{3-x}Fe_x$ en fonction du taux de fer.

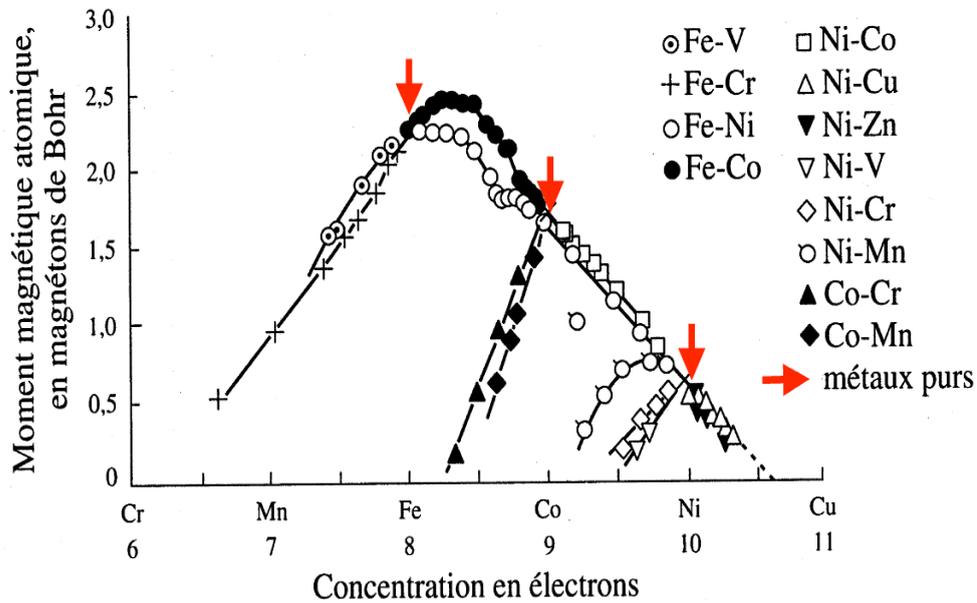


Figure 4.23. Courbe expérimentale de Slater-Pauling, représentant la variation du moment magnétique moyen 3d en fonction de la concentration en électrons de conduction pour alliages des métaux de transition. Les ronds noirs pleins représentent le cas des alliages Fe-Co [70].

4.7.3 L'anisotropie magnétocristalline

Nous avons étudié l'effet de la substitution du cobalt par le fer sur l'anisotropie magnétocristalline par la diffraction des rayons X sur l'échantillon orientés sous

champ magnétique à température ambiante. La figure 4.24 montre la comparaison entre les diffractogrammes des rayons X sur poudre orientée des composés PrCo_3 et $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,25}$ recuit à 900°C .

Le diffractogramme du composé substitué montre l'affaiblissement des intensités des pics de diffraction de type $(00l)$ et (hkl) , alors que l'on voit le renforcement des pics de Bragg indexés $(h0l)$, cela implique que la direction de facile aimantation des composés lors des substitutions devient conique. Le même comportement a été observé dans les composés $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ [6] et dans les composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_4\text{Al}$ et $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_4\text{Ga}$ [91].

Afin de vérifier l'absence des transitions de réorientation de spin, nous avons réalisé les mesures des variations thermiques de susceptibilité entre 2 et 900 K. Aucune anomalie due aux réorientations de spin n'a été observée sur les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, avec $x \leq 1$. Ce résultat a été confirmé par l'analyse neutronique sur le composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ lors de la mesure à différentes températures.

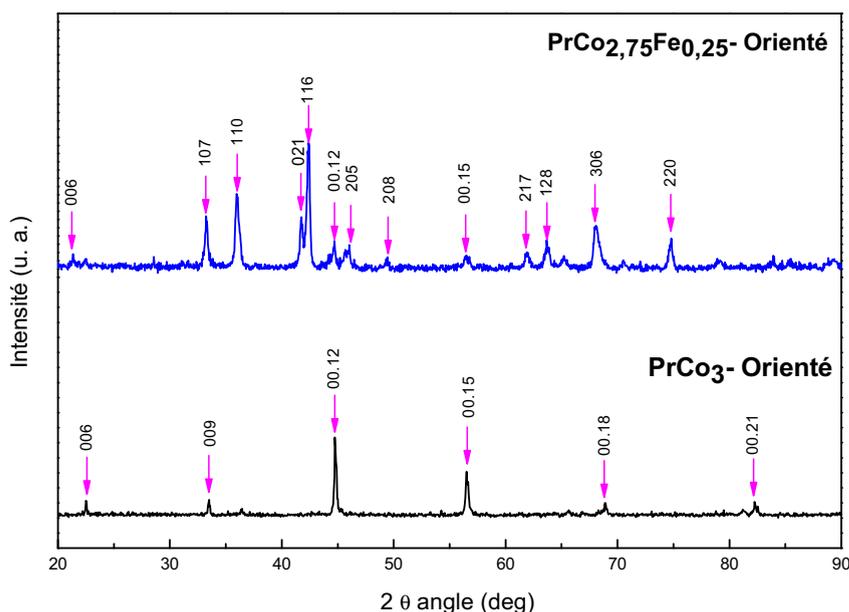


Figure 4.24. Diffractogrammes des rayons X des composés PrCo_3 et $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,25}$ recuit à 900°C orientés sous champ magnétique à température ambiante.

4.7.4 Propriétés extrinsèques

Après avoir vu l'effet de la substitution sur les propriétés magnétiques intrinsèques, nous poursuivrons notre étude sur l'effet de la substitution sur les propriétés extrinsèques. Pour cela, nous avons mesuré à température ambiante les cycles d'hystérésis des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, pour $x \leq 1$, brut de broyage et les recuits 30 min aux températures entre 600 et 1000°C sur des échantillons aimantés jusqu'à 90 kOe.

4.7.4.1 Champ coercitif

Le cycle d'hystérésis de $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ brut après broyage est présenté sur la figure 4.25.

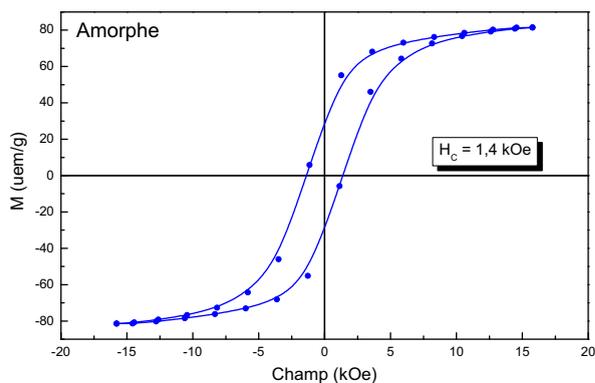


Figure 4.25. Cycle d'hystérésis du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ brut après broyage.

L'échantillon brut de broyage montre une coercitivité de 1,4 kOe, et une aimantation rémanente de 25 uem/g. Ces valeurs sont moins importantes que celles obtenues pour PrCo_3 brut après broyage ($H_C = 1,9$ kOe et $M_R = 33$ uem/g) (Voir chapitre 3).

La figure 4.26 présente les cycles d'hystérésis à l'ambiante des nanomatériaux $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ recuits à 600, 750, 900 et 1000°C pendant 30 min.

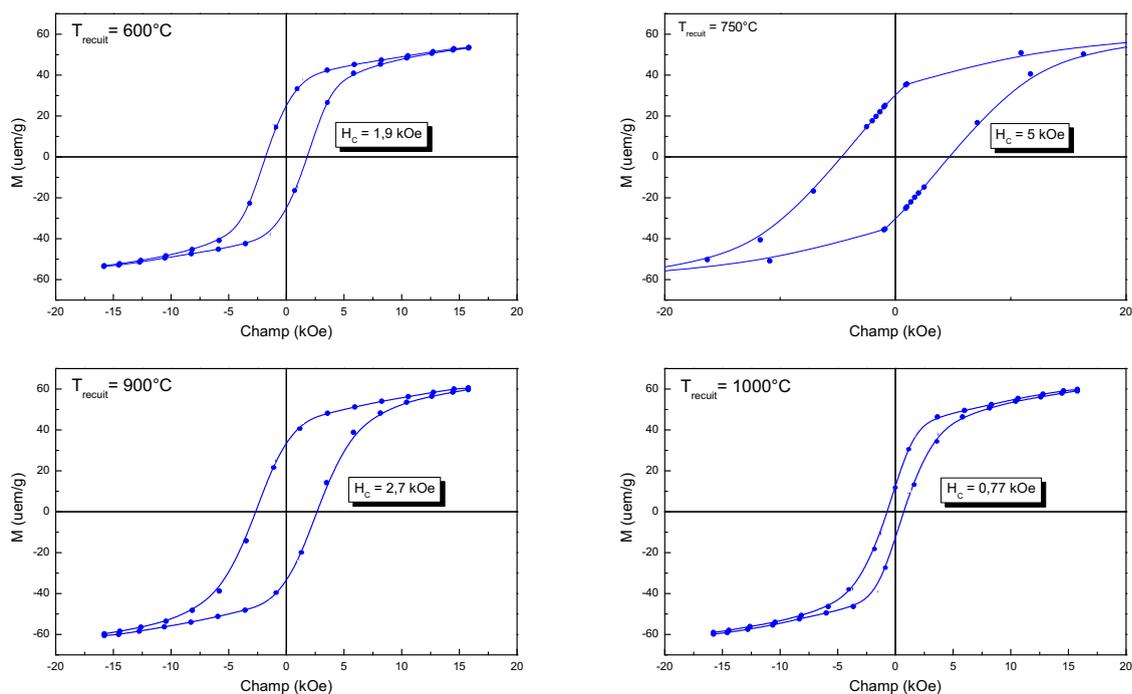


Figure 4.26. Cycles d'hystérésis du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ recuit 30 min à 600, 750, 900 et 1000°C, mesuré à 300 K.

L'allure des cycles obtenus montre que nos échantillons sont isotropes et confirme la présence d'une phase ferromagnétique unique dans l'ensemble des matériaux. Par ailleurs, une différence de valeurs des champs coercitifs est bien visible. Cette étude nous a permis d'établir la courbe d'évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit, donc en fonction de la taille des particules magnétiques.

La figure 4.27 montre l'évolution de la coercitivité en fonction de la température de recuit des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, pour $x \leq 1$. Le champ coercitif le plus important est atteint après un recuit à 750°C pendant 30 min pour toutes les teneurs en fer.

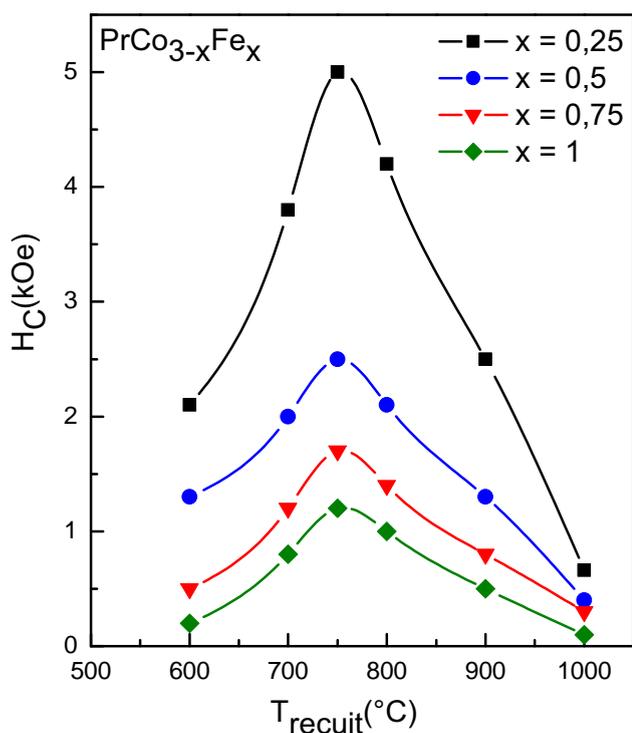


Figure 4.27. Évolutions de la coercitivité des matériaux nanocristallins $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,25; 0,5$ et $0,75$) en fonction de la température de recuit.

Le champ coercitif H_C , mesuré à température ambiante, pour les différents échantillons, obéit à deux comportements antagonistes en fonction de la température de recuit. Tout d'abord une augmentation en fonction de la température de recuit, qui correspond à une cristallisation progressive et à la diminution des défauts jusqu'à un certain maximum pour lequel la température de recuit est égale à 750°C , puis une chute qui correspond à une augmentation de la taille des cristallites. La meilleure microstructure correspond donc à la composition $x = 0,25$ avec un champ coercitif de 5 kOe, associé à des tailles de domaines de diffraction auto-cohérents de 35 nm.

Les coercitivités des composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$, pour une même température de recuit donnée, sont nettement inférieures à celles des composés PrCo_3 (voir chapitre 3).

Le champ coercitif diminue de 12 kOe pour PrCo_3 à 1,53 kOe pour $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}$ lorsqu'on a recuit à 750°C .

La diminution de la coercitivité est due principalement à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline lors de la substitution du cobalt par le fer. La microstructure pour une même température de recuit donnée est *a priori* la même. En effet, pour toutes les teneurs en fer, l'affinement Rietveld a montré que la taille des domaines de diffraction auto-cohérents des recuits à 750°C , était environ 35 nm.

La substitution induit une réduction de la contribution axiale du sous réseau $3d$ et par conséquent une diminution de la coercitivité, comme nous l'avons montré par la diffraction des rayons X orienté sous champ magnétique.

L'effet de la substitution sur la coercitivité corrobore des résultats antérieurs obtenus pour les composés $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ [1]. Les auteurs ont montré que pour les mêmes températures de recuit la coercitivité de ces composés augmente lorsqu'on substitue le Fe par Co.

4.7.4.2 Aimantation rémanente

L'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure 4.28.

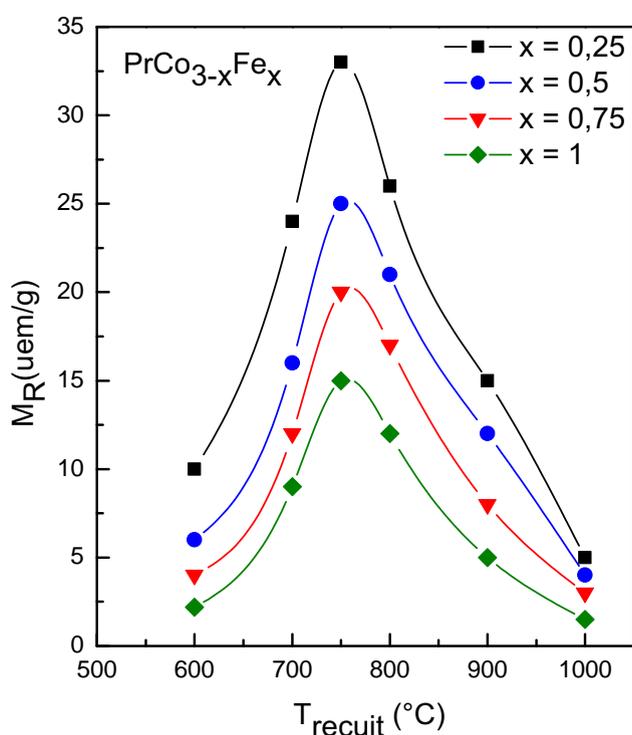


Figure 4.28. Évolutions de l'aimantation rémanente des matériaux nanocristallins $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,25$; $0,5$ et $0,75$) en fonction de la température de recuit.

On constate que l'aimantation rémanente a le même comportement que la coercitivité. Cette dernière augmente en fonction de la température jusqu'à la température critique égale à 750°C puis chute lorsque la température de recuit augmente, et cela pour toutes les concentrations de fer.

4.8 Conclusion partielle

Cette étude a mis en évidence les évolutions structurales et magnétiques des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$. Nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des composés quasiment monophasés de structure PuNi_3 par broyage mécanique à haute énergie suivi d'un traitement thermique de 30 minutes, méthode de synthèse qui jusque là n'avait pas encore été utilisée pour synthétiser ce type de composé.

Nous avons déterminé le taux de solubilité maximal du fer dans les composés PrCo_3 à $x \leq 1$. Au delà de cette concentration, l'alliage se décompose en $\text{Pr}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ et $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_2$. Grâce à l'analyse Rietveld, nous avons pu déterminer les paramètres cristallographiques pour chaque teneur de fer étudiée. Les paramètres de maille a et c augmentent avec le taux de fer de façon quasi-linéaire. L'expansion du volume de la maille est prononcée dans le plan de base (a,b) car le rapport des paramètres de maille c/a diminue légèrement lors de la substitution.

Le caractère nanocristallin des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ avec $x \leq 1$ a été démontré par la taille des domaines de diffraction auto-cohérents qui se situe entre 28 et 50 nm pour les échantillons obtenus après un recuit entre 600 et 1000°C.

Le site d'occupation du fer a été déterminé par la diffraction des neutrons. Cette méthode a l'avantage de différencier le fer du cobalt ainsi que de caractériser les moments magnétiques moyens de chaque site cristallographique. L'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons a montré que le site préférentiel de substitution est le site $18h$ de la maille rhomboédrique PuNi_3 .

On a démontré par la suite que les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ sont ferromagnétiques et leur aimantation à l'ambiante augmente lors de la substitution. De même les températures de Curie ont évolué fortement avec l'augmentation du taux de fer, elles passent de 350 à 560 K lors de la substitution, cette augmentation est le résultat de deux effets : magnétovolumique et électronique.

Nous avons montré que l'anisotropie magnétocristalline à température ambiante des composés substitués est modifiée, après la substitution, l'anisotropie devient conique alors quelle est uniaxiale pour les composés non substitués. Cette modification est due principalement à la contribution de l'anisotropie planaire du fer.

La substitution du cobalt par le fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ induit une

augmentation du moment magnétique moyen $3d$ car les amplitudes des moments magnétiques du fer sont toujours supérieures à celles du cobalt. Les moments magnétiques du fer et du cobalt sont peu sensibles à l'évolution de la température en dessous de 300 K. Par contre, l'évolution thermique du moment magnétique du praséodyme présente une forte diminution lorsque la température augmente. Les valeurs de l'aimantation totale calculées par diffraction des neutrons sont en bon accord avec les valeurs de l'aimantation à saturation obtenues par les mesures des courbes d'aimantation.

La coercitivité mesurée pour des champs appliqués allant jusqu'à 90 kOe, en fonction de la température de recuit, montre deux régimes différents. La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique, on a montré que la coercitivité diminue avec le taux de fer.

Chapitre 5

Calculs *ab initio* de structure électronique

Chapitre 5

Calculs *ab initio* de structure électronique

Les propriétés magnétiques influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle microscopique, c'est à dire atomique, sont celles que l'on nomme propriétés intrinsèques : l'aimantation spontanée, la température de Curie, les constantes d'anisotropie, . . . Généralement ces propriétés sont liées fortement d'une part à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins et d'autre part à l'interaction des électrons entre eux et à leur interaction avec les noyaux.

Pour mieux comprendre ces différentes propriétés, des calculs théoriques de type premier principe (*ab initio*) de structure électronique sont envisageables. Le calcul de l'état fondamental d'un système solide à N électrons n'étant pas possible à résoudre analytiquement, il est nécessaire d'avoir recours à des approximations telles qu'une approche dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [134]. La DFT permet de calculer rapidement et avec précision les propriétés électroniques et magnétiques de divers composés lorsqu'elle est couplée avec une approche de pseudo-potentiels et avec l'utilisation de bases de fonctions en ondes planes.

L'objectif de cette partie est de présenter la méthode de calcul utilisée et de discuter quelques résultats de calculs des propriétés : structurale, magnétique et électronique des éléments métalliques (Co, Fe, Pr et Y) ainsi que de quelques composés intermétalliques qui se forment à partir de ces éléments tels que $R\text{Co}_x$ où $R = \text{Y}, \text{Pr}$ et $x = 2, 3$ et 5 , au moyen d'études par méthode *ab initio* de la mécanique quantique dans le cadre de la DFT dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA). Une analyse des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, substitués sera aussi détaillée. L'étude a été complétée par le calcul des enthalpies de formation et des modules de rigidité de différents composés intermétalliques. Ces résultats théoriques seront systématiquement comparés aux résultats expérimentaux.

5.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

On se concentrera sur des calculs de structure électronique qui seront effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui remplace la fonction d'onde multi-électronique $\Psi_i(\vec{r})$, utilisant $3N$ variables, par une fonction mono-électronique décrite par seulement trois variables spatiales.

La théorie de la densité fonctionnelle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [134], qui stipulent que l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction sous l'influence d'un potentiel externe est donnée de manière exacte par une fonctionnelle de la densité électronique, où à l'état fondamental l'égalité suivante est obtenue :

$$E = E[\rho],$$

où la densité électronique est définie par la somme sur les états occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \Psi_i(\vec{r})^* \Psi_i(\vec{r}). \quad (5.1.1)$$

Ils ont démontré que la véritable densité de l'état fondamental est celle qui minimise $E[\rho]$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental. On peut étendre ces propriétés à un système polarisé à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow].$$

Cependant, les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne donnent aucune indication quant à la forme de la fonctionnelle densité $E[\rho]$, ce qui implique que l'utilité de la DFT est dépendante de l'utilisation d'approximations suffisamment exactes. Pour y parvenir, la fonctionnelle inconnue $E[\rho]$ est réécrite comme la somme des énergies cinétique, d'interaction et d'échange-corrélation (5.1.2) :

$$E[\rho] = E_c[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ec}[\rho] \quad (5.1.2)$$

avec :

$E_c[\rho]$ le terme d'énergie cinétique des électrons :

$$E_c = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$E_{ne}[\rho]$ le terme d'interaction noyaux- électrons :

$$E_{ne} = - \sum_i \sum_k \frac{Ze^2}{r_i - R_k}$$

$E_{ee}[\rho]$ le terme d'interaction entre électrons :

$$E_{ee} = + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{2(r_i - r_j)}$$

E_{ee} est l'énergie d'échange-corrélation peut être décrite par l'énergie d'un gaz d'électrons homogène dans le cadre de l'approximation de la LDA (Local Density Approximation) :

$$E_{ec}[\rho(r)] = \int \rho(r) \cdot \epsilon_{ec}[\rho(r)] \cdot d^3r.$$

De plus, il est prouvé que pour la densité exacte de l'état fondamental, l'énergie correspondante est minimale, ce qui donne lieu à un principe variationnel :

$$[T + V_{eff}(r) - \epsilon_i]\psi_i(r) = 0. \quad (5.1.3)$$

Sachant que le potentiel cristallin dépend de la solution que nous cherchons à déterminer, alors la résolution des équations doit être effectuée de façon auto-cohérente : les différentes étapes du calcul sont réitérées en boucle jusqu'à la convergence désirée. L'organigramme simplifié d'un calcul auto-cohérent de structure électronique est présenté dans la boucle (1) de la figure 5.1.

Les calculs sont initialisés à partir de la superposition des densités de charges atomiques. La résolution de l'équation de Schrödinger s'effectue par principe variationnel. On peut alors redéfinir un nouveau potentiel, permettant d'effectuer une nouvelle itération jusqu'à l'obtention d'un critère de convergence satisfaisant.

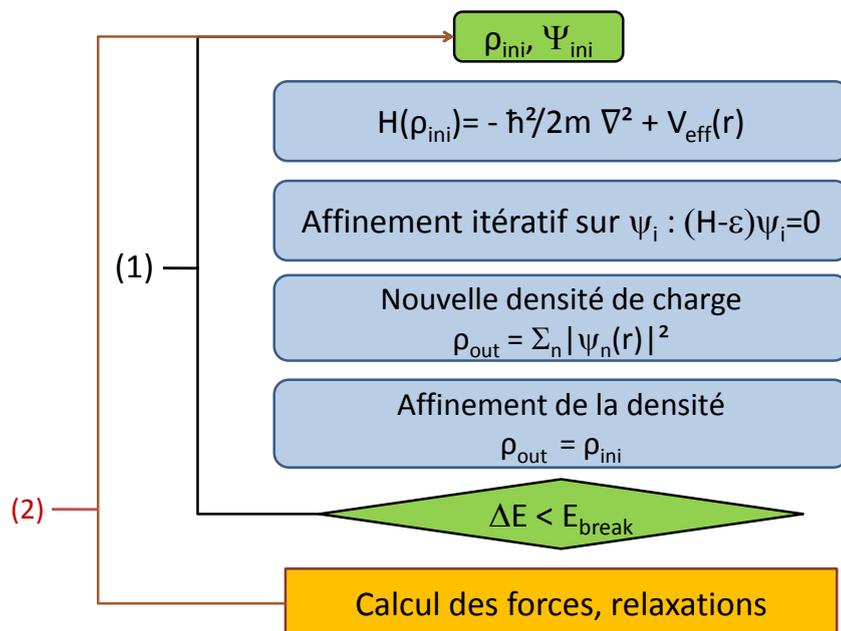


Figure 5.1. Algorithme de calcul auto-cohérent.

5.2 Approximations générales

L'expression « calcul *ab initio* » pourrait être remise en cause si on considère les nombreuses approximations utilisées tant sur les choix de la base des fonctions d'ondes, que sur la forme des potentiels. La première approximation concerne celle de Born-Oppenheimer. Partant du fait que la masse des noyaux et celle des électrons sont très différentes, le mouvement de ces derniers peut être considéré comme infiniment rapide par rapport à celui des noyaux. Ainsi pour étudier les propriétés électroniques, nous utilisons l'approximation de Born-Oppenheimer : les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes.

5.2.1 Théorème de Bloch

La résolution de l'équation de Schrödinger est réalisée par la technique de transformation de Fourier dans le réseau réciproque (RR), pour un échantillonnage de valeurs de \vec{k} de la zone de Brillouin considérée. En effet, dans un cristal parfait, et à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Comme il est montré sur la figure 5.2, les potentiels externes engendrés par les électrons sont aussi périodiques, et leur période correspond à la longueur de la maille unitaire, soit R . Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur \vec{r} peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}),$$

condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch.

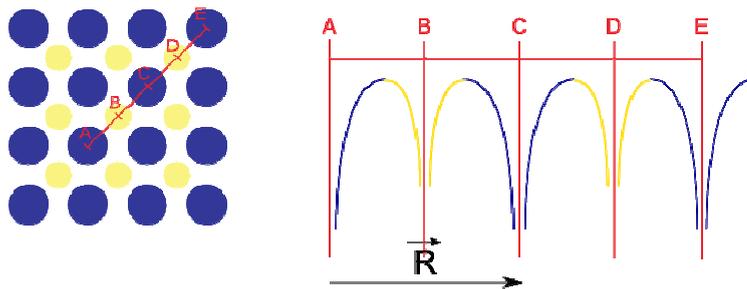


Figure 5.2. Condition de périodicité avec les fonctions de Bloch.

En utilisant ce théorème, il est possible d'exprimer la fonction d'onde (ψ_k) d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{\vec{k}} \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{R})]$$

où \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque déterminé à l'aide des conditions cycliques de Born-Von Karman, ce vecteur n'est défini qu'à un vecteur de périodicité \vec{G} du RR près :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}).$$

On peut donc restreindre l'étude des valeurs de \vec{k} à celles contenues dans la première zone de Brillouin (ZB), maille élémentaire du RR .

5.2.2 L'utilisation de projecteurs d'onde augmentée (Projector Augmented-Wave)

L'approximation suivante concerne le choix de la base des fonctions d'onde. Pour résoudre l'équation mono-électronique 5.1.2 ; le choix d'une base d'onde augmentée (Augmented Plane Wave, APW) s'avère être un bon choix, surtout si elle est linéarisée (LAPW). En effet, cette méthode est basée sur le développement des fonctions d'onde sur une base de fonctions dépendantes du potentiel et de l'énergie. Les fonctions d'onde APW sont construites comme une combinaison linéaire d'ondes planes augmentées $\psi_i(\vec{k} + \vec{G}_i)$ où les vecteurs \vec{G}_i sont les vecteurs du réseau réciproque :

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{i=1}^M C_i \psi_i$$

Inspirée de la méthode APW, la méthode projecteur d'onde augmentée (Projector Augmented-Wave, PAW), développée par Peter Blöchl, rencontre un grand succès depuis quelques années [135]. Sa stratégie est de diviser la fonction d'onde en deux parties : des expressions d'ondes partielles centrées sur le noyau puis par une seconde enveloppe qui peut être développée en ondes planes ou par d'autres développements commodes pour réaliser une transformée de Fourier.

5.2.3 La méthode des pseudo-potentiels

L'utilisation des bases de fonction PAW implique la modification et une approximation de forme des potentiels. Parmi les approches qui permettent une bonne modélisation des matériaux, celles des pseudo-potentiels, voir figure 5.3, où le noyau et les électrons de cœur seront considérés comme un potentiel unique et seulement les électrons de valence seront considérés dans les calculs.

La méthode des pseudo-potentiels est basée sur la série d'approximations suivantes :

- Le potentiel fort de cœur est remplacé par un pseudo-potentiel (PP), dont la fonction d'onde de l'état de base φ^{PS} , reproduit la fonction d'onde tout-électron en dehors d'un rayon de cœur choisi, comme indiqué dans la figure 5.3. Ceci permet de ne pas traiter les états de cœur.
- Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes sont habituellement assez lisses pour de nombreux éléments, et peuvent donc être décrites en utilisant des ondes planes à faibles vecteurs de maille réciproque. Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace pour les pseudo-potentiels d'ondes.

- Les pseudo-potentiels ont besoin d'être générés, ce qui est la partie la plus complexe de la méthode, mais non abordée ici.

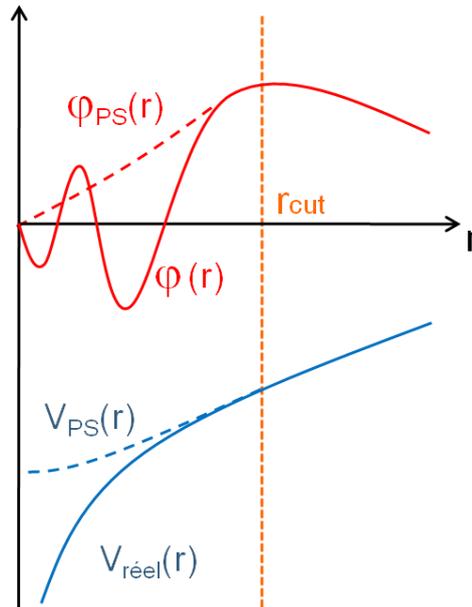


Figure 5.3. En ligne continue : allure d'un potentiel $V_{\text{réel}}$ et de sa fonction d'onde φ associée. En pointillé : allure d'un pseudo-potential $V_{PS} = V_{\text{réel}} + V_{\text{electrons de coeur}}$ et sa fonction d'onde simplifiée φ_{PS} .

Avec les méthodes PP, l'état fondamental d'une structure est déterminé plus rapidement bien que moins précisément qu'avec une méthode tout-électron. Après le calcul des forces agissant sur les atomes, la maille initiale peut être corrigée par relaxations successives afin d'obtenir une structure stable. Cette caractéristique est utilisée de manière systématique dans cette thèse pour optimiser la géométrie des structures. Cette méthode a l'avantage d'une rapidité et d'une précision remarquables, elle permet ainsi d'effectuer une relaxation structurale avec les cycles auto-cohérents, cycle (2) de la figure 5.1.

5.2.4 Théorie de Stoner

Nous avons effectué l'analyse des résultats dans le cadre de la théorie de Stoner du ferromagnétisme de bande, en formulant le problème à 0K, depuis la configuration non magnétique. L'énergie totale du système de spin résulte du bilan des énergies d'échange et cinétique. Lorsqu'un spin est retourné de manière à provoquer la création d'un moment magnétique, l'énergie d'échange diminue mais l'énergie cinétique augmente. Le bilan est donné par l'expression de l'énergie comptée depuis la configuration non magnétique :

$$E = \frac{1}{2} [m^2 / n(E_F)] [1 - J \cdot n(E_F)]$$

avec J l'intégrale d'échange-corrélation de Stoner (quantité atomique obtenue à partir de calculs en polarisation de spin [136]) et $n(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi, E_F , dans la configuration non magnétique. Dans l'expression ci-dessus, le produit $J \cdot n(E_F)$ constitue un critère pour la stabilité du système de spin. Une configuration non magnétique (occupation égale des deux états de spin) sera défavorisée vis-à-vis de la polarisation de spin (occupation inégale des deux états de spin) si $J \cdot n(E_F) > 1$. Le système se stabilise à travers d'un gain d'énergie dû à l'échange.

L'intérêt d'effectuer des calculs en spin non polarisé est de discuter et d'analyser les densités d'états partielles et totales au niveau de Fermi qui peuvent donner une idée de la stabilité de la structure dans la configuration magnétique.

5.3 Code et paramètres de calcul

Il existe plusieurs programmes de calcul de structure électronique utilisant la méthode DFT. Dans cette étude, nous avons utilisé VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) [137, 138]. Le code VASP utilise des pseudo-potentiels, basés sur plusieurs fonctionnelles de la DFT, dont les approximations LDA et GGA. L'approximation de gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation, GGA) rend l'énergie d'échange-corrélation fonction de la densité de spin et de l'amplitude de son gradient et sera utilisée dans notre cas $E_{ec}[\rho(r)|\nabla(\rho(r))]$. Elle est plus appropriée pour décrire plus précisément les systèmes à fortes variations de densité d'électrons.

Dans cette étude, on utilisera l'approximation GGA et les fonctionnelles d'échange-corrélation construites par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [139].

Le rayon de coupure (cut-off) pour le choix de la base d'ondes planes est de 450 à 600 eV, et la convergence vers l'état initial est assurée en fonction de l'intégration sur les points k . Les relaxations successives ont été effectuées afin d'optimiser les structures et de minimiser l'énergie du système. Dans notre étude, l'optimisation a été faite de la façon suivante : après avoir généré les composés en utilisant les informations structurales expérimentales, nous avons effectué une relaxation en volume de manière isotrope, puis relaxé le rapport hauteur/largeur pour les structures non cubiques et nous avons poursuivi avec une relaxation des paramètres des positions atomiques et enfin par la libération de tous les paramètres ensemble. La méthode du tétraèdre corrigée par Blöchl [135] est appliquée après relaxations aux calculs d'énergies totales. Le critère de convergence est $\Delta E = 10^{-5}$ eV. Les valeurs des énergies d'équilibre obtenues ainsi seront utilisées pour calculer les enthalpies de formation des intermétalliques étudiés en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta H_{RM_x}^{for,0K} = E_{RM_x} - E_R - xE_M.$$

Pour déterminer les propriétés magnétiques des composés étudiés, des calculs en polarisations de spin ont été réalisés après relaxation structurale par une approche de polarisation colinéaire et non colinéaire. Pour ce dernier, nous avons considéré le couplage spin-orbite des électrons dans la contribution magnétique.

5.4 Étude des éléments purs

Avant de présenter les calculs sur les composés intermétalliques, nous allons commencer par l'étude des structures électroniques ainsi que quelques propriétés magnétiques et mécaniques des éléments purs tels que Co, Fe, Y et Pr.

Les structures cristallographiques ont été optimisées par diverses relaxations afin de minimiser les énergies d'équilibre. L'énergie à l'équilibre de chaque élément pur va être utilisée pour calculer les enthalpies de formation des intermétalliques. L'optimisation géométrique est faite dans le cadre de la méthode DFT à base de pseudo-potentiels décrite dans la section précédente.

5.4.1 Propriétés structurales

Les valeurs initiales des paramètres de maille a et c , les coordonnées des positions atomiques et les groupes d'espaces sont celles connues des mesures d'expérimentales. Ces valeurs sont comparées aux résultats calculés et sont données dans le tableau 5.1. Nos calculs sont en bon accord avec les données expérimentales. Il est à noter que nous avons effectué un calcul avec polarisation de spin avec moments colinéaires et non-colinéaires pour le Pr. Le résultat obtenu montre d'une part une énergie plus stable de 0.50 eV en non-colinéaire, et d'autre part, nous avons démontré l'anisotropie uniaxiale du Pr avec un moment de $3,25 \mu_B$ porté suivant l'axe \vec{z} .

Tableau 5.1. Données expérimentales et les résultats des calculs pour les éléments purs : Co, Fe, Y et Pr.

Élément	Co		Fe		Y		Pr	
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$ <i>hcp</i>		$Im\bar{3}m$ <i>bcc</i>		$P6_3/mmc$ <i>hcp</i>		$P6_3/mmc$ <i>dhcp</i>	
Position atomiques	2c (1/3, 2/3, 1/4)		2a (0,0,0)		2c (1/3, 2/3, 1/4)		2c (1/3, 2/3, 1/4) 2a (0, 0, 0)	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
$a(\text{Å})$	2,497	2,497	2,861	2,856	3,655	3,637	3,671	3,673
$c(\text{Å})$	4,066	4,032	-	-	5,753	5,696	11,835	11,84
$V(\text{Å}^3)$	21,92	21,77	23,42	23,29	66,55	65,42	138,12	138,32
$m(\mu_B/f.u.)$	1,71	1,62	2,22	2,23	0	-0,11	3,58 [140]	3,25

La variation de l'énergie en fonction d'une dilatation en volume permet de déterminer par un traitement simple les propriétés à l'équilibre des éléments étudiés, c'est à dire déduire les données structurales correspondant à l'énergie la plus stable. Pour obtenir une minimisation en énergie plus convenable, nous avons effectué les calculs de l'énergie totale en variant le volume de la maille de chaque composé de $\pm 20\%$ suivant une dilatation isotrope.

Les tracés des courbes de l'énergie $E(\text{eV})$ en fonction du volume V pour les différents éléments pur étudiés sont illustrés dans la figure 5.4. Nous avons rapporté la variation du moment magnétique du composé de fer obtenu lors des calculs sur

la même courbe $E(V)$. La valeur des paramètres structuraux et les moments magnétiques au minimum de courbe de chaque élément sont en bon accord avec celle trouvée par la relaxation géométrique.

L'étude de la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille peut nous donner d'autres informations en plus de la stabilité énergétique, il est possible de déterminer le module de compressibilité B_0 par une interpolation en utilisant l'équation d'état de Murnagham [141] qui donne le module de rigidité B l'inverse de la compressibilité (K).

$$B = \frac{1}{K} = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \right)_{V_0}$$

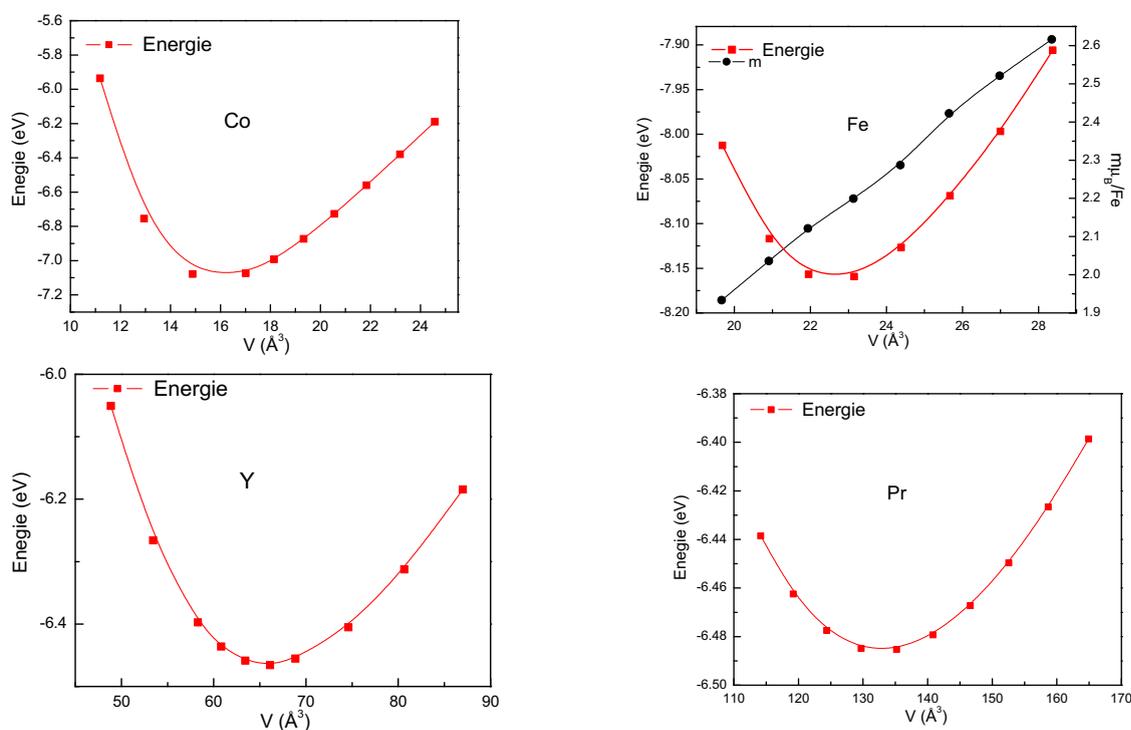


Figure 5.4. Variation de l'énergie totale de Co, Fe, Y et Pr en fonction de la dilatation du volume de la maille. La variation de l'énergie totale et la variation du moment du fer lors de la dilatation sont présentées sur la même figure.

Dans le tableau 5.2, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telle que l'énergie totale minimale calculée, le volume et le module de compressibilité correspondants aux éléments étudiés. Nous avons aussi inclus dans la table 5.2 les valeurs expérimentales pour effectuer une comparaison.

Nous remarquons d'après le tableau 5.2, que les volumes à l'équilibre obtenus par la DFT pour les quatre éléments sont légèrement surestimés, en accord avec la tendance générale obtenue par la GGA. Les modules de compressibilité à l'équilibre obtenus par lissage des courbes $E(V)$ en utilisant les équations de Murnagham des quatre éléments sont aussi légèrement surestimés pour les métaux de transition et sous estimés pour le praséodyme et l'yttrium, mais ils montrent la même tendance

Tableau 5.2. Modules de rigidité calculés et mesurés expérimentalement des éléments purs : Co, Fe, Y et Pr, les volumes et les énergies minimales calculées sont rapportés.

Composés	$B_0(cal)$ (GPa)	$B_0(exp)$ (GPa)	V_{min} (\AA^3)	V_{exp} (\AA^3)	$E_{Tot(min)}$ (eV/f.u.)
Co	255,1	180	21,78	21,77	-7,11
Fe	186,7	170	23,42	23,29	-8,31
Y	32,2	41	65,91	65,42	-6,47
Pr	24,6	29	138,32	138,12	-6,48

avec l'expérience où le cobalt est plus rigide que le fer et que l'yttrium et plus dur que le praséodyme.

5.4.2 Structures électroniques

Les calculs de structure électronique nous informent sur la répartition énergétique des électrons par un diagramme de bandes, ils sont particulièrement utiles pour comprendre la répartition électronique au sein d'un composé. Cependant dès que l'on commence à étudier plusieurs atomes comme dans le cas des composés intermétalliques, ces diagrammes deviennent difficiles à analyser. Afin de faciliter la lecture des résultats, ces diagrammes de bandes seront représentés intégrés en état électronique sous forme de densité d'états (DOS) souvent décomposées par atome, où l'échelle des énergies sera décalée pour placer le niveau de Fermi (E_F) à l'origine.

Pour bien comprendre la stabilité d'un système ainsi que ses propriétés électroniques, nous avons eu recours à deux représentations de DOS complémentaires. La première est une représentation de DOS totale qui est la somme des DOS de tous les atomes d'un composé et sans distinction d'orbitale. La deuxième est une représentation partielle qui définit un ou plusieurs atomes du système, mais toujours un élément chimique unique. Elle nous permet de distinguer les contributions de chaque élément, d'évaluer leur stabilité dans le système ainsi que d'analyser l'occupation des quatre orbitales de valence (s, p, d, f).

La figure 5.5 représente à gauche les densités d'états totales (DOS), nombre d'électrons calculés pour les éléments purs dans leur structure stable et à droite, les densités d'états partielles décomposées par atome de chaque composé.

On constate sur la figure 5.5 des DOS totales et partielles du Co et du Fe que la bande de conduction de -6 à 0 eV est largement dominée par les états 3d des métaux de transition, alors que les orbitales s sont principalement occupées à basse énergie entre -8 et -5 eV. Ceci est cohérent avec les structures électroniques du Fe et du Co métalliques isolés. Le caractère ferromagnétique de ces éléments est obtenu par le calcul en polarisation de spin qui peut être observée par le décalage des bandes d'électrons de spin majoritaire (\uparrow) à plus basse énergie et des bandes de spin mineuritaire (\downarrow) à plus haute. Sur la figure de la densité électronique de l'yttrium on peut

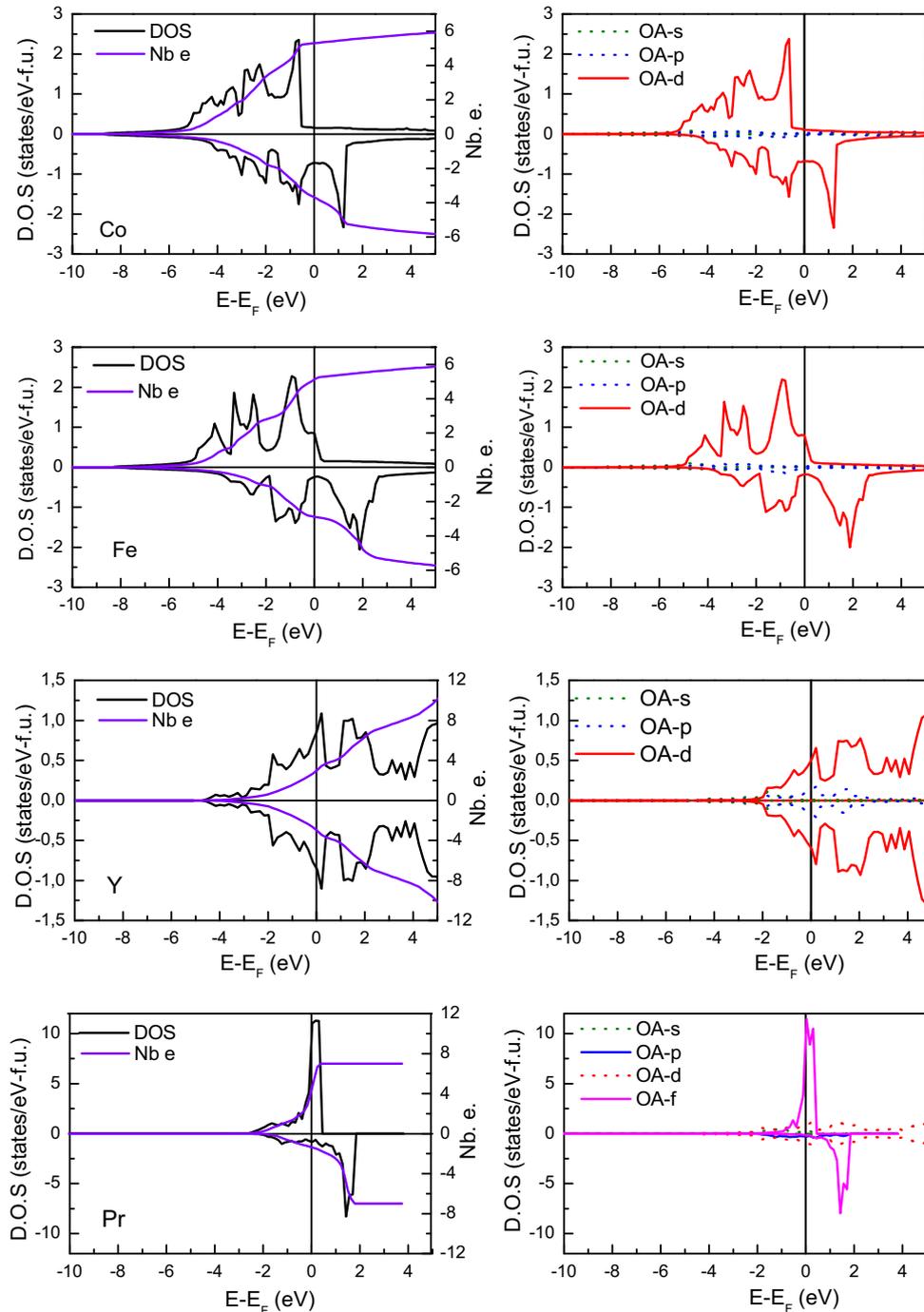


Figure 5.5. Densités totales et nombre d'électrons du Co, Fe, Y et Pr pur (à gauche). DOS partielles (à droite)

constater le caractère paramagnétique où les intensités d'état de spin majoritaire et celles de spin minoritaire sont symétriques, et que la structure principale est partiellement occupée avec une interaction des orbitales $4d$ qui prédomine avec les autres états s et p . La structure correspondant aux états non liants est située au delà du niveau de Fermi et est donc non occupée.

Contrairement à la densité d'état totale du Y, la DOS de Pr présente une nouvelle

structure d'états très localisés correspondant aux orbitales $4f$ qui se situe juste après le niveau de Fermi, elle commence à peine à être peuplée.

Le moment magnétique à l'équilibre a été calculé par la formule :

$$m = \mu \int_{-\infty}^{E_F} n(E_{\text{majoritaire}}) - n(E_{\text{minoritaire}})$$

Les valeurs des moments obtenus par les calculs pour chaque élément sont proches des valeurs expérimentales comme on le constate sur le tableau 5.1.

5.5 Étude des composés intermétalliques

Après avoir présenté les structures électroniques et les propriétés magnétiques des éléments purs, dans cette partie de notre étude, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales et des structures électroniques de différents composés intermétalliques $R\text{Co}_x$ où $R = \text{Y}$ ou Pr et $x = 2, 3$ et 5 . Un des buts du calcul des trois structures est de comprendre le couplage des métaux de transition et de la terre rare pour la formation des binaires et d'expliquer l'intercroissance de la phase 1 : 3 à partir des phases 1 : 2 et 1 : 5 (voir le chapitre 1).

Il est à noter que pour les composés rhomboédriques $R\text{Co}_3$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$) décrits dans une maille élémentaire de 36 atomes, nous avons choisi d'effectuer les calculs DFT dans la maille primitive de 12 atomes (3 R et 9 Co), afin de réduire le temps de calcul. Les paramètres de mailles et les positions atomiques correspondant à la nouvelle maille ont été calculés avec une matrice de transformation hexagonale vers rhomboédrique (voir l'annexe H).

Rappelons que l'yttrium n'est pas un lanthanide, mais il forme des composés similaires avec ceux rencontrés dans les systèmes $R\text{-Co}$ (où $R =$ terre rare). Ces composés sont alors souvent inclus dans les études des composés $R\text{-Co}$, car ils offrent des informations sur le magnétisme du sous-réseau de Co en l'absence d'une terre rare magnétique. La structure électronique du Co étant sensible au voisinage d'autres atomes ($3d$), le comportement magnétique des composés $R\text{-Co}$ est varié, en fonction de la structure et de la stœchiométrie de ces composés.

Dans un premier temps, nous décrirons brièvement les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés structurales et électroniques des systèmes à base du cobalt et de l'yttrium qui serviront de référence pour la compréhension de leurs comportements dans les composés homologues avec le praséodyme. On se concentrera sur les composés YCo_2 de structure Laves de type MgCu_2 (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$), YCo_5 de structure hexagonale type CaCu_5 (groupe d'espace $P6_3/mmm$) et YCo_3 de structure rhomboédrique type PuNi_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

5.5.1 Étude des composés YCo_x pour $x = 2, 3$ et 5

5.5.1.1 Étude structurale

L'optimisation géométrique des composés intermétalliques YCo_x pour $x = 2, 3$ et 5 a été faite dans les mêmes conditions et la même méthode de calculs que pour les éléments purs. Les valeurs de départ des paramètres de maille a et c , les coordonnées des positions atomiques et les groupes d'espace sont ceux de l'expérience. Les valeurs sont données dans le tableau 5.3. Les modules de compressibilité, ont été calculés à partir des énergies totales obtenues en variant le volume de la maille de 5% suivant une dilatation isotrope des composés intermétalliques. La variation de l'énergie totale par formule unitaire du composé YCo_3 en fonction de la dilatation isotrope du volume de la maille est représentée sur la figure 5.6.

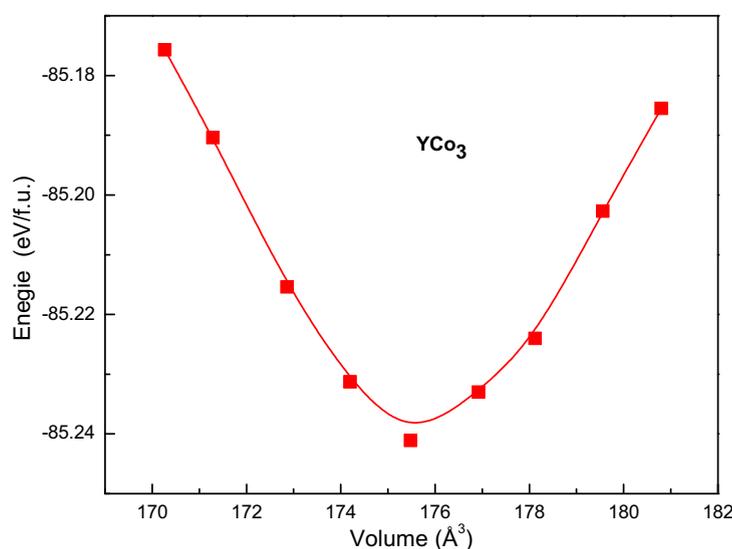


Figure 5.6. Variation de l'énergie totale par formule unitaire du YCo_3 en fonction de la dilatation du volume de la maille.

Le tableau 5.3 résume les volumes, les moments magnétiques totaux et les modules de rigidité des composés YCo_x ($x = 2, 3$ et 5) en comparaison avec les données expérimentales connues. Les enthalpies de formation de chaque composé sont calculées par la différence entre les énergies à l'équilibre de chaque composé et celles des éléments purs en prenant en considération la stoechiométrie.

$$\Delta H_{YCo_x}^{for,0K} = E_{YCo_x} - E_Y^{hcp} - xE_{Co}^{hcp}$$

Nous notons un accord assez satisfaisant entre les ΔH^{for} calculés et ceux donnés dans la littérature [53].

Tableau 5.3. Paramètres structuraux et valeurs des moments magnétiques calculés et expérimentaux des composés YCo_x ($x = 2, 3$ et 5).

Composés		Exp	Calc
YCo ₂	a (Å)	7,126	7,188
	V (Å ³)	361,857	371,454
	Y (8a)	(0,0,0)	(0,0,0)
	Co (16d)	(5/8, 5/8, 5/8)	(5/8, 5/8, 5/8)
	m (μ_B)	0,0	0,34
	ΔH_f (kJ/mol.f.u)	-30 [53]	-22,08
	$B_0(cal)$ (GPa)	-	144,0
YCo ₃	a (Å)	5,013	4,978
	c (Å)	24,350	24,520
	V (Å ³)	529,94	526,44
	Y (3a)	(0,0,0)	(0,0,0)
	Y (6c)	(0, 0, 0,1414)	(0, 0, 0,1394)
	Co (3b)	(0, 0, 1/2)	(0, 0, 1/2)
	Co (6c)	(0, 0, 0.3336)	(0, 0, 0.3347)
	Co (186h)	(0,5002, 0,4998, 0,0829)	(0,5818, 0,4182, 0,0788)
	m (μ_B)	1,65	1,45
ΔH_f (kJ/mol.f.u)	-26 [53]	-20,20	
$B_0(cal)$ (GPa)	-	144,6	
YCo ₅	a (Å)	4,935	4,9191
	c (Å)	3,904	3,949
	V (Å ³)	82,34	82,77
	Y (1a)	(0,0,0)	(0,0,0)
	Co (2c)	(1/3, 2/3, 0)	(1/3, 2/3, 0)
	Co (2g)	(1/2, 0, 1/2)	(1/2, 0, 1/2)
	m (μ_B)	7,52	7,42
	ΔH_f (kJ/mol.f.u)	-18 [53]	-11,48
$B_0(cal)$ (GPa)	-	148,0	

5.5.1.2 Étude des structures électroniques

Les densités d'états totales calculées et projetées dans les deux directions de spin des composés YCo_x ($x = 2, 3, 5$) et le nombre d'électrons par formule unitaire sont tracés sur la figure 5.7. La DOS partielle 3d du cobalt est reportée pour chaque composé sur la même figure pour une meilleure visualisation de la contribution de ces états dans ces composés. Comme le montrent les courbes de DOS, la partie occupée de la bande de conduction de -7 à 0 eV est largement dominée par les états 3d du cobalt, en interaction avec les états 4d de l'yttrium. Ces états sont également en interaction avec les états s et p du Co et Y essentiellement pour les états s de -7 à -4 eV, et à plus haute énergie pour les états p . Alors que pour la bande de valence,

il y a une prédominance des états $4d$ vides de l'yttrium comme dans l'élément pur.

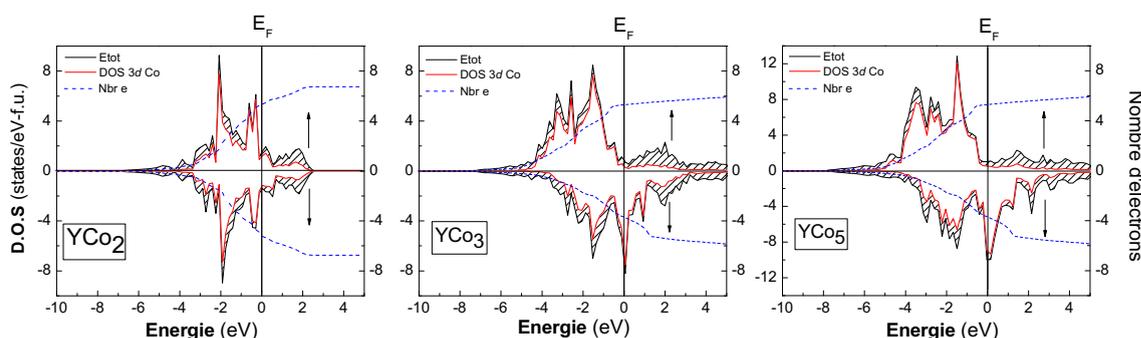


Figure 5.7. Densité d'états totale (trait continu en noir), densité d'états partielle de l'orbitale d du cobalt (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques YCo_x ($x = 2, 3, 5$).

Le transfert de charge entre Y et Co, et les rayons de sphère occupés par atome et par site de chaque composé ont été calculés avec la théorie de Bader [130]. Les résultats obtenus sont référencés dans le tableau 5.4. Le calcul de transfert de charge montre que pour tous les composés calculés il y a eu un transfert de charge de l'yttrium vers le cobalt c'est à dire que les électrons externes de Y ont été transférés vers les états du Co situés à plus basse énergie, c'est la raison pour laquelle les bandes d du Co sont quasiment remplies.

Tableau 5.4. Transfert de charge de Y vers Co et le rayon des sites des atomes des composés YCo_x ($x = 2, 3$ et 5) calculés avec la théorie de Bader.

Composés	site	Charge transférée(e^-)	Rayons du site(Å)
YCo ₂	Y1 (8a)	+1,37	1,54
	Co (16d)	-0,68	1,53
YCo ₃	Y1 (3a)	+1,55	1,52
	Y2 (6c)	+1,37	1,53
	Co1 (3b)	-0,65	1,54
	Co2 (6c)	-0,30	1,49
	Co3 (18h)	-0,50	1,53
YCo ₅	Y1 (1a)	+1,57	1,52
	Co1 (2c)	-1,31	1,46
	Co3 (3g)	-1,32	1,49

On constate d'après les courbes de DOS totales des trois composés que l'augmentation du x mène à un décalage des états $3d$ du Co dans les deux directions de spin minoritaire et majoritaire comme attendu dans le cadre de la théorie de Stoner du ferromagnétisme de bande. Alors que YCo₂ montre l'état paramagnétique comme état le plus stable en énergie, le comportement ferromagnétique est confirmé pour

les composés avec YCo_3 et YCo_5 , avec une augmentation du moment magnétique angulaire de $1,45$ à $7,34 \mu_B/f.u.$ pour $x = 3$ et $x = 5$ respectivement. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec l'expérience ainsi que avec les calculs antérieurs [98, 142, 19].

L'anisotropie magnétique a été confirmée pour le composé YCo_3 , puisque le calcul en spin non-colinéaire a été trouvé $\sim 0,05 \text{ eV}/f.u.$ ($1,16 \text{ kJ.at}^{-1}$) plus stable que le calcul polarisé dans les deux états de spin. Alors que la contribution magnétique dans le plan (x,y) a été trouvée quasi-nulle, l'ensemble des moments est porté le long de l'axe \vec{z} .

Les fortes densités d'états au niveau de Fermi pour $x = 3$ et 5 , suggèrent que les propriétés de magnétisme itinérant de ces composés peuvent être expliquées par l'échange intra-atomique $3d - 3d$.

5.5.2 Étude des composés PrCo_x pour $x = 2, 3$ et 5

5.5.2.1 Étude structurale

Comme pour les composés à base d'yttrium, nous avons effectué l'optimisation géométrique des composés à base du praséodyme et du cobalt pour les stœchiométries respectives : $1 : 2$, $1 : 3$ et $1 : 5$. Pour cela, nous avons utilisé comme valeurs de départ des paramètres de maille a et c , les coordonnées des positions atomiques et les groupes d'espace donnés par l'expérience. Les valeurs sont données dans le tableau 5.5. Les modules de compressibilité ont été calculés à partir des énergies totales obtenues en variant le volume de la maille de 20% suivant une dilatation isotrope des composés intermétalliques. La figure 5.8 représente la variation de l'énergie totale par formule unitaire du composé PrCo_3 en fonction de la dilatation isotrope du volume de la maille. Il apparaît nettement que les valeurs optimisées des paramètres structuraux sont en accord avec l'expérience. Par contre, une surestimation des moments magnétiques est observée.

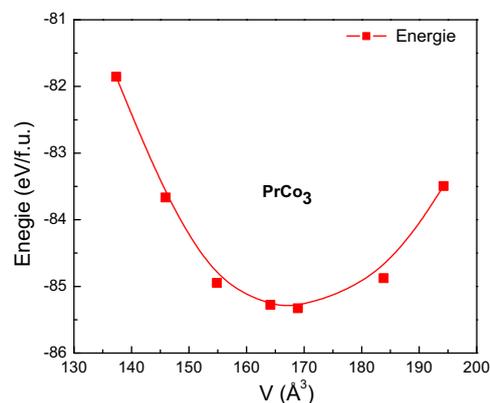


Figure 5.8. Variation de l'énergie totale par formule unitaire du PrCo_3 en fonction de la dilatation du volume de la maille.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, le composé RM_3 peut cristalliser sous deux formes, en structure rhomboédrique de type PuNi_3 et hexagonale de type

Tableau 5.5. Paramètres structuraux et valeurs des moments magnétiques calculés et expérimentaux des composés $PrCo_x$ ($x = 2, 3$ et 5).

Composés		Exp	Calc
PrCo ₂	a (Å)	7,126	7,188
	V (Å ³)	42,67	48,87
	Pr (8a)	(0,0,0)	(0,0,0)
	Co (16d)	(5/8, 5/8, 5/8)	(5/8, 5/8, 5/8)
	m (μ_B)	0,0	0,0
	ΔH_f (kJ/mol.f.u)	-	-5,04
	$B_0(cal)$ (GPa)	-	146,77
PrCo ₃	a (Å)	5,069	5,069
	V (Å ³)	515,97	552,07
	Pr (3a)	(0,0,0)	(0,0,0)
	c (Å)	24,790	24,32
	Pr (6c)	(0, 0, 0,1414)	(0, 0, 0,1367)
	Co (3b)	(0, 0, 1/2)	(0, 0, 1/2)
	Co (6c)	(0, 0, 0,3336)	(0, 0, 0,3335)
	Co (186h)	(0,5002, 0,4998, 0,0829)	(0,5831, 0,4169, 0,0825)
	m (μ_B)	3,80	1,52
ΔH_f (kJ/mol.f.u)	-	-1,92	
$B_0(cal)$ (GPa)	-	184,50	
PrCo ₅	a (Å)	5,013	4,874
	c (Å)	3,98	4,021
	V (Å ³)	86,61	82,72
	Pr (1a)	(0,0,0)	(0,0,0)
	Co (2c)	(1/3, 2/3, 0)	(1/3, 2/3, 0)
	Co (2g)	(1/2, 0, 1/2)	(1/2, 0, 1/2)
	m (μ_B)	9,95	7,82
	ΔH_f (kJ/mol.f.u)	-	-5,32
$B_0(cal)$ (GPa)	-	-	

CeNi₃ avec des empilements d'unité élémentaire type RM_5 et RM_2 .

Au cours de cette étude, nous avons comparé les énergies d'équilibre du composé PrCo₃ dans la structure rhomboédrique de type PuNi₃ et dans la structure hexagonale de type CeNi₃. Les résultats des calculs montrent que la structure PuNi₃ est plus stable que celle de type CeNi₃ avec une différence d'énergie de $\Delta E = 0,52 \text{ kJ/f.u.}$ La difficulté de distinguer ces deux phases expérimentalement est dû à la faible différence en énergie à l'état d'équilibre.

Les paramètres de maille de cette phase sont en bon accord avec ceux obtenus par affinement des données de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons (chapitre 3), où nous avons démontré que la phase est rhomboédrique de type PuNi₃ dans toute la gamme de température entre 1,8 et 1000°C.

5.5.2.2 Étude des structures électroniques

Les densités d'états totales et le nombre d'électrons par formule unitaire calculées et projetées dans les deux directions de spin des composés PrCo_x ($x = 2, 3, 5$) sont présentées sur la figure 5.9. La courbe de DOS partielle 3d du cobalt est reportée pour chaque composé sur la même figure pour une meilleure visualisation de leur contribution dans ces composés.

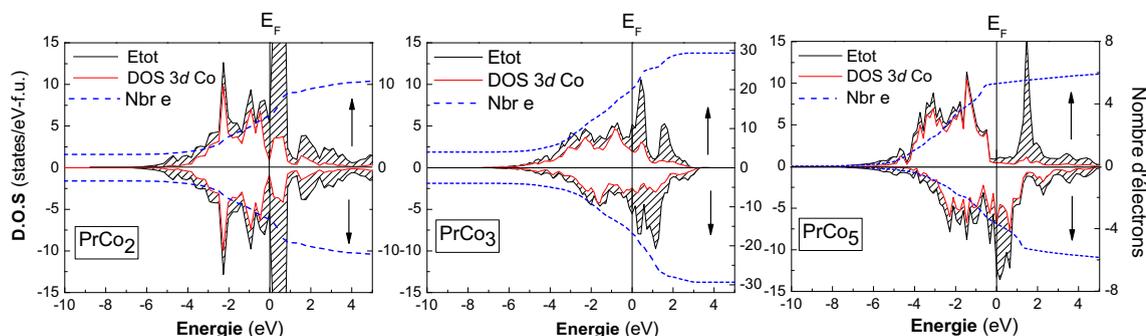


Figure 5.9. Densités d'états totales (trait continu noir), densité d'états partielle de l'orbitale d du cobalt (trait continu rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques PrCo_x ($x = 2, 3, 5$).

Contrairement aux DOS de YCo_x ($x = 2, 3, 5$), on observe sur les DOS totales des trois composés que des bandes de largeur 1 eV correspondent aux orbitales $4f$ du praséodyme, centré au-delà du niveau de Fermi. Alors que les orbitales $3d$ du cobalt sont quasiment remplies en interaction avec les états $5d$ du praséodyme, elles participent dans la même gamme d'énergie des états s et p de Co et de Pr. Un plus faible transfert de charge dans ces composés comparé à ceux avec l'yttrium a été observé (voir le tableau 5.6). De même que pour les YCo_x , avec le calcul en polarisation de spin lorsque x augmente, on constate un décalage des bandes d'électrons de spin majoritaire à plus basse énergie et les bandes de spin minoritaire à plus haute énergie comme attendu dans le cadre de la théorie de Stoner du ferromagnétisme de bande. PrCo_2 se montre comme état plus stable en énergie lorsqu'il est paramagnétique, tandis que le comportement ferromagnétique est confirmé pour les composés PrCo_3 et PrCo_5 , avec une augmentation du moment magnétique angulaire de 1,52 à 7,82 $\mu_B/f.u.$ pour $x = 3$ et $x = 5$ respectivement. Les valeurs du moment magnétique obtenues pour ces composés sont inférieures à celles obtenues par l'expérience bien que la même tendance a été observée, c'est à dire que le composé PrCo_5 possède un moment supérieur à celui de PrCo_3 .

Afin de mieux comprendre la stabilité du composé PrCo_3 , les décompositions en orbitales partielles portées sur chaque site et dans les deux directions de spin sont représentées sur la figure 5.10. Alors que les DOS du Co sur les trois sites indiquent un décalage de bandes dans les deux directions de spin, les atomes de Pr présentent deux états différents. Sur le site $6c$ (correspondant au site $8a$ de MgCu_2), le Pr possède une structure de bandes avec un décalage parallèle aux états du Co.

Par contre la structure de Pr du site $3a$ (provenant du site $1a$ de CaCu_5) montre

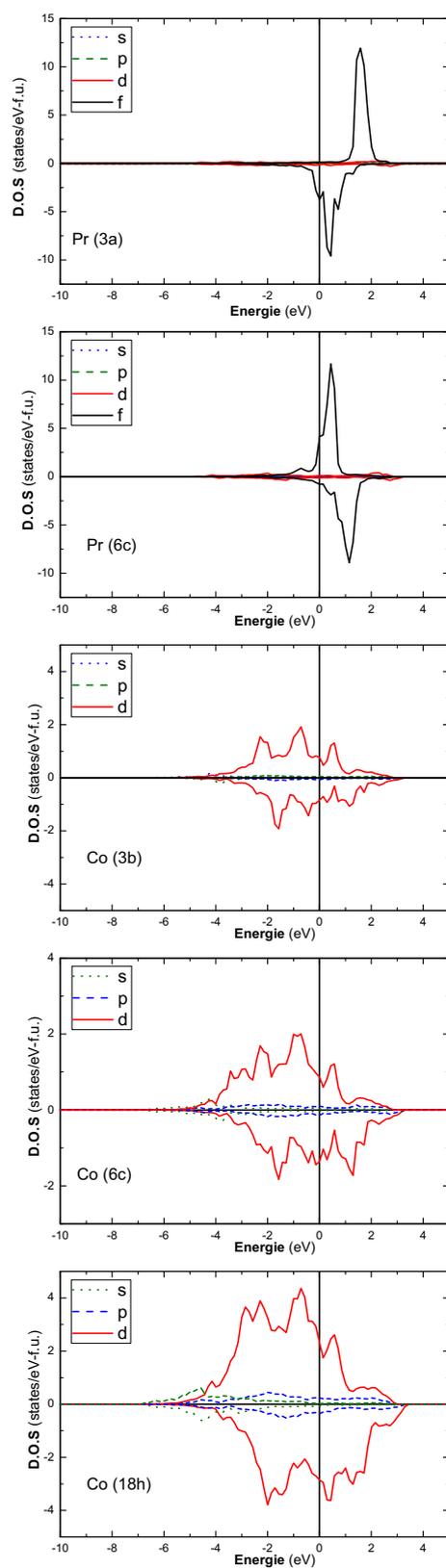


Figure 5.10. Densités d'états partielles de PrCo_3 portées sur chaque site et dans les deux directions de spin.

un décalage anti-parallèle, identique à celui dans PrCo_5 . La structure électronique de PrCo_3 est donc une superposition de celle de PrCo_2 et de PrCo_5 .

Tableau 5.6. Transfert de charge de Pr vers Co et rayon des sites des atomes des composés PrCo_x , où $x = 2, 3$ et 5 , calculé avec la théorie de Bader.

Composés	site	Charge transférée (e^-)	Rayons du site
PrCo_2	Pr1 (8a)	+0,90	1,60
	Co (16d)	-0,45	1,45
PrCo_3	Pr1 (3a)	+1,20	1,61
	Pr2 (6c)	+0,94	1,62
	Co1 (3b)	-0,44	1,45
	Co2 (6c)	-0,21	1,41
	Co3 (18h)	-0,36	1,44
PrCo_5	Pr1 (1a)	+1,22	1,64
	Co1 (2c)	-0,22	1,43
	Co3 (3g)	-0,25	1,47

L'analyse de la DOS de PrCo_5 montre un décalage en énergie anti-parallèle des orbitales $4f$ avec les orbitales $3d$ du Co. Ce type de comportement a déjà été observé sur des calculs DFT de composé CeCo_5 [143]. Des calculs « tout électron » seront à prévoir pour vérifier précisément la nature des couplages dans le composé PrCo_5 .

L'anisotropie magnétique a été confirmée pour le composé PrCo_3 , puisque le calcul non-colinéaire de spin le long de l'axe c a été trouvé $\sim 1,03 \text{ eV}/f.u.$ plus stable que le calcul le long de la direction de l'axe a . Alors que la contribution magnétique dans le plan (a,b) a été trouvée quasi-nulle, l'ensemble des moments est porté le long de l'axe c .

5.6 Étude de la substitution du cobalt par le fer dans les composés PrCo_3

5.6.1 Nomenclature

La substitution du cobalt par le fer a été étudiée sur les composés intermétalliques PrCo_3 dans la structure rhomboédrique de type PuNi_3 en variant le taux du fer, x , de 0 à 3. Cette étude nous permettra d'une part, d'estimer la limite de solubilité relative du fer dans les composés PrCo_3 et de localiser le site préférentiel du fer. D'autre part, cette étude nous permettra de suivre l'évolution des propriétés structurales et l'évolution du moment magnétique et de les comparer aux résultats

obtenus expérimentalement.

Les atomes de fer ont été positionnés de telle sorte que l'atome de Fe partage différents sites de Co de la maille PuNi_3 : $3b$, $6c$ et $18h$. Pour cela, nous avons effectué nos calculs en considérant deux types de distributions pour le fer ; occupation totale des sites cristallographiques lorsque les atomes de fer occupent tous les sites du cobalt d'une position cristallographique du Co de la maille rhomboédrique et une occupation partielle des sites lorsque les atomes de fer partagent partiellement les sites avec le cobalt. Cette dernière n'a été réalisée volontairement que pour les composés pour $x \leq 1$.

Afin de faciliter la compréhension de la discussion de ce paragraphe, nous avons choisi une nomenclature arbitraire pour référencer les différents composés calculés. Elle est de type $sub-n$ où n désigne le numéro du composé, pour $0 \leq n \leq 7$, pour les composés dont l'occupation du fer sur les sites cristallographiques est totale, et pour $8 \leq n \leq 12$ pour les composés où le fer occupe partiellement les sites. Les composés calculés $sub-n$, les sites occupés par le fer, le nombre d'atomes par formule unitaire ainsi que le taux de fer dans la maille rhomboédrique de type PuNi_3 sont donnés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7. Les composés calculés $sub-n$ où n désigne le numéro du composé, pour $0 \leq n \leq 7$, pour les occupations totales des sites et pour $8 \leq n \leq 12$ pour les occupations partielles. Le site occupé par le fer et le nombre d'atomes de chaque élément par formule unitaire dans une maille rhomboédrique dans le composé $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ et le taux de fer, x .

	n	site occupé par Fe	Pr	Co	Fe	x
	0	/	3	9	0	0
Occupation	1	$3b$	3	8	1	0,33
totale	2	$6c$	3	7	2	0,66
des sites	3	$18h$	3	3	6	2
	4	$3b + 6c$	3	6	3	1
	5	$3b + 18h$	3	2	7	2,33
	6	$18h + 6c$	3	1	8	2,66
	7	$3b + 6c + 18h$	3	0	9	3
Occupation	8	$1/2 6c$	3	8	1	0,33
partielle	9	$1/6 18h$	3	8	1	0,33
des sites	10	$1/3 18h$	3	7	2	0,66
	11	$1/2 18h$	3	6	3	1
	12	$1/3 18h + 1/2 6c$	3	7	2	0,66

Les valeurs initiales des paramètres de maille a et c , les coordonnées des positions

atomiques et les groupes d'espaces sont celles du composé PrCo_3 de la maille rhomboédrique (voir le paragraphe 5.5.2). Nous avons effectué les calculs des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ en considérant pour chaque composé trois cas de configuration :

- Sans polarisation de spin
- Avec polarisation de spin et moments colinéaires
- Avec polarisation de spin et moments non colinéaires en considérant le couplage spin-orbite des électrons

5.6.2 Étude de la stabilité énergétique

Dans le chapitre 4, nous avons déterminé expérimentalement la limite de solubilité de fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, dans le but de confirmer ce résultat, les présents calculs ont été réalisés. Pour cela, nous avons évalué l'enthalpie de formation des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour les deux types de substitutions (totale et partielle). L'enthalpie de formation de chaque composé a été obtenue par le calcul de la différence de l'énergie totale calculée avec l'énergie des éléments dans leur état fondamental en tenant compte de la stœchiométrie. Pour une composition x identique, l'enthalpie la plus négative indique la formation du composé stable.

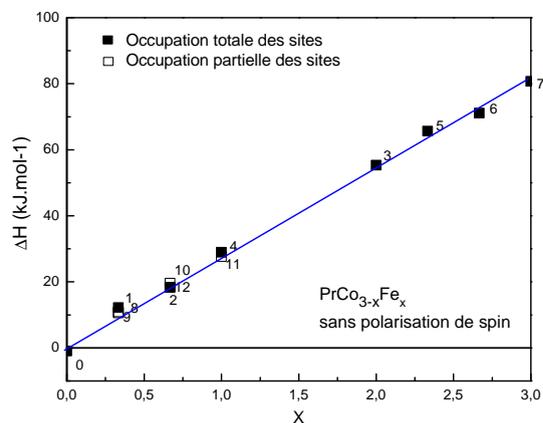
Pour le composé $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, nous avons :

$$\Delta H_{\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x}^{\text{for},0K} = E_{\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x} - E_{\text{Pr}}^{\text{dhcp}} - (3-x)E_{\text{Co}}^{\text{hcp}} - xE_{\text{Fe}}^{\text{bcc}}$$

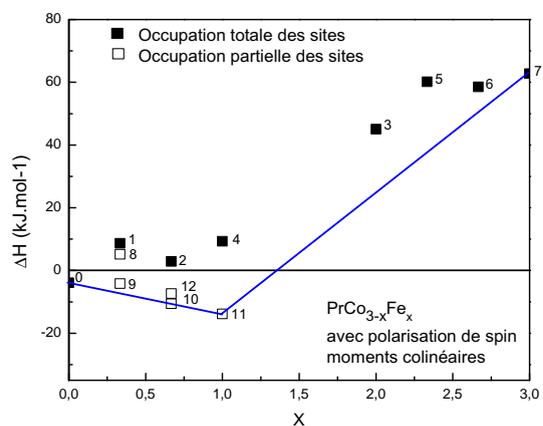
La figure 5.11 présente les résultats obtenus pour les trois cas étudiés : sans polarisation de spin (a), avec polarisation de spin et moments colinéaires (b) et avec polarisation de spin et moments non colinéaires (c). On peut constater d'après la figure que pour les trois cas calculés, les enthalpies ont un comportement qui suit une loi linéaire lors de la substitution. Le résultat des calculs lorsqu'on ne tient pas compte de la polarisation de spin de tous les composés étudiés montre que ces composés sont instables avec des enthalpies positives. Pour les calculs en polarisation de spin et pour les composés avec un taux de fer $x \leq 1$, on constate que ces composés ont des enthalpies négatives (composés stables). Par contre, pour les concentrations supérieures à 1, les enthalpies sont positives (composés instables). Ce résultat corrobore la limite de solubilité du fer dans les composés PrCo_3 obtenus expérimentalement, où nous avons démontré que pour $x > 1$, le composé se décompose en $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_2$ et en $\text{Pr}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ (voir chapitre 4). Une étude complémentaire sur le calcul des phases $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_2$ et $\text{Pr}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ serait nécessaire pour comprendre la décomposition des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $x > 1$.

Les énergies totales et les enthalpies de formation des composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$, obtenus lors des calculs des trois cas étudiés, sont données dans le tableau 5.8. Par ailleurs, la comparaison entre les deux figures 5.11 (b) et (c) pour les composés avec $x \leq 1$, on distingue clairement que pour une même concentration du fer, les composés sont plus stables lorsque les moments sont non colinéaires. Ce résultat met en évidence l'anisotropie de ces composés.

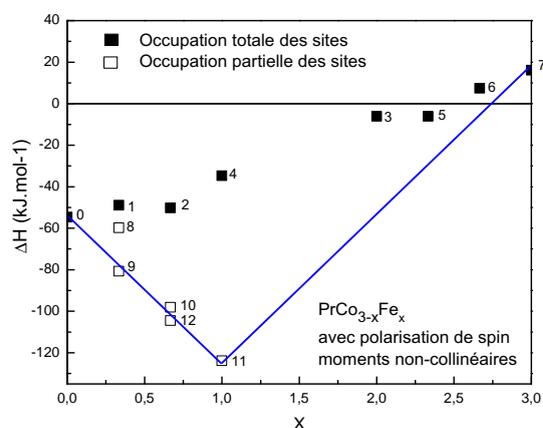
5.6 Étude de la substitution du cobalt par le fer dans les composés PrCo_3



(a)



(b)



(c)

Figure 5.11. Enthalpie de formation des composés intermétalliques $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour les substitutions totales et partielles des sites. Sans polarisation de spin (a), avec polarisation de spin et moments colinéaires (b) et avec polarisation de spin et moments non colinéaires (c).

Tableau 5.8. Les énergies totales et les enthalpies de formation des composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$. Trois cas sont présentés : non-magnétique, magnétique en colinéaire et en non colinéaire.

n	x	Sans polarisation de spin		polarisation de spin moments colinéaires		polarisation de spin moments non colinéaire	
		E_{tot} (eV/f.u.)	ΔH (kJ/mol)	E_{tot} (eV/f.u.)	ΔH (kJ/mol)	E_{tot} (eV/f.u.)	ΔH (kJ/mol)
0	0	-28,35	-0,99	-28,34	-3,92	-28,91	-54,69
1	0,33	-28,61	12,37	-28,65	8,68	-29,58	-80,99
2	0,66	-28,95	18,37	-29,11	2,89	-29,66	-50,28
3	2	-30,17	55,21	-30,28	45,02	-30,80	-6,19
4	1	-29,24	29,06	-29,68	9,32	-29,90	-34,63
5	2,33	-30,47	65,49	-30,52	60,14	-31,20	-6,05
6	2,66	-40,81	71,02	-30,93	58,53	-31,47	7,45
7	3	-41,11	80,83	-31,29	62,71	-31,78	15,99
8	0,33	-28,63	10,50	-28,69	5,14	-29,36	-59,92
9	0,33	-28,64	10,92	-29,12	-4,18	-29,58	-80,76
10	0,66	-28,94	19,55	-29,25	-10,61	-30,16	-98,06
11	1	-29,26	27,61	-29,86	-13,82	-30,78	-123,89
12	0,66	-28,95	18,36	-29,22	-7,39	-30,22	-104,47

De plus, les composés substitués les plus stables sont ceux obtenus lorsque le fer occupe partiellement les sites $18h$ ($sub - 9$, $sub - 10$, $sub - 11$, $sub - 12$), bien que le composé $sub - 12$ présente une occupation mixte du Fe des sites $6c$ et $18h$. Afin de justifier le site préférentiel du fer, nous avons calculé les rayons de sphère occupée par atome et par site des composés YCo_3 et PrCo_3 avec la théorie de Bader [130], les valeurs obtenues sont données dans la tableau 5.9. D'après ce tableau, les rayons des sites $3b$, $6c$ et $18h$ des composés YCo_3 et PrCo_3 peuvent être classés ainsi : $3b > 18h > 6c$. Ce classement est en bon accord avec ceux obtenus pour les composés TmCo_3 [15]. Les atomes de fer légèrement plus gros que ceux de cobalt vont occuper préférentiellement les sites $3b$ et $18h$ disposant d'un volume supérieur à celui du site $6c$. Mais une préférence pour le site $18h$ est mise en évidence lors de nos calculs en polarisation de spin, ce qui confirme le résultat de la diffraction des neutrons présenté dans le chapitre 4.

Tableau 5.9. Rayons des sites des atomes en Å des composés $R\text{Co}_3$ ($R = \text{Y}, \text{Pr}$) calculés avec la théorie de Bader.

Site	YCo_3	PrCo_3
$R1(3a)$	1,52	1,61
$R2(6c)$	1,53	1,62
$\text{Co}1(3b)$	1,54	1,45
$\text{Co}2(6c)$	1,49	1,41
$\text{Co}3(18h)$	1,53	1,44

5.6.3 Étude structurale

Après la relaxation des paramètres de maille et des positions atomiques de chaque composé lors des calculs sans tenir compte de polarisation de spin, nous avons pu suivre l'évolution des paramètres structuraux en fonction du taux du fer. Ces résultats ont été comparés aux résultats obtenus des affinements Rietveld des données de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons, mesurées à température ambiante.

La figure 5.12 présente l'évolution des paramètres de maille a et c , le volume (V) et le rapport c/a associés aux $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, calculé pour les substitutions totales et partielles. Les volumes obtenus de l'expérience sont reportés pour comparaison. Nous constatons que pour $x \leq 1$, les paramètres de la maille (a et c) et le volume de la maille à l'équilibre augmentent d'une manière continue lors de la substitution, cela est dû au fait que le rayon atomique du fer est légèrement plus important que celui de cobalt. L'augmentation du volume de la maille a une tendance similaire à celle des résultats expérimentaux, bien que les volumes calculés soient de 10 à 12% plus petits que les valeurs expérimentales. Ceci peut être expliqué par la relaxation réalisée sans tenir compte du magnétisme.

Pour les concentrations de fer avec $x > 1$, lorsqu'on suppose que les atomes de fer occupent tous les sites $18h$, ce qui correspond au $sub - 3$ ($x = 2$), le volume de la maille atteint son maximum ($V = 496,83 \text{ \AA}^3$) puis pour $x > 2$, le volume de la maille diminue. Avec l'expérience nous n'avons pas observé ce maximum car, le composé $\text{Pr}(\text{Co},\text{Fe})_3$ se décompose en $\text{Pr}(\text{Co},\text{Fe})_2$ et en $\text{Pr}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$ (voir la figure 4.6 du chapitre 4). Ce résultat suit le même comportement obtenu avec les composés $\text{Y}(\text{Co},\text{Fe})_3$ [125].

L'expansion de la maille lors de la substitution pour $x \leq 1$ est plus prononcée dans le plan de base (a,b) car le rapport des paramètres de maille c/a diminue légèrement comme on peut le voir sur la figure 5.12. En effet, le paramètre de maille a augmente significativement par rapport au paramètre c , tel que pour $x \leq 1$, $\Delta a/a = 1,77$, alors que $\Delta c/c = 1,08$, et que le volume V de la maille est plus influencé par la variation du paramètre a ($V = \sqrt{3}/2a^2c$). Cette tendance est similaire à celle

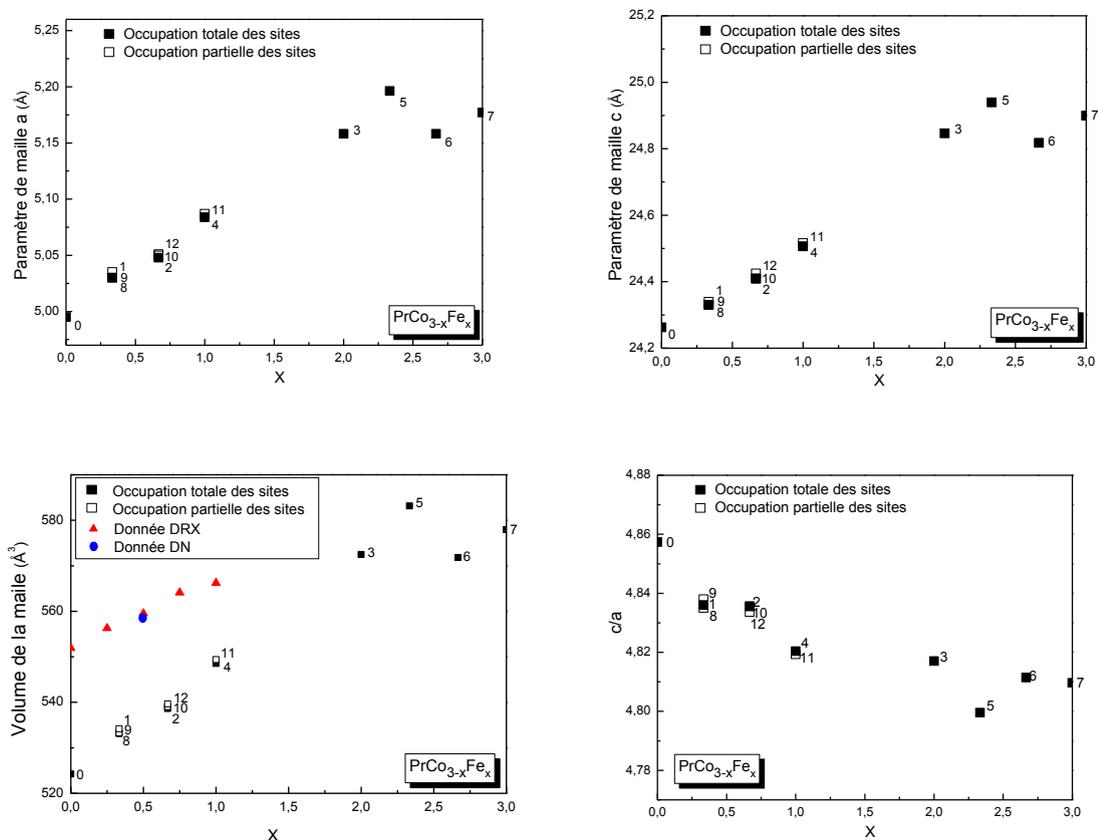


Figure 5.12. Évolution des paramètres a , c , V et le rapport c/a associés aux composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$. Les volumes obtenus de l'expérience sont reportés pour comparaison.

obtenu par l'analyse Rietveld des données de diffraction des rayons X des composés monophasés.

5.6.4 Étude des structures électroniques

5.6.4.1 Calculs sans polarisation de spin

Dans un premier temps, nous allons analyser les structures électroniques du calcul des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ sans tenir compte du magnétisme. L'intérêt d'effectuer des calculs non-magnétiques est de discuter et analyser les densités d'états des composés substitués au niveau de Fermi qui peuvent donner une idée sur la tendance à l'ordre.

Les courbes des DOS des composés pour les substitutions totales et partielles sans la polarisation de spin sont présentées sur les figures 5.13. La DOS du fer est reportée pour chaque composé sur la même figure pour une meilleure visualisation de la contribution de ces états dans les différents composés.

5.6 Étude de la substitution du cobalt par le fer dans les composés $PrCo_3$

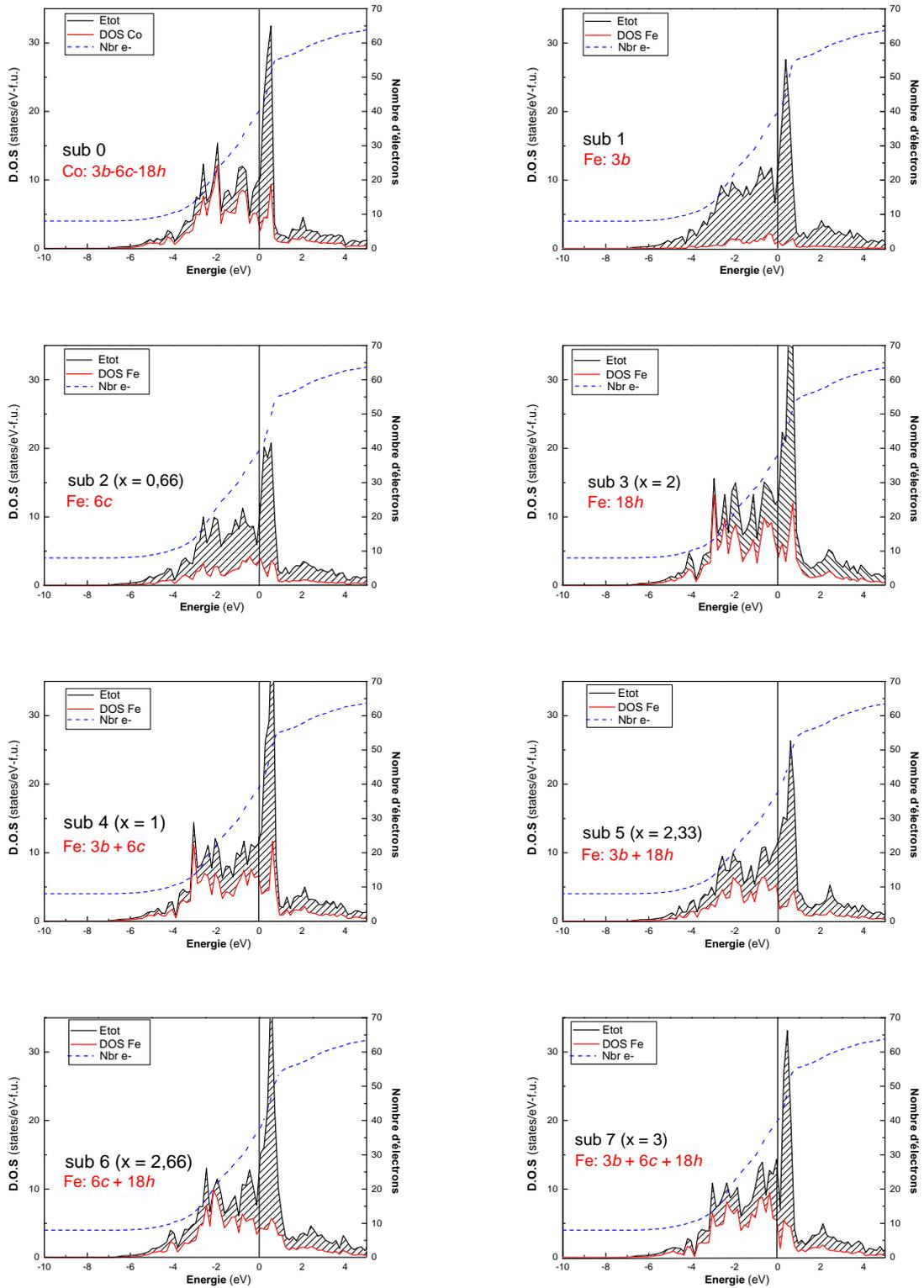


Figure 5.13. Densité d'états totale (trait continu en noir), densité d'états du fer (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques substitués $PrCo_{3-x}Fe_x$, calculés sans polarisation de spin

On notera que le nombre d'électron total est décalé par rapport à 0, dû au fait que les électrons des états s et p sont situés à très basses énergies, comme on peut le constater sur la figure 5.14 où la DOS totale (ligne continue) et le nombre d'électrons (pointillés) de PrCo_3 sur toute la gamme d'énergie de -40 eV à 10 eV sont présentés. Les états s et p se trouvent autour de -35 eV et -18 eV respectivement, alors que la bande de conduction largement dominée par les états $3d$ des métaux de transition se situe entre -6 et 0 eV. Par la suite, les DOS seront présentées avec un axe en énergie de 10 à 5 eV, permettant d'analyser les structures électroniques principales des composés étudiés.

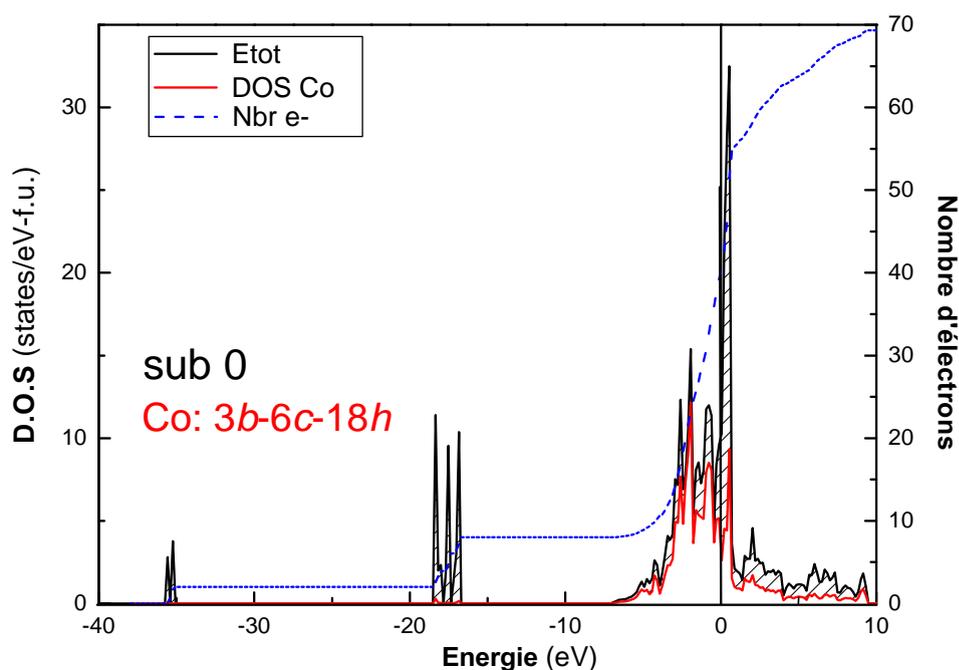


Figure 5.14. Densités d'états totales (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de PrCo_3 sans tenir compte la polarisation de spin sur toute la gamme d'énergie.

On observe sur les DOS totales des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ de la figure 5.13, que les bandes entre 0 et 1 eV correspondent aux orbitales $4f$ du praséodyme, centré au-delà du niveau de Fermi en raison de leur non occupation. Alors que les orbitales du fer et du cobalt sont quasiment remplies en interaction avec les états $5d$ du praséodyme, elles participent dans la même gamme d'énergie des états s et p de M ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) et de Pr .

Les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi, $n(E_F)$, pour tous les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ restent élevées comme le montre la figure 5.15 où les DOS au niveau de Fermi en fonction de la teneur de Fe sont présentés. Cet effet crée une situation non stable pour tous les composés. D'après le critère de Stoner, ce type de situation engendre l'apparition d'un état ferromagnétique.

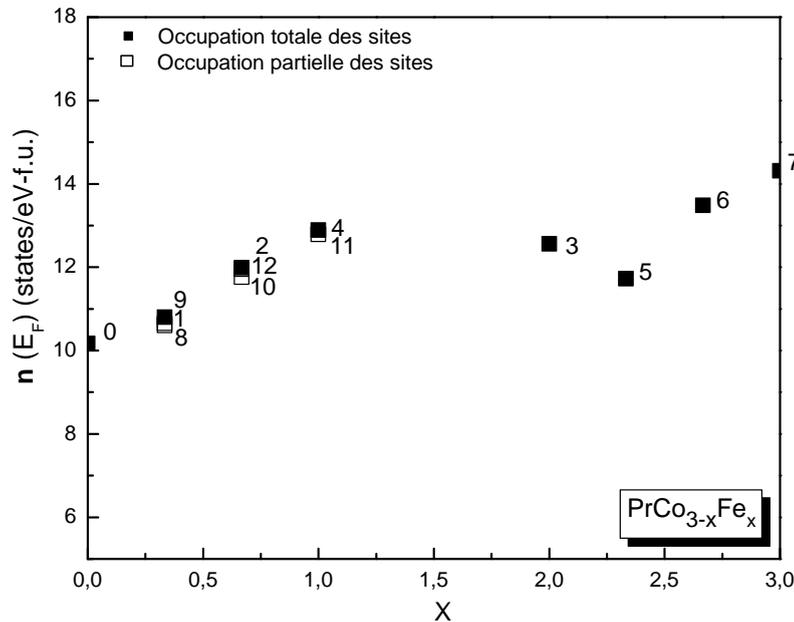


Figure 5.15. Densité d'états au niveau de Fermi en fonction du taux de fer dans les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, calculés sans polarisation de spin.

Des calculs de transfert de charge, ont montré que pour tous les composés calculés il y a eu un transfert de charge de Pr vers M ($M = \text{Fe}, \text{Co}$), c'est à dire que les électrons externes de Pr ont été transférés vers les états du M situés à plus basse énergie. C'est la raison pour laquelle les bandes d du M sont quasiment remplies.

Le fer ayant un électron de moins que le cobalt, la substitution du Co par Fe provoque un léger dépeuplement de la bande de conduction qui augmente en fonction du taux de la substitution x . En revanche, la largeur de la bande de conduction reste quasi-constante. Il y a donc une tendance à forte polarisation de spin lorsque x augmente.

5.6.4.2 Calculs avec polarisation de spin

Après l'étude sans polarisation de spin, nous avons effectué l'étude de la substitution de Co par Fe en polarisation de spin sans relaxation de la structure. Nous avons réalisé deux types de calculs, dans un premier temps, nous avons considéré que les moments magnétiques sont colinéaires et dans un second temps, que les moments magnétiques sont non colinéaires en ajoutant la contribution du couplage spin-orbite des électrons.

a) Structures électroniques

Les densités d'états totales et le nombre d'électrons par formule unitaire calculés et projetés dans les deux directions de spin des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $0 \leq x \leq$

3, pour les substitutions totales et partielles, sont présentés sur la figure 5.17 pour les composés avec $x \leq 1$ et sur la figure 5.16 pour les composés avec $1 < x \leq 3$. La DOS du fer pour chaque composé est reportée sur la même figure pour une meilleure visualisation de la contribution de ces états dans ces composés lors de la substitution.

Dans le paragraphe 5.6.2, nous avons décrit que les composés sont plus stables lorsque nous prenons en considération la polarisation de spin, pour les composés avec $x \leq 1$. Cette stabilité est expliquée par le décalage des bandes des électrons de spin majoritaire à plus basse énergie et des bandes de spin minoritaire à plus haute énergie qui réduit ainsi de moitié la densité d'états au niveau de Fermi, comme attendu dans le cadre de la théorie de Stoner du ferromagnétisme de bande (voir la figure 5.17). Pour les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ avec $1 < x \leq 3$, malgré le décalage des bandes d'électrons, on observe que les densités d'états au niveau de Fermi, restent élevées comme le montre la figure 5.16. Cet effet provoque une situation non stable pour tous les composés, où $x > 1$.

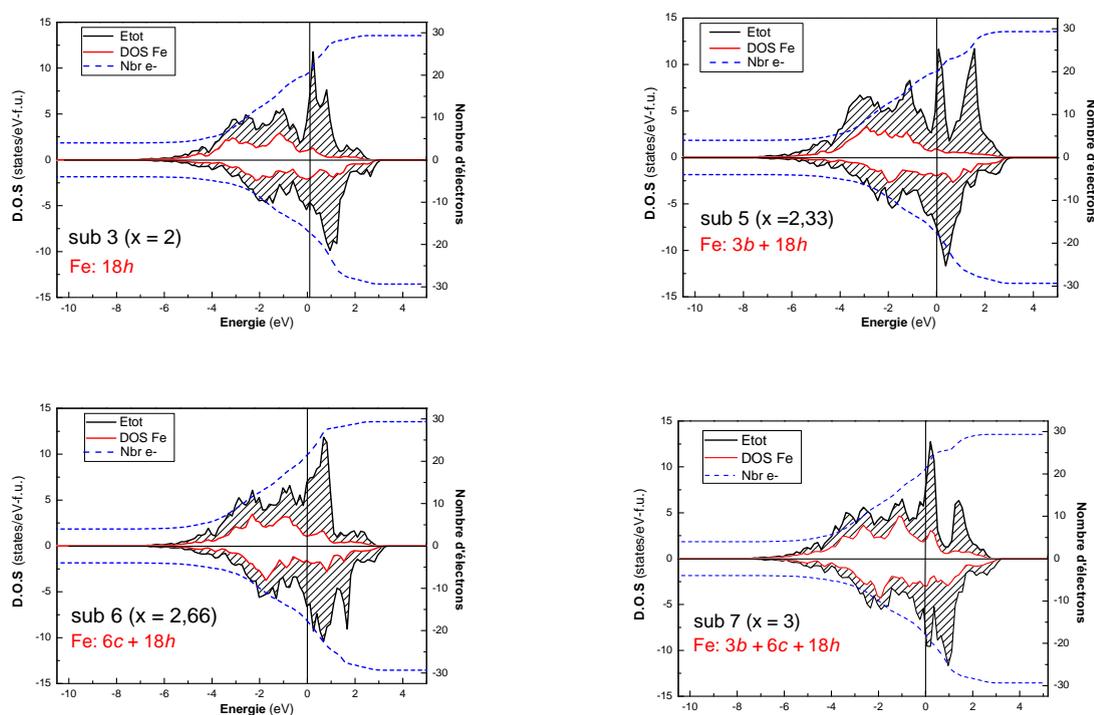


Figure 5.16. Densités d'états totales (trait continu en noir) projetées dans les deux directions de spin, densité d'états du fer (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $1 < x \leq 3$. Calculés en tenant compte de la polarisation de spin pour les substitutions totales et partielles.

Comme les DOS sans polarisation de spin, on observe sur les DOS totales que les bandes entre 0 et 1 eV correspondent aux orbitales $4f$ du praséodyme, centré au-delà du niveau de Fermi. Alors que les orbitales du fer et du cobalt sont quasiment remplies en interaction avec les états $5d$ du praséodyme.

5.6 Étude de la substitution du cobalt par le fer dans les composés PrCo_3

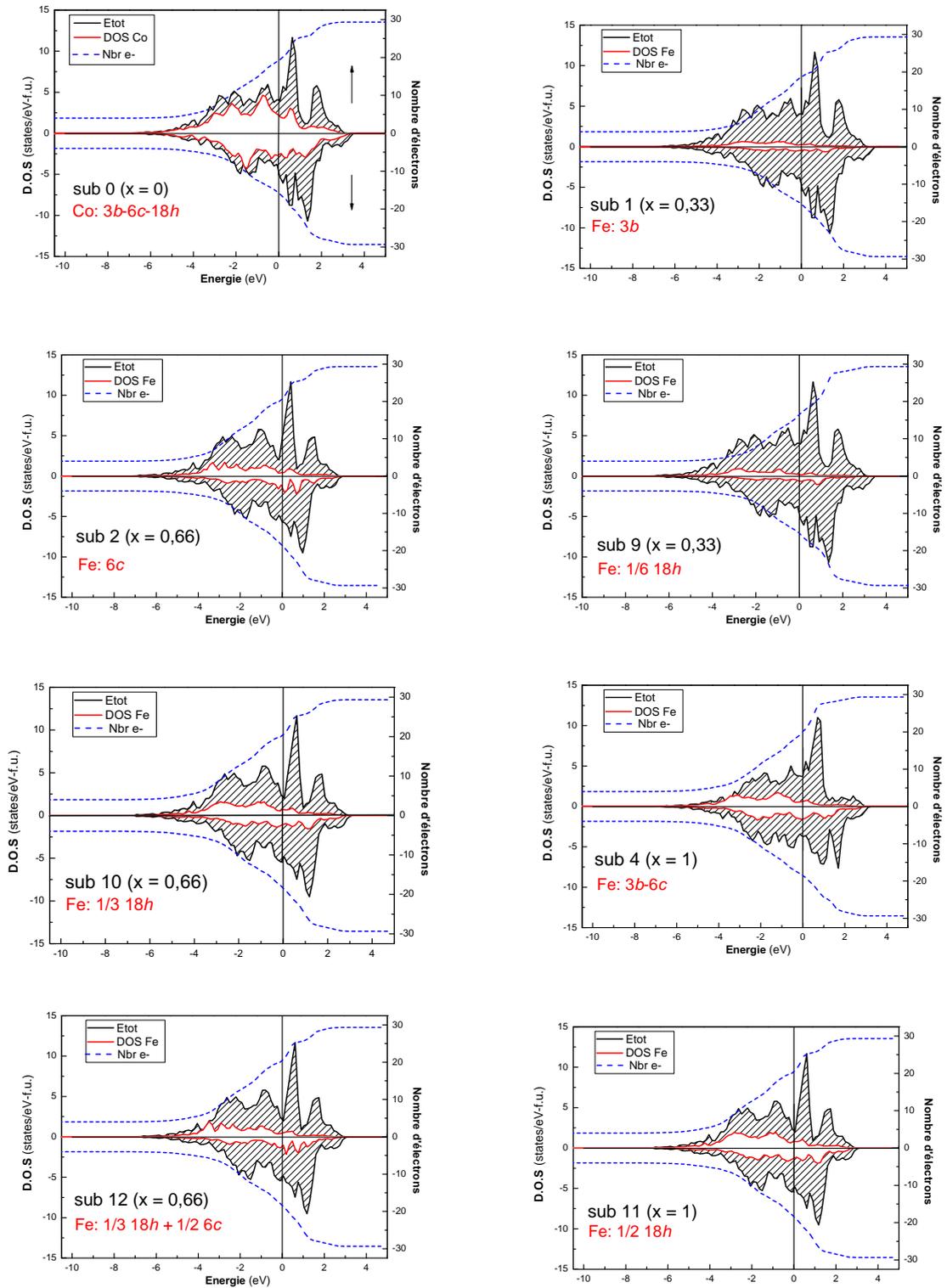


Figure 5.17. Densités d'états totales (trait continu en noir) projetées dans les deux directions de spin, densité d'états du fer (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $x \leq 1$. Calculés en tenant compte la polarisation de spin pour les substitutions totales et partielles.

b) Moments magnétiques

Les calculs en polarisation de spin nous ont permis de suivre l'évolution du moment magnétique en fonction du taux de fer pour les deux cas considérés.

Moments colinéaires

L'évolution du moment magnétique total en fonction du taux de fer pour le calcul polarisé dans les deux états de spin est présentée sur la figure 5.18. On constate l'augmentation continue du moment magnétique par formule unitaire en fonction de la teneur du fer pour $x \leq 1$, cette augmentation est similaire à celle obtenue lors de l'étude expérimentale.

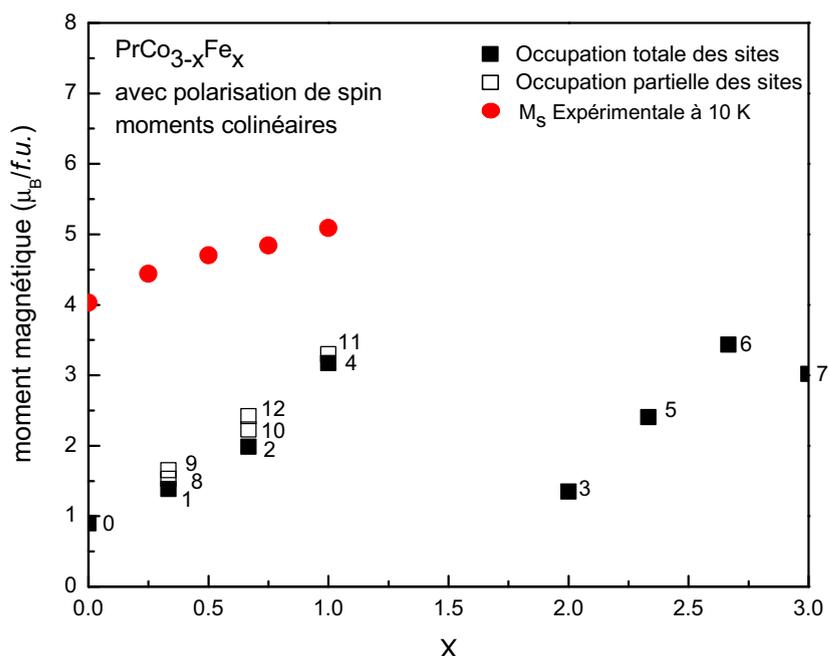


Figure 5.18. Moment magnétique calculé par formule unitaire en fonction du taux de fer dans les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$.

Moments non colinéaires

L'anisotropie magnétique a été confirmée pour tous les composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$, puisque le calcul en spin non-colinéaire a été trouvé environ $\sim 1 \text{ eV}/f.u.$, plus stable que les calculs polarisés dans les deux directions de spin pour les deux types de substitutions. Alors que la contribution magnétique dans le plan (x,y) a été trouvée quasi-nulle, l'ensemble des moments sont portés le long de l'axe z (figure 5.19). Les valeurs des moments calculés en spin non-colinéaire sont de même ordre de grandeur que ceux obtenus lors de calculs polarisés dans les deux états de spin.

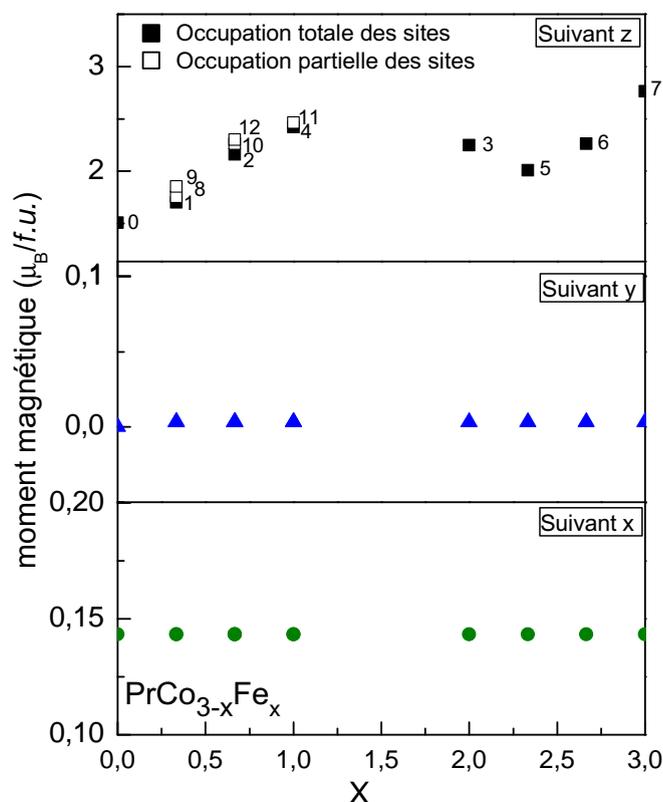


Figure 5.19. Moment magnétique non-colinéaire calculé par formule unitaire en fonction du taux de fer dans les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ projeté suivant les trois axes x , y et z .

Le renforcement du moment avec la substitution peut être expliqué par une réduction du nombre moyen d'électrons $3d$ lorsqu'on remplace les atomes de cobalt par le fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ qui induit progressivement un renforcement des interactions d'échange $3d-3d$ et par conséquent un renforcement du moment magnétique moyen. Ceci est en accord avec l'augmentation de l'aimantation à saturation obtenue expérimentalement pour les composés substitués.

5.6.5 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude théorique de calculs par la méthode *ab initio* de la mécanique quantique dans le cadre de la DFT dans l'approximation locale de la densité des intermétalliques à base de terre rares et métaux de transition. Nous avons étudié quelques éléments métalliques purs (Co, Fe, Y et Pr) ainsi que quelques composés intermétalliques qui se forment à partir de ces éléments tels que $R\text{Co}_x$ où $R = \text{Y}, \text{Pr}$ pour $x = 2, 3$ et 5 . De plus, nous avons présenté l'influence de la substitution du cobalt par le fer sur les composés PrCo_3 .

Nous avons étudié leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques. Nous avons complété notre étude par le calcul des enthalpies de formation et des

modules de rigidités de différents composés intermétalliques étudiés.

D'un point de vue électronique, ces composés sont caractérisés par leurs électrons itinérants $3d$ (Co, Fe) et par leurs électrons localisés $4f$ de la terre rare. Les calculs nous ont permis de vérifier le comportement magnétique de nos composés par l'analyse des densités des états dans la théorie de Stoner. Les propriétés magnétiques obtenues sont en accord avec les données expérimentales : RCo_2 converge vers un état paramagnétique, alors que RCo_3 et RCo_5 sont ferromagnétiques avec une contribution majoritaire des orbitales $3d$ du Co sur les états occupés. L'étude des composés à base de l'yttrium nous a permis d'avoir des informations sur le magnétisme du sous réseau de Co en l'absence de la terre rare magnétique. Nous avons réussi à obtenir des résultats en bon accord avec l'expérience pour les éléments purs et les intermétalliques à base de l'yttrium.

Concernant les composés $PrCo_x$ ($x = 2, 3, 5$), nous avons montré que la structure électronique de $PrCo_3$ est composée de la superposition de la structure électronique de $PrCo_2$ et $PrCo_5$, avec deux structures électroniques différentes sur les sites du praséodyme.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de l'effet de la substitution du cobalt par le fer sur les propriétés structurales et sur le moment magnétique des composés $PrCo_{3-x}Fe_x$. Pour cela, nous avons considéré trois cas de configuration, sans polarisation de spin (*i*), avec polarisation de spin et moments colinéaires (*ii*) et avec polarisation de spin et moments non colinéaires (*iii*). Deux types de substitutions ont été considérés lors de cette étude, une occupation totale des atomes de fer dans la maille $PrCo_3$ et une occupation partielle lorsque le fer partage partiellement les sites cristallographiques avec le cobalt.

Les premières études ont porté sur l'étude de la stabilité théorique des composés substitués par les calculs des enthalpies de formation de chaque composé. Nous avons obtenu des résultats en très bon accord avec l'étude expérimentale, d'une part, une limite de solubilité du fer dans les composés $PrCo_{3-x}Fe_x$ pour $x \leq 1$, et d'autre part, vérifier la préférence de l'atome du fer au site $18h$ de la maille rhomboédrique. Puis, nous avons suivi l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la teneur en fer, nous avons obtenu l'augmentation des paramètres de maille d'une manière anisotrope puisque le rapport c/a diminue lors de la substitution, confirmant nos résultats expérimentaux.

L'analyse des courbes des DOS des composés substitués sans polarisation de spin ont montré des densités d'états au niveau de Fermi élevées, ce qui provoque des situations non stables, et qui prédit l'apparition du magnétisme des composés substitués d'après la théorie de Stoner. L'état ferromagnétique a été confirmé lors des calculs en tenant compte de la polarisation de spin.

L'anisotropie magnétique a été confirmée pour tous les composés $Pr(Co,Fe)_3$, puisque les calculs en spin non-colinéaire ont été trouvé plus stable que les calculs

en polarisation de spin pour les deux types de substitutions (totales et partielles). Les calculs des moments magnétiques des composés substitués ont montré une évolution et un renforcement du moment magnétique, similaires à ceux obtenus expérimentalement.

Chapitre 6

Calculs par une approche macroscopique

Chapitre 6

Calculs par une approche macroscopique

Dans ce chapitre, nous modéliserons la relation entre la structure et les propriétés magnétiques extrinsèques des matériaux composites présentant une structure hétérogène à l'échelle nanométrique. Ces matériaux ont une composition chimique uniforme et des grains de tailles différentes. Cette étude nous permettra la caractérisation et la compréhension des processus d'aimantation dans les nanomatériaux d'une façon très qualitative d'une part et d'autre part de comprendre l'épaulement à champ nul obtenu lors de la mesure du cycle d'hystérésis du composé PrCo_3 (à 10 K), étudié précédemment dans le chapitre 3.

Pour cela, nous considérons un système composé de cristallites immergées dans une matrice amorphe, selon l'hypothèse que la poudre issue du broyage présente une structure quasi-amorphe, magnétiquement douce et que le traitement thermique conduit à la formation des cristallites. Celles-ci correspondent à la phase cristallisée du matériau étudié qui est magnétiquement dur.

L'analyse des processus d'aimantation dans ces systèmes ne procède pas d'une approche immédiate, car la coercitivité de la phase dure n'est pas le seul ingrédient en jeu dans le renversement de l'aimantation. L'analyse doit veiller à prendre en compte plusieurs traits spécifiques : le renversement de l'aimantation de la phase douce, le rôle du couplage inter-granulaire par interaction d'échange et la faible dimension des grains.

En premier lieu, nous étudierons l'aimantation locale à l'interface entre phases magnétiquement dure et douce par un modèle unidimensionnel dans lequel l'interface est plane et infinie et l'aimantation ne dépend que de la distance selon la normale à l'interface (modèle stratifié). Le profil d'aimantation $m(z)$ sera comparé au résultat de la simulation de type éléments finis (E.F.) dans un modèle simple comprenant 1 ou 2 inclusions cubiques (phase dure) dans une matrice parallélépipédique (phase douce). Ce modèle 3D présente l'intérêt de pouvoir être discrétisé via les éléments finis, de façon très précise à cause de sa taille réduite. L'analyse précise du com-

portement du profil d'aimantation en fonction du champ appliqué dans le système stratifié est facilitée par le fait que sa solution analytique existe. Ensuite, nous montrons que le profil d'aimantation locale à l'interface peut être transféré au cas de systèmes composites 3D plus complexes.

Par la suite, nous avons étudié dans la deuxième partie de ce chapitre, la relation entre la structure et les propriétés magnétiques extrinsèques des matériaux composites dans un système étendu réaliste. La structure du système étudié comprend 256 inclusions, distribuées en 4 couches de 64 inclusions. Pour cela, nous avons considéré deux types d'inclusions : sphériques et cubiques.

La modélisation consiste essentiellement à calculer les courbes d'aimantation à température 0 K et la dynamique de relaxation dans le cadre du micromagnétisme *via* le code MAGPAR [144] écrit en langage C. Ce code est basé sur la méthode des éléments finis dans un milieu continu. La méthode des éléments finis (que nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit) est en effet adaptée à la discrétisation dans l'espace des équations du micromagnétisme. De plus d'un point de vue technique cette méthode est bien adaptée à la parallélisation des codes numériques.

6.1 Rappel

Les propriétés magnétiques extrinsèques (macroscopiques) d'un matériau magnétique dépendent des caractéristiques et de la structure du matériau qu'il soit homogène ou constitué de grains magnétiques immergés ou non dans une matrice hôte. C'est l'une des caractéristiques, et des difficultés du magnétisme. Nous avons étudié précédemment, dans le chapitre 5 quelques propriétés magnétiques intrinsèques par les calculs des densités d'états électroniques locales en fonction des sites où sont localisés les atomes magnétiques. Cependant, les propriétés macroscopiques du système ne peuvent être déterminées seulement à partir d'une description à cette échelle, ne serait-ce qu'en raison des effets du champ démagnétisant, provenant des interactions dipolaires magnétiques à longue portée.

On doit donc, après avoir caractérisé le système à l'échelle microscopique, considérer une description de type milieu continu dans laquelle toute référence aux sites atomiques est perdue au profit de la définition des propriétés locales sous forme de fonctions d'espace continues. Cette étape correspond à un changement d'échelle où toute référence aux sites atomiques discrets est écartée. Pour un système à symétrie uniaxiale, le système est alors défini par la donnée en chaque point \mathbf{r} de $A(\mathbf{r})$, $M_S(\mathbf{r})$, $\hat{n}(\mathbf{r})$, $K_1(\mathbf{r})$ où A , M_S , \hat{n} et K_1 sont respectivement la constante d'échange, le moment à saturation, la direction de facile aimantation et la constante d'anisotropie magnétocristalline.

La modélisation dans le cadre d'une approche de type milieu continu fait l'objet du micromagnétisme [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51] où, de façon générale, le

volume total du système est divisé en une partition de domaines Ω_i , les grains magnétiques, sur lesquels les quantités magnétiques ($A_i, M_S^i, K_1^i, \hat{n}_i$) sont constantes. Ce type de description pour un matériau nanostructuré est donc basé sur l'idée sous-jacente que les propriétés magnétiques extrinsèques (ou macroscopiques) sont déterminées d'une part par les propriétés magnétiques intrinsèques et d'autre part par les caractéristiques structurales à une échelle mésoscopique où les propriétés intrinsèques du matériau homogène sont déjà atteintes.

Dans le cas d'un système magnétique, trois types d'interactions coexistent, les interactions d'échange, E_{ex} , qui favorisent un ordre magnétique, les interactions avec le réseau cristallin qui engendrent une anisotropie magnétocristalline, E_K . Lorsque le système est soumis à un champ magnétique externe E_{ext} , les termes magnétostatiques, E_{ms} , sont à ajouter, ils comprennent l'énergie Zeeman d'interaction avec le champ extérieur, \mathbf{H}_a et le terme dû au champ démagnétisant \mathbf{H}_d :

$$E_{tot} = E_{ex} + E_K + E_{ms}$$

Il est important d'illustrer l'émergence de longueurs caractéristiques au sein d'un matériau magnétique en partant précisément de l'expression de l'énergie libre à l'échelle du micromagnétisme.

$$E = \frac{1}{2} \int K \left(1 - (\hat{n} \cdot \hat{m}(\vec{r}))^2 \right) d\vec{r} + \int A \sum_i (\vec{\nabla} m_i)^2 d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \mu_0 M_S (\hat{m} \cdot \vec{H}_d) d\vec{r} - \int \mu_0 M_S (\hat{m} \cdot \vec{H}_{ext}) d\vec{r} \quad (6.1.1)$$

La compétition entre les différents termes d'énergie magnétique conduit à définir :

- 1) la longueur d'échange $l_{ex} = \sqrt{2A/\mu_0 M_S^2}$
- 2) l'épaisseur de la paroi de Bloch $\delta_B = \pi \sqrt{A/K_1}$
- 3) le champ d'anisotropie $H_K = 2K_1/\mu_0 M_S$

Enfin, il est important de rappeler qu'à l'échelle macroscopique, l'échantillon intervient via sa géométrie par l'effet du champ démagnétisant. Ainsi, dans un système nanostructuré comprenant des cristallites de matériau dur immergées dans une matrice magnétique douce, on sera amené pour les couplages magnétiques à comparer la taille des cristallites à la taille critique des monodomains d'une part. D'autres part, à comparer la distance inter-grains (d) à la longueur d'échange, l_{ex} . En effet, la flexibilité au sein de la matrice douce permettra ou non de découpler les cristallites entre elles si $d > l_{ex}$ (respectivement $< l_{ex}$)

6.2 L'approche micromagnétisme et la méthode de calcul

Nous rappelons ici quelques notions importantes à la base de l'approche micromagnétique. Le point de départ est l'écriture de l'énergie du système 6.1.1 sous la

forme d'une fonctionnelle du moment normalisé $\hat{m}(\mathbf{r})$, où

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = J_s(\mathbf{r})\hat{m}(\mathbf{r}).$$

Avec $J_s = \mu_0 M_s$.

Les différents termes d'énergie doivent être écrits à l'échelle du milieu continu. Formellement, seuls les termes d'échange et d'anisotropie magnétocristalline doivent être transcrits de l'échelle microscopique à l'échelle mésoscopique du milieu continu. Une étape supplémentaire, comme indiqué précédemment, est de considérer que les caractéristiques physiques du système sont constantes par domaine Ω_k .

6.2.1 Énergie d'échange

En ce qui concerne les termes d'échange, supposant que l'on a affaire à un couplage uniformément ferro- ou antiferro-magnétique on part d'un hamiltonien de Heisenberg à l'échelle microscopique, et on développe les termes $\hat{m}_i \hat{m}_j = \hat{m}(\mathbf{r}_i) \hat{m}(\mathbf{r}_j)$ en terme de la variation avec l'espace de la fonction $\hat{m}(\mathbf{r})$ lorsqu'on passe de (\mathbf{r}_i) à (\mathbf{r}_j) , seuls les termes en $(\nabla \hat{m}_\alpha(\mathbf{r}))^2$ subsistent. C'est lors du passage des \hat{m}_i discrets à la fonction $\hat{m}(\mathbf{r})$ que le changement d'échelle s'effectue. Dans le cas le plus simple, excluant une possible anisotropie de la valeur de A (pour la symétrie tetragonale) ou le cas de l'interaction KKR, on a :

$$E_{ex} = \int_{\Omega} A(\mathbf{r}) \left(\sum_i (\vec{\nabla} m_i)^2 \right) d\vec{r} \equiv \sum_k \int_{\Omega_k} A_k \left(\sum_i (\vec{\nabla} m_i)^2 \right) d\vec{r} \quad (6.2.1)$$

Un résultat similaire à 6.2.1 du point de vue de la forme fonctionnelle est obtenu à partir de considérations de symétrie et en notant que seules les variations de la densité d'énergie jouent un rôle dans la minimisation de $E[\hat{m}(\mathbf{r})]$.

6.2.2 Énergie d'anisotropie magnétocristalline

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est une force interne due à la structure cristalline du matériau. La structure impose des directions privilégiées selon lesquelles l'aimantation aura tendance à s'aligner. On l'exprime par une énergie qui dépend de l'orientation de l'aimantation \hat{m} par rapport aux axes de symétrie cristalline de l'échantillon et à sa forme macroscopique. Cette anisotropie est le résultat du couplage des moments magnétiques au réseau cristallin.

Une expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline qui tient compte du fait que de l'orientation de l'aimantation $\hat{m}(\mathbf{r})$, peut être déterminée à l'aide d'un développement en puissances des cosinus directeurs du moment magnétique pour chacun des sites. Pour une symétrie hexagonale, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline se présente sous la forme :

$$E_K = \sum_k \int_{\Omega_k} \left[K_1^{(k)} \left[1 - (\hat{n}_k \cdot \hat{m}(\mathbf{r}))^2 \right] \right] d\mathbf{r} + \sum_k \int_{\Omega_k} \left[K_2^{(k)} \left[1 - (\hat{n}_k \cdot \hat{m}(\mathbf{r}))^2 \right]^2 \right] d\mathbf{r} \quad (6.2.2)$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie d'ordre 2 et 4 respectivement, et \hat{n}_k est le vecteur de l'axe d'anisotropie magnétocristalline. Ainsi, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dépend directement de la symétrie du réseau. On a soit un axe de facile aimantation, $K_1 > 0$; soit un plan de facile aimantation ($K_1 < 0$ et $K_2 < -K_1/2$); soit un cône de facile aimantation ($K_1 < 0$ et $K_2 > -K_1/2$). La direction de facile aimantation varie d'un sous domaine à l'autre et est représentée par une distribution d'axes faciles \hat{n}_k .

Lorsqu'on a un réseau à symétrie hexagonale où l'on a une anisotropie uniaxiale, axe c , l'énergie d'anisotropie magnétocristalline se limite au terme en K_1 :

$$E_K = \sum_k \int_{\Omega_k} \left[K_1^{(k)} \left[1 - (\hat{n}_k \cdot \hat{m}(\mathbf{r}))^2 \right] \right] d\mathbf{r} \quad (6.2.3)$$

6.2.3 Énergie magnétostatique

Les termes magnétostatiques comprennent l'énergie Zeeman d'interaction avec le champ extérieur, \mathbf{H}_a et le terme dû au champ démagnétisant \mathbf{H}_d .

$$E_{ms} = E_Z + E_{dem} = -\mu_0 \int \mathbf{H}_a M_S \hat{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{\mu_0}{2} \int \mathbf{H}_d M_S \hat{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.2.4)$$

Ce dernier est un terme d'énergie provenant des interactions dipolaires au sein du matériau. On peut écrire E_{dem} soit comme l'interaction entre dipôles magnétiques ponctuels dans le système, soit comme l'énergie des charges magnétiques soit encore à partir du potentiel scalaire, U qui vérifie $H_d = -\nabla U$ traduisant l'absence du courant dans le système. De l'équation de Maxwell, $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, avec \mathbf{B} est l'induction magnétique, on déduit une équation de Poisson pour U :

$$\Delta U(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0} \nabla \cdot \mathbf{J}_s \equiv -\rho_m(\mathbf{r}), \quad (6.2.5)$$

Avec

$$\rho_m(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{M}$$

$\rho_m(\mathbf{r})$ définit une charge magnétique en volume. Les conditions limites au bord $\delta\Omega$ du volume Ω , c'est à dire la continuité de la composante normale de \mathbf{B} et de la composante tangentielle de \mathbf{H} , introduisent une charge de surface σ_n (voir la figure 6.1).

$$U^{(in)} - U^{(out)} = 0$$

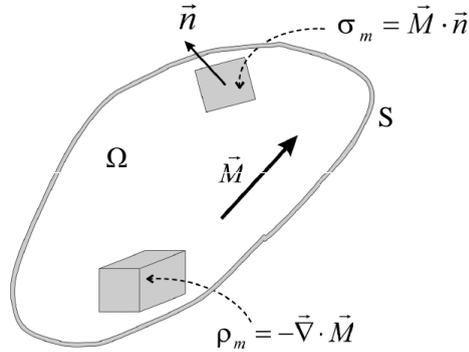


Figure 6.1. Géométrie du système ferromagnétique.

$$(\nabla \cdot U^{(out)} - \nabla \cdot U^{(in)}) \cdot \hat{n} = \mathbf{M} \cdot \hat{n} \equiv \sigma_n \quad (6.2.6)$$

où \hat{n} est le vecteur unitaire sortant de $\delta\Omega$. Formellement, U doit être résolu dans tout l'espace et non uniquement dans le volume Ω ; pour éviter ce problème, on décompose U en deux composantes, $U = U_1 + U_2$ où $U_1 = 0$ à l'extérieur de Ω , $\Delta U_2 = 0$ partout, et $\Delta U_1 = -\nabla \cdot \mathbf{M}$ pour $\mathbf{r} \in \Omega$. Les conditions limites se ramènent à :

$$U_2^{(out)} - U_2^{(in)} = U_1^{(in)} \equiv U_1(\delta\Gamma) \quad (6.2.7)$$

$$(\nabla \cdot U_2^{(out)} - \nabla \cdot U_2^{(in)}) \cdot \hat{n} = 0$$

c'est à dire que U_2 est discontinu à l'interface et vérifie $\Delta U_2 = 0$ partout. La discontinuité de l'interface peut se ramener à un processus limite et on trouve que U_2 est le potentiel d'un plan de polarisation $\hat{n}U_1$ ($\mathbf{r} \in \delta\Gamma$) [145].

$$U_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{\delta\Omega} U_1(\mathbf{r}') \hat{n} \cdot \nabla \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r}' \quad (6.2.8)$$

La singularité de l'intégrale se traite en notant que la contribution au potentiel en \mathbf{r} d'un élément de surface dipolaire est donnée par :

$$(-1/4\pi) d\Omega(\mathbf{r}) \vec{d} \cdot \hat{n}$$

où $d\Omega(\mathbf{r})$ est l'angle solide par élément de surface au point \mathbf{r} . On obtient ainsi une expression non singulière pour U_2 :

$$U_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{\delta\Omega_0} U_1(\mathbf{r}') \hat{n} \cdot \nabla \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r}' + \left(\frac{1}{4\pi} \Omega(\mathbf{r}) - 1 \right) U_1(\mathbf{r}) \quad (6.2.9)$$

$\delta\Omega_0$ étant la frontière $\delta\Omega$ régularisée en \mathbf{r} . U_2 étant connu sur le bord $\delta\Omega$ grâce à l'équation (6.2.9) le potentiel U_2 est déterminé par la résolution de l'équation de Laplace selon un schéma de Dirichlet.

Les équations (6.2.6 à 6.2.9) écrites pour des conditions limites en bordure d'un volume magnétique, se généralisent à l'interface entre grains magnétiques de propriétés distinctes au sein d'un même système global. Dans ce dernier cas, la seconde équation (6.2.7) s'écrit :

$$(\nabla \cdot U^{(j)}) - (\nabla \cdot U^{(i)}) \cdot \hat{n} = (\mathbf{M}_i - \mathbf{M}_j) \cdot \hat{n} \quad (6.2.10)$$

\hat{n} étant le vecteur unitaire pointant du grain i vers le grain j .

6.2.4 Énergie totale

Ainsi, on obtient l'énergie totale du système magnétique sous la forme d'une fonctionnelle du moment normalisé $\hat{m}(\mathbf{r})$:

$$E[\hat{m}(\mathbf{r})] = \sum_k \int_{\Omega_k} A_k \left(\sum_i (\vec{\nabla} m_i)^2 \right) d\vec{r} + \sum_k \int_{\Omega_k} \left[K_1^{(k)} \left[1 - (\hat{n}_k \cdot \hat{m}(\mathbf{r}))^2 \right] \right] d\mathbf{r} - \mu_0 \int \mathbf{H}_a M_S \hat{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{\mu_0}{2} \int \mathbf{H}_d M_S \hat{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.2.11)$$

Les équations du micromagnétisme se déduisent de la minimisation de la fonctionnelle $E[\hat{m}(\mathbf{r})]$ (équation 6.2.11) par rapport à la fonction $\hat{m}(\mathbf{r})$. On doit imposer la condition $|\hat{m}(\mathbf{r})| = 1$. On peut soit introduire des multiplicateurs de Lagrange et minimiser :

$$E[\vec{m}(\mathbf{r})] - \int \lambda_\alpha (\vec{m}_\alpha(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r}$$

On obtient alors 3 équations qui reviennent à :

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) \times \mathbf{H}_{eff} = 0$$

avec

$$\mathbf{H}_{eff} = 2A\Delta\mathbf{m}(\mathbf{r}) - \frac{\partial V_K}{\partial m(r)} + \mathbf{H}_d + \mathbf{H}_a$$

où V_K est la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline. L'autre alternative est de minimiser $E[\hat{m}(\mathbf{r})]$ en écrivant explicitement $\hat{m}(\mathbf{r})$ sous la forme d'un vecteur unitaire (coordonnées polaires par exemple).

6.3 Couplage par échange du système nanocomposite

6.3.1 Profil d'aimantation d'un modèle unidimensionnel

Nous rappelons d'abord les équations de base concernant une description unidimensionnelle du profil d'aimantation à travers une interface entre phases magnétiquement douce et dure. Nous avons considéré une interface plane entre un matériau

uniaxial dur et un matériau ultra doux. L'interface, normale à l'axe \hat{z} , est définie par $z = z_0$, la phase dure est localisée en $z > z_0$ son axe de facile aimantation est selon l'axe x dans le plan de l'interface. Nous considérons le cas où le champ extérieur \mathbf{H}_a est appliqué dans la direction de l'axe \hat{x} [146] comme le montre la figure 6.2.

Les paramètres du micromagnétisme sont notés par $K_{s,h}$, $A_{s,h}$ et $J_{s,h}$ où l'indice $s(h)$ représente la phase douce (dure), K et A sont respectivement la constante d'anisotropie magnétocristalline et la constante d'échange. Le moment magnétique à saturation est exprimé par $J_S = \mu_0 M_S$. La phase douce est caractérisée par la constante d'anisotropie magnétocristalline nulle, $K_s = 0$. Ainsi les propriétés d'un modèle unidimensionnel sont totalement déterminées par les paramètres réduits $\epsilon_A = A_s/A_h$, $\epsilon_J = J_s/J_h$, la distance réduite $z^* = z/\delta_B$, δ_B étant l'épaisseur de la paroi de Bloch (DW) dans la phase dure, $\delta_B = \pi\sqrt{A_h/K_h}$ et le champ réduit $h = -H_a/H_K$ où H_a et $H_K = 2K_h/J_h$ sont le champ appliqué et le champ d'anisotropie de la phase dure respectivement. Le signe moins dans la définition de h est seulement pour avoir $h > 0$ dans le deuxième quart du cycle $H_a < 0$.

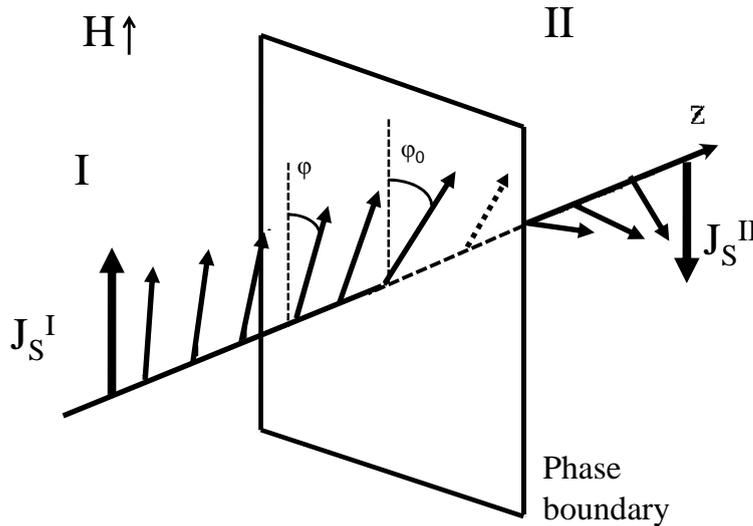


Figure 6.2. Schéma représentatif de retournement d'aimantation en 1D [146].

La fonctionnelle d'énergie du départ, où nous supposons que le profil d'aimantation est orienté dans le plan (\hat{x}, \hat{y}) et dépend seulement de \hat{z} .

$$\begin{aligned}
 E[\hat{m}(z)] = S \int_X \left[A(z) \left(\left(\frac{\partial m_x(z)}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_y(z)}{\partial z} \right)^2 \right) + \right. \\
 \left. + K(z)(1 - m_x(z)^2) - J(z)m_x(z)H_a \right] dz \quad (6.3.1)
 \end{aligned}$$

Avec : $X(z) = X_s\Theta(z_0 - z) + X_h\Theta(z - z_0)$ avec $X = K, A$ ou J .

La minimisation de la fonctionnelle d'énergie $E[\hat{m}(z)]$ par rapport à $\hat{m}(z)$ mène aux équations d'Euler [43, 147, 146, 148, 149], écrites en fonction du profil angulaire $\varphi(z) = (\hat{m}(z), \hat{x})$ avec :

$$\frac{\partial\varphi(z)}{\partial z} = \pm \frac{1}{\sqrt{A_{h,s}}} \left[\Delta U_{h,s}(\varphi(z)) \right]^{1/2} \quad (6.3.2)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \Delta U_{h,s}(\varphi(z)) &= K(z) \left(\sin^2(\varphi(z)) - \sin^2(\varphi(z_b^{(h,s)})) \right) \\ &\quad - J(z) H_a \left(\cos(\varphi(z)) - \cos(\varphi(z_b^{(h,s)})) \right) \end{aligned}$$

La singularité de l'interface mène à la condition limite à $z = z_0$:

$$\epsilon_A \frac{\partial\varphi}{\partial z} \Big|_{z_0^-} = \frac{\partial\varphi}{\partial z} \Big|_{z_0^+} \quad (6.3.3)$$

Dans l'équation 6.3.2 le choix du signe \pm dépend de la condition aux limites loin de l'interface, représentée par les valeurs $\varphi_b^{(s,h)} = \varphi(z_b^{(s,h)})$ où $z_b^{(s,h)}$ se situe au sein de la phase homogène douce(s) et dure(h) respectivement.

Par la suite, nous nous limitons à une couche dure assez épaisse pour laquelle z_b^h est considéré comme infini. On va considérer d'abord le cas $z_b^{(s)} \rightarrow \infty$. Nous considérons le cas où l'aimantation dans la phase douce, loin de l'interface est alignée selon le champ, à savoir $\hat{m}(z \sim z_b^{(s)}) = -\hat{x}$. Le profil $\varphi(z)$ peut être obtenu par l'inversion de l'équation numérique suivante :

$$z - z_0 = \int_{\varphi_0}^{\varphi(z)} \frac{\partial(z)}{\partial\varphi} d\varphi = - \int_{\varphi_0}^{\varphi(z)} \sqrt{A(z)} \left[\Delta U_{s,h}(\varphi) \right]^{-1/2} d\varphi \quad (6.3.4)$$

Nous avons supposé que le profil $\varphi(z)$ est une fonction monotone de z , ainsi on a pour $\varphi_b^{(s,h)} = \pi, 0$, la phase douce quand $z < z_0$ ce qui correspond à $\pi > \varphi(z) > \varphi_0$ et la phase dure quand $z > z_0$ pour $\varphi_0 > \varphi(z) > 0$. La valeur de φ_0 est la valeur de φ à $z = z_0$, condition limite de l'équation 6.3.3 [148].

$$\begin{aligned} \cos(\varphi_0) &= \frac{1}{1 - \epsilon_A \epsilon_K} \left[h(1 - \epsilon_A \epsilon_J) + \right. \\ &\quad \left. + [h^2(1 - \epsilon_A \epsilon_J)^2 + (1 - \epsilon_A \epsilon_K)[(1 - \epsilon_A \epsilon_K) - 2h(1 + \epsilon_A \epsilon_j)]]^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (6.3.5)$$

Ce qui définit une valeur critique du champ, c'est à dire la plus grande valeur de h pour laquelle l'équation 6.3.5 a une solution et coïncide avec le champ coercitif h_C . h_C est donné par [148] :

$$h_C = \frac{1 - \epsilon_A \epsilon_J}{(1 + \sqrt{\epsilon_A \epsilon_J})^2} \quad (6.3.6)$$

Le profil de l'équation 6.3.4 est numériquement intégré et φ_b est déterminé par :

$$z_b^{(s)} - z_0 = - \int_{\varphi_0}^{\varphi_b} \sqrt{A_s} \left[\Delta U_s(\varphi, \varphi_b) \right]^{-1/2} d\varphi \equiv I(\varphi_b) \quad (6.3.7)$$

Avec

$$\cos(\varphi_0) = h(1 - \epsilon_A \epsilon_J) + \left[h^2 (\epsilon_A \epsilon_J - 1)^2 + 1 - 2h(1 - \epsilon_A \epsilon_J \cos(\varphi_b)) \right]^{1/2} \quad (6.3.8)$$

En outre nous présentons une façon d'adapter la valeur du champ h pour laquelle le profil est calculé afin d'améliorer l'accord avec le résultat simulé sur les modèles 3D à 1 ou 2 inclusions. A cet effet, nous imposons la valeur obtenue de $\varphi_b^{(s)}$ soit à la frontière du système (modèle à 1 inclusion) soit sur le plan médian entre les deux interfaces (modèles à 2 inclusions). On a donc à résoudre l'équation 6.3.9 :

$$\varphi_b^{(s)}(h^{(fit)}) = \tilde{\varphi}_b^{(s)}(h) \quad (6.3.9)$$

Où $\tilde{\varphi}_b$ est la valeur de $\varphi_b^{(s)}$ issue de la simulation.

6.3.1.1 Description du modèle limitée en 1 ou 2 interfaces planes

Le modèle stratifié, décrit dans le paragraphe précédent permet de déterminer le profil d'aimantation à l'interface en fonction du champ. Nous comparons ce profil à celui obtenu par simulation sur un système modèle 3D de taille réduite tel que la discrétisation reste suffisamment fine pour obtenir une bonne précision sur le profil $m(z)$.

Pour cela, nous avons considéré des inclusions de forme cubique de dimension $a = 2R$ incorporées dans une matrice parallélépipédique. La valeur de R choisie, $R = 17$ nm, étant une valeur moyenne des nanomatériaux à base de terres rares et métaux de transition telle R -Fe [117, 150]. Les propriétés magnétiques de la phase dure que nous avons considérés sont celles d'un matériau type R -Fe [117], avec $K_h = 3,05 \times 10^6$ Jm⁻³, $A_h = 7,7 \times 10^{-12}$ Jm⁻³ et $J_h = 1$ T, ces paramètres ont été considérés constants, ainsi l'épaisseur de la paroi de Bloch, δ_B prend une valeur constante, $\delta_B = 5$ nm. Les propriétés magnétiques de la phase douce sont caractérisées par la constante d'anisotropie magnétocristalline $K_1 = 0$ et d'autres paramètres définis à travers les valeurs de ϵ_A et ϵ_J .

Dans le modèle incluant seulement un grain pour représenter le cas d'une cristallite isolée dans la matrice douce, cette dernière est un prisme parallélépipède de longueur totale $L_z = 6R$ et la largeur $L_x = L_y = (2R + d)$, avec $d = 0,40 \delta_B$.

Dans le modèle comprenant 2 cristallites, pour étudier l'influence de l'écart Δ entre les deux interfaces, on note que c'est le rapport Δ/l_{ex} qui intervient. Aussi, on conserve Δ fixe, et on fait varier Δ/l_{ex} à travers l_{ex} , comme fonction des paramètres ϵ_A et ϵ_J . Le profil d'aimantation locale est obtenu le long de l'axe parallèle à la direction \vec{z} , coupant le grain/l'interface de la matrice au centre.

Dans ce premier modèle de type inclusion/matrice, nous devons noter que du fait que la matrice englobe l'inclusion, on doit tenir compte au moins pour la détermination du champ de nucléation et du champ coercitif de la partie de la phase douce entourant l'inclusion et non prise en compte dans le modèle stratifié. La détermination précise de ces valeurs du champ va au-delà de notre approche de l'aimantation locale ; nous pouvons néanmoins montrer de façon qualitative comment le champ de nucléation est modifié. Pour cela, nous divisons l'ensemble de la phase douce en :

- i*) la partie s'appuyant directement sur l'interface (c'est à dire sur la base de l'inclusion dure) ;
- ii*) les domaines entourant l'inclusion sur les faces supérieures et inférieures et définies par $x > R$ et $x > -R$.

Dans la fonctionnelle de l'énergie, on doit rajouter un terme du champ démagnétisant seulement pour ces deux couches, de géométrie quasi plane, de normale selon l'axe x qui coïncide avec la direction du champ. Les facteurs démagnétisants correspondants sont donc $N_y = N_z \sim 0$ et $N_x \sim 1$. Nous incluons donc dans la densité d'énergie un terme de champ démagnétisant proportionnel à la fraction volumique occupée par ces couches, soit α et à N_x . La paroi de Bloch reste parallèle à l'interface et l'équation implicite pour h_{nucl} est conforme à celle du système stratifié [151, 152, 153] :

$$\lambda_h \tanh(\lambda_h L_h/2) = \epsilon_A \lambda_s \tan(\lambda_s L_s/2) \quad (6.3.10)$$

avec

$$\lambda_h^2 = \left(\frac{\pi}{\delta_B}\right)^2 [1 + h]$$

$$\lambda_s^2 = \left(\frac{\pi}{\delta_B}\right)^2 \left(\frac{\epsilon_J}{\epsilon_A}\right) \left[h + \alpha \frac{N_x J_s}{\mu_0 H_K} - \epsilon_K/\epsilon_J \right] \quad (6.3.11)$$

Lorsque $\lambda_h L_h > 1$ pour $L_h > \delta_B$, la valeur de h_{nucl} est indépendante de L_h et ainsi, nous avons estimé l'effet des couches par la résolution de l'équation 6.3.10. Le champ de nucléation, h_{nucl} , est donné approximativement par $h_{nucl} = h_0 - \alpha N_x J_s / \mu_0 H_K$ où h_0 est la solution de l'équation 6.3.10 pour $\alpha = 0$, et peut être négatif.

6.3.1.2 Résultats

Nous avons comparé premièrement les courbes d'aimantation données par les vrais modèles 3D à ceux qu'on pourra obtenir en 1D calculé par l'équation 6.3.7 à l'interface du grain cubique d'un matériau magnétique dur et de la matrice douce. Les résultats correspondant à trois couples de valeurs de (ϵ_A, ϵ_J) sont présentés

sur la figure 6.3. Comme on le constate, l'accord est qualitativement correct, la non-conformité principale étant les valeurs du champ de nucléation et les champs coercitifs. Cela provient de la forme et de la taille finie du modèle 3D dans la simulation. Par contre le plateau caractéristique de h_{nucl} et h_c est très bien reproduit surtout en ce qui concerne sa dépendance en h .

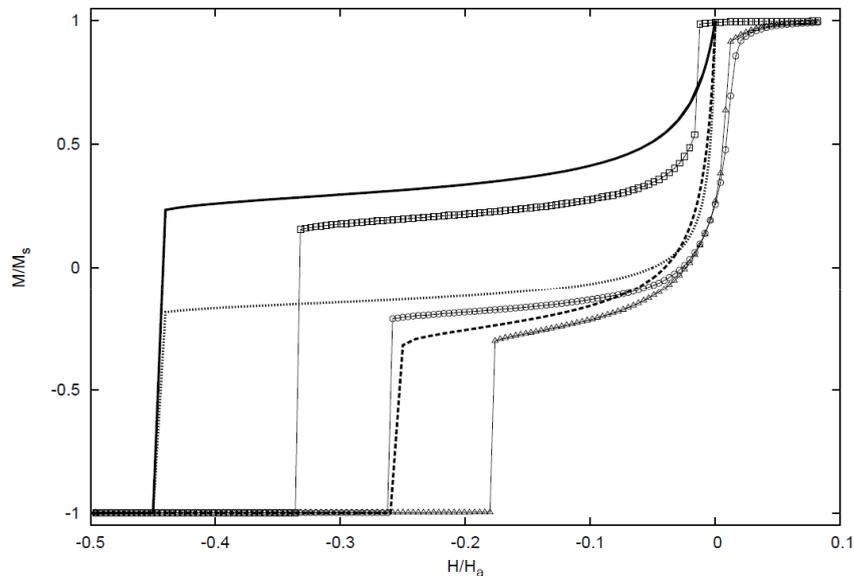


Figure 6.3. Courbe d'aimantation obtenue par l'utilisation du profil calculé avec le modèle 1D (ligne continue) et comparé aux résultats de la simulation de micromagnétisme en 3D (symboles). $(\epsilon_A, \epsilon_J) = (0,75; 0,325)$ carré vide et ligne continue; $(0,325; 0,75)$ cercle ouvert et ligne pointillée; $(1,00; 1,00)$ triangles et ligne discontinue.

Dans la figure 6.4, nous comparons le profil d'aimantation $m_x(z) = \cos(\varphi(z))$ calculé dans le modèle 1D correspondant à celui obtenu pour la simulation 3D avec $z_b^{(s)} = \infty$. Le calcul est fait pour des valeurs de h caractéristiques du plateau d'aimantation ($h_{nucl} < h < h_c$).

Le processus de compression de la paroi du domaine magnétique en voisinage de l'interface de la phase douce est clairement mis en évidence, ainsi que l'accord satisfaisant entre le profil simulé en 3D et celui calculé analytiquement via le modèle 1D. Le seul cas où le profil calculé diffère de façon notable de la simulation correspond à la situation où la valeur de $|z|/l_{ex}$ pour $(\epsilon_A = 0,75, \epsilon_J = 0,325$ et $l_{ex} = 2,345 \delta_B$) à la frontière du modèle 3D est trop faible pour que le plateau $m_x(z) = -1$ soit atteint dans la phase douce avant retournement de la phase dure. Comme on peut le voir sur la figure 6.4, l'ajustement obtenu en utilisant l'équation 6.3.9, on a pu résoudre le problème.

On conclut de cette étude que le modèle unidimensionnel mène à une bonne approximation pour la courbe d'aimantation et une très bonne approximation pour le profil angulaire à l'interface inclusion/matrice. Par conséquent, le comportement de l'aimantation locale à l'interface du grain dur/matrice douce suit celui du modèle 1D.

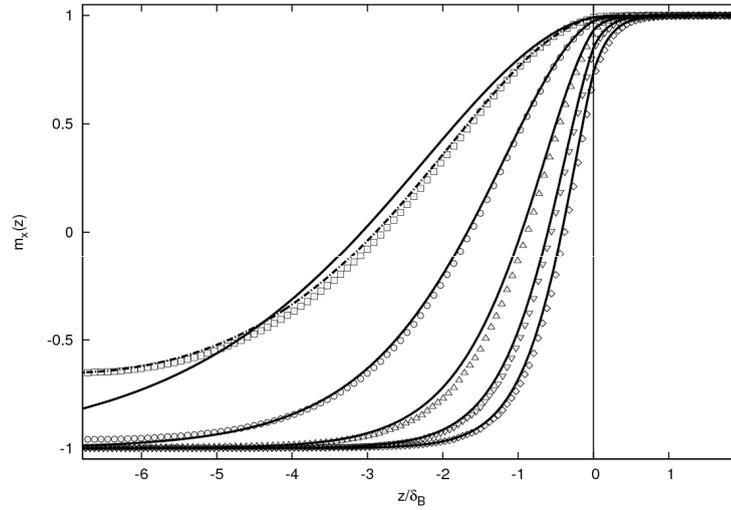


Figure 6.4. Profil d'aimantation $m_x(z)$ en terme de z/δ_B à travers l'interface dure/douce le long de la coupe normale au centre de l'inclusion cubique. La phase dure (douce) est localisée à $z > 0$ ($z < 0$). Ligne continue : résultat du modèle 1D; Symboles : simulation micromagnétique 3D. $K_s = 0$; $K_h = 3,05 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$; $\epsilon_A = 0,75$, $\epsilon_J = 0,325$, $h = 0,0165$, carrés; $0,0492$, cercles; $0,1230$, triangles en haut; $0,2295$, triangles en bas; $0,3320$, losanges. Ligne tiret-pointillée : résultat du modèle 1D calculé avec $z_b^{(s)}/\delta_B = 7,0$ et une valeur du champ ajustée $h^{fit} = 0,0240$, selon équation 6.3.9

Nous soulignons que la réduction importante du champ coercitif dû aux couplages par échange est reproduite bien que la valeur de h_c différente en raison de l'effet de la forme et de la taille résultant de la géométrie finie.

Par la suite nous avons étudié l'influence de la distance inter-grain entre deux inclusions, Δ , ou plus précisément comme mentionné précédemment, de Δ/l_{ex} via la variation de l_{ex} à Δ fixe. Nous avons considéré les axes de facile aimantation dans les deux inclusions sont parallèles à l'interface, $n = x$ et la valeur de z correspondant au plan médian entre les interfaces inclusion/matrice soit z_c . Le profil d'aimantation est calculé en utilisant la résolution numérique de $\varphi_b^{(s)}(z_c)$ avec l'équation 6.3.7.

Le profil d'aimantation $m_x(z)$ pour la valeur du champ le plus proche du retournement de la phase dure en simulation 3D est présenté sur la figure 6.5. Lorsque ϵ_A augmente de $\epsilon_A = 0,162$ à $0,75$, le rapport de la distance entre le centre du plan de l'interface et la longueur d'échange (Δ/l_{ex}) diminue de $2,115$ à $0,983$. Ainsi, la flexibilité du profil $m_x(z)$ dans la phase douce est suffisante pour que ce dernier atteigne un plateau à $m_x(z) = -1$ au centre des deux inclusions dures seulement dans ce premier cas. De plus, quand $(\Delta/2)/l_{ex} \leq 1,0$ les deux inclusions deviennent couplées par échange via la phase douce et le retournement de l'aimantation à un comportement de type monophasique, cela signifie que dans ce cas, un régime de couplage fort est atteint. C'est en bon accord avec le résultat de la référence [149]. En effet, nous mettons en évidence les trois phases à savoir le découplage magnétique pour $(\Delta/2)/l_{ex} > 2,0$, le régime spring magnets (ES) pour $(\Delta/2)/l_{ex} > 1,0$ et

le régime rigide pour $(\Delta/2)/l_{ex} < 1,0$.

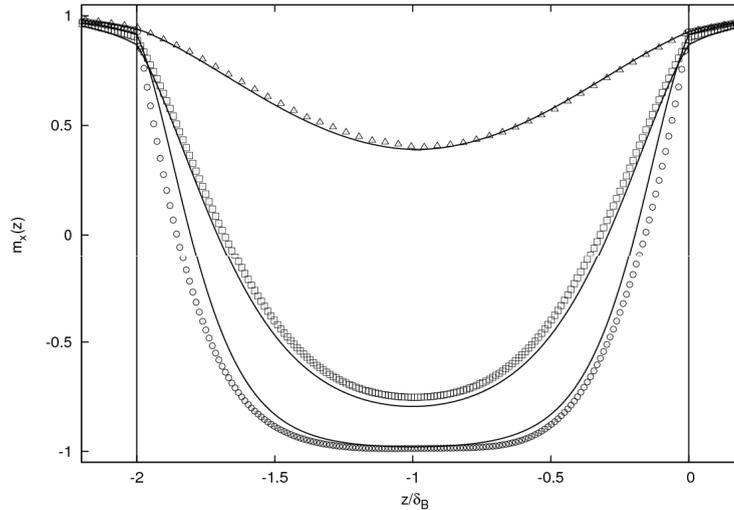


Figure 6.5. Profil d'aimantation $m_x(z)$ entre les deux inclusions cubiques dans la matrice douce. $\Delta = 2\delta_B$. Le centre de la couche douce est localisé à $z/\delta_B = -1,0$. Symboles : simulation micromagnétisme 3D ; Ligne continue : profil calculé du modèle 1D. $\epsilon_J = 0,75$; $\epsilon_A = 0,75$ et $h = 0,1475$: triangle ; $\epsilon_A = 0,325$ et $h = 0,2295$: carrés ; $\epsilon_A = 0,162$ et $h = 0,2622$: cercles. Pour $\epsilon_A = 0,75$, le modèle 1D est calculé avec la valeur adaptée du champ, $h^{fit} = 0,1874$ selon l'équation 6.3.9. Dans chaque cas, la valeur du champ est proche du champ de décompression de la simulation micromagnétisme 3D.

Nous avons montré dans cette section que le profil d'aimantation locale dans un système stratifié (1D) peut être transféré à l'interface entre les deux phases magnétiquement dure et douce dans une géométrie de type inclusion/matrice 3D. La longueur d'échange est l'un des paramètres essentiels pour le contrôle du régime de couplage via l'interaction d'échange. Cette étude a été menée en utilisant un modèle 3D minimal qui joue le rôle d'un intermédiaire entre la description 1D et un modèle réaliste pour représenter le système expérimental.

6.3.2 Modélisation étendue

Après avoir étudié la relation du profil d'aimantation locale en 1D et montré que localement ce profil à l'interface dure/douce peut être transféré à un système d'inclusion/matrice en 3D, cas plus complexe où le calcul analytique est impossible à mener, nous présentons dans ce paragraphe un modèle réaliste pour la comparaison au système expérimental.

6.3.2.1 Description du modèle

Pour modéliser nos systèmes, compte tenu de l'hypothèse de départ, nous considérons une matrice constituée d'un matériau magnétiquement doux, qui représentera la phase amorphe, dans laquelle sont immergées les inclusions du matériau magnétiquement dur, qui représentent les cristallites, obtenues lors du traitement thermique. La structure du système étudié comprend 256 inclusions, distribuées en 4 couches

de 64 inclusions et le maillage est constitué de 1632000 éléments tétraédriques. Les courbes d'aimantations sont calculées par la minimisation de l'énergie totale.

Afin d'étudier les modes du couplages entre les deux phases du système considéré, ainsi que le couplage entre les inclusions via la matrice dans le cas d'inclusions magnétiquement dures, nous avons étudié les cas des cristallites de formes sphériques et cubiques de tailles environ 35 nm et la distance entre premiers voisins est de $d_{NN} = 2,00$ nm. La fraction volumique occupée par les inclusions est de $\varphi = 0,45$ et $0,75$ respectivement.

6.3.2.2 L'effet de la variation de la forme des inclusions

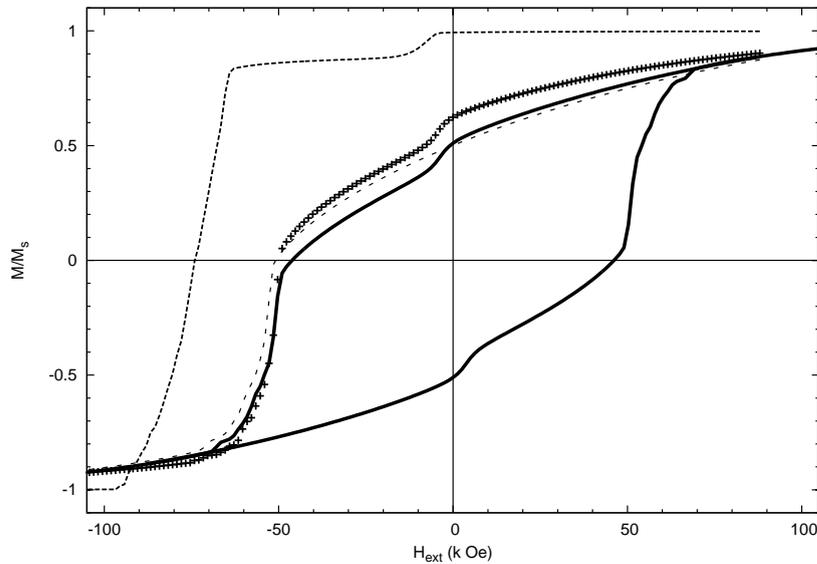
Les résultats pour le modèle avec des inclusions sphériques sont présentés sur la figure 6.6. Dans un premier lieu, nous considérons le cas de la matrice non magnétique ($J_S = 0$) avec des particules orientées aléatoirement. Comme attendu, la coercitivité prend une grande valeur, puisque la constante d'échange de la matrice est trop faible pour coupler les particules entre elles par interaction d'échange. Nous avons vérifié que même avec $J_S = 0$, une valeur significative de la constante d'échange pour la matrice amorphe mène à une diminution notable de la coercitivité. Cependant, la caractéristique qualitative principale qui manque dans cette première courbe d'aimantation calculée comparée à celle obtenue expérimentalement est le petit épaulement aux alentours du champ nul. Un tel épaulement peut être la signature d'un découplage des deux phases magnétiques.

Ainsi, nous avons augmenté la valeur de l'aimantation à saturation de la matrice pour obtenir un tel comportement, nous constatons que $J_S = 0,05$ T mène à un accord qualitatif avec la courbe expérimentale. L'amplitude de l'épaulement augmente d'autant plus avec la valeur de J_S de la matrice, $J_S^{(mat)}$, que la fraction volumique φ est petite, en effet cette amplitude se comporte approximativement comme :

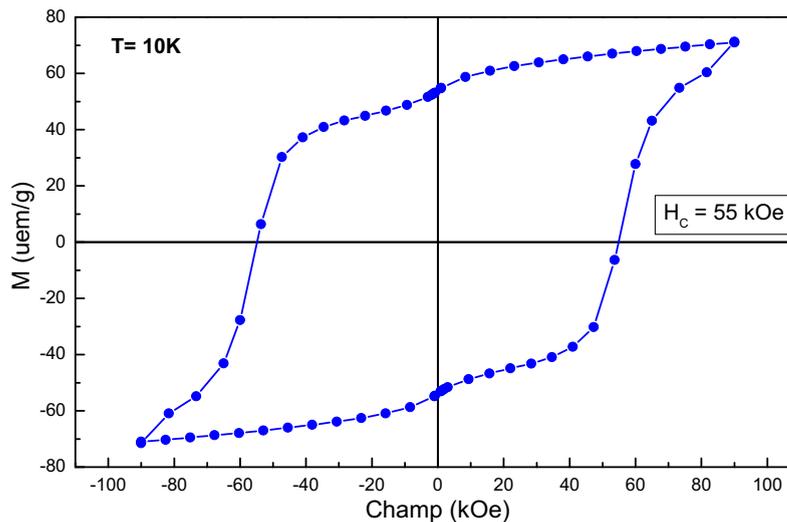
$$\frac{(1 - \varphi)J_s^{(mat)}}{(1 - \varphi)J_s^{(mat)} + \varphi J_s^{(incl)}} \quad (6.3.12)$$

L'accord trouvé entre l'hystérésis de courbes calculées et celle obtenue expérimentalement, pour des axes aléatoirement distribués et $J_s = 0,05$ T donne qualitativement satisfaction. Nous devons mentionner cependant, que nous montrons sur la figure 6.6 le rapport de l'aimantation sur l'aimantation à saturation, M_S , du système, $M_S = \varphi J_s^{(incl)} + (1 - \varphi)J_s^{(mat)}$ qui est significativement plus petite que celle de l'expérience. Ceci est dû d'une part à la petite valeur de l'aimantation à saturation de la matrice amorphe obtenue pour reproduire l'amplitude de l'épaulement à $H_{ext} = 0$, et d'autre part, à la faible fraction volumique occupée par les inclusions.

Le modèle avec des inclusions cubiques peut remédier à cet inconvénient. Les résultats obtenus avec $\varphi = 0,75$ sont montrés sur la figure 6.7 pour l'aimantation à saturation de la matrice $J_S = 0,05$; $0,125$ T et $0,250$ T. On constate du point de vue qualitatif que la courbe d'hystérésis ressemble à celle du système avec les



(a)



(b)

Figure 6.6. (a) Courbe d'aimantation réduite en fonction du champ appliqué pour les inclusions sphériques avec la fraction volumique des inclusions : $\varphi = 0,45$ et rayon $R = 35 nm$. Orientation des axes de facile aimantation est aléatoire et l'aimantation à saturation $J_S = 0,0 T$ (tirets); $J_S = 0,05 T$ (trait plein); La courbe d'hystérésis entière dans ce dernier cas est obtenue en utilisant la symétrie de la courbe de démagnétisation. $J_S = 0,05 T$ et $\Theta_M = \pi/2,3$ (croix); $\Theta_M = \pi/15$ (pointillée). (b) Cycle d'hystérésis de $PrCo_3$ broyage puis recuit à $750^\circ C$ pendant 30 min, mesuré à $10 K$.

inclusions sphériques. Du fait que la fraction volumique des inclusions dans ce cas est fortement augmentée, l'amplitude d'épaule d'aimantation expérimentale peut être reproduite avec une plus grande valeur pour $J_s^{mat} = 0,125 T$, que dans le modèle avec des inclusions sphériques.

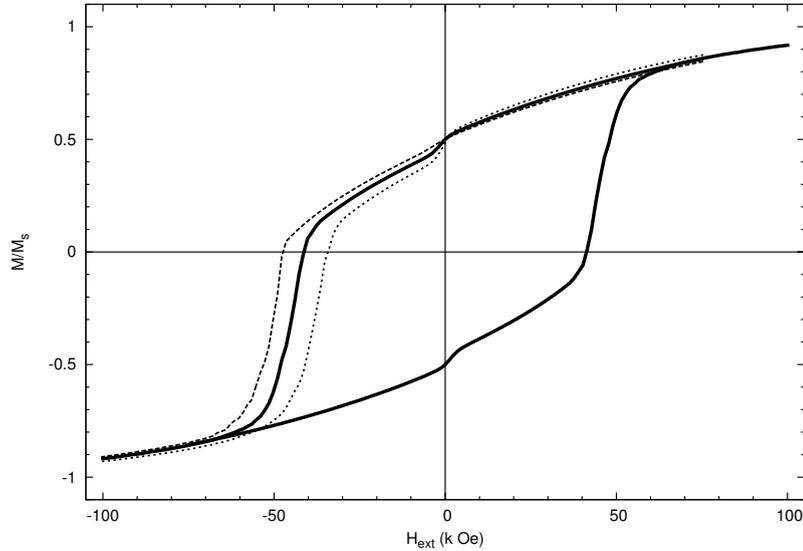


Figure 6.7. Courbe d'aimantation réduite en fonction du champ appliqué pour les inclusions cubiques avec la fraction volumique des inclusions : $\varphi = 0,75$. Orientation des axes de facile aimantation est aléatoire. L'aimantation à saturation $J_s = 0,050$ T (tirets); $J_s = 0,125$ T (trait plein); $J_s = 0,250$ T (pointillée).

Cependant, l'augmentation de l'aimantation à saturation de la matrice mène à un couplage magnétostatique matrice/inclusion important aboutissant à une réduction non-négligeable de la coercitivité (figure 6.7). Ainsi le meilleur accord avec les résultats expérimentaux est obtenu avec le modèle des inclusions cubiques, $\varphi = 0,75$ et $J_s^{mat} = 0,125$ T (i.e $J_s^{mat}/J_s^{incl} = 0,172$). Nous obtenons alors pour l'aimantation à saturation totale de ce système composite, $J_s^{tot} = 0,777 J_s^{incl}$.

La courbe d'aimantation simulée avec des inclusions sphériques ($\varphi = 0,45$) ressemble à celle obtenue avec des inclusions cubiques ($\varphi = 0,75$). Nous avons obtenu aussi une réduction importante de la coercitivité avec l'augmentation de l'aimantation à saturation de la matrice.

Par la suite et seulement pour le modèle avec des inclusions sphériques, nous avons examiné l'effet de la texturation via la distribution des axes de facile aimantation. Dans ce calcul, la valeur maximale, Θ_M , de l'angle polaire Θ des axes \hat{n}_i est $\pi/15$ ou $\pi/2,3$ respectivement pour une forte ou une très faible orientation préférentielle. Notons la sensibilité forte à la variation dans Θ_M ; en effet la distribution aléatoire correspond à $\Theta_M = \pi/2$. Nous soulignons que cet effet d'orientation peut représenter une conséquence d'une forme non sphérique pour les particules.

Finalement, nous avons aussi calculé la courbe d'aimantation pour les particules sphériques de taille $R = 35$ nm. On a obtenu presque le même résultat au moins dans le cas pour la matrice non magnétique. Donc, comme attendu, nous concluons que l'effet de taille observé sur la coercitivité du matériau nanocomposite est prin-

cipalement dû à la dépendance des propriétés magnétiques des cristallites.

6.4 Conclusion partielle

Nous avons étudié le profil d'aimantation d'un modèle unidimensionnel (1D) dans un modèle simple constitué soit d'une seule inclusion soit de deux inclusions dans lequel on a essayé de comprendre le comportement de $m(z)$ à l'interface de l'inclusion/matrice. L'étude de la relation du profil d'aimantation locale en 1D nous a conduit à montrer que localement ce profil à l'interface dure/douce peut être transféré à un système de multicouches en 3D, cas plus complexes où le calcul analytique est impossible à mener.

Lors de notre étude d'un modèle 3D composé de 4 couches d'inclusions dures (sphériques et cubiques) dans une matrice douce, nous avons obtenu un résultat avec un modèle proche de l'expérience dans le cas des cristallites cubiques correspondant à une fraction volumique des cristallites $\varphi = 0,75$ et une valeur de $J_S = 0,125$ T pour la matrice (*i.e.* $\sim J_S^{crist}/6$). Le résultat est que les cristallites et matrice présentent une courbe d'aimantation de type biphasique (découplé), avec un épaulement à champ nul. On peut noter que le résultat obtenu avec des cristallites sphériques est qualitativement très proche de celui obtenu avec des cristallites cubiques.

À partir des calculs modèles des propriétés extrinsèques macroscopiques nous avons pu proposer une image simple de la microstructure. En effet, la courbe d'aimantation présente une signature d'un système composé de deux phases découplées : les cristallites magnétiques dures et la matrice amorphe douce. La présence du petit épaulement dans la courbe d'aimantation est analysée comme le renversement de l'aimantation de la matrice ; la localisation de cet épaulement à champ appliqué presque nul et sa petite amplitude indiquant que la matrice est, comme attendu, magnétiquement très douce et caractérisée par une faible aimantation à saturation. Ce dernier point doit être pris avec prudence, puisque nous proposons une maille simple pour les cristallites qui peuvent mener à une fraction sur-estimée du volume total occupé par la matrice avec le modèle des inclusions cubiques. Il est important de noter que nous avons traité avec l'aimantation réduite, le rapport M/M_S , nous constatons que l'influence de la forme de grain est plutôt faible.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale et magnétique de nanomatériaux magnétiques à base de terres rares (R) et de métaux de transition (M) dont le domaine d'application concerne les aimants permanents ou l'enregistrement magnétique à haute densité. Ces composés avec terres rares présentent un intérêt particulier que ce soit du point de vue fondamental ou appliqué. Ces composés sont caractérisés par leurs électrons itinérants $3d$ et par leurs électrons localisés $4f$ de la terre rare. La terre rare apporte ainsi la forte anisotropie magnétocristalline grâce aux interactions entre le moment orbital et le champ cristallin et les métaux $3d$ apportent quant à eux leur forte aimantation grâce aux interactions d'échange importantes entre éléments $3d$.

Parmi les composés R - M les alliages RM_3 apparaissent comme les plus attractifs du fait que ces alliages ont des propriétés structurales et magnétiques très intéressantes. Dans le but de rechercher de nouvelles phases aux caractéristiques magnétiques performantes nous avons étudié l'alliage nanocristallin PrCo_3 . Cet alliage a une température de Curie peu élevée, ce qui peut limiter ses domaines d'application. La faible température d'ordre magnétique dans ces composés est liée principalement à l'existence d'interactions négatives dues aux courtes distances entre les atomes Co-Co. Afin de renforcer ces interactions, il s'avère nécessaire de substituer partiellement le cobalt dans le composé PrCo_3 par un élément approprié tel que le fer qui a un rayon légèrement plus gros que celui du cobalt, ce qui peut augmenter les distances interatomiques et renforcer le moment magnétique.

Parallèlement à ces propriétés intrinsèques performantes, il est nécessaire d'optimiser les propriétés extrinsèques en construisant une microstructure convenable pour les applications envisagées. La recherche s'est orientée vers l'échelle nanométrique, pour laquelle la taille du grain devient de l'ordre de la longueur d'échange. Afin d'atteindre ce but, on a mis en œuvre la technique de broyage à haute énergie suivi d'une recristallisation contrôlée, méthode de synthèse qui jusque là n'avait pas encore été utilisée pour synthétiser ce type de composé.

Pour bien mener notre étude, nous avons réparti ce travail en deux approches : la première partie est dédiée à l'étude expérimentale dans laquelle on a étudié les propriétés structurales et magnétiques des composés PrCo_3 à l'état massif et à l'état nanocristallin d'une part, et l'effet de la substitution du cobalt par le fer sur ces propriétés d'autre part. La seconde partie est consacrée à deux études théoriques. Dans un premier temps on aborde l'échelle microscopique via le calcul des structures

électroniques. Dans un deuxième temps on s'intéresse à l'échelle mésoscopique afin d'étudier le lien entre la microstructure et les propriétés extrinsèques.

- **Approche expérimentale**

Dans un premier lieu, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques des composés PrCo_3 à l'état massif et à l'état nanocristallin. La principale étape était la synthèse des composés purs, les différentes techniques de synthèse employées ont permis selon leurs spécificités de parvenir à l'obtention des alliages voulus.

Le four à induction nous a permis de préparer le composé intermétallique PrCo_3 en partant des éléments purs. L'homogénéisation de nos composés a été réalisée par le recuit en four résistif. La méthode de broyage à haute énergie suivi d'un recuit quant à elle, nous a permis de synthétiser d'une part le composé nanométrique PrCo_3 , et d'autre part, les composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$. Cette méthode de synthèse, jusque là, n'avait pas encore été utilisée pour synthétiser ce type de composé.

Nous avons démontré lors de cette étude que les propriétés structurales des différents composés analysés par la diffraction des rayons X et la mesure magnétique sont liées directement aux conditions d'élaboration. Le choix de la technique de synthèse, la composition des éléments de départ et les conditions de traitements thermiques conditionnent le composé final obtenu et donc ses propriétés physiques.

Nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des nanomatériaux de PrCo_3 monophasés par broyage mécanique à haute énergie suivi d'une recristallisation contrôlée à partir d'un précurseur élaboré préalablement par fusion avec une concentration de 26 % *at* en Pr. Les conditions de recristallisation des nanomatériaux PrCo_3 ont été optimisées par un recuit de 30 min entre les températures de 600 à 1000°C. Ainsi, nous avons pu démontrer que cette méthode de synthèse est énergiquement économique par rapport aux méthodes de fusion classiques, du fait qu'il est possible d'obtenir des alliages quasi-monophasés possédant des propriétés structurales et magnétiques intrinsèques équivalentes aux composés massifs avec de faibles températures de recuit pendant des courtes durées (30 min au lieu de 7 jours). Ce qui peut s'avérer intéressant pour une production industrielle.

L'analyse par la diffraction des rayons X sur poudre, nous a permis, par le biais des affinements par la méthode Rietveld, de montrer que le composé PrCo_3 est de structure $R\bar{3}m$ de type PuNi_3 . Cette étude a été complétée par la diffraction des neutrons à différentes températures ainsi que par les mesures des propriétés magnétiques intrinsèques. Nous avons démontré aussi que pour toutes les températures de recuit étudiées, les paramètres de maille n'ont pas changé ce qui implique qu'il n'y a pas eu de changement de phases lors de ces traitements thermiques.

Les mesures thermomagnétiques enregistrées de 10 à 900 K indiquent une seule transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à température de $T_C = 350$ K. Nous avons démontré que cette basse température est due principalement aux interactions négatives entre les atomes de cobalt de certains sites cristallographiques dues aux courtes distances interatomiques. En revanche, aucun signe de réorientation

de spin n'a été détecté.

La diffraction des neutrons réalisée au laboratoire de LLB et la diffraction de rayons X orienté sous champ magnétique, nous ont permis de démontrer que les composés PrCo_3 ont une anisotropie uniaxiale suivant l'axe c . L'affinement Rietveld des données de la diffraction des neutrons à différentes températures, nous a permis la détermination des amplitudes et les directions des moments magnétiques de Co et de Pr dans tout le domaine d'ordre magnétique. L'analyse a révélé que l'amplitude du moment magnétique de Pr est très sensible à la température, le moment moyen de Pr passe de $2,22 \mu_B$ à 10 K à $0,77 \mu_B$ à 300 K alors que le moment moyen de Co passe de $1,13 \mu_B$ à 10 K à $0,82 \mu_B$ à 300 K.

Les mesures d'expansion thermique issues des affinements des données de diffraction des neutrons à différentes températures et en utilisant le modèle de Debye, nous ont permis de montrer la présence de la magnétostriction induite par la température et que le sous-réseau du Co est dans un état magnétique faible. Ce comportement peut être dû au fait que l'environnement atomique de chaque site de la maille PuNi_3 est différent.

Nous avons atteint le premier objectif de cette première étude, qui est l'obtention des conditions pour lesquelles le composé PrCo_3 peut être susceptible de présenter une microstructure favorable au développement de la coercitivité. Cela a été réalisé par l'étude de l'évolution de la coercitivité et l'aimantation rémanente en fonction de la température de recuit des poudres issues du broyage. On a montré que la microstructure la plus favorable à de meilleures propriétés magnétiques correspond à l'échantillon recuit à 750 °C pendant 30 min avec un champ coercitif de 12 kOe et une taille de grains de 35 nm.

Nous avons étudié, ensuite, l'effet de la substitution du cobalt par le fer sur les propriétés structurales et magnétiques à l'état nanocristallin des composés PrCo_3 . Nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des composés quasiment monophasés de structure PuNi_3 par broyage mécanique à haute énergie suivi d'un traitement thermique entre 600 et 1000°C pendant 30 min.

Nous avons démontré que les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ sont monophasés avec la structure PuNi_3 pour $x \leq 1$. Au delà de cette concentration, l'alliage se décompose en $\text{Pr}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ et $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_2$. Ces résultats sont confirmés par les mesures thermomagnétiques. Grâce à l'analyse Rietveld, nous avons pu déterminer les paramètres cristallographiques pour chaque teneur de fer étudiée. Les paramètres de maille a et c augmentent avec le taux de fer de façon quasi-linéaire, cela est dû au fait que le rayon atomique du fer est légèrement supérieur à celui du cobalt. L'expansion de volume de la maille est prononcée dans le plan de base (a,b) car le rapport des paramètres de maille c/a diminue légèrement lors de la substitution.

Le site d'occupation du fer a été déterminé par la diffraction des neutrons. Cette méthode a l'avantage de différencier le fer du cobalt ainsi que de caractériser les moments magnétiques moyens de chaque site cristallographique. L'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons a montré que le site préférentiel de

substitution est le site $18h$ de la maille rhomboédrique PuNi_3 .

Le caractère nanocristallin des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $0 \leq x \leq 1$ a été démontré par la taille des domaines de diffraction auto-cohérente qui se situe entre 28 et 50 nm pour les échantillons obtenus après un recuit entre 600 et 1000°C.

Nous avons démontré que la substitution du cobalt par le fer dans les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ a provoqué des changements importants essentiellement pour les propriétés magnétiques intrinsèques. La substitution a induit le renforcement de l'aimantation à saturation des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, lorsque la concentration en fer augmente, l'aimantation à saturation augmente d'une façon continue. Elle a augmenté de 49 %/f.u. lorsqu'on a remplacé un atome du Co par Fe. Cette augmentation est due au renforcement du moment magnétique moyen $3d$ des composés substitués. De même, les températures de Curie ont évolué fortement avec l'augmentation du taux de fer, elles passent de 350 à 560 K ($\Delta T_c/T_c = 60\%$) lors de la substitution, cette augmentation est le résultat de deux effets : magnétovolumique et électronique.

La coercitivité mesurée pour des champs appliqués allant jusqu'à 90 kOe, en fonction de la température de recuit, a montré deux régimes différents. Par ailleurs, les coercitivités des composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$, pour une même température de recuit, sont nettement inférieures à celles du composé PrCo_3 . Le champ coercitif diminue de 12 kOe pour PrCo_3 à 1,53 kOe pour $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}$ lorsqu'on a recuit à 750°C. Cette diminution est due principalement à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline lors de la substitution du cobalt par le fer, du fait que la microstructure pour une même température de recuit est *a priori* la même. En effet, pour toutes les teneurs en fer, l'affinement Rietveld a montré que la taille des domaines de diffraction auto-cohérents des recuits à 750°C, était environ 35 nm. La substitution induit une réduction de la contribution axiale du sous réseau $3d$ et par conséquent une diminution de la coercitivité, comme nous l'avons montré par la diffraction des rayons X sous champ magnétique.

- **Approche théorique**

Calculs *ab initio*

Nous avons présenté dans un premier temps l'étude théorique à l'échelle microscopique par des calculs des structures électroniques au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de quelques éléments purs ainsi que de quelques composés intermétalliques qui forment, $R\text{Co}_x$ avec $R = \text{Y}$ et Pr ; $x = 2, 3$ et 5 . Nous avons étudié les phases de Laves de structure type MgCu_2 , les phases hexagonales de type CaCu_5 et les phases rhomboédriques de type PuNi_3 .

Nous avons étudié leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques, nous avons complété notre étude par le calcul des enthalpies de formation et des modules de rigidité de différents composés intermétalliques. L'étude théorique des composés à base d'yttrium nous a permis d'avoir des informations sur le magnétisme du sous réseau de Co en l'absence de terre rare magnétique. Nous avons réussi

à obtenir des résultats en bon accord avec l'expérience pour les éléments purs et les intermétalliques à base d'yttrium. Concernant les composés PrCo_x avec $x = 2, 3$ et 5 , nous avons montré que la structure électronique de PrCo_3 est composée de la superposition de la structure électronique de PrCo_2 et PrCo_5 , avec deux comportements différents sur les sites du praséodyme.

Par la suite, nous avons étudié l'effet de la substitution du cobalt par le fer dans le composé PrCo_3 en considérant trois cas de configuration ; sans polarisation de spin (*i*), avec polarisation de spin et moments colinéaires (*ii*) et avec polarisation de spin et moments non colinéaires (*iii*). Les atomes de fer ont été positionnés de telle sorte que l'atome de Fe partage différents sites de Co de la maille PuNi_3 : $3b$, $6c$ et $18h$. Pour cela, nous avons effectué nos calculs en considérant deux types de distributions pour le fer ; occupation totale des sites cristallographiques lorsque les atomes de fer occupent tous les sites du cobalt d'une position cristallographique du Co de la maille rhomboédrique et une occupation partielle des sites lorsque les atomes de fer partagent partiellement les sites avec le cobalt.

Nous avons montré le comportement ferromagnétique pour tous les composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $x \leq 3$ comme attendu dans le cadre de la théorie de Stoner du ferromagnétisme de bande. Le calcul des enthalpies de formation des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, nous a permis de corroborer la limite de solubilité du fer à x égale à 1 déterminée expérimentalement. Nous avons montré que le volume de la maille à l'équilibre augmente d'une manière continue lors de la substitution et cela pour les deux cas étudiés, les atomes de fer occupent d'une façon totale ou partielle de sites de la maille rhomboédrique, en raison du critère géométrique. L'augmentation du volume de la maille a une tendance similaire avec les résultats expérimentaux, bien que les volumes calculés soient de 10 à 12% plus petits que les valeurs expérimentales.

L'anisotropie magnétique a été confirmée pour ces composés puisque le calcul en spin non-colinéaire a été trouvé plus stable que le calcul polarisé dans les deux états de spin. Alors que la contribution magnétique dans le plan (x,y) a été trouvée quasiment nulle, l'ensemble des moments est porté le long de l'axe \vec{z} . La substitution a induit le renforcement du moment magnétique moyen $3d$ des composés substitués, en bon accord avec ceux obtenus par l'expérience.

Approche micromagnétisme

Nous avons effectué en parallèle la modélisation à l'échelle mésoscopique pour l'étude de la relation entre la structure et les propriétés magnétiques par l'approche du micromagnétisme.

Lors de notre étude d'un modèle étendu composé de 4 couches d'inclusions dures (sphériques et cubiques) dans une matrice douce, nous avons obtenu un résultat proche de l'expérience dans le cas des cristallites cubiques correspondant à une fraction volumique des cristallites $\varphi = 0,75$ et une valeur de $J_S = 0,125 \text{ T}$ pour la matrice (*i.e.* $\sim J_S^{crist}/6$). Le résultat est que les cristallites et la matrice présentent une courbe d'aimantation de type biphasique (découplé), avec un épaulement à champ nul. On

peut noter que le résultat obtenu avec des cristallites sphériques est qualitativement très proche de celui obtenu avec des cristallites cubiques.

À partir des calculs modèles des propriétés extrinsèques macroscopiques nous avons pu proposer une image simple de la microstructure. En effet, la courbe d'aimantation présente une signature d'un système composé de deux phases découplées : cristallites magnétiques dures et matrice amorphe douce. La présence du petit épaulement dans la courbe d'aimantation est analysée comme le renversement de l'aimantation de la matrice ; la localisation de cet épaulement à champ appliqué presque nul et sa petite amplitude sont des indications que la matrice est, comme attendu, magnétiquement très douce et caractérisée par une faible aimantation à saturation et par conséquent la dépendance des propriétés magnétiques extrinsèques de la taille des cristallites.

• Perspectives

Ce travail reste un sujet très riche en perspectives, d'un point de vue synthèse des composés intermétalliques à l'état nanocristallin, il serait intéressant d'élaborer ces systèmes soit en rubans soit en couches minces, ce qui permettra de voir l'effet de la microstructure sur l'anisotropie de ces phases et augmenter leurs potentialités. Ainsi, il serait peut être possible de réduire les temps et même la température de recuit.

Afin de confirmer l'état nanocristallin de ces composés et de mettre en évidence les résultats obtenus par l'analyse Rietveld, il serait intéressant de faire une étude approfondie par microscopie électronique en transmission à haute résolution.

Concernant les propriétés structurales et magnétiques des composés substitués, il serait utile de compléter ces travaux en procédant à des analyses par spectroscopie Mössbauer. Cela permettrait de compléter les résultats obtenus par diffraction des neutrons et de localiser avec certitude le site du fer.

Au vue des résultats obtenus des mesures magnétiques, il serait intéressant de faire des mesures en champ intense sur des échantillons $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $0 \leq x \leq 1$, orientés afin de déterminer les constantes d'anisotropie, surtout pour le composé PrCo_3 qui est prometteur aussi bien sur le plan fondamental qu'appliqué.

La spectroscopie d'absorption des Rayons X est une analyse importante pour approfondir l'étude de ces composés, elle permettra d'étudier localement les structures chimiques et électroniques.

Des calculs DFT type « tout électron » seront envisageables pour obtenir une description plus précise des termes d'interaction des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Par ailleurs, une étude théorique et expérimentale de l'insertion d'un élément léger, tel que l'hydrogène, l'azote ou le carbone, ou de la substitution du praséodyme par une autre terre rare sur les propriétés structurales et magnétiques sera une étude complémentaire.

Annexes

Annexes A

Classification des matériaux magnétiques

L'essentiel du magnétisme des atomes dans la matière provient de leurs couches électroniques incomplètes : moment orbital dû au mouvement sur les orbitales des électrons autour du noyau, moment de spin d'origine purement quantique. Ces deux moments, couplés par une interaction d'origine relativiste, le couplage spin-orbite, forment le moment magnétique. Un champ magnétique a tendance à aligner les moments magnétiques selon sa direction. Dans la matière condensée, les moments de spin des différents atomes sont couplés par interactions d'échange d'origine électrostatique, qui résulte du recouvrement des orbitales.

À toute température, l'ordre des moments est déterminé par la compétition entre les interactions d'échange et l'agitation thermique. Cet ordre se manifeste par des configurations de moments variées (figure A.1).

Ainsi, en dessous de la température de critique, dites température Curie, il en découle un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le paramagnétique, le ferromagnétique, l'antiferromagnétique, le ferrimagnétique et diamagnétique. Nous allons exposer brièvement les caractéristiques de chacune de ces catégories de matériaux :

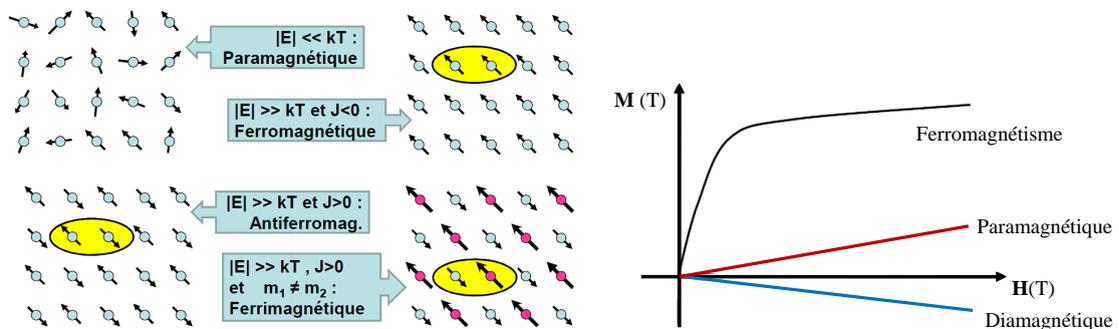


Figure A.1. Classification des matériaux magnétiques.

- **Les paramagnétiques**

Si les interactions entre les moments magnétiques sont faibles, comparées à l'agitation thermique, les interactions deviennent négligeables. En absence d'un champ magnétique, les moments peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques tendent à s'orienter suivant ce champ. L'aimantation est proportionnelle à l'excitation H appliquée : $M = \chi H$; où χ est la susceptibilité magnétique. Le paramagnétisme est sensible à la température. La susceptibilité initiale est positive et devient infinie au zéro absolu. Elle décroît lorsque la température augmente.

- **Les ferromagnétiques**

L'existence d'une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué indique qu'il y a des interactions entre porteurs élémentaires qui tendent à s'aligner parallèlement entre eux. Tout se passe comme si elles équivalaient à un champ magnétique fictif, appelé champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation qui vient s'ajouter au champ appliqué c'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme. Les propriétés des corps ferromagnétiques dépendent beaucoup de la température. Généralement, l'aimantation à saturation prend à $T = 0$ K une valeur maximale, correspondant au parallélisme des moments élémentaires, décroît régulièrement à mesure que la température s'élève et s'annule à une certaine température appelée la température de Curie.

- **Les antiferromagnétiques**

Dans un corps antiferromagnétique, l'état de plus basse énergie correspond à un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Il en résulte un regroupement des moments en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée de sorte qu'en absence de champ l'aimantation totale est nulle. La variation thermique de la susceptibilité magnétique présente un maximum correspondant à une certaine température, analogue à la température de Curie pour les ferromagnétiques, appelée la température de Néel. Au dessus de cette température, un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique.

- **Les ferrimagnétiques**

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux.

- **Les diamagnétiques**

Les substances diamagnétiques comportent des atomes non magnétiques. Cependant sous l'effet d'un champ appliqué, les moments magnétiques induits apparaissent dans la substance et s'alignent en sens opposé au champ extérieur.

Annexes B

Synthèse des alliages

B.1 Élaboration au four à induction

Parmi les procédés d'élaboration des alliages massifs est la méthode fusion à induction haute fréquence (voir figure B.1), son principe consiste à mettre les pré-curseurs dans un creuset en cuivre non inductif qui peut contenir jusqu'à 12 g d'alliage, divisé en secteur et entouré d'une bobine en cuivre refroidi par circulation de l'eau. Cette bobine est parcourue par un courant haute fréquence qui génère un courant induit ou courant de Foucault qui entraîne l'échauffement du métal par effet Joule.

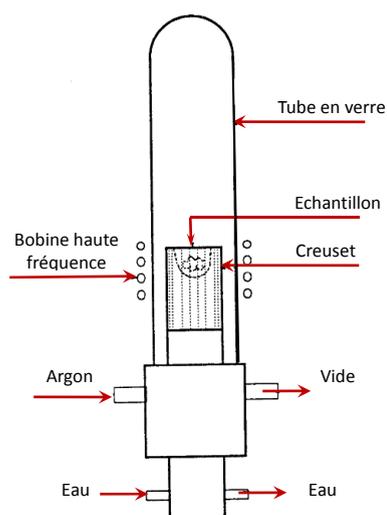


Figure B.1. Schéma du four à induction (gauche), photographie du four à induction (droite).

La méthode de synthèse par induction à haute fréquence est moins violente que celle par exemple de fusion à arc électrique car elle assure une meilleure pureté grâce au dégazage à chaud sous vide secondaire ($P \leq 10^{-6}$ mbar). De plus, la température

à laquelle l'alliage est porté, est mieux contrôlée que celle obtenue dans un four à arc, ce qui limite les pertes par vaporisation. Cette méthode permet la lévitation de l'alliage, aucun contact avec le creuset et toutes les contaminations sont ainsi évitées pendant la fusion. Il est possible d'insérer de l'argon dans l'enceinte hermétique au cas où le composé distillerait de façon importante durant l'expérience.

B.2 Synthèse des alliages nanocristallins

Les broyeurs à haute énergie utilisés en laboratoire pour obtenir les poudres nanocristallines sont des broyeurs planétaires Fritsch Pulverisette 5 et Fritsch Pulverisette 7 (voir figure B.2). Le terme planétaire provient du mouvement de type planétaire des jarres. Il est composé d'un plateau tournant sur lequel il y a deux supports de jarre. Ces supports permettent la rotation des jarres autour de leur propre axe dans le sens contraire du plateau.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le broyage, on peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres difficilement contrôlables ou mal maîtrisés (la géométrie des jarres, la géométrie et le nombre des billes, le rapport masse de billes/masse de poudre et la vitesse de rotation). L'état des éléments de départ peuvent être massif des éléments purs ou alliages préalablement préparé par fusion.

Le pré-alliage est par la suite introduits dans des jarres hermétiquement fermées sous atmosphère d'argon de haute pureté et sont co-broyés dans un broyeur planétaire de type FRITSCHE P7. Les jarres sont fixées sur un plateau mobile ; l'ensemble (jarres + plateau) est en rotation. Le mouvement de rotation du plateau est opposé à celui des jarres. Ainsi, les billes introduites dans les jarres se déplacent contre les parois jusqu'à ce que la force centrifuge prédomine et projette les billes contre les parois opposées, donnant lieu à une collision bille/ poudre/ bille. La figure B.2 présente le schéma de principe du broyage planétaire. Les vitesses de rotation du plateau et des satellites varient d'une façon indépendante, de 0 à 800 tr/min, et le diamètre du plateau est 244 mm. Le diamètre des jarres est variable, entre 40 mm 64 mm.

La puissance injectée de choc (P) peut être calculée avec la formule :

$$P = m_b R_J R_P \omega \Omega^2$$

m_b : la masse des billes (g),

R_J : le rayon des jarres (mm),

R_P : le rayon du plateau tournant (mm),

ϖ : la vitesse de rotation des jarres,

Ω : la vitesse de rotation du plateau tournant.

Le broyage est effectué en deux étapes : un pré-broyage durant une demi-heure à basse énergie suivi d'un autre à haute énergie durant 5 heures ceci en respectant un rapport masse des billes sur masse de la poudre égal à cinq. La vitesse de rotation des jarres est égale à 1320 trs/min et la vitesse du plateau est égale à 600 trs/min. Ces conditions correspondent à des valeurs d'énergie de choc cinétique, de fréquence

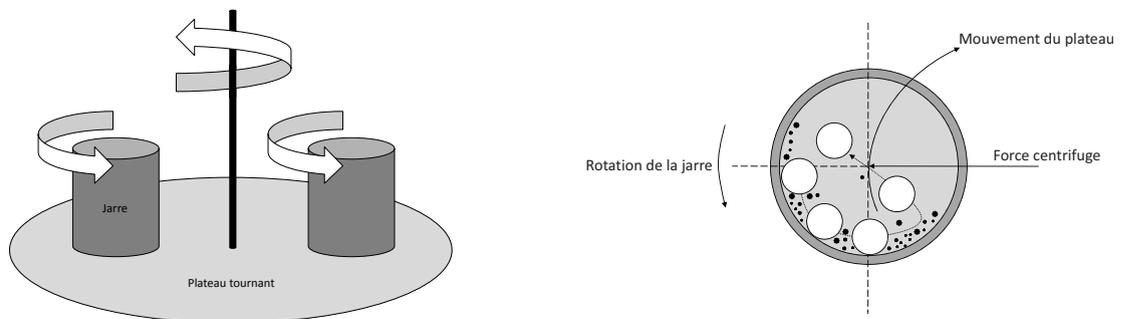


Figure B.2. Schéma de principe du broyage planétaire.

de chocs et de puissance de choc injectée respectivement égales à 0,81 J/hit, 62 Hz et 19,5 Watt/g. Ces conditions ont été respectées à chaque synthèse pour assurer la reproductibilité de l'expérience.

B.3 Traitement thermique

Lors de la solidification, les alliages présentent une microstructure hors équilibre due au phénomène de ségrégation et à la vitesse de germination. Le traitement de recuit permet de mettre à l'équilibre thermodynamique les échantillons à la température voulue.

Les échantillons bruts de fusion ou bruts de broyage sont enveloppés dans des ampoules de silice (SiO_2) préalablement dégazées, le tout est ensuite mis sous vide secondaire. Les ampoules sous vide secondaire ainsi obtenues sont scellées et placées dans un four tubulaire à résistance (Voir figure B.3).



Figure B.3. Fours tubulaires à résistance

Le tantale sert à éviter toute éventuelle contamination avec la silice lors du recuit, de fait qu'il est un métal avec une point de fusion d'environ 4290 K, et donne donc la possibilité de réaliser des traitements thermiques jusqu'aux température supérieur à 1373 K.

Annexes C

Diffraction des rayons X et diffraction des neutrons

C.1 Principe de la diffraction des rayons X

Cette technique d'investigation est basée sur l'interaction du rayonnement avec la matière. Lorsque les rayons X traversent la matière, plusieurs phénomènes ont lieu, parmi eux la diffusion élastique : du corps soumis à la radiation X sort une autre radiation X (secondaire) qui a la même énergie que celle incidente, mais a une autre direction de propagation. Ce phénomène est dû à l'interaction du rayonnement avec les électrons.

L'électron qui se trouve dans le champ électromagnétique des rayons X se met à osciller avec la fréquence du champ. Cet oscillateur, qui porte une charge électrique, va produire, à son tour une onde électromagnétique de la même fréquence que celle de l'oscillateur, c'est-à-dire de la même fréquence que les rayons incidents (voir la figure C.1). L'atome, qui a plusieurs électrons, peut être regardé comme une source d'ondes sphériques secondaires. Si la radiation incidente est monochromatique et les atomes ont un arrangement périodique, toutes les ondes secondaires vont interférer (comme dans l'optique classique, ici le réseau de diffraction=réseau atomique).

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

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{C.1.1})$$

où λ est la longueur d'onde, n est l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance inter planaire pour une famille de plans (hkl) qui dépend des paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et de la symétrie cristalline. L'aspect de l'image de diffraction et l'amplitude d'un maximum de diffraction dépend, d'une part, des caractéristiques de l'échantillon (la distribution des électrons dans l'atome, la distribution des atomes dans la maille élémentaire, la forme de l'échantillon polycristallin ou monocristallin, l'histoire métallurgique de l'échantillon). D'autre part, l'amplitude dépend des caractéristiques du dispositif expérimental (faisceau mono ou polychromatique, l'échantillon fixe ou mobile, du détecteur fixe ou mobile, caractéristiques du détecteur, etc.)

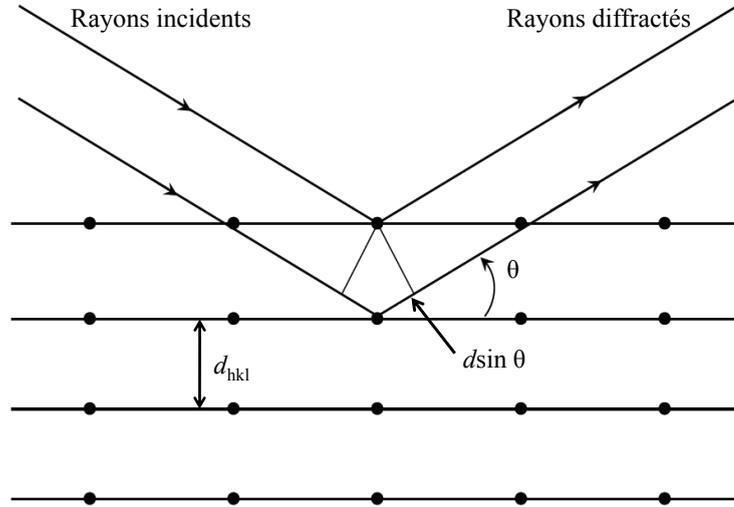


Figure C.1. Représentation schématique du processus de diffraction.

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

C.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre libre

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

$$I_K = s J_K L_K A |F_K|^2$$

$$F_K = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \times e^{-B_j \sin \theta / \lambda^2} \quad (\text{C.1.2})$$

où : K représente les indices de Miller (hkl), s est le facteur d'échelle indépendant de K , J_K est la multiplicité, L_K représente le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation, A est le facteur d'absorption (formule C.1.2.), F_K le facteur de structure nucléaire, j décrit la sommation sur l'ensemble des atomes de la maille élémentaire, f_j est le facteur de diffusion de l'atome j , (x_j, y_j, z_j) sont les coordonnées de position de l'atome j dans la maille élémentaire, B_j est le facteur d'agitation isotrope de l'atome j , λ est la longueur d'onde, $e^{-B_j \sin \theta / \lambda^2}$ est dénommé facteur Debye Waller et traduit le déplacement des atomes autour d'une position moyenne. Le facteur s dépend de l'intensité du faisceau incident, de la longueur d'onde du faisceau, du volume de la maille élémentaire, de la distance de l'échantillon au détecteur et de paramètres liés à la géométrie du dispositif expérimental. Donc l'intensité du pic de diffraction est dépendante d'une part de la distribution des électrons dans l'atome (f_j), d'autre part de la distribution des atomes dans la cellule élémentaire (x_j, y_j, z_j) , (hkl) , de leurs mouvements d'agitation thermique et de la configuration expérimentale.

Pour notre étude, la caractérisation structurale des alliages élaborés ont été réalisés avec un diffractomètre D8 Advance-BRUKER AXS à géométrie de type Bragg-Brentano, constitué d'un goniomètre horizontal $\theta-\theta$, d'un porte-échantillon tournant et d'un tube de rayons X de radiation $K\alpha_1$ ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda_{K\alpha_2} = 1,5443 \text{ \AA}$) en cuivre.

Pour être analysé, une partie des échantillons massifs est réduit en morceaux dans un mortier d'abîche puis en poudre plus fine dans un mortier en agate. Pour les échantillons en poudres, la quantité adéquate est prélevée et broyée dans un mortier en agate, la poudre est étalée sur une plaque porte échantillon, l'analyse est effectuée dans les conditions atmosphériques et la durée d'analyse se fait au minimum pendant 8 heures.

Le traitement des données de diffraction permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans l'alliage et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques. L'analyse des diffractogrammes des rayons X sur poudre a été faite par :

- Le logiciel EVA pour identifier les composés, des impuretés et indexer les pics de Bragg. Les pics de Bragg identifiés dans le diagramme de diffraction (EVA) sont ensuite indexés par comparaison avec les positions calculées par les programmes des logiciels POWDER CELL et CARINE. Le calcul des positions est fait en utilisant des paramètres de maille proches de ceux de l'échantillon analysé, des positions atomiques et en tenant compte des conditions de réflexion caractéristiques à la symétrie cristalline de l'échantillon.
- Les diffractogrammes sont analysés par la méthode Rietveld via le raffinement du logiciel FullProf. C'est une méthode itérative des moindres carrés qui permet l'affinement des différents paramètres structuraux (paramètres de maille, taux d'occupation, positions atomiques, déplacement des atomes autour de leur position), du bruit de fond, du facteur d'échelle ainsi que des coefficients décrivant la forme et la largeur des raies de diffraction. Le but de cet affinement est de réduire les différences entre le diagramme calculé et l'expérimental afin de déterminer les données cristallographiques de la phase. Cette méthode permet une analyse quantitative des différentes phases en donnant accès aux pourcentages massiques. L'utilisation d'une interface graphique WinPloter permet de visualiser la qualité des affinements réalisés. Le détail de cette méthode d'analyse va être développé à la fin de ce paragraphe.

C.1.2 Principe de diffraction des rayons X sous champ magnétique

Afin de déterminer la direction de facile aimantation à l'ambiante, la méthode la plus accessible est la mesure de diffraction des rayons X sur des échantillons orientés sous un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de réflexion de l'échantillon.

La méthode consiste à mettre la poudre de taille inférieure à $36 \mu\text{m}$ pour avoir le maximum de grains monodomaines sur une plaque au dessous de laquelle on a mis un aimant. La figure C.2 présente le principe de diffraction des rayons X orientés

sous champ magnétique [154].

Le champ extérieur ($\simeq 1\text{kOe}$) appliqué selon la direction z perpendiculaire à la surface de la plaque est suffisant pour faire tourner les petits grains dans une direction privilégiée. La poudre ainsi orientée est analysée par diffraction des rayons X à température ambiante.

L'orientation des grains dans la direction du champ magnétique extérieur induit un changement du diagramme de diffraction des rayons X. En comparant les diffractogrammes réalisés sur l'échantillon libre et sur l'échantillon orienté, on s'attend à une disparition de certains pics de Bragg et un développement de certains d'autres.

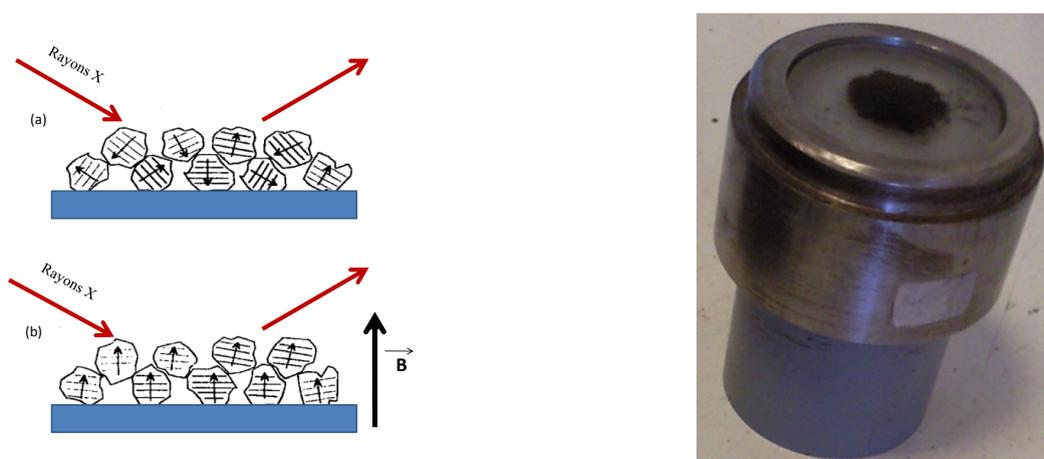


Figure C.2. Principe de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique [154] (gauche), photographie plaque de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique (droite).

C.2 Principe de la diffraction des neutrons

Le neutron est une particule neutre de spin $1/2$ qui interagit avec le noyau d'un atome (diffusion nucléaire) et avec son moment magnétique (diffusion magnétique). L'absence d'interaction à longue distance assure une forte pénétration du neutron dans la matière (de l'ordre de quelques centimètres), le neutron étant alors fortement absorbé. Comme indiqué précédemment, les rayons X interagissent uniquement avec le nuage électronique des atomes. Les neutrons permettent donc d'avoir des informations supplémentaires car ils interagissent avec le noyau des atomes. De plus, grâce à la diffraction des neutrons, il est possible de déterminer les positions atomiques d'atomes légers et de leurs isotopes tels que l'hydrogène, le deutérium ou le carbone, même en présence d'atomes plus lourds ainsi que la distinction entre deux atomes proches comme le fer et le cobalt dans le tableau périodique. Cela est possible car l'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente b_{coh} ou longueur de Fermi qui varie de façon non systématique d'un atome à l'autre (voir figure C.3). Ainsi, il est possible d'identifier les phases en présence dans un échantillon, les données cristallographiques des phases avec précision en particulier la position atomique d'éléments interstitiels. L'interaction magnétique est détermi-

née par les couplages dipôle-dipôle entre Le neutron est une particule neutre de spin 1/2 qui interagit avec le noyau d'un atome (diffusion nucléaire) et avec son moment magnétique (diffusion magnétique). L'absence d'interaction à longue distance assure une forte pénétration du neutron dans la matière (de l'ordre de quelques centimètres), le neutron étant alors fortement absorbé. Comme indiqué précédemment, les rayons X interagissent uniquement avec le nuage électronique des atomes. Les neutrons permettent donc d'avoir des informations supplémentaires car ils interagissent avec le noyau des atomes. De plus, grâce à la diffraction de neutrons, il est possible de déterminer les positions atomiques d'atomes légers et de leurs isotopes tels que l'hydrogène, le deutérium ou le carbone, même en présence d'atomes plus lourds ainsi que la distinction entre deux atomes proches comme le fer et le cobalt dans le tableau périodique. Cela est possible car l'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente b_{coh} ou longueur de Fermi qui varie de façon non systématique d'un atome à l'autre (voir figure C.3). Ainsi, il est possible d'identifier les phases en présence dans un échantillon, les données cristallographiques des phases avec précision en particulier la position atomique d'éléments interstitiels. L'interaction magnétique est déterminée par les couplages dipôle-dipôle entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques des électrons non appariés existants dans l'enveloppe électronique d'un atome ou avec le moment magnétique du noyau atomique. Elle permet de déterminer la structure magnétique d'un échantillon.

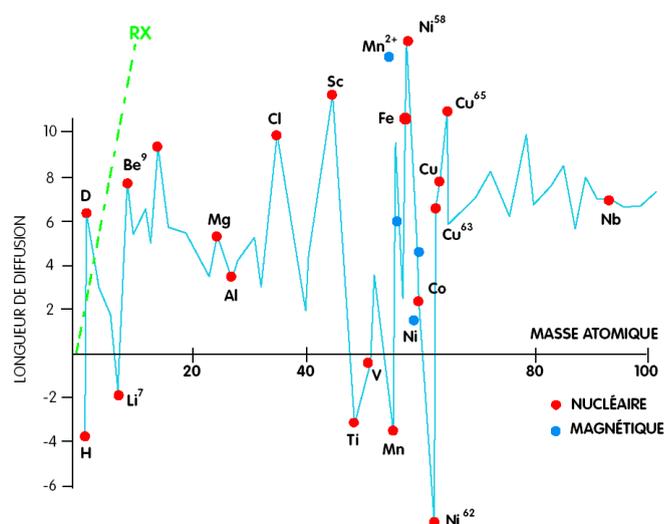


Figure C.3. Longueur de diffusion cohérente en fonction du numéro atomique

Comme dans le cas des rayons X, il y aura diffusion cohérente si les conditions de Bragg sont satisfaites. Les neutrons les plus utilisés pour la diffraction sont les neutrons thermiques sortant du modérateur d'une pile nucléaire qui sont obtenus après un nombre suffisant de collisions dans des substances adaptées aux gammes de longueur d'onde désirées. Ces neutrons sont intéressants car leur longueur d'onde est du même ordre de grandeur que celle des rayons X couramment utilisés et donc

proche des distances interatomiques dans les cristaux. La condition de Bragg (équation C.1.1) est satisfaite. Comme les neutrons voient deux *réseaux de diffraction*, il existe deux jeux de maxima de diffraction, conformément à la loi de Bragg. Ainsi, lorsque la structure cristalline est différente de la structure magnétique, cela engendre deux ensembles de pics de diffraction distincts correspondant respectivement à chacune des phases. Lorsque ces deux structures sont identiques, les pics se superposent. Dans le cas de la diffraction des neutrons sur poudre, il existe deux techniques souvent utilisées :

- un faisceau monochromatique est envoyé sous un angle fixe sur l'échantillon. La détection du faisceau diffusé est faite dans une plage angulaire, en déplaçant le détecteur par rapport à l'échantillon ou en utilisant un multi-détecteur,
- un faisceau incident est envoyé sous un angle fixe sur l'échantillon, la détection est faite dans une seule direction. Les maxima de diffraction donnés par les différents plans (hkl) sont obtenus en variant la longueur d'onde du faisceau incident.

Les mesures de diagrammes de diffraction de neutrons sur poudres ont été réalisées avec les diffractomètres deux axes à neutrons froids G4-1 et à neutrons thermiques 3T-2 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB).

C.2.1 Diffractomètre à deux axes à neutrons froids PYR-RHIAS G4-1

G4-1 est un diffractomètre deux axes sur poudre qui utilise le guide G4 de neutrons froids (voir figure C.4). Il est équipé d'un monochromateur de graphite pyrolytique (réflexion (002)) à focalisation verticale et d'un multidétecteur constitué de 800 cellules couvrant un domaine angulaire de 2θ à 80° . Le flux maximal de neutrons est de $4 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La longueur d'onde la plus couramment utilisée est $2,43 \text{ \AA}$ mais peut occasionnellement varier de $2,43$ à $5,5 \text{ \AA}$.

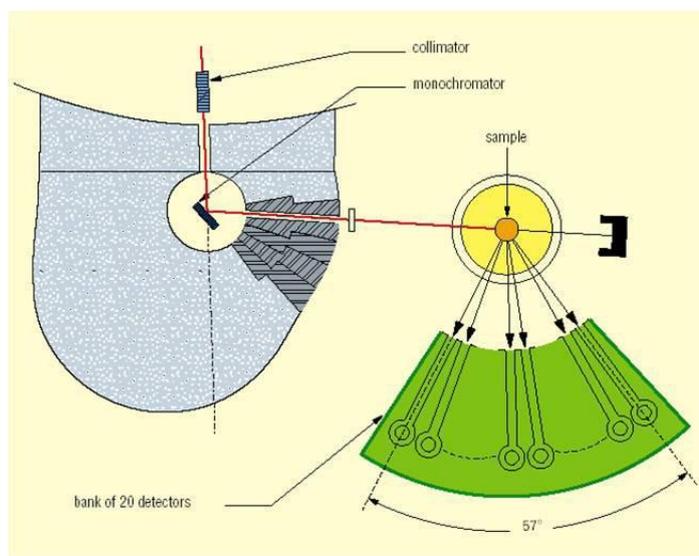


Figure C.4. Schéma du diffractomètre deux axes G4-1 du LLB.

Le domaine angulaire de diffusion est compris entre 3 et 105° mesuré par pas de 0,02°. A bas angle, la résolution du diffractomètre est minimale ce qui fait que cet instrument est surtout adapté pour la résolution de structure magnétique. Un cryofour permet d'atteindre des températures variant de 1,5 K à 550 K.

C.2.2 Diffractomètre haute résolution 3T-2

3T-2 est un diffractomètre deux axes haute résolution dédié à la diffraction de neutrons sur poudre. Il utilise des neutrons thermiques et permet donc d'obtenir des affinements de structure nucléaire de haute résolution dans une gamme de température variant de 2 à 1300 K. Comme le montre la figure C.5, le faisceau de neutrons passe dans un collimateur puis est dévié par un monochromateur vertical en germanium utilisant la réflexion (335) qui délivre un flux de neutrons maximum de $10^6 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ sur l'échantillon. La longueur d'onde accessible est de 1,225 Å. Un multidétecteur permet d'enregistrer des diffractogrammes sur une large couverture angulaire de 5 à 122° par pas de 0,05°.

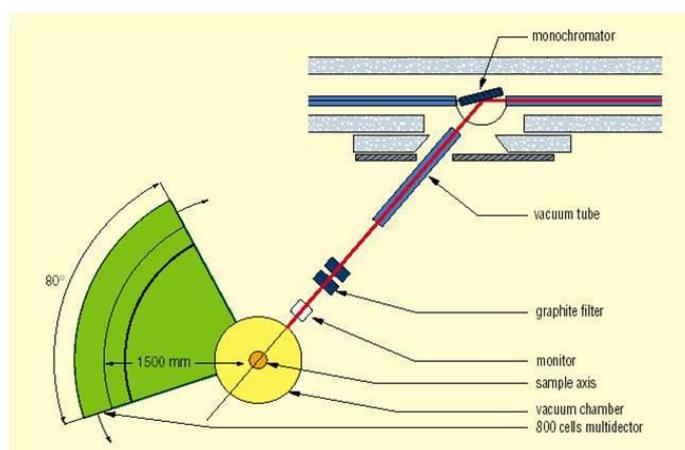


Figure C.5. Schéma du diffractomètre deux axes 3T-2 du LLB.

C.3 L'analyse des diffractogrammes sur poudre par la méthode de Rietveld

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

cléaire) et magnétique. Le principe de l'affinement est basé sur la statistique de moindre carré en cherchant la valeur minimale de S_y [103, 104, 155] :

$$S_y = \sum_j w_j (y_n - y_{cn})^2 \quad (\text{C.3.1})$$

- où n est l'indice du n^{ime} point de mesure du diagramme,
- y_n est l'intensité mesurée du n^{ime} point de mesure,
- y_{cn} est l'intensité calculée du n^{ime} point de mesure,
- $w_j = 1/I_n$ est le poids du n^{ime} point de mesure

L'intensité calculée y_{cn} est déterminée par :

$$y_{cn} = y_{bn} + \sum_{\varphi} S \sum_K J_K L_K P_K A F^2 \phi_{nK} \quad (\text{C.3.2})$$

- où y_{bn} est l'intensité du bruit de fond au n^{ime} point de mesure
- S est un facteur d'échelle
- K représente les indices de Miller (hkl) des différents pics de Bragg
- J_K est la multiplicité pour la réflexion K
- L_K représente le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation
- P_K est la fonction d'orientation préférentielle
- A est le facteur d'absorption
- F est le facteur de structure correspondant à la K^{ime} réflexion
- Φ_K est la fonction modélisant le profil de la réflexion K
- φ est le nombre de phases cristallines.

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

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

- Le résidu de profil non pondéré R_P :

$$R_P = \frac{\sum_n |y_n - y_{cn}|}{\sum_n y_n} \quad (\text{C.3.3})$$

- Le résidu de Bragg R_B :

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K - I_{Kc}|}{\sum_K I_K} \quad (\text{C.3.4})$$

- Le résidu de profil pondéré R_{wp} :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_n w_n |y_n - y_{cn}|^2}{\sum_n w_n y_n^2} \right]^{1/2} \quad (\text{C.3.5})$$

- Le résidu de la structure R_F :

$$R_F = \frac{\sum_K |I_K^{1/2} - I_{Kc}^{1/2}|}{\sum_K I_K^{1/2}} \quad (\text{C.3.6})$$

- Le résidu de profil attendu R_{exp} :

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_n w_n y_n^2} \right]^{1/2} \quad (\text{C.3.7})$$

- Chi carré χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right] \quad (\text{C.3.8})$$

où I_K , I_{Kc} sont les intensités observées et calculées pour la K^{ime} réflexion de Bragg à la fin de l'affinement, $(N - P + C)$ est le nombre de degrés de liberté, N est le nombre de pics pris en compte dans l'affinement, P est le nombre des paramètres affinés et C le nombre de contraintes. R_p , R_{wp} , caractérisent l'accord entre le profil calculé et celui mesuré. R_{exp} donne la valeur minimale attendue de R_{wp} . Comme R_{exp} est une quantité réelle on peut voir que le nombre des paramètres affinés (P) doit être plus petit que celui des pics pris en considération pour l'affinement (N).

R_B et R_F donnent une information sur l'accord entre les intensités intégrées, respectivement les facteurs de structure, expérimental et calculé. Il existe un résidu R_{mag} défini de la même façon que R_B pour la phase magnétique. Le facteur χ^2 représente un test statistique et donc, dans le cas d'une similitude parfaite entre le profil expérimental et celui calculé il doit être égal à l'unité. En pratique il est loin de l'unité et donc sa valeur n'est pas uniquement prise en compte mais on regarde plutôt son évolution pendant l'affinement : l'affinement est bon si χ^2 diminue.

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

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

décalage du zéro, le bruit du fond, la forme des pics, la résolution instrumentale, l'orientation préférentielle des cristallites dans le porte échantillon.

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

Le bruit de fond peut être modélisé par un polynôme pour lequel les coefficients vont être affinés ou par une extrapolation faite entre les points qui ne contribuent pas aux pics de Bragg.

La forme des pics dépend des différents facteurs expérimentaux (par exemple la géométrie des dispositifs de collimation) mais aussi de l'échantillon (par exemple les défauts, la taille des grains, les contraintes). La méthode nécessite une fonction d'ajustement des pics. Plusieurs types de modélisations de la forme du pic sont utilisés, parmi eux : Gauss (G), Lorentz (L) et pseudo-Voigt (pV). La dernière est un mélange entre les deux premières :

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

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

$$H_n^2 = U \tan^2(\theta_n) + V \tan(\theta_n) + W$$

où U, V, W sont des paramètres à affiner ($W, U > 0, V < 0$), θ_n est l'angle de diffraction de la n^{ime} raie du diagramme. Cette dépendance est réelle pour les diffractomètre avec une résolution moyenne, mais pas pour les diffractomètre à haute résolution pour lesquels l'influence de l'échantillon peut être déterminante. L'orientation préférentielle des cristallites dans le porte échantillon induit une distorsion systématique de l'intensité des réflexions. Donc une fonction (P_K) qui modélise cette distorsion doit être introduite. Dans le cas de la diffraction de neutrons l'effet est moins visible dans les diffractogrammes car l'échantillon est grand et le porte échantillon est généralement cylindrique [155]. Pour des informations supplémentaires sur cette méthode et sur le processus d'affinement se reporter aux références suivantes [156, 104, 155, 157].

Annexes D

Mesures et analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps sous atmosphère contrôlée.

D.1 Calorimétrie différentielle à balayage

Parmi les outils qui nous permettent d'étudier les transformations des poudres en fonction de la température est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC pour Differential scanning calorimetry).

Un appareil de calorimétrie différentielle à balayage 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.

Dans cette méthode, l'échantillon et la référence sont connectés par une résistance chauffante par flux correspondant à un disque métallique, le tout enfermé dans un four (figure D.1). La variation de l'enthalpie ou de la capacité calorifique du matériau entraîne une différence dans sa température relative à la référence. Toutefois, le flux de chaleur résultant est moins important que lors d'une analyse thermique différentielle (ATD) car l'échantillon et la référence sont en bon contact thermique. La différence de température est enregistrée et rapportée au changement d'enthalpie du matériau déduite d'expériences de calibration préalablement effectuées.

La majeure partie du montage de la cellule DSC est enfermée dans une enceinte argentée cylindrique chauffante qui dissipe la chaleur des creusets via un disque de constantan (alliage métallique constitué de cuivre et de nickel) qui est rattaché au bloc argenté (voir figure D.1). Le disque possède deux plateformes surélevées sur lesquelles on place le creuset contenant l'échantillon et celui de référence. Un disque de chromel (alliage métallique à base de chrome et de nickel) et des connections

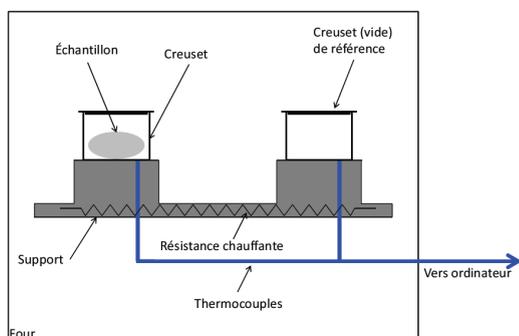


Figure D.1. Schéma de principe de la DSC par flux de chaleur (gauche), photographie de la DSC (droite)

sont attachés en-dessous de chacune des plateformes. Les thermocouples chromel-constantan sont utilisés pour mesurer la différence de température. Les connections sont en alumel (un alliage constitué de nickel, de manganèse, d'aluminium et de silicium) et permettent de mesurer indépendamment la température de l'échantillon et de la référence. La cellule de DSC est parcourue par un flux constant de gaz inerte (argon) afin d'éviter l'oxydation des composés pendant les analyses et la solidification de l'eau condensée lors des mesures à basses températures.

D.2 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode d'analyse qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage. Elle permet de détecter les transitions de phases d'une substance en fonction de la température, et de déterminer leur caractère exothermique ou endothermique.

L'échantillon (de l'ordre de 10 mg) est placé dans un creuset fait d'une substance ne possédant pas de transition de phase sur le domaine de température étudié. Nous avons utilisé des creusets en alumine ou en graphite. Le creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de même nature (creuset de référence) sont placés dans une enceinte hermétique, permettant de travailler sous différents gaz. Cette enceinte est entourée d'un four à résistance de graphite permettant de monter à 2050°C. La résistance de graphite est maintenue sous atmosphère d'argon, afin d'éviter sa combustion. Un schéma de principe de l'appareil est présenté figure D.2.

Trois thermocouples sont situés dans l'enceinte :

- le thermocouple de régulation est situé sous le porte-creusets, c'est le signal fourni par ce thermocouple qui sera utilisé pour ajuster la température de la chambre.
- un thermocouple placé au contact du creuset échantillon.
- un thermocouple placé au contact du creuset de référence, de même nature que le thermocouple échantillon.

On rappelle qu'un thermocouple fournit une différence de potentiel dont la valeur est fonction de la température mesurée. À l'aide de la relation d'étalonnage, on

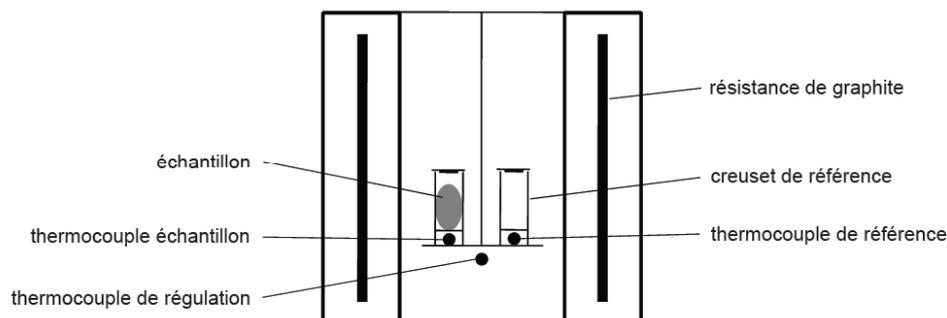


Figure D.2. Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermique différentielle.

peut alors connaître la température mesurée. On fait suivre à l'enceinte un cycle de température, et à chaque temps t , sont enregistrées la température T donnée par le thermocouple de régulation, et la différence ΔU , en μV , des signaux fournis par les thermocouples échantillon et de référence. Le tracé de ΔU en fonction de T fera alors apparaître des pics aux températures où l'échantillon subit une transition de phase. Un pic pointant vers le bas sera caractéristique d'une transformation endothermique (par exemple une fusion), un pic pointant vers le haut révélera lui une transformation exothermique.

L'appareil utilisé lors de cette étude est un SETARAM DTA 92-16.18, la vitesse de chauffe appliquée est de $10^{\circ}C/min$.

Annexes E

Analyse par spectrométrie d'émission au plasma

La spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), voir figure E.1 est une méthode d'analyse globale qui permet de doser la quasi-totalité des éléments au-delà du carbone de la classification périodique. Une torche de plasma ionise l'échantillon. Les électrons des atomes alors ionisés retournent à leur état fondamental en émettant des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément à analyser. La lumière émise est alors analysée, son intensité est comparée à celle émise par le même élément présent dans une solution dont on connaît la concentration (la solution étalon). Ceci permet de remonter à la concentration de l'élément dans l'échantillon initial.

C'est une méthode destructive essentiellement, mais avec très peu de matière (quelques milligrammes) elle permet d'analyser un très grand nombre d'éléments, aussi bien comme éléments majeurs qu'à l'état de traces (de la dizaine de % à quelques ppm voire ppb). C'est un excellent outil panoramique, une soixantaine d'éléments peuvent être déterminés en moins de deux minutes - analyse semi quantitative.

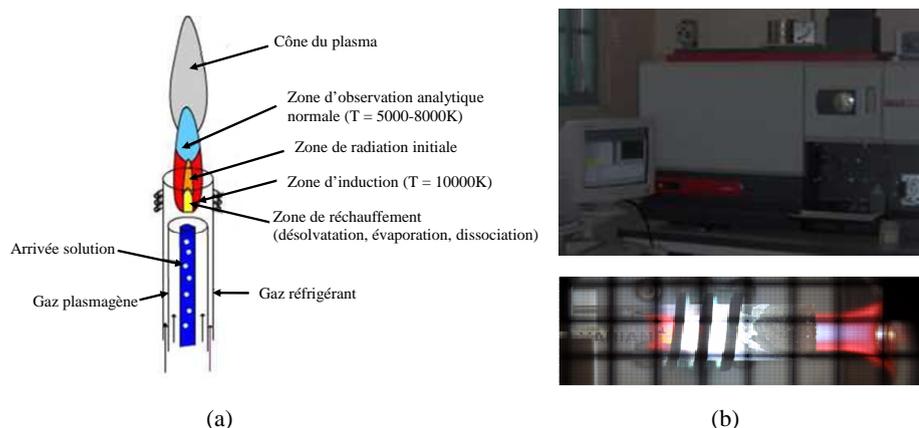


Figure E.1. Différentes zones dans la torche à Plasma (a). Photographie de la spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES (b)

L'appareil utilisé au sein du laboratoire est un appareil de type Varian, model Vista Pro axial. L'échantillon sous forme de poudre est d'abord dissout dans de l'acide pour permettre une meilleure introduction dans le plasma. On obtient ainsi la composition globale de l'échantillon.

Annexes F

Mesure des propriétés magnétiques

F.1 Température de Curie

La température de Curie est la température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Cette transition se manifeste par une chute brutale de la susceptibilité magnétique massique χ_m mesurée en fonction de la température à l'aide d'un Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8 (figure F.1), fonctionnant sur le même principe qu'une balance de type Faraday.



Figure F.1. Photographie du Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8.

L'échantillon d'une dizaine de milligrammes mis dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire (figure F.2) est placé à l'intérieur de l'entrefer d'un aimant dont

la forme géométrique permet d'obtenir un gradient de champ constant. Il est soumis à une force magnétique F_Z s'exerçant sur l'élément de volume dv de l'échantillon.

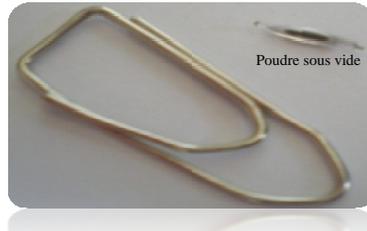


Figure F.2. Ampoule de poudre sous vide secondaire.

Cette transition se manifeste par une chute brutale de la susceptibilité magnétique χ_m mesurée en fonction de la température. Le champ magnétique appliqué est égal à 1 kOe. La force totale s'exerçant sur l'échantillon peut s'exprimer en fonction de la susceptibilité χ_m par la relation suivante :

$$F_c = \chi_m m H \partial H_x / \partial X$$

avec χ_m est la susceptibilité d'échantillon de masse m et H est le champ magnétique appliqué.

Un détecteur magnétique enregistre le déplacement de l'échantillon sous l'action de cette force. Un ordinateur relié à l'appareil de mesure permet de tracer les courbes $\chi_m = f(T)$. La température de Curie est déterminée graphiquement en considérant la fonction $df(T)/dT$, dérivée de la susceptibilité magnétique $\chi_m(T)$. T_c correspond donc à la solution de l'équation $df(T)/dT = 0$.

F.2 Aimantation

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un PPMS (Physical properties measurement system). Cette appareillage permet de mesurer différentes propriétés magnétiques d'un matériau, tel que l'aimantation, le moment magnétique en fonction du champ appliqué ou de la température (figure F.3).

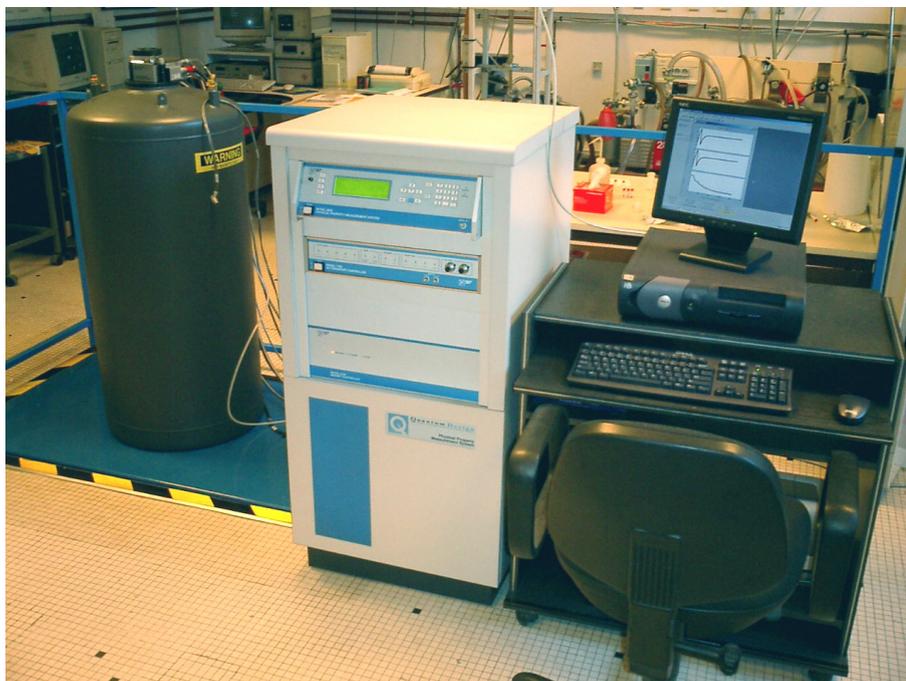


Figure F.3. Photographie du PPMS

On peut atteindre un champ magnétique maximal de 9 T et une température pouvant varier de 5 à 340 K, l'enceinte est refroidie à l'hélium liquide. Une masse de poudre inférieure à 10 mg est tassée dans un porte échantillon en Téflon qu'on place entre deux couches de résines sur laquelle on ajoute une goutte de solvant et puis on laisse sécher à l'air environ 10 mn. Ce porte échantillon est inséré dans une paille (transparente, sans colorant) laquelle est fixée à une canne permettant de positionner l'échantillon au milieu de la bobine qui génère le champ magnétique. L'ordinateur couplé au magnétomètre permet de tracer la courbe $M(T)$ et $M(H)$ à différentes températures.

Annexes G

Dilatation thermique

Dans un cristal parfait, les atomes sont rangés de façon tri-périodique sur un réseau de sites, avec impossibilité de les quitter. N'ayant aucun degré de liberté en translation et chacun possède trois degrés de liberté de vibration. Leur caractéristique thermodynamique évolue en fonction de la température, dans ce cas, seules les vibrations du réseau contribuent à la conduction thermique. Il s'agit d'ondes élastiques planes progressives qui peuvent être associées à des quasi-particules : les phonons. Les positions d'équilibres des noyaux rendent l'énergie potentielle minimale : ses dérivées premières par rapport aux coordonnées de position sont nulles, et ce sont les dérivées secondes qui, pour des vibrations de faible amplitude, vont déterminer les fréquences de vibration. Il existe plusieurs modèles permettant de décrire le système. Nous en présenterons deux : le modèle d'Einstein et le modèle de Debye.

G.1 Modèle d'Einstein

Dans le modèle d'Einstein, on considère que les vibrations du réseau cristallin sont équivalentes à un système d'oscillateurs harmoniques quantiques indépendants qui ont tous la même fréquence de vibration. Cette hypothèse de fréquence unique pour tous les oscillateurs simplifie le calcul mais c'est elle qui constitue le défaut du modèle. La densité du mode du modèle d'Einstein : $g(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E)$ où ω_E est la fréquence d'Einstein. Le facteur N assure que la somme sur toutes les fréquences donne N modes dans la première zone de Brillouin :

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega)d\omega = N \int_0^{\omega_{max}} \delta(\omega - \omega_E)d\omega = N \quad (\text{G.1.1})$$

On obtient alors

$$\bar{E} = 3N\bar{h}\omega_E \left[\frac{1}{e^{\beta\bar{h}\omega_E} - 1} + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{G.1.2})$$

La capacité calorifique est donc égale à :

$$C_V = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{3N}{k_B T^2} \frac{(\bar{h}\omega_E)^2 e^{\beta\bar{h}\omega_E}}{(e^{\beta\bar{h}\omega_E} - 1)^2} \quad (\text{G.1.3})$$

À haute température, on a $e^{\beta\hbar\omega_E} \simeq 1$, on en déduit

$$C_V = 3Nk_B \quad (\text{G.1.4})$$

Ce résultat coïncide avec celui de N oscillateurs harmoniques classiques, ceci est attendu car le caractère quantique disparaît à haute température. À basse température, on a :

$$C_V = \frac{3N}{k_B T^2} (\hbar\omega_E)^2 e^{-\beta\hbar\omega_E} \quad (\text{G.1.5})$$

On voit que C_V tend vers 0 exponentiellement quand T tend vers 0, en désaccord avec le résultat expérimental selon lequel C_V tend vers 0 comme T^3 .

G.2 Modèle de Debye

Le modèle d'Einstein a l'avantage d'être simple et historiquement, c'est le premier, mais son intérêt pratique est limité, il a permis à Debye de construire le sien, beaucoup plus performant, mais requérant des connaissances avancées en cristallographie. Le but du modèle de Debye est de pouvoir approximer $C_v(T) = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ pour toutes les températures. Le modèle de Debye se base sur les hypothèses suivantes :

- Les atomes vibrants du réseau sont des oscillateurs harmoniques quantiques mais chacun vibre avec toutes les pulsations possibles.
- La pulsation de vibration ω est supposée proportionnelle à la norme du vecteur d'onde \vec{k} , c'est à dire $\omega = ck$ (c est la vitesse du son).
- La densité de mode approchée dite « densité de Debye » $g_D(\omega)$ est calculée en utilisant l'hypothèse précédente.
- On remplace ω_{max} par la pulsation de Debye ω_D pour assurer la normalisation de la densité de modes :

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N \quad (\text{G.2.1})$$

Où $3N$ est le nombre totale de modes (en trois dimensions). On calcul d'abord la densité de mode de Debye. On écrit :

$$g(\omega)d\omega = G\vec{k}d\vec{k} = \frac{3}{(2\pi)^3} d\vec{k} = \frac{3}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \quad (\text{G.2.2})$$

Le facteur 3 dans le deuxième membre des deux dernières égalités exprime le fait que chaque vecteur d'onde \vec{k} correspond à trois modes de propagation, un longitudinale et deux transverses, on en déduit :

$$g(\omega)d\omega = \frac{3}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{d\omega} \quad (\text{G.2.3})$$

Pour obtenir la densité de Debye $g_D(\omega)$, on remplace $\frac{dk}{d\omega}$ et k^2 dans l'expression G.2.3 ci-dessus en utilisant la deuxième hypothèse de Debye $\omega = ck$. On en déduit donc :

$$g(\omega)d\omega = \frac{3L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(\frac{1}{c}\right) = 3 \frac{L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (\text{G.2.4})$$

Dans le cas d'une dimension, $g_D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} = \frac{L}{\pi c}$, indépendant de ω . On doit déterminer la pulsation de Debye ω_D qui remplace ω_{max} pour la normalisation de $g_D\omega$. On a :

$$3N = \int_0^{\omega_D} g_D(\omega)d\omega = \frac{3L^3}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2 c^3} \omega_D^3 \quad (\text{G.2.5})$$

On en déduit :

$$\omega_D^3 = 3N \frac{2\pi^2 c^3}{L^3} \quad (\text{G.2.6})$$

L'énergie moyenne par le modèle de Debye dans le cas de trois dimensions s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_0^{\omega_D} g_D(\omega) \bar{h}\omega d\omega \left[\frac{1}{e^{\beta\bar{h}\omega} - 1} + \frac{3}{2} \right] \\ &= \frac{3L^3}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \bar{h}\omega^3 d\omega \left[\frac{1}{e^{\beta\bar{h}\omega} - 1} + \frac{3}{2} \right] \end{aligned} \quad (\text{G.2.7})$$

La capacité calorifique dans le modèle de Debye égale à :

$$C_V = \int_0^{\omega_D} g(\omega) k_B (\beta\bar{h}\omega)^2 \frac{e^{\beta\bar{h}\omega}}{(e^{\beta\bar{h}\omega} - 1)^2} d\omega \quad (\text{G.2.8})$$

On mettant la constante $\frac{3}{2}$ dans l'intégrale qui donne une contribution indépendante de la température. On pose $x = \beta\bar{h}\omega$, on obtient :

$$\bar{E} = \frac{3L^3}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\bar{h}\omega^3 d\omega}{e^{\beta\bar{h}\omega} - 1} = \frac{3L^3 (k_B T)^4}{2\pi^2 \bar{h}^3 c^3} \int_0^{\omega_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (\text{G.2.9})$$

Ainsi on obtient dans le modèle de Debye :

$$C_V^D(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{G.2.10})$$

Où $x_D = \frac{\bar{h}\omega_D}{k_B T}$. À la limite de haute température, x est très petit, la fonction sous l'intégrale de l'équation G.2.9 est équivalente à x^2 , ce qui donne :

$$\bar{E} = \frac{3L^3 (k_B T)^4}{2\pi^2 \bar{h}^3 c^3} \frac{x_D^3}{3} = 3Nk_B T \quad (\text{G.2.11})$$

On trouve ici, à haute température, l'énergie d'un système d'oscillateurs harmoniques classiques. À basse température, $k_B T \ll \bar{h}\omega_D$, on peut remplacer la limite supérieure de l'intégrale par ∞ . Utilisant la formule

$$\int \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (\text{G.2.12})$$

On obtient

$$\bar{E} = \frac{3L^3(k_B T)^4 \pi^4}{2\pi^2 \bar{h}^3 c^3} \frac{1}{15} \quad (\text{G.2.13})$$

On en déduit la capacité calorifique suivante

$$C_V = \frac{2\pi^2 L^3 k_B^4 T^3}{5\bar{h}^3 c^3} \quad (\text{G.2.14})$$

Ce résultat est remarquable, il montre la dépendance de C_V en T^3 à basse température en accord avec l'expérience. Il suffit d'ajuster la valeur de la vitesse du son c pour avoir un accord quantitatif avec l'expérience. En pratique, on définit la température de Debye θ_D par $k_B \theta_D = \bar{h} \omega_D$. La région de haute température vérifie $T \gg \theta_D$ et celle de basse température vérifie $T \ll \theta_D$. Le modèle de Debye donne donc des résultats corrects à haute et basse températures malgré le caractère brutal lors du remplacement de la vraie densité de modes par la densité de modes approchée de Debye.

Dans les intermétalliques $R-M$, l'effet magnétovolumique ω (volume magnétostrictif) surgit tant dans les électrons localisés $4f$ que des sous-réseaux des électrons itinérants d [158]. Dans les systèmes d'électrons localisés, il est rapproché par la fonctionnelle de corrélation aux spins par la fonction $\langle \mathbf{m}_i \mathbf{m}_j \rangle$ entre les deux sites voisins i et j avec $\omega = \sum_{i,j} k C_{loc} \langle \mathbf{m}_i \mathbf{m}_j \rangle$ [110]. Où k est la compressibilité et C_{loc} est la constante du couplage magnétovolumique, qui est déterminé par la dépendance du volume de l'intégral d'échange entre les moments $4f$. Le volume magnétostrictif provient dans les systèmes d'électrons itinérants pour réduire l'énergie cinétique des électrons $3d$ augmente ainsi l'échange de la bande d'énergie $3d$ [111]. Cette magnétostriction est rapprochée de l'amplitude moyenne-carrée du moment magnétique local $\langle m_{loc}^2 \rangle$ et donne $\omega = \sum_{i,j} k C_{itin} \langle m_{loc}^2 \rangle$, où C_{itin} est la constante du couplage pour les électrons itinérants.

Annexes H

Matrice de passage de système hexagonale à rhomboédrique

À partir d'un repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, les vecteurs unitaires \vec{r}_i de description de la maille hexagonale est les suivants :

$$\begin{cases} \vec{r}_1 = a\vec{x} \\ \vec{r}_2 = -\frac{1}{2}a\vec{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{y} \\ \vec{r}_3 = c\vec{z} \end{cases}$$

Pour décrire des positions données dans un repère hexagonal en rhomboédrique, nous utilisons les paramètres de maille dans une maille rhomboédrique en utilisant la matrice de passage suivante :

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{pmatrix}$$

Les vecteurs unitaires de la nouvelle base sont obtenus par la transformation suivante \vec{r}'_i avec $i= 1$ à 3 tel que :

$$\begin{cases} \vec{r}'_1 = \frac{a}{2}\vec{x} + \frac{\sqrt{3}}{6}a\vec{y} + \frac{c}{3}\vec{z} \\ \vec{r}'_2 = -\frac{a}{3}\vec{x} + \frac{\sqrt{3}}{6}a\vec{y} + \frac{c}{3}\vec{z} \\ \vec{r}'_3 = -\frac{\sqrt{3}}{3}\vec{y} + \frac{c}{3}\vec{z} \end{cases}$$

Annexes I

Publications et Proceeding des Conférences

- **Publications**

Structure and magnetic properties of nanocrystalline PrCo₃ K. Younsi, V. Russier and L. Bessais, *J. Appl. Phys.*, 107, 083916 (2010).

Effects of the substitution of Fe for Co on structure and magnetic properties of nanocrystalline PrCo₃ K. Younsi, V Russier, L Bessais, J-C Crivello, Soumis à *Intermetallics*.

Nanostructured exchange coupled hard / soft composites : from the local magnetization profile to an extended 3D simple model V. Russier, K. Younsi and L. Bessais, Soumis à : *J. Magn. Magn. Mater.*

X-ray and intrinsic magnetic of nanocrystalline Sm₂(Fe,M)₁₇ (M = Si, Ga, Co, Cr, Zr or Mo) L. Bessais , K. Younsi, S. Khazzan, N. Mliki, and C. Djéga-Mariadassou, *Intermetallics*, 19, Issue 7, 997-1004 (2011).

- **Proceeding des Conférences internationales**

Structure and magnetic properties of nanocrystalline PrCo₃ K. Younsi, V. Russier, L. Bessais, J.-C. Crivello, *J. Phys. : Conf. Ser.*, 303, 012028. Joint European Magnetic Symposia-JEMS 2010, 23-28 August 2010, Krakow, Poland.

Magnetic and structural properties of nanocrystalline PrCo₃ K. Younsi, V. Russier, L. Bessais, J.-C. Crivello, *IOP Conferences Series : Materials Science and Engineering*, publié par "The Institute of Physics". Matériaux 2010, Mahdia, Tunisie, 04-07 November 2010.

Hard Magnetic PrCo₃ Structural and Magnetic Properties K. Younsi, V. Russier, L. Bessais, J.-C. Crivello, *Materials Processing and Energy Materials*, Volume 1, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. The Minerals, Metals and Materials Society (TMS) (2011).

Liste des pics de diffraction (hkl), angles 2θ (deg) et distance d_{hkl} (nm) obtenu de l'affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 2 K.

(hkl)	2θ (deg)	I_{calc}	I_{obs}	d_{hkl} (nm)
(003)	16,797	0,0	0,0	8,293167
(111)	32,570	6,3	10,9	4,319639
(011)	32,570	6,3	10,9	4,319639
(101)	32,570	6,3	10,9	4,319639
(006)	33,970	0,0	0,0	4,146584
(102)	34,054	10,5	5,4	4,136640
(012)	34,054	10,5	5,4	4,136640
(112)	34,054	10,5	5,4	4,136640
(114)	39,500	23,6	24,6	3,584582
(014)	39,500	23,6	24,6	3,584582
(104)	39,500	23,6	24,6	3,584582
(105)	43,201	5,6	3,3	3,290373
(015)	43,201	5,6	3,3	3,290373
(115)	43,201	5,6	3,3	3,290373
(009)	51,976	0,0	0,0	2,764389
(117)	52,035	56,5	58,3	2,761437
(017)	52,035	56,5	58,3	2,761437
(107)	52,035	56,5	58,3	2,761437
(108)	57,039	43,4	43,3	2,536965
(018)	57,039	43,4	43,3	2,536965
(118)	57,039	43,4	43,3	2,536965
(120)	57,151	263,7	259,8	2,532406
(110)	57,151	263,7	259,8	2,532406
(210)	57,151	263,7	259,8	2,532406
(213)	60,016	7,0	6,9	2,422003
(113)	60,016	7,0	6,9	2,422003
(123)	60,016	7,0	6,9	2,422003
(113)	60,016	7,0	6,9	2,422003
(213)	60,016	7,0	6,9	2,422003
(201)	67,347	133,2	132,9	2,184657
(021)	67,347	133,2	132,9	2,184657
(221)	67,347	133,3	133,0	2,184657
(11,10)	68,075	6,3	6,3	2,164062
(01,10)	68,075	6,3	6,2	2,164062
(1010)	68,075	6,3	6,2	2,164062
(216)	68,176	190,9	189,4	2,161231
(116)	68,176	190,9	189,4	2,161231
(1 26)	68,176	190,9	189,4	2,161231
(126)	68,176	190,9	189,4	2,161231
(116)	68,176	190,9	189,4	2,161231

(216)	68,176	190,9	189,4	2,161231
(222)	68,227	30,1	29,8	2,159820
(022)	68,227	30,2	29,9	2,159820
(202)	68,227	30,2	29,9	2,159820
(00,12)	71,499	0,0	0,0	2,073292
(204)	71,697	61,4	62,9	2,068320
(024)	71,697	61,4	62,9	2,068320
(224)	71,697	61,3	62,9	2,068320
(10,11)	74,107	23,6	24,5	2,010250
(01,11)	74,107	23,6	24,5	2,010250
(11,11)	74,107	23,6	24,5	2,010250
(225)	74,254	88,2	90,8	2,006848
(025)	74,254	88,1	90,8	2,006848
(205)	74,254	88,1	90,8	2,006848
(219)	80,885	6,5	6,1	1,867318
(119)	80,885	6,5	6,1	1,867318
(129)	80,885	6,5	6,1	1,867318
(129)	80,885	6,5	6,1	1,867318
(119)	80,885	6,5	6,1	1,867318
(219)	80,885	6,5	6,1	1,867318
(207)	80,933	1,2	1,1	1,866407
(027)	80,933	1,2	1,1	1,866407
(227)	80,933	1,2	1,1	1,866407
(228)	85,039	1,4	2,3	1,792291
(28)	85,039	1,4	2,3	1,792291
(208)	85,039	1,4	2,3	1,792291
(11,13)	87,347	0,0	0,0	1,754109
(01,13)	87,347	0,0	0,0	1,754109
(10,13)	87,347	0,0	0,0	1,754109

Tableau des unités et de quelques constantes de la physique

Symboles	Définition	Unité
T_C	Température de Curie	kelvin (K)
M_S ou $(\mu_0 M_S)$	Aimantation à saturation	uem/g ou kA/m (T)
M_R	Aimantation rémanente	uem/g ou kA/m
J_S	Aimantation à saturation /unité de volume (M_S/V)	T
K	Constante d'anisotropie	J/m
A	Constante d'échange	J/m
M/M_S	Aimantation réduite	Sans dimension
χ	Susceptibilité massique	uem/Oe.g ($1\text{m}^3/\text{kg} = 10^3/4\pi \text{ uemOe.g}$)
m	Moment magnétique	μ_B
μ_B	Magnéton de Bohr	$9,2742 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$
μ_0	Perméabilité du vide	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$
H_a	Champ magnétique appliqué	kOe (1Oe = $10^3/4\pi \text{ A/m}$)
H_C	Champ coercitif	kOe (1Oe = $10^3/4\pi \text{ A/m}$)
ΔH	Enthalpie de formation	kJ/mole
B_0	Compressibilité	GPa
D.O.S	Densité d'état	états/eV.f.u.
E_F	Energie de Fermi	eV

Table des figures

1.1	Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur.	12
1.2	Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux.	13
1.3	Représentation simplifiée du mécanisme du couplage magnétique pour les composés intermétalliques $R-M$	15
1.4	Potentiel électrique créé par l'environnement cristallin dans les structures uniaxiales : (a) environnement aplati, perpendiculaire à l'axe c . (b) environnement allongé le long de l'axe c	16
1.5	Forme de la couche $4f$ des atomes R , d'après [69]. $\alpha_j < 0$, pour les terres rares reportées à gauche avec une distribution aplatie. $\alpha_j > 0$, pour les terres rares reportées à droite avec une distribution allongée.	17
1.6	Condition indispensable à l'obtention d'un axe de facile aimantation : (a) : $A_2^0 < 0$ et $\alpha_J > 0$; (b) : $A_2^0 > 0$ et $\alpha_J < 0$	17
1.7	Courbe type Slater-Néel [70]. Intégrale d'échange en fonction de la distance interatomique fer-fer ; pour les composés $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (cercles) et leurs nitrures (losanges) [10].	19
1.8	Schéma de la variation de la coercitivité avec la taille des grains [76].	21
1.9	Diagramme binaire des phases Pr-Co [86].	23
1.10	Structure cristallographique du composé PrCo_2 de structure type MgCu_2 , groupe d'espace $Fd\bar{3}m$	24
1.11	Structure cristallographique du composé PrCo_5 de structure CaCu_5 , groupe d'espace $P6/mmm$	25
1.12	Représentation schématique des structures des composés RM_n dérivant de la structure hexagonale RM_5 [53].	26
1.13	Les briques élémentaires C, L_1 et L_2 à partir des 3 structures type : CaCu_5 , MgCu_2 et MgZn_2	27
1.14	Représentation schématique des composés RM_3 en structures rhomboédrique de type PuNi_3 et hexagonale de type CeNi_3 avec des empilements de RM_5 et RM_2	29
1.15	Représentation schématique des composés R_2M_7 en structures rhomboédrique de type Gd_2Co_7 et hexagonale de type Ce_2Ni_7 avec des empilements de RM_5 et RM_2	29
1.16	Structure cristallographique du composé Pr_2Co_7 hexagonal de structure Ce_2Ni_7 , groupe d'espace $P6_3/mmc$	31
1.17	Structure cristallographique du composé Pr_2Co_7 rhomboédrique de structure Gd_2Co_7 , groupe d'espace $R\bar{3}m$	32
2.1	Diagramme binaire des phases Pr-Co	38

3.1	Diagrammes calculés du PrCo_3 et Pr_2Co_7 hexagonal et diagramme expérimental du composé PrCo_3 élaboré à 25 % <i>at.</i> en Pr.	44
3.2	Affinement Rietveld des données de DRX du composé PrCo_3 à 25 % <i>at.</i> en praséodyme, recuit à 900°C pendant 7 jours. Les trois séries de traits verticaux verts représentent respectivement les positions de Bragg des phases : PrCo_3 , Pr_2Co_7 et Pr_2O_3 . En rouge est représenté le diagramme expérimental, en noir, celui calculé. La courbe bleue, en bas, correspond à la différence entre l'intensité observée et calculée.	45
3.3	Diagrammes calculés de PrCo_3 et PrCo_2 et diagramme expérimental du composé PrCo_3 élaboré à 27 % <i>at.</i> praséodyme.	46
3.4	Affinement Rietveld de données de DRX du composé PrCo_3 avec 27 % <i>at.</i> en Pr, recuit à 900°C pendant 7 jours.	46
3.5	Diagramme calculé du PrCo_3 et diagramme de DRX expérimental du PrCo_3 à 26 % <i>at.</i> en Pr.	47
3.6	Affinement Rietveld des données de DRX du composé PrCo_3 avec 26 % <i>at.</i> en Pr, recuit à 900°C pendant 7 jours.	48
3.7	Maille rhomboédrique du composé PrCo_3 de type PuNi_3 , groupe d'espace $R\bar{3}m$	49
3.8	Environnements atomiques du Pr et Co par site dans le composé PrCo_3 avec la structure-type PuNi_3	50
3.9	Diagramme de DRX du composé brut après broyage.	51
3.10	Diagrammes de DRX des échantillons PrCo_3 recuits à 900°C durant 5, 10, 15, 20, 30 et 60 min.	52
3.11	Courbes DSC du composé PrCo_3 brut de broyage (a) et celle du composé PrCo_3 massif (b). Les cycles de chauffage et de refroidissement sont présentés.	53
3.12	Diagrammes de diffraction des rayons X <i>in situ</i> de l'échantillon de PrCo_3	54
3.13	Diagrammes de DRX de l'échantillons PrCo_3 brut de broyage et les recuits 30 min entre 300 et 550°C.	55
3.14	Affinements Rietveld du composé PrCo_3 broyé puis recuit à 400 et 500°C pendant 30 min.	56
3.15	Diagrammes de DRX des échantillons PrCo_3 recuits 30 min entre 600 et 1050°C.	56
3.16	Affinements Rietveld du composé PrCo_3 broyé puis recuit entre 600 et 1000°C pendant 30 min.	57
3.17	Affinement Rietveld des données de DRX du composé PrCo_3 broyé puis recuit à 1050°C pendant 30 min.	58
3.18	Analyse thermique différentielle de l'échantillon PrCo_3	59
3.19	Diagrammes de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 10, 293 et 380 K.	60
3.20	Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 380 K	61
3.21	Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 293 K.	61

3.22	Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 obtenu à 10 K.	63
3.23	Diagrammes de diffraction de neutrons mesurés sur $G4-1$ de 1,8 K à 293 K du composé PrCo_3	64
3.24	Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons réalisé sur $G4-1$ à 1,8 K du composé PrCo_3 , recuit à 900°C.	64
3.25	Élargissement des raies de diffraction des neutrons en fonction de la température de mesure, enregistrés sur $G4-1$ à 1,8 ; 100 ; 200 et 293 K du composé PrCo_3	65
3.26	Les positions de diffraction des raies de diffraction des neutrons : (009) ; (107) ; (018) et (110), en fonction de la température.	66
3.27	Évolution thermique du moment magnétique moyen par atome du Co et du Pr dans le composé PrCo_3	66
3.28	Évolution thermique du moment magnétique des atomes du Co par site dans le composé PrCo_3	67
3.29	Évolution des paramètres de maille a et c du composé PrCo_3 en fonction de la température. Les paramètres de mailles issus des données de l'analyse sur $G4-1$, $3T-2$ et de la diffraction des rayons X ont été reportés.	69
3.30	Évolution du volume de la maille V et le rapport c/a du composé PrCo_3 en fonction de la température.	69
3.31	La variation de λ_a , λ_c et $\omega = \frac{\Delta V}{V}$ en fonction de la température et l'expansion thermique de Debye, calculé pour $\theta = 230$ K.	70
3.32	Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon PrCo_3 à 26% <i>at.</i> en Pr.	72
3.33	Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon PrCo_3 à 25 % <i>at.</i> en Pr recuit à 900°C en présence de la phase Pr_2Co_7	74
3.34	Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon PrCo_3 à 27 % <i>at.</i> en Pr recuit à 900°C en présence de la phase PrCo_2	74
3.35	Courbe de première aimantation de composé PrCo_3 mesuré à 300 K.	75
3.36	Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X effectués sur des poudre PrCo_3 libre et sur poudre orientée sous champ magnétique mesuré à température ambiante.	77
3.37	Cycle d'hystérésis de l'échantillon PrCo_3 brut après broyage, mesuré à l'ambiante.	78
3.38	Cycles d'hystérésis des composés PrCo_3 recuits entre 600°C et 1000°C pendant 30 min, mesuré à 300 K.	78
3.39	Évolutions de la coercitivité et de la taille des grains des matériaux nanocristallins PrCo_3 en fonction de la température de recuit.	79
3.40	Évolution de l'aimantation rémanente des matériaux nanocristallins PrCo_3 en fonction de la température de recuit.	81
3.41	Cycle d'hystérésis de l'échantillon PrCo_3 broyage puis recuit à 750°C pendant 30 min, mesuré à 10 K.	82

4.1	Diagramme binaire des phases Pr-Fe [121].	88
4.2	Affinement Rietveld des données de DRX du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ élaboré par fusion à induction puis recuit à 900°C pendant 7 jours.	89
4.3	Affinement Rietveld des données de DRX du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ élaboré par fusion à induction puis recuit à 900°C pendant 20 jours.	90
4.4	Diagramme DRX du composé $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ brut après broyage pour $x = 0,25$	91
4.5	Affinement Rietveld de DRX du composé $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,25}$, obtenu par broyage à haute énergie suivi d'un recuit à 900°C	91
4.6	Diagrammes DRX des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ avec $x \leq 2$, recuit à 900°C	92
4.7	Diagrammes DRX des échantillons $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ brut après broyage et les recuits 30 min entre 600 et 1000°C	94
4.8	Diffraction des rayons X de l'échantillon $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$, recuit à 900°C , affiné par la méthode Rietveld.	95
4.9	Diffraction des rayons X de l'échantillon $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$, affiné par la méthode Rietveld.	96
4.10	Diffraction des rayons X de l'échantillon $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}$, affiné par la méthode Rietveld.	96
4.11	Diffraction des rayons X des l'échantillon PrCo_2Fe , affiné par la méthode Rietveld.	97
4.12	Évolution des paramètres a , c : (a), V et le rapport c/a : (b) associés aux $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 1$).	98
4.13	Diagrammes de diffraction des neutrons du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ obtenu à 10 , 293 et 500 K.	101
4.14	Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons du composé PrCo_3 , obtenu à 500 K	101
4.15	Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$, obtenu à 293 K.	103
4.16	Affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$, obtenu à 10 K.	103
4.17	Évolution des paramètres de maille a et c (a), le volume V et le rapport c/a (b) du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ en fonction de la température. Ces paramètres sont obtenus des affinements Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons réalisée sur $G4-1$, mesuré entre 2 et 293 K.	105
4.18	Température de Curie des composés PrCo_3 et PrCo_2Fe recuit à 900°C	106
4.19	Évolution de T_C avec le taux de fer.	108
4.20	Isothermes des premières aimantation des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ et 1) mesuré à 300 K.	109
4.21	Courbes d'aimantation de $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,5$ et $0,75$) mesuré à 10 et 300 K.	109
4.22	Évolution de l'aimantation à saturation à 10 et 300 K des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ en fonction du taux de fer.	111

4.23	Courbe expérimentale de Slater-Pauling, représentant la variation du moment magnétique moyen $3d$ en fonction de la concentration en électrons de conduction pour alliages des métaux de transition. Les ronds noir pleins représentent le cas des alliages Fe-Co [70].	111
4.24	Diffractionogrammes des rayons X des composés PrCo_3 et $\text{PrCo}_{2,25}\text{Fe}_{0,25}$ recuit à 900°C orientés sous champ magnétique à température ambiante.	112
4.25	Cycle d'hystérésis du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ brut après broyage.	113
4.26	Cycles d'hystérésis du composé $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$ recuit 30 min à 600, 750, 900 et 1000°C , mesuré à 300 K.	113
4.27	Évolutions de la coercitivité des matériaux nanocristallins $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,25; 0,5$ et $0,75$) en fonction de la température de recuit.	114
4.28	Évolutions de l'aimantation rémanente des matériaux nanocristallins $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,25; 0,5$ et $0,75$) en fonction de la température de recuit.	115
5.1	Algorithme de calcul auto-cohérent.	123
5.2	Condition de périodicité avec les fonctions de Bloch.	124
5.3	En ligne continue : allure d'un potentiel $V_{\text{réel}}$ et de sa fonction d'onde φ associée. En pointillé : allure d'un pseudo-potential $V_{PS} = V_{\text{réel}} + V_{\text{électrons de coeur}}$ et sa fonction d'onde simplifiée φ_{PS}	126
5.4	Variation de l'énergie totale de Co, Fe, Y et Pr en fonction de la dilatation du volume de la maille. La variation de l'énergie totale et la variation du moment du fer lors de la dilatation sont présentées sur la même figure.	129
5.5	Densités totales et nombre d'électrons du Co, Fe, Y et Pr pur (à gauche). DOS partielles (à droite)	131
5.6	Variation de l'énergie totale par formule unitaire du YCo_3 en fonction de la dilatation du volume de la maille.	133
5.7	Densité d'états totale (trait continu en noir), densité d'états partielle de l'orbitale d du cobalt (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques YCo_x ($x = 2, 3, 5$).	135
5.8	Variation de l'énergie totale par formule unitaire du PrCo_3 en fonction de la dilatation du volume de la maille.	136
5.9	Densités d'états totales (trait continu noir), densité d'états partielle de l'orbitale d du cobalt (trait continu rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques PrCo_x ($x = 2, 3, 5$).	138
5.10	Densités d'états partielles de PrCo_3 portées sur chaque site et dans les deux directions de spin.	139
5.11	Enthalpie de formation des composés intermétalliques $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour les substitutions totales et partielles des sites. Sans polarisation de spin (a), avec polarisation de spin et moments colinéaires (b) et avec polarisation de spin et moments non colinéaires (c).	143

5.12	Évolution des paramètres a , c , V et le rapport c/a associés aux composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$. Les volumes obtenus de l'expérience sont reportés pour comparaison.	146
5.13	Densité d'états totale (trait continu en noir), densité d'états du fer (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, calculés sans polarisation de spin	147
5.14	Densités d'états totales (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de PrCo_3 sans tenir compte la polarisation de spin sur toute la gamme d'énergie.	148
5.15	Densité d'états au niveau de Fermi en fonction du taux de fer dans les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$, calculés sans polarisation de spin.	149
5.16	Densités d'états totales (trait continu en noir) projetées dans les deux directions de spin, densité d'états du fer (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $1 < x \leq 3$. Calculés en tenant compte la polarisation de spin pour les substitutions totales et partielles.	150
5.17	Densités d'états totales (trait continu en noir) projetées dans les deux directions de spin, densité d'états du fer (trait continu en rouge) et nombre d'électrons (trait discontinu en bleu) des composés intermétalliques substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $x \leq 1$. Calculés en tenant compte la polarisation de spin pour les substitutions totales et partielles.	151
5.18	Moment magnétique calculé par formule unitaire en fonction du taux de fer dans les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$	152
5.19	Moment magnétique non-colinéaire calculé par formule unitaire en fonction du taux de fer dans les composés substitués $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ projeté suivant les trois axes x , y et z	153
6.1	Géométrie du système ferromagnétique.	164
6.2	Schéma représentatif de retournement d'aimantation en 1D [146].	166
6.3	Courbe d'aimantation obtenue par l'utilisation du profil calculé avec le modèle 1D (ligne continue) et comparé aux résultats de la simulation de micromagnétisme en 3D (symboles). $(\epsilon_A, \epsilon_J) = (0,75; 0,325)$ carré vide et ligne continue; $(0,325; 0,75)$ cercle ouvert et ligne pointillée; $(1,00; 1,00)$ triangles et ligne discontinue.	170

6.4	Profil d'aimantation $m_x(z)$ en terme de z/δ_B à travers l'interface dure/douce le long de la coupe normale au centre de l'inclusion cubique. La phase dure (douce) est localisée à $z > 0$ ($z < 0$). Ligne continue : résultat du modèle 1D; Symboles : simulation micromagnétisme 3D. $K_s = 0$; $K_h = 3,05 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$; $\epsilon_A = 0,75$, $\epsilon_J = 0,325$, $h = 0,0165$, carrés; $0,0492$, cercles; $0,1230$, triangles en haut; $0,2295$, triangles en bas; $0,3320$, losanges. Ligne tiret-pointillée : résultat du modèle 1D calculé avec $z_b^{(s)}/\delta_B = 7,0$ et une valeur du champ ajustée $h^{fit} = 0,0240$, selon équation 6.3.9	171
6.5	Profil d'aimantation $m_x(z)$ entre les deux inclusions cubiques dans la matrice douce. $\Delta = 2\delta_B$. Le centre de la couche douce est localisé à $z/\delta_B = -1,0$. Symboles : simulation micromagnétisme 3D; Ligne continue : profil calculé du modèle 1D. $\epsilon_J = 0,75$; $\epsilon_A = 0,75$ et $h = 0,1475$: triangle; $\epsilon_A = 0,325$ et $h = 0,2295$: carrés; $\epsilon_A = 0,162$ et $h = 0,2622$: cercles. Pour $\epsilon_A = 0,75$, le modèle 1D est calculé avec la valeur adaptée du champ, $h^{fit} = 0,1874$ selon l'équation 6.3.9. Dans chaque cas, la valeur du champ est proche du champ de décompression de la simulation micromagnétisme 3D.	172
6.6	(a) Courbe d'aimantation réduite en fonction du champ appliqué pour les inclusions sphériques avec la fraction volumique des inclusions : $\varphi = 0,45$ et rayon $R = 35 \text{ nm}$. Orientation des axes de facile aimantation est aléatoire et l'aimantation à saturation $J_S = 0,0 \text{ T}$ (tirets); $J_S = 0,05 \text{ T}$ (trait plein); La courbe d'hystérésis entière dans ce dernier cas est obtenue en utilisant la symétrique de la courbe de démagnétisation. $J_S = 0,05 \text{ T}$ et $\Theta_M = \pi/2, 3$ (croix); $\Theta_M = \pi/15$ (pointillée). (b) Cycle d'hystérésis de PrCo_3 broyage puis recuit à 750°C pendant 30 min, mesuré à 10 K	174
6.7	Courbe d'aimantation réduite en fonction du champ appliqué pour les inclusions cubiques avec la fraction volumique des inclusions : $\varphi = 0,75$. Orientation des axes de facile aimantation est aléatoire. L'aimantation à saturation $J_S = 0,050 \text{ T}$ (tirets); $J_S = 0,125 \text{ T}$ (trait plein); $J_S = 0,250 \text{ T}$ (pointillée).	175
A.1	Classification des matériaux magnétiques.	187
B.1	Schéma du four à induction (gauche), photographie du four à induction (droite).	189
B.2	Schéma de principe du broyage planétaire.	191
B.3	Fours tubulaires à résistance	191
C.1	Représentation schématique du processus de diffraction.	194
C.2	Principe de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique [154] (gauche), photographie plaque de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique (droite).	196
C.3	Longueur de diffusion cohérente en fonction du numéro atomique	197
C.4	Schéma du diffractomètre deux axes G4-1 du LLB.	198
C.5	Schéma du diffractomètre deux axes 3T-2 du LLB.	199

D.1	Schéma de principe de la DSC par flux de chaleur (gauche), photographie de la DSC (droite)	204
D.2	Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermique différentielle.	205
E.1	Différentes zones dans la torche à Plasma (a). Photographie du la spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES (b)	207
F.1	Photographie du Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8.	209
F.2	Ampoule de poudre sous vide secondaire.	210
F.3	Photographie du PPMS	211

Liste des tableaux

1.1	Coordonnées atomiques (x, y, z) , l'occupation des différentes positions de Wyckoff et le nombre de coordinence (NC) pour le composé PrCo_2 de structure MgCu_2 , groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et le paramètre de maille $a = 7,312 \text{ \AA}$ [88].	24
1.2	Coordonnées atomiques (x, y, z) , l'occupation des différentes positions de Wyckoff et le nombre de coordinence (NC) pour le composé PrCo_5 de structure CaCu_5 , groupe d'espace $P6/mmm$ et les paramètres de mailles : $a = 5,020 \text{ \AA}$ $c = 3,975 \text{ \AA}$ et $V = 86,64 \text{ \AA}^3$ [90].	25
1.3	Les positions équivalentes des structures MgCu_2 et CaCu_5 dans la structure PuNi_3	28
1.4	L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x, y, z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé $R\text{Co}_3$ rhomboédrique de structure type PuNi_3 , groupe d'espace $R\bar{3}m$	30
1.5	L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x, y, z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé Pr_2Co_7 hexagonal de structure Ce_2Ni_7 , groupe d'espace $P6_3/mmc$ paramètres de maille $a = b = 5,070 \text{ \AA}$ et $c = 24,511 \text{ \AA}$ [101].	31
1.6	L'occupation des différentes positions de Wyckoff, les coordonnées atomiques (x, y, z) et le nombre de coordinence (NC) pour le composé Pr_2Co_7 rhomboédrique de structure Gd_2Co_7 , groupe d'espace $R\bar{3}m$ et les paramètres de maille $a = b = 5,070 \text{ \AA}$ et $c = 36,876 \text{ \AA}$ [95].	32
2.1	Les techniques d'analyses et leurs apports.	40
3.1	Résultats structuraux et les facteurs d'accord obtenus par affinement Rietveld des données de DRX associés au composé PrCo_3 à 26 % at. en Pr.	48
3.2	Les coordinence et le nombre d'atomes premiers voisins dans le composé PrCo_3	49
3.3	Évolution des tailles des domaines de diffraction auto-cohérents avec la température de recuit pour les composés PrCo_3	58
3.4	Résultats des affinements de la structure nucléaire et magnétique du composé PrCo_3 à 10, 293 et 380 K.	62
3.5	Distances interatomiques (Å) dans le composé PrCo_3	73
3.6	Aimantation à saturation et le moment magnétique moyen du cobalt du composé PrCo_3 à 10 et 293 K.	76

3.7	Évolution des tailles des domaines de diffraction auto-cohérents (D), le champ coercitif (H_C) et l'aimantation rémanente (M_R) avec la température de recuit pour le composé PrCo_3	80
4.1	Évolution des tailles de domaines de diffraction auto-cohérents avec la température de recuit pour les composés $\text{PrCo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$	93
4.2	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux alliages $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) paramètres de maille a et c , volume de la maille V , les positions atomiques et facteur d'accord d'affinement Rietveld R_B , χ^2 et le taux de substitution x	95
4.3	Résultat de l'analyse quantitative de spectroscopie d'émission au plasma ICP/OES des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ pour $x \leq 1$	97
4.4	Facteur d'accord de l'affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons pour différents sites d'occupation du fer.	99
4.5	Les positions du Co et du Pr des structures MgCu_2 et CaCu_5 dans la structure PuNi_3	100
4.6	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de diffraction des neutrons sur poudre à 10, 293 et 500 K du composé $\text{PrCo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$ et les moments magnétiques de chaque site cristallographique des atomes Co, Fe et Pr.	102
4.7	Évolution de la température de Curie avec le taux de fer.	106
4.8	Distances interatomiques (Å) entre les atomes ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) dans les composés de $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 1$).	107
4.9	L'aimantation à saturation et le moment magnétique moyen $3d$ des composés $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0; 0,5; 0,75$ et 1), mesuré à 10 et 300 K.	110
5.1	Données expérimentales et les résultats des calculs pour les éléments purs : Co, Fe, Y et Pr.	128
5.2	Modules de rigidité calculés et mesurés expérimentalement des éléments purs : Co, Fe, Y et Pr, les volumes et les énergies minimales calculées sont rapportés.	130
5.3	Paramètres structuraux et valeurs des moments magnétiques calculés et expérimentaux des composés YCo_x ($x = 2,3$ et 5).	134
5.4	Transfert de charge de Y vers Co et le rayon des sites des atomes des composés YCo_x ($x = 2,3$ et 5) calculés avec la théorie de Bader.	135
5.5	Paramètres structuraux et valeurs des moments magnétiques calculés et expérimentaux des composés PrCo_x ($x = 2,3$ et 5).	137
5.6	Transfert de charge de Pr vers Co et rayon des sites des atomes des composés PrCo_x , où $x = 2,3$ et 5 , calculé avec la théorie de Bader.	140
5.7	Les composés calculés $sub - n$ où n désigne le numéro du composé, pour $0 \leq n \leq 7$, pour les occupations totales des sites et pour $8 \leq n \leq 12$ pour les occupations partielles. Le site occupé par le fer et le nombre d'atomes de chaque élément par formule unitaire dans une maille rhomboédrique dans le composé $\text{PrCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ et le taux de fer, x	141

5.8	Les énergies totales et les enthalpies de formation des composés $\text{Pr}(\text{Co,Fe})_3$. Trois cas sont présentés : non-magnétique, magnétique en colinéaire et en non colinéaire.	144
5.9	Rayons des sites des atomes en Å des composés $R\text{Co}_3$ ($R = \text{Y, Pr}$) calculés avec la théorie de Bader.	145

Bibliographie

- [1] L. Bessais and C. Djéga-Mariadassou. *Phys. Rev. B*, 63 :054412, 2001.
- [2] L. Bessais, S. Sab, and C. Djéga-Mariadassou. *Phys. Rev. B*, 66 :054430, 2002.
- [3] L. Bessais, Djéga-Mariadassou, A. Nandra, M. D. Appay, and E. Burzo. *Phys. Rev. B*, 69 :64402, 2004.
- [4] R. Tetean, E. Burzo, and L. Chioncel. *J. Alloys Compd.*, 430 :19, 2007.
- [5] J. Huang, H. Zhong, X. Xia, W. He, J. Zhu, J. Deng, and Y. Zhuang. *J. Alloys Compd.*, 471 :74, 2009.
- [6] Y. Yang, G. H. Rao, T. Wang, J. B. Li, J. Luo, G. Y. Liu, X. J. Chen, and J. L. Zhao. *J. Alloys Compd.*, 506 :766, 2010.
- [7] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 124 :305, 1993.
- [8] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. *J. Magn. Magn. Mater.*, 70(1-3) :313, 1987.
- [9] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z. Wang. *Solid State Comm.*, 89(9) :799, 1994.
- [10] Z. W. Li and A. H. Morrish. *Phys. Rev. B*, 55 :3670, 1997.
- [11] E. Burzo. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196 :901, 1999.
- [12] J. J. M. Franse, F. E. Kayzel, and N. P. Thuy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 129 :26, 1994.
- [13] M. Yamaguchi, I. Yamamoto, M. I. Bartashevich, H. A. Katori, and T. Goto. *J. Alloys Compd.*, 231(1-2) :159, 1995. Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems-Fundamentals and Applications.
- [14] M. Yamaguchi and S. Asano. *J. Magn. Magn. Mater.*, 168(1-2) :161, 1997.
- [15] A. Kowalczyk, A. Szajek, and V. Ivanov. *J. Magn. Magn. Mater.*, 246 :425, 2002.
- [16] H. Smithson, C. A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, and G. Ceder. *Phys. Rev. B*, 66 :144107, 2002.
- [17] X. Y. Cu, J. Liu, I. Morrison, and D.K. Ross. *J. Alloys Compd.*, 404 :136, 2005.
- [18] N. Ru, J.-H. Chu, , and I. R. Fisher. *Phys. Rev. B*, 78 :012410, 2008.
- [19] D. Benea, O. Isnard, N. Coroian, and V. Pop. *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 :1052, 2010.

- [20] J.-C. Crivello, M. Gupta, R. Cerny, M. Latroche, and D. Chandra. *Phys. Rev. B*, 81 :104113, 2010.
- [21] X. B. Liu and Z. Altounian. *Computational Materials Science*, 50 :841, 2011.
- [22] H. T. Kim, Q. F. Xiao, Z. D. Zhang, D. Y. Geng, Y. B. Kim, T. K. Kim, and H. M. Kwon. *J. Magn. Magn. Mater.*, 173 :295, 1997.
- [23] M. Katter, J. Wecker, and L. Schultz. *J. Appl. Phys.*, 70 :3188, 1991.
- [24] B. E. Meacham, J. E. Shield, and D. J. Branagan. *J. Appl. Phys.*, 87 :6707, 2000.
- [25] J. Yang, Ph. Oleinek, and K. H. Müller. *J. Appl. Phys.*, 88 :988, 2000.
- [26] O. Gutfleisch, N. M. Dempsey, A. Yan, K. H. Müller, and D. Givord. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272 :647, 2004.
- [27] V. H. Ky, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, and N. X. Phuc. *J. Appl. Phys.*, 1 :105, 2009.
- [28] R. Rani, H. Hegde, A. Navarathna, and F. J. Cadieu. *J. Appl. Phys.*, 79 :6023, 1993.
- [29] E. E. Fullerton, J. S. Jiang, C. Rhem, C. Sowers, C.H. Bader, J. B. Patel, and X. Z. Wu. *Appl.Phys.Lett*, 161 :1579, 1997.
- [30] J. P. Liu, Y. Liu, and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 83 :6608, 1998.
- [31] J. E. Shield and B. E.Meacham. *J. Appl. Phys.*, 87 :2055, 2000.
- [32] P. G. McCormick, J. Ding, E. H. Feutrill, and R. Street. *J. Magn. Magn. Mater.*, 157 :7, 1996.
- [33] Z. Chen, X. Meng-Burany, H. Okumura, and G. C. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.*, 87 :3409, 2000.
- [34] J. L. Sánchez Ll, J. T. Elizalde-Galindo, and J. A. Matutes-Aquino. *Solid State Comm.*, 127 :527, 2003.
- [35] Djéga-Mariadassou, L. Bessais, A. Nandra, and E. Burzo. *Phys. Rev. B*, 68 :24406, 2003.
- [36] J. L. Sánchez Ll, C. F. Sánchez Valdés, E. Torres-Moye, and C. A. Villa. *Phys. Status Solidi (B)*, 242 :1779, 2005.
- [37] J. T. Elizalde Galindo, H. A. Davies, and J. A. Matutes-Aquino. 58 :805, 2007.
- [38] F. J. Rivera-Gómez, J. T. Elizalde-Galindo, and J. A. Matutes-Aquino. *J. Alloys Compd.*, 477(1-2) :588, May 2009.
- [39] L. Bessais, E. Dorolti, and C. Djéga-Mariadassou. *J. Appl. Phys.*, 97 :013902, 2005.
- [40] C. Djéga-Mariadassou and L. Bessais. *J. Magn. Magn. Mater.*, 210 :81, 2000.
- [41] C. Djéga-Mariadassou, S. Sab, and L. Bessais. *Phys. Rev. B*, 69 :064403, 2004.
- [42] A. Nandra, S. Sab, E. Dorolti, L. Bessais, and C. Djéga-Mariadassou. *Phys. Status Solidi (C)*, 1 :1716, 2004.
- [43] A. Aharoni. *Phys. Rev.*, 119 :127, 1960.

-
- [44] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller, and J. Fidler. *J. Magn. Magn. Mater.*, 150 :329, 1995.
- [45] R. Fischer and H. Kronmüller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 184 :166, 1998.
- [46] T. Schrefl. *J. Magn. Magn. Mater.*, 207 :45, 1999.
- [47] J. Fidler and T. Schrefl. *J. Phys. D*, 33 :R135, 2000.
- [48] S. Skomski. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :R841, 2003.
- [49] C. B. Rong, H. W. Zhang, R. J. Chen, B. G. Shen, and S. L. He. *J. Appl. Phys.*, 100 :123913, 2006.
- [50] M. K. Griffiths, J. E. L. Bishop, J. W. Tucker, and H. A. Davies. *J. Magn. Magn. Mater.*, 234 :331, 2009.
- [51] B. Zheng and S. Zhao. *J. Rare Earths*, 27 :145, 2009.
- [52] R. Lemaire. *Cobalt*, 33 :201, 1966.
- [53] K H J. Buschow. *Rep. Prog. Phys.*, 40 :1179, 1977.
- [54] I. S. Dubenko, I. Yu. Gaidukova, E. Gratz, K. Inoue, A. S. Markosyan, and V. E. Rodimin. *Physica B*, 319 :21, 2002.
- [55] I. S. Dubenko, I. Yu. Gaidukova, A. S. Markosyan, R. Z. Levitin, F. Garcia, A. Y. Takeuchi, I. S. Oliveira, and A. P. Guimaraes. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196 :674, 1999.
- [56] T. Goto, M. I. Bartashevich, K. Kouji, and M. Yamaguchi. *J. Magn. Magn. Mater.*, 140 :865, 1995.
- [57] I. Yu. Gaidukova, A. S. Markosyan, and V. E. Rodimin. *J. Magn. Magn. Mater.*, 258 :574, 2003.
- [58] T. Miyazaki, M. Takahashi, X. Yang, H. Saito, and M. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, 64 :5974, 1988.
- [59] M. I. Bartashevich, T. Goto, M. Yamaguchi, and I. Yamamoto. *J. Magn. Magn. Mater.*, 140 :843, 1995.
- [60] M. I. Bartashevich, T. Goto, and K. Kouji. *Physica B*, 292 :22, 2000.
- [61] I. Yu. Gaidukova, E. Gratz, A. S. Markosyan, A. B. Petropavlovsky, and V. E. Rodimin. *Physica B*, 355 :54, 2005.
- [62] R. Tetean, E. Burzo, and I. G. Deac. *J. Alloys Compd.*, 442 :206, 2007.
- [63] T. Matsui, R. D. Stevenson, R. D. Kirby, and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 83 :7381, 1998.
- [64] B. W. Wang, Y. X. Li, Y. M. Hao, W. L. Liu, and G. Jin. *J. Alloys Compd.*, 319 :214, 2001.
- [65] S. S. Malhotra, Y. Liu, Z. S. Shan, S. H. Liou, D. C. Stafford, and D. J. Sellmyer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 161 :316, 1996.
- [66] J. P. Liu, Y. Liu, Z. S. Shan, and D. J. Sellmyer. *IEEE Trans. Magn.*, 33 :3709, 1997.
- [67] J. P. Liu, R. Skomski and Y. Liu, and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 87 :6740, 2000.

- [68] Q. Qi, Y. P. Li, and J. M. D. Coey. *J. Phys. : Condens. Matter*, 4 :8209, 1992.
- [69] A. J. Moses, M. Yasin, and M. Soinski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 133 :637, 1994.
- [70] E. du Trémolet de Lacheisserie and col. *Magnetisme*. Vol. 1, EDP Sciences, 2000.
- [71] C. Suryanarayana. *Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews*, 40 :41, 1995.
- [72] S. C. Tjong and H. Chen. *Mater. Sci. Eng. R*, 45 :1, 2004.
- [73] S. Chu, S. A. Majetich, M. Huang, and R. T. Fingers. *J. Appl. Phys.*, 93 :8146, 2003.
- [74] L. Bessais, S. Sab, C. Djéga-Mariadassou, N. H. Dan, and N. X. Phuc. *Phys. Rev. B*, 70 :134401, 2004.
- [75] C. Kittel. *Phys. Rev.*, 70 :965, 1946.
- [76] J. Degauque. *Journal de physique IV. Colloque C3, suppliment au Journal de Physique III*, 2 :C1, 1992.
- [77] Y. Liu, A. Richard, S. Thomas and S. Malhotra, Z. Shan, S. H. Liou, and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 83 :6244, 1998.
- [78] J. P. Liu, Y. Liu, R. Skomski, and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 85 :4812, 1999.
- [79] J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono. *J. Magn. Magn. Mater.*, 310(1) :1, 2007.
- [80] W. Y. Zhang, B. Yang, M. Stoica, J. Shen, B.G. Shen, and J. Eckert. *Int. J. Mat. Res (formerly Z. Metallkd.)*, 99 :67, 2008.
- [81] J. Zhang, S. Zhang, H. Zhang, and B. Shen. *J. Appl. Phys.*, 89(10) :5601, 2001.
- [82] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. MacKamey, and J. O. Scarbrough. *Appl. Phys. Lett.*, 43 :1017, 1983.
- [83] J.R. Ares, F. Cuevas, and A. Percheron-Guégan. *Acta Materialia*, 53 :2157, 2005.
- [84] I. Nehdia, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, M. Abdellaoui, and H. Zarrouk. *J. Alloys Compd.*, 351 :24, 2003.
- [85] L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, V. H. Ky, and N. X. Phuc. *J. Alloys Compd.*, 426 :22, 2006.
- [86] C. H. Wu, Y. C. Chuang, X. M. Jin, and X. H. Guan. *Journal of Chinese Academy of Sciences, Institute of Metal Research*, 83 :32, 1992.
- [87] J. B. Friauf. *Phys. Rev*, 29 :34, 1927.
- [88] J. Schweizer. *Phys.Lett A*, 24A :739, 1967.
- [89] H. Oesterreicher and W. E. Wallace. *J. Less-Common. Met.*, 1967 :475, 13.
- [90] A. T. Pedziwiatr, S. G. Sankar, and W. E. Wallace. *J. Appl. Phys.*, 63 :3712, 1988.
- [91] C. Zlotea and O. Isnard. *J. Alloys Compd.*, 348 :43, 2003.

- [92] J. J. M. Franse and R. J. Radwanski. *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam North-Holland, 7 :307, 1993.
- [93] D. Givord and D. Courtois. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196 :684, 1999.
- [94] H.P. Klein, A. Menth, and R.S. Perkins. *Physica B*, 80 :153, 1975.
- [95] Y. Khan. *Acta Cryst. B.*, 30 :1533, 1974.
- [96] L. S. Ramsdell. *Am. Mineral*, 32 :64, 1947.
- [97] A.V. Virkara and A. Raman. *J. Less-Common. Met.*, 18 :59, 1969.
- [98] R. Lemaire, R. Pauthenet, J. Schweizer, and I. S. Silvera. *J. Phys.Chem.Solids*, 28 :2471, 1967.
- [99] V. V. Burnasheva, V. V. Klimeshin, V. A. Yartys', and K. N. Semenenko. *Inorganic Materials, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 15 :627, 1979.
- [100] Z. Tie-song, J. Han-min, G. Guang-hua, and H. Xiu fengand C. Hong. *Phys. Rev. B*, 43 :8539, 1991.
- [101] H. E. Blaettner, K. J. Strnat, and A. E. Ray. *Rare Earth in Modern Science and Technology, Rare Earths Research Conference*, page 421, 1978.
- [102] K. H. J. Buschow. *J. Less-Common. Met.*, 33 :311, 1973.
- [103] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, and J. L. Martinez. *J. Phys. : Condens. Matter*, 3 :3215, 1991.
- [104] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B*, 192 :55, 1993.
- [105] E. Gratz, A. S. Markosyan, V. Paul-Boncour, A. Hoserand N. Stuesser, I.Yu. Gaidukova, and V. E. Rodimin. *Appl. Phys. A*, 74 :S698, 2002.
- [106] H. Niki, M. Pieper, E. Gratz, K. Hense A. Hoser, N. Stuesser, V. Paul-Boncour, and A. S. Markosyan. *Physica B*, 329 :1105, 2003.
- [107] E. Bauer, I. Yu. Gaidukova, E. Gratz, K. Hense, G. Hilscher, A. Hoser, A S. Markosyan, V. Paul-Boncour, V. E. Rodimin, and N. Stüsser. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16 :4273, 2004.
- [108] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, and M. Yamaguchi. *Physica B*, 177 :255, 1992.
- [109] E. Gratz, A. S. Markosyan, I. Yu. Gaidukova, V. E. Rodimin, St. Berger, E. Bauer, and H. Michor. *Solid State Comm.*, 120 :191, 2001.
- [110] E. Callen and H. B. Callen. *Phys. Rev.*, A 139 :455, A 139.
- [111] S. Khmelevskiy and P. Mohn . *Phys. Rev. B*, 66 :220404(R), 2002.
- [112] A.V. Andreev. *Handbook of Magnetic Materials*. vol. 8, North-Holland, Amsterdam, 1995, pp. 59-187.
- [113] E. Gratz and A. S. Markosyan. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :R385, 2001.
- [114] I. Yu. Gaidukova, S. A. Granovsky, A. S. Markosyan, A. B. Petropavlovsky, V. E. Rodimin, and V. V. Uryvaev. *J. Magn. Magn. Mater.*, 300 :e452, 2006.
- [115] A. V. Andreev. *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144 :961, 1995.

- [116] M.I. Bartashevich, K. Kouia, T. Gotoa, M. Yamaguchib, I. Yamamotob, and F. Sugaya. *J. Alloys Compd.*, 202 :7, 1993.
- [117] G. C. Hadjipanayis. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 :373, 1999.
- [118] S. Sab, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, N. Dan, and N.Phuc. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :5615, 2003.
- [119] L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, and A. Nandra. *Phys. Rev. B*, 69 :064402, 2004.
- [120] B. Szpunar and P. Strange. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 15 :L165, 1985.
- [121] Z. Yinghong, Z. Huaiying, and Z. Jianxuan. *Journal of Metallurgy*, 23 :B42, 1987.
- [122] G. H. Rao, S. Wu, X. H. Yan, Y. L. Zhang, W. H. Tang, and J. K. Liang. *J. Alloys Compd.*, 202 :101, 1993.
- [123] K. N. R. Taylor and C. A. Poldy. *J. Phys F : Metal Phys*, 5 :1593, 1975.
- [124] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner, and J. T. Waber. *Los Alamos Report, LA-4003, University of California*, page 1, 1968.
- [125] M. I. Bartashevich, Tsuneaki. Goto, and Katsuhiko. Koui. *Physica B*, 292(1-2) :9, October 2000.
- [126] V. F. Sears. *Neutron News*, 3 :26, 1992.
- [127] L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, D. K. Tung, V. V. Hong, and N. X. Phuc. *J. Alloys Compd.*, 455 :35, 2008.
- [128] J. Déportes, D. Givord, J. Schweizer, and F. Tasset. *IEEE Trans. Magn.*, 12 :1000, 1976.
- [129] J. M. Alameda, D. Givord, C. Jeandey, H. S. Li, Q. Lu, and J. L. Oddou. *J. Phys*, 46 :1581, 1985.
- [130] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A Quantum Theory (Oxford University Press, New York)*, 1990.
- [131] B. G. Shen, F. W. Wang, H. Y. Gong, Z. H. Cheng, B. Liang, J. X. Zhang, and S. Y. Zhang. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7(12) :883, 1995.
- [132] D. Givord and R. Lemaire. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-10 :109, 1974.
- [133] A. R. Williams, V. L. Moruzzi, A. P. Malozemoff, and K. Terakura. *IEEE Trans. Magn.*, 19 :5, 1983.
- [134] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev*, 136 :B864, 1969.
- [135] P. E. Blöchl. *Physical Review B*, 50 :17953, 1994.
- [136] K. Kanematsu. *J. Appl. Phys.*, 75 :7105, 1994.
- [137] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54 :11169, 1996.
- [138] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3) :1758, 1999.
- [139] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1396, 1997.

-
- [140] T. Johansson, K. A. Mc Ewen, and P. Touborg. *Journal de physique*. 32 :C1–372, 1971.
- [141] F. D. Murnagham. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 30 :244, 1944.
- [142] E. Krén, J. Schweizer, and F. Tasset. *Phys. Rev.*, 186 :479, 1969.
- [143] L. Nordström, O. Eriksson, M. S. S. Brooks, and B. Johansson. *Phys. Rev. B*, 41 :9111, 1990.
- [144] W. Scholz, T. Schrefl, D. Suess, R. Dittrich, H. Forster, and V. Tsiantos. *Comput. Mater. Sci.*, 28 :366, 2003.
- [145] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. 1975.
- [146] Kronmüller and D. Goll. *Physica B*, 319 :122, 2002.
- [147] T. Leineweber and H. Kronmüller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 176 :145, 1997.
- [148] K. Y. Guslienko, O. Chubykalo-Fesenko, O. Mryasov, R. Chantrell, and D. Weller. *Phys. Rev. B*, 70 :104405, 2004.
- [149] G. Asti, M. Solzi, M. Ghidini, and F. M. Neri. *Phys. Rev. B*, 69 :174401, 2004.
- [150] Z. Chen, X. Meng-Burany, H. Okumura, and G. C. Hadjipanayis (2000). *J. Appl. Phys.*, 87 :3709, 2000.
- [151] G. Asti, M. Ghidini, R. Pellicelli and C. Pernechele, M. Solzi, F. Albertini, F. Casoli, S. Fabbri, and L. Pareti. *Phys. Rev. B*, 73 :094406, 2006.
- [152] M. Ghidini, G. Asti, R. Pellicelli, C. Pernechele, and M. Solzi. *J. Magn. Magn. Mater.*, 316 :159, 2007.
- [153] R. Pellicelli, M. Solzi, V. Neu, K. Häfner, C. Pernechele, and M. Ghidini. *Phys. Rev. B*, 81 :184430, 2010.
- [154] P. Pototschnig, E. Gratz, H. Kirchmayr, and A. Lindbaum. *J. Alloys Compd.*, 247 :234, 1997.
- [155] R. A. Young, editor. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1996.
- [156] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.*, 2 :65, 1969.
- [157] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, and P. Scardi. *J. Appl. Cryst.*, 32 :36, 1999.
- [158] K. Irisawa, A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada, H. Mitamura, T. Goto, and K. Koyama. *Phys. Rev. B*, 70 :214405, 2004.