



**HAL**  
open science

**Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type RT12B6 et (Hf,Ta)Fe<sub>2</sub> et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique) (R=élément de terre rare et T=élément de transition 3d)**

Léopold Vincent Birane Diop

► **To cite this version:**

Léopold Vincent Birane Diop. Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type RT12B6 et (Hf,Ta)Fe<sub>2</sub> et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique) (R=élément de terre rare et T=élément de transition 3d). Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENY011 . tel-01147244

**HAL Id: tel-01147244**

**<https://theses.hal.science/tel-01147244>**

Submitted on 30 Apr 2015

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Léopold Vincent Birane DIOP**

Thèse dirigée par **Olivier ISNARD**

préparée au sein de l'**Institut Néel**  
dans l'**École Doctorale de Physique**

## **Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type $RT_{12}B_6$ et $(Hf,Ta)Fe_2$ et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique)**

(R=élément de terre rare et T=élément de transition 3d)

Thèse soutenue publiquement le **14 Mars 2014**,  
devant le jury composé de :

**M. Alain SCHUHL**

Professeur Université Joseph Fourier, Grenoble, Président

**Mme Valérie PAUL-BONCOUR**

Directeur de Recherche, ICMPE, Thiais, Rapporteur

**M. Jean-Marc GRENECHE**

Directeur de Recherche, IMMM, Le Mans, Rapporteur

**M. Vincent HARDY**

Directeur de Recherche, CRISMAT, Caen, Examineur

**M. Charles SIMON**

Directeur de l'Institut Laue-Langevin, Grenoble, Examineur

**M. Olivier ISNARD**

Professeur Université Joseph Fourier, Grenoble, Directeur de Thèse





## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au département Matière Condensée Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'Institut Néel. Je souhaite remercier les directeurs successifs de ce département Benoît Boulanger et Alain Ibanez d'avoir accepté de m'accueillir au sein de leur unité de recherche. J'exprime en outre ma gratitude envers Jean-Louis Hodeau, Céline Darie puis Pierre Bordet de m'avoir accueilli au sein de leur équipe.

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse, Olivier Isnard, pour ses conseils judicieux, son constant support ainsi que pour l'autonomie et la confiance qu'il m'a accordées au cours de ces années de thèse. Toujours très agréable dans la discussion, tu as su me faire bénéficier de tes compétences. Travailler avec toi fut un réel plaisir. Un grand merci pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir différents aspects de la physique.

Je voudrais adresser mes remerciements aux membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse. Je remercie Mme Valérie Paul-Boncour et M. Jean-Marc Grenèche d'avoir accepté et accompli de manière approfondie la lourde tâche de rapporteur. Je remercie également M. Vincent Hardy, M. Charles Simon pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse et M. Alain Schuhl qui a présidé ce jury.

Ce travail de thèse a tiré parti de collaborations aussi fructueuses que réjouissantes. Je remercie Zdenek Arnold et Jiri Kamarad pour m'avoir permis de découvrir les mesures magnétiques sous pression et Prague. Dans cette équipe de Prague, je suis également reconnaissant envers Jiri Kastil. Soient aussi remerciés D. H. Ryan (McGill University, Montreal, Canada) et J. M. Cadogan (University of New South Wales, Sydney, Australia) pour les spectres Mössbauer.

Je n'oublierai pas non plus Messieurs Michael Kuzmin, Pierre Bordet, Viorel Pop, Ionel Chicinas, Emil Burzo et Mehdi Amara pour les discussions scientifiques enrichissantes que nous avons partagées. Je remercie également Emmanuelle Suard, Oleksandr Prokhnenko, Géraldine Ballon, William Knafo, Yurii Skourski, et Jean-Paul Itié pour les mesures aux grands instruments (ILL, HZB, LNCMI, HLD, SOLEIL) qu'ils m'ont permis de réaliser et pour la qualité de celles-ci.

Ce travail n'aurait pas été le même si divers membres du laboratoire, techniciens, ingénieurs, chercheurs, tous responsables d'instruments ou en charge de leur maintenance, n'avaient pas montré une aussi grande disponibilité. Je remercie Richard Haettel, Yves Deschanel, Frédéric Gay, Jacques Marcus, Didier Dufeu, Eric Eyraud, Olivier Leynaud, Christophe Bouchard, Sébastien Paris...

Et bien sûr j'adresse un grand merci à tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires qui se sont succéder au cours de ces années pour la bonne ambiance et la convivialité : Bogdan, Paulo, Traian, Ancuta, Edgar, Graciele, Sophie, Virginie, Wejden, Jiri, Marlon, Cristina, Stefan, Razvan, Meihdi, Nicolas, Benjamin, Arthur...

Enfin je remercie sincèrement toute ma famille qui m'a toujours soutenu durant ces années d'étude.

**Table des matières**

<b>Introduction.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I : Méthodes expérimentales et techniques d'analyses.....</b>	<b>11</b>
I. Méthodes de synthèse des échantillons.....	12
I.1. Fusion par induction en creuset froid.....	12
I.2. Fusion par four à arc.....	14
I.3. Traitements thermiques, recuits.....	15
II. Méthodes de caractérisation microscopique et thermique.....	15
II.1. Microscopie électronique à balayage.....	15
II.2. Analyse à la microsonde électronique de Castaing.....	16
II.3. Calorimétrie différentielle à balayage.....	17
II.4. Chaleur spécifique.....	17
III. Méthodes de caractérisation structurale.....	19
III.1. Diffraction des rayons X sur poudre et rubans polycristallins.....	19
III.2. Diffraction des neutrons sur poudre.....	20
III.2.a) Généralités sur les neutrons et sur leur production à l'ILL.....	20
III.2.b) Contributions nucléaire et magnétique.....	21
i) Diffusion nucléaire.....	21
ii) Diffusion magnétique.....	24
III.2.c) Les instruments utilisés.....	25
i) Le diffractomètre à haut flux D1B.....	25
ii) Le diffractomètre à haute résolution D2B.....	26
III.3. Affinements.....	27
III.3.a) Paramètres.....	27
III.3.b) Formes des raies.....	28
III.3.b) Facteurs de mérites.....	28
IV. Méthodes de caractérisation magnétique.....	29
IV.1. Balance thermomagnétique de type Faraday.....	29
IV.2. Magnétométrie.....	30
IV.2.a) Magnétomètres à extraction BS1 et BS2.....	31
IV.2.a) Magnétomètre à SQUID DC.....	33
IV.3. Susceptibilité alternative.....	33
IV.4. Mesures d'aimantation sous champ magnétique intense pulsé.....	34
V. Méthodes de caractérisation sous pression.....	36

V.1. Magnétométrie sous pression.....	36
V.2. Diffraction neutronique sous pression.....	37
VI. Magnétostriction et dilatométrie thermique.....	37
VII. Caractérisation des propriétés de transport : résistivité et magnétorésistance.....	38
VIII. Mesures directes de l'effet magnétocalorique.....	39
VIII.1. Montage de l'académie des sciences de Prague.....	39
VIII.2. Montage de l'Institut Néel.....	40
IX. Caractérisation par effet Mössbauer sur le noyau $^{155}\text{Gd}$ .....	40
Références.....	42
<b>Chapitre II : Etudes des propriétés physiques des composés de type <math>\text{RCo}_{12}\text{B}_6</math> et <math>\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6</math>.....</b>	
I. Les structures cristallographiques de type $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ .....	47
II. Etudes des composés $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (R=Y et La) .....	50
II.1. Structure cristallographique.....	50
i) Analyse par microscopie électronique à effet de champs.....	52
ii) Analyse par microsonde électronique de Castaing.....	53
II.2. Mesures magnétiques.....	54
II.2.a) Susceptibilité alternative.....	55
II.2.b) Mesures thermomagnétiques.....	56
II.2.c) Mesures d'aimantation isotherme.....	56
i) Etat ordonné.....	57
ii) Phase paramagnétique.....	59
iii) Interactions d'échange $3d-3d$ entre atome de Co.....	60
iv) Détermination des coefficients de Landau.....	61
II.3. Chaleur spécifique.....	64
II.4. Diffraction des neutrons.....	65
II.5. Effets de la pression sur les propriétés magnétiques.....	68
II.6. Effets de la substitution du fer au cobalt.....	71
II.6.a) Effets structuraux de la substitution du fer au cobalt.....	71
II.6.b) Effets sur les propriétés magnétiques.....	72
II.7. Bilan.....	73
III. Etudes des composés $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (R=Pr, Nd et Sm) .....	74
III.1. Structure cristallographique.....	74
III.2. Mesures magnétiques.....	75

III.2.a) Susceptibilité alternative.....	75
III.2.b) Mesures thermomagnétiques.....	75
III.2.c) Mesures d'aimantation isotherme.....	76
III.3. Chaleur spécifique.....	77
III.4. Bilan.....	78
IV. Etudes des composés $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (R=Gd, Nd et Sm).....	78
IV.1. Structure cristallographique.....	79
IV.2. Mesures magnétiques.....	79
IV.2.a) Susceptibilité alternative.....	79
IV.2.b) Mesures thermomagnétiques.....	80
IV.2.c) Mesures d'aimantation isotherme.....	81
IV.2.d) Interactions d'échange R-Co.....	82
i) Analyse des interactions d'échange par mesures en champ magnétique intense pulsé.....	83
ii) Analyse de l'aimantation au point de compensation.....	87
IV.3. Diffraction des neutrons.....	89
IV.4. Effets de la pression sur les propriétés magnétiques.....	91
IV.5. Effets de la substitution du fer au cobalt.....	94
IV.5.1. Les composés $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .....	94
IV.5.1.a) Effets structuraux de la substitution du fer au cobalt.....	94
IV.5.1.b) Effets sur les propriétés magnétiques.....	95
IV.5.1.c) Effets sur les interactions $3d-4f$ .....	98
IV.5.1.d) Analyse par spectroscopie Mössbauer sur le noyau $^{155}\text{Gd}$ .....	102
IV.5.1.e) Analyse par diffraction neutronique.....	105
IV.5.1.f) Discussion.....	109
IV.5.2. Les composés $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .....	110
IV.5.2.a) Effets structuraux de la substitution du fer au cobalt.....	110
IV.5.2.b) Effets sur les propriétés magnétiques.....	112
V. Conclusion.....	115
Références.....	117
<b>Chapitre III : Etudes des propriétés physiques des composés de type <math>\text{LaFe}_{12}\text{B}_6</math> et dérivés par substitutions.....</b>	<b>125</b>
I. Etudes du composé $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .....	126
I.1. Synthèse et diffraction des rayons X.....	126

I.2. Mesures magnétiques.....	127
I.2.a) Mesures thermomagnétiques.....	127
I.2.b) Mesures d'aimantation isotherme.....	132
i) Etudes à des températures $T \geq 8$ K.....	132
ii) Etudes à très basses températures $T < 8$ K.....	134
I.2.c) Propriétés magnétocaloriques.....	142
I.3. Diffraction des neutrons sous champ fort et basse température.....	144
I.4. Effets de la pression sur la structure et le magnétisme.....	147
I.4.a) Diffraction de rayons X sous haute pression.....	147
I.4.b) Effets de la pression sur les propriétés magnétiques.....	150
I.5. Expansion thermique linéaire et magnétostriction.....	151
I.6. Propriétés de transport.....	154
I.7. Bilan.....	157
II. Etudes des composés $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ .....	158
II.1. Effets structuraux de la substitution du cobalt au fer.....	158
II.2. Effets de la substitution du cobalt au fer sur les propriétés magnétiques.....	159
III. Etudes des composés $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$ .....	162
III.1. Effets structuraux de la substitution du manganèse au fer.....	163
III.2. Effets de la substitution du manganèse au fer sur les propriétés magnétiques.....	164
IV. Etudes des composés $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .....	168
IV.1. Effets structuraux de la substitution du cérium au lanthane.....	168
IV.2. Effets de la substitution du cérium au lanthane sur les propriétés magnétiques.....	169
IV.2.a) Mesures thermomagnétiques.....	169
IV.2.b) Mesures d'aimantation isotherme.....	173
i) Etudes à des températures $T \geq 8$ K.....	173
ii) Etudes à très basses températures $T < 8$ K.....	175
iii) Effets du champ magnétique de refroidissement.....	181
iv) Etudes de la réversibilité de la transition métamagnétique.....	184
IV.3. Expansion thermique linéaire et magnétostriction.....	186
IV.4. Propriétés de transport.....	189
IV.5. Bilan.....	194
V. Etudes de l'alliage amorphe $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ obtenu par hypertrempe.....	195
V.1. Synthèse et diffraction des rayons X.....	195
V.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	196

V.3. Balance thermomagnétique.....	197
V.4. Mesures d'aimantation.....	198
VI. Conclusion.....	199
Références.....	202
<b>Chapitre IV : Etudes du magnétisme itinérant du fer dans la série de composés</b>	
<b>Hf<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>.....</b>	<b>207</b>
I. Les structures cristallographiques de type MgZn <sub>2</sub> .....	208
II. Diffraction des rayons X.....	210
III. Mesures magnétiques.....	213
III.1. Propriétés magnétiques des composés HfFe <sub>2</sub> et TaFe <sub>2</sub> .....	213
III.2. Effets de la substitution sur les propriétés magnétiques.....	215
III.2.a) Mesures thermomagnétiques.....	215
III.2.b) Mesures d'aimantation isotherme.....	218
i) Etat ordonné.....	218
ii) Phase paramagnétique.....	223
IV. Diffraction des neutrons.....	226
IV.1. Composés avec un état fondamental ferromagnétique ( $x = 0,125, 0,14$ et $0,175$ )....	226
IV.2. Composés avec un état fondamental antiferromagnétique ( $x = 0,25$ et $1$ ) .....	232
IV.3. Discussion.....	235
V. Expansion thermique linéaire et magnétostriction.....	237
VI. Propriétés de transport.....	243
VII. Propriétés magnétocaloriques.....	249
VIII. Effets de la pression sur la structure et le magnétisme.....	253
VIII.1. Mesures d'aimantation sous pression hydrostatique.....	253
VIII.1.a) Mesures thermomagnétiques.....	253
VIII.1.b) Mesures d'aimantation isotherme.....	256
VIII.2. Diffraction des neutrons sous pression.....	261
VIII.3. Essais d'hydruration.....	265
IX. Conclusion.....	265
Références.....	268
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>277</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>283</b>
<b>Annexe I : Caractéristiques générales des éléments de terre rare et de transition.....</b>	<b>285</b>
<b>Annexe II : Quelques éléments du modèle théorique de Moriya-Usami.....</b>	<b>291</b>



## Introduction

Depuis l'antiquité, où nos ancêtres avaient déjà reconnu les singulières propriétés de la magnétite, ou pierre d'aimant, les phénomènes magnétiques ont toujours retenu l'attention. Aujourd'hui le champ d'étude du magnétisme est très diversifié et pluridisciplinaire. L'étude du magnétisme représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental, pour en comprendre l'origine et les mécanismes, qu'applicatif.

L'étude des composés à base d'éléments de terre rare (R) et de métaux de transition (T) est en plein développement et a ouvert la voie à de nombreuses applications, anciennes ou émergentes, comme l'élaboration d'aimants permanents, l'enregistrement magnétique, l'électronique de spin, la magnétorésistance, la réfrigération magnétique, les matériaux magnétostrictifs etc. La communauté scientifique cherche à optimiser les performances des matériaux connus, à en découvrir d'autres et plus récemment concentre ses efforts à garder de hautes performances tout en minimisant les teneurs en éléments de terre rare lorsque ceux-ci sont chers et difficiles d'approvisionnement. Rappelons que ces dernières années ont été l'occasion de fortes tensions sur le marché des matières premières lorsque la Chine (premier producteur mondial de terre rare) a fait le choix de réduire de manière unilatérale ses exportations.

La maîtrise ainsi que l'optimisation des propriétés aussi diverses de ces matériaux magnétiques à base d'éléments R et T ainsi que la recherche de nouvelles phases aux propriétés exacerbées requièrent une compréhension la plus fine possible du comportement de ces composés intermétalliques. C'est dans ce cadre que se situe notre approche qui vise à

mettre à jour et étudier les mécanismes fondamentaux qui régissent ces matériaux fonctionnels. Guidés par ces motivations essentiellement fondamentales, en particulier la compréhension des propriétés intrinsèques des phases intermétalliques et de la liaison entre structure et propriétés physiques, nous concentrerons nos efforts sur des phases riches en métaux de transition. Nous étudierons le magnétisme des deux sous-réseaux: celui de l'élément de terre rare R et celui de l'élément de transition T ainsi que des interactions d'échange entre ceux-ci. Les meilleurs matériaux d'intérêt potentiel pour des applications combinent des éléments de terre rare R et des éléments de transition T, plus particulièrement le cobalt ou le fer. Nous concentrerons donc nos efforts ici sur ce type de composés.

L'origine des propriétés magnétiques exceptionnelles des composés R-T est liée à la coexistence de deux types de magnétisme : le magnétisme localisé des orbitales  $4f$  des éléments de terre rare et le magnétisme itinérant des électrons  $3d$  des métaux de transition.

Notre étude à caractère pluridisciplinaire comprend l'élaboration de composés intermétalliques ainsi que la caractérisation de leurs propriétés tant structurales que magnétiques. Nos travaux ont porté sur des phases  $RT_{12}B_6$  (chapitres II et III) ainsi que des phases de la solution solide  $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$  (chapitre IV). Une des originalités de notre démarche est d'utiliser, comme paramètre dans l'étude des propriétés physiques, non seulement la température, le champ magnétique et la composition chimique mais aussi la pression. De plus, le terme pression est ici utilisé au sens large puisqu'il pourra s'agir de pressions mécaniques appliquées comme de pression interne notamment par substitution d'un élément par un autre. Cette étude met à profit la combinaison de diverses techniques expérimentales complémentaires, s'appuyant aussi bien sur des équipements de laboratoire que sur des grands instruments.

Dans le premier chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation des propriétés physiques des composés intermétalliques étudiés.

Le chapitre II sera consacré à l'étude des composés  $RCO_{12}B_6$  et  $RCO_{12-x}Fe_xB_6$ . Les phases  $RCO_{12}B_6$  ont fait l'objet d'assez peu d'étude à ce jour ; elles peuvent être considérées comme des phases modèles puisqu'elles ne présentent qu'une position cristallographique pour l'élément de terre rare et deux pour les éléments de transition.

Nous étudierons ensuite le comportement magnétique itinérant du fer dans les phases  $LaFe_{12}B_6$  et dérivées par substitutions. Celui-ci se révélant original par l'existence d'une transition métamagnétique hors du commun, nous y consacrerons l'ensemble du chapitre III. Nous étendrons alors notre étude par l'investigation des propriétés magnétiques itinérantes du

fer dans les phases  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  dans le chapitre IV, systèmes dont le comportement magnétique peut varier du ferromagnétisme à l'antiferromagnétisme. Pour chacune des séries étudiées, nous mènerons une étude incluant analyse des propriétés structurales mais aussi magnétiques, magnéto-caloriques, magnétostrictives et de transport.

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



# **Chapitre I : Méthodes expérimentales et techniques d'analyses**

Nous présenterons dans ce chapitre les différentes techniques utilisées au cours de cette étude. Dans un premier temps, les méthodes d'élaboration des composés intermétalliques seront traitées puis les méthodes de caractérisations des propriétés physiques seront décrites.

## **I. Méthodes de synthèse des échantillons**

Les échantillons ont été élaborés à partir de métaux de haute pureté à l'état massif (à l'exception du  $^{11}\text{B}$  sous forme de poudre). La préparation des composés intermétalliques nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, les matières premières pesées avec une précision de l'ordre du milligramme sont rassemblées en proportions stœchiométriques. La fusion des constituants de départ a pour but de les mélanger. Chacun des échantillons élaborés ici a subi un traitement thermique post fusion. Le traitement thermique, à une température élevée et à laquelle la phase voulue est stable, permet non seulement de supprimer les contraintes internes induites par le refroidissement rapide mais favorise également la présence d'une phase cristallographique unique. Précisons dès maintenant que nos études ont porté sur des échantillons polycristallins.

### ***1.1. Fusion par induction en creuset froid***

Les éléments constituants sont introduits en quantités stœchiométriques dans un creuset de cuivre sectorisé et refroidi à l'eau. Notre procédure consiste en une série de cinq rinçages vide secondaire-argon de haute pureté, qui précèdent la fusion effective afin d'obtenir une atmosphère pure. L'installation de fusion par creuset froid inductif utilisée comporte un générateur hautes fréquences pouvant délivrer une puissance de 50 kW, alimentant un circuit RLC oscillant qui comprend une batterie de condensateurs, une bobine d'induction, un creuset froid sectorisé et l'échantillon conducteur. La fréquence de travail est de l'ordre de 120 kHz. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont déterminées par la variation de la tension fournie par le générateur. Un hublot situé en haut de l'enceinte permet un contrôle visuel des opérations. Les spires inductives de la bobine sont enroulées autour du creuset, et sont elles aussi refroidies par une circulation d'eau froide. Le schéma du four à induction est présenté sur la figure I-1.

Les courants hautes fréquences parcourant la bobine génèrent un champ magnétique variable qui, appliqué sur un conducteur, provoque l'apparition des courants de Foucault, conformément à la loi de Lenz. Ces courants produisent un effet Joule important qui chauffe le matériau conducteur et si la puissance est suffisante, celui-ci fond. En mettant plusieurs matériaux conducteurs, il est possible de les mélanger. Il n'est pas nécessaire que tous les matériaux à fondre soient conducteurs. En présence d'un matériau non conducteur dans les éléments constituants, pour faire fondre ce dernier il suffit que l'effet Joule produit par les éléments conducteurs soit suffisamment grand pour élever la température autour d'une valeur plus grande que la température de fusion du matériau non conducteur.

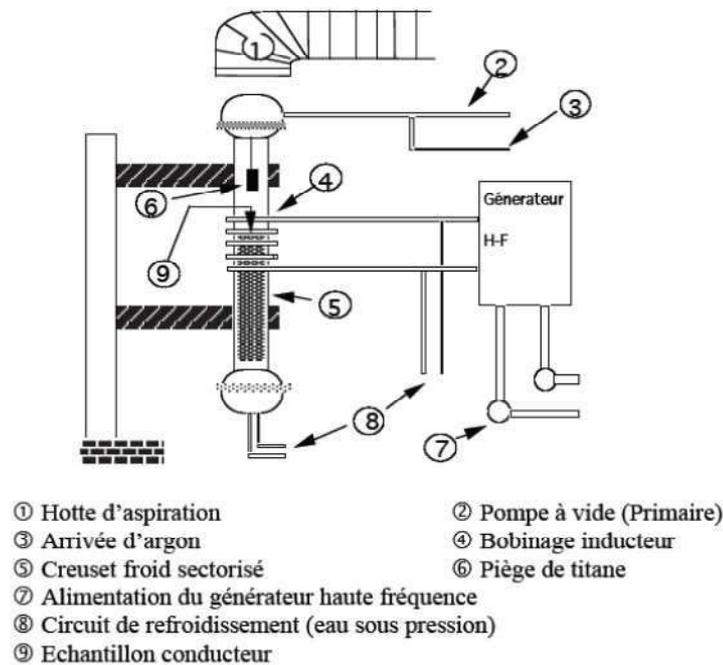


Figure I-1 : Représentation schématique d'un four à haute fréquence.

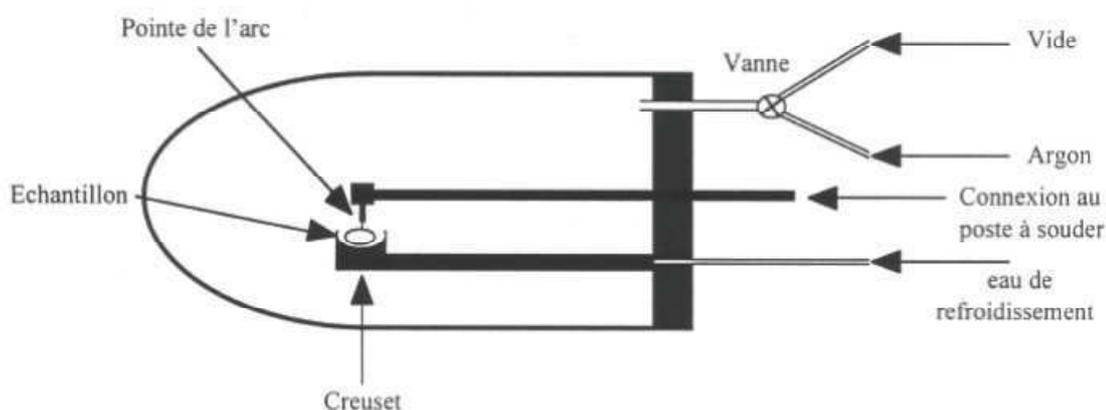
La présence de l'induction magnétique et des courants induits donne naissance à des forces de Laplace dirigées vers l'intérieur de l'échantillon conducteur. Ces forces se décomposent en deux termes : l'un est assimilable à une pression électromagnétique qui va modeler l'échantillon, l'autre est un terme rotationnel qui va provoquer des brassages électromagnétiques au sein de l'échantillon liquide, ce qui permet une bonne homogénéisation lors de la fusion. Les forces électromagnétiques engendrées pendant la fusion contrebalancent l'effet de la pesanteur : l'échantillon se met en lévitation, minimisant ainsi les problèmes de contact avec le creuset et donc les risques éventuels de pollution. Notons aussi que le refroidissement du creuset réduit les risques de contamination de l'échantillon par le cuivre. Ainsi lorsque l'on coupe le courant d'induction, le mélange liquide formé subit une trempe brutale et se solidifie très rapidement au contact du creuset froid. Cet important gradient de température auquel est soumis le mélange pendant la solidification peut faire que l'alliage formé ne soit pas homogène. Pour assurer l'homogénéité, les échantillons ont été soumis à plusieurs cycles de fusion avec retournement de l'échantillon à chaque cycle. La fusion s'effectue sous atmosphère d'argon,  $P = 1,1$  bar afin d'éviter toute entrée d'air en cas d'étanchéité imparfaite du système. Ceci est indispensable pour éviter l'oxydation de nos alliages.

Les échantillons ne doivent pas être trop petits pour ne pas passer entre les secteurs du

creuset et, à plus forte raison, ne doivent pas être sous forme de poudre. Le chauffage par induction est un moyen de fusion rapide car la chaleur produite par les courants de Foucault est directement appliquée au matériau.

### ***1.2. Fusion par four à arc***

Dans le four à arc électrique, les éléments sont fondus, grâce à une électrode de tungstène thorié qui crée un arc entre la pointe de l'électrode et la surface des matériaux à fondre. Cette technique de fusion implique la présence d'au moins un élément conducteur. Par effet joule, on obtient une élévation de la température et donc une fusion des différents constituants. Le creuset dans lequel sont posés les matériaux est en cuivre refroidi par une circulation d'eau froide, ce qui conduit à une trempe brutale lors de l'arrêt de l'arc électrique. La fusion a lieu dans une atmosphère contrôlée d'argon de haute pureté ( $P = 1,1 \text{ bar}$ ) et est précédée de plusieurs rinçages vide secondaire-argon pour purifier l'atmosphère de la cloche. Un morceau de titane chauffé a été utilisé pour piéger les impuretés résiduelles. Plusieurs fusions ont été effectuées et entre chaque fusion l'échantillon est retourné afin d'obtenir une meilleure homogénéité.



**Figure I-2 : Représentation schématique du four à arc.**

La fusion à arc permet de choisir avec précision la zone à chauffer ; elle est donc particulièrement bien adaptée dans les cas où les températures de fusion des éléments constituants sont très différentes. Cette technique est aussi utile lorsque l'on souhaite réaliser des fusions nécessitant de hautes températures, et sera particulièrement utile pour élaborer les borures que nous étudierons. Dans ce type de four, le contact de l'échantillon avec le creuset est plus important et donc les risques potentiels de contamination de l'échantillon par le cuivre également.

### ***1.3. Traitements thermiques, recuits***

Après l'élaboration du composé en four à induction haute fréquence, le composé a la bonne stœchiométrie moyenne mais la présence de phases parasites est possible à cause de la brusque et inhomogène descente en température. Pour pallier cela, on fait subir aux échantillons un traitement thermique pour obtenir une bonne homogénéité par diffusion des atomes jusqu'à l'équilibre et stabiliser une phase cristallographique unique.

Les échantillons sont alors placés dans une feuille de tantale pour éviter tout contact avec la surface de l'ampoule en silice dans laquelle ils sont placés. L'ampoule est scellée sous vide primaire pour éviter l'oxydation du composé et ensuite insérée dans un four à résistance. Les fours de recuit sont équipés de thermocouple (platine/platine rhodium) et d'un régulateur CERBERE permettant un contrôle de la température. Enfin, une fois le recuit terminé, le refroidissement de l'ampoule à la sortie du four est fait selon les besoins dans l'air ou par trempe à l'eau froide. Cela fait subir à l'échantillon un refroidissement rapide en figeant le composé dans l'état à haute température obtenu lors du recuit thermique. Les températures et les temps de recuit ayant été très différents selon le type de phase, ils seront précisés dans chaque chapitre.

## **II. Méthodes de caractérisation microscopique et thermique**

### ***II.1. Microscopie électronique à balayage***

La microscopie électronique est un outil particulièrement précieux pour l'étude fine des matériaux, grâce au contraste dû à son optique particulière à faible ouverture. Un filament de tungstène placé sous vide émet des électrons qui sont accélérés et modelés en un faisceau qui peut balayer la surface de l'échantillon à caractériser. L'interaction du faisceau électronique et du matériau est à l'origine d'émissions électroniques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) et lumineuses (rayons X). Des détecteurs mesurent ces émissions, et le signal obtenu est visualisé sur un écran cathodique. Les électrons secondaires détectés (issus des interactions inélastiques entre électrons incidents et atomes de la matière) sont de faible énergie et donnent des images de la topologie à la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés (interactions élastiques) donnent une visualisation de la composition chimique de l'échantillon, car le nombre détecté est proportionnel au numéro atomique  $Z$  des éléments : les différents niveaux de gris des images sont caractéristiques des  $Z$  moyens des différentes phases observées (plus le  $\langle Z \rangle$  est important plus la phase apparaît claire). De plus, les rayons X émis par les atomes de la matière ont une énergie caractéristique de la nature de ces atomes ce qui permet une analyse de la composition chimique de l'échantillon.

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) ZEISS-Ultra+, qui est le microscope à effet de champs de l'Institut Néel, pour réaliser les clichés et déterminer la composition des échantillons. Ce microscope électronique est équipé d'un filament de tungstène W, de détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, d'une platine eucentrique 5 axes motorisée (X, Y, Z, Rotation Tilt [-5° ; +70°]) et d'un dispositif de compensation de charges. Il est également doté d'une microanalyse chimique EDS-X (BRUKER) fonctionnant en dispersion d'énergie avec un détecteur de type Silicon Drift (SDD) de 124 eV de résolution et d'un système d'analyse de cliché d'électrons rétrodiffusés EBSD (OXFORD) pour les études de textures. Les tensions délivrées vont de 100 V à 30 kV et le courant de sonde variant de 4pA à 20nA avec une stabilité de 0,2 %/h. Il permet donc de faire de l'imagerie topographique comme chimique et de la microanalyse X.

Le but principal de nos expériences MEB consistait à faire une analyse de phases. Les mesures sont faites sur des échantillons massifs enrobés en résine thermodurcissable Mécaprex KM-U et leurs surfaces ont été polies au papier de verre. Le polissage permet d'obtenir des surfaces bien planes afin d'éviter une interprétation erronée des images en électrons rétrodiffusés. Pour éviter le chargement électrique de l'échantillon, un dépôt d'émail en argent a été réalisé à la surface de la résine. Toutes les analyses sont faites sous vide. Le vide de l'enceinte, dont le but est de ne pas apporter de diffusions supplémentaires des faisceaux d'électrons et de rayons X, est un vide primaire. Ce vide et la composition du détecteur de microanalyse permettent de repérer sans difficulté les éléments chimiques à partir du Béryllium ( $Z > 3$ ). La quantification se fait à partir de l'oxygène ( $Z = 8$ ) ; cela signifie que le bore de nos échantillons ne peut pas être quantifié par cet appareillage. Cette quantification de microanalyse X utilise des standards et la correction ZAF [1] pour estimer le pourcentage des différents éléments présents.

## ***II.2. Analyse à la microsonde électronique de Castaing***

La microsonde électronique de Castaing est une méthode d'analyse basée sur l'excitation d'un échantillon par un faisceau d'électrons et l'analyse du spectre de photons X émis lors de la désexcitation des atomes [2]. Cette technique de caractérisation non destructive permet une analyse chimique qualitative et quantitative des éléments chimiques à partir du béryllium par comparaison avec des étalons de références (standard). La détection des éléments légers reste cependant difficile car les photons X émis sont de faible énergie et peuvent facilement être absorbés. De plus, ces éléments ont tendance à se désexciter en émettant des électrons Auger plutôt qu'un photon X. Nous avons eu recours à cette technique

pour une caractérisation précise de certains échantillons de borures. Le spectromètre utilisé est un JEOL 8800. Différentes présentations plus complètes des spectromètres de rayons X à dispersion de longueur d'onde peuvent être trouvées dans la littérature [3, 4].

### ***II.3. Calorimétrie différentielle à balayage***

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

Nous avons utilisé cet appareil pour déterminer des températures de cristallisation. Ces transitions sont généralement exothermiques. La valeur de la température de cristallisation mesurée peut dépendre de la vitesse de chauffe utilisée. En utilisant la méthode de Kissinger modifiée par Boswell, à partir de l'évolution de la position en température du centre du pic de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffe, il est possible de déterminer l'énergie d'activation  $\Delta E$  de la cristallisation [5-7]. Cette énergie d'activation se détermine à partir de la pente de la droite  $\ln(\phi/T_X) = f(T_X^{-1})$ :

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

où  $\phi$  est la vitesse de chauffage en K/s,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $\Delta E$  l'énergie d'activation molaire et  $T_X$  la température de cristallisation en K.

L'appareil que nous avons utilisé est de type Netzsch – DSC 404S. La température maximale est de l'ordre de 1000°C pour des vitesses de rampe allant jusqu'à 30 K/min. Les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique sous un flux d'argon de 100 ml/min. Nous avons utilisé des creusets en alumine pour la référence et l'échantillon. Le creuset de la référence a été rempli d'une quantité d'alumine de même masse que l'échantillon. Signalons que le dispositif permet également de réaliser des mesures thermiques différentielles (DTA pour *Differential Thermal Analysis*) où cette fois-ci, les quantités de chaleur reçues par l'échantillon et la référence sont égales et l'appareil mesure alors la différence de température.

### ***II.4. Chaleur spécifique***

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées à l'aide de l'appareil commercial

PPMS (Physical Property Measurement System) développé par Quantum Design, qui permet de réaliser des mesures de 1,8 à 400 K [8]. Cet instrument utilise une méthode de relaxation thermique, dans laquelle on mesure la réponse thermique d'un échantillon après un changement de température.

La chaleur spécifique d'un matériau est définie par :

$$C_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad (1.2)$$

où la variation  $dQ$  de chaleur appliquée entraîne une variation de température  $dT$  de l'échantillon. Le dispositif expérimental est présenté figure I-3. L'échantillon, de chaleur spécifique  $C_x$ , est fixé à l'aide de graisse conductrice thermique (Apiezon N ou H selon la température de mesure) sur une plateforme (platine-saphir). La conductance thermique résultante entre l'échantillon et la plateforme est notée  $K_2$ . La plateforme est reliée à un thermostat par des fils ayant deux fonctions : minimiser les pertes thermiques liées à la conductance  $K_1$  entre le bain et la plateforme, et amener les connexions électriques nécessaires pour chauffer la plateforme et sonder sa température. La chaleur spécifique  $C_a$  est la combinaison des chaleurs spécifiques de la plateforme, de la sonde thermique, de l'amenée de chaleur et de la graisse à vide.

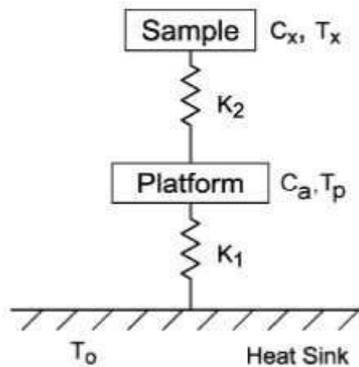


Figure I-3 : Diagramme du dispositif expérimental pour des mesures de chaleur spécifique par relaxation thermique.

Lorsque l'on envoie une puissance  $P$  à la plateforme, le système est décrit par les équations différentielles couplées :

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_p - T_x) + K_1(T_p - T_0) \quad (1.3)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (1.4)$$

où  $T_x$ ,  $T_a$  et  $T_0$  sont les températures de l'échantillon, de la plateforme, et du cryostat. L'application de cette puissance  $P$  fait passer le système plateforme-échantillon à une

température  $T_0 + \Delta T$  avec  $\Delta T = P/K_1$ . Dans le cas où le couplage thermique entre la plateforme et l'échantillon est très fort ( $K_2 \gg K_1$ ), on peut considérer que  $T_x \simeq T_p$  et la puissance se réécrit :

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0). \quad (1.5)$$

Le chauffage est ensuite stoppé à  $t = 0$  et le système plateforme-échantillon se thermalise à la température  $T_0$  en suivant l'expression :

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau}, \quad (1.6)$$

avec  $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ . Cette expression est obtenue en résolvant l'équation différentielle (1.5) pour  $P = 0$ . La conductance  $K_1$  est obtenue en mesurant la variation de température  $\Delta T$  lorsqu'une puissance  $P$  est appliquée. Dans un premier temps, une mesure témoin sans échantillon est effectuée pour déterminer la chaleur spécifique  $C_a$ . Nous avons donc accès, par des mesures de relaxation à  $\tau$  et donc à la chaleur spécifique de l'échantillon  $C_x$ . La chaleur spécifique de la plateforme et de la couche de graisse est soustraite de celle obtenue après ajout de l'échantillon lors d'une seconde mesure. Il est toutefois important de remarquer que le couplage thermique entre l'échantillon et la plateforme n'est souvent pas suffisant pour considérer  $K_2 \gg K_1$ . Dans ce cas le traitement est un peu plus complexe.

### III. Méthodes de caractérisation structurale

La diffraction des rayons X et celle des neutrons sont des méthodes complémentaires pour l'analyse de la structure. Dans le cadre de cette thèse, nous avons tiré parti tant de la diffraction des rayons X que de la diffraction des neutrons.

#### *III.1. Diffraction des rayons X sur poudre et rubans polycristallins*

La diffraction des rayons X, basée sur l'interaction matière-rayonnement, est l'une des techniques d'investigation les plus utilisées pour déterminer la nature des phases en présence, leur structure, leurs paramètres de maille et la proportion de chaque phase.

Une fois les composés intermétalliques obtenus, ils ont été l'objet d'études systématiques de structures cristallographiques et de présence d'impuretés. Un morceau de l'échantillon est réduit en poudre par broyage dans un mortier en acier et ensuite tamisé. Des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont donc été mesurés sur tous les échantillons.

L'appareillage principalement utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre Siemens D5000 en réflexion (D5000R) associé à un détecteur ponctuel à scintillation. Ce diffractomètre est à double longueur d'onde. Le rayonnement X est constitué

des raies  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$ ) et  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda_{K\alpha 2} = 1,79285 \text{ \AA}$ ) du cobalt, anticathode que nous avons choisie pour éviter la fluorescence par les éléments tels que Fe et Co.

L'identification des phases présentes a été facilitée par l'utilisation du logiciel EVA. Il permet notamment de lisser les diffractogrammes obtenus, d'évaluer le bruit de fond et de calculer la position des différents pics observés. Le diagramme ainsi obtenu est comparé aux diagrammes déjà présents dans la bibliothèque de données J.C.P.D.S. de l'International Center for Diffraction Data (ICDD).

Les pics obtenus dans le diagramme de diffraction sont indexés par comparaison avec les positions calculées par le programme INDX en utilisant des paramètres de maille très proches de ceux de l'échantillon étudié, en tenant compte du groupe d'espace des composés étudiés. Sur la base des pics indexés précédemment le logiciel CELREF [9], calcule les paramètres de maille du composé étudié par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de  $\sin^2(\theta)$ .

### ***III.2. Diffraction des neutrons sur poudre***

Contrairement aux rayons X où les photons sont sensibles au cortège électronique des atomes, le neutron électriquement neutre pénètre profondément dans la matière du fait de l'absence d'interaction coulombienne. L'interaction neutron matière s'effectue principalement au niveau nucléaire. Deux éléments voisins de la classification périodique, voire deux isotopes, non résolus par rayons X, peuvent donc l'être par les neutrons si leurs noyaux sont suffisamment différents. De plus, le neutron est une particule possédant un spin 1/2. Par conséquent, il va pouvoir interagir avec les électrons célibataires d'un atome et sera sensible à la structure magnétique. Différentes présentations plus complètes de l'interaction neutron – matière peuvent être trouvées dans la littérature [10, 11].

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

Le neutron est une particule élémentaire qui a été découverte en 1932 par James Chadwick. Il a été utilisé pour la première fois par Clifford Shull en 1946 comme outil pour des expériences de diffusion [12].

Ses principales caractéristiques sont :

Masse:  $m_{\text{neutron}} = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1,84 \times 10^3 m_{\text{electron}}$

Charge électrique nulle

Spin : 1/2

Moment magnétique :  $\mu_{\text{neutron}} = -\gamma\mu_{\text{BN}} = -1,913 \mu_{\text{BN}}$

Durée de demi-vie : 616 secondes

Relation entre énergie  $E$ , longueur d'onde  $\lambda$  et vitesse  $v$  (particules non relativiste) :

$$E_{(\text{meV})} = \frac{81,799}{\lambda_{(\text{\AA})}^2} = 5,2267 v_{(\text{km/s})}^2 \quad (1.7)$$

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

L'énergie des neutrons produits dans les réacteurs est de l'ordre de 1 à 2 MeV. Le réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin a une puissance nominale de 58 MW permettant d'atteindre le flux record de  $1,5 \times 10^{15}$  neutrons par centimètre carré et par seconde. Afin de ralentir les neutrons issus du réacteur, divers modérateurs sont utilisés dont notamment du deutérium liquide pour obtenir des neutrons froids ( $T \lesssim 10 \text{ K}$ ,  $E \lesssim 1 \text{ meV}$ ,  $\lambda \gtrsim 9 \text{ \AA}$ ), de l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  ( $T \approx 300 \text{ K}$ ,  $E \approx 25 \text{ meV}$ ,  $\lambda \approx 1,8 \text{ \AA}$ ) et du graphite à  $2000^\circ\text{C}$  ( $T \approx 2300 \text{ K}$ ,  $E \approx 500 \text{ meV}$ ,  $\lambda \approx 0,1 \text{ \AA}$ ). Dans ces modérateurs, les neutrons perdent une partie de leur énergie par collisions. Dans une expérience de diffraction, les détails de la structure qui peuvent être séparés sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée. Les distances interatomiques étant de l'ordre de l'angström, les rayonnements utilisés pour nos expériences de diffraction des neutrons correspondent à des neutrons thermiques de longueur d'onde allant de 1 à 3 Å. Par ailleurs, l'énergie de ces neutrons est du même ordre de grandeur que celles mises en jeu dans la matière condensée. C'est donc une particule idéale pour sonder la matière aussi bien par diffusion élastique que par diffusion inélastique.

### III.2.b) Contributions nucléaire et magnétique

Lors d'une expérience de diffraction neutronique, on mesure le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée. La diffusion totale est la somme d'une diffusion nucléaire et d'une diffusion magnétique sans qu'il y ait interférence entre les deux lorsque les neutrons ne sont pas polarisés. Il est donc possible de déterminer la structure nucléaire et la structure magnétique simultanément.

#### *i) Diffusion nucléaire*

L'interaction entre neutrons et matière est ponctuelle et issue de l'interaction entre le neutron et le noyau des atomes diffuseurs. A chaque noyau correspond une longueur de diffusion isotrope  $b$  qui caractérise l'intensité de l'interaction entre un neutron et ce noyau. Cela signifie que deux isotopes différents ont généralement des paramètres  $b$  différents. Pour les isotopes présentant un spin nucléaire  $I$  non nul, le paramètre  $b$  dépend également de l'état

de spin du noyau (up ou down) selon l'axe de quantification imposé par la direction du spin du neutron incident) : on note les deux paramètres  $b_+$  et  $b_-$ . De manière générale, un réseau périodique d'atomes peut être considéré comme une répartition aléatoire de différents isotopes et de différents états de spin. Dans le calcul du facteur de structure, la longueur de diffusion entrant en jeu est donc la moyenne sur tous ces isotopes et tous ces états de spin des longueurs de diffusion particulières. Ce paramètre moyen est appelé longueur de diffusion cohérente ou longueur de Fermi  $b_{\text{coh}}$ . La proportion de chaque isotope est donc prise en compte ainsi que, pour les isotopes à spin nucléaire non nul, la proportion de spin up et de spin down ( $g_+ = (I + 1)/(2I + 1)$  et  $g_- = I/(2I + 1)$ ). La section efficace associée est  $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi b_{\text{coh}}^2$ . La diffusion cohérente résulte des phénomènes d'interférences entre les différents noyaux. La dispersion entre les isotopes et les états de spin donne lieu, quant à elle, à une diffusion incohérente (non interférentielle) caractérisée par la longueur de diffusion incohérente  $b_{\text{inc}}$  qui est définie comme la variance des longueurs de diffusion. Le terme incohérent rend compte des effets non coopératifs. La section efficace incohérente est  $\sigma_{\text{inc}} = 4\pi b_{\text{inc}}^2$  et la section efficace de diffusion élastique  $\sigma_{\text{scatt}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}$ .

Le fait que la diffusion des neutrons est réalisée, au moins en partie, par les noyaux atomiques et non par leurs cortèges électroniques est un des intérêts de la diffraction neutronique comme outil complémentaire à la diffraction des rayons X. Ainsi, la diffraction des rayons X classique ne permet généralement pas de distinguer deux atomes voisins tels que le fer et le manganèse, dont les facteurs de diffusion des rayons X sont très voisins, alors qu'il existe une différence importante entre leur longueur de Fermi (tableau I-1).

Certains noyaux peuvent absorber considérablement le rayonnement neutronique. Le tableau I-1 indique les sections efficaces d'absorption des neutrons à 0,0253 eV (soit une longueur d'onde de 1,80 Å ou encore une vitesse de 2,20 km/s). Dans le domaine des neutrons thermiques, en dehors de certains cas de résonance, l'absorption est linéaire en fonction de la longueur d'onde incidente :

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{\lambda}{1,8} \sigma_{\text{abs}}(\lambda = 1,8 \text{ \AA}) \quad (1.8)$$

Dans certains cas, si plusieurs isotopes existent et si un des isotopes absorbe peu, il est possible d'enrichir cet élément en un isotope choisi. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, à part les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , les échantillons contenant du bore ont été enrichis au  $^{11}\text{B}$  pour minimiser l'absorption lors de la diffraction neutronique. La longueur de Fermi du  $^{11}\text{B}$  a donc été utilisée plutôt que celui du mélange isotopique naturel.

Elément ou isotope	Z	$b_{\text{coh}}$ (fm)	$\sigma_{\text{inc}}$ (barn)	$\sigma_{\text{scatt}}$ (barn)	$\sigma_{\text{abs}}$ (barn)
B	5	5,30	1,70	5,23	767
$^{11}\text{B}$	5	5,65	0,21	5,77	0,0055
Mn	25	-3,73	0,40	2,15	13,30
Fe	26	9,45	0,40	11,62	2,56
Co	27	2,49	4,80	5,58	37,18
Ni	28	10,30	5,20	18,53	4,49
Cu	29	7,72	0,55	8,04	3,78
Y	39	7,75	0,15	7,70	1,28
La	57	8,24	1,13	9,66	8,97
Ce	58	4,84	—	—	0,63
Pr	59	4,58	0,015	2,65	11,50
Nd	60	7,69	9,20	16,63	50,50
Sm	62	0,80	39,0	39,08	5922
Gd	64	6,50	—	—	49700
Tb	65	7,38	0,004	6,84	23,40
Dy	66	16,9	54,40	90,29	994
Ho	67	8,01	0,36	8,42	64,7
Er	68	7,79	1,10	8,72	159
Hf	72	7,77	2,60	10,19	74
Ta	73	6,91	0,01	6,01	20,60

**Tableau I-1 : Longueurs de diffusion cohérentes ( $b_{\text{coh}}$ ) et sections efficaces incohérentes ( $\sigma_{\text{inc}}$ ), de diffusion élastique ( $\sigma_{\text{scatt}}$ ) et d'absorption à 0,0253 eV ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) de divers noyaux atomiques [13].**

Pour la diffusion nucléaire, l'intensité intégrée d'une raie de Bragg (hkl) est donnée par la relation classique :

$$I_{\text{hkl}} = \frac{c J_{\text{hkl}} V \left( \frac{F_{\text{N}_{\text{hkl}}}}{V_{\text{c}}} \right)^2}{\sin(\theta) \sin(2\theta)} \quad (1.9)$$

où le premier terme  $c$  est le facteur d'échelle,  $J_{\text{hkl}}$  la multiplicité de la raie (hkl),  $V$  le volume de l'échantillon dans le faisceau,  $V_{\text{c}}$  celui de la maille cristalline.  $F_{\text{N}_{\text{hkl}}}$  est le facteur de structure cristallographique, il résulte de l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille par la relation :

$$F_{N_{hkl}} = \sum_j b_{\text{coh}_j} \exp(-W_j) \exp(i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.10)$$

où  $b_{\text{coh}_j}$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $j$ ,  $\mathbf{Q}_{hkl}$  est un vecteur de l'espace réciproque et  $\mathbf{r}_j$  la position de l'atome diffuseur  $j$ . Le terme  $\exp(-W_j)$  est le facteur de Debye-Waller, il caractérise le déplacement des atomes autour de la position d'équilibre (effet dynamique) et peut rendre compte du désordre statique. La sommation porte sur tous les atomes de la maille cristalline.

### ii) Diffusion magnétique

En dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments magnétiques portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique.

Le facteur de structure magnétique s'écrit dans un modèle de densité localisée sur les atomes magnétiques :

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(\mathbf{Q})}{2} \sum_j M_j^\perp \exp(i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.11)$$

où  $M_j$  est la mesure du moment magnétique relatif à l'atome  $j$  résultant des électrons non appariés,  $r_0$  est le rayon classique de l'électron.  $f_j(\mathbf{Q})$  est le facteur de forme magnétique (transformée de Fourier de la densité électronique magnétique) qui traduit le fait que l'amplitude de l'interaction entre les neutrons et les spins des électrons est une fonction variable de  $\mathbf{Q}$ .

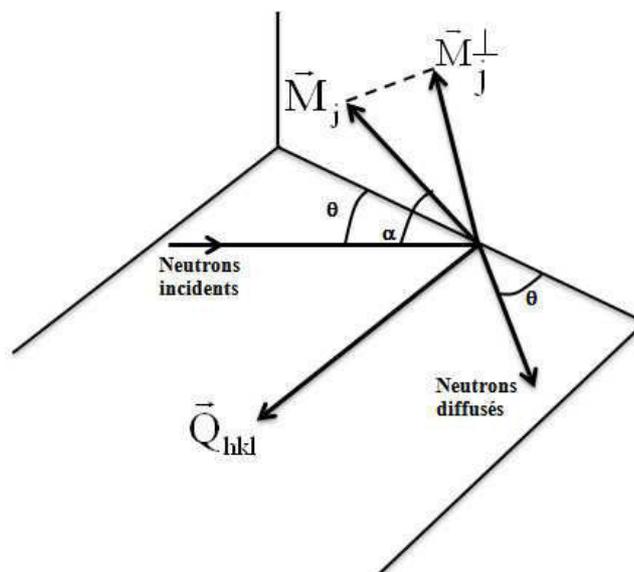


Figure I-4 : Définition de  $M_j^\perp$ .

Comme l'indiquent la formule (1.11) et la figure I-4, c'est en fait de  $M_j^\perp$ , la projection du moment magnétique sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ , que dépend le facteur de structure magnétique.

Les diffusions nucléaire et magnétique étant indépendantes, l'intensité diffractée par un faisceau de neutrons non polarisés est la somme des deux contributions :

$$I(\mathbf{Q}) \propto |F_N|^2 + |F_M|^2 \quad (1.12)$$

### III.2.c) Les instruments utilisés

Nous avons, pour l'essentiel, utilisés les diffractomètres de poudre D1B et D2B à l'Institut Laue Langevin. Ce sont des diffractomètres deux axes (monochromateur et échantillon). Les échantillons sont placés dans un porte échantillon en vanadium et sont introduits soit dans un cryostat soit dans un four, ce qui permet d'enregistrer des spectres en fonction de la température.

#### *i) Le diffractomètre à haut flux D1B*

Les installations de cette ligne CRG (voir figure I-5) permettent la diffraction sur des petits volumes de poudre et sous un haut flux neutronique. Nous avons travaillé à la longueur d'onde de  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ , sélectionnée par un monochromateur de graphite pyrolytique. La réflexion de Bragg sur le monochromateur se fait à un angle (take-off) de  $44,2^\circ$ . L'angle de take-off est l'angle entre le faisceau diffracté par le monochromateur vers l'échantillon et le faisceau incident venant du guide [10, 14]. La collimation du faisceau est faite par un jeu de fentes horizontales et verticales. La détection est assurée par un multidétecteur circulaire. Le multidétecteur, contenant un mélange  $^3\text{He/Xe}$ , comprend 1280 cellules actives, qui couvrent un domaine angulaire  $2\theta = 128^\circ$ .

Les avantages de cet instrument sont :

- un faible bruit de fond ambiant, dû au fait que ce diffractomètre est situé loin du réacteur au bout d'un guide courbé de neutrons,
- un flux de neutrons important ( $6,5 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  à  $2,52 \text{ \AA}$ ) qui, couplé avec le multidétecteur, permet l'enregistrement d'un digramme de diffraction exploitable chaque minute environ. La modeste résolution de ce diffractomètre est en revanche une gêne à la détermination précise de structures complexes. Le dispositif a cependant été réalisé de manière à optimiser la résolution à bas angle, dans le domaine angulaire privilégié de l'étude des pics magnétiques.

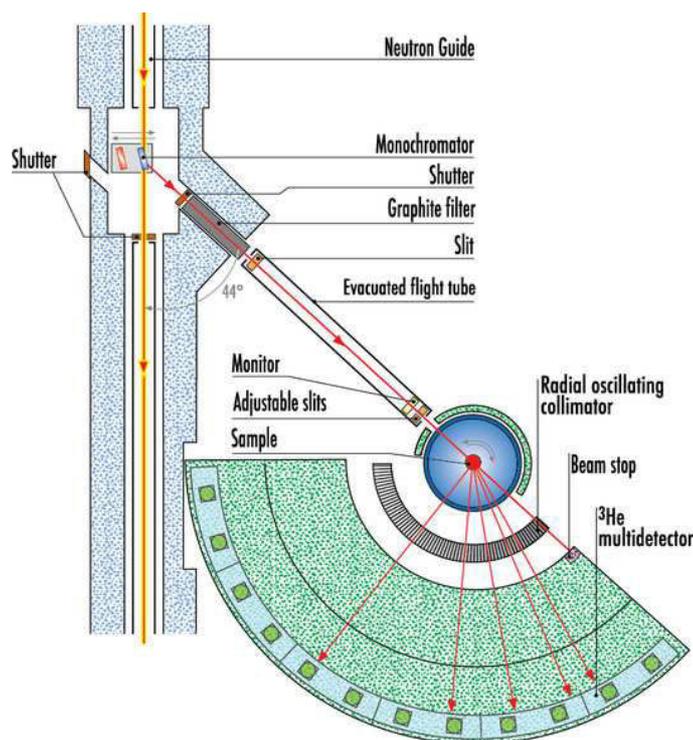


Figure I-5 : Vue schématique de l'instrument D1B de l'ILL.

Les temps d'acquisition sont suffisamment courts pour rendre possible l'observation en temps réel de changements de phases ou des réactions chimiques. Un espace important a donc été prévu pour accueillir divers environnements d'échantillons.

### ii) Le diffractomètre à haute résolution D2B

Le diffractomètre de poudre D2B est optimisé pour obtenir une haute résolution dans un large domaine angulaire. D2B est situé près du réacteur, ce qui conduit à un bruit de fond plus important que sur D1B. Equipé d'un monochromateur focalisant au germanium, les longueurs d'ondes accessibles vont de 1,051 à 3,152 Å. Nous avons essentiellement travaillé à  $\lambda = 1,594$  Å sélectionnée par la raie (335) du monochromateur. Cette longueur d'onde relativement courte permet d'explorer l'espace réciproque jusqu'à  $Q \approx 7$  Å<sup>-1</sup>. Le monochromateur focalisant permet la densification du faisceau de 300 à 50 mm. La détection se fait par 128 détecteurs distants de 1,25°, l'ensemble pouvant se déplacer avec un pas minimum de 0,05°. Des collimateurs très fins espacés de 5 minutes d'arc seulement (0,08°) sont placés devant les détecteurs pour contribuer à l'obtention de la haute résolution [15]. Le détecteur de D2B est très étendu verticalement ce qui permet de collecter un plus grand nombre de neutrons. Avec ce détecteur 2D, il est possible de mesurer des quantités faibles d'échantillon d'environ 0,2 g sous haute résolution. Grâce à son angle take-off de 135°, D2B conserve une bonne résolution à grand angle et couvre un domaine angulaire typique de

$5 < 2\theta < 165^\circ$ . Un diagramme de diffraction complet est obtenu au bout de 25 pas de  $0,05^\circ$  et prend typiquement 30 minutes ; les enregistrements sont répétés pour améliorer la statistique.

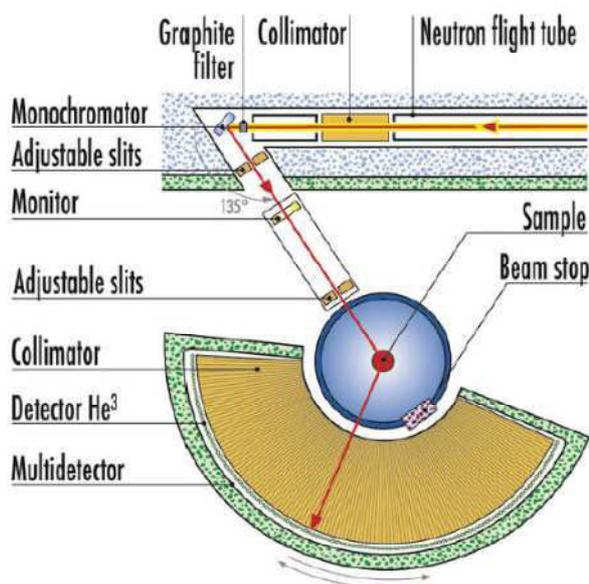


Figure I-6 : Vue schématique de l'instrument D2B de l'ILL.

### III.3. Affinements

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

#### III.3.a) Paramètres

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

La méthode de Le Bail prend également en compte les paramètres de réseaux (symétrie, paramètres de maille) et peut être utilisée pour déterminer uniquement les paramètres de maille ainsi que la forme des pics et en déduire éventuellement la taille des cristallites. Cette méthode est également une étape préalable à la méthode de Rietveld.

La méthode de Rietveld, quant à elle, prend également en compte le motif et permet

donc d'ajuster les positions atomiques, les valeurs et l'orientation des moments, les coefficients de Debye-Waller (notamment dus à l'agitation thermique). Dans le cas de phases magnétiques, les deux contributions nucléaire et magnétique au diagramme de diffraction sont considérées : chaque composé magnétique est décrit comme deux phases distinctes, l'une n'ayant qu'une contribution nucléaire, et l'autre n'ayant qu'une contribution magnétique. Bien entendu, certains paramètres de ces deux phases doivent être liés (paramètres de maille, facteur d'échelle, ...).

### III.3.b) Forme des raies

La majeure partie des affinements a été réalisée en utilisant une forme de raie de type pseudo-Voigt. Une telle forme simule une somme de deux contributions de même largeur : une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne. La proportion de chaque contribution peut être affinée. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est calculée à partir des trois paramètres  $U$ ,  $V$  et  $W$  selon la formule de Caglioti, Paoletti et Ricci:

$$FWHM = \sqrt{W + V \tan(\theta) + U \tan^2(\theta)} \quad (1.13)$$

Les paramètres  $U$ ,  $V$ , et  $W$  dépendent de la géométrie du diffractomètre et de son optique. L'origine de cette formule et quelques discussions la concernant peuvent être trouvées dans les références [10, 14].

### III.3.c) Facteurs de mérites

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

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (1.14)$$

où la sommation est réalisée sur tous les points de mesure et où les  $y_i$  sont les intensités mesurées, les  $y_{ic}$  sont les intensités calculées et les  $w_i$  les poids des points de mesure.

L'accord entre le profil calculé et le spectre mesuré est donné par les facteurs de mérite [22, 24] suivants :

- Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ic}|}{\sum_i |y_i|} \quad (1.15)$$

- Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (1.16)$$

- Le résidu de Bragg

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k - I_{kc}|}{\sum_i |I_k|} \quad (1.17)$$

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

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (1.18)$$

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

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (1.19)$$

Signalons que, pour la diffraction d'origine magnétique, l'accord sur les intensités intégrées est caractérisé par le résidu  $R_M$  dont le mode de calcul est semblable à celui de  $R_B$  (equation 1.17).

## IV. Méthodes de caractérisation magnétique

### *IV.1. Balance thermomagnétique de type Faraday*

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

elle permet également d'estimer la proportion de phase magnétique ayant réagi.

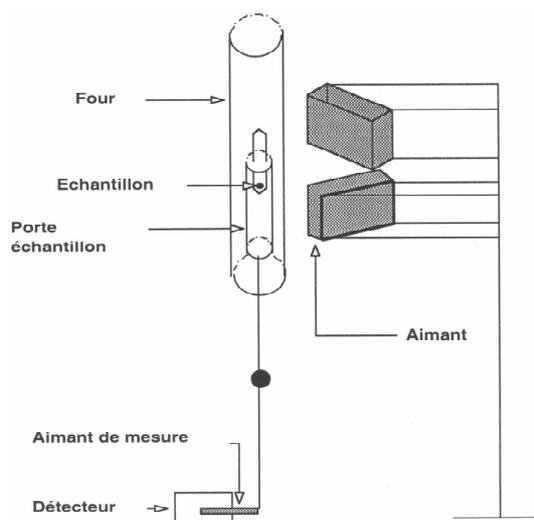


Figure I-7 : Schéma de la balance thermomagnétique de type Faraday.

La figure I-7, présente le schéma du principe de la balance thermomagnétique de type Faraday. L'échantillon réduit en poudre est introduit dans une ampoule de quartz scellée sous vide pour éviter toute oxydation lors de la montée en température. L'ampoule est alors placée dans l'entrefer d'un aimant. La forme des pôles magnétiques est telle qu'un gradient de champ magnétique constant est obtenu dans la zone de l'échantillon. L'échantillon magnétique, mis dans le gradient de champ, est soumis à une force magnétique  $\vec{F}$  donnée par :

$$\vec{F} = \mu_0 M \nabla H \quad (1.20)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $M$  est l'aimantation macroscopique du composé et  $H$  l'amplitude du champ magnétique externe. Sous l'action de cette force horizontale, la tige, initialement verticale, sur laquelle est fixé l'échantillon, se déplace. L'amplitude de son déplacement est alors enregistrée par un capteur magnétique. Le signal est proportionnel à l'aimantation du composé. L'échantillon est placé dans un four qui permet d'atteindre une température de 850 °C. Le four est relié à un régulateur qui permet de programmer différentes rampes de température.

#### ***IV.2. Magnétométrie***

Différents magnétomètres ont été utilisés pour caractériser les propriétés magnétiques macroscopiques des échantillons, offrant diverses conditions de température, de champ magnétique appliqué et de sensibilité de mesure. Ces magnétomètres, utilisant des techniques de mesure différentes (magnétomètres à extraction, magnétomètres à SQUID), sont décrits ci après.

### **IV.2.a) Magnétomètres à extraction BS1 et BS2**

Les magnétomètres à extraction axiale, conçus et développés à l'Institut Néel par Philippe Lethuillier, utilisent des bobines supraconductrices (BS) pour générer des champs magnétiques pouvant atteindre 11 T. Leur gamme de température est comprise entre 1,7 K à 850 K. Leur schéma est représenté dans la figure I-8 et l'ensemble est plongé dans un cryostat en aluminium superisolé.

Le champ magnétique vertical est produit par une bobine supraconductrice en Nb-Ti dont l'homogénéité est de  $10^{-4}$  sur une distance d'environ 70 mm. La bobine supraconductrice utilisée sur BS2 permet d'atteindre un champ appliqué de 11 T et celle utilisée sur BS1 permet d'atteindre 7 T. La mesure du champ magnétique s'effectue par l'intermédiaire d'un shunt en série avec la bobine supraconductrice. De ce shunt, nous déterminons le courant débité dans la bobine  $I = (U_{sch}/R_{sch})$ . Ainsi nous déduisons le champ appliqué au niveau de l'échantillon par la relation linéaire  $B = KI$ , où K est un coefficient propre à la bobine.

Les magnétomètres BS1 et BS2 utilisent un insert à variation thermique (ou anticryostat) pour réguler la température de l'échantillon. L'insert est plongé dans l'hélium liquide contenu dans le cryostat. Une pompe permet de faire le vide dans le volume intérieur. L'hélium liquide du bain passe dans un capillaire en inox où il subit à la sortie une détente de Joule-Thomson par passage au travers d'une fuite calibrée en alumine. Le débit est ainsi limité par une impédance fixe. A la sortie du capillaire, l'hélium devenu gazeux se thermalise dans l'échangeur thermique, dont la température est régulée grâce à un enroulement chauffant et un thermomètre de carbone. L'échantillon est alors thermalisé dans le flux d'hélium gazeux. Un système P.I.D. (pour « proportionnel intégral dérivé ») relié à l'élément chauffant permet de contrôler la température. Le montage BS2 est prévu avec un anticryostat, ce type d'insert permet d'atteindre la gamme de température 1,7 à 330 K (BS2). Pour les plus hautes températures (200 à 850 K pour le BS1), l'anticryostat est remplacé par un four résistif. Une circulation d'alcool liquide est utilisée à titre d'écran thermique. La mesure de la température se fait à l'aide de sondes de température (sonde carbone et platine à basses températures alimentée à tension constante ou sonde chromel-alumel à hautes températures). La régulation de la température est assurée par un régulateur commercial LakeShore Model 336.

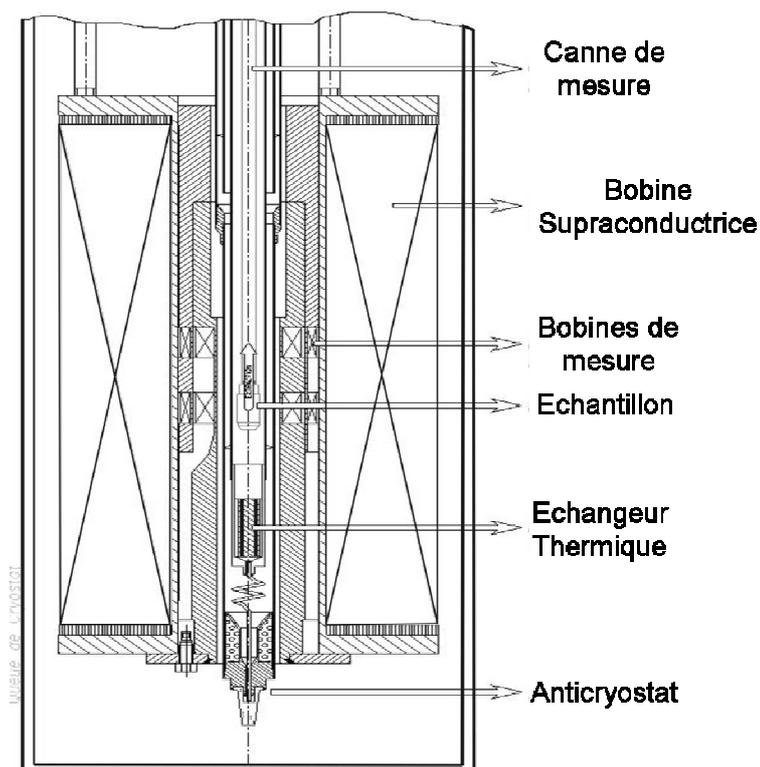


Figure I-8: Représentation schématique du magnétomètre à extraction BS2.

La mesure de l'aimantation est obtenue par la méthode d'extraction axiale. L'échantillon est déplacé verticalement (par vérin électropneumatique), sur une distance de 42 mm, dans un champ homogène, entre le centre de deux bobines de détection, montées en série opposition (pour une bonne compensation axiale et radiale des flux parasites extérieurs) et réalisées en fil de cuivre émaillé. La variation de flux magnétique, associée au déplacement, induit aux bornes des bobines de mesure une tension  $e = (-d\Phi/dt)$ . L'intégration de cette force électromotrice sur tout le déplacement de l'échantillon est réalisée à partir d'un voltmètre intégrateur. La variation totale du flux ainsi obtenue est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Les magnétomètres BS1 et BS2 ont une sensibilité typique de  $10^{-7} \text{ Am}^2$ .

Selon le mode d'utilisation, trois types de courbes ont été déterminées : les variations d'aimantation en fonction du champ appliqué à plusieurs températures (mesures à champ variable ou encore courbes d'aimantation isothermes), celles en fonction de la température à champ constant (aimantation en champ continu) et celles en fonction du temps à température et champ constants (courbes de relaxation). Les mesures à basses températures (BS2 : 1,7 à 330 K) ont été réalisées sur poudre ou sur des morceaux massifs alors que les mesures à hautes températures (BS1 : 200 à 850K) l'ont été uniquement sur des petits morceaux massifs

pour limiter le risque d'oxydation éventuelle. Signalons que seule la composante verticale de l'aimantation est mesurée, mais comme le champ de mesure est orienté verticalement, si l'échantillon arrive à saturation, nous pouvons dire que les moments magnétiques sont orientés selon z et donc la valeur mesurée correspond à l'aimantation totale de l'échantillon.

#### **IV.2.b) Magnétomètre à SQUID DC**

Le principe de mesure du magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est fondé sur le déplacement de l'échantillon à l'intérieur d'un jeu de bobines de mesure. Les mesures peuvent alors être de type DC (extraction simple de l'échantillon), ou bien de type RSO (Reciprocating Sample Option), où l'échantillon oscille rapidement autour d'une position donnée. Selon les besoins, nous avons eu recours à ces deux types de mesure, les mesures en pression ayant été réalisées dans le mode DC. En comparaison avec les magnétomètres BS, la sensibilité obtenue est meilleure de plusieurs ordres de grandeur. En effet, le flux détecté par les bobines est mesuré à l'aide d'un anneau supraconducteur interrompu par deux jonctions Josephson, appelé SQUID DC. La sensibilité obtenue par ce type de détecteur, utilisant la quantification du flux dans l'anneau supraconducteur, peut atteindre les limites de la mécanique quantique. Le SQUID délivre une tension strictement proportionnelle au courant circulant dans sa boucle d'entrée. L'instrument utilisé est un appareil commercial conçu par Quantum Design (modèle MPMS-XL). Le champ maximum appliqué peut atteindre 5 T, et la température peut varier entre 1,9 K et 400 K. Sa sensibilité est de  $10^{-10}$  Am<sup>2</sup>. Nous avons aussi utilisé un équipement SQUID allant jusqu'à 7 T lors des campagnes d'expériences que nous avons effectuées à Prague.

#### ***IV.3. Susceptibilité alternative***

La méthode de mesure de la susceptibilité magnétique en courant alternatif est souvent utilisée pour la détection d'une transition magnétique quelle que soit son origine. C'est en effet une méthode très sensible. Nous avons utilisé le dispositif expérimental développé au département MCMF de l'institut Néel pour réaliser les mesures de susceptibilité alternative [25]. L'échantillon (poudre ou massif) est placé à l'intérieur d'une micro-bobine. L'ensemble se trouve au bout d'une canne plongée dans un cryostat. Le chauffage est assuré à l'aide d'une résistance enroulée autour de la canne. La régulation de la température est effectuée par un régulateur Lakeshore. Ce dispositif permet de faire des mesures à basses températures (4,2 à 300 K). La réponse d'un système magnétique soumis à un champ magnétique alternatif est complexe et est donnée par :  $\chi = \chi' + i\chi''$ . Elle est composée d'une partie réelle ( $\chi'$ ) en phase avec le champ magnétique alternatif appliqué et d'une partie imaginaire ( $\chi''$ ) qui caractérise la

dissipation d'énergie.

Puisque la présence d'un noyau magnétique au centre d'une bobine modifie la valeur de l'inductance, les caractéristiques de la micro-bobine dépendent des propriétés magnétiques de l'échantillon. Plus exactement, l'inductance de la micro-bobine correspond à la partie en phase de la susceptibilité complexe ( $\chi'$ ) alors que sa résistance correspond à la partie en quadrature avec l'excitation magnétique ( $\chi''$ ). En pratique nous avons suivi l'évolution de ( $\chi'$ ) en fonction de la température. La différence entre une mesure sans échantillon et une mesure avec échantillon sera donc proportionnelle à la susceptibilité alternative de l'échantillon.

Il faut préciser que les mesures faites ainsi indiquent la présence des transitions magnétiques mais pas leurs natures. D'une manière générale, une transition de réorientation de spin se traduit par une anomalie nette sur les mesures de susceptibilité alternative : généralement un pic étroit apparaît sur la partie réelle lorsque le matériau est ferromagnétique ou ferrimagnétique. Une anomalie de susceptibilité peut également apparaître à la température de Curie  $T_C$ , c'est pourquoi il peut être utile de connaître les  $T_C$  au préalable.

#### ***IV.4. Mesures d'aimantation sous champ magnétique intense pulsé***

Les champs magnétiques intenses permettent d'étudier les propriétés des matériaux, en mesurant des grandeurs physiques telles que l'aimantation. Par rapport aux champs statiques, les champs magnétiques pulsés ont l'avantage de pouvoir atteindre des valeurs beaucoup plus grandes, jusqu'à 82 T au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse (LNCMI-Toulouse). Durant cette thèse, nous avons eu accès à un magnétomètre du LNCMI-Toulouse et à un magnétomètre du laboratoire des champs magnétiques intenses de Dresde en Allemagne (Hochfeld-Magnetlabor Dresden, HLD).

Pour générer les champs les plus intenses, la technique des champs magnétiques pulsés est utilisée. L'énergie nécessaire est accumulée dans un générateur, constitué de bancs de condensateurs, qui a une capacité de stockage totale de 14 MJ au LNCMI-Toulouse. La bobine utilisée pour les expériences d'aimantation à Toulouse correspond à une énergie de 1,25 MJ. Le champ magnétique est produit sous forme d'une impulsion unique par décharge de l'énergie dans la bobine. Un champ magnétique de 53 T (charge de 18,5 kV) sur une durée de 150 ms ("up and down") est atteint dans l'installation utilisée au LNCMI-Toulouse sachant que le maximum du champ est atteint après 28 ms. La mesure de la variation de flux au cours de la variation du champ magnétique se fait par deux bobines concentriques montées en série et bobinées en sens contraire. Une présentation plus complète de l'installation de Toulouse peut être trouvée dans la référence [26].

Au laboratoire HLD de Dresde, un seul module de condensateurs de 1,44 MJ a été utilisé. Le module de condensateurs a été chargé à 22 kV et délivre un pic de courant à environ 30 kA. Cela produit un champ magnétique maximum de 60 T avec un temps de montée de l'ordre de 7 ms et la durée totale de l'impulsion est de 25 ms. (Notons que la conception de la bobine est prévue pour un fonctionnement non destructif à des champs allant jusqu'à 65 T). Le champ magnétique a été mesuré par deux bobines connectées en série et situées au-dessus et en-dessous de la bobine de détection de l'aimantation de l'échantillon, comme indiqué sur la figure I-9. Afin d'éviter toute influence possible de l'échantillon sur la mesure du champ, les bobines de mesure du champ sont placées assez loin de la position de l'échantillon. Le signal issu des deux bobines est proportionnel à la dérivée temporelle du champ ( $\dot{H} = \frac{dH}{dt}$ ). Ce signal est enregistré et intégré numériquement. L'aimantation est mesurée par une bobine de détection placée autour de l'échantillon. Puisque cette bobine se trouve dans un champ variable, elle doit être connectée à un circuit de compensation qui annule la contribution  $\dot{H}$ . Plusieurs dispositions sont possibles pour la compensation ; à Dresde une géométrie coaxiale a été choisie car elle est moins sensible aux gradients et aux vibrations. La bobine de détection de l'aimantation est constituée de 1200 spires avec un diamètre de 3,2 mm et 5 mm de long. Plus de détails sur le dispositif expérimental peuvent être trouvés dans les références [27-30].

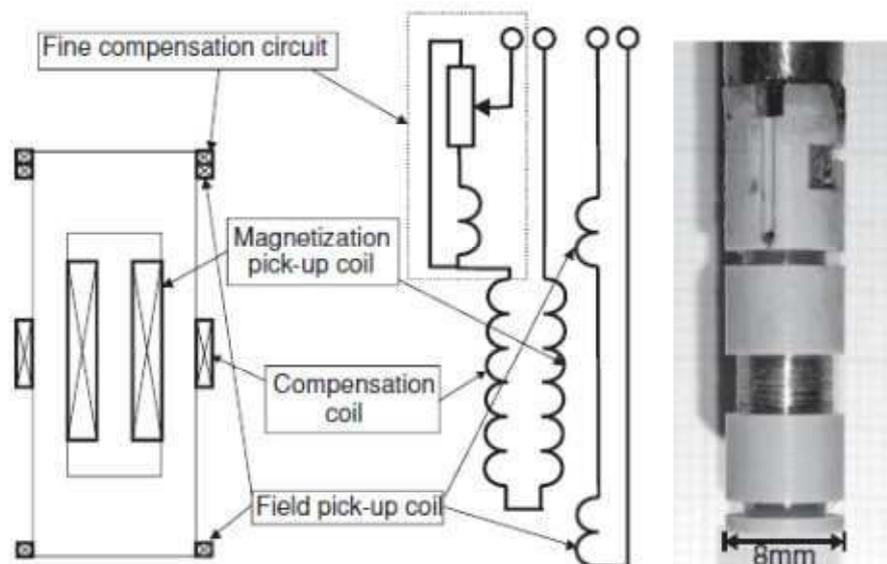


Figure I-9: Montage des bobines de détection du magnétomètre en champ magnétique intense pulsé de Dresde [30]

## V. Méthodes de caractérisation sous pression

Deux dispositifs ont été utilisés pour réaliser des caractérisations sous pression hydrostatique : magnétométrie et diffraction neutronique.

### V.1. Magnétométrie sous pression

Les mesures magnétiques sous pression ont été réalisées au sein de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque à Prague. Nous sommes allés effectuer ces expériences dans l'équipe des Professeurs Zdenek Arnold et Jiri Kamarad. L'échantillon est installé à l'intérieur d'une cellule de pression suffisamment fine pour être introduite au bout de la canne de mesure à l'intérieur du magnétomètre.

La cellule de pression (figure I-10) utilisée est de type "piston-cylindre" [31]. La cellule a un diamètre extérieur de 8,5 mm et un diamètre intérieur de 2,5 mm. La pression maximale est de 12 kbar à 300 K et donc 9 kbar à 7 K. La totalité du dispositif est fabriquée à partir d'un alliage CuBe amagnétique. La zone échantillon est remplie d'une huile minérale, laquelle permet de transmettre la pression. L'échantillon massif est collé à l'intérieur d'un cylindre. Le porte-échantillon est vissé au bouchon de la cellule.

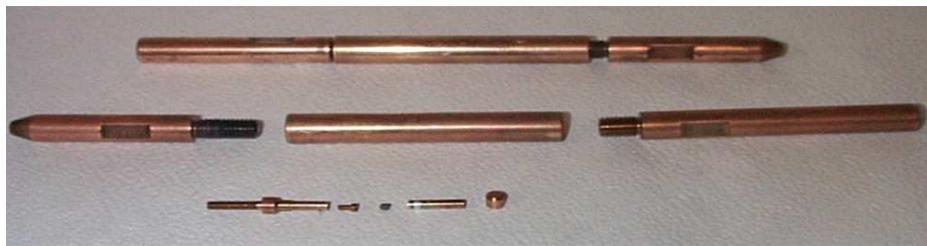


Figure I-10 : Photo de la cellule pression.

La pression est établie au préalable et ne peut être modifiée une fois le dispositif introduit dans le magnétomètre. Le piston est actionné par une vis. La pression est déterminée à basse température grâce à une référence de plomb installée à côté dans la zone échantillon. Le plomb présente en effet une température critique supraconductrice  $T_c$  dont la dépendance en pression est connue [32, 33] :

$$P_{(\text{kbar})} = \frac{7,19 - T_c(P)_{(\text{K})}}{0.0405} \quad (1.21)$$

L'évaluation de la pression est déduite de la transition par une mesure de susceptibilité alternative. La pression à l'intérieur de la cellule évolue en fonction de la température. Cette évolution est connue [31] et a été prise en compte (figure I-11) dans nos travaux.

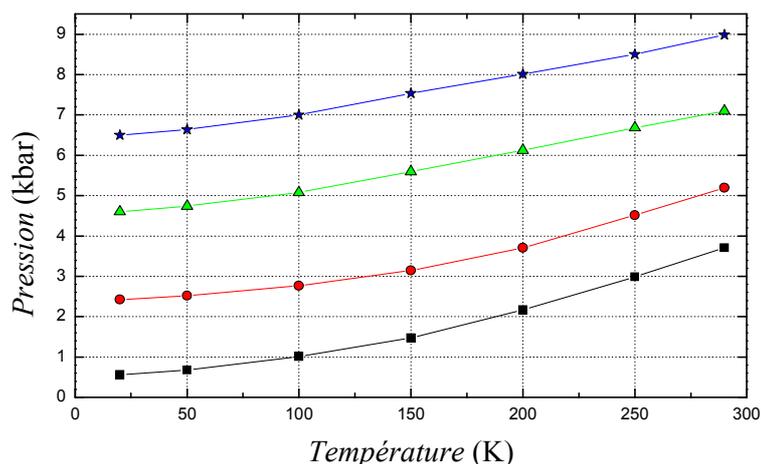


Figure I-11 : Evolution de la pression dans la cellule en fonction de la température.

Le magnétomètre utilisé dans le cadre des études sous pression est de type SQUID (Quantum Design MPMS-XL). Il permet des mesures à des températures comprises entre 2 et 350 K et jusqu'à un champ magnétique de 7 T.

### *V.2. Diffraction neutronique sous pression*

Les mesures de diffraction neutronique sous pression hydrostatique ont été réalisées à l'ILL sur le diffractomètre à poudre D1B. La cellule en TiZr utilisée a été développée par le Service for Advanced Neutron Environment (SANE) de l'ILL. Elle permet d'atteindre une pression d'environ 11 kbar à température ambiante et présente l'avantage de ne pas donner de pic de diffraction dû à la cellule. La cellule est chargée à la pression souhaitée dans une presse et du fluorinert F77 a été utilisé comme liquide transmetteur. La canne au bout de laquelle est vissé le porte-échantillon peut être introduite dans un cryostat orange standard de l'ILL.

Nous avons utilisé ce dispositif pour déterminer l'évolution des paramètres de maille et les changements d'ordre magnétique en fonction de la pression de certains de nos composés.

## **VI. Magnétostriction et dilatométrie thermique**

Un dispositif à bobine supraconductrice a permis d'effectuer des mesures de magnétostriction ( $\parallel$  et  $\perp$  au champ magnétique) et de dilatométrie thermique pour des échantillons massifs avec une résolution d'environ 1 Å. La mesure de variation de longueur de l'échantillon est obtenue par détection capacitive [34]. Le capteur capacitif est composé de deux armatures circulaires en CuBe, l'une est mobile en contact avec l'échantillon en regard de la deuxième qui est fixe. Lorsque l'échantillon se déforme sous l'effet du champ magnétique ou de la température, la distance entre les armatures change et la valeur de la capacité varie. Cette valeur est en moyenne de 2,5 pF pour une distance entre armature de

l'ordre de 0,1 mm. Un pont capacitif de très haute sensibilité permet d'avoir une résolution de  $10^{-6}$  pF correspondant à une variation de longueur d'environ 1 Å.

Le champ magnétique horizontal est produit par une bobine supraconductrice composée de 2 bobines en position de Helmholtz dont l'homogénéité est de  $10^{-3}$  sur  $1\text{ cm}^3$  au centre de la bobine. Cette bobine supraconductrice permet d'atteindre un champ appliqué de 6,4 T. La cellule de mesure a une faible hystérésis thermomécanique en raison de sa conception monobloc et des matériaux employés (CuBe-saphir). L'hystérésis est de l'ordre de 1000 Å avec une reproductibilité d'environ 400 Å. Un porte-échantillon unique dédié est usiné en fonction de la longueur de l'échantillon, lequel est maintenu par collage au Stycast. De ce fait, il n'y a pas de réglage de la capacité. La gamme de température s'étend de 2 à 300 K. La régulation de la température est faite en 2 points : sur l'anticryostat et sur la cellule de mesure. Un point primordial est la stabilisation de la température qui est meilleure que  $10^{-3}$  K dans toute la gamme. Un moteur pas à pas permet la rotation de l'ensemble de la canne de mesure suivant l'axe vertical perpendiculairement au champ magnétique. Les mesures peuvent être effectuées parallèlement et perpendiculairement au champ magnétique.

Selon le mode d'utilisation, trois types de courbes ont été déterminées : les variations de longueur en fonction du champ appliqué à plusieurs températures (mesures à champ variable ou encore courbes de magnétostriction isothermes), en fonction de la température à champ constant (expansion thermique linéaire) et en fonction de l'angle de rotation à champ et température constants (variation angulaire).

## **VII. Caractérisation des propriétés de transport : résistivité et magnétorésistance**

Les mesures de résistance et de magnétorésistance ont été réalisées en utilisant la technique dite des « 4-points » décrite pour la première fois par Valdes et en 1954 [35]. Le principe de mesure est simple et est schématisé sur la figure I-12.

Quatre points sont appliqués par simple collage à la laque d'argent des fils de platine sur l'échantillon. Un courant  $I_{14}$  est injecté par les deux points extérieurs **1** et **4** (voir figure I-12) à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une différence de potentiel. Une tension  $V_{23}$  peut donc être mesurée entre les deux points internes **2** et **3** reliés à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une impédance interne grande devant celle de l'échantillon. Le montage permet de s'affranchir des forces électromotrices dues aux contacts. De plus, les mesures sont effectuées en imposant un courant direct et répétées avec le même courant inversé afin de s'affranchir des forces électromotrices d'origine thermoélectrique.

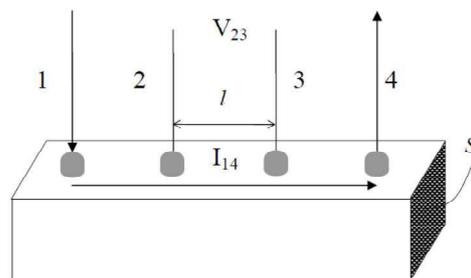


Figure I-12: Schéma de principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des « 4-points ».

Si les quatre points sont équidistants et l'échantillon considéré comme étant semi-infini en regard de l'espacement  $l$  entre les points, la résistivité s'exprime par [35] :

$$\rho = 2\pi l \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (1.21)$$

Les mesures ont été effectuées en courant continu sur des échantillons massifs polis en surface dans un cryostat permettant des mesures dans une gamme de températures allant de 1,5 K à 300 K. Le champ magnétique horizontal est créé par une bobine supraconductrice en NbTi composée de 2 bobines en position de Helmholtz. Cette bobine supraconductrice permet d'atteindre un champ appliqué de 8 T.

## VIII. Mesures directes de l'effet magnétocalorique

### VIII.1. Montage de l'académie des sciences de Prague

Des mesures directes de l'Effet MagnétoCalorique (EMC) ont été réalisées au sein de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque à Prague. Nous sommes allés effectuer ces expériences dans l'équipe des Professeurs Zdenek Arnold et Jiri Kamarad sur des échantillons massifs polycristallins.

Le dispositif expérimental est présenté dans la référence [36] et illustré sur la figure I-13. Un cryostat à azote liquide de type Janis Research Co et un contrôleur LakeShore Model 336 sont utilisés pour le contrôle et la stabilisation de la température des échantillons étudiés. Le domaine de température accessible s'étend de 80 K à 550 K. Deux thermocouples Ni-NiCr placés respectivement sur le porte-échantillon en cuivre et sur le chauffage contrôlent la température. Un micro-thermocouple différentiel Cu-Constantan (diamètre du fil = 100  $\mu$ m) est utilisé pour détecter la différence de température entre l'échantillon et le porte-échantillon. Le micro-thermocouple est fixé à la fois sur l'échantillon et sur le porte-échantillon à l'aide d'une graisse (ZM-STG2, conductivité thermique 4,1 W/mK) pour garantir un bon contact thermique entre eux.

L'échantillon est suspendu par deux fils de nylon très fins de très faible conductivité thermique au centre du porte-échantillon sans aucun contact direct avec ce dernier. Cet arrangement adiabatique permet une mesure directe des changements de température adiabatique des systèmes étudiés. La partie interne du cryostat contenant l'échantillon est placée dans l'enveloppe extérieure du cryostat et mise sous vide. Un vide secondaire de  $10^{-6}$  mbar est nécessaire pour assurer un minimum de pertes thermiques par conduction et convection. Pour minimiser les pertes de chaleur dues au rayonnement, le porte-échantillon est couvert par une feuille d'aluminium.

Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice permettant d'atteindre des champs magnétiques de 4,7 T. L'ensemble du cryostat se déplace verticalement afin d'introduire l'échantillon jusqu'à la position de champ magnétique maximum ou de l'extraire vers une position de champ magnétique nul. La direction du champ magnétique est parallèle à l'axe du cryostat inséré.

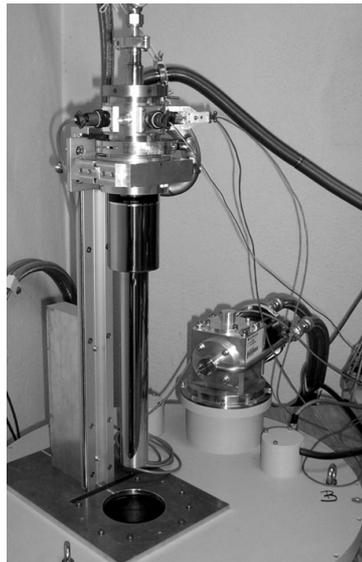


Figure I-13: Photo du dispositif de mesure directe de l'effet magnétocalorique [36].

### ***VIII.2. Montage de l'Institut Néel***

Un montage a été développé à l'Institut Néel par F. Gay (pôle Automatisation et Caractérisation) au cours de ce travail. Il permet des mesures de 200 K à 400 K dans un champ magnétique maximal de 4 T. Nous l'avons utilisé pour quelques mesures complémentaires.

## **IX. Caractérisation par effet Mössbauer sur le noyau $^{155}\text{Gd}$**

Nous avons ponctuellement fait appel à la spectroscopie Mössbauer qui est une

technique complémentaire des autres analyses que nous avons pratiquées (diffraction neutronique et mesures d'aimantation). L'influence de la substitution du fer au cobalt sur les interactions hyperfines au niveau de l'élément de terre rare des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  a été étudiée par analyse de l'effet Mössbauer sur le noyau  $^{155}\text{Gd}$ . Cette étude a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec les Professeurs D. H. Ryan (McGill University, Montreal, Canada) et J. M. Cadogan (University of New South Wales, Sydney, Australia). Cette technique nous a fourni de précieuses informations sur les propriétés magnétiques à l'échelle microscopique. Nous ne décrivons pas ici en détail le principe de cette spectroscopie qui peut être trouvé dans divers ouvrages [37-39]. Les mesures ont été effectuées à partir d'une source  $^{155}\text{SmPd}_3$  de 50 mCi préparée par activation neutronique. La source et l'échantillon ont été montés dans un cryostat vertical et le déplacement de la source s'est fait dans un mode sinusoïdal. Les rayons  $\gamma$  d'énergie 86,55 keV utilisés pour cette spectroscopie ont été isolés des divers rayons X émis par la source grâce à un détecteur Germanium. Les vitesses ont été calibrées par référence au Fe- $\alpha$  à température ambiante et au  $\text{GdFe}_2$  à basse température (2 K).

Les spectres ont été affinés par une méthode de moindre carré non linéaire, la position des lignes et leur intensité étant obtenues par la résolution exacte de l'hamiltonien complet comme décrit dans la référence [40].

La distribution sphérique des électrons 4f conduit à un moment orbital nul dans le gadolinium. Grâce à cette distribution sphérique, la seule contribution au gradient de champ électrique sur les noyaux  $^{155}\text{Gd}$  provient de l'environnement. Une étude de spectroscopie Mössbauer sera donc très utile pour caractériser l'influence de l'environnement et en particulier du sous-réseau de métaux de transition sur les paramètres hyperfins mesurés sur le site de Gd. Une illustration sera donnée dans le chapitre II et a fait l'objet d'une publication [41].

## Références

- [1] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori et E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text for Biologist, Materials Scientists, and Geologists* (Plenum Press, New York, 1992).
- [2] R. Castaing et A. Guinier, Point-by-point chemical analysis by X-ray spectroscopy, *Anal. Chem.* **25** (1953) 724-726.
- [3] J. L. Pouchou, *Pratique de la spectrométrie WDS*, ANRT G8, "Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage" (EDP Science 1987).
- [4] A. Crisci et J. Ruste, *Les spectromètres de rayons X à dispersion de longueur d'onde* "Microscopie électronique à balayage et Microanalyse" (EDP Sciences 2008).
- [5] H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* **29** (1957) 1702-1706.
- [6] P. G. Boswell, On the Calculation of activation energies using a modified Kissinger method, *J. Therm. Anal. Calorim.* **18** (1980) 353-358.
- [7] D. B. De Mooij et K. H. J. Buschow, A novel ternary Nd-Fe-B Compound, *Philips J. Res.* **41** (1986) 400-409.
- [8] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher et N. E. Phillips, Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system, *Cryogenics* **43** (2003) 369-378.
- [9] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>
- [10] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction* (Clarendon Press, Oxford, 1975) 0198513534.
- [11] J. Baruchel, J. L. Hodeau, M. S. Lehmann, J. R. Regnard et C. Schlenker, eds., *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, cours HERCULES* (Les Editions de Physique, 1993).
- [12] J. Schweizer, Que peut-on voir avec des neutrons? Une introduction pour des non spécialistes, Ecole Thématique de la Société Française de la Neutronique (Praz sur Arly, 2004), *J. Phys. IV* **130** (2005) 3-38.
- [13] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **Vol. 3** (1992) 26-37.
- [14] C. Caglioti, dans *Thermal Neutron Diffraction*, édité par B. T. M. Willis (Oxford University press, 1970).

- [15] E. Suard et A. W. Hewat, The Super-D2B project at the ILL, *Neutron News* **12** (2001) 30-33.
- [16] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* **192** (1993) 55-69.
- [17] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction, *Commission For Powder Diffraction, IUCr, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998*.
- [18] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, in proceeding of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelone, Espagne, édité par R. Delhez et E. J. Mittenmeijer (2000) 118-123.
- [19] J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, *Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter N° 26* (2001) 12-19.
- [20] A. Le Bail, H. Duroy et J. L. Fourquet, *ab initio* structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction, *Materials Research Bulletin* **23** (1988) 447-452.
- [21] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65-71.
- [22] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer et P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 36-50.
- [23] J. Rodriguez-Carvajal, *An introduction to the program Fullprof 2000 (Version July 2001)* (Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), 2001).
- [24] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti et M. Catti, *Fundamental of Crystallography* seconde édition, dans la série *IUCr Texts on Crystallography number 7* (Oxford University press, 2002).
- [25] B. M. Zawilski, J. Marcus et P. Plaindoux, A simple and accurate relative alternative magnetic susceptibility measurement technique, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2002) 2786-2788.
- [26] O. Portugall, F. Lecouturier, J. Marquez, D. Givord et S. Askénazy, Pulsed magnetic fields in Toulouse - past, present and future, *Physica B* **294-295** (2001) 579-584.
- [27] J. Wosnitza, A. Bianchi, J. Freudenberger, J. Haase, T. Herrmannsdoerfer, N. Kozlova, L. Schultz, Y. Skourski, S. Zherlitsyn, et S. Zvyagin, Dresden pulsed magnetic field facility, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2728-2730.
- [28] S. Zherlitsyn, A. Bianchi, T. Herrmannsdoerfer, F. Pobell, Y. Skourski, A. Sytcheva, S. Zvyagin, et J. Wosnitza, Coil design for non-destructive pulsed-field magnets targeting 100 T, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **16** (2006) 1660-1663.

- [29] S. Zherlitsyn, T. Herrmannsdörfer, Y. Skourski, A. Sytcheva, et J. Wosnitzer, Design of non-destructive pulsed magnets at the HLD, *J. Low Temp. Phys.* **146** (2007) 719-732.
- [30] Y. Skourski, M. D. Kuzmin, K. P. Skokov, A. V. Andreev, et J. Wosnitzer, High-field magnetization of  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ , *Phys. Rev. B* **83** (2011) 214420.
- [31] J. Kamarad, Z. Machatova, et Z. Arnold, High pressure cells for magnetic measurements—Destruction and functional tests, *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004) 5022-5025.
- [32] M. Garfinkel et D. E. Mapother, Pressure effect on superconducting lead, *Phys. Rev.* **122** (1961) 459-468.
- [33] T. F. Smith, C. W. Chu et M. B. Maple, Superconducting manometers for high pressure measurement at low temperature, *Cryogenics* **9** (1969) 53-56.
- [34] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnetostriction Theory and Applications of Magnetoelasticity* (CRC Press, Boca Raton, 1993).
- [35] L. B. Valdes, Resistivity measurements on germanium for transistors, *Proceedings of the I.R.E.* **42** (1954) 420-427.
- [36] J. Kamarad, J. Kastil et Z. Arnold, Practical system for the direct measurement of magneto-caloric effect by micro-thermocouples, *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 083902.
- [37] N. N. Greenwood et T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall, London, 1971).
- [38] M. W. Dirken, *A  $^{155}\text{Gd}$  Mössbauer Study on the origin of the electric field gradient*, PhD Thesis, University of Leiden, The Netherlands (1991).
- [39] B. Bleaney, *Hyperfine Interactions*, ed. A. J. Freeman and R. B. Frankel (Academy Press, New York, London, 1967).
- [40] C. J. Voyer et D. H. Ryan, A complete solution to the Mössbauer problem, all in one place, *Hyp. Int.* **170** (2006) 91-104.
- [41] L. V. B. Diop, O. Isnard, N. R. Lee-Hone, D. H. Ryan et J. M. Cadogan, Ferrimagnetism in  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , *J. Phys.: Condensed Matter* **25** (2013) 316001.

## **Chapitre II : Etudes des propriétés physiques des composés de type $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ et $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$**

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ainsi qu'aux effets induits par la substitution du fer au cobalt et par la pression hydrostatique. Les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  sont peu étudiés à ce jour, en particulier aucune étude de diffraction neutronique n'a été rapportée dans la littérature. Les phases  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ont attiré notre attention car elles présentent des températures d'ordre remarquablement faibles pour des composés riches en Co. Motivés par l'influence de l'environnement atomique sur le magnétisme du cobalt, nous avons sélectionné cette série pour étudier des aspects fondamentaux du magnétisme, les interactions d'échange  $3d-3d$ ,  $4f-3d$  et l'effet de la pression.

Après la description de la structure cristallographique qu'adoptent les phases  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ , nous étudierons le comportement magnétique du sous-réseau de métal  $3d$  en étudiant les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  dont l'élément R est non magnétique : Y, La. Une attention particulière sera portée à la détermination de la structure magnétique, des interactions d'échange Co-Co et des coefficients de Landau afin de déterminer la nature (premier ou deuxième ordre) de la transition magnétique.

Ayant caractérisé le magnétisme  $3d$ , nous nous pencherons alors sur celui des éléments  $4f$ . Dans la continuité de l'étude des phases ternaires  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ , la troisième partie sera ainsi consacrée aux composés comportant un élément de terre rare magnétique léger (notamment Pr, Nd et Sm).

Enfin, nous consacrerons la quatrième partie à l'étude de composés comportant un élément de terre rare magnétique lourd ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$ ). Les propriétés magnétiques à l'échelle microscopique seront investiguées en combinant la diffraction des neutrons et la spectroscopie Mössbauer. Les interactions entre sous-réseau de  $R$  et  $\text{Co}$  seront analysées en utilisant deux méthodes : les mesures en champs magnétiques intenses pulsés et l'analyse de l'aimantation au point de compensation.

Les effets de la substitution du fer au cobalt sur les propriétés magnétiques et structurales des composés  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  seront également discutés dans ce chapitre. Ceci permettra de déterminer la stabilité des phases  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en fer, autrement dit la limite de solubilité du fer dans ces composés.

## I. Les structures cristallographiques de type $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$

Les systèmes  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ont été d'abord identifiés par Niihara et Yajima [1] et plus tard certains composés isotypes avec le fer ont été trouvés par Buschow *et al* [2] au cours d'une étude sur le diagramme de phase ternaire Nd-Fe-B. Les composés intermétalliques  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  étudiés où R est un lanthanide ou l'yttrium, T un métal de transition  $3d$  (ici Co ou Fe), adoptent la structure rhomboédrique de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  (du groupe d'espace R-3m) [1, 3, 4]. Dans cette structure, l'élément de terre rare et le bore n'occupent chacun qu'un seul site cristallographique alors que les atomes du métal de transition  $3d$  se répartissent sur deux sites inéquivalents de même multiplicité. Les atomes R occupent les positions 3a, ceux du bore les positions 18h et les atomes du métal  $3d$  résident sur deux sites inéquivalents 18h et 18g. Bien que  $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$  soit le premier exemple découvert de la famille 1 :12 :6 à base de fer [2], il est métastable et  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est le seul composé stable de la série [5-6]. Par contre, les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  sont stables pour l'ensemble des terres rares à l'exception de l'euporium [7].

Le tableau II-1 indique les noms des sites cristallographiques des phases  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$ , leur notation de Wyckoff, leurs coordonnées, leur nombre et le type de voisins. La maille élémentaire des phases intermétalliques  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  est schématisée sur la figure II-1.

Site	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	Nombre de voisins	Type de voisins
R	3a	0	0	0	24	12 $T_1$ , 6 $T_2$ , 6 B
$T_1$	18g	0,36840	0	1/2	13	3 $T_1$ , 4 $T_2$ , 4 B, 2 R
$T_2$	18h	0,42380	0,57620	0,03550	13	4 $T_1$ , 5 $T_2$ , 3 B, 1 R
B	18h	0,47547	0,52453	0,29123	8	4 $T_1$ , 3 $T_2$ , 1 R

Tableau II-1: Positions atomiques dans la structure  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$ .

Une propriété intéressante de cette famille de composés est le fait que les environnements atomiques des deux sites cristallographiques du métal  $3d$  sont différents. L'environnement d'un site  $T_1$  en position (18g) est constitué de 3 voisins  $T_1$  (18g), 4 voisins  $T_2$  (18h), 4 voisins B (18h) et 2 voisins R (3a). Le nombre total de voisins d'un site  $T_2$  (18h) est de 13 également, mais cette fois nous ne trouvons qu'un seul voisin R (3a), 4 voisins  $T_1$  (18g), 5 voisins  $T_2$  (18h) et 3 voisins B (18h). L'élément de terre rare R possède 24 premiers voisins dans cette structure, ce qui est tout de même supérieur aux 20 ou 22 premiers voisins que possèdent généralement les lanthanides dans beaucoup de composés intermétalliques R-T [8]. Il s'agit de 18 atomes de métal de transition (12  $T_1$  et 6  $T_2$ ) et 6 atomes B. Ainsi la nature

et le nombre de voisins seront utiles pour discuter des propriétés physiques des composés intermétalliques  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  étudiés.

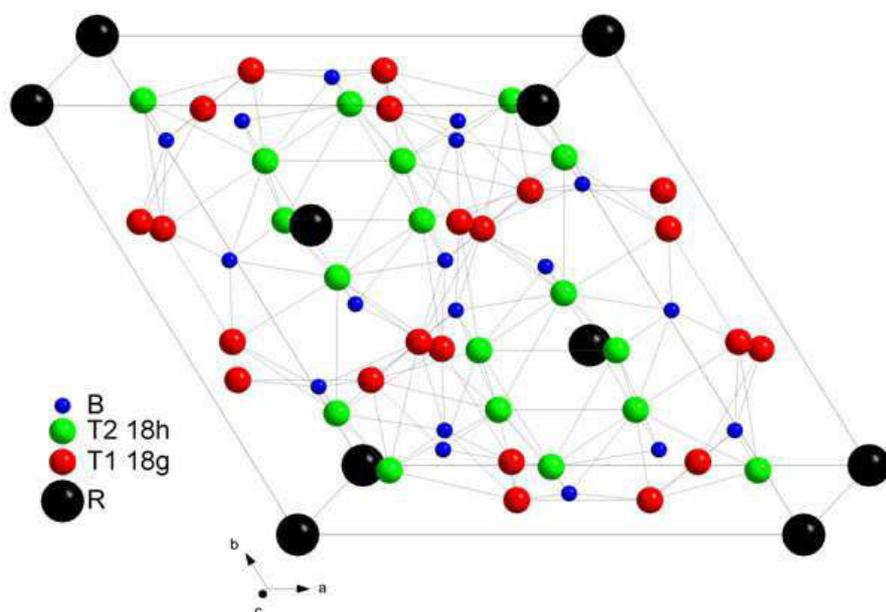


Figure II-1: Maille élémentaire de la structure des composés  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  ( $R\bar{3}m$ ).

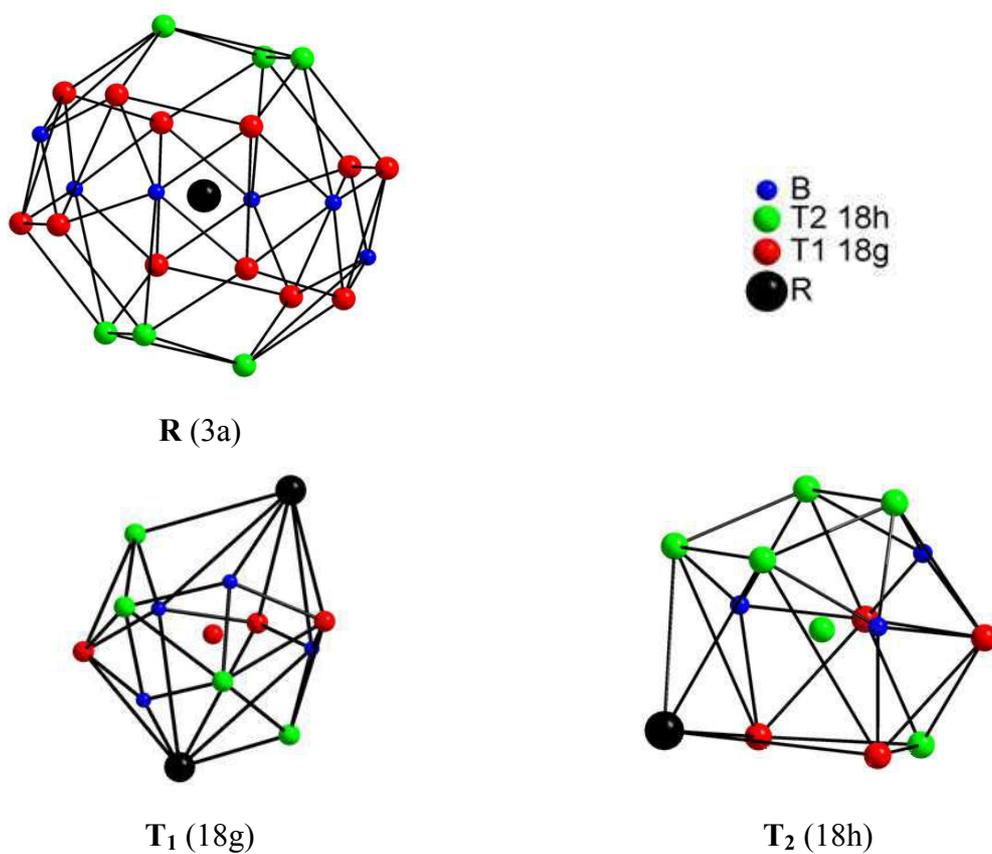


Figure II-2: Polyèdres de coordination des sites des phases  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$ .

La figure II-2 présente les environnements atomiques des sites cristallographiques d'éléments de terre rare R (3a) et de métal de transition  $T_1$  (18g) et  $T_2$  (18h). Le tableau II-2 liste les volumes des polyèdres de Voronoï des sites de cobalt et d'yttrium de la phase  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . Le polyèdre de Voronoï est aussi nommé cellule de Wigner-Seitz ou de Dirichlet.

site	Y (3a)	Co1 (18g)	Co2 (18h)
$V (\text{Å}^3)$	32,17	10,78	10,64

Tableau II-2: Volume de Voronoï de certains sites cristallographiques de la phase  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

La figure II-3 représente l'évolution des paramètres de maille et du volume des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  en fonction des rayons métalliques décroissant des éléments de terre rare R étudiés dans le cadre de ce travail. Les paramètres de maille du composé  $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$  sont issus d'une étude faite précédemment dans l'équipe par Mayot *et al* [9] et sont représentés à deux abscisses différentes, l'une correspondant à  $\text{Ce}^{3+}$  et l'autre à  $\text{Ce}^{4+}$ . Nous observons que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  diminuent lorsque le rayon atomique de l'élément de terre rare diminue. Ce résultat est en bon accord avec la contraction des lanthanides ; le rayon atomique diminue avec l'augmentation du numéro atomique  $Z$  de l'élément de terre rare.

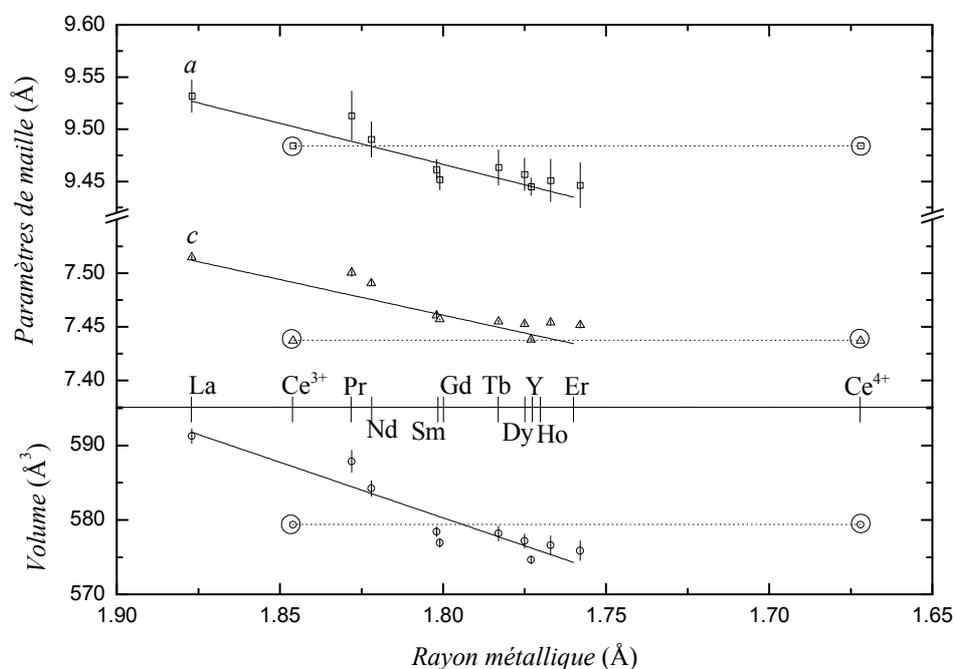


Figure II-3: Evolution des paramètres de maille des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  en fonction du rayon métallique de l'élément R. Les valeurs correspondantes au  $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$  sont entourées d'un cercle et sont représentées à deux abscisses différentes, l'une correspondant à  $\text{Ce}^{3+}$  et l'autre à  $\text{Ce}^{4+}$ .

Le cérium fait souvent figure d'exception parmi les lanthanides, il peut exister sous des états de valence différents :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  et un état de valence intermédiaire entre ces deux extrêmes. Comme le démontre le tracé figure II-3, les paramètres de maille du composé au cérium ne correspondent ni à la taille attendue pour les états  $\text{Ce}^{3+}$  ni à celle de l'état  $\text{Ce}^{4+}$ . Cela atteste de l'état de valence intermédiaire des atomes de cérium dans le composé  $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ . Si le cérium était trivalent  $\text{Ce}^{3+}$ , les paramètres de maille correspondant présenteraient une anomalie par rapport aux autres composés isotopes. La position dans la figure II-3 pourrait être expliquée par une valence intermédiaire du cérium ; en effet le cérium tétravalent  $\text{Ce}^{4+}$  a un rayon plus petit.

En excluant les valeurs correspondantes au cérium, les pentes des droites tracées sur la figure II-3 sont de l'ordre de 0,78 et 0,66 pour les paramètres  $a$  et  $c$  respectivement et de l'ordre de  $149 \text{ \AA}^2$  pour le volume de la maille. Le rayon équivalent du cérium dans cette phase, qui pourrait être prévu à partir de ces évolutions et des valeurs observées des paramètres de maille du composé  $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ , est légèrement différent selon le paramètre considéré :  $1,82 \text{ \AA}$ ,  $1,76 \text{ \AA}$  et  $1,80 \text{ \AA}$  à partir de  $a$ ,  $c$  et  $V$  respectivement. Nous concluons donc un état de valence intermédiaire du cérium et un rayon de  $1,79 \pm 0,03 \text{ \AA}$  dans  $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ .

En s'appuyant sur la spectroscopie d'absorption X, Mayot *et al* [9] ont démontré que le cérium dans le composé  $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$  est effectivement dans un état de valence intermédiaire caractérisé par une hybridation conséquente  $4f-5d$ . Cet état de valence a été quantifié à  $\text{Ce}^{3,15+}$  confirmant ainsi notre résultat.

## II. Etudes des composés $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (R=Y et La)

Après la fusion des éléments purs, la formation des phases  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  nécessite un recuit de trois semaines à  $900^\circ\text{C}$ .

### II.1. Structure cristallographique

A l'issue de la fusion et du traitement thermique des échantillons, les mesures de rayons X sur poudre à température ambiante ont montré que les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  présentaient la structure attendue de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Les diagrammes de diffraction de rayons X ont révélé également la présence d'une faible proportion d'une impureté correspondant à la phase  $\text{Co}_2\text{B}$ . Cette phase d'impureté est très répandue dans la famille des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  et a été rapportée par d'autres auteurs [5, 7, 10].

Une étude par diffraction neutronique a été entreprise à température ambiante sur l'instrument D1B avec une longueur d'onde incidente de  $2,52 \text{ \AA}$  pour déterminer les propriétés structurales de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . La diffraction neutronique a été réalisée sur un

échantillon enrichi au  $^{11}\text{B}$ . La figure II-4 présente un affinement par la méthode de Rietveld de la mesure neutronique obtenue à 300 K. Les pics de la phase  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont indexés selon la base hexagonale du groupe d'espace R-3m. Comme nous pouvons le constater sur la figure II-4, il existe un très bon accord entre les pics observés et les positions de Bragg calculées. L'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$  a été prise en compte dans l'affinement.

Les paramètres de maille de la structure hexagonale issus de l'indexation des diffractogrammes de rayons X enregistrés sont indiqués dans le tableau II-3. Nos paramètres structuraux sont cohérents avec ceux obtenus par Jurczyk *et al* [11] et Mittag *et al* [7].

Composés	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	9,445(8)	7,438(2)	574,6(5)
$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$	9,532(5)	7,514(3)	591,3(9)

Tableau II-3: Paramètres de maille des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

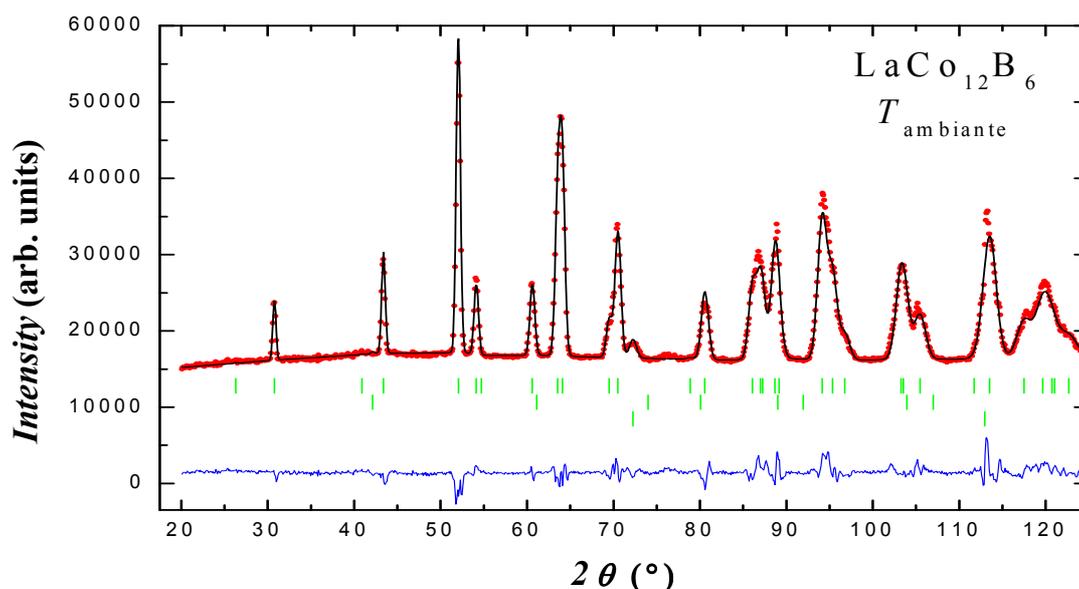


Figure II-4: Affinement de Rietveld du diagramme de diffraction neutronique à température ambiante pour le composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\lambda = 2,52$  Å). La première série de traits verticaux représente les positions des réflexions de Bragg issues de la diffraction nucléaire de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , la deuxième série correspond aux pics de Bragg de l'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$ . Un pic du vanadium à  $2\theta=72^\circ$  est pris en compte dans l'affinement. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas du diagramme.

Le tableau II-4 compare les distances interatomiques entre les plus proches voisins déterminées lors de notre étude pour le composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . La plus courte distance correspond à la distance Co-B. Sa valeur est sensiblement égale à 2,06 Å. Ce qui est plus court que la somme des rayons métalliques. Rappelons que la somme des rayons métalliques

du cobalt et du bore est de 2,172 Å [12]. La courte distance interatomique atteste d'une forte liaison et qu'un recouvrement significatif entre les états électroniques  $p$  du B et ceux  $3d$  du Co peut avoir lieu et donc une hybridation de ces niveaux.

atome	Co <sub>1</sub> (18h) (Å)	Co <sub>2</sub> (18h) (Å)	B (18h) (Å)	La (3a) (Å)
Co <sub>1</sub> (18g)	2,509	2,516	2,107	3,273
Co <sub>2</sub> (18h)	2,516	2,473	2,058	3,148
B (18h)	2,107	2,058	—	3,172
La (3a)	3,273	3,148	3,172	—

Tableau II-4: Distances interatomiques (Å) entre les plus proches voisins dans  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

### *i) Analyse par microscopie électronique à effet de champs*

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) à effet de champs (FEG : Field Emission Gun) pour réaliser les clichés et déterminer la composition des échantillons. La figure II-5 est une image en électrons rétrodiffusés en mode composition sur une surface qui a été préalablement bien polie de l'échantillon  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . L'émission angulaire des électrons rétrodiffusés est caractéristique du nombre atomique  $Z$  ; si les atomes sont lourds (nombre atomique  $Z$  grand), l'interaction électrostatique entre l'électron primaire et le noyau atomique est grande, ainsi l'angle d'émergence est petit. L'image obtenue en électrons rétrodiffusés est caractéristique de la composition chimique de l'échantillon : elle montre la distribution des différentes phases de la surface analysée. Plus la masse est importante, plus la phase apparaît claire.

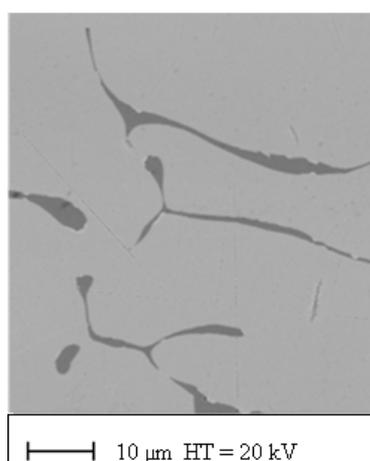


Figure II-5: Image MEB en électrons rétrodiffusés et en mode composition de la surface de l'échantillon  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

Deux zones contrastées sont visibles sur l'image. L'échantillon présente deux phases bien distinctes. La phase claire est plus lourde et est majoritaire ; la phase noire est plus légère. La phase minoritaire est située aux joints de grain de la phase principale. Elle est composée d'atomes au cortège électronique moins important que ceux de la matrice.

Les proportions de cobalt et de lanthane ont été mesurées par microanalyse X quantitative en EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) couplée à la microscopie électronique à balayage et les résultats sont indiqués dans le tableau II-5. Le bore n'étant pas détectable, ces proportions ne le prennent pas en compte. Pour chaque phase, plusieurs mesures ont été collectées pour se prémunir des problèmes de profondeur de sondage. Les mesures cohérentes ont été moyennées. En plus de ces proportions observées, le tableau II-5 présente les proportions calculées de cobalt et de lanthane en excluant le bore de l'alliage  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  pris dans sa globalité ainsi que la phase secondaire à la présence suspectée.

Seul le cobalt est mesuré aux joints de grain (phase légère), le lanthane n'étant présent qu'à l'état de traces. Celles-ci peuvent provenir de la matrice. En effet, si la poire de diffusion « déborde » de la zone étudiée, les électrons peuvent être amenés à se propager également dans la matrice. Il est difficile de réduire à zéro l'influence de la matrice malgré l'attention portée au positionnement de la mesure et à la taille de la zone choisie. On peut donc affirmer que les joints de grain s'appauvrissent très nettement en lanthane.

	Phase lourde : matrice $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$		Phase légère : joint de grains $\text{Co}_2\text{B}$	
	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure
La (% at.)	7,69	8,17(21)	0	0,38(24)
Co (% at.)	92,31	91,83(21)	100	99,62(24)

**Tableau II-5: Proportions de lanthane et de cobalt observées dans les différentes phases de l'alliage de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ainsi que les proportions théoriques.**

Le bore n'étant pas quantifiable par microanalyse X en EDS, nous nous sommes tournés vers la microsonde électronique de Castaing (EPMA : Electron Probe Micro-Analyzer)

### **ii) Analyse par microsonde électronique de Castaing**

La microsonde de Castaing permet l'analyse chimique en détectant les rayons X émis par un échantillon subissant un bombardement électronique. A la différence de la microanalyse X en EDS employée avec le MEB FEG, celle-ci est dite WDS (Wavelength

Dispersive Spectroscopy) et utilise la dispersion en longueur d'onde. Les photons X ne sont plus différenciés par leur énergie mais par leur longueur d'onde, cette longueur d'onde est sélectionnée par diffraction sur un monocristal analyseur. Les composés  $\text{LaB}_6$  et Co purs ont été utilisés comme étalons pour l'analyse quantitative de l'échantillon  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . Plusieurs mesures ont été collectées et moyennées pour chaque phase. Les résultats de l'analyse sont listés dans le tableau II-6.

La réalisation de la mesure sur la phase aux joints de grain est plus complexe compte tenu de la petite taille des zones à étudier. Toutefois, on obtient les concentrations atomiques indiquées dans le tableau II-6. La raréfaction du lanthane déjà observée lors de l'étude FEG est confirmée. Par contre, on observe un enrichissement en bore sur la phase aux joints de grain.

Les mesures montrent que le pourcentage atomique du cobalt a tendance à être majoré par rapport à la valeur théorique attendue. Le bore, quant à lui, a tendance à être minoré de part l'absorption due au cobalt mais également par la sélection d'énergie faite pour différencier les pics de cobalt des pics de bore. Aucune phase de cobalt pur n'a été observée.

	Phase lourde : matrice $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$		Phase légère : joint de grains $\text{Co}_2\text{B}$	
	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure
La (% at.)	5,26	5,46(21)	0	0,46(12)
Co (% at.)	63,16	67,61(1,00)	66,67	72,71(1,20)
B (% at.)	31,58	26,93(1,08)	33,33	26,83(1,35)

**Tableau II-6: Concentrations atomiques observées par microsonde de Castaing dans les différentes phases de l'alliage de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ainsi que les proportions théoriques.**

Ces résultats sont clairs, même compte tenu des difficultés de mesure dues à l'association du bore (élément léger) au lanthane (élément lourd) et à l'absorption des rayonnements du bore par le cobalt. Les mesures réalisées sur la phase aux joints de grain sont également affectées d'incertitude à cause de l'interaction inévitable avec la matrice.

En combinant les résultats d'analyse chimique obtenus par la microsonde électronique de Castaing à ceux de la diffraction de rayons X sur poudre, nous concluons que la phase minoritaire présente aux joints de grain correspond au composé binaire  $\text{Co}_2\text{B}$ .

## ***II.2. Mesures magnétiques***

Puisque l'yttrium, le lanthane et le bore ne possèdent pas un moment intrinsèque, les

propriétés magnétiques des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont dues au cobalt. Ainsi ces composés peuvent être utilisés comme références pour l'étude du comportement magnétique du sous-réseau Co dans la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ .

### II.2.a) Susceptibilité alternative

La figure II-6 présente les mesures de susceptibilité alternative obtenues à température inférieure à la température ambiante sur les composés intermétalliques  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 10 kHz sous un champ magnétique de 3 mT. On remarque qu'il existe une différence de forme entre  $\chi'(T)$  de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\chi'(T)$  de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . On peut également constater que l'intermétallique  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  présente un pic très étroit juste en dessous de la température de Curie  $T_C$ . Ce pic observé est causé par l'effet Hopkinson [13-20]. Le pic d'Hopkinson est lié à la variation de l'énergie de surface des parois de domaine du fait de la modification avec la température de la valeur de la constante d'anisotropie et du coefficient d'interaction d'échange à l'approche de la température de Curie  $T_C$  [13]. C'est une conséquence de la compétition entre l'énergie d'anisotropie et l'énergie de Zeeman et provient de la rotation de l'aimantation sous l'action du champ du fait de la réduction de l'anisotropie à l'approche de  $T_C$ .

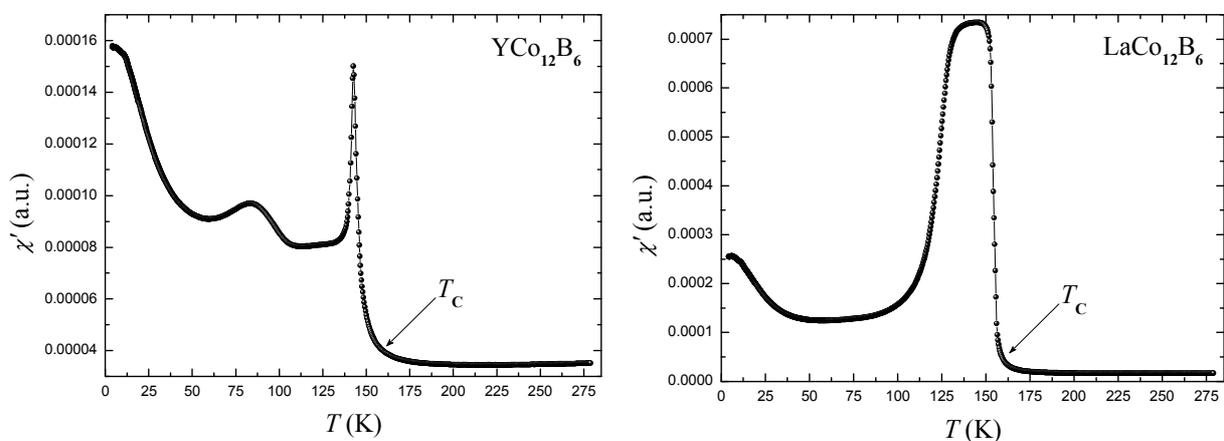


Figure II-6: Partie réelle de la susceptibilité alternative des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  (gauche) et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  (droite) (10 kHz,  $\mu_0 H = 3$  mT).

Les températures d'ordre magnétique  $T_C$  sont estimées à  $152 \pm 3$  K et  $163 \pm 3$  K pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  respectivement. Les valeurs de  $T_C$  de nos composés sont très proches des valeurs relatées dans la littérature [7, 10, 21-26]. Jurczyk *et al* [11] ont rapporté pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  une température d'ordre de 171 K qui est de 19 K plus grande que notre valeur. Cette grande différence est due au fait que Jurczyk *et al* ont utilisé un champ magnétique de 2 T beaucoup plus important que celui utilisé en susceptibilité alternative, valeur qui favorise

une augmentation de la température de transition (cf figure II-7-a).

## II.2.b) Mesures thermomagnétiques

Les mesures d'aimantation en fonction de la température sont présentées figure II-7-a pour différentes valeurs du champ externe appliqué. L'aimantation du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  mesurée par exemple sous  $\mu_0 H = 0,5$  T confirme l'existence d'une transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique en augmentant la température. Comme nous pouvons le constater sur les courbes de la figure II-7-a, la disparition de l'ordre magnétique dépend du champ magnétique appliqué d'où le décalage observé de la température de Curie. Dans la figure II-7-b, nous présentons le décalage de la température de Curie [ $\Delta T_C = T_C(\mu_0 H) - T_C(\mu_0 H = 0)$ ] du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  en fonction du champ magnétique externe appliqué. Aux incertitudes expérimentales près,  $T_C$  présente une évolution linéaire. La dérivée de  $T_C$  en fonction du champ magnétique appliqué  $dT_C/d\mu_0 H$  vaut 9,86 K/T.

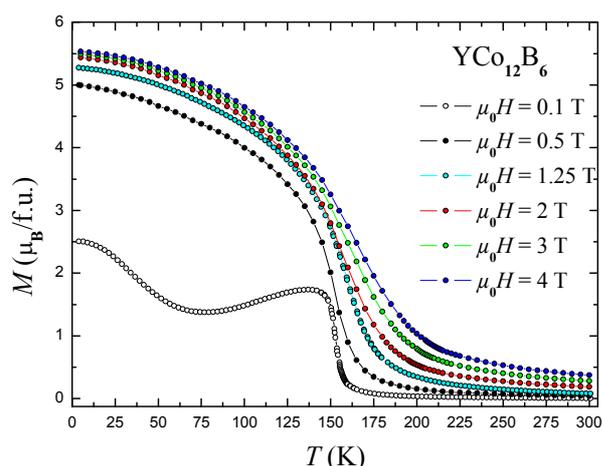


Figure II-7-a: Mesures d'aimantation pour différents champs magnétiques appliqués du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

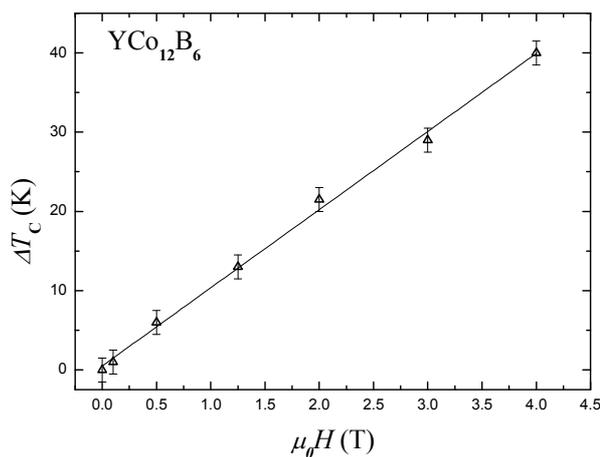


Figure II-7-b: Evolution du décalage de  $T_C$  en fonction du champ magnétique appliqué du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

## II.2.c) Mesures d'aimantation isotherme

Grâce à leur basse température d'ordre, les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ont pu être étudiés dans l'état ordonné et l'état paramagnétique. Les isothermes prises au dessus de la température d'ordre présentent une forte non linéarité dans le domaine des champs faibles. Ceci s'explique simplement par la présence d'une faible quantité d'une seconde phase magnétique ( $\text{Co}_2\text{B}$ ) dans nos échantillons. A champ fort, les isothermes deviennent linéaires. Cette linéarité résulte de la contribution alors dominante de la phase principale  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ . De manière à identifier la seconde phase, des mesures thermomagnétiques sous un champ magnétique  $\mu_0 H = 0,75$  T ont été réalisées dans la gamme de température 300-550 K où les

systèmes  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont dans leur état désordonné. Les deux composés montrent une transition de phase de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à la même température  $T = 436$  K. Cette seconde phase ferromagnétique correspond bien au  $\text{Co}_2\text{B}$ . Ce dernier est la seule phase binaire pouvant exister dans nos systèmes et qui s'ordonne ferromagnétiquement dans cette gamme de température avec une température de Curie  $T_C = 429$  K et un moment magnétique par atome de cobalt de  $0,76 \mu_B/\text{Co}$  [27]. Ce résultat confirme les conclusions de la diffraction des rayons X et d'analyse en microsonde. Signalons que, pour minimiser la présence d'impuretés, plusieurs synthèses ont été réalisées avec des teneurs en La légèrement supérieures à la stœchiométrie nominale  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ . Cela a été bénéfique de même que l'utilisation d'un long traitement thermique (3 semaines). Cependant, si la phase  $\text{Co}_2\text{B}$  a été minimisée, elle n'a pu être totalement éliminée.

Afin d'isoler la contribution magnétique intrinsèque à notre phase, les mesures magnétiques doivent être corrigées de traces de l'impureté magnétique. Pour cela, nous avons utilisé la méthode dite de Honda-Owen dans la région paramagnétique de la phase [28] :

$$\frac{M}{H} = \chi_p + \frac{cM_S^{imp}}{H} \quad (2.2)$$

où  $M/H$  est la susceptibilité mesurée,  $M$  l'aimantation mesurée et  $H$  le champ magnétique.  $\chi_p$  désigne la susceptibilité intrinsèque de la phase paramagnétique,  $c$  et  $M_S^{imp}$  représentent respectivement la concentration et l'aimantation spontanée de l'impureté magnétique possédant une température d'ordre supérieure à notre phase. On peut ainsi obtenir la contribution de la seconde phase en soustrayant la contribution linéaire paramagnétique des isothermes. Cette méthode évite une possible altération de la susceptibilité magnétique due à la présence d'une faible quantité d'impureté magnétique.

Toutes les mesures thermomagnétiques et d'aimantation isotherme présentées ici pour les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ont été corrigées de la contribution ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{B}$ .

### ***i) Etat ordonné***

La figure II-8 montre des mesures d'aimantation isotherme à diverses températures de 4 à 150 K sur les échantillons  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  dans l'état ordonné. Elles confirment le comportement de type ferromagnétique à basse température de ces deux composés.

Les valeurs des aimantations spontanées à 4 K des deux composés sont obtenues par extrapolation linéaire en champ interne nul des valeurs mesurées dans la région saturée en champ fort. Le tableau II-7 rassemble la température de Curie, l'aimantation spontanée à 4 K et le moment magnétique moyen des atomes de Co. Les valeurs de  $M_S$  trouvées sont en parfait

accord avec les valeurs rapportées par d'autres auteurs dans la littérature [7, 10, 21]. Mentionnons que Jurczyk *et al* [11] ont déterminé une  $M_S$  de  $6,5 \mu_B/\text{f.u.}$  pour le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . Cette valeur est de  $1,2 \mu_B/\text{f.u.}$  plus grande que notre valeur. Notre valeur est sans doute meilleure puisque nous avons pris la peine de corriger du magnétisme de l'impureté ferromagnétique.

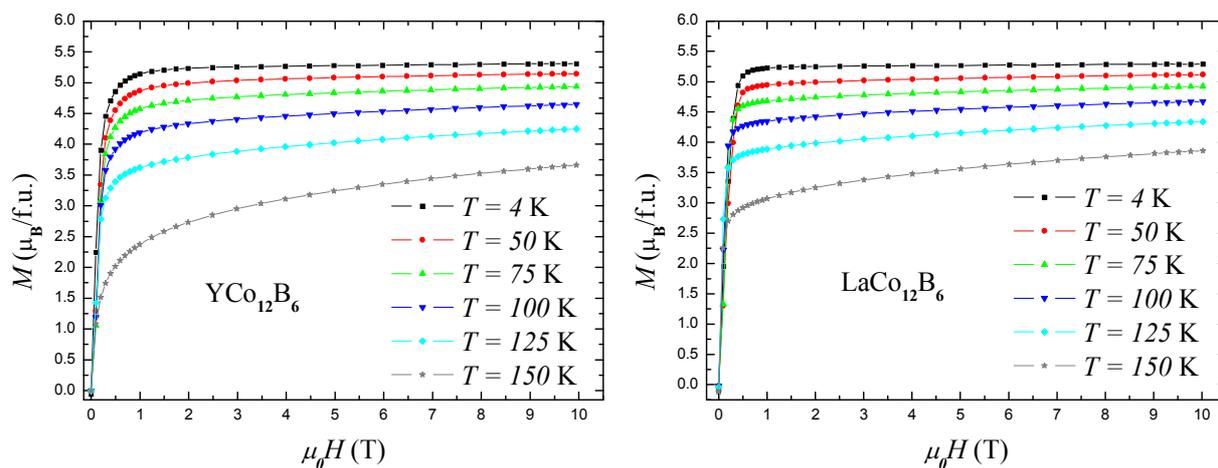


Figure II-8: Courbes isothermes d'aimantation des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  (gauche) et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  (droite).

Composés	$T_C$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\langle \mu_{\text{Co}} \rangle$ ( $\mu_B/\text{Co}$ )
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	152(3)	5,30(4)	0,442(3)
$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$	163(3)	5,26(5)	0,438(4)

Tableau II-7: Température de Curie, aimantation spontanée à 4K et moment magnétique moyen par atome de Co des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

Comme l'yttrium, le lanthane et le bore ne sont pas magnétiques ; l'aimantation spontanée caractérise le sous-réseau de Co,  $M_S = 12 \langle \mu_{\text{Co}} \rangle$ . Ayant des environnements atomiques différents, les deux sites de Co ( $\text{Co}_1$  (18g) et  $\text{Co}_2$  (18h)) peuvent ne pas avoir la même contribution à l'aimantation totale, par conséquent nous estimons uniquement leur valeur moyenne. Le moment magnétique moyen par atome de Co  $\langle \mu_{\text{Co}} \rangle$  calculé à partir de l'aimantation spontanée vaut  $0,442(3) \mu_B/\text{Co}$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $0,438(4) \mu_B/\text{Co}$  pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  respectivement. Ce moment magnétique est remarquablement faible comparé à celui du cobalt pur. Nous attribuons cela à l'hybridation électronique entre atome de Co et de B comme une conséquence des courtes distances Co-B. Ce phénomène d'hybridation a été observé dans d'autres composés intermétalliques R-Co-B [9, 29-31]. Les températures d'ordre faibles et le faible moment magnétique de Co font que ces composés ne sont, par exemple, pas appropriés pour être utilisés comme aimants permanents.

**ii) Phase paramagnétique**

La figure II-9 présente l'évolution en température de l'inverse de la susceptibilité du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . La susceptibilité est déterminée à partir des mesures d'aimantation isotherme dans le domaine de température  $T > T_C$ . A haute température, l'inverse de la susceptibilité paramagnétique varie linéairement avec la température selon la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_P}{C} \quad (2.3)$$

où  $C$  est la constante de Curie et  $\theta_P$  est la température paramagnétique de Curie. Les valeurs de  $C$  et  $\theta_P$  déterminées pour les deux composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont données dans le tableau II-8. La valeur de  $\theta_P$  pour chacun des composés est légèrement supérieure à  $T_C$ . La différence  $\theta_P - T_C$  dépend du composé et est probablement associée à la persistance d'un ordre à courte distance légèrement au dessus de  $T_C$ .

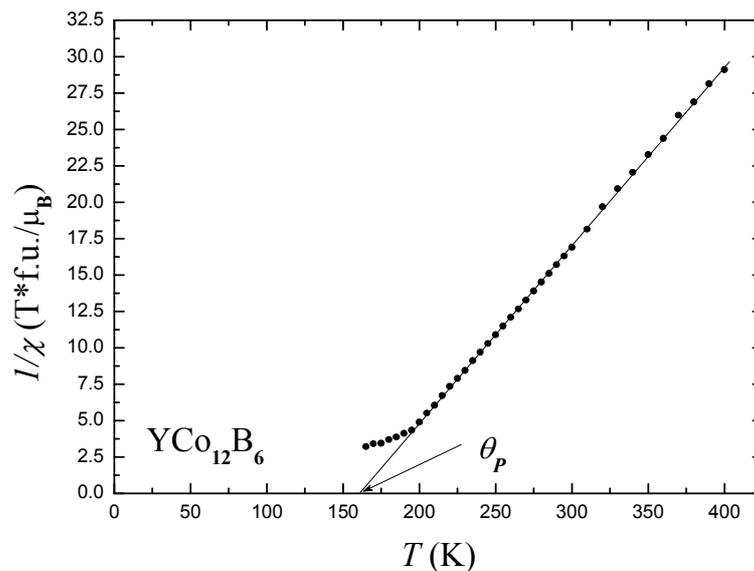


Figure II-9: Inverse de la susceptibilité paramagnétique du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

Composés	$\theta_P$ (K)	$C$ ( $\text{K}\mu_B/\text{f.u.T}$ )	$C_{\text{Co}}$ ( $\text{K}\mu_B\text{T}^{-1}/\text{Co}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{Co}$ )	$q_c$	$q_s$	$r$
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	159,6	8,31	0,69	1,76	1,02	0,442	2,31
$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$	171,7	7,85	0,65	1,71	0,92	0,438	2,24

Tableau II-8: Température paramagnétique de Curie, constante de Curie, moment effectif paramagnétique  $\mu_{\text{eff}}$ , nombre moyen de porteurs magnétiques dans l'état paramagnétique  $q_c$  et dans l'état ordonné  $q_s$  et rapport  $r = q_c/q_s$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

La constante de Curie déterminée caractérise le sous-réseau de Co,  $C = 12 C_{\text{Co}}$ . A partir de la valeur de  $C_{\text{Co}}$ , le moment effectif paramagnétique par atome de cobalt  $\mu_{\text{eff}}$  a été évalué. Les moments effectifs obtenus sont presque quatre fois plus grands que le moment de Co trouvé dans l'état ordonné. Une telle augmentation du moment moyen du Co dans la phase paramagnétique, similaire à celle trouvée dans les phases  $\text{RCo}_4\text{B}$  [32], peut être considérée comme une manifestation du caractère itinérant du magnétisme dans ces types de composés [33]. Reprenant la démarche de Rhodes-Wohlfarth [33], l'évaluation du degré de délocalisation du magnétisme du cobalt a été faite en utilisant le rapport  $r = q_c/q_s$ , où  $q_s$  est le nombre de porteurs magnétiques dans l'état ordonné et définie par  $\langle \mu_{\text{Co}} \rangle = q_s (\mu_{\text{B}}/\text{Co})$  et  $q_c$  le nombre de porteurs magnétiques dans la phase paramagnétique.  $q_c$  est donnée par la relation :

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{B}} \sqrt{q_c(q_c + 2)} \quad (2.4)$$

Comme le montre le tableau II-8, les valeurs de  $r$  sont nettement supérieures à 1 et confirment le caractère itinérant du magnétisme de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . Le degré de délocalisation du magnétisme  $3d$  est plus important dans les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  que dans le cobalt métallique, pour lequel  $r = 1,32$  [34].

### iii) Interactions d'échange $3d-3d$ entre atome de Co

Les moments magnétiques interagissent entre eux. Il en résulte un comportement collectif qui se manifeste par l'apparition d'ordres magnétiques, se caractérisant par un arrangement ordonné des moments magnétiques atomiques. Les interactions d'échange jouent un rôle majeur et sont donc responsables des comportements magnétiques microscopiques dans la plupart des matériaux. Pour déterminer les interactions entre atomes de Co, nous avons utilisé le modèle du champ moyen. Dans ce modèle, la valeur de  $T_C$  est une mesure de l'importance des interactions d'échange.

Pour les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  avec des ions  $\text{R}^{3+}$  non magnétiques, l'approximation du champ moléculaire conduit à une interaction Co-Co,  $a_{\text{Co-Co}}$  [35] donnée par :

$$3k_{\text{B}}T_C = 2a_{\text{Co-Co}} = 16J_{\text{Co-Co}}S_{\text{Co}}(S_{\text{Co}} + 1) \quad (2.5)$$

où  $J_{\text{Co-Co}}$  représente l'intégrale d'échange et  $S_{\text{Co}}$  le nombre de spin du Co.

Le calcul conduit à une intégrale d'échange Co-Co,  $J_{\text{Co-Co}}/k_{\text{B}} = 105,6$  et  $114,5$  K pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  respectivement. Ces valeurs sont sensiblement égales à celles rapportées par Mittag *et al* [7] pour les mêmes composés. Le tableau II-9 rassemble les valeurs des paramètres d'interaction calculées. Nos valeurs de l'intégrale d'échange pour les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  montrent un très bon accord entre elles et conduisent à une

valeur moyenne :  $J_{\text{Co-Co}}/k_B = 110$  K qui est comparable à celle  $J_{\text{Co-Co}}/k_B = 115$  K obtenue pour les composés  $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  [35] soit une valeur typique des composés R-Co-B riches en Co.

Le champ d'échange  $B_{\text{ex}}$  a été évalué à l'aide de la formule :

$$B_{\text{ex}} = \frac{M_S * T_C}{C} \quad (2.6)$$

Le champ moléculaire sur un site est la somme des champs d'échange qui agissent sur ce site. Les valeurs du champ d'échange sont également indiquées dans le tableau II-9.

Composés	$S_{\text{Co}}$	$a_{\text{Co-Co}}/k_B$ (K)	$J_{\text{Co-Co}}/k_B$ (K)	$B_{\text{ex}}$ (T)
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	0,221	228,0	105,6	96,9
$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$	0,219	244,5	114,5	109,2

**Tableau II-9: Nombre de spin du Co, coefficient d'interaction  $a_{\text{Co-Co}}$ ,  $J_{\text{Co-Co}}$  intégrale d'échange et champ d'échange dans  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .**

#### iv) Détermination des coefficients de Landau

Pour vérifier la nature de la transition de phase magnétique dans les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , les coefficients de Landau seront calculés à partir des mesures d'aimantation isotherme. La dépendance en température et en champ de l'énergie libre magnétique au voisinage de la température de transition magnétique détermine l'ordre de la transition. L'énergie libre magnétique, sur la base du modèle de Inoue-Shimizu,  $F(M, T)$ , peut être exprimée comme une expansion de Landau en fonction de l'aimantation  $M$  [36-37] :

$$F(M, T) = \frac{1}{2} a_1(T)M^2 + \frac{1}{4} a_2(T)M^4 + \frac{1}{6} a_3(T)M^6 + \dots - \mu_0 H M \quad (2.7)$$

où les coefficients  $a_1(T)$ ,  $a_2(T)$  et  $a_3(T)$  sont déterminés par les propriétés de la courbe de densité d'état proche du niveau de Fermi. De la condition d'équilibre :

$$\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = 0 \quad (2.8)$$

nous obtenons l'équation d'état reliant l'aimantation,  $M$  et le champ magnétique,  $\mu_0 H$  :

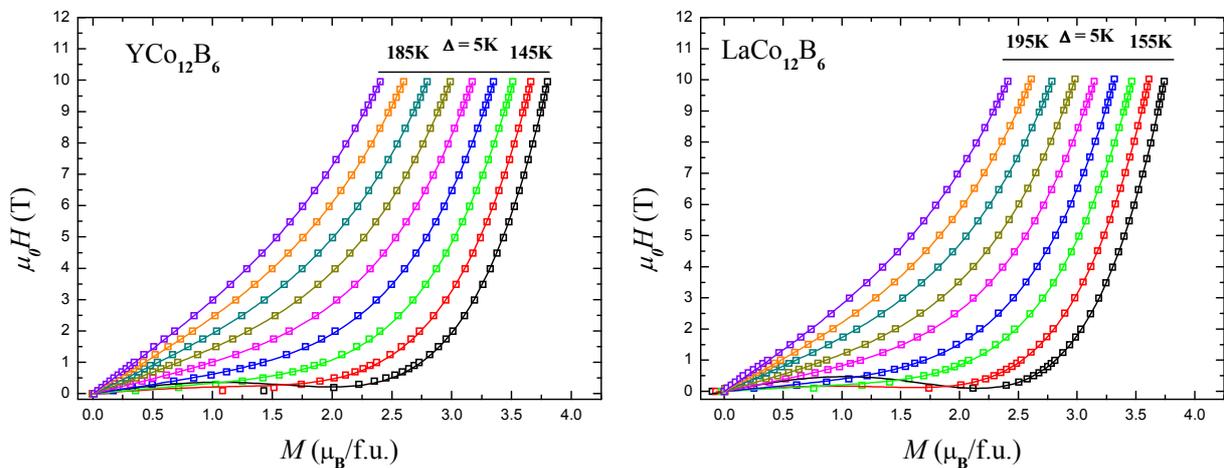
$$\mu_0 H = a_1(T)M + a_2(T)M^3 + a_3(T)M^5. \quad (2.9)$$

La dépendance en température des coefficients de Landau  $a_1(T)$ ,  $a_2(T)$  et  $a_3(T)$ , peut être obtenue en ajustant les courbes isothermes d'aimantation à l'aide de l'équation (2.9). Le premier coefficient  $a_1(T)$  est égal à l'inverse de la susceptibilité.

La dépendance en température des principaux coefficients de Landau  $a_1(T)$  et  $a_2(T)$  nous permet d'identifier deux températures caractéristiques et ainsi distinguer les transitions de phase magnétiques du premier et du second ordre. Pour les composés étudiés, la

susceptibilité doit être positive et présente un maximum à  $T_C$  ; auquel correspond le minimum (positif) de  $a_1(T)$ , à une température que l'on notera  $T_C^{a_1}$ . Quant à  $a_2(T)$ , il passe par zéro à une seconde température  $T_0$ . Le signe de  $a_2(T)$  à  $T_C$  peut être utilisé pour déterminer la nature de la transition ; c'est-à-dire qu'une valeur positive ou nulle correspond à une transition du second ordre tandis qu'une valeur négative correspond à une transition du premier ordre. Si  $T_0 = T_C$ , alors la transition est du deuxième ordre, tandis que  $T_0 > T_C$  implique une transition du premier ordre [36, 38-39].

Les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont des matériaux magnétiques doux avec des coercitivités ( $\mu_0 H_{ci}$ ) inférieures à 5 mT, permettant de déterminer le facteur démagnétisant à partir de la pente initiale des courbes isothermes d'aimantation enregistrées en dessous de  $T_C$ . Le facteur démagnétisant a été estimé à 0,05. La figure II-10 montre des courbes d'aimantation autour de  $T_C$  avec leurs ajustements à différentes températures. Les symboles ouverts correspondent aux données expérimentales et les traits continus représentent les ajustements avec l'équation (2.9). On constate que les courbes  $\mu_0 H$ - $M$  ajustées selon le modèle de Landau sont en bon accord avec les données expérimentales. Ces résultats indiquent que le modèle de Landau est approprié pour décrire les transitions de phase magnétiques de ces composés.



**Figure II-10: Courbes isothermes d'aimantation autour de  $T_C$  des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  (gauche) et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  (droite). Les traits continus correspondent aux ajustements avec l'équation (2.9).**

La dépendance en température des coefficients de Landau dérivés de ces ajustements est illustrée dans la figure II-11. Comme prévu,  $a_1(T)$  pour chacun des composés est positif avec un minimum à  $T_C$ , correspondant à un maximum de la susceptibilité. De même,  $a_2(T)$  augmente avec la température et son signe change de négatif à positif à  $T_0$ . La faible

différence  $T_C - T_0$  est de l'ordre de grandeur des incertitudes pour les deux composés ; ce qui indique que la transition magnétique à  $T_C$  en champ externe nul est plutôt du second ordre [ 38].

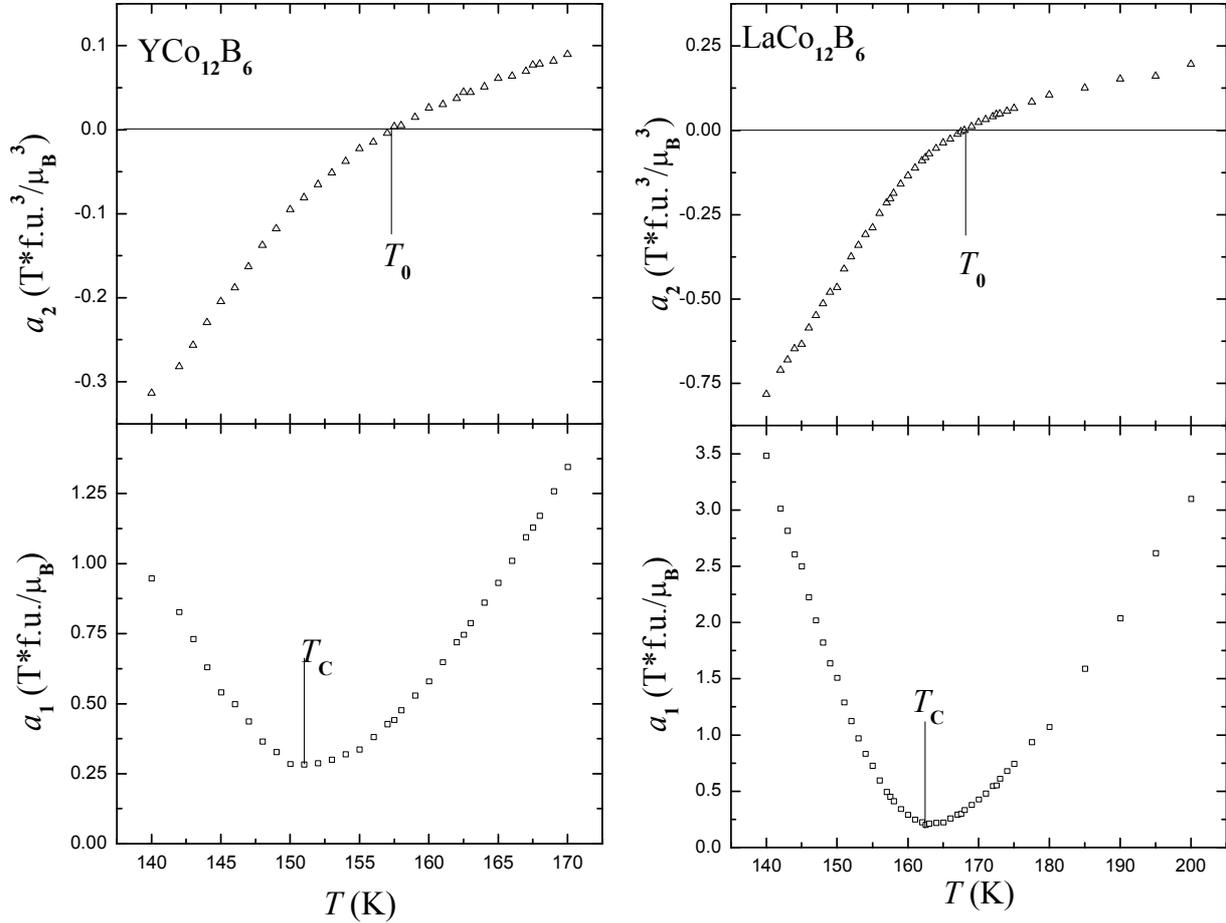


Figure II-11: Dépendance en température des coefficients de Landau  $a_1(T)$  et  $a_2(T)$  des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  (gauche) et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  (droite).

Composés	$T_C^{\chi_{ac}}$ (K) (susceptibilité ac)	$T_C^{a_1}$ (K) ( $a_1(T) = \text{minimum}$ )	$T_0$ (K) ( $a_2(T) = 0$ )
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	152(3)	151(2)	157(2)
$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$	163(3)	162(2)	168(2)

Tableau II-10: Températures caractéristiques des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

Les températures caractéristiques  $T_C^{a_1}$ ,  $T_0$  déduites de cette analyse de Landau et la température de Curie,  $T_C^{\chi_{ac}}$ , déterminée à partir de l'évolution thermique de la susceptibilité alternative sont listées dans le tableau II-10. La valeur de  $T_C^{a_1}$  déduite est, à l'erreur près, la même que la température de transition magnétique  $T_C^{\chi_{ac}}$ . La valeur de  $T_0$  est légèrement

supérieure à celle de  $T_C$ . Récemment, Yamada *et al* [40] ont proposé une théorie du magnétisme d'électrons itinérants prenant en compte l'effet magnétovolumique sur la dépendance en température des coefficients de Landau. L'évolution de  $a_2(T)$  observée expérimentalement est cohérente avec cette théorie. La petite différence entre  $T_0$  et  $T_C$  suggère que le couplage magnétovolumique est plutôt faible dans les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . En fait, Arnold *et al.* [10] ont prouvé que l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés magnétiques du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  était faible, ce qui est en accord avec notre interprétation et la conforte.

### II.3. Chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques  $C_p$  des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , ont été mesurées en l'absence de champ magnétique appliqué, entre 2 et 300 K. Comme présentée dans la figure II-12-a, la dépendance en température de la courbe  $C_p/T$  ( $T$ ) de chacun des composés met en évidence un pic à 148(1) K pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et à 160(1) K pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . Ces deux températures sont chacune associée à la transition magnétique et confirment ainsi les températures de Curie déterminées par les mesures magnétiques.

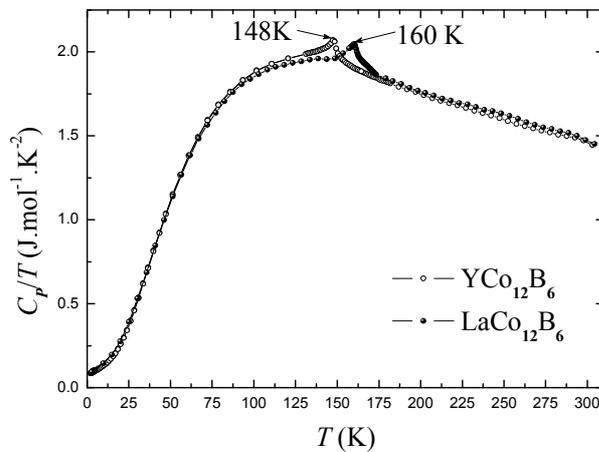


Figure II-12-a: Courbes  $C_p/T$  ( $T$ ) des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

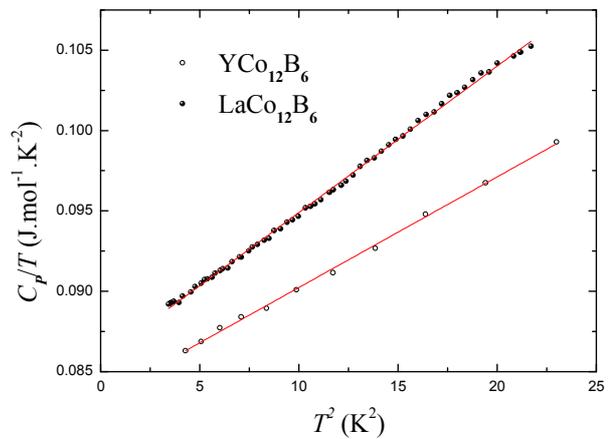


Figure II-12-b: Courbes  $C_p/T$  ( $T^2$ ) des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  à basse température. Les lignes sont les ajustements linéaires.

Composés	$\gamma$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$\beta$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ )
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	$8,33 \times 10^{-2}$	$6,88 \times 10^{-4}$
$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$	$8,58 \times 10^{-2}$	$9,10 \times 10^{-4}$

Tableau II-11: Coefficient électronique  $\gamma$  et paramètre  $\beta$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

Des informations supplémentaires peuvent être obtenues sur la contribution

électronique et des phonons à la chaleur spécifique à basse température. En effet, la chaleur spécifique est la somme de plusieurs contributions :  $C_p = \gamma T + \beta T^3 + C_m$ , avec le premier terme correspondant à la contribution électronique, le deuxième à la contribution des phonons à basse température (modèle de Debye) et le troisième à la contribution magnétique. Les ajustements des courbes  $C_p/T(T^2)$  avec une loi de type  $\gamma + \beta T^2$  dans la région des basses températures sont illustrés dans la figure II-12-b. Le coefficient électronique  $\gamma$  et le paramètre  $\beta$  issus de cette analyse sont donnés dans le tableau II-11. Les valeurs de  $\gamma$  et  $\beta$  sont tout à fait comparables pour les deux composés.

#### II.4. Diffraction des neutrons

Les mesures magnétiques ayant révélé une transition ferromagnétique pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , il était intéressant de déterminer sa structure magnétique pour mieux comprendre ses propriétés physiques. Ainsi, nous avons mené des expériences de diffraction neutronique sur le diffractomètre haut flux D1B ( $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ) entre 1,5 et 300 K. Cette gamme de température choisie permet d'avoir des diffractogrammes dans les états ferromagnétique et paramagnétique.

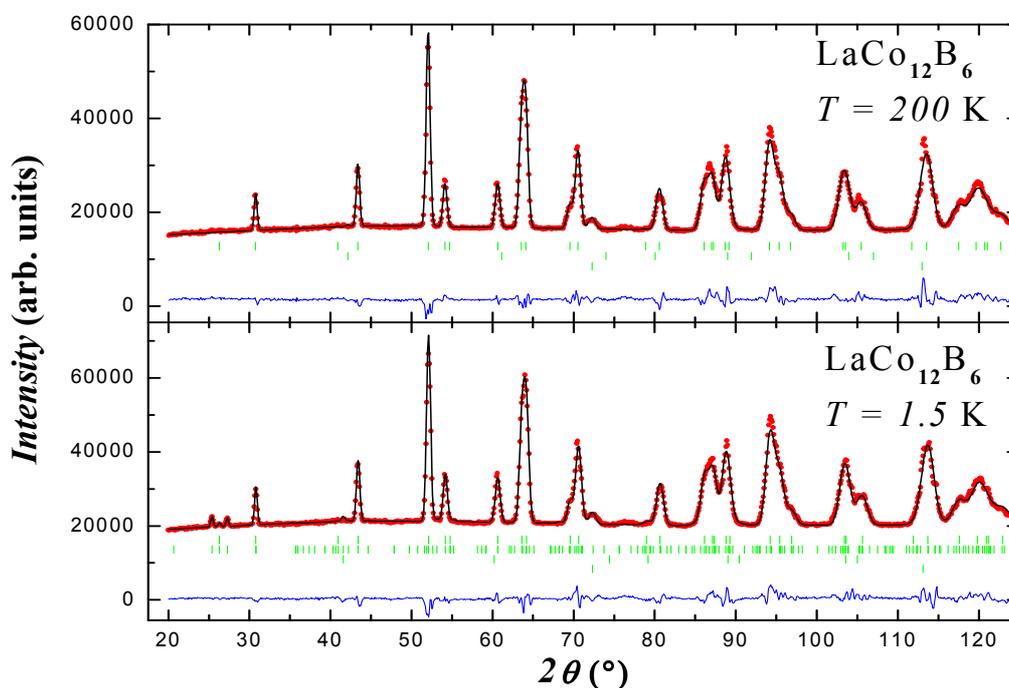


Figure II-13: Affinements de Rietveld de diffraction neutronique collectés à 1,5 et 200 K pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ). Sur le diagramme du haut, la première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , la deuxième série correspond aux pics de l'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$ , la troisième série correspond aux positions des pics du vanadium. Sur le diagramme du bas, les deux premières séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaires et magnétiques de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , la troisième et la quatrième série correspondent aux pics de l'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$  et du vanadium respectivement. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

A 200 K, c'est-à-dire au dessus de la température de Curie de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , seuls les pics de diffraction d'origine nucléaire sont présents : le diagramme s'indexe parfaitement selon la maille hexagonale du groupe d'espace R-3m. L'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$  est bien visible aux neutrons, elle a donc été prise en compte dans les affinements. L'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme est illustré dans le panneau supérieur de la figure II-13 et les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau II-12.

A 1,5 K, l'analyse du diffractogramme enregistré révèle que la structure cristalline de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  est préservée à basse température. En dessous de la température de Curie, des pics de Bragg supplémentaires d'origine magnétique apparaissent en dehors des contributions nucléaires sur les diagrammes de diffraction. Ces contributions magnétiques peuvent s'indexer avec le vecteur de propagation  $(0 ; 0 ; 0,0643 \pm 0,0015)$ . Nous avons essayé d'affiner la structure magnétique avec une hélice et des moments magnétiques s'alignant dans le plan de base ; cela conduit à des moments magnétiques considérablement trop grands par rapport aux mesures d'aimantation et des facteurs de confiance élevés aussi. Les meilleurs affinements ont été obtenus en utilisant une structure magnétique conique avec un angle d'inclinaison de  $60,6 \pm 4,0^\circ$  par rapport à l'axe cristallographique  $c$ . Les amplitudes des moments magnétiques des deux sites cristallographiques inéquivalents de Co ont été affinées de façon indépendante. Le Co 18h a un moment magnétique de  $0,84 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  alors que le Co 18g porte un moment magnétique de  $0,55 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ . Le moment magnétique du Co 18h est environ 1,5 fois plus grand que celui du cobalt 18g. Il est important de mentionner que ces moments magnétiques sont comparables avec les valeurs récemment rapportées pour le composé ferrimagnétique  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  [41]. Nos résultats sont également cohérents avec les études RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) rapportées dans la littérature [42-44]. En effet les données RMN suggèrent que les moments magnétiques des deux sites de Co sont différents avec un moment sur le site 18h plus grand que celui du site 18g au moins d'un facteur 1,3 (ratio entre les deux champs hyperfins des noyaux) [44]. Il faut noter que nos observations expérimentales sont aussi qualitativement en accord avec les résultats des calculs théoriques réalisés par Militic et Blazina [45]. Ces calculs théoriques montrent que le cobalt à la position 18g présente un moment magnétique plus petit. La structure magnétique de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  est représentée dans la figure II-14

Cette différence observée entre les amplitudes des moments magnétiques des deux sites inéquivalents de Co est probablement due à leur différence d'environnement atomique local. Le Co 18g possède sept voisins Co et quatre voisins B tandis que le Co 18h a neuf voisins Co et trois voisins B, conduisant à un moment plus grand sur le site 18h. L'effet de

l'environnement local sur le moment magnétique des atomes de Co dans le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  a été confirmé par les mesures RMN du  $^{59}\text{Co}$  [43]. A partir d'études RMN effectuées sur des composés binaires Co-B, Boehner *et al* ont démontré que le moment magnétique des atomes de Co diminue quand le nombre de ses voisins Co diminue et que le nombre de voisins B augmente [46]. Cette interprétation est conforme aux conclusions obtenues dans notre équipe par diffraction neutronique sur d'autres phases ternaires R-Co-B telles que les phases  $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$  : l'augmentation du nombre de premiers voisins B provoque une réduction du moment magnétique du cobalt [31].

$T$ (K)	200 K	1,5 K
$a$ (Å)	9,499(2)	9,490(2)
$c$ (Å)	7,489(3)	7,487(2)
Co (18g)		
$x$	0,370(2)	0,367(2)
Co (18h)		
$x$	0,426(1)	0,425(1)
$z$	0,034 (2)	0,033(2)
B (18h)		
$x$	0,481(2)	0,481(1)
$z$	0,287 (1)	0,288(1)
Co (18g) moment ( $\mu_B$ )	—	0,55 (0,08) $\theta = 60,6^\circ \pm 4,0$
Co (18h) moment ( $\mu_B$ )	—	0,84 (0,04) $\theta = 60,6^\circ \pm 4,0$
Vecteur de propagation	—	(0 ; 0 ; 0,0643 $\pm$ 0,0015)
$\chi^2$	16,6	17,3
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	5,89	5,47
$R_{\text{mag}}$ (%)	—	15,8
$R_{\text{wp}}$ (%)	11,4	10,3
$R_p$ (%)	11,9	11,4
$R_{\text{exp}}$ (%)	2,80	2,48

**Tableau II-12: Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K et 200 K pour le composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .**

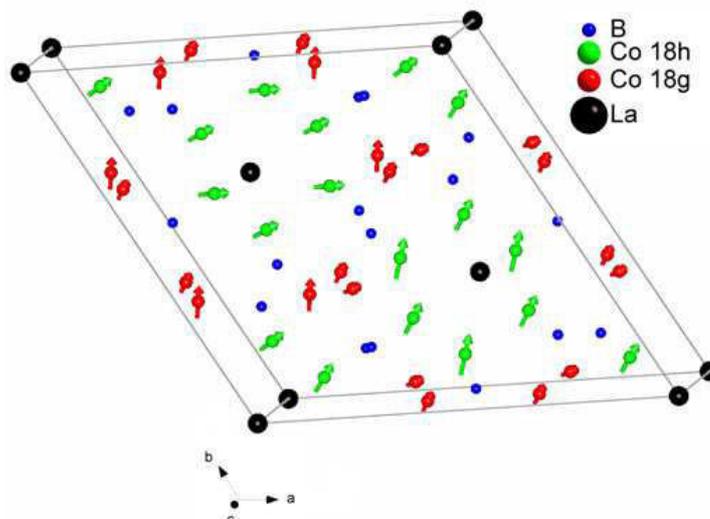


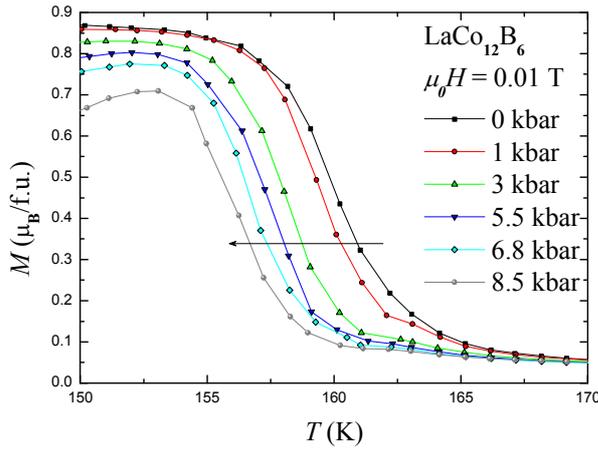
Figure II-14: Arrangement magnétique des moments du cobalt à 1,5 K dans  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

En conclusion,  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  présente une structure magnétique incommensurable de type conique avec des moments magnétiques considérablement différents sur les deux sites inéquivalents de Co. L'explication la plus probable de la différence observée entre les moments magnétiques peut être reliée à l'effet de l'environnement local. Le site ayant le plus de bore voisins porte le moment le plus faible.

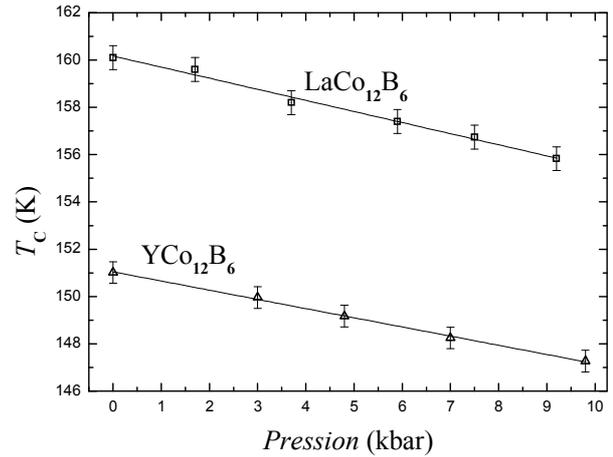
### II.5. Effets de la pression sur les propriétés magnétiques

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques intrinsèques et en particulier le rôle du volume (via l'application de pression) dans la stabilité du moment magnétique du cobalt, sur le magnétisme à caractère itinérant et des interactions d'échange, nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés magnétiques :  $T_C$  et aimantation spontanée  $M_S$  des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ceci dans une large gamme de températures 5-300 K.

Les mesures thermomagnétiques à champ constant ( $\mu_0 H = 0,01$  T) sont présentées dans la figure II-15-a pour le composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  à différentes pressions. Il est remarquable que l'application d'une pression externe diminue l'aimantation à faible champ ainsi que la température de Curie  $T_C$ . La diminution de  $T_C$  induite par la pression est linéaire dans la gamme de pression utilisée et les valeurs de  $dT_C/dP$  sont tout à fait comparables pour les deux composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . Elles sont présentées dans la figure II-15-b et les valeurs numériques correspondantes sont données dans le tableau II-13.



**Figure II-15-a:** Mesures thermomagnétiques isochope du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  à différentes pressions.



**Figure II-15-b:** Evolution de la température de Curie des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  en fonction de la pression.

Composé	$dT_C/dP$ (K/kbar)	$d\ln T_C/dP$ ( $10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ )	$dM_S/dP$ ( $10^{-3} (\mu_B/\text{f.u.})/\text{kbar}$ )	$d\ln M_S/dP$ ( $10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ )	$d\ln M_S/d\ln V$
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	-0,39(2)	-2,6(2)	-7,0(2)	-1,3(1)	1,7(1)
$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$	-0,47(2)	-2,9(2)	-7,6(2)	-1,4(1)	1,8(1)

**Tableau II-13:** Evolution de la température de Curie et de l'aimantation spontanée en fonction de la pression et du volume des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

Les valeurs de  $dT_C/dP$  sont également en bon accord avec celles des études antérieures sur des composés isotypes  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  [10]. Il est important de souligner que les valeurs de  $dT_C/dP$  des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont presque trois fois plus petites que celles d'autres ternaires R-Co-B comme les composés  $\text{RCO}_4\text{B}$  [47-48]. Cette différence de comportement sous pression entre les phases  $\text{RCO}_4\text{B}$  et nos composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  qui ont une concentration relative de B/Co plus élevée, indique le rôle crucial du B dans la sensibilité des interactions d'échange aux changements de volume. En augmentant la concentration de B, l'hybridation électronique entre les bandes  $p$  du B et les bandes  $3d$  du Co augmente ;  $T_C$  et les interactions d'échange diminuent considérablement à pression ambiante contrairement au moment magnétique de Co qui ne subit qu'une faible diminution relative. Selon Arnold *et al* [10], l'effet de la pression sur cette hybridation mesuré par le paramètre de pression  $d\ln T_C/dP$  semble être principalement proportionnel aux changements presque uniformes induits par la pression sur des distances inter-atomiques Co-B.

L'aimantation spontanée  $M_S$  des deux composés diminue avec la pression. La figure II-16 présente l'exemple du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . La diminution de l'aimantation induite par la pression appliquée dans les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$   $d\ln M_S/dP = -1,3 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$

$d\ln M_S/dP = -1,4 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$  à 5 K, est considérablement plus faible que la diminution observée dans le composé  $\text{YCo}_4\text{B}$   $d\ln M_S/dP = -3,3 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$  [47-48]. Cette différence dans les paramètres de pression  $d\ln M_S/dP$  peut être attribuée à une plus faible dépendance en volume du moment magnétique du Co dans le cas d'une plus forte teneur en B. En effet, le moment magnétique du Co dans  $\text{YCo}_4\text{B}$  est beaucoup plus important que celui observé dans les phases  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , indiquant une hybridation plus faible. Plus de discussions sur l'effet des distances inter-atomiques Co-B sur l'amplitude du moment magnétique du Co dans les composés magnétiques ternaires R-Co-B peuvent être trouvées dans les références [29-31].

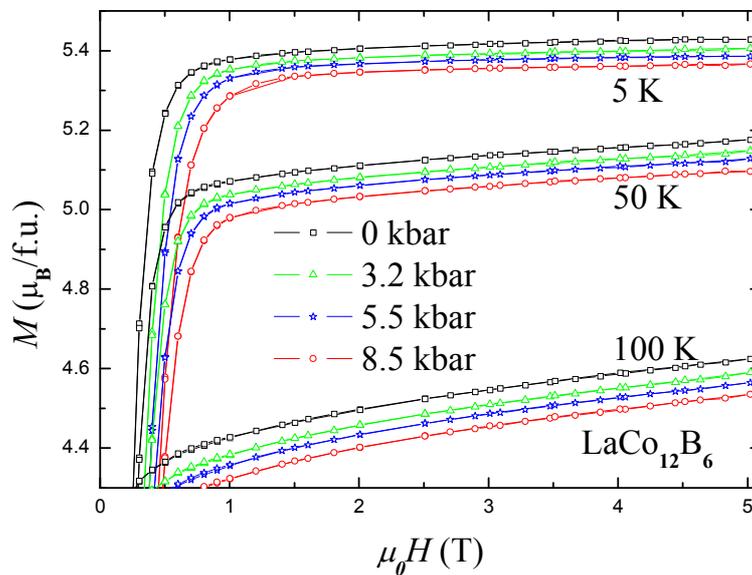


Figure II-16: Mesures d'aimantation isotherme du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sous différentes pressions.

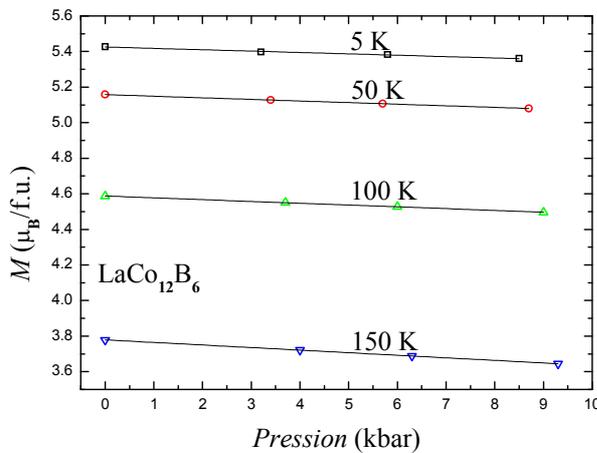


Figure II-17-a: Evolution de l'aimantation spontanée en fonction de la pression du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  à différentes températures.

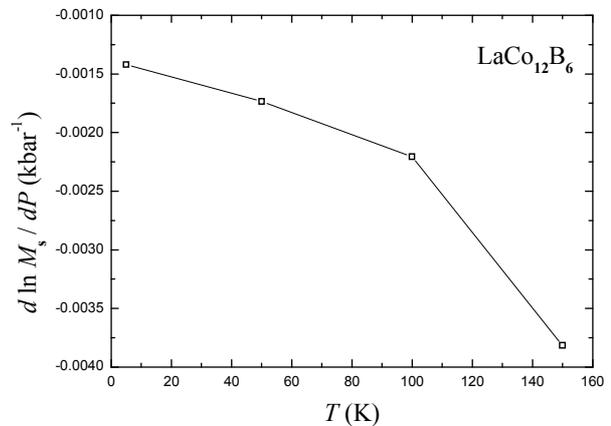


Figure II-17-b: Evolution du coefficient de pression  $dM_S/dP$  en fonction de la température du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ .

La dépendance de l'aimantation spontanée en fonction de la pression à différentes températures du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  est présentée sur la figure II-17-a. La valeur absolue de la pente de pression  $dM_S/dP$  croît lorsque la température augmente. Cette tendance est clairement visible sur la figure II-17-b où les pentes logarithmiques de pression pour différentes températures sont visualisées. L'augmentation de  $|dM_S/dP|$  avec la température est une conséquence de la diminution de la température de Curie sous pression [49].

Les paramètres  $d\ln M_S/d\ln V$ , qui permettent d'apprécier le lien entre les évolutions de l'aimantation et du volume de la maille en fonction de la pression, ont été évalués en supposant que les compressibilités des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont similaires à celle de  $\text{YCo}_4\text{B}$  ( $\approx 0,74 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$  [47]). Les valeurs des paramètres  $d\ln M_S/d\ln V = 1,7$  et  $1,8$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  respectivement, sont assez faibles en ce qui concerne le caractère itinérant du magnétisme dans les deux composés [49]. L'effet relativement faible de la pression sur la température de Curie, et l'aimantation spontanée dans les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  est plutôt inattendu vu le caractère itinérant considéré du magnétisme [10, 49]. C'est une propriété remarquable de ces composés qui trouve probablement sa source dans la structure électronique particulière de ces composés.

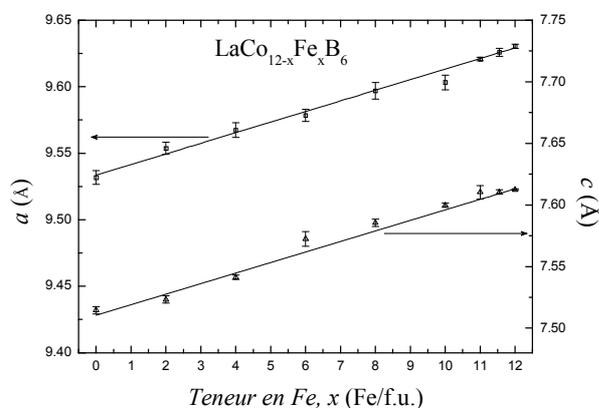
## ***II.6. Effets de la substitution du fer au cobalt***

Le composé au La étant le seul de la famille  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  à exister avec  $T = \text{Co}$  et  $\text{Fe}$ , nous avons choisi d'étudier la série  $\text{La}(\text{Co,Fe})_{12}\text{B}_6$ . En effet, nous étions motivés par l'étude du magnétisme du sous-réseau  $3d$  de ces composés. Les composés  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  cristallisent tous deux dans la structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Dans la solution solide  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , la substitution du fer au cobalt est possible jusqu'à  $x = 12$  et induit des effets structuraux et magnétiques.

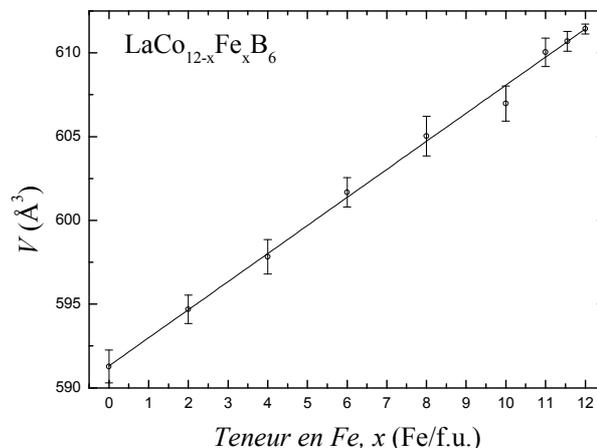
### **II.6.a) Effets structuraux de la substitution du fer au cobalt**

Les diffractions de rayons X réalisées sur les différents composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ont permis de vérifier la conservation de la structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  tout au long de la substitution. Une impureté correspondant à une phase de type  $(\text{Co-Fe})_2\text{B}$  a été détectée. La figure II-18 illustre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en fer et la figure II-19 illustre celle du volume de la maille. Les évolutions de  $a$  et  $c$  semblent linéaires entre  $x = 0$  et  $x = 12$  Fe/f.u. et du même ordre de grandeur :  $7,98 \times 10^{-3}$  et  $8,55 \times 10^{-3} \text{ \AA}/(\text{Fe}/\text{f.u.})$  pour  $a$  et  $c$  respectivement. Le volume de la maille augmente aussi linéairement au cours de la substitution du fer au cobalt. L'évolution du volume de la maille vaut  $1,68 \text{ \AA}^3/(\text{Fe}/\text{f.u.})$ . Cette évolution positive est cohérente avec la différence de taille typique des atomes de fer et de

cobalt :  $r_{\text{Fe}} > r_{\text{Co}}$ . En coordinance 12, les rayons métalliques du fer et du cobalt sont respectivement 1,274 et 1,252 Å [12].



**Figure II-18:** Evolution des paramètres de maille des composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en fer,  $x$ .

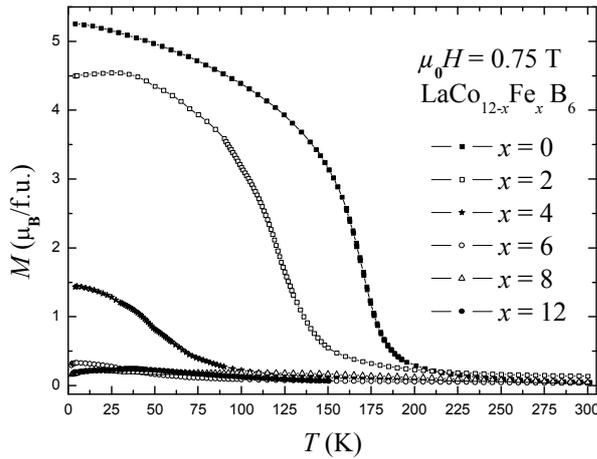
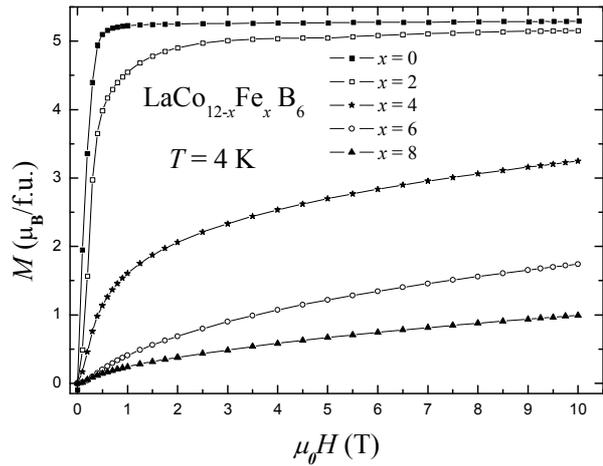


**Figure II-19:** Evolution du volume de la maille des composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en fer,  $x$ .

## II.6.b) Effets sur les propriétés magnétiques

La dépendance en température de l'aimantation à champ constant ( $\mu_0 H = 0,75$  T) pour les composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  est représentée sur la figure II-20. Tant la diminution de l'aimantation que la diminution de la température d'ordre en fonction de la teneur en fer  $y$  sont aisément observables. La température de Curie décroît de façon monotone de 163(3) K pour  $x = 0$  à 62(3) K pour  $x = 4$ . Le comportement de type ferromagnétique disparaît pour des concentrations  $x \geq 6$ . Les propriétés magnétiques des composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  changent radicalement de l'état ferromagnétique pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  à l'état antiferromagnétique pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  en augmentant  $x$ . Il est important de souligner que l'on peut contrôler les propriétés magnétiques sans changer la symétrie cristalline. La diminution de la température d'ordre lors de la substitution du fer au cobalt peut être expliquée par le fait que les interactions d'échanges  $3d$  Co-Co sont plus fortes que celles Fe-Fe [35, 50].

La figure II-21 présente les mesures d'aimantation à 4 K des échantillons de  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les aimantations spontanées qui en sont déduites sont indiquées dans le tableau II-14. Dans ce tableau, nous indiquons également les moments moyens des atomes de métaux de transition  $3d$  calculés à partir de  $M_S$ . L'aimantation spontanée subit une diminution importante de 5,26  $\mu_B/\text{f.u.}$  pour  $x = 0$  à 2,06  $\mu_B/\text{f.u.}$  pour  $x = 4$ .


 Figure II-20: Mesures thermomagnétiques des composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

 Figure II-21: Mesures d'aimantation isotherme à 4 K des composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

$x$	$T_C$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\langle \mu_T \rangle$ ( $\mu_B$ )
0	163(3)	5,26(5)	0,438(4)
2	125(3)	4,96(4)	0,413(3)
4	62(3)	2,06(6)	0,172(5)

 Tableau II-14: Température de Curie, aimantation spontanée à 4 K et moment moyen des atomes de métaux de transition  $3d$  des phases  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

Les propriétés magnétiques des composés riches en fer  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  seront étudiées au chapitre III de ce travail.

## II.7. Bilan

Souhaitant étudier le magnétisme  $3d$  de ces composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ , avant de se lancer à l'étude des phases contenant un élément R magnétique, nous avons étudié les composés pour  $R = \text{Y}$  et  $\text{La}$ .

Les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont ferromagnétiques avec des températures de Curie de  $152 \pm 3$  K et  $163 \pm 3$  K respectivement.  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  présente un pic causé par l'effet Hopkinson juste avant la transition magnétique de l'état ordonné à l'état paramagnétique. Ce qui atteste d'une faible anisotropie magnétocristalline dans ce domaine de température. Le moment moyen du cobalt dans l'état ordonné est remarquablement faible  $0,44 \mu_B/\text{Co}$ . Les interactions d'échange entre atomes de Co ont été déterminées en utilisant le modèle du champ moyen. Les valeurs de l'intégrale d'échange pour les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  sont en très bon accord entre elles et conduisent à une valeur moyenne :  $J_{\text{Co-Co}}/k_B = 110$  K. L'évolution thermique des coefficients de Landau a permis de prouver la nature du deuxième ordre de la transition de phase magnétique.

La diffraction des neutrons a démontré l'existence d'une structure magnétique incommensurable caractérisée par le vecteur de propagation  $(0 ; 0 ; 0,0643 \pm 0,0015)$  pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . Les moments magnétiques des deux sites de Co sont différents avec un moment sur le site 18h plus grand que celui du site 18g (ceci d'un facteur 1,5).

L'application de pression hydrostatique diminue la température de Curie et l'aimantation spontanée des deux composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . La diminution de  $M_S$  peut être attribuée à la réduction du moment magnétique du sous-réseau de Co sous l'effet de la pression et la diminution de  $T_C$  à la dépendance en volume des interactions d'échange Co-Co.

Par diffraction des rayons X sur poudre, nous avons caractérisé l'évolution des paramètres structuraux de la série  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Dans cette série, la substitution du fer au cobalt est possible jusqu'à  $x = 12$ . Il a notamment été observé une augmentation du volume de la maille au cours de la substitution Fe/Co. Les propriétés magnétiques des composés  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  changent radicalement de l'état ferromagnétique pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  à l'état antiferromagnétique pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  lorsque la teneur en fer augmente. Le caractère de type ferromagnétique disparaît pour des concentrations  $x \geq 6$ . La substitution Fe/Co a montré un effet important sur le magnétisme  $3d$  de ces composés intermétalliques.

### III. Etudes des composés $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (R=Pr, Nd et Sm)

Dans la continuité de l'étude des phases ternaires  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ , nous consacrons cette partie aux composés comportant un élément de terre rare magnétique léger (notamment Pr, Nd et Sm).

#### III.1. Structure cristallographique

Des alliages  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  où R = Pr, Nd et Sm ont été fondus et recuits à  $900^\circ\text{C}$  pendant 21 jours. A l'issue de ce traitement thermique, les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré la présence largement majoritaire d'une phase de structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Chaque échantillon présente une faible proportion d'une phase d'impureté correspondant au  $\text{Co}_2\text{B}$ . Le tableau II-15 présente les paramètres de maille ainsi que le volume de la maille.

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{PrCo}_{12}\text{B}_6$	9,513(8)	7,501(4)	587,9(9)
$\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$	9,490(7)	7,491(2)	584,2(8)
$\text{SmCo}_{12}\text{B}_6$	9,462(9)	7,461(3)	578,4(6)

Tableau II-15: Paramètres de maille des composés  $\text{PrCo}_{12}\text{B}_6$ ,  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{SmCo}_{12}\text{B}_6$ .

Nos paramètres de maille issus de l'indexation des diffractogrammes de rayons X sont cohérents avec les résultats obtenus par Jurczyk *et al* [11] et Mittag *et al* [7].

### III.2. Mesures magnétiques

Signalons que, comme dans la plupart des composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition, nous avons observé dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  un couplage de type ferromagnétique dans le cas des éléments de terre rare légers.

#### III.2.a) Susceptibilité alternative

Des mesures de susceptibilité alternative ont été réalisées pour tous les échantillons. Elles ont permis de déterminer la température de Curie de chaque composé. La figure II-22 présente l'exemple du composé  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ . Les résultats de la figure II-22 montrent, en plus de la température de Curie  $T_C$ , un pic étroit à  $T_{\text{SR}} = 44$  K. Un tel pic en susceptibilité alternative correspond à une réorientation de spin. Une transition de réorientation de spin est caractérisée par un changement de la direction de facile aimantation avec la température. Une étude spectroscopique Mössbauer a montré que le sous-réseau de Co préfère un alignement des moments magnétiques selon l'axe  $c$  à 4,2 K [51]. La réorientation de spin pourrait donc être issue d'une compétition entre les anisotropies magnétocristallines des deux sous-réseaux Nd et Co. Nos résultats de susceptibilité alternative apportent une mise en évidence concrète à la réorientation de spin se produisant à  $T_{\text{SR}} = 44$  K dans  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ . Les températures d'ordre magnétique  $T_C$  sont listées dans le tableau II-16.

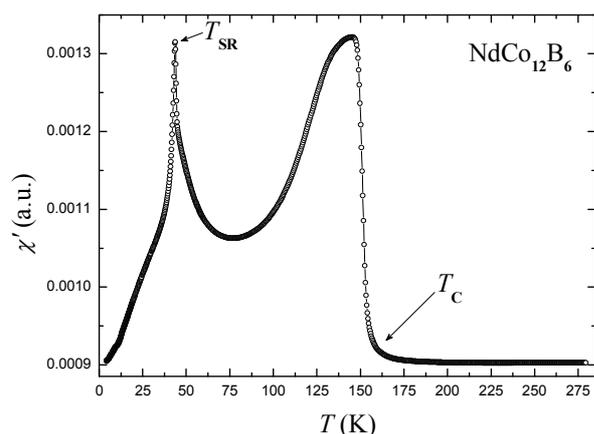


Figure II-22: Partie réelle de la susceptibilité alternative du composé  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  (10 kHz,  $\mu_0 H = 3 \text{ mT}$ )

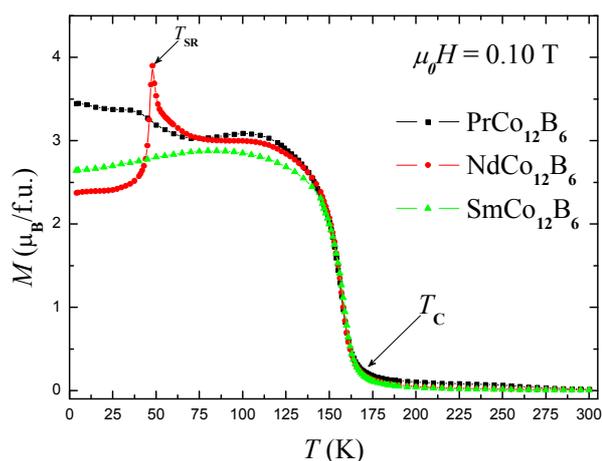


Figure II-23: Mesures thermomagnétiques isochoamp ( $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ ) des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$  et  $\text{Sm}$ )

#### III.2.b) Mesures thermomagnétiques

Des mesures thermomagnétiques isochoamp (à  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ ) des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  où

R = Pr, Nd et Sm sont présentées sur la figure II-23. Les composés présentent un comportement de type ferromagnétique. Une transition de réorientation de spin dans le cas de  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  est également confirmée.

La température de Curie est sensiblement la même pour les trois éléments de terre rare (R=Pr, Nd et Sm). Ceci indique que l'interaction d'échange entre les atomes de Co est bien plus importante que l'interaction R-Co et détermine la température d'ordre. Les températures de Curie des systèmes  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  étudiés sont relativement faibles par rapport à celles des composés  $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  [35] et  $\text{RCO}_4\text{B}$  [32].

### III.2.c) Mesures d'aimantation isotherme

Les mesures d'aimantation isotherme à 4 K sur poudre libre sont représentées sur la figure II-24-a. L'aimantation spontanée à cette température a été déterminée à partir de ces courbes et les valeurs numériques correspondantes sont données dans le tableau II-16. Le composé  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  présente une anomalie comme on peut le voir sur la figure II-24-a, elle se caractérise par une augmentation rapide de l'aimantation du type FOMP (First Order Magnetization Process) au sens de la théorie d'Asti et Bolzoni [52-53]. Ce type de comportement original est très dépendant de l'orientation cristalline du matériau ; il se présente sous la forme d'une rotation rapide de l'aimantation induite par le champ appliqué sur un matériau présentant un jeu particulier de paramètres d'anisotropie magnétocristalline. Il faut, à ce stade, signaler que le fait d'avoir mesuré ces courbes sur poudre conduit à amortir la discontinuité à cause de la désorientation des grains. Une mesure sur monocristal permettrait d'identifier la direction d'orientation dans laquelle se produit cette FOMP, cela permettrait aussi de déterminer sans ambiguïté la nature de celle-ci type I ou type II [52-53].

D'autres mesures d'aimantation ont été réalisées à différentes températures entre 2 et 300 K sur l'échantillon  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  (figure II-24-b). Le comportement anormal n'y est plus visible à partir de 40 K. Les courbes dérivées de ces mesures (figure II-24-c) montrent effectivement un pic. Le champ magnétique où ce pic apparaît est défini comme le champ critique. La figure II-24-d illustre l'évolution du champ critique en fonction de la température. Le champ critique observé sur les mesures diminue avec la température jusqu'à sa disparition entre 35 et 40 K. A 2 K, le champ critique est de 2,25 T. Ce comportement anormal de  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  a été aussi évoqué par Mittag *et al* [7].

Si nous supposons que Co porte le même moment magnétique moyen dans  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  (R= Pr, Nd et Sm), nous pouvons estimer le moment magnétique de l'élément de terre rare R dans ces phases en utilisant la relation  $M_S = 12\langle\mu_{\text{Co}}\rangle + \mu_R$ . Les valeurs obtenues

de  $\mu_R$  sont également listées dans le tableau II-16.

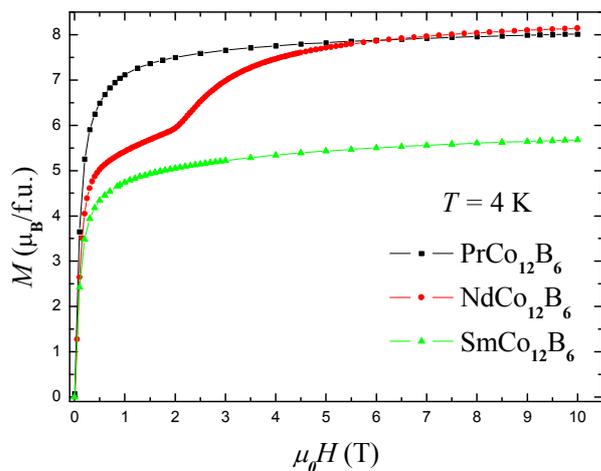


Figure II-24-a: Mesures d'aimantation isotherme à 4 K des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$  et  $\text{Sm}$ )

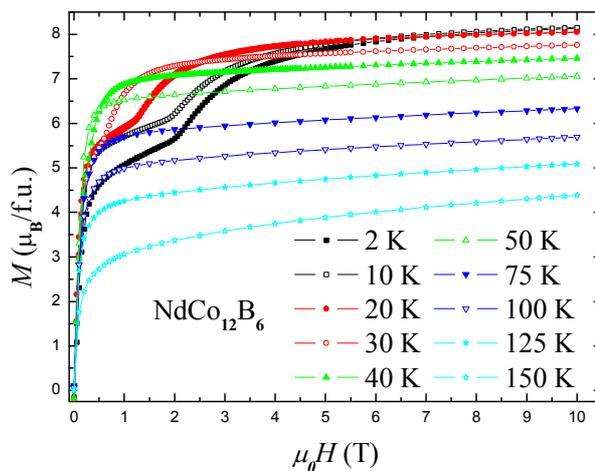


Figure II-24-b: Courbes isothermes d'aimantation du composé  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ .

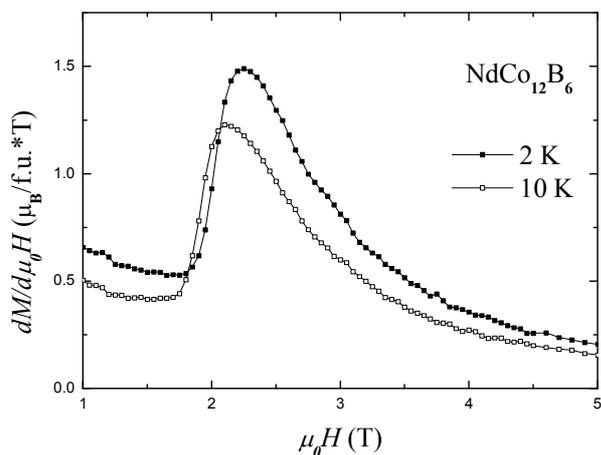


Figure II-24-c: Evolution de la dérivée en fonction du champ des courbes d'aimantation de  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ .

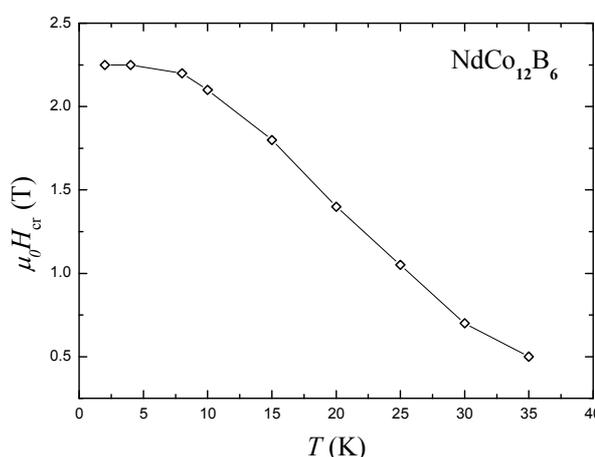


Figure II-24-d: Evolution du champ critique en fonction de la température dans  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ .

$\text{RCo}_{12}\text{B}_6$	$T_C$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\mu_R$ ( $\mu_B$ )
Pr	156(3)	7,84(3)	2,54(3)
Nd	155(3)	7,68(2)	2,38(2)
Sm	154(3)	5,57(4)	0,27(4)

Tableau II-16: Température de Curie, aimantation spontanée et moment magnétique de R dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$  et  $\text{Sm}$ ).

### III.3. Chaleur spécifique de $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$

La courbe de chaleur spécifique  $C_p/T$  ( $T$ ) en fonction de la température de  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  est représentée sur la figure II-25. Cette mesure a été réalisée entre 2 et 300 K en l'absence de

champ magnétique appliqué.

La courbe  $C_p/T(T)$  met clairement en évidence deux pics : un pic large à 157 K et un pic fin et prononcé à 47 K. Ces deux températures sont chacune associées aux transitions magnétiques déterminées par les mesures magnétiques. Le pic large à 157 K reflète la mise en ordre magnétique et le pic à 47 K indique la réorientation de spin. Etant donné que  $C_p(T)$  est mesurée sans l'application d'un champ magnétique, les températures de transition déterminées à partir de la mesure de chaleur spécifique peuvent être considérées comme étant les températures de transition intrinsèques de la phase  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ . Elles sont en très bonne concordance avec nos résultats de mesures magnétiques.

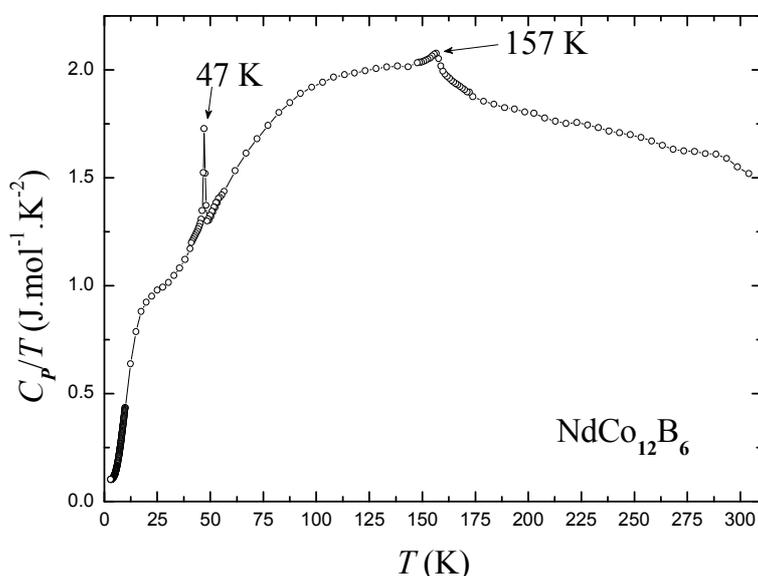


Figure II-25: Courbe  $C_p/T(T)$  du composé  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ .

### III.4. Bilan

Les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  où  $R = \text{Pr}, \text{Nd}$  et  $\text{Sm}$  sont ferromagnétiques avec une température d'ordre qui est sensiblement la même pour les trois éléments de terre rare. Ceci indique tout simplement que l'interaction d'échange entre les atomes de Co est bien plus importante que l'interaction R-Co et détermine la température d'ordre.

Outre sa réorientation de spin observée à 47 K, le composé  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  présente une autre particularité par rapport aux autres composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  : un processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) a été observé.

## IV. Etudes des composés $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ( $R=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ et $\text{Er}$ )

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus sur les borures  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  comportant un élément de terre rare magnétique lourd (notamment Gd, Tb, Dy, Ho et Er).

### IV.1. Structure cristallographique

Des alliages  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  où  $\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$  ont été fondus. Les lingotins de chaque composé ont ensuite subi un recuit thermique à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 semaines. Les diffractogrammes de poudre obtenus s'indexent dans la structure  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Tous les échantillons présentent une seconde phase minoritaire correspondant au  $\text{Co}_2\text{B}$ . Les paramètres de maille issus de l'analyse des diffractogrammes de rayons X enregistrés sont indiqués dans le tableau II-17. Les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [7, 11].

$\text{RCo}_{12}\text{B}_6$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Gd	9,455(4)	7,449(1)	576,7(4)
Tb	9,463(7)	7,455(1)	578,2(6)
Dy	9,457(5)	7,453(2)	577,2(8)
Ho	9,451(2)	7,454(3)	576,6(4)
Er	9,446(8)	7,452(3)	575,9(9)

Tableau II-17: Paramètres de maille des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$

### IV.2. Mesures magnétiques

#### IV.2.a) Susceptibilité alternative

Les mesures de susceptibilité alternative du composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  dans la gamme de température 4-280 K sont représentées sur la figure II-26. Les résultats montrent deux pics à 76 K et à 140 K. Le second pic est identique à celui qui est observé dans le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  juste en dessous de la température d'ordre. Ce pic est causé par l'effet Hopkinson [13-20]. Le premier pic (à 76 K) est beaucoup plus prononcé et n'a pas été observé pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ ; il indique un réarrangement de la structure magnétique. Le composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  présente donc une réorientation de spin à  $T_{\text{SR}} = 76\text{ K}$ . Cadogan *et al* [54] ont démontré par une étude spectroscopique Mössbauer que la direction de facile aimantation à 4,2 K est parallèle à l'axe  $c$ . Des mesures de susceptibilité alternative ont été également réalisées pour les autres échantillons ( $\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  et  $\text{Er}$ ). Elles ont permis de déterminer les températures d'ordre qui sont indiquées dans le tableau II-18. La différence relativement faible des températures d'ordre des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  ( $T_{\text{C}} = 152\text{ K}$  Y non magnétique) et  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$  magnétique) montre que l'interaction d'échange entre les atomes de Co est bien plus importante que l'interaction R-Co et détermine la température d'ordre.

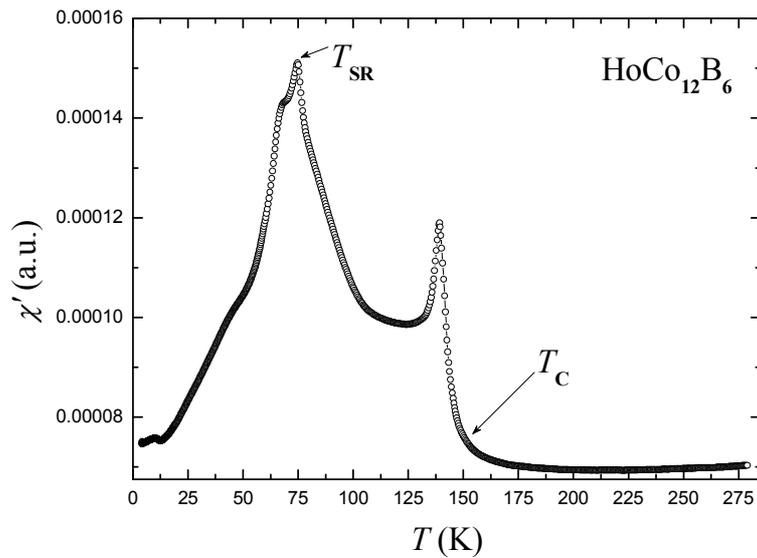


Figure II-26: Partie réelle de la susceptibilité alternative du composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  (10 kHz,  $\mu_0 H = 3 \text{ mT}$ )

#### IV.2.b) Mesures thermomagnétiques

La figure II-27 présente la dépendance en température de l'aimantation des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  où  $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$ . Ces mesures thermomagnétiques ont été réalisées en appliquant un champ magnétique  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ . Elles ont permis de mettre en évidence l'existence de minima locaux dans l'évolution thermique de l'aimantation en dessous de la température d'ordre. L'existence de ces minima est cohérente avec le caractère ferrimagnétique de ces composés. Les sous-réseaux de terre rare  $R$  et de  $\text{Co}$  sont en effet (pour ces éléments  $R$ ) couplés antiferromagnétiquement. La variation thermique de l'aimantation du sous-réseau de  $R$  qui l'emporte à basse température est plus rapide que celle du sous-réseau de  $\text{Co}$ . Les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$ ) présentent donc une température dite de compensation  $T_{\text{Comp}}$  où les aimantations des deux sous-réseaux s'annulent. La figure II-28 illustre l'évolution de l'aimantation de chaque sous-réseau en fonction de la température. Les interactions  $R$ - $R$  et  $R$ - $\text{Co}$  étant moins fortes que les interactions d'échange  $\text{Co}$ - $\text{Co}$ , l'augmentation de la température a un effet plus important sur la diminution de l'aimantation du sous-réseau de  $R$  que sur celui du  $\text{Co}$ . Pour les températures supérieures à  $T_{\text{Comp}}$ , l'aimantation du sous-réseau de  $\text{Co}$  est plus grande que celle de la terre rare.

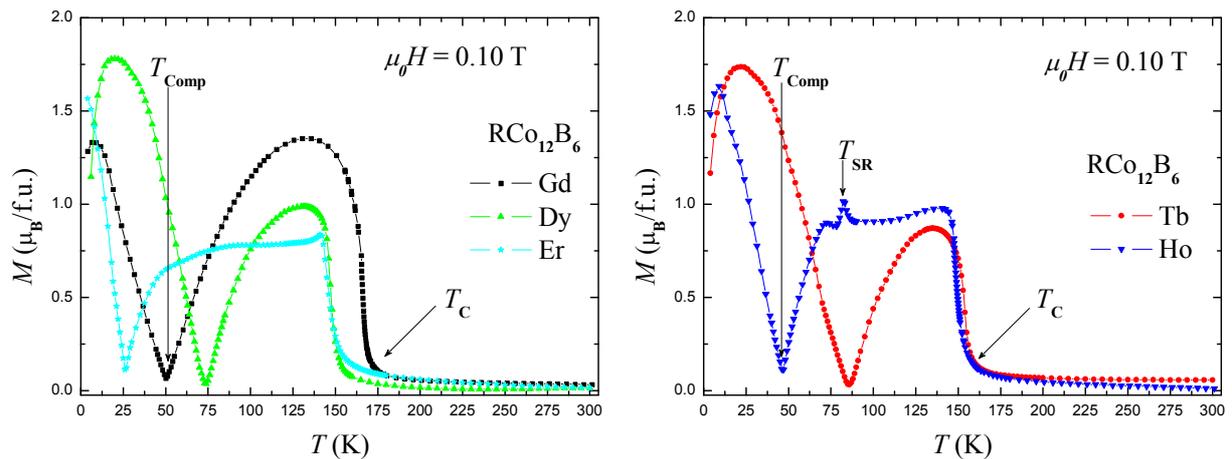


Figure II-27: Mesures thermomagnétiques isochoamp ( $\mu_0 H = 0,1$  T) des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$ )

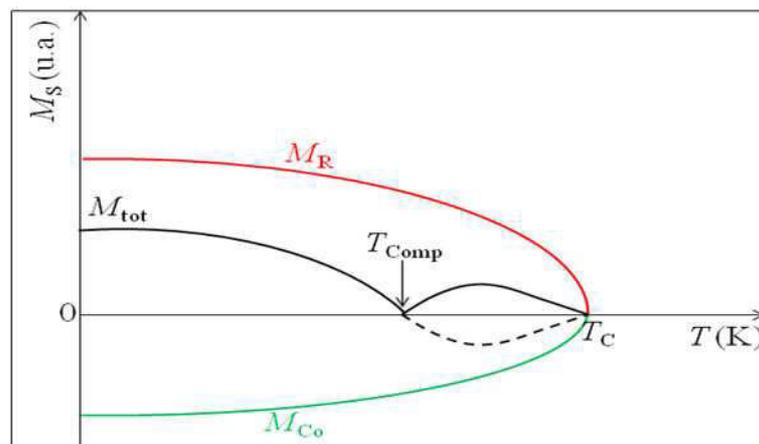


Figure II-28: Représentation schématique de la contribution de chaque sous-réseau sur l'aimantation spontanée.

$\text{RCo}_{12}\text{B}_6$	$M_S$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$T_C$ (K)	$T_{\text{Comp}}$ (K)	$T_{\text{Comp}}/T_C$
Gd	1,68(4)	158(3)	49(3)	0,31(2)
Tb	2,32(5)	149(3)	86(3)	0,58(3)
Dy	2,89(7)	143(3)	74(3)	0,52(3)
Ho	3,69(7)	147(3)	46(3)	0,31(3)
Er	3,40(6)	148(3)	26(3)	0,18(2)

Tableau II-18: Propriétés magnétiques des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ .

#### IV.2.c) Mesures d'aimantation isotherme

La figure II-29-a présente les mesures d'aimantation à 4 K des échantillons  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$ ). Les aimantations spontanées qui en sont déduites sont indiquées

dans le tableau II-18. Une caractéristique remarquable de ces courbes d'aimantation est la grande susceptibilité à champ fort ; cette grande pente est caractéristique du couplage antiparallèle des sous-réseaux de R et de Co qui conduit à une inclinaison progressive des moments magnétiques des deux sous-réseaux dans le champ magnétique externe appliqué.

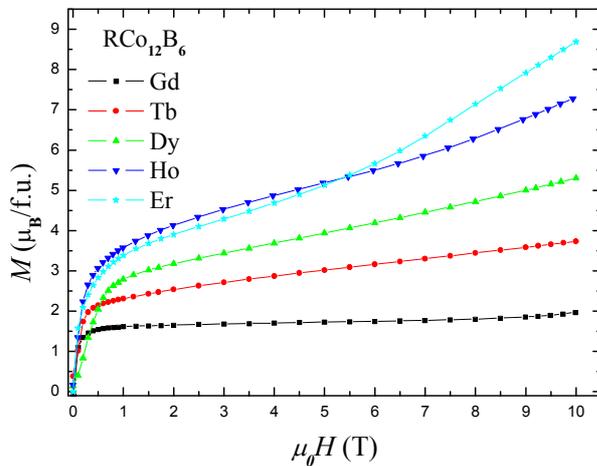


Figure II-29-a: Mesures d'aimantation isotherme à 4 K des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ .

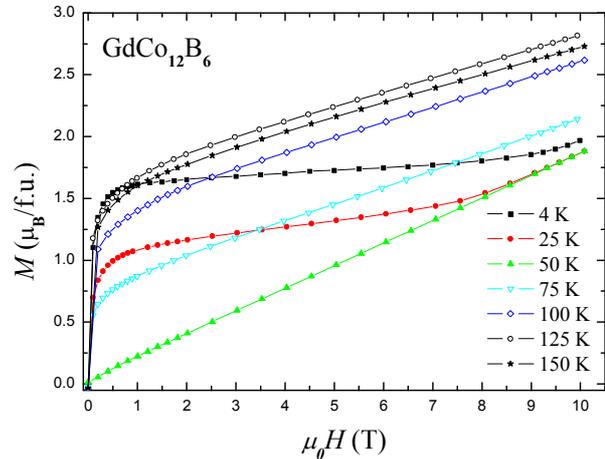


Figure II-29-b: Courbes isothermes d'aimantation du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

La figure II-29-b montre des mesures d'aimantation isotherme à diverses températures de 4 à 150 K sur l'échantillon  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  dans l'état ordonné. Il est clair que l'aimantation spontanée diminue de 4 à 50 K puis augmente lorsque la température augmente, atteignant un maximum autour de 125 K avant de diminuer à nouveau à l'approche de la température de Curie. Ce comportement est typique d'un composé ferromagnétique présentant un point de compensation autour de 50 K. Cette interprétation est confirmée par la variation thermique de l'aimantation comme le montre la figure II-27.

#### IV.2.d) Interactions d'échange R-Co

Un paramètre important dans la description des propriétés magnétiques des composés à base d'élément de terre rare et de métaux de transition est la constante de couplage entre les moments magnétiques des deux sous-réseaux. Pour accéder aux interactions d'échange inter sous-réseaux, plusieurs méthodes différentes peuvent en principe être utilisées [55-63]. Cette interaction d'échange peut être évaluée en analysant l'aimantation à la température de compensation par le modèle du champ moléculaire en deux sous-réseaux [59], à partir de la différence de température de Curie de composés analogues dans lesquels R est non magnétique [55]. Dans le cas de la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ , l'utilisation de cette méthode phénoménologique serait imprécise puisque la température de Curie de ces phases change très peu avec l'élément R. La diffusion inélastique des neutrons a été prouvée être une

méthode directe et précise [60-62]. Pour les composés ferrimagnétiques, la constante de couplage magnétique inter sous-réseaux peut être déterminée par des mesures en champ magnétique intense sur des échantillons de poudre [56-58, 63].

Nous nous proposons, dans ce qui suit, de mettre en œuvre deux méthodes différentes pour accéder à l'interaction R-Co et de tester leur validité sur l'exemple des phases  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ .

***i) Analyse des interactions d'échange par mesures en champ magnétique intense pulsé***

La technique HFFP (High-Field Free-Powder) est utilisée pour déterminer la constante de couplage inter sous-réseau dans un grand nombre de composés différents [56-58]. La poudre utilisée pour les mesures d'aimantation est très fine, de manière à ce que les grains de poudre puissent être considérés comme des particules monocristallines et qu'elles puissent tourner librement dans le champ magnétique externe appliqué. Dans ce cas, une simple description de champ moléculaire en termes de deux sous-réseaux montre que trois étapes peuvent être distinguées dans le processus d'aimantation [56] : (a) à faibles champs, les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont parfaitement antiparallèles et l'aimantation est  $M = |M_R - M_T|$  ; (b) au dessus du premier champ critique  $\mu_0 H_1 = n_{RT} |M_R - M_T|$ , où  $n_{RT}$  est le coefficient de champ moléculaire, les moments magnétiques des deux sous-réseaux commencent à tourner l'un par rapport à l'autre et l'aimantation est donnée par  $M = \mu_0 H / n_{RT}$  ; (c) au dessus du deuxième champ critique  $\mu_0 H_2 = n_{RT} |M_R + M_T|$ , un alignement parallèle forcé des moments magnétiques des deux sous-réseaux est atteint. Par conséquent, la constante de couplage inter sous-réseau peut être déterminée expérimentalement à partir des pentes ou bien des champs critiques des courbes d'aimantation.

Les figures II-30-a et II-30-b présentent les mesures d'aimantation à 4 K réalisées en champs magnétiques intenses sur les échantillons  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{ErCo}_{12}\text{B}_6$  respectivement. L'application d'un champ magnétique à un composé ferrimagnétique induit des transitions magnétiques aux champs critiques  $\mu_0 H_1$  et  $\mu_0 H_2$  définis précédemment. Une partie intéressante de ces isothermes est celle qui est linéaire puisque sa pente est directement liée à la constante de couplage magnétique  $n_{R-Co}$  entre le sous-réseau de Co et celui de R. La constante de couplage  $n_{R-Co}$  et les champs critiques  $\mu_0 H_1$  et  $\mu_0 H_2$  ont été déterminés à partir de l'analyse des courbes d'aimantation en champ magnétique pulsé et les valeurs numériques correspondantes sont indiquées dans le tableau II-19.

D'autres mesures d'aimantation en champ pulsé ont été également réalisées à différentes températures entre 1,5 et 121 K sur l'échantillon  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ . Les évolutions thermiques des champs critiques  $\mu_0 H_1$  et  $\mu_0 H_2$  qui en sont déduits sont présentées sur les figures II-31 et II-32 respectivement. Sur la figure II-31, on peut d'abord constater une

diminution du champ critique  $\mu_0 H_1$  lorsque la température augmente jusqu'à la température de compensation  $T_{\text{Comp}}$ . Puis, après l'annulation de  $\mu_0 H_1$  à  $T_{\text{Comp}}$  correspondant à l'annulation de l'aimantation, le champ critique  $\mu_0 H_1$  augmente avec la température. La variation thermique du champ critique  $\mu_0 H_2$  (figure II-32) indique une saturation à environ 65 T à 4 K et une rapide diminution entre 47 et 63 K.

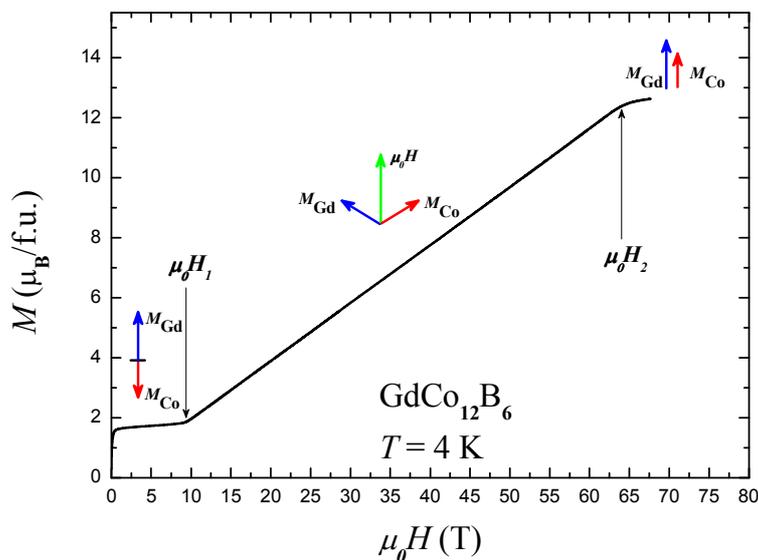


Figure II-30-a: Courbe d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à 4 K du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

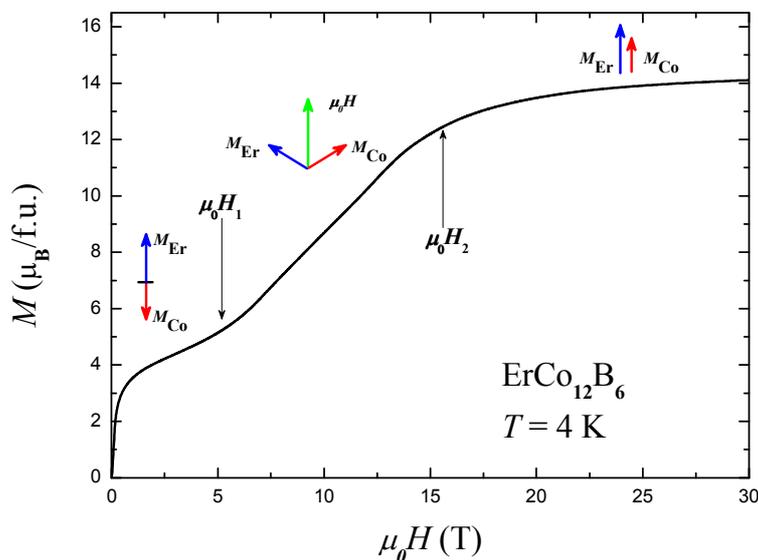


Figure II-30-b: Courbe d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à 4 K du composé  $\text{ErCo}_{12}\text{B}_6$ .

$\text{RCo}_{12}\text{B}_6$	$\mu_0 H_1$ (T)	$\mu_0 H_2$ (T)	$n_{\text{R-Co}}$ (T*f.u.* $\mu_B^{-1}$ )	$-J_{\text{R-Co}}/k_B$ (K)
Gd	9	65	5,19	4,65
Tb	15	50	3,27	4,39
Dy	11	33	1,89	3,38
Ho	7	29	1,62	3,63
Er	6	17	1,30	3,49

Tableau II-19: Champs critiques  $\mu_0 H_1$  et  $\mu_0 H_2$ , constante de couplage magnétique  $n_{\text{R-Co}}$  et intégrale d'échange  $J_{\text{R-Co}}$  dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$

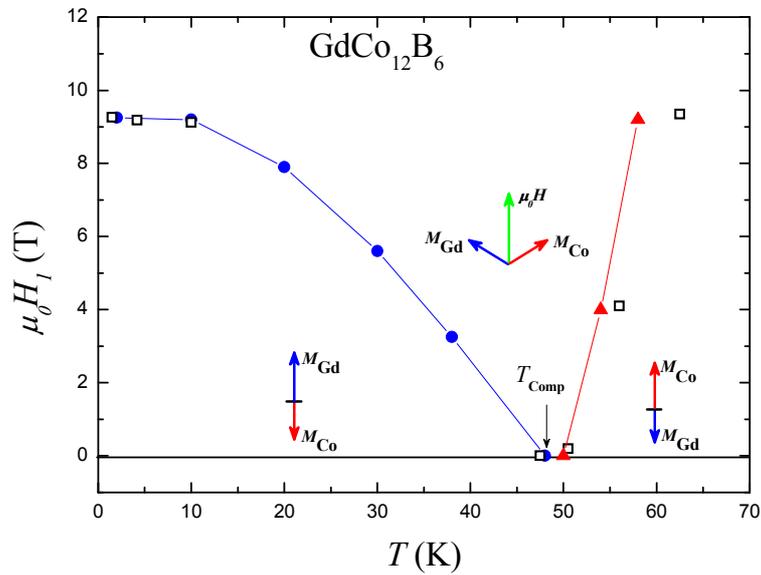


Figure II-31: Dépendance en température du champ critique  $\mu_0 H_1$  déterminé à partir des mesures en champ statique (symboles pleins) et en champ intense pulsé (symboles ouverts) du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

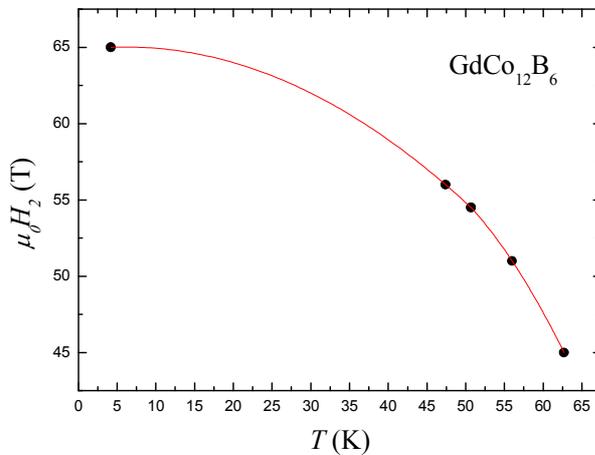


Figure II-32: Dépendance en température du champ critique  $\mu_0 H_2$  du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

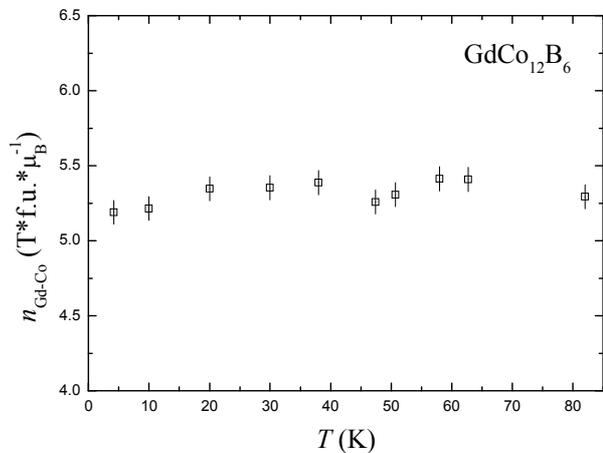


Figure II-33: Evolution thermique du couplage magnétique  $n_{\text{Gd-Co}}$  dans  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

La figure II-33 montre la dépendance en température de la constante de couplage magnétique  $n_{\text{Gd-Co}}$  dans la gamme de température 4–82 K du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ . Puisque dans cette gamme de température toutes les courbes d'aimantation enregistrées ont quasiment les mêmes pentes,  $n_{\text{Gd-Co}}$  garde une valeur de  $5,31 \pm 0,12 \text{ T} \cdot \text{f.u.} \cdot \mu_{\text{B}}^{-1}$  justifiant le terme de constante de couplage.

Afin de pouvoir comparer les amplitudes des interactions entre sous-réseaux dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ , ainsi qu'avec ceux d'autres composés, nous devons transformer la valeur de la constante de couplage magnétique  $n_{\text{R-Co}}$  en une constante qui est indépendante du nombre de proches voisins Co,  $Z_{\text{RCo}}$ , entourant l'atome R. Cette constante est exprimée par unité de moment magnétique au carré pour une paire d'atomes R et Co. En fait, le coefficient de champ moléculaire  $n_{\text{R-Co}}$  est relié à l'intégrale d'échange  $J_{\text{R-Co}}$  figurant dans l'hamiltonien d'interaction  $H_{\text{exch}} = \sum_{\text{RCo}} 2J_{\text{R-Co}} \mathbf{S}_{\text{R}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Co}}$  via l'expression :

$$n_{\text{R-Co}} = -\frac{J_{\text{R-Co}} Z_{\text{RCo}} (g_{\text{R}} - 1)}{N_{\text{Co}} g_{\text{R}} \mu_{\text{B}}^2} \quad (2.10)$$

Dans la structure cristalline des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  le nombre de proches voisins Co,  $Z_{\text{RCo}}$ , autour de l'atome de terre rare R est de 18 et le nombre d'atomes de Co par formule unité,  $N_{\text{Co}}$ , est égal à 12. Seules les interactions entre plus proches voisins sont prises en compte dans l'équation (2.10). Les valeurs de l'intégrale d'échange obtenues sont listées dans le tableau II-19. Nos valeurs expérimentales de l'intégrale d'échange  $J_{\text{R-Co}}$  sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [7,64-67]. Il est important de souligner que les valeurs de l'intégrale d'échange  $J_{\text{R-Co}}$  obtenues dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  (R = Gd, Tb, Dy, Ho et Er) sont beaucoup plus faibles que celle de  $J_{\text{Co-Co}}$  existant dans ces composés. D'ailleurs, en prenant les composés analogues  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  comme référence et en utilisant leur température de Curie nous avons obtenu une valeur de  $J_{\text{Co-Co}}/k_{\text{B}} = 105,6$  et  $114,5$  K pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  respectivement.

Les résultats du tableau II-19 révèlent que la valeur de  $|J_{\text{R-Co}}|$  dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  diminue d'environ 25% lorsque l'élément de terre rare R passe de Gd à Er. Cette réduction de  $|J_{\text{R-Co}}|$  avec le nombre atomique est observée dans d'autres séries de composés à base d'élément de terre rare et de métaux de transition, par exemple dans les phases  $\text{RCo}_4\text{B}$  [68] et  $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  [69]. Une explication sur la diminution de l'amplitude des interactions avec le numéro atomique de R a été donnée par Belorizky *et al.* [70] : outre la contraction des lanthanides, une réduction encore plus forte du rayon de la couche 4f se produit avec l'augmentation du numéro atomique. Cela conduit à un plus petit recouvrement des orbitales 4f et 5d. L'interaction d'échange 4f-5d est déterminée par le recouvrement 4f-5d et puisque les

interactions d'échange inter-atomiques  $4f-3d$  passent par l'intermédiaire de l'interaction intra-atomique  $4f-5d$ , cette séparation spatiale plus grande entraîne une diminution de l'interaction R-Co. Dans la figure II-34, les intégrales d'échanges obtenues dans les phases  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  sont comparées avec les résultats d'autres composés  $\text{RCO}_4\text{B}$  [68] et  $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  [69]. On voit que les valeurs de  $|J_{\text{R-Co}}|$  sont considérablement plus petites dans  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  que dans les deux autres séries.

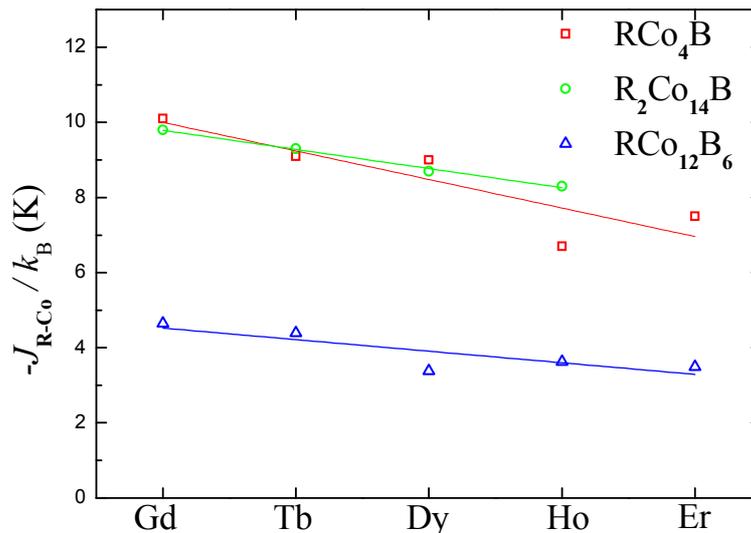


Figure II-34: Evolution de l'intégrale d'échange  $J_{\text{R-Co}}$  en fonction de la nature de l'élément R. Les données des composés  $\text{RCO}_4\text{B}$  [68] et  $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  [69] ont été incluses pour comparaison.

### ii) Analyse de l'aimantation au point de compensation

Comme l'a montré l'étude en champ magnétique pulsé, le champ critique  $\mu_0 H_1$ , au dessus duquel une configuration non-colinéaire des moments magnétiques des deux sous-réseaux apparaît, peut être atteint avec des champs magnétiques facilement accessibles pour les faibles aimantations. Selon Clark et Callen [59], le régime de non-colinéarité peut être observé expérimentalement autour du point de compensation sur les courbes thermomagnétiques à condition que l'anisotropie soit faible ou négligeable. L'aimantation dans cette région devient indépendante de la température pour un champ magnétique donné et garde une valeur constante quand l'angle entre les directions des moments magnétiques des deux sous-réseaux varie [59, 71]. Dans cette région, le coefficient de champ moléculaire est donné par  $n_{\text{RT}} = \mu_0 H / M$  et peut être déterminé facilement. Nous avons appliqué ce principe sur l'échantillon  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  et les résultats sont présentés figure II-35.

La figure II-35 illustre les mesures thermomagnétiques de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  pour différents champs magnétiques appliqués ( $\mu_0 H = 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4$  et  $5$  T). La courbe mesurée sous

champ fixe de 0,5 T confirme l'existence du point de compensation à 49 K. Les courbes thermomagnétiques pour les valeurs de  $\mu_0 H \geq 2$  T présentent quant à elles un plateau autour de la température de compensation. La largeur et la hauteur du plateau augmente avec l'amplitude du champ magnétique externe appliqué. Ce plateau est causé par la configuration non-colinéaire des moments magnétiques des sous-réseaux de Gd et de Co. La constante de couplage magnétique  $n_{\text{Gd-Co}} = \mu_0 H / M$  déduite du plateau de la courbe d'aimantation mesurée à  $\mu_0 H = 5$  T est égale à  $5,22 \text{ T} \cdot \text{f.u.} \cdot \mu_{\text{B}}^{-1}$ . Cette valeur est en parfait accord avec celle déterminée à partir de la pente de la partie linéaire de l'isotherme mesurée à 4 K en champ magnétique pulsé et rapportée dans le tableau II-19. A l'aide de l'équation (2.10) qui relie la constante de couplage  $n_{\text{Gd-Co}}$  et l'intégrale d'échange  $J_{\text{Gd-Co}}$ , cette dernière a pu être déterminée. Nous avons obtenu une intégrale d'échange  $J_{\text{Gd-Co}}/k_{\text{B}} = -4,68 \text{ K}$ . Cette valeur est la même que celle déterminée à partir des isothermes magnétiques et conforte notre analyse.

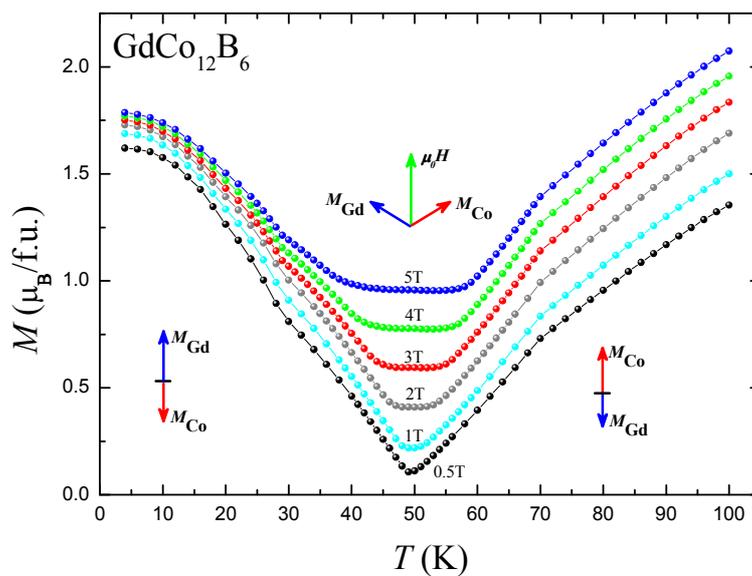


Figure II-35: Mesures thermomagnétiques pour différents champs magnétiques appliqués du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ . Différentes configurations des moments magnétiques sont indiquées

Un excellent accord est trouvé entre le modèle de Clark et Callen et la méthode HFFP (High-Field Free-Powder) sur la détermination des interactions d'échange Gd-Co dans le composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ . Le plateau observé autour du point de compensation sur l'évolution thermique de l'aimantation et la partie linéaire des isothermes en champs magnétiques intenses pulsés résultent de la non-colinéarité des moments magnétiques des sous-réseaux de Gd et de Co.

Les deux méthodes sont très utiles lorsque les écarts de  $T_{\text{C}}$  selon les éléments R sont

faibles. Elles sont plus faciles à mettre en œuvre que la diffusion inélastique des neutrons en particulier sur les composés fortement absorbants. Il faut cependant noter que ces deux méthodes ne sont applicables dans le cas où les systèmes présentent une forte anisotropie magnétocristalline.

### IV.3. Diffraction des neutrons

Les mesures magnétiques ayant révélé une transition de réorientation de spin ( $T_{\text{SR}} = 76$  K) pour le composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ , il était intéressant de déterminer sa structure magnétique en fonction de la température. Ainsi, nous avons enregistré des diffractogrammes neutroniques sur le diffractomètre D1B ( $\lambda = 2,52$  Å) entre 1,5 K et 200 K. Cette gamme de température choisie permet d'avoir des diagrammes dans les domaines paramagnétique et ferrimagnétique.

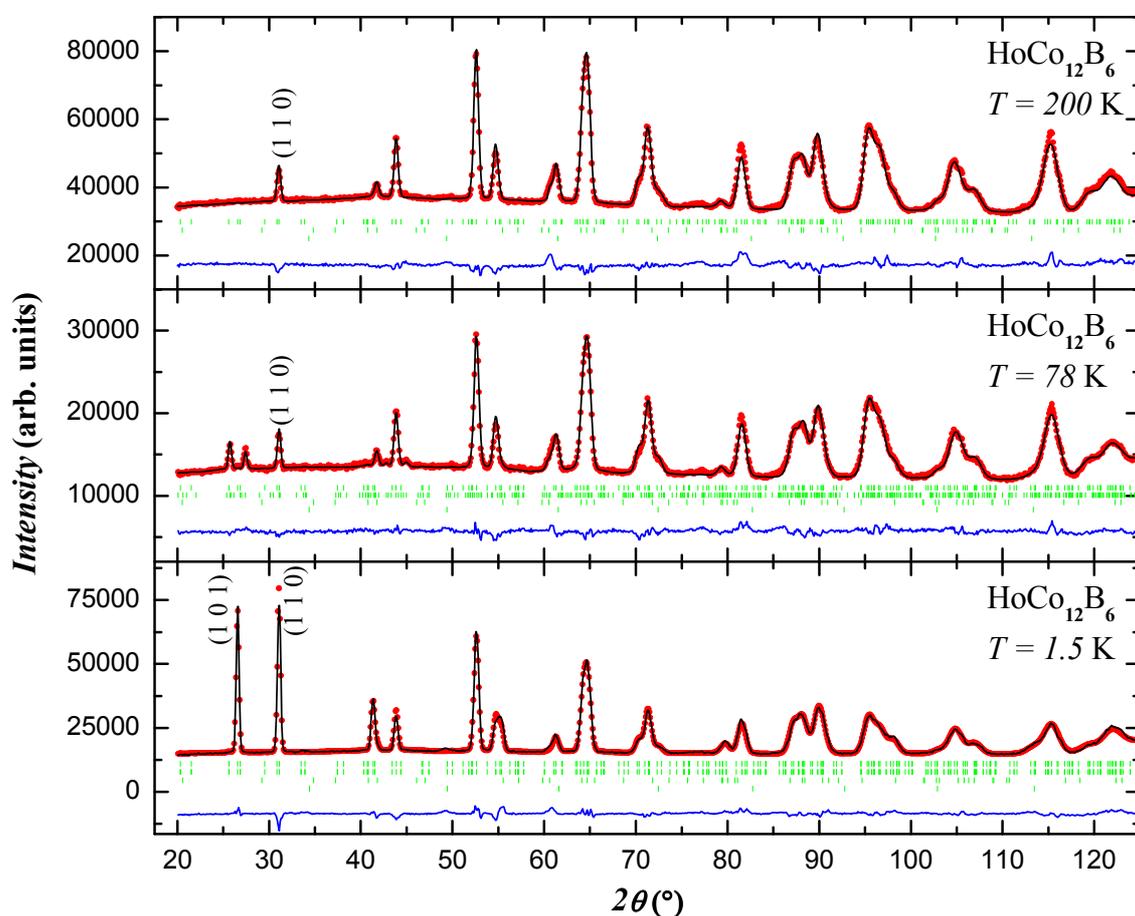


Figure II-36: Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 1,5 K, 78 K et 200 K pour  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\lambda = 2,52$  Å). Sur le diagramme du haut, la première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires de  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ , la deuxième série correspond aux pics de l'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$  et la troisième série aux positions des pics du vanadium. Sur les diagrammes du milieu et du bas, les deux premières séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaires et magnétiques de  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ , la troisième et la quatrième série correspondent aux positions des pics de  $\text{Co}_2\text{B}$  et du vanadium respectivement. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

Les diagrammes de diffraction neutronique de  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  mesurés à 200 K (panneau supérieur), à 78 K (panneau du milieu) et à 1,5 K (panneau inférieur) et leurs affinements par la méthode de Rietveld sont présentés figure II-36. L'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$  a été prise en compte dans les affinements. A 200 K, c'est-à-dire au dessus de la température d'ordre de  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ , seuls les pics de diffraction d'origine nucléaire sont présents : le diffractogramme s'indexe selon la maille hexagonale du groupe d'espace R-3m. Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau II-20.

Température (K)	200	78	1,5
$a$ (Å)	9,410(2)	9,404(2)	9,404(1)
$c$ (Å)	7,414(3)	7,414(2)	7,416(2)
Co (18g)			
$x$	0,366(2)	0,363(1)	0,364(2)
Co (18h)			
$x$	0,422(1)	0,422(1)	0,424(1)
$z$	0,029(2)	0,026(2)	0,025(3)
B (18h)			
$x$	0,483(1)	0,483(1)	0,483(1)
$z$	0,283(1)	0,284(1)	0,283(1)
$\mu_{\text{Ho}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	—	2,29(21)	8,89(6)
$\mu_{\text{Co}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (18g)	—	—	0,14(2)
$\mu_{\text{Co}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (18h)	—	0,63(8)	0,63(2)
Angle moment Ho-axe $c$ ( $^\circ$ )	—	90	171(8)
Angle moment Co-axe $c$ ( $^\circ$ )	—	90	-171(8)
Vecteur de propagation	—	(0; 0; 0,0573 $\pm$ 0,0006)	(0, 0, 0)
$\chi^2$	16,5	4,89	13,7
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	9,14	6,0	5,77
$R_{\text{mag}}$ (%)	—	19,6	4,46
$R_{\text{wp}}$ (%)	11,5	9,81	8,78
$R_{\text{p}}$ (%)	13,0	11,5	8,95
$R_{\text{exp}}$ (%)	2,83	4,44	2,38

**Tableau II-20: Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K 78 K et 200 K pour le composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ .**

A 78 K (juste au dessus de  $T_{\text{SR}}$ ), l'analyse du diffractogramme enregistré révèle que la structure cristalline de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  est préservée à basse température. Entre la température de Curie et la température de réorientation de spin, des pics de Bragg supplémentaires d'origine magnétique apparaissent en dehors des contributions nucléaires sur les diagrammes de diffraction. Ces contributions magnétiques peuvent s'indexer avec le vecteur de propagation  $(0 ; 0 ; 0,0573 \pm 0,0006)$ . A 78 K les sous-réseaux de Co et Ho sont couplés antiferromagnétiquement avec des moments magnétiques s'alignant dans le plan de base de la structure hexagonale. Les amplitudes des moments magnétiques des deux sites cristallographiques inéquivalents de Co ont été affinées de façon indépendante. Le Co 18h a un moment magnétique de  $0,63(8) \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  alors que le moment magnétique du Co 18g n'est pas significatif car il est inférieur aux incertitudes. Ho porte un moment magnétique de  $2,29(21) \mu_{\text{B}}/\text{Ho}$  à 78 K.

A 1,5 K, la contribution magnétique au diffractogramme est clairement visible sur les intensités des raies (101) et (110). Nos affinements des diagrammes conduisent aux résultats listés dans le tableau II-20. Les moments magnétiques de Ho et Co font chacun un angle d'une dizaine de degrés par rapport à l'axe  $c$ , indiquant une orientation des moments magnétiques plus axiale qu'à 78 K. Le cobalt à la position 18h porte un moment magnétique de  $0,63(2) \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  et celui à la position 18g un moment de  $0,14(2) \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ . Le moment de Co sur le site 18 h est nettement plus faible que celui du site 18g, ce qui est cohérent avec les études RMN rapportées dans la littérature [42-44]. Le moment affiné de Ho vaut  $8,89(6) \mu_{\text{B}}/\text{Ho}$ .

En conclusion, le composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  présente une réorientation de spin : en dessous de  $T_{\text{SR}}$ , les moments magnétiques s'alignent selon l'axe  $c$  mais sont inclinés par rapport à cet axe tandis que, au dessus de  $T_{\text{SR}}$ , les moments magnétiques se trouvent dans le plan  $ab$ .

#### ***IV.4. Effets de la pression sur les propriétés magnétiques***

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques intrinsèques, en particulier le rôle du volume (via l'application de pression) sur le magnétisme itinérant, la stabilité du moment magnétique du Co et les interactions d'échange, nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés magnétiques :  $T_{\text{Comp}}$ ,  $T_{\text{C}}$  et aimantation spontanée  $M_{\text{S}}$  du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

La figure II-37-a présente les mesures thermomagnétiques à champ constant ( $\mu_0 H = 0,01 \text{ T}$ ) pour le composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  à différentes pressions. L'application d'une pression hydrostatique diminue la température de Curie  $T_{\text{C}}$ . La température de Curie diminue

linéairement avec la pression. Cette diminution de  $T_C$  induite par la pression est illustrée dans la figure II-37-b. La valeur  $dT_C/dP = -0,55 \text{ K/kbar}$  obtenue pour  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  est comparable avec les valeurs observées dans les composés isostructuraux  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ( $dT_C/dP = -0,39$  et  $-0,47 \text{ K/kbar}$  respectivement). Quant à la température de compensation  $T_{\text{Comp}}$ , elle reste presque invariable avec la pression : une faible augmentation induite par la pression est observée ( $dT_{\text{Comp}}/dP = 0,06 \text{ K/kbar}$ ).

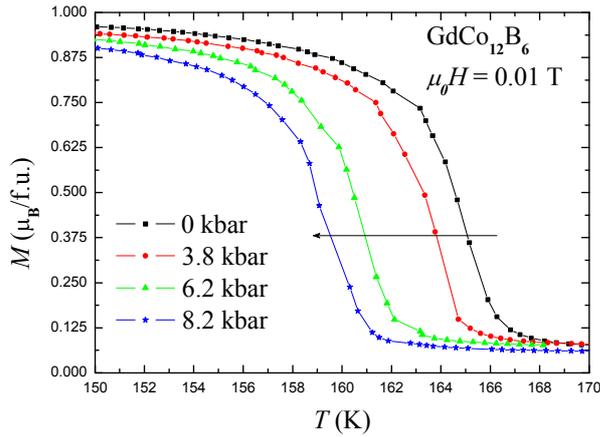


Figure II-37-a: Mesures thermomagnétiques isochope de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  à différentes pressions.

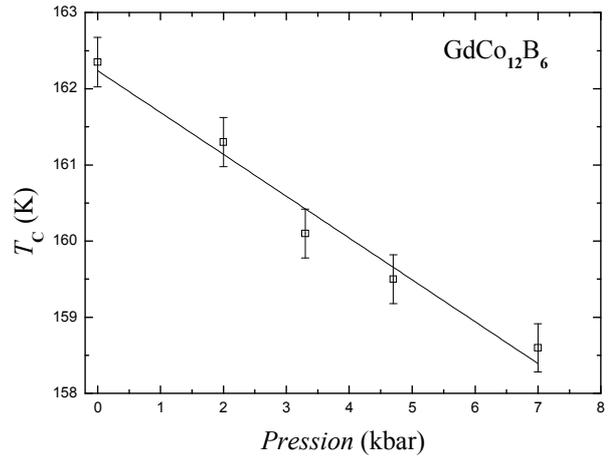


Figure II-37-b: Evolution de la température de Curie de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  en fonction de la pression.

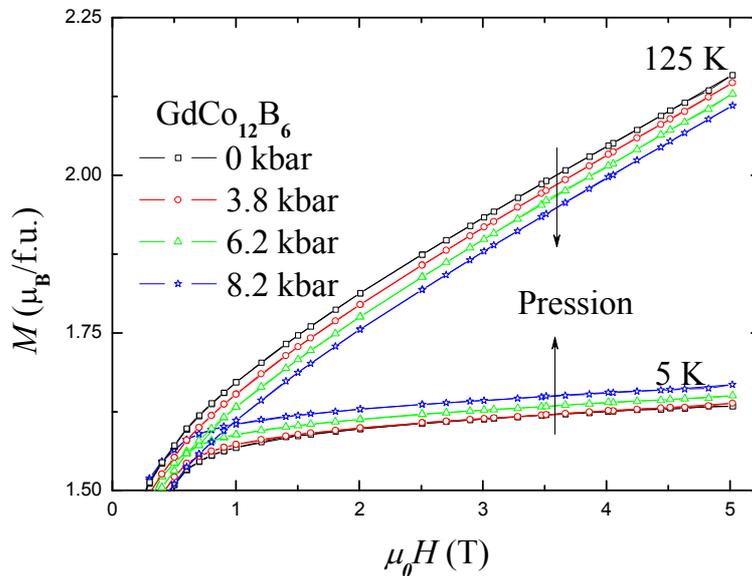


Figure II-38: Mesures d'aimantation isotherme du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  sous différentes pressions.

La figure II-38 montre les mesures d'aimantation isotherme à deux températures bien en dessous et au dessus de  $T_{\text{Comp}}$  — à 5 K et 125 K — du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  sous différentes pressions. L'effet de la pression sur l'aimantation spontanée est qualitativement différent en

dessous et au dessus du point de compensation. A basses températures, l'aimantation spontanée augmente avec la pression tandis qu'une diminution est observée pour les hautes températures. La pente de pression  $dM_S/dP$  change de signe en passant de positive à basses températures à négative à hautes températures. Ces résultats, *a priori* surprenants, illustrent clairement que l'évolution de l'aimantation totale en fonction du volume dépend de la gamme de température.

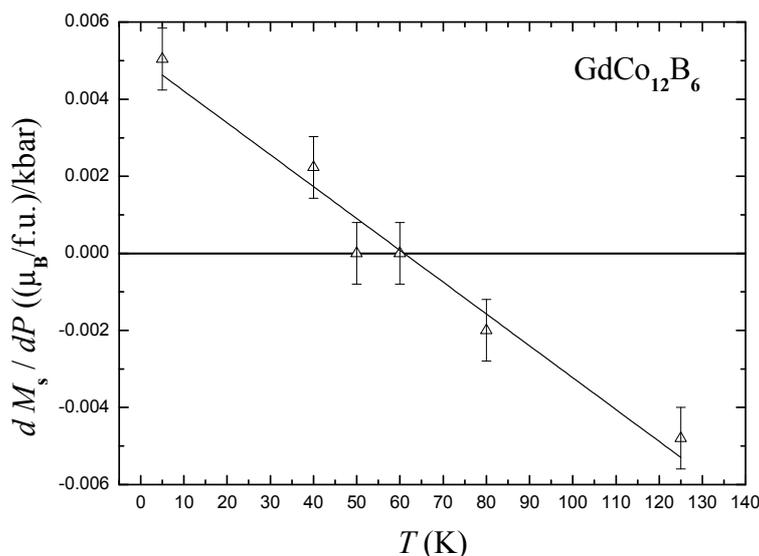


Figure II-39: Evolution du coefficient de pression  $dM_S/dP$  en fonction de la température du composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

L'évolution de la pente de pression  $dM_S/dP$  en fonction de la température est illustrée sur la figure II-39. Le comportement observé est lié au couplage ferrimagnétique du composé et au caractère itinérant du moment magnétique de Co et celui localisé du moment magnétique de Gd. Selon Arnold *et al* [47, 72-73], l'effet de la pression sur le moment magnétique de Gd est très faible à cause de son caractère localisé,  $d \ln M_{\text{Gd}}/dP < 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$ . Nous supposons en première approximation que l'effet de la pression sur le sous-réseau de Gd est donc négligeable. A basses températures où les deux sous-réseaux sont antiparallèles et où le moment magnétique du Gd l'emporte, la valeur positive observée  $dM_S/dP = 5 \times 10^{-3} (\mu_B/f.u.)/\text{kbar}$  à 5 K (voir figure II-39) peut être attribuée à la diminution du moment magnétique de Co induite par la pression. Ainsi, dans ce domaine des basses températures, diminuer l'aimantation du Co par l'application d'une pression revient à augmenter l'aimantation globale du composé qui est dominée par le Gd. Le rôle crucial du Co dans le comportement observé est confirmé par le fait que la diminution estimée du moment de Co est tout à fait comparable à la diminution de  $M_S$  induite par la pression dans  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et

$\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ . L'aimantation de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  augmente avec la pression pour les températures inférieures à  $T_{\text{Comp}}$ . La diminution du moment magnétique du sous-réseau de Co est aussi une raison pour laquelle la température de compensation augmente avec la pression.

Les courbes thermomagnétiques de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  présentent un maximum au-dessus du point de compensation (voir figure II-27). A des températures supérieures à la température de ce maximum, la contribution du sous-réseau de Gd à l'aimantation totale est nettement affaiblie et l'effet de la pression sur l'aimantation peut être attribué entièrement au sous-réseau de Co. On observe alors directement l'effet négatif de la pression sur l'aimantation du cobalt.

#### ***IV.5. Effets de la substitution du fer au cobalt***

Les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  où  $\text{R}=\text{Gd}$  et  $\text{Ho}$  cristallisent tous deux dans la structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Dans ces structures, la substitution du fer au cobalt est possible jusqu'à une teneur limite et induit des effets structuraux et magnétiques. Dans cette partie, nous étudions l'effet de la substitution du fer au cobalt dans les phases  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  avec  $\text{R}=\text{Gd}$  et  $\text{Ho}$ .

##### ***IV.5.1. Les composés $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$***

Tous les alliages présentés dans cette partie ont été formés par fusion des composants purs en proportion stœchiométrique dans un four à induction. Les lingotins de chaque composé ont ensuite subi un traitement thermique à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 21 jours.

##### **IV.5.1.a) Effets structuraux de la substitution du fer au cobalt**

A l'issue de la fusion et du traitement thermique des échantillons, les mesures de diffraction de rayons X sur poudre à température ambiante ont montré que la structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  est conservée dans les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  jusqu'à  $x = 3$ . Une impureté correspondant à une phase de type  $(\text{Co-Fe})_2\text{B}$  a été détectée.

Des échantillons avec une teneur en fer  $x > 3$  ( $\text{GdCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ ,  $\text{GdCo}_6\text{Fe}_6\text{B}_6$  et  $\text{GdCo}_4\text{Fe}_8\text{B}_6$ ) ont été synthétisés mais ils se sont avérés polyphasés. Cela reflète probablement la proximité de la limite de solubilité du fer dans la solution solide  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Par conséquent, ces échantillons avec une concentration de fer  $x > 3$  ne sont pas considérés dans l'étude qui suit.

Les paramètres de maille issus de l'indexation des diffractogrammes de rayons X des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  où  $x = 0-3$  sont indiqués dans le tableau II-21 et représentés dans la figure II-40-a. Le volume de la maille est illustré sur la figure II-40-b. Le volume de la maille augmente quasi linéairement au cours de la substitution du fer au cobalt. L'évolution du volume de la cellule unité vaut  $1,53\text{ \AA}^3/(\text{Fe}/\text{f.u.})$ . Cette augmentation du volume est cohérente

avec la différence de taille typique des atomes de fer et de cobalt :  $r_{\text{Fe}} > r_{\text{Co}}$ .

Les paramètres de maille ont, par contre, une évolution particulière. L'expansion de la cellule unitaire n'est pas isotrope, l'expansion initiale dans le plan  $ab$  est nettement plus rapide que celle observée selon l'axe  $c$ . Quand nous approchons de la limite de formation du système, le paramètre  $c$  augmente fortement. Ce comportement particulier des paramètres de maille peut s'expliquer par un processus de substitution préférentielle. Cette occupation préférentielle a été mise en évidence par spectroscopie Mössbauer [5]. Parmi les deux sites cristallographiques de Co, les atomes de Fe occupent d'abord préférentiellement les sites 18h au détriment des sites 18g.

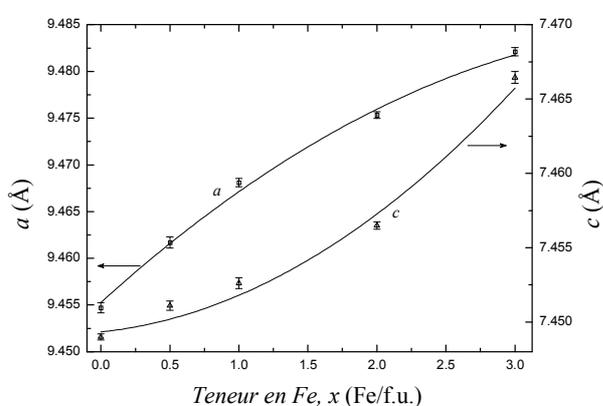


Figure II-40-a: Evolution des paramètres de maille des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  à température ambiante en fonction de la teneur en fer,  $x$ .

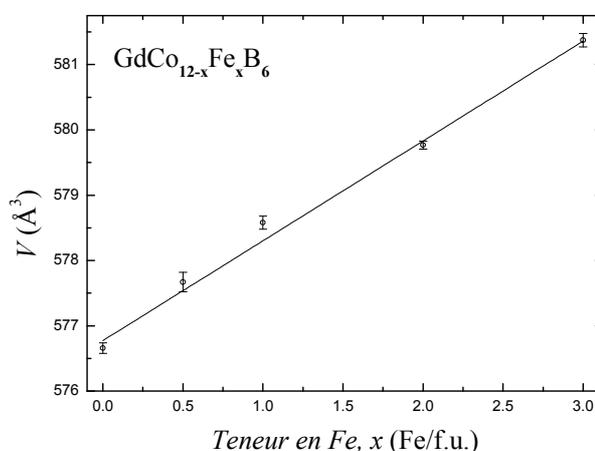


Figure II-40-b: Evolution du volume de la maille des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  à température ambiante en fonction de la teneur en fer,  $x$ .

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	9,455(4)	7,449(1)	576,7(4)
0,5	9,462(6)	7,451(2)	577,7(2)
1	9,468(3)	7,453(3)	578,6(3)
2	9,475(1)	7,457(2)	579,8(2)
3	9,482(3)	7,466(3)	581,4(3)

Tableau II-21: Paramètres de maille des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

#### IV.5.1.b) Effets sur les propriétés magnétiques

Des mesures de susceptibilité alternative ont été réalisées pour tous les échantillons. Elles ont permis de déterminer la température de Curie de chaque composé mais également de mettre en évidence l'existence des points de compensation dans l'évolution thermique de leur aimantation. L'existence de ces points de compensation est cohérente avec le caractère



La figure II-43 présente les mesures d'aimantation à 4 K des échantillons  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les aimantations spontanées qui en sont déduites sont indiquées dans le tableau II-22. Dans ce tableau, nous indiquons également les moments magnétiques moyens des atomes de métaux de transition  $3d$   $\langle\mu_T\rangle$  calculés à partir de  $M_S$  dans l'hypothèse d'un moment constant du Gd égal à  $7 \mu_B$  et d'un alignement antiparallèle.

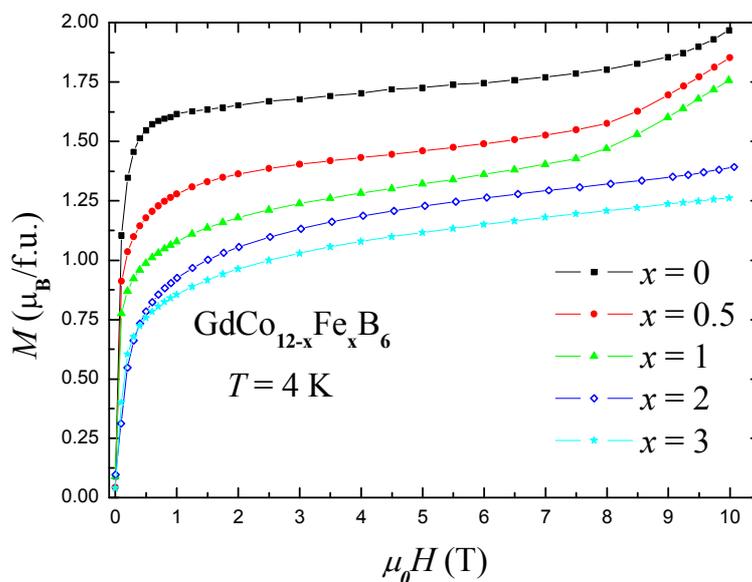


Figure II-43: Mesures d'aimantation isotherme à 4 K des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

$x$	$T_C$ (K)	$T_{\text{Comp}}$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\langle\mu_T\rangle$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_B/\text{Fe}$ )
0	158(3)	49,0(3,0)	1,68(4)	0,443(3)	—
0,5	155(3)	47,5(3,0)	1,30(5)	0,475(4)	1,21(1)
1	148(3)	46,5(3,0)	1,13(5)	0,489(4)	1,00(5)
2	124(3)	48,5(3,0)	0,99(6)	0,501(5)	0,79(3)
3	93(3)	53,5(3,0)	0,89(6)	0,510(5)	0,71(2)

Tableau II-22: Propriétés magnétiques des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

L'aimantation spontanée subit une diminution importante. Comme les interactions d'échange entre les deux sous-réseaux sont antiferromagnétiques et que le sous-réseau du Gd domine à basse température, cela correspond à une augmentation de l'aimantation du sous-réseau de métal de transition. La valeur déterminée de  $\langle\mu_T\rangle = 0,443(3) \mu_B$  pour l'échantillon  $x = 0$  est typiquement celle trouvée dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  [7]. Si nous exprimons  $\langle\mu_T\rangle$  comme :  $\langle\mu_T\rangle = \frac{12-x}{12}\mu_{\text{Co}} + \frac{x}{12}\mu_{\text{Fe}}$  et, en plus, supposons que le moment du cobalt ( $\mu_{\text{Co}}$ ) peut être considéré comme fixe, alors nous pouvons estimer le moment magnétique du fer

( $\mu_{\text{Fe}}$ ) dans les phases  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les valeurs obtenues sont listées dans le tableau II-22. Le fait que le moment de Fe calculé diminue avec l'augmentation de la teneur en fer comme le montre le tableau II-22 indique que l'hypothèse faite *a priori* d'un moment de Co constant est probablement invalide. Néanmoins, il est clair que les moments magnétiques de Co et de Fe sont très faibles dans ces composés par rapport aux éléments purs. Une observation qui est très probablement due à l'hybridation électronique avec les atomes de bore. Il est également clair que le moment de Fe est plus grand que celui de Co, ce qui est cohérent avec la valeur  $1,37 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  rapportée pour  $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$  [2, 5], dans  $\text{GdCo}_{11,8}\text{Fe}_{0,2}\text{B}_6$  où un moment de Fe  $\geq 1 \mu_{\text{B}}$  peut être estimé [5].

#### IV.5.1.c) Effets sur les interactions 3d-4f

Afin d'accéder aux interactions d'échange dans les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  des études en champs magnétiques intenses ont été entreprises. Les mesures réalisées à 4 K sont présentées figure II-44-a.

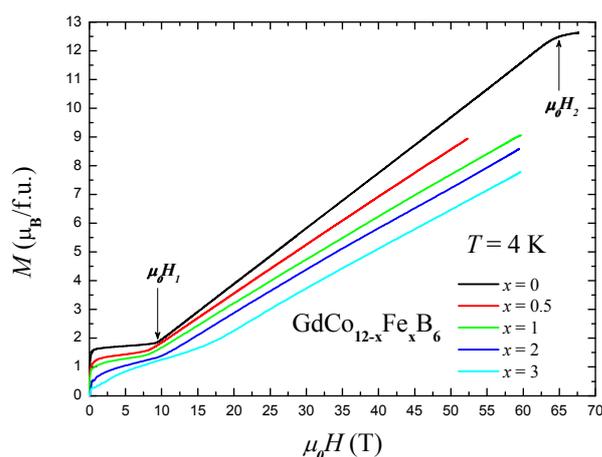


Figure II-44-a: Courbe d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à 4 K des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

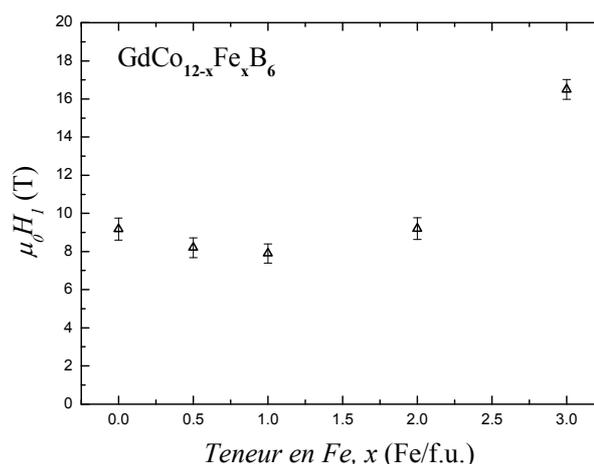


Figure II-44-b: Evolution du champ critique  $\mu_0H_1$  en fonction de la teneur en fer dans les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

La particularité des courbes de la figure II-44-a est qu'elles présentent un plateau suivi d'une partie linéaire. La pente de la partie linéaire est directement liée à la constante de couplage magnétique  $n_{\text{Gd-3d}}$  entre le sous-réseau de Gd et celui de métaux 3d. Les valeurs de  $n_{\text{Gd-3d}}$  déterminées des pentes des courbes d'aimantation sont indiquées dans le tableau II-23. Dans ce tableau, sont également indiquées les valeurs du champ critique  $\mu_0H_1$ . L'évolution de  $\mu_0H_1$  en fonction de la teneur en fer est illustrée sur la figure II-44-b. La valeur de  $\mu_0H_1$  pour  $x = 0$  équivaut à 9 T. La dilution magnétique du sous-réseau de Co conduit d'abord à une diminution de  $\mu_0H_1$  atteignant une valeur de 7,9 T pour  $x = 1$ . Ensuite une augmentation de  $x$

entraîne une augmentation de  $\mu_0 H_1$  jusqu'à 16,5 T pour  $x = 3$ .

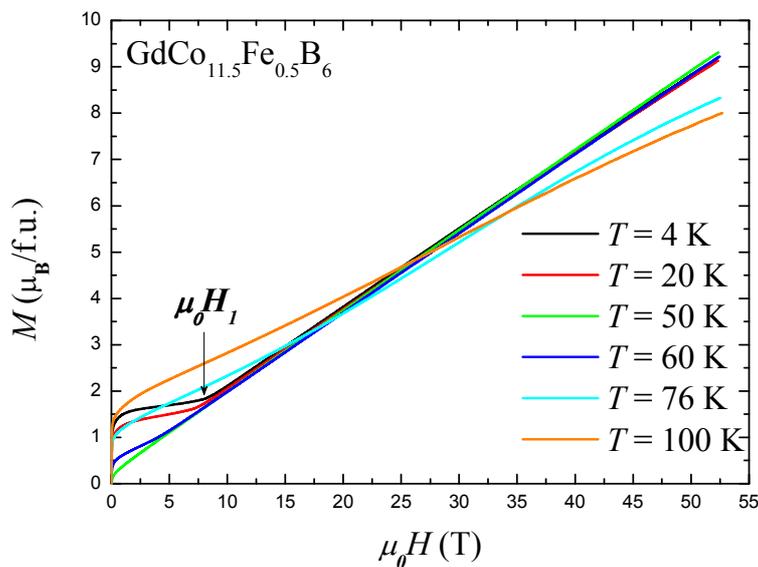


Figure II-45-a: Courbes d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à différentes températures du composé  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ .

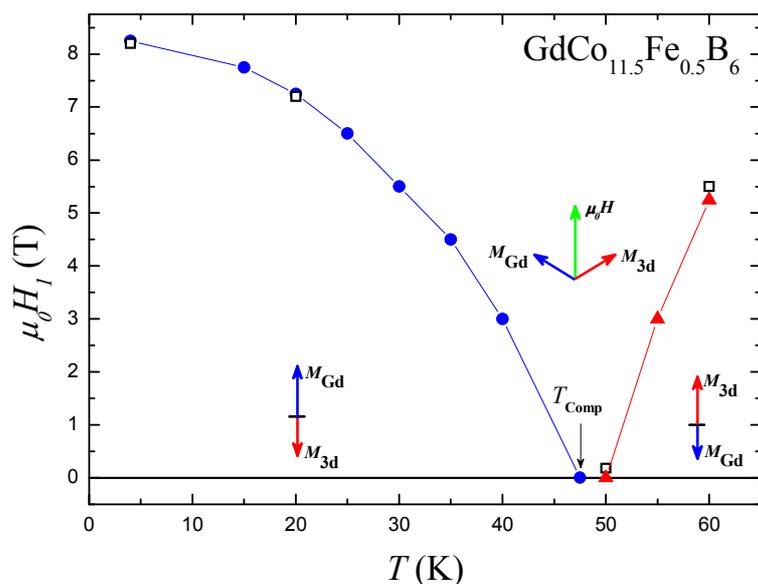


Figure II-45-b: Evolution en fonction de la température du champ critique  $\mu_0 H_1$  déterminé à partir des mesures en champ statique (symboles pleins) et en champ intense pulsé (symboles ouverts) du composé  $\text{GdCo}_{11}\text{FeB}_6$ .

La figure II-45-a montre les mesures d'aimantation en champs magnétiques pulsés réalisées à différentes températures entre 4 et 100 K sur l'échantillon avec  $x = 0,5$ . Comme on peut l'observer sur la figure II-45-a, l'aimantation du plateau à bas champ ( $\mu_0 H < \mu_0 H_1$ ) diminue lorsque la température augmente de 4 à 50 K. A  $T = 50$  K, la partie linéaire de la courbe d'aimantation commence alors à très faible champ. Ce comportement n'est pas

surprenant puisque la température de compensation (47,5 K) à laquelle l'aimantation des deux sous-réseaux s'annule est proche de 50 K pour  $x = 0,5$  et donc  $\mu_0 H_1$  est proche de zéro.

L'évolution thermique du champ critique  $\mu_0 H_1$  pour le composé avec  $x = 1$  est montrée sur la figure II-45-b dans la gamme de température 4 - 60 K. Le champ critique  $\mu_0 H_1$  diminue d'abord lorsque la température augmente jusqu'à la température de compensation  $T_{\text{Comp}}$ . Puis après l'annulation de  $\mu_0 H_1$  à  $T_{\text{Comp}}$  correspondant à la disparition du plateau,  $\mu_0 H_1$  augmente avec la température.

La dépendance en température de la constante de couplage magnétique  $n_{\text{Gd-3d}}$  déterminée à partir des mesures d'aimantation de la figure II-45-a du composé avec  $x = 0,5$  est présentée figure II-46 dans la gamme de température 4 - 60 K. Dans cette figure, les valeurs de  $n_{\text{Gd-3d}}$  pour le composé avec  $x = 0$  sont également présentées pour comparaison. Dans cette gamme de température, toutes les courbes d'aimantation enregistrées (figure II-45-a) ont quasiment les mêmes pentes, la constante de couplage magnétique  $n_{\text{Gd-3d}}$  garde une valeur presque constante, estimée à  $5,87 \pm 0,13 \text{ T} \cdot \text{f.u.} \cdot \mu_{\text{B}}^{-1}$  pour le composé avec  $x = 0,5$ .

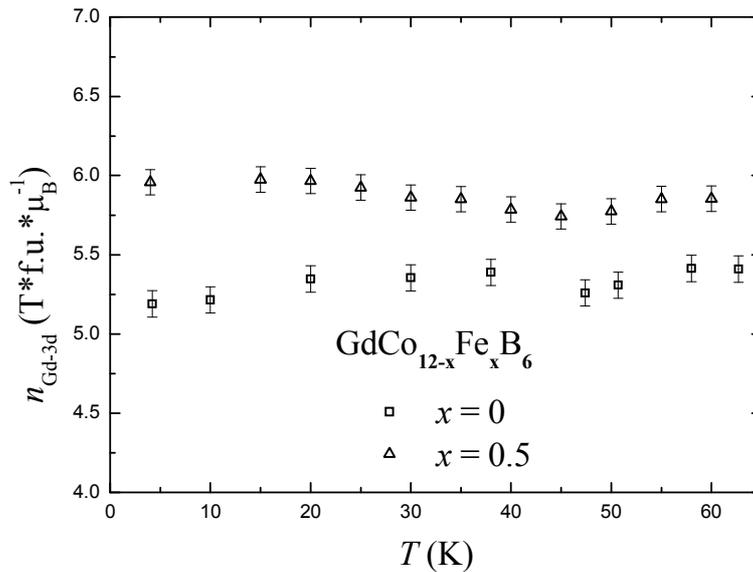


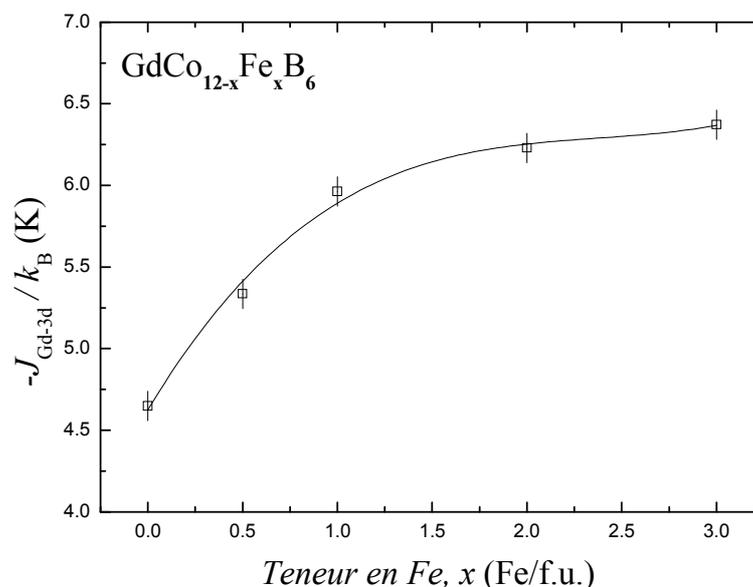
Figure II-46: Evolution thermique du couplage magnétique  $n_{\text{Gd-3d}}$  dans les composés  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$  et  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ .

La constante de couplage magnétique  $n_{\text{Gd-3d}}$  et l'intégrale d'échange  $J_{\text{Gd-3d}}$  sont reliées via l'équation (2.10). Les valeurs de  $J_{\text{Gd-3d}}$  déterminées à partir des valeurs  $n_{\text{Gd-3d}}$  données dans le tableau II-23 sont listées dans le même tableau et l'évolution en fonction de la teneur en fer présentée dans la figure II-47. La valeur de  $|J_{\text{Gd-3d}}|$  augmente fortement entre  $x = 0$  et 1 et plus légèrement ensuite. Soulignons que la valeur de  $|J_{\text{Gd-3d}}|$  reste du même ordre de grandeur dans la gamme de composition étudiée. Les valeurs de l'intégrale d'échange  $J_{\text{Gd-3d}}$

obtenues dans les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  sont beaucoup plus faibles que celles de  $J_{3d-3d}$  existant dans ces composés. En prenant les composés ferromagnétiques analogues  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  et en utilisant leurs températures de Curie, nous avons obtenu une valeur de  $J_{3d-3d}/k_B = 114,5$  et  $94,1$  K pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  respectivement. Cela montre que malgré les températures d'ordre relativement basses, la contribution des interactions  $\text{Gd-3d}$  à la température d'ordre est beaucoup plus faible que la contribution  $3d-3d$ . Par conséquent l'évolution observée de la température de Curie peut être attribuée principalement à l'évolution des interactions d'échange  $3d-3d$  dominantes au cours de la substitution.

$x$	$\mu_0 H_1$ (T)	$n_{\text{Gd-3d}}$ (T*f.u.* $\mu_B^{-1}$ )	$-J_{\text{Gd-3d}}/k_B$ (K)	$-J_{\text{Gd-3d}}^*/k_B$ (K)
0	9,0	5,19	4,65	4,80
0,5	8,2	5,96	5,33	5,65
1	7,9	6,66	5,96	6,26
2	9,2	6,95	6,23	—
3	16,5	7,11	6,37	—

**Tableau II-23:** Champ critique  $\mu_0 H_1$ , constante de couplage magnétique  $n_{\text{Gd-3d}}$  et intégrale d'échange :  $J_{\text{Gd-3d}}$  déterminée à partir de la pente de la partie linéaire des courbes d'aimantation et  $J_{\text{Gd-3d}}^*$  obtenue à partir de la valeur de  $\mu_0 H_1$  des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .



**Figure II-47:** Evolution de l'intégrale d'échange  $J_{\text{Gd-3d}}$  en fonction de la teneur en fer des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

Puisque le gadolinium ne possède pas de moment orbital et qu'en plus les grains de poudre peuvent tourner librement dans le porte-échantillon, dans ce cas l'anisotropie magnétocristalline devient très faible et ne devrait pas affecter les résultats. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle  $\mu_0 H_1 = n_{\text{Gd-3d}} |M_{\text{Gd}} - M_{\text{T}}|$  est bien remplie pour les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Pour les valeurs de champs magnétiques inférieures à  $\mu_0 H_1$ , correspondant au plateau, l'effet magnétocalorique devrait être nul puisque l'aimantation conserve une valeur constante. Donc, la valeur de la constante de couplage inter sous-réseau  $n_{\text{Gd-3d}}$  peut être déduite de la valeur de  $\mu_0 H_1$  (tableau II-23) et de l'aimantation spontanée au niveau du plateau (tableau II-22). Les valeurs obtenues de l'intégrale d'échange ( $J_{\text{Gd-3d}}^*$ ) sont listées à la dernière colonne du tableau II-23. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles déterminées à partir de la pente de la partie linéaire des courbes d'aimantation.

La substitution du fer au cobalt dans la série  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  réduit fortement la température d'ordre ainsi que l'aimantation spontanée. La température de compensation, quant à elle, varie très peu au cours de la substitution. Nous avons démontré que, dans la gamme de composition étudiée  $x = 0-3$ , l'intégrale d'échange  $J_{\text{Gd-3d}}$  est de plus d'un ordre de grandeur plus faible que  $J_{3d-3d}$ . Une légère augmentation de la valeur absolue  $|J_{\text{Gd-3d}}|$  de l'interaction d'échange Gd-3d a été observée au cours de la substitution Fe/Co. Cette augmentation de  $|J_{\text{Gd-3d}}|$  s'accompagne d'une augmentation progressive du volume de la maille.

#### IV.5.1.d) Analyse par spectroscopie Mössbauer sur le noyau $^{155}\text{Gd}$

D'après les mesures d'aimantation et de susceptibilité présentées au dessus, il ressort clairement que les moments magnétiques de Gd et de métaux de transition 3d sont antiparallèles, formant une structure de type ferrimagnétique. Cependant, ces mesures macroscopiques ne peuvent fournir aucune information directe sur l'orientation des moments magnétiques dans la cellule unitaire. Nous avons donc fait appel à la spectroscopie Mössbauer qui est une technique complémentaire et qui peut être utilisée pour déterminer l'orientation du moment magnétique du gadolinium. Les échantillons polycristallins  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ont été analysés afin d'appréhender l'effet de la substitution du fer au cobalt sur le noyau  $^{155}\text{Gd}$ .

Cette étude a été réalisée en collaboration avec les Professeurs D. H. Ryan (McGill University, Montreal, Canada) et J. M. Cadogan (University of New South Wales, Sydney, Australia). Les mesures ont été effectuées à partir d'une source  $^{155}\text{SmPd}_3$ , le détail de la procédure est décrit dans la référence [41]. Nous décrivons donc ici les principaux résultats obtenus.

Tel que nous l'avons discuté dans les références [41, 74], la symétrie  $\bar{3}m$  du site cristallographique (3a) occupé par l'atome de Gd garantit un tenseur du gradient de champ électrique axialement symétrique ( $\eta = 0$ ) avec son axe principal aligné selon l'axe  $c$  [75]. Le champ magnétique hyperfin ( $\mu_0 H_{\text{hf}}$ ) sur le site du Gd est presque entièrement dû à la contribution du moment du Gd. Par conséquent,  $\mu_0 H_{\text{hf}}$  est parallèle au moment du Gd et l'angle ( $\theta$ ) entre l'axe principal du gradient de champ électrique et  $\mu_0 H_{\text{hf}}$  est une mesure directe de l'angle que fait le moment de Gd par rapport à l'axe cristallographique  $c$ .

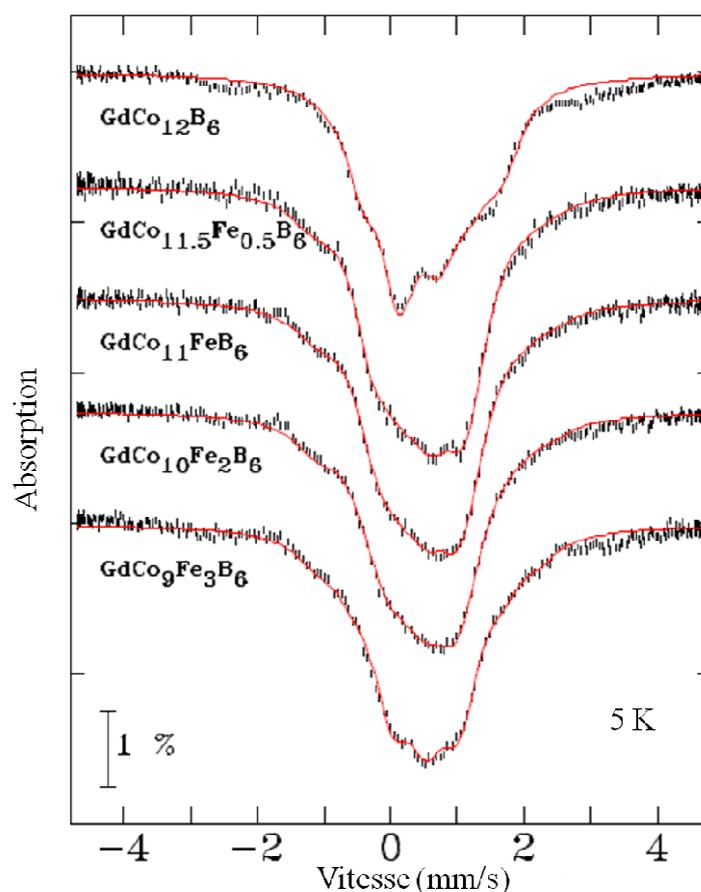


Figure II-48: Spectres Mössbauer du noyau  $^{155}\text{Gd}$  à 5 K des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

Les spectres Mössbauer des échantillons  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  mesurés à 5 K dans l'état ordonné et leurs affinements sont présentés sur la figure II-48. Une grande différence entre le spectre du composé non dopé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  et les spectres des composés dopés au fer est observée. Cette différence se voit clairement sur l'asymétrie des spectres enregistrés. Les paramètres d'interactions hyperfines issus des ajustements sont listés dans le tableau II-24 et représentés en fonction de la teneur en fer dans la figure II-49. La sensibilité de la spectroscopie Mössbauer nous permet d'affirmer que le champ hyperfin  $\mu_0 H_{\text{hf}}$  perçu par

chaque noyau de gadolinium diminue lorsque la teneur en fer augmente et que la constante de couplage quadrupolaire ( $eQV_{zz}$ ) décroît linéairement de -1,31(3) mm/s pour  $x = 0$  à -1,84(4) mm/s pour  $x = 3$ . Ces variations sont cohérentes avec l'évolution observée des propriétés magnétiques macroscopiques.

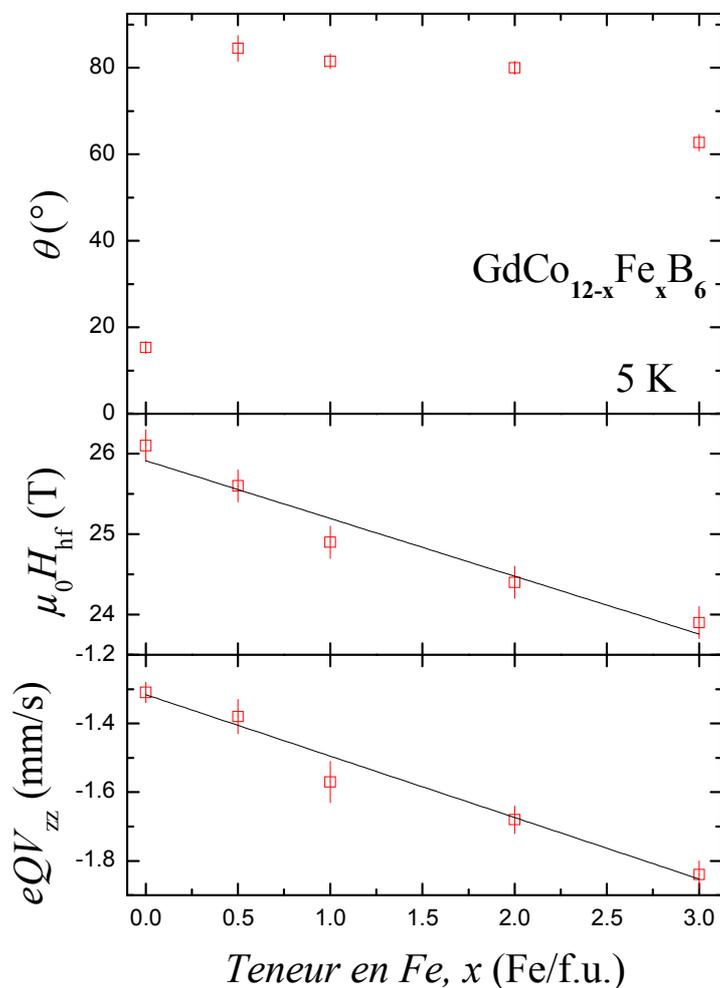


Figure II-49: Evolution des paramètres d'interactions hyperfines des spectres Mössbauer  $^{155}\text{Gd}$  des composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  mesurés à 5 K.

$x$	$\mu_0 H_{\text{hf}}$ (T)	$eQV_{zz}$ (mm/s)	$\delta_{\text{IS}}$ (mm/s)*	$\theta$ (°)
0	26,1(2)	-1,31(3)	0,525(5)	15,3(1,4)
0,5	25,6(2)	-1,38(5)	0,513(3)	84,5(3,0)
1	24,9(2)	-1,57(6)	0,512(3)	81,5(1,7)
2	24,4(2)	-1,68(4)	0,503(3)	80,0(1,5)
3	23,9(2)	-1,84(4)	0,490(5)	62,7(1,9)

\* Déplacement isomérique par rapport à la source.

Tableau II-24: Paramètres d'interactions hyperfines mesurés sur le noyau  $^{155}\text{Gd}$  dans les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  à 5 K.

Les résultats de la diffraction des rayons X à température ambiante permettent d'écarter l'hypothèse qu'une grande distorsion structurale soit à l'origine des changements observés sur la figure II-48. Les paramètres hyperfins déterminés révèlent que les changements de forme spectrale sont dus au changement spectaculaire de l'orientation des moments magnétiques du gadolinium plutôt que des changements dans le champ hyperfin ou de la constante de couplage quadrupolaire. La valeur de  $\theta$  obtenue montre que, dans le composé  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , les moments magnétiques de Gd s'alignent selon une direction presque parallèle à l'axe  $c$   $\theta=15,3(1,4)^\circ$ , tandis qu'ils sont quasi perpendiculaires à l'axe  $c$  pour les composés dopés.

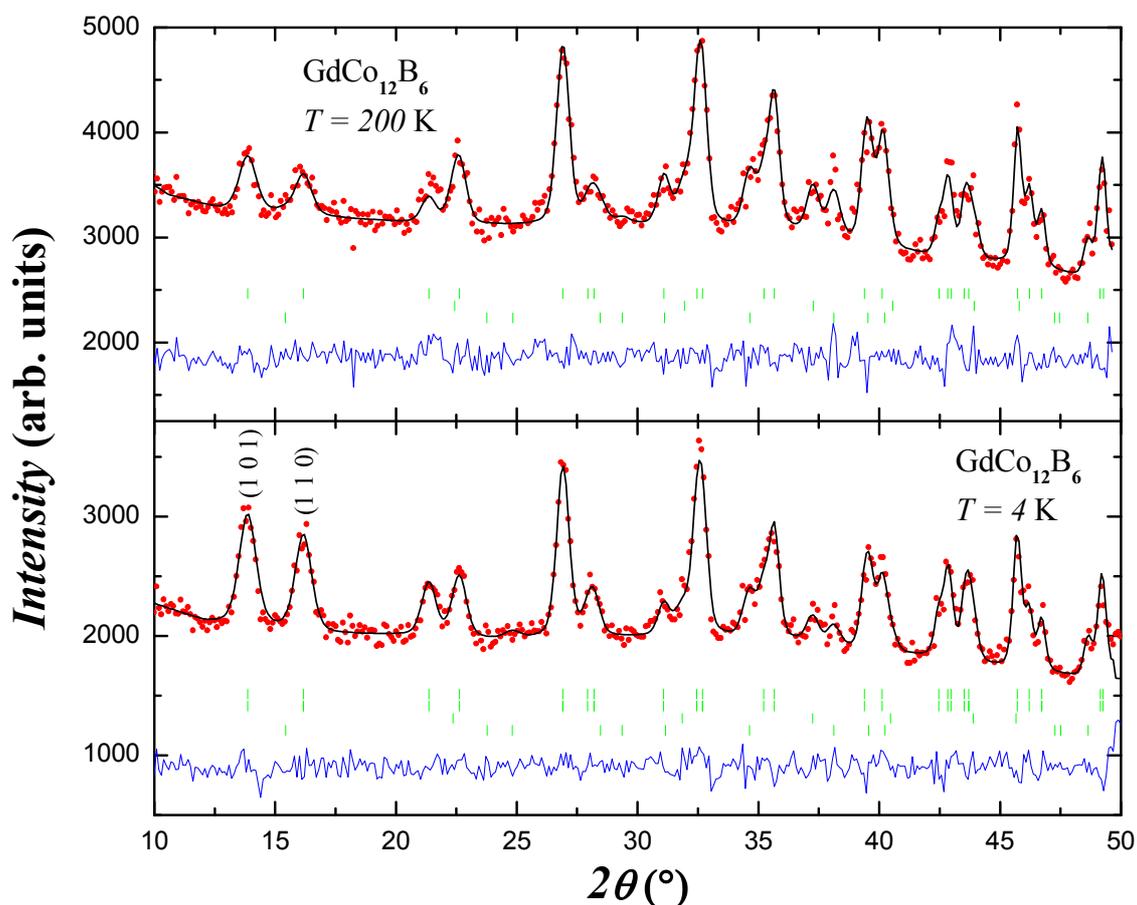
La plus petite concentration utilisée dans cette étude ( $x = 0,5$ ) correspond à un taux de substitution du fer au cobalt d'environ 4%, montrant l'extrême sensibilité de l'orientation du moment magnétique au dopage. Toutefois, la sensibilité peut être encore plus grande que celle observée ici, en effet Rosenberg *et al* [5] ont substitué seulement 2% de fer au cobalt et ont interprété leur spectre Mössbauer sur le noyau  $^{57}\text{Fe}$  avec une orientation du moment magnétique dans le plan  $ab$ . L'étude réalisée sur un autre échantillon dopé avec seulement 0,5% de  $^{57}\text{Fe}$  ( $\approx 0,06\%$  Fe/f.u.) suggère également une orientation planaire [76]. Par conséquent, seul  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  présente une orientation axiale du moment magnétique et la série  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  est remarquablement sensible au dopage avec une limite d'orientation axiale à planaire se trouvant quelque part en dessous de 0,5% de dopage au Fe ( $\approx 0,06\%$  Fe/f.u.).

Les résultats de la spectroscopie Mössbauer indiquent une réorientation du moment magnétique induite par le dopage dans les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les affinements des spectres conduisent à des angles qui diffèrent de ceux attendus pour une simple orientation axiale ou planaire de plusieurs fois les déviations standard et sont donc statistiquement significatifs. Il n'est pas immédiatement clair si ces écarts doivent être considérés comme réels, en particulier dans le cas de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , où il n'y a pas de désordre ou bien des écarts évidents par rapport à la symétrie qui pourraient conduire à une structure avec des moments inclinés. Pour clarifier ces observations expérimentales, nous nous sommes tournés vers la diffraction des neutrons pour déterminer la direction d'orientation des moments magnétiques dans la maille.

#### **IV.5.1.e) Analyse par diffraction neutronique**

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre à poudre haute résolution C2 (DUALSPEC) du réacteur NRU (réacteur National de Recherche Universel) au Centre Canadien de Faisceaux de Neutrons (CCFN), toujours dans le cadre de

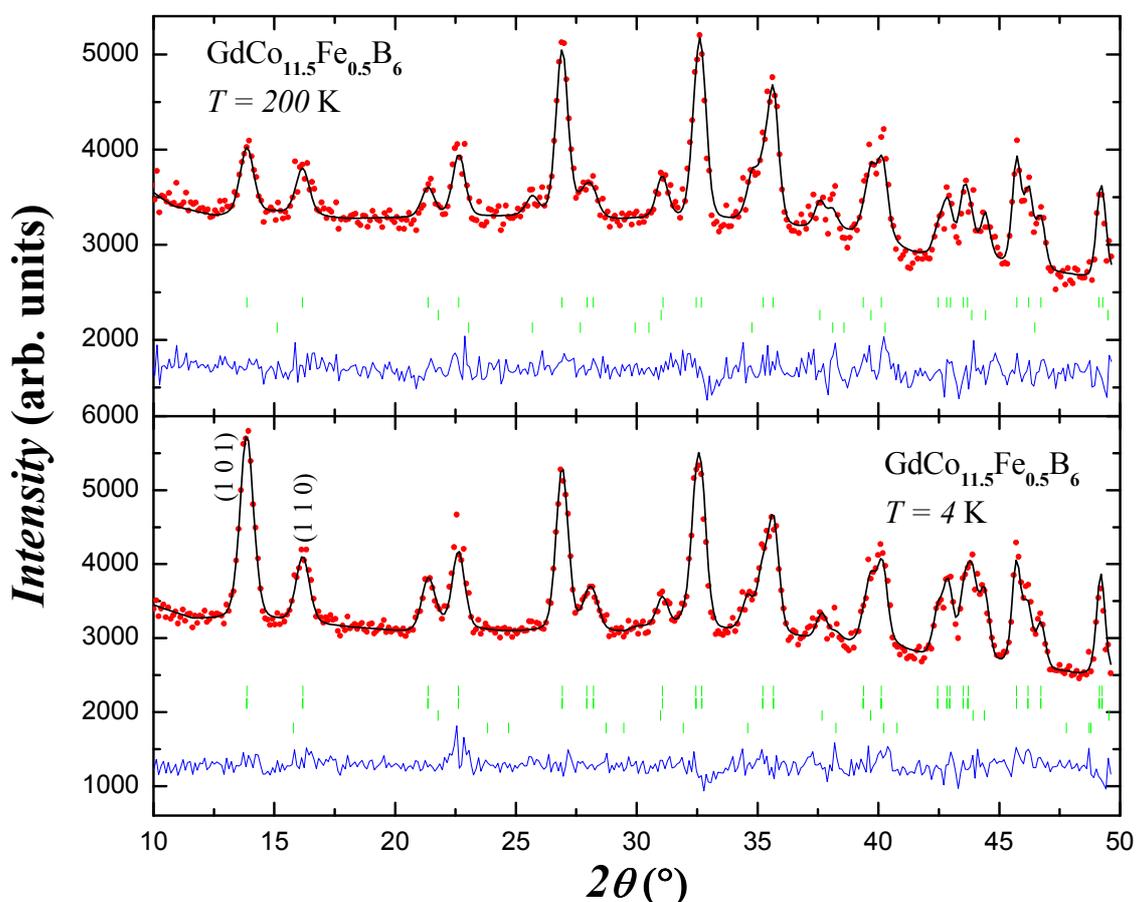
la collaboration avec les Professeurs D. H. Ryan et J. M. Cadogan. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ . Le détail de la préparation des échantillons pour la diffraction des neutrons est décrit dans la référence [41]. Nous avons eu recours à un montage particulier afin de contourner l'absorption extrême issue des trois noyaux Gd, Co et B.



**Figure II-50:** Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 4 et 200 K pour  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\lambda = 1,3286 \text{ \AA}$ ). Sur le diagramme du haut, la première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , la deuxième série correspond aux positions des pics de  $\text{Co}_2\text{B}$ , la troisième série est due à l'environnement de l'échantillon. Sur le diagramme du bas, les deux premières séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaires et magnétiques de  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , la troisième série correspond aux positions des pics de  $\text{Co}_2\text{B}$  et la quatrième série est due à l'environnement de l'échantillon. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

Les diagrammes de diffraction neutronique de l'échantillon  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  mesurés à 200 K (panneau supérieur) et à 4 K (panneau inférieur) et leurs affinements par la méthode de Rietveld sont présentés dans la figure II-50. L'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$  a été prise en compte dans les affinements. Comme on peut le voir sur la figure II-50, la contribution magnétique aux diffractogrammes est clairement visible sur les intensités relatives de la raie (101), à  $2\theta =$

$13,9^\circ$ , et de la raie (110), à  $2\theta = 16,2^\circ$ . Nos affinements des diffractogrammes conduisent aux résultats listés dans le tableau II-25. Deux résultats importants en ressortent. Le premier est que les moments magnétiques font effectivement un angle de  $38(8)^\circ$  avec l'axe  $c$ , confirmant les résultats de l'analyse Mössbauer mais avec un angle plus grand. Le second est que le moment magnétique du cobalt à la position 18h est légèrement plus grand que celui du site 18g, ce qui est cohérent avec nos résultats obtenus sur le composé isotype La et les études RMN rapportées dans la littérature [42-44]. Le moment affiné de Gd  $6,9(5) \mu_B$  est tout à fait cohérent avec la valeur attendue pour une configuration électronique  $4f^7$ .



**Figure II-51: Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 4 et 200 K pour  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$  ( $\lambda = 1,3286 \text{ \AA}$ ). Sur le diagramme du haut, la première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires de  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ , la deuxième série correspond aux positions des pics de diffraction de l'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$ , la troisième série est due à l'environnement de l'échantillon. Sur le diagramme du bas, les deux premières séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaires et magnétiques de  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ , la troisième série correspond aux positions des pics de diffraction de l'impureté  $\text{Co}_2\text{B}$  et la quatrième série est due à l'environnement de l'échantillon. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.**

Le diagramme de diffraction de l'échantillon  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$  mesuré à 4 K et présenté dans figure II-51 montre tout de suite que les moments magnétiques ne sont pas orientés de la

même manière que dans  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ . L'intensité de la raie (101) est plus que deux fois plus grande que celle de la raie (110), indiquant une orientation des moments magnétiques plus planaire. Ceci est confirmé par l'affinement du diffractogramme qui nous a conduit à un angle d'inclinaison de  $90^\circ$ , c'est à dire que les moments s'ordonnent dans le plan  $ab$ , en parfait accord avec l'analyse Mössbauer de l'échantillon  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$  (figure II-49).

Température (K)	$\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$		$\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$	
	200	4	200	4
$a$ (Å)	9,444(7)	9,435(7)	9,446(7)	9,440(7)
$c$ (Å)	7,437(5)	7,442(5)	7,436(5)	7,443(5)
Co (18g)				
$x$	0,409(5)	0,409	0,415(5)	0,415
Co (18h)				
$x$	0,433(4)	0,409	0,428(4)	0,428
$z$	0,058(6)	0,058	0,06(2)	0,06
B (18h)				
$x$	0,480(2)	0,480	0,483(3)	0,483
$z$	0,296(5)	0,296	0,292(6)	0,292
$\mu_{\text{Gd}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	—	6,9(5)	—	6,9
$\mu_{\text{T}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (18g)	—	0,41(3)	—	0,22(5)
$\mu_{\text{T}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (18h)	—	0,50(3)	—	0,71(7)
Angle moment-axe $c$ ( $^\circ$ )	—	38(8)	—	90
$\chi^2$	2,82	2,36	3,20	3,06
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	7,5	3,9	9,8	6,9
$R_{\text{mag}}$ (%)	—	5,4	—	6,3
$R_{\text{F}}$ (%)	3,9	2,2	5,4	4,0

**Tableau II-25: Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 4 et 200 K pour les composés  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ .**

Signalons que les deux angles d'inclinaison des moments magnétiques pour  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  déduits de l'analyse Mössbauer  $15,3(1,4)^\circ$  et de la diffraction des neutrons  $38(8)^\circ$  ne sont pas en parfait accord même s'ils indiquent tous deux l'existence d'une inclinaison. Une étude de

$\chi^2$  en fonction de l'angle d'inclinaison des affinements des diffractogrammes de neutron révèlent que, quand le minimum est  $30^\circ$ - $40^\circ$ , la fonction est très peu courbée à bas angles et fixer  $\theta = 15^\circ$  donne un affinement très correct  $\chi^2$  augmenté de 2% seulement [41]. La grande sensibilité des données Mössbauer nous permet d'affirmer l'existence d'une inclinaison de l'aimantation par rapport à l'axe  $c$ .

Même malgré les limites indiquées ici et dans la discussion des résultats de la spectroscopie Mössbauer, la conclusion principale est claire : dans  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , les moments magnétiques s'alignent selon l'axe  $c$  mais sont nettement inclinés par rapport à cet axe au moins de  $15,3^\circ$  tandis que dans  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$  les moments magnétiques se trouvent dans le plan  $ab$ .

#### IV.5.1.f) Discussion

L'affinement du diffractogramme à 4 K de l'échantillon dopé  $\text{GdCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$  est extrêmement sensible aux moments magnétiques du métal de transition T (T = Co, Fe) et à l'angle d'inclinaison. Nous sommes arrivés à un angle de  $90^\circ$  en contrôlant la valeur du paramètre  $\chi^2$  avec tous les moments magnétiques fixés. Des ajustements acceptables ont été obtenus avec un moment de  $0,41(5) \mu_B$  sur le site 18g, comme trouvé dans l'échantillon non dopé, et un moment de  $0,61(4) \mu_B$  sur le site 18h, conduisant à un moment moyen par atome de métal de transition  $\langle \mu_T \rangle = 0,51(6) \mu_B$  ce qui est cohérent avec les résultats des mesures d'aimantation (tableau II-22). Cependant, le processus d'affinement a montré une tendance nette à réduire le moment du site 18g dans l'échantillon dopé au fer pendant que celui du site 18 h augmente. En réduisant le moment du site 18g à  $0,22(5) \mu_B$  (à partir de  $0,41(5) \mu_B$ ) et augmentant celui du site 18h à  $0,71(7) \mu_B$ , la valeur du paramètre  $\chi^2$  décroît de 3,24 à 3,06. Une fois encore, un moment moyen par atome de métal  $3d \langle \mu_T \rangle = 0,47(9) \mu_B$  a été obtenu, en excellent accord avec les résultats des mesures d'aimantation (tableau II-22). L'observation d'un moment plus fort sur 18h position sur laquelle se situe préférentiellement le fer indique que celui-ci porte un moment plus élevé que le Co.

Il est bien établi dans d'autres structures  $\text{YCo}_4\text{B}$ , par exemple, que les deux sites de Co ont des anisotropies opposées et les effets de cette compétition donnent lieu à une transition de réorientation de spin qui a été observée par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  [77] sur l'échantillon  $\text{YCo}_4\text{B}$  dopé avec du  $^{57}\text{Fe}$  et aussi par des mesures RMN du  $^{59}\text{Co}$  [78]. Les résultats Mössbauer indiquent que le  $^{57}\text{Fe}$  occupe préférentiellement le site 2c.

En outre, il existe un nombre considérable de preuves expérimentales qui indiquent que les anisotropies des sous-réseaux de Co et de Fe présentent des signes opposés dans les

composés intermétalliques riches en métal de transition. Par exemple, dans la série  $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  présente une direction de facile aimantation axiale tandis que dans  $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  les moments magnétiques s'ordonnent dans le plan [79]. Un comportement similaire a été aussi observé dans les composés  $\text{R}(\text{T},\text{X})_{12}$  avec  $\text{X} = \text{V}$  et  $\text{Si}$ . Le comportement inverse, à savoir une direction de facile aimantation axiale pour Co et planaire pour Fe, est observé dans les phases  $\text{Y}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$  [79].

Les travaux effectués sur des composés intermétalliques  $\text{R}-(\text{Co},\text{Fe})$  montrent qu'il suffit de substituer très peu de Fe au Co pour modifier l'anisotropie magnétique de ces composés riches en Co dans lesquels il existe plusieurs sites de Co avec des anisotropies en compétition. Ceci est particulièrement le cas quand Fe montre une occupation préférentielle, comme nous l'observons ici pour les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Par exemple dans la série  $\text{Y}(\text{Co},\text{Fe})_4\text{B}$ , une substitution de 0,75% de Fe au Co est suffisante pour accroître la température de réorientation de spin  $T_{\text{SR}}$  de 145 à 165 K et une concentration de Fe de 2% conduit à une  $T_{\text{SR}}$  de 225 K [80].

Des calculs de structure électronique sur les systèmes  $\text{Y}(\text{Co},\text{Fe})_5$  [81] ont reproduit les signes opposés des anisotropies de Co et Fe. Si l'on considère  $\text{YCo}_5$ , il est clair que les deux sites de Co (2c et 3g) ont des anisotropies opposées. Les études de diffraction de neutrons polarisés [82] et de RMN [83] ont montré que le comportement magnétique du composé  $\text{YCo}_5$  est dicté par les atomes de Co du site 2c qui possède un moment orbital dont la contribution au magnétisme est importante et donc une grande anisotropie.

Par conséquent, nous suggérons que l'effet spectaculaire de la substitution du fer au cobalt sur l'orientation des moments magnétiques est fortement lié à l'occupation préférentielle du site 18 h par le fer et peut refléter que les deux sites de Co 18g et 18h ont des anisotropies en compétition, ce qui est en adéquation avec le fait qu'une faible concentration de Fe suffit pour changer l'orientation des moments magnétiques.

#### ***IV.5.2. Les composés $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$***

Après avoir étudié successivement les effets de la substitution Fe/Co dans les cas R légère (La) et de milieu de série (Gd), nous avons souhaité également étudier les effets de la substitution du fer au cobalt avec une terre rare lourde Ho qui présente une taille différente ainsi qu'un couplage antiparallèle.

##### **IV.5.2.a) Effets structuraux de la substitution du fer au cobalt**

La structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  est conservée dans les composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  jusqu'à une teneur en fer  $x = 2$ . Une impureté correspondant au  $(\text{Co}-\text{Fe})_2\text{B}$  a été détectée. Pour les

plus fortes teneurs en fer  $x = 3$ , le diagramme de diffraction X présente plusieurs phases dont une de structure  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Par conséquent, les échantillons avec une concentration de fer  $x > 2$  ne sont pas considérés dans l'étude qui suit et nous concluons que la limite de solubilité du fer dans cette structure est donc comprise entre  $x = 2$  et  $x = 3$ . Celle-ci est remarquablement plus faible que dans le système au La qui présente une solution solide complète. Cela atteste de l'importance de la taille de l'élément R sur la teneur en fer acceptable dans le réseau.

La figure II-52 illustre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en fer et la figure II-53 illustre celle du volume de la maille. Les évolutions de  $a$  et  $c$  semblent linéaires entre  $x = 0$  et  $x = 2$  Fe/f.u. et du même ordre de grandeur :  $9,14 \times 10^{-3}$  et  $3,53 \times 10^{-3}$  Å/(Fe/f.u.) pour  $a$  et  $c$  respectivement. L'évolution du volume de la maille vaut  $1,38$  Å<sup>3</sup>/(Fe/f.u.). Cette augmentation du volume de la maille est cohérente avec la différence de taille typique des atomes de fer et de cobalt :  $r_{\text{Fe}} > r_{\text{Co}}$ . Les évolutions observées pour cette série sont similaires à celles de la série  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  et s'arrêtent cette fois à  $x = 2$  Fe/f.u. Le tableau II-26 présente les paramètres de maille des composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  considérés ainsi que le volume de la maille.

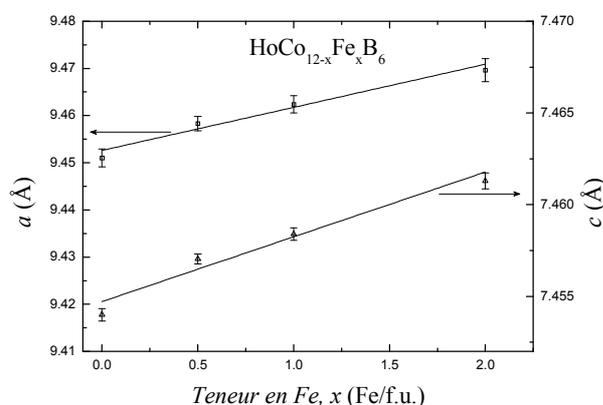


Figure II-52: Evolution des paramètres de maille des composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en fer,  $x$ .

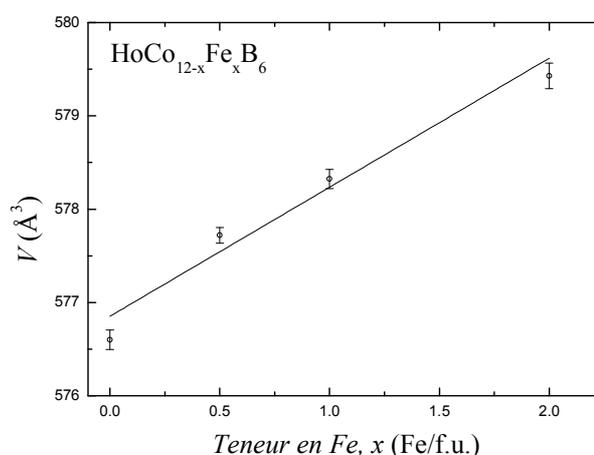


Figure II-53: Evolution du volume de la maille des composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en fer,  $x$ .

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	9,451(2)	7,454(3)	576,6(4)
0,5	9,458(2)	7,457(1)	577,7(2)
1	9,462(3)	7,458(2)	578,3(3)
2	9,469(4)	7,461(3)	579,4(5)

Tableau II-26: Paramètres de maille des composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

### IV.5.2.b) Effets sur les propriétés magnétiques

Des mesures de susceptibilité alternative ont été réalisées pour tous les échantillons. Elles ont permis de déterminer la température de Curie mais aussi de mettre en évidence des transitions de réorientation de spin et l'existence de points de compensation. Les deux sous-réseaux d'holmium et de métaux de transition  $3d$  sont en interaction antiferromagnétique.

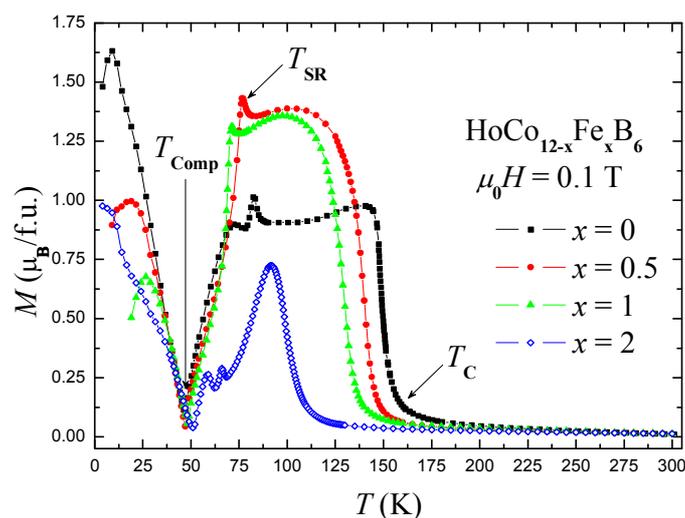


Figure II-54: Mesures thermomagnétiques des composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

$x$	$T_C$ (K)	$T_{\text{Comp}}$ (K)	$T_{\text{Comp}}/T_C$	$T_{\text{SR}}$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )@4K
0	147(3)	46(3)	0,31(3)	76,0(3,0)	3,69(7)
0,5	138(3)	47(3)	0,34(3)	73,5(3,0)	3,19(5)
1	126(3)	48(3)	0,38(3)	69,5(3,0)	2,84(2)
2	105(3)	50(3)	0,48(4)	63,0(3,0)	2,62(8)

Tableau II-27: Propriétés magnétiques intrinsèques des composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

Des mesures thermomagnétiques réalisées à champ magnétique constant ( $\mu_0 H = 0,1$  T) sont représentées sur la figure II-54. La diminution de la température de Curie en fonction de la teneur en fer  $y$  est aisément observable et est illustrée sur la figure II-55-a. La température de Curie décroît linéairement de 147(3) K pour  $x = 0$  à 105(3) K pour  $x = 2$  avec une pente de 21 K/(Fe/f.u.). La température de compensation semble, quant à elle, augmenter avec la teneur en fer. L'évolution de la température de compensation vaut 2 K/(Fe/f.u.). Comme le montre la figure II-55-b, la température de réorientation de spin  $T_{\text{SR}}$  diminue lors de la substitution du fer au cobalt et la valeur obtenue pour le composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  est en très bon accord avec l'étude de Cadogan *et al* [54]. Cela traduit une modification de l'anisotropie

magnétocristalline de ces composés au cours de la substitution Fe/Co. Le tableau II-27 liste les températures de Curie, les températures de compensation, les rapports entre ces deux températures, les températures de réorientation de spin et les aimantations spontanées à 4 K.

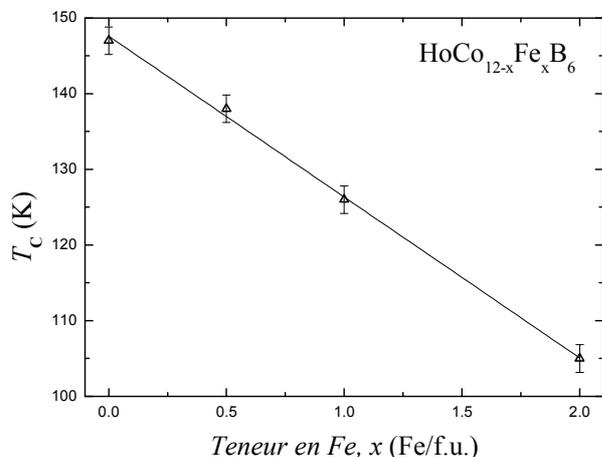


Figure II-55-a: Evolution de la température de Curie  $T_C$  en fonction de  $x$  pour  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

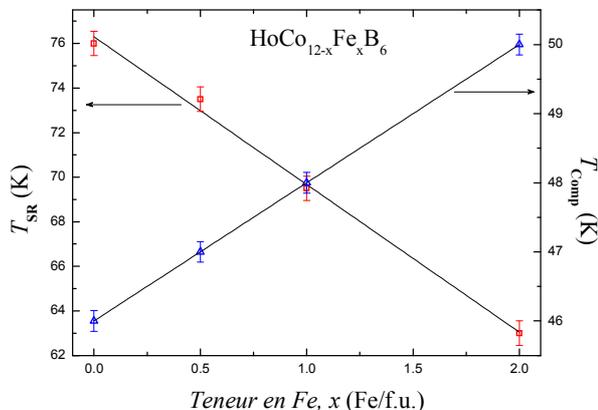


Figure II-55-b: Evolutions des températures de compensation  $T_{Comp}$  et de réorientation de spin  $T_{SR}$  en fonction de  $x$  pour  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

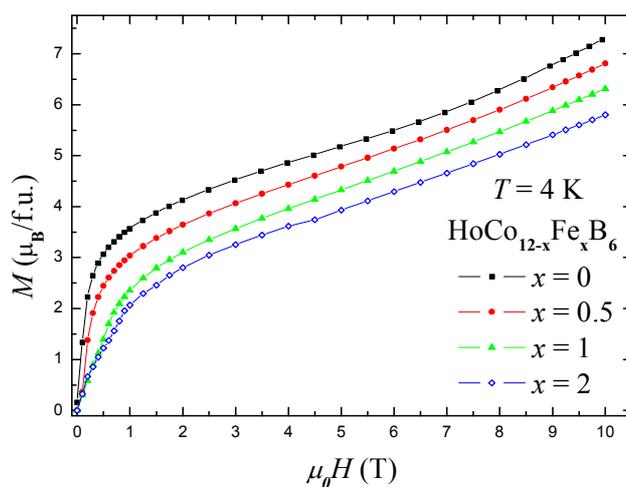


Figure II-56 : Mesures d'aimantation isotherme à 4 K des composés  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

Les mesures d'aimantation à 4 K des échantillons  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  sont représentées dans la figure II-56. L'aimantation spontanée subit une diminution importante. Le même type d'évolution que pour la série  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  est observé pour la série  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Comme les interactions d'échange entre les deux sous-réseaux sont antiferromagnétiques et que le sous-réseau de Ho domine à basse température, cela correspond à une augmentation de l'aimantation du sous-réseau de métal de transition, augmentation induite par la présence du fer. Le moment magnétique de Ho est effectivement supposé conserver une amplitude constante en raison du caractère localisé des niveaux  $4f$ .

La mesure de l'interaction quadrupolaire ( $eQV_{zz}$ ) sur le noyau Gd est une technique permettant l'estimation du paramètre de champ cristallin du second ordre. En tenant compte de la symétrie du champ cristallin, le premier terme non nul dans le développement du champ cristallin est le terme  $A_2^0$ . La constante d'anisotropie  $K_1$  s'écrit alors [84]:

$$K_1(T = 0) = -\frac{3}{2} \alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} (3J_z^2 - J(J + 1)) A_2^0 \quad (2.11)$$

où  $\alpha_J$  est le coefficient de Stevens du deuxième ordre,  $\langle r^2 \rangle_{4f}$  est la moyenne du carré du rayon des fonctions d'onde électronique  $4f$ ,  $J_z$  est la projection du moment cinétique total  $J$  selon l'axe  $z$ ,  $A_2^0$  est le coefficient de champ cristallin du deuxième ordre. Signalons que le terme  $\alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} (3J_z^2 - J(J + 1))$  représente le moment quadrupolaire axial de la couche électronique  $4f$  de l'élément de terre rare dans l'état  $J$ . L'orientation préférentielle du moment magnétique se déduit des signes de  $\alpha_J$  et de  $A_2^0$ . Ofer *et al* [85] ont montré que l'on peut estimer la valeur du paramètre  $A_2^0$  à partir de l'interaction quadrupolaire en utilisant la relation :

$$A_2^0 = -\frac{eQV_{zz}}{4e(1 - \gamma_\infty)} \quad (2.12)$$

$A_2^0$ , le paramètre de champ cristallin est un facteur commun à tous les composés isostructuraux de terre rare.  $(1 - \gamma_\infty)$  est le facteur correctif dit d'antiécran où  $\gamma_\infty$  est le coefficient de Sternheimer [86-87],  $\alpha_J$  et  $\langle r^2 \rangle_{4f}$  sont des paramètres caractéristiques de l'élément de terre rare et ont été respectivement tabulés par Hutching [88] et Freeman et Desclaux [89]. Une valeur  $\gamma_\infty = -92$  [90] a été déduite de  $(1 - \gamma_\infty)Q = 1,21(3) \times 10^{-26} \text{ m}^2$  rapportée par Barton et Cashion [91] et en utilisant le moment quadrupolaire du  $^{155}\text{Gd}$  dans l'état fondamental déterminé par Tanaka *et al* [92] ( $Q = 1,30(2) \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ). Avec ces valeurs des paramètres atomiques, la relation (2.12) peut être réécrite comme :

$$A_2^0 (\text{K a}_0^{-2}) = C_2 eQV_{zz} \quad (2.13)$$

où  $C_2 = -194$  avec  $\langle r^2 \rangle_{4f}$  donné en  $\text{a}_0^2$  et  $eQV_{zz}$  en mm/s. A partir des mesures effectuées sur  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , une valeur  $A_2^0 = -254 \text{ K a}_0^{-2}$  est obtenue pour la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ .

Un terme d'anisotropie  $\alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} A_2^0$  positif favorise une orientation du moment de l'élément R selon l'axe  $c$ . Le sous-réseau de Co préfère un alignement proche du plan de base. La réorientation de spin à  $T_{\text{SR}}$  est issue d'une compétition entre les anisotropies magnétocristallines des deux sous-réseaux R et Co. Comme  $A_2^0 < 0$  alors  $\alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} A_2^0 > 0$  pour Ho et Nd qui ont des  $\alpha_J < 0$  et explique la préférence de ces éléments R pour une orientation selon l'axe  $c$  de leur aimantation. Cependant, Nd et Ho n'ont pas les termes les

plus élevés à l'ordre deux ; les autres éléments Pr, Tb et Dy dont  $\alpha_j < 0$  devraient aussi avoir une réorientation de spin. L'absence d'une réorientation de spin pour Pr, Tb et Dy indiquent que les termes d'ordre supérieur ont leur importance sur l'anisotropie et ne peuvent être négligés.

En conclusion, la substitution du fer au cobalt dans la série  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  a pour effet d'augmenter le volume de la maille et de réduire d'une manière importante la température d'ordre, la température de réorientation de spin et l'aimantation spontanée. La température de compensation, quant à, elle croît lorsque la teneur en fer augmente.

## V. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude des propriétés structurales et magnétiques de la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ .

L'étude des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  nous a permis de caractériser le comportement magnétique du sous-réseau de Co. Le moment magnétique moyen du Co déduit des mesures d'aimantation est remarquablement faible  $0,44 \mu_B/\text{Co}$ . Nous attribuons cela à l'hybridation électronique entre atomes de Co et de B comme une conséquence des courtes distances Co-B. Les interactions d'échange entre atomes de Co dans les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ont été déterminées et conduisent à une valeur moyenne :  $J_{\text{Co-Co}}/k_B = 110 \text{ K}$ . La dépendance en température des coefficients de Landau a permis de prouver que la transition de phase magnétique à  $T_C$  est du deuxième ordre.

Par diffraction des neutrons, nous avons démontré que  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  présente une structure magnétique incommensurable de type conique avec des moments magnétiques considérablement différents sur les deux sites inéquivalents de Co. Nous attribuons cette différence d'amplitudes des moments magnétiques à l'effet de l'environnement local différent des deux sites de Co.

Les composés  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  sont caractérisés par l'existence d'une réorientation de spin à environ 44 K et 76 K respectivement. En plus de sa réorientation de spin,  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  présente un processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) en dessous de  $T_{\text{SR}}$ . Le composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ , comme  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , montre un pic causé par l'effet Hopkinson juste avant la transition magnétique de l'état ordonné à l'état paramagnétique. Notre analyse par diffraction neutronique réalisée sur  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  a permis de confirmer l'existence d'une réorientation de spin et de démontrer que, en dessous de  $T_{\text{SR}}$ , les moments magnétiques s'alignent selon l'axe  $c$  mais sont inclinés par rapport à cet axe tandis que au dessus de  $T_{\text{SR}}$  les moments magnétiques se trouvent dans le plan  $ab$ .

Les limites de solubilités en fer que nous avons déterminées dans les composés  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  où  $R = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Ho}$  montrent la corrélation entre la teneur maximale en fer et la taille de l'élément  $R$ . Dans la série  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , la substitution  $\text{Fe}/\text{Co}$  est possible jusqu'à  $x = 12$  alors que le fer est partiellement soluble dans les solutions solides  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  et  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Cette limite de solubilité est comprise entre 3 et 4  $\text{Fe}/\text{f.u.}$  pour  $\text{Gd}$  et comprise entre 2 et 3  $\text{Fe}/\text{f.u.}$  pour le cas de  $\text{Ho}$ . Ainsi la solubilité du fer diminue quand la taille de l'élément  $R$  diminue. Parmi les deux positions inéquivalentes de  $\text{Co}$  18h et 18g, les atomes de  $\text{Fe}$  occupent préférentiellement les sites 18h. Il a notamment été observé une augmentation du volume de la maille au cours de la substitution  $\text{Fe}/\text{Co}$ . Notons aussi que la substitution du fer au cobalt dans les composés  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  affecte fortement les propriétés magnétiques.

Grâce à la spectroscopie Mössbauer sur le noyau  $^{155}\text{Gd}$  et à la diffraction neutronique, nous avons démontré l'extrême sensibilité de l'orientation des moments magnétiques au dopage dans les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Pour  $x = 0$ , les moments magnétiques s'alignent selon l'axe  $c$  mais sont nettement inclinés par rapport à cet axe au moins de  $15,3^\circ$  tandis que, pour  $x = 0,5$ , les moments magnétiques se trouvent dans le plan  $ab$ . L'effet spectaculaire de la substitution  $\text{Fe}/\text{Co}$  sur l'orientation des moments magnétiques est fortement lié à l'occupation préférentielle du site 18 h par le fer et ceci peut refléter que les deux sites de  $\text{Co}$  18g et 18h ont des anisotropies en compétition, ce qui est en accord avec le fait qu'une faible concentration de fer suffit pour induire une réorientation des moments magnétiques.

Les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  étudiés ont des températures d'ordre comprises entre 143 et 163 K. La température d'ordre dépend très peu de la nature de l'élément  $R$ . Cette faible différence entre les températures d'ordre dans la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  indique que les interactions  $\text{Co-Co}$  sont largement dominantes et gouvernent la température d'ordre. Nous avons démontré que les interactions d'échange  $J_{\text{R-Co}}$  dans les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  et  $\text{Er}$ ) sont de plus d'un ordre de grandeur plus faibles que celles de  $J_{\text{Co-Co}}$  existant dans ces composés. La valeur de  $|J_{\text{R-Co}}|$  décroît avec le numéro atomique de  $R$ ;  $|J_{\text{R-Co}}|$  baisse d'environ 25% lorsque l'élément de terre  $R$  passe de  $\text{Gd}$  à  $\text{Er}$ .

L'application de pression hydrostatique a pour effet de diminuer la température d'ordre des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ . Pour les composés ferromagnétiques notamment  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , l'aimantation spontanée diminue avec la pression. Cependant, pour le composé ferrimagnétique  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  l'évolution de  $M_S$  en fonction de la pression est plus complexe; l'aimantation augmente avec la pression pour les températures inférieures à  $T_{\text{Comp}}$  et diminue avec la pression pour les températures supérieures à  $T_{\text{Comp}}$ .

## Références

- [1] K. Niihara et S. Yajima, A new ternary compound in rare earth-cobalt-boron system, *Chem. Lett.* **1** (1972) 875-876.
- [2] K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij et H. M. Van Noort, Properties of metastable ternary compounds and amorphous alloys in the Nd-Fe-B system, *J. Less-Common Met.* **125** (1986) 135-146.
- [3] Yu. B. Kuz'ma, G. V. Chernyak et N. F. Chaban, New borides of rare-earth-metals with a structure of the  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  type, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR* **12** (1981) 80-83.
- [4] W. Jung et D. Quentmeier, Description and crystal-structure of ternary borides  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{BaNi}_{12}\text{B}_6$ , *Z. Kristallogr.* **151** (1980) 121-128.
- [5] M. Rosenberg, T. Sinnemann, M. Mittag et K. H. J. Buschow, Magnetic properties and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy of rare earth compounds of the type  $\text{RFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ , *J. Alloys Compd.* **182** (1992) 145-156.
- [6] Q. A. Li, C. H. de Groot, F. R. de Boer et K. H. J. Buschow, Metamagnetic behaviour of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compounds, *J. Alloys Compd.* **256** (1997) 82-85.
- [7] M. Mittag, M. Rosenberg et K. H. J. Bushow, A magnetisation study of  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics, *J. Magn. Magn. Mater.* **82** (1989) 109-117.
- [8] E. Burzo, A. Chelkowski et H. R. Kirchmayr, *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements*, dans la série *Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology*, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. d2 (Springer-Verlag, 1990)
- [9] H. Mayot, *Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R-Co-B et R-Fe-B (R=élément de terres rares)*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2008).
- [10] Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, M. Misek et J. Kamarad, Pressure effect on magnetic properties of  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  (R = Y, Ce) compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 1117-1119.
- [11] M. Jurczyk, A. T. Pedziwiatr et W.E. Wallace, Magnetic studies of  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  compounds (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy), *J. Magn. Magn. Mater.* **67** (1987) L1-L3.
- [12] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
- [13] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism*, (Oxford Science Publications, 1996).

- [14] J. Hopkinson, Magnetic and other physical properties of iron at a high temperature, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **180** (1889) 443-465.
- [15] K. He, H. Xu, Z. Wang et L. Cheng, Hopkinson effect in soft magnetic materials, *J. Mater. Sci. Technol.* **16** (2000) 145-147.
- [16] H. Pfeiffer et W. Schüppel, Temperature-dependence of the magnetization in fine-particle systems and the Hopkinson effect - application to barium ferrite powders, *J. Magn. Magn. Mater.* **130** (1994) 82-98.
- [17] O. Popov, P. Rachev, M. Mikhov, F. Calderon, J. L. Sanchez et F. Leccabue, Experimental-study of the Hopkinson effect in fine  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  particles, *J. Magn. Magn. Mater.* **99** (1991) 119-122.
- [18] O. Popov et M. Mikhov, thermal-activation and the Hopkinson effect, *J. Magn. Magn. Mater.* **82** (1989) 29-32.
- [19] J. Geshev, O. Popov, V. Masheva et M. Mikhov, Thermomagnetic curves for a disordered system of single-domain ferromagnetic particles with cubic anisotropy, *J. Magn. Magn. Mater.* **92** (1990) 185-190.
- [20] H. W. Kwon, Experimental study of Hopkinson effect in HDDR-treated  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  and  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  materials, *J. Magn. Magn. Mater.* **239** (2002) 447-449.
- [21] M. Rosenberg, M. Mittag et K. H. J. Buschow, Magnetic properties of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 3586-3588.
- [22] N. Nahm, C. K. Kim, M. Mittag et Y. H. Jeong, Specific heat of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 3980-3982.
- [23] S. P. Lee, C. K. Kim, K. Nahm, M. Mittag, Y. H. Jeong et C. Ryu, Critical behavior of the resistivity in  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2454-2456.
- [24] C. O. Kim, J. S. Park, E. S. Choi, Y. W. Park, Y. H. Jeong, C-M. Ryu, C. K. Kim et K. Nahm, Thermoelectric power of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics, *Phys. Stat. Sol.* **208** (1998) 129-135.
- [25] M. Nagahama, S. Satohira, T. Akazawa, F. Nakamura, T. Fujita et M. Kawakami, NMR and specific heat of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 3855-3860.
- [26] E. Wu, J. M. Cadogan, S. J. Campbell et X. L. Zhao, Mössbauer effect study of  $^{57}\text{Fe}$ -doped  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , *Hyp. Int.* **94** (1994) 1903-1908.
- [27] R. Fruchart, Moments magnétiques des borures ferromagnétiques de cobalt  $\text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  et du borure de fer  $\text{FeB}$ , *C.R. Acad. Sci. Paris* **256** (1963) 3304-3305.
- [28] K. Honda, The thermomagnetic properties of the elements, *Ann. Physik* **32** (1910) 1027-1063.

- [29] C. Chacon et O. Isnard, The structural and magnetic properties of  $\text{Y}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$  compounds investigated by neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 5841-5851.
- [30] C. Zlotea, C. Chacon and O. Isnard, Determination of the crystal and magnetic structures of  $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$  ( $n=1, 2, \text{ and } 3$ ;  $\text{R}=\text{Pr, Nd, and Dy}$ ), *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 7382-7388.
- [31] O. Isnard et C. Chacon Carillo, Relation between crystal structure and physical properties of  $\text{R}_{n+1}\text{M}_{5+3n}\text{B}_{2n}$  phases, *J. Alloys Compd.* **442** (2007) 22-28.
- [32] A. T. Pedziwiatr, S. Y. Jiang, W. E. Wallace, E. Burzo et V. Pop, Magnetic properties of  $\text{RCo}_4\text{B}$  compounds where  $\text{R} = \text{Y, Pr, Nd, Gd and Er}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* **66** (1987) 69-73.
- [33] P. Rhodes et E. P. Wohlfarth, The effective Curie-Weiss constant of ferromagnetic metals and alloys, *Proc. Roy. Soc. A* **273** (1963) 247-258.
- [34] E. du Trémolet de Lacheisserie, ed., *Magnétisme, tome I – Fondements* (EDP Sciences, 2000).
- [35] K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij, S. Sinnema, R. J. Radwanski et J. J. M. Franse, Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type  $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* **51** (1985) 211-217.
- [36] M. Shimizu, Itinerant electron magnetism, *Rep. Progr. Phys.* **44** (1981) 329-409.
- [37] L. D. Landau et E. M. Lifschitz, *Courses of theoretical physics: statistical physics Vol 9* (Pergamon Press Ltd Oxford 1980).
- [38] X. B. Liu, D. H. Ryan et Z. Altounian, The order of magnetic phase transition in  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **270** (2004) 305-311.
- [39] J. C. Tolédano et P Tolédano, *The Landau theory of phase transitions* (World Scientific Publishing Ltd Singapore 1987).
- [40] H. Yamada, K. Fukamichi et T. Goto, Itinerant-electron metamagnetism and strong pressure dependence of the Curie temperature, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024413.
- [41] L. V. B. Diop, O. Isnard, N. R. Lee-Hone, D. H. Ryan et J. M. Cadogan, Ferrimagnetism in  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 316001.
- [42] M. Nagahama, S. Satohira, T. Akazawa, F. Nakamura, T. Fujita et M. kawakami, NMR and specific heat of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 3855-3860.
- [43] K. Erdmann, M. Rosenberg et K. H. J. Buschow, A NMR study of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallic compounds, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 4113-4115.
- [44] M. kawakami et S. Satohira, NMR study of the intermetallic compounds  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\text{R} = \text{Ce, Pr, Gd}$ ), *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** (1992) 1313-1314.

- [45] G.I. Miletic et Z. Blazina, Theoretical study of magnetism in  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  compounds (R = Y, La or Ce ; M = Fe, Co), *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 2340-2347.
- [46] W. Boehner, H. Lütgemeier et W. Zinn, NMR investigation of  $^{59}\text{Co}$ -hyperfine fields distributions in amorphous Co-B alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* **62** (1986) 152-158.
- [47] Z. Arnold, J. Kamarad, Y. Skorokhod, N. M. Hong, N. P. Thuy et C. V. Thang, Pressure induced changes of magnetic phase transitions in  $\text{RCo}_4\text{B}$  compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) 382-388.
- [48] H. Mayot, O. Isnard, Z. Arnold et J. Kamarad, On the pressure and temperature dependence of the magnetization and anisotropy behavior of  $\text{YCo}_4\text{B}$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 135207.
- [49] J. S. Kouvel et R. H. Wilson, Magnetization of iron-nickel alloys under hydrostatic pressure, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 435-441.
- [50] M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, et K. Hiraga, Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds, *IEEE Trans. Magn.* **20** (1984) 1584-1589.
- [51] J. M. Cadogan, S. J. Campbell, X. L. Zhao et E. Wu, Investigation of magnetic ordering in  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  (R = Y, Nd) by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectroscopy, *Aust. J. Phys.* **46** (1993) 679-688.
- [52] G. Asti et F. Bolzoni, Theory of first order magnetization process : uniaxial anisotropy, *J. Magn. Magn. Mater.* **20** (1980) 29-43.
- [53] G. Asti, First-order magnetisation process, dans : *Ferromagnetic materials Vol. 5*, eds. K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science Publishers B.V., 1990) 397-464.
- [54] J.M. Cadogan, S. J. Campbell, X. L. Zhao, H. S. Li et P. W. Thompson, Spin reorientation in  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ , *Hyp. Int.* **5** (2002) 119-122.
- [55] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse et F. R. de Boer, Exchange interactions in rare earth-transition metal compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **124** (1993) 305-311.
- [56] R. Verhoef, R. J. Radwanski et J. J. M. Franse, Strength of the rare-earth-transition-metal exchange coupling in hard magnetic materials, an experimental approach based on high-field magnetisation measurements: application to  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* **89** (1990) 176-184.
- [57] F. R. de Boer et K. H. J. Buschow, High-field properties of 3d-4f intermetallic compounds, *Physica B* **177** (1992) 199-206.
- [58] J. P. Liu, F. R. de Boer, P. F. de Châtel, R. Coehoorn et K. H. J. Buschow, On the 4f-3d exchange interaction in intermetallic compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **132** (1994) 159-179.

- [59] A. E. Clark et E. Callen, Néel ferrimagnets in large magnetic fields, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 5972-5982.
- [60] P. Tils, M. Loewenhaupt, K. H. J. Buschow et R. S. Eccleston, Crystal and exchange fields in  $\text{SmCo}_5$  studied by inelastic neutron scattering, *J. Alloys Compd.* **289** (1999) 28-31.
- [61] O. Isnard, A. Sippel, M. Loewenhaupt et R. Bewley, A high energy inelastic neutron scattering investigation of the Gd-Fe exchange coupling in  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_x$  ( $x = 0, 3$  and  $5$ ), *J. Phys. Condens. Matter* **13** (2001) 3533-3543.
- [62] O. Isnard, M. D. Kuz'min, M. Richter, M. Loewenhaupt et R. Bewley, A high-energy inelastic neutron scattering investigation of the Gd-Co exchange interactions in  $\text{GdCo}_4\text{B}$ : comparison with density-functional calculations, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 013992.
- [63] M. D. Kuz'min, Y. Skourski, D. Eckert, M. Richter, K.-H. Müller, K. P. Skokov et I. S. Tereshina, Spin reorientation in high magnetic fields and the Co-Gd exchange field in  $\text{GdCo}_5$ , *Phys. Rev. B.* **70** (2004) 172412.
- [64] G. F. Zhou, X. Li, F. R. de Boer et K. H. J. Buschow, Magnetic coupling in rare-earth compounds of the type  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ , *J. Magn. Magn. Mater.* **109** (1992) 265-270.
- [65] G. F. Zhou, X. Li, F. R. de Boer et K. H. J. Buschow, Field-induced transitions in  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  compounds, *Physica B.* **179** (1992) 286-290.
- [66] O. Isnard, Y. Skourski, L. V. B. Diop, Z. Arnold, A. Andreev, J. Wosnitza, A. Iwasa, A. Kondo, A. Matsuo et K. Kindo, High magnetic field study of the Gd-Co exchange interactions in  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 093916.
- [67] L. V. B. Diop, O. Isnard, Y. Skourski et G. Ballon, Determination of the intersublattice exchange interactions in  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ( $x=0-3$ ) intermetallic compounds by high field magnetization measurements, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 203911.
- [68] J. P. Liu, F. R. de Boer et K. H. J. Buschow, Exchange interaction in rare-earth compounds of the type  $\text{RCo}_4\text{B}$ , *J. Less-Common Met.* **175** (1991) 137-141.
- [69] R. J. Radwanski, X. P. Zhong, F. R. de Boer et K. H. J. Buschow, Study of magnetic interactions in ferrimagnetic systems in the Amsterdam high-field installation, *Physica B* **164** (1990) 131-138.
- [70] E. Belorizky, M. A. Fremy, J. P. Gavigan, D. Givord et H. S. Li, Evidence in rare-earth (R)-transition metal (M) intermetallics for a systematic dependence of R-M exchange interactions on the nature of the R-atom, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 3971-3973.
- [71] G. Hilscher et H. Rais, Magnetic-properties and molecular-field coefficients of  $\text{Er}_6(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{23}$ , *J. Phys. F: Met. Phys.* **8** (1978) 511-520.

- [72] Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, Y. Skorokhod et J. Kamarad, Pressure effect on magnetic properties of  $\text{GdCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ , *Solid State Commun.* **150** (2010) 1614-1616.
- [73] Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, Y. Skorokhod, J. Kamarad et M. Misek, Magnetic properties of  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  compound under high pressures, *Solid State Commun.* **152** (2012) 1164-1167.
- [74] N. R. Lee-Hone, D. H. Ryan, O. Isnard, L. V. B. Diop et J. M. Cadogan, Extreme doping sensitivity of the ordering direction in  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 17E119.
- [75] G. A. Stewart, Some applications of rare earth Mössbauer Spectroscopy, *Materials Forum* **18** (1994) 177-193.
- [76] X. Zhao, *Magnetic properties of rare earth intermetallic compounds -  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$* , PhD Thesis, University of New South Wales, Australia (1996).
- [77] J. M. Cadogan, S. H. Li, S. J. Campbell et J. Jing, A Mössbauer study of spin-reorientation in  $\text{YCo}_4\text{B}$ , *Solid State Commun.* **81** (1992) 121-123.
- [78] Cz. Kapusta, N. Spridis et H. Figiel, NMR and local anisotropy in  $\text{YCo}_4\text{B}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* **83** (1990) 153-154.
- [79] K. H. J. Buschow, S. J. Hu, O. Tegus, L. Zhang, E. Brück et F. R. de Boer, Anisotropy and spin-reorientations in Co-rich rare earth compounds, *J. Alloys Compd.* **317-318** (2001) 2-7.
- [80] T. T. Dung, N. P. Thuy, N. M. Hong, T. D. Hien et J. J. M. Franse, Effects of iron substitution on the magnetic anisotropy of  $\text{YCo}_4\text{B}$ , *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 4633-4635.
- [81] J. Trygg, L. Nordström et B. Johansson, First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy for the pseudobinary compound  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$ , *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 745-749.
- [82] J. Deportes, D. Givord, J. Schweizer et F. Tasset, Different contributions of the two cobalt sites to the magnetocrystalline anisotropy of  $\text{YCo}_5$  and related compounds, *IEEE Trans. Magn.* **12** (1976) 1000-1002.
- [83] R. L. Streever, Individual Co site contributions to the magnetic anisotropy of  $\text{RCo}_5$  compounds and related structures, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 2704-2711.
- [84] K. H. J. Buschow et F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003).
- [85] S. Ofer, I. Nowik et S. G. Cohen, *Chemical Applications of the Mössbauer Spectroscopy*, eds V. I. Goldanskii et R. H. Herber (Academic Press, New York, 1968).
- [86] R. M. Sternheimer, On nuclear quadrupole moments, *Phys. Rev.* **80** (1950) 102-103.

- [87] R. M. Sternheimer, Quadrupole antishielding factors of ions, *Phys. Rev.* **130** (1963) 1423-1425.
- [88] M. T. Hutchings dans: *Solid State Physics*, eds. F. Seitz and D. Turnbull, **Vol. 16** (Academic Press, New York, 1964).
- [89] A. J. Freeman et J. P. Desclaux, Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions, *J. Magn. Magn. Mater.* **12** (1979) 11-21.
- [90] O. Isnard, P. Vulliet, A. Blaise, J. P. Sanchez, S. Miraglia et D. Fruchart,  $^{155}\text{Gd}$  Mössbauer spectroscopy study of the  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$  system, *J. Magn. Magn. Mater.* **131** (1994) 83-89.
- [91] W. A. Barton et J. D. Cashion, Electric-field gradients in ionic gadolinium compounds, *J. Phys. C* **12** (1979) 2897-2906.
- [92] Y. Tanaka, D. B. Laubacher, R. M. Steffen, E. B. Shera, H. D. Wohlfarth et M. V. Hoehn, Ground-state quadrupole moments of  $^{155, 157}\text{Gd}$  determined with muonic X-rays, *Phys. Lett. B* **108** (1982) 8-10.



## **Chapitre III : Etudes des propriétés physiques des composés de type $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ et dérivés par substitutions**

Le but principal de ce chapitre consiste à faire une étude des propriétés physiques singulières de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et des composés dérivés par substitution en nous attachant à caractériser le comportement magnétique du sous-réseau de métal  $3d$ .

La première partie décrit les résultats des différentes caractérisations expérimentales de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  par mesures de diffraction des rayons X et neutronique, magnétiques, d'expansion linéaire et de magnétostriction, de résistivité et de magnétorésistance. L'effet de la pression hydrostatique est investigué sur la structure et le magnétisme de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Les deuxième et troisième parties présentent les effets de la substitution Co/Fe et Mn/Fe sur les propriétés structurales et magnétiques dans les séries  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  respectivement. En effet, les substitutions Co/Fe et Mn/Fe modifient le nombre d'électrons sur la bande  $3d$  et donc les interactions magnétiques. La quatrième partie présente les effets de la substitution du cérium au lanthane dans les systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Une comparaison systématique des effets produits par l'application de pression externe et interne est utilisée pour découpler les effets volumiques et électroniques sur les propriétés magnétiques de ces composés. La cinquième partie propose une étude structurale et magnétique de l'alliage amorphe de type  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

## I. Etudes du composé $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre II,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  [1, 2] est le seul composé au fer stable dans la série  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  où R est un lanthanide ou l'yttrium, T un métal de transition 3d (Co ou Fe). Par contre, les composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  sont stables pour l'ensemble des terres rares à l'exception de l'euporium [3]. Au delà de cette singularité structurale,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente aussi un comportement magnétique original qui a attiré notre attention. La phase  $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$  a cependant été rapportée mais elle est métastable [4]. Rappelons que la structure des phases  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  décrite au chapitre II comporte deux sites cristallographiques de métal de transition 3d (18g et 18h), un site d'élément de terre rare (3a) et un site de bore (18h). Il y a donc trois unités formulaires par cellule élémentaire.

### I.1. Synthèse et diffraction des rayons X

Le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a été préparé par fusion dans un four à induction et traité thermiquement pendant trois semaines à  $900^\circ\text{C}$ .

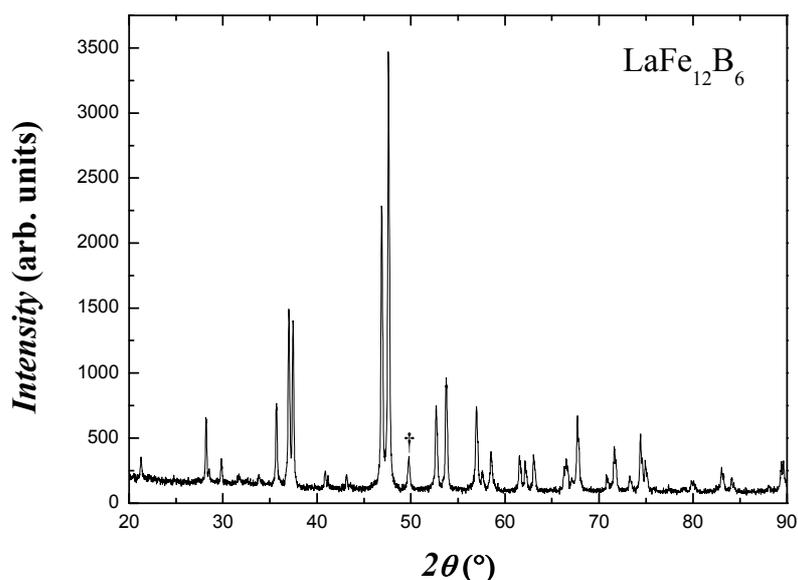


Figure III-1: Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , le symbole † représente le pic principal de l'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$  (raies  $\text{K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$  du cobalt).

Les mesures de rayons X sur poudre à température ambiante (figure III-1) ont montré que le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présentait la structure attendue de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Les diagrammes de diffraction de rayons X ont révélé également la présence d'une impureté correspondant à une phase de type  $\text{Fe}_2\text{B}$  (notée † sur la figure III-1) isotype de  $\text{Co}_2\text{B}$  très répandue dans la famille des composés  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  et qui a été rapportée par d'autres auteurs. Les paramètres de maille de la structure hexagonale sont :  $a = 9,631(5)\text{ \AA}$ ,  $c = 7,612(1)\text{ \AA}$ ,  $V = 611,4(3)\text{ \AA}^3$ . Nos

paramètres structuraux sont cohérents avec ceux obtenus par Rosenberg *et al* [1]. Le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  possède le plus grand volume dans la série des composés  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  étudiés. Ceci est cohérent avec la différence de taille des atomes de fer et de cobalt :  $r_{\text{Fe}} > r_{\text{Co}}$  d'une part, et le fait que le lanthane est l'élément de terre rare le plus gros d'autre part.

Dans le tableau III-1, nous comparons les distances interatomiques entre les plus proches voisins déterminées lors de notre étude du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . La plus courte distance correspond à la distance Fe-B. Sa valeur est sensiblement égale à 2,07 Å. Cette distance est plus courte que la somme des rayons métalliques. Rappelons que la somme des rayons métalliques du fer et du bore est de 2,194 Å [5]. La courte distance interatomique atteste d'une forte liaison et qu'un recouvrement d'états électroniques  $p$  du B et  $3d$  du Fe a lieu conduisant donc à une hybridation de ces niveaux.

atome	Fe <sub>1</sub> (18g)	Fe <sub>2</sub> (18h)	B (18h)	La (3a)
Fe <sub>1</sub> (18g)	2,535	2,544	2,073	3,308
Fe <sub>2</sub> (18h)	2,544	2,503	2,079	3,188
B (18h)	2,073	2,079	—	3,205
La (3a)	3,308	3,188	3,205	—

**Tableau III-1: Distances interatomiques (Å) entre proches voisins dans le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .**

Il est important de noter que, pour minimiser la présence d'impuretés, plusieurs synthèses ont été réalisées avec des teneurs en lanthane légèrement supérieures à la stoechiométrie nominale  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Cela a été bénéfique, de même que l'utilisation d'un long traitement thermique. Cependant, si la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  a été minimisée et nettement inférieure à celle rapportée dans la littérature par d'autres auteurs [1, 2], elle n'a pas pu être totalement éliminée.

## ***1.2. Mesures magnétiques***

Puisque le lanthane et le bore ne possèdent pas un moment intrinsèque, les propriétés magnétiques du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont dues au sous-réseau de fer. C'est lui que nous allons étudier.

### **1.2.a) Mesures thermomagnétiques**

La figure III-2 présente la dépendance en température de l'aimantation du composé intermétallique  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . La mesure a été réalisée en température croissante après avoir refroidi l'échantillon en absence de champ magnétique. On remarque que la susceptibilité

présente un maximum assez large au voisinage de 36 K. L'existence de ce maximum indique qu'en dessous de cette température,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  s'ordonne antiferromagnétiquement. La température de Néel  $T_N = 36 \pm 3$  K que nous avons déterminée est en très bon accord avec la valeur rapportée par Li *et al* [2]. Soulignons que nous avons également observé un faible pic à  $T_N$  dans les mesures de chaleur spécifique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Pour un composé si riche en fer, la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente deux particularités remarquables : la faiblesse de sa température d'ordre et la présence d'un ordre antiferromagnétique.

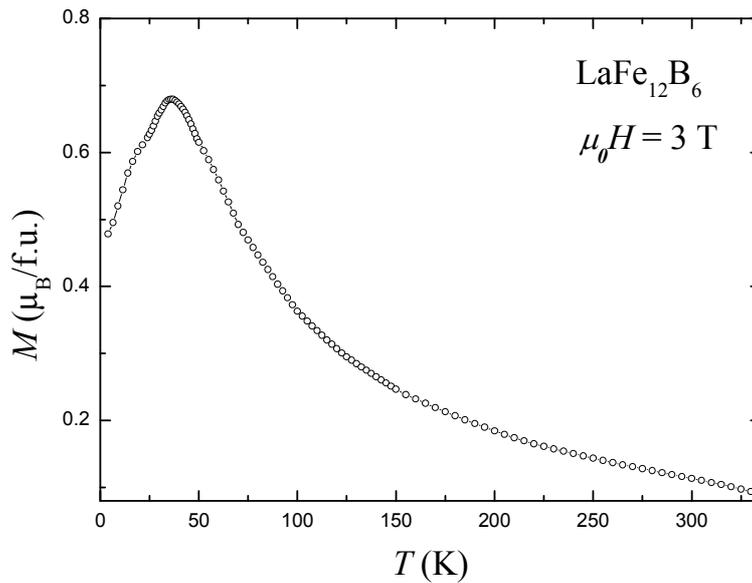


Figure III-2: Mesure thermomagnétique isochope du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

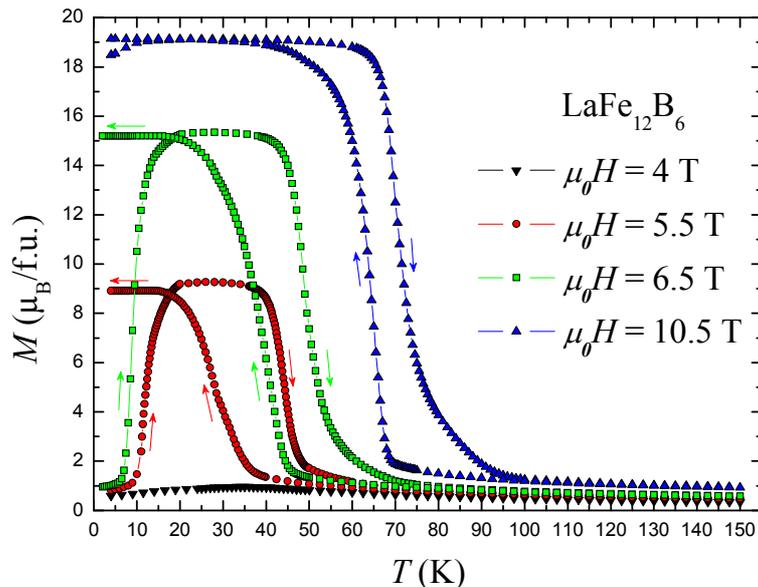
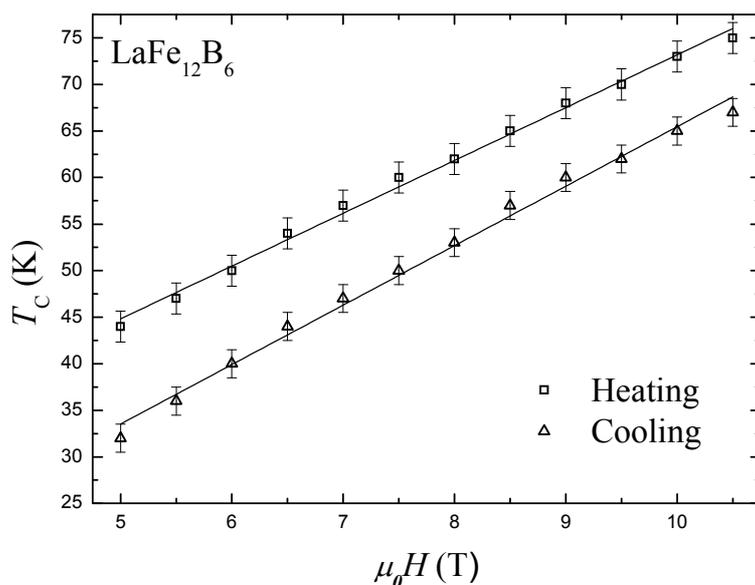


Figure III-3-a: Mesures d'aimantation pour différents champs magnétiques appliqués du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .



**Figure III-3-b: Evolution de la température de Curie  $T_C$  en fonction du champ magnétique appliqué de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .**

Les mesures d'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué (4 ; 5,5 ; 6,5 et 10,5 T) sont représentées sur la figure III-3-a. Pour toutes les courbes, l'échantillon est refroidi de la température ambiante jusqu'à 2 K en absence de champ magnétique. Une fois la température de 2 K stabilisée, le champ magnétique souhaité est appliqué et l'aimantation est alors enregistrée en température croissante et décroissante. Les flèches sur la figure indiquent le sens de la mesure. La courbe mesurée en température croissante sous 10,5 T reflète une transition de phase typique d'un état ferromagnétique (FM) à un état paramagnétique (PM). Il est remarquable que  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , dont l'état fondamental est antiferromagnétique (AFM), est devenu FM sous l'action d'un champ magnétique appliqué de 10,5 T et qu'il présente alors une température d'ordre augmentée de 100%. Lors du refroidissement, l'évolution de l'aimantation de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est similaire à celle observée lors du chauffage et présente une forte hystérésis thermique à proximité de la transition FM-PM. Les deux courbes thermomagnétiques réalisées à 5,5 et 6,5 T présentent des allures encore plus intéressantes : en chauffant à partir de l'état AFM à basses températures, le système est partiellement transformé à l'état FM et ensuite à l'état paramagnétique. Le refroidissement sous 5,5 et 6,5 T résulte d'une transition de l'état paramagnétique à l'état partiellement ferromagnétique. L'hystérésis thermique accompagnant la transition FM-PM est remarquablement large, elle est estimée à  $\approx 12$  K pour la courbe thermomagnétique mesurée sous 5,5 T et est indicative d'une transition magnétique du premier ordre. L'aimantation présente une divergence à basses températures entre le

chauffage et le refroidissement. On peut également observer sur ces mesures à 5,5 et 6,5 T que la valeur maximale de la courbe  $M(T)$  lors du chauffage est supérieure à celle du refroidissement ; ce qui est assez inhabituel.

Dans la figure III-3-b, nous présentons la dépendance en champ de la température de Curie  $T_C$  de la transition FM-PM mesurée en chauffant et en refroidissant. La température de Curie augmente quasi linéairement avec le champ magnétique appliqué et ceci pour le chauffage et le refroidissement. L'évolution de la température de Curie vaut 5,7 K/T et 6,4 K/T lors du chauffage et du refroidissement respectivement.

Afin de suivre plus précisément les transitions de phase magnétiques, nous montrons figure III-4 des mesures thermomagnétiques réalisées en température croissante sur l'échantillon refroidi sans champ. Pour les valeurs du champ magnétique externe comprises entre 4,75 et 6,5 T, les courbes  $M(T)$  présentent une forme en cloche. Ce comportement particulier est relié à la présence d'une transition AFM-FM à basses températures et d'une transition FM-PM à hautes températures. Les courbes en forme de cloche sont centrées autour de 29 K et un plateau se développe autour de cette température. La largeur et la hauteur du plateau augmentent avec le champ magnétique appliqué. En chauffant à partir de 2 K sous un champ magnétique de 7 T, l'aimantation de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  montre un changement abrupt, spectaculaire, de 1,10 à 15,30  $\mu_B/\text{f.u.}$  lorsque la température augmente seulement de 0,5 K. Le saut est suivi d'une augmentation progressive et d'un plateau ; la transition FM-PM à hautes températures reste continue comme pour les autres champs.

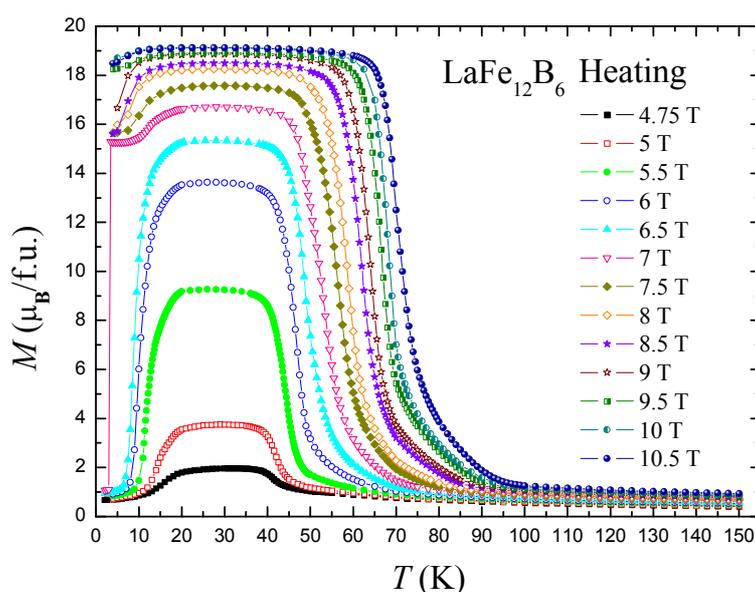
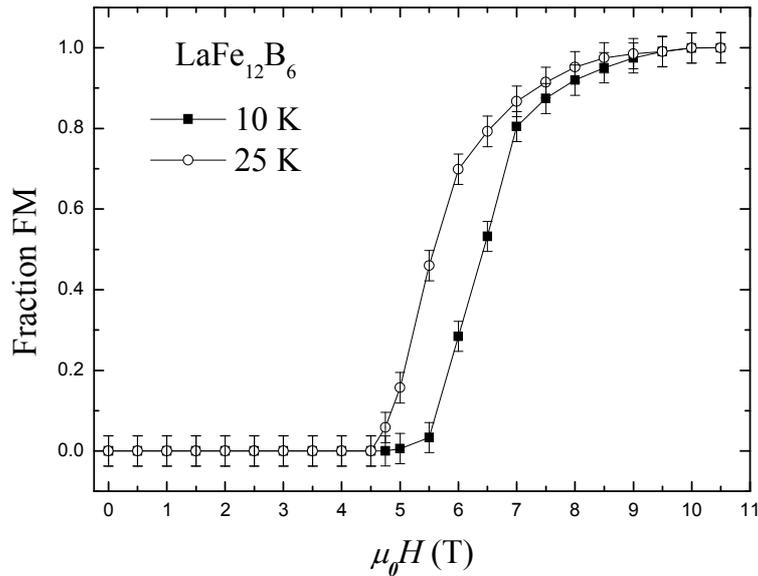


Figure III-4: Mesures thermomagnétiques pour différents champs magnétiques appliqués du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .



**Figure III-5: Evolution de la fraction de la phase ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué à 10 K et 25 K.**

A partir des mesures thermomagnétiques, il est évident que la proportion de chaque phase peut être évaluée. La figure III-5 illustre l'évolution en fonction du champ magnétique de la fraction FM déterminée pour deux températures, 10 K et 25 K. Pour les champs magnétiques inférieurs à 4,75 T, le composé est antiferromagnétique et une transition AFM-FM prend place lorsque le champ dépasse 5 T. L'état entièrement ferromagnétique est obtenu au dessus de  $\approx 8$  T. Les courbes montrent que les phases AFM et FM coexistent dans une certaine gamme de champ magnétique. Ceci est aussi caractéristique d'une transition du premier ordre. L'évolution représentée sur la figure III-5 de la proportion de la phase FM se manifeste de manière similaire à une transition métamagnétique induite par le champ appliqué.

A partir des mesures thermomagnétiques, nous avons construit le diagramme de phase magnétique champ-température  $\mu_0 H-T$  du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Il est illustré sur la figure III-6. Les triangles représentent la température de Néel  $T_N$ , les cercles correspondent à la température de transition AFM-FM  $T_{\text{AFM-FM}}$  et les carrés désignent la température de Curie  $T_C$ . La température de Curie  $T_C$  est fortement affectée par le champ magnétique appliqué, tandis que la température de Néel  $T_N$  reste presque constante. Pour les valeurs du champ magnétique appliqué comprises entre 4,75 et 7 T, le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente des transitions magnétiques successives d'un état antiferromagnétique à un état paramagnétique via un état ferromagnétique lorsque la température augmente.

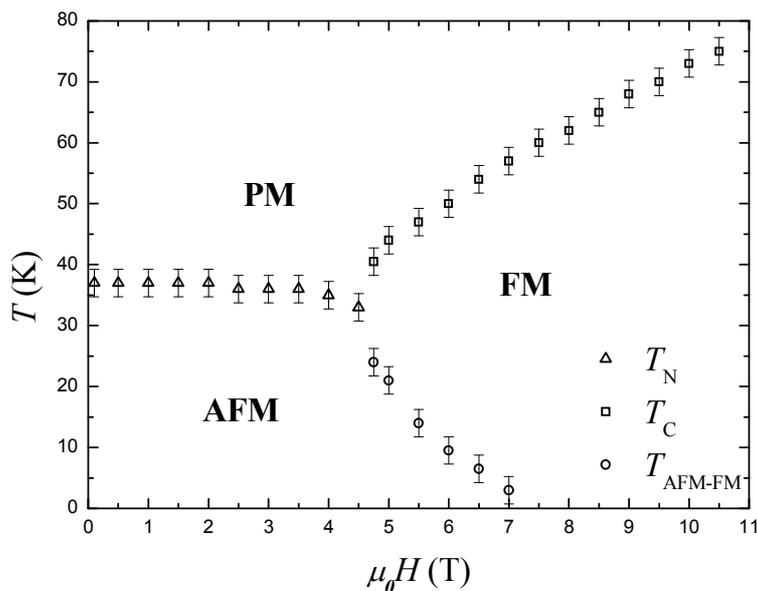


Figure III-6: Diagramme de phase magnétique du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  déduit des mesures thermomagnétiques en températures croissantes.

### I.2.b) Mesures d'aimantation isotherme

Afin de clarifier les états magnétiques à différentes températures et champs, nous avons effectué des mesures d'aimantation isotherme.

#### i) Etudes à des températures $T \geq 8 \text{ K}$

La figure III-7 montre les isothermes magnétiques mesurées dans la gamme de température 8–60 K du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Les flèches indiquent le sens de la mesure.  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente une transition de phase métamagnétique entre les états AFM et FM pour  $T < T_N$  et entre les états PM et FM pour  $T > T_N$ . Les transitions métamagnétiques AFM-FM et PM-FM sont induites par le champ magnétique externe appliqué. La transition métamagnétique est accompagnée d'une hystérésis remarquablement large dont la largeur décroît avec l'augmentation de la température. La largeur de l'hystérésis évolue de 5,4 à 1,5 T lorsque la température varie de 8 à 60 K. Le cycle d'hystérésis qui existe entre la mesure en champ croissant et celle en champ décroissant ne montre aucune coercitivité et confirme la nature du premier ordre de la transition de phase métamagnétique. Le champ critique de la transition métamagnétique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  a été défini comme la valeur maximale de la dérivée première de l'aimantation par rapport au champ magnétique. L'évolution thermique du champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  déduit des isothermes magnétiques est représentée figure III-8. Le champ critique mesuré en champ décroissant (down) augmente de façon monotone avec la température tandis que celui mesuré en champ croissant (up) montre une dépendance en température non-monotone, à savoir  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  (up) diminue à basses températures jusqu'à

environ 20 K et ensuite augmente à hautes températures.

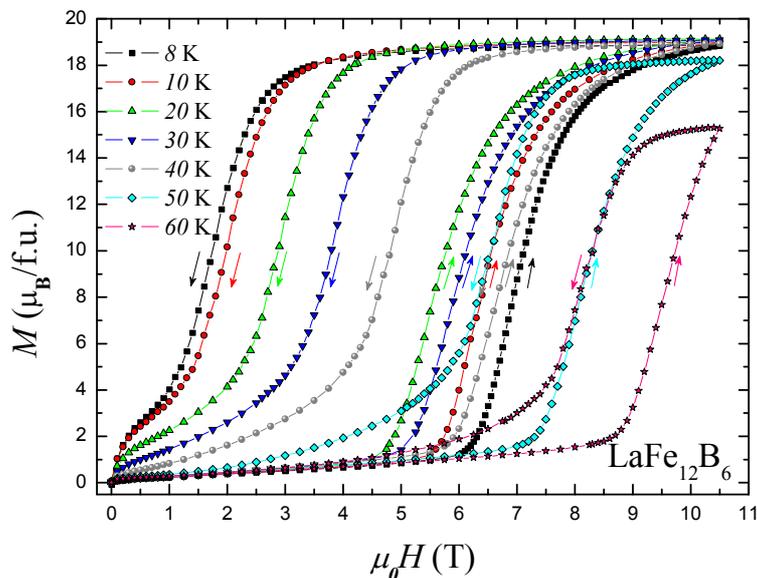


Figure III-7: Courbes isothermes d'aimantation du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  dans la gamme de température 8–60 K.

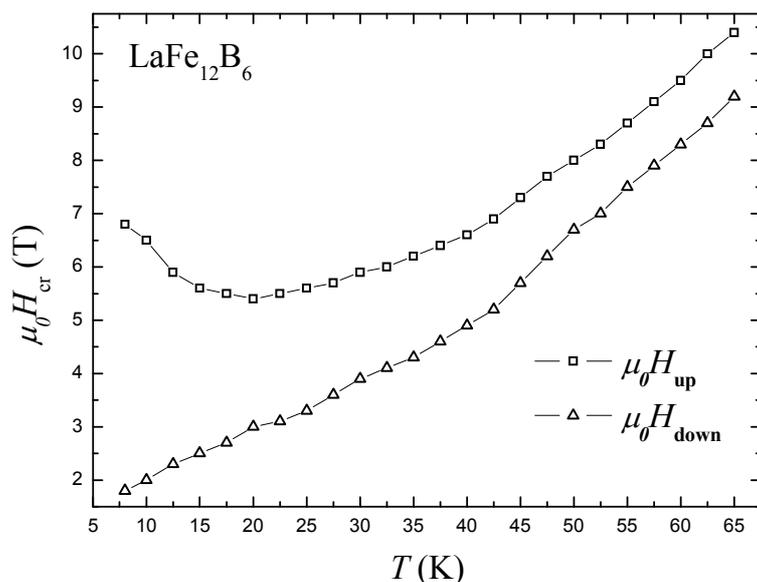


Figure III-8: Evolution thermique des champs critiques mesurés en champs croissant (up) et décroissant (down).

D'autres isothermes magnétiques ont été réalisées à des températures sélectionnées afin de vérifier la réversibilité de la transition métamagnétique induite sous l'effet du champ magnétique appliqué. Pour cette étude, l'échantillon  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est d'abord refroidi de la température ambiante jusqu'à la température de mesure en absence de champ magnétique. Après stabilisation de la température de mesure, le champ magnétique est appliqué et l'aimantation est enregistrée : en augmentant une première fois le champ magnétique, ensuite

en réduisant le champ à zéro et enfin en augmentant une deuxième fois le champ magnétique. Les résultats des mesures à 8 K et 40 K sont présentés sur la figure III-9. Les résultats montrent que la transition métamagnétique PM-FM (40 K panneau du haut) est entièrement réversible ; après l'annulation du champ magnétique le système revient à l'état PM. Quant à la transition de phase AFM-FM (8 K panneau du bas), elle n'est que partiellement réversible. Après la réduction du champ magnétique à zéro, il reste environ 16 % de l'échantillon dans l'état FM à 8 K ; ceci est clairement visible sur la courbe correspondant à la deuxième montée du champ magnétique.

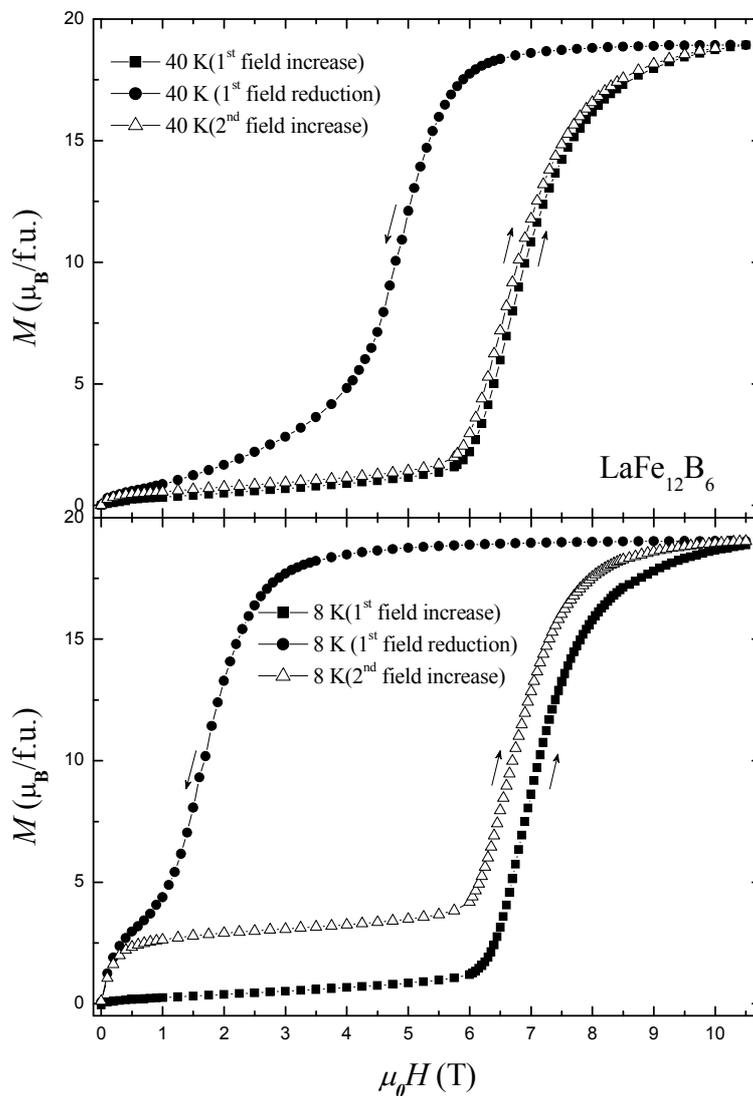


Figure III-9: Courbes isothermes d'aimantation du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mesurées à 8 K et 40 K.

### ii) Etudes à très basses températures $T < 8 \text{ K}$

Les mesures d'aimantation isotherme réalisées à très basses températures sur le

composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées figure III-10. Les courbes montrent des sauts d'aimantation inhabituellement abrupts. Ces sauts spectaculaires sont suivis par des plateaux. On s'aperçoit qu'à 6 K le second saut a disparu ; l'allure de la courbe après le premier plateau suggère une large distribution des champs critiques de la transition dans différentes parties de l'échantillon [6]. En champ croissant, nous estimons qu'environ 83% de l'échantillon est transformé de l'état AFM à l'état FM au premier saut d'aimantation. L'aimantation à saturation de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  à 2 K vaut  $18,55 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ . Cette valeur est de  $1,45 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  plus petite que celle rapportée par Li *et al* [2] pour le même composé. Notre valeur est sans doute meilleure puisque nous avons minimisé la quantité d'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$  et corrigé du magnétisme de l'impureté ferromagnétique. Notons que, bien que sortant de l'ordinaire, des sauts abrupts d'aimantation ont été rapportés ces dernières années pour d'autres systèmes tels que  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  [7-13],  $\text{Nd}_5\text{Ge}_3$  [14], des composés dérivant de  $\text{CeFe}_2$  par dopage [15-17],  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$  [18], ainsi que les pérovskites à base de manganèse [6, 13, 19-31]. Le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente la particularité remarquable d'être l'un des rares parmi ceux-ci à présenter des sauts (marches d'aimantation) à champ décroissant lors du retour à  $\mu_0 H = 0$  (voir figure III-10 et III-11). Il se singularise aussi par l'origine exclusivement  $3d$  du magnétisme du Fe donnant naissance à ce comportement extraordinaire de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

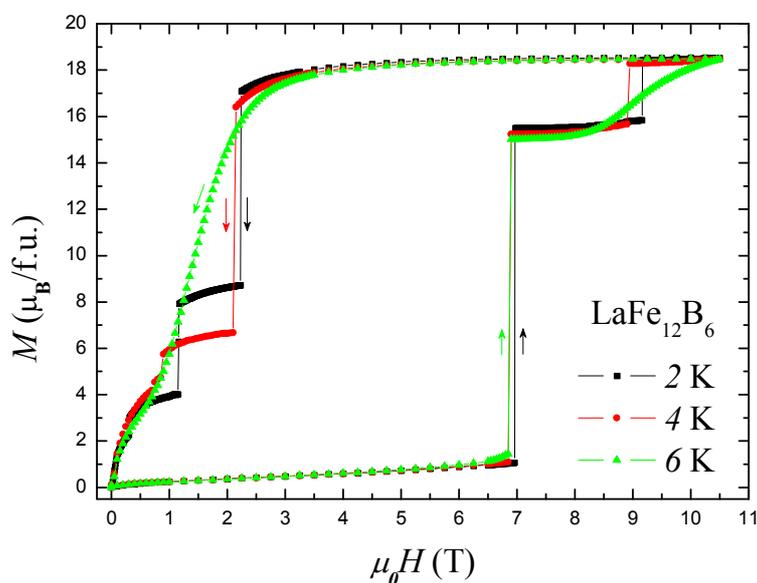


Figure III-10: Courbes isothermes d'aimantation du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mesurées à 2 K, 4 K et 6 K.

Nous interprétons le saut abrupt d'aimantation comme caractéristique du passage de l'état AFM à l'état FM du matériau  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Seul cela peut expliquer une telle variation

d'aimantation. La non saturation au premier saut et l'existence de plusieurs transitions successives nous amène à penser que l'échantillon ne bascule pas subitement de AFM à FM dans tout le volume mais que certaines régions transitent tandis que d'autres ne le font qu'à un champ de transition plus élevé.

La figure III-11 présente cinq quadrants successifs d'aimantation isotherme mesurés à 2 K de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . En augmentant le champ magnétique après avoir refroidi l'échantillon en champ nul (étape 1), on observe une augmentation monotone de l'aimantation suivie par des discontinuités. En champ décroissant (étape 2), l'apparition de la phase AFM se produit à des champs critiques nettement plus faibles que les champs critiques observés en champ croissant. Il est important de noter que le champ critique dépend des détails de la procédure de mesure et de l'histoire thermique et magnétique de l'échantillon. Une autre caractéristique qui peut être remarquée sur la figure III-11 est le fait que la courbe de première aimantation (étape 1) est en dehors de la courbe enveloppe (étape 5).

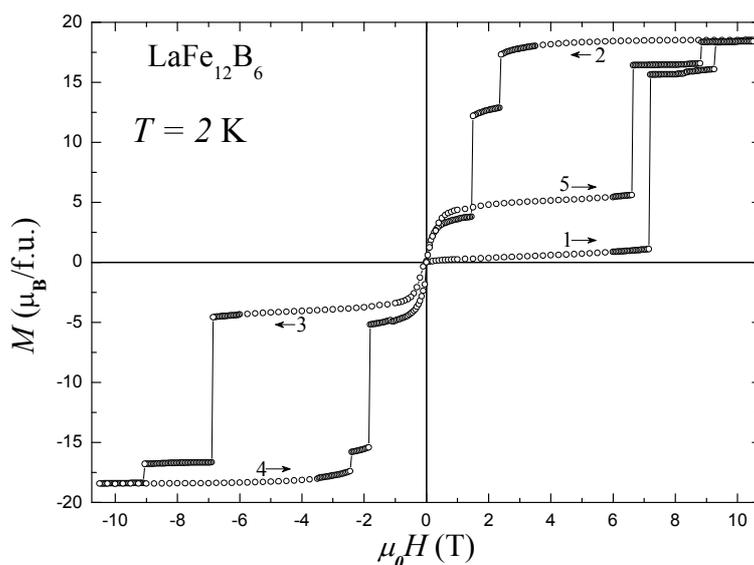


Figure III-11: Cycle d'hystérésis de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mesuré à 2 K sur poudre libre.

Compte tenu du caractère inattendu du processus d'aimantation de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons choisi d'effectuer diverses études complémentaires pour approfondir ce point :

- en mesurant successivement plusieurs courbes d'aimantation pour tester la reproductibilité de ces comportements inhabituels,
- en jouant sur le champ magnétique appliqué lors du refroidissement,
- en modifiant l'histoire thermique et ou magnétique du matériau étudié,
- en effectuant des mesures magnétiques dépendantes du temps.

Nous présentons une sélection des résultats de ces études dans les paragraphes suivants.

Avant d'aller plus loin, il est essentiel de vérifier la reproductibilité du comportement magnétique particulier observé à basses températures. Plusieurs cycles d'hystérésis ont été enregistrés à 2 K et les résultats sont présentés figure III-12. Après chaque cycle, l'échantillon  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a été chauffé jusqu'à 300 K et ensuite refroidi jusqu'à 2 K en absence de champ magnétique. Tout d'abord, on peut souligner la superposition des courbes dans le régime linéaire entre 0 et 7 T, attestant de la désaimantation totale de l'ensemble de l'échantillon entre les cycles. En champ croissant, pour chacune des cinq courbes, les sauts d'aimantation et les plateaux se reproduisent. Les champs critiques associés aux sauts ainsi que la hauteur du premier plateau diffèrent légèrement d'un cycle à un autre. Cependant, en champ décroissant, une dispersion importante existe sur le nombre de sauts observés, les champs critiques et la hauteur des plateaux.

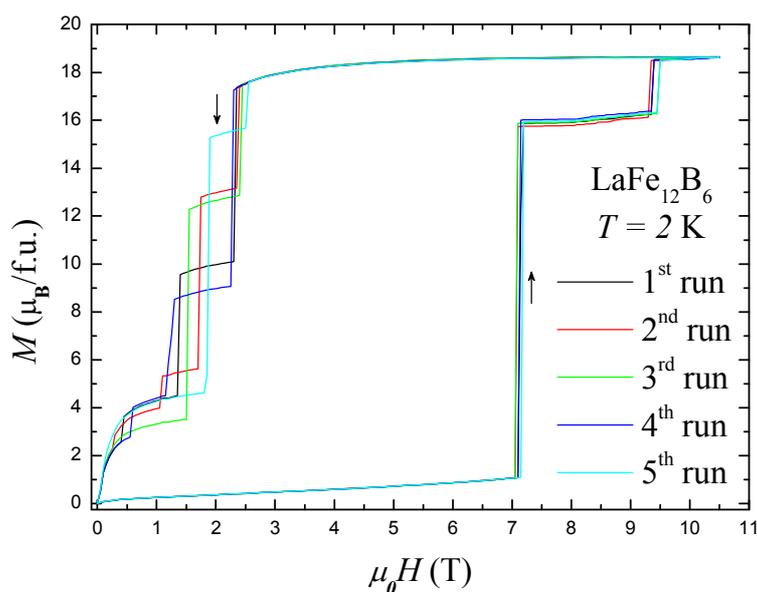


Figure III-12: Courbes d'aimantation mesurées successivement à 2 K cinq fois du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

Il est bien connu que le refroidissement sous champ magnétique change les fractions relatives des phases ferromagnétique et antiferromagnétique, ainsi nous avons également étudié l'effet du champ de refroidissement sur les sauts d'aimantation à 4 K de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Pour ces mesures l'échantillon est refroidi de 300 K à 4 K sous le champ magnétique souhaité  $\mu_0H \geq 0$ . Après stabilisation de la température de mesure (à 4 K) le champ magnétique est réduit à zéro, puis les courbes  $M(\mu_0H)$  sont enregistrées en champ croissant et décroissant jusqu'à 10,5 T. Les résultats sont présentés sur la figure III-13-a. Dans cette

figure, les termes ZFC et FC signifient Zero Field Cooled et Field Cooled respectivement.

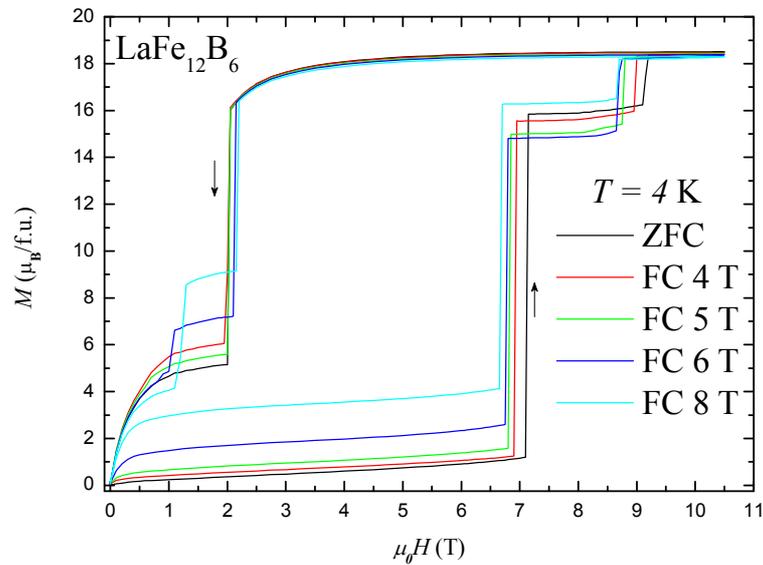


Figure III-13-a: Cycles d'hystérésis à 4 K du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

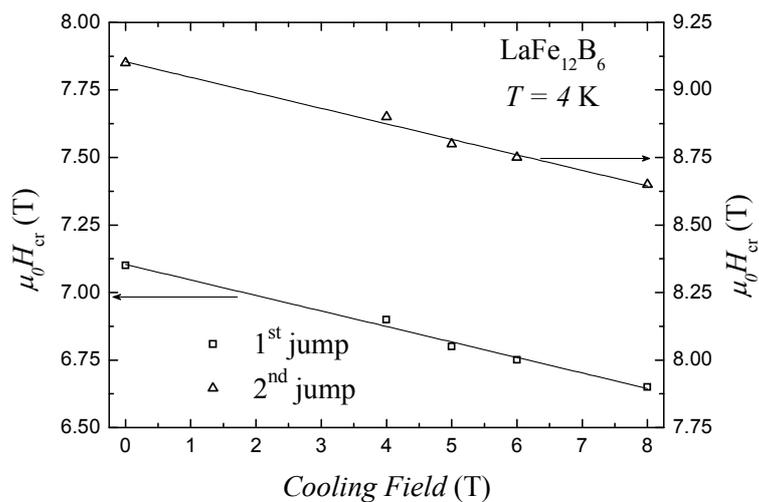


Figure III-13-b: Evolution des champs critiques des deux sauts d'aimantation (mesurés en champ croissant) en fonction du champ magnétique de refroidissement à 4 K du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

Un tel refroidissement sous champ magnétique augmente la fraction de phase ferromagnétique de l'échantillon, ce qui se traduit par une aimantation plus grande à faibles champs. La fraction volumique de la phase FM peut être contrôlée par le champ magnétique de refroidissement. Le refroidissement sous champ magnétique diminue les champs critiques  $\mu_0 H_{cr}$  des deux sauts d'aimantation observés en champ croissant. Cette diminution de  $\mu_0 H_{cr}$  n'est pas surprenante puisque le refroidissement sous champ augmente la proportion de la phase FM en favorisant sa présence. Le décalage du champ critique  $\mu_0 H_{cr}$  est quasi linéaire

avec le champ de refroidissement comme cela est illustré sur la figure III-13-b. Un décalage de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  avec le champ de refroidissement a été observé dans les composés  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$  [6] et  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  [7]. Cependant, pour ces deux composés, le champ critique augmentait avec le champ de refroidissement contrairement à ce que nous observons ici pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

Afin d'investiguer plus profondément la dynamique des sauts d'aimantation, nous avons aussi mené des expériences de relaxation à 2 K pour différents champs magnétiques appliqués. Les expériences de relaxation ont été réalisées selon la séquence suivante : (i) l'échantillon est d'abord refroidi de la température ambiante jusqu'à 2 K en champ nul (ii) après stabilisation de la température, le champ magnétique est appliqué et l'aimantation mesurée en fonction du temps pendant 2 heures. Cette procédure a été répétée pour plusieurs champs magnétiques autour du champ critique et les résultats sont présentés figure III-14-a. Pour  $\mu_0 H = 7,1$  T, la dépendance temporelle de l'aimantation montre un saut spectaculaire lorsque la température et le champ magnétique sont constants. L'aimantation passe soudainement de  $1,12 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  à  $15,86 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  Le temps d'attente avant le saut de l'aimantation est appelé temps d'incubation [20]. Le temps d'incubation est d'environ 3420 secondes pour le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

La figure III-14-b présente les mêmes données que la figure III-13-a mais cette fois, nous traçons l'évolution temporelle de l'aimantation normalisée  $M/M_0$  où  $M_0$  est l'aimantation initiale mesurée à  $t = 0$  pour chaque champ appliqué. On peut voir que la relaxation magnétique pour les champs supérieurs à 7,1 T (c'est-à-dire au dessus du premier saut) conduit à des courbes plates sans dépendance temporelle détectable. Par contre, les courbes mesurées à des champs magnétiques inférieurs à 7,1 T montrent une faible mais quantifiable dépendance temporelle de l'aimantation. Les courbes réalisées pour  $\mu_0 H < 7,1$  T ont été ajustées par une simple loi de relaxation de la forme [14, 20] :

$$M(\mu_0 H, t) = M_0(\mu_0 H) + [M_\infty(\mu_0 H) - M_0(\mu_0 H)] \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(\mu_0 H)}\right) \right] \quad (3.1)$$

où  $M_\infty$  est la valeur de l'aimantation à  $t = \infty$  et  $\tau$  le temps de relaxation. Les valeurs obtenues de  $\tau$  varient de 3800 à 7500 secondes, augmentant lorsque le champ magnétique croît. Les valeurs de  $\tau$  dans le cas de certains manganites, tel que le composé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{O}_3$  présentant des caractéristiques similaires à  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , se trouvent dans la gamme 5600–7100 secondes [20]. Signalons que le temps de relaxation  $\tau$  est lié à l'amplitude de la barrière d'énergie entre deux états métastables [32-36].

La reproductibilité du temps caractéristique du saut de l'aimantation a été vérifiée par répétition de l'expérience. Bien que les mesures répétées montrent chacune un saut, le temps exact de l'apparition du saut n'est pas reproductible, ce qui reflète une nature statistique du phénomène.

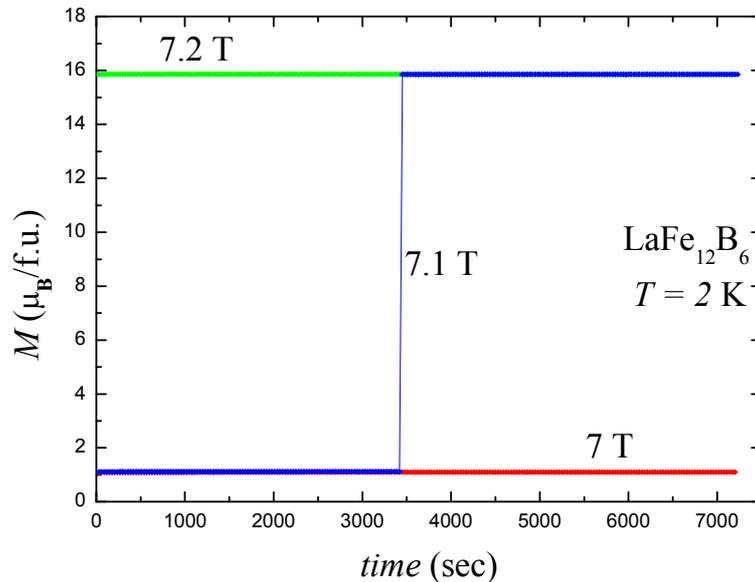


Figure III-14-a: Evolution temporelle de l'aimantation à 2 K du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  pour différents champs appliqués.

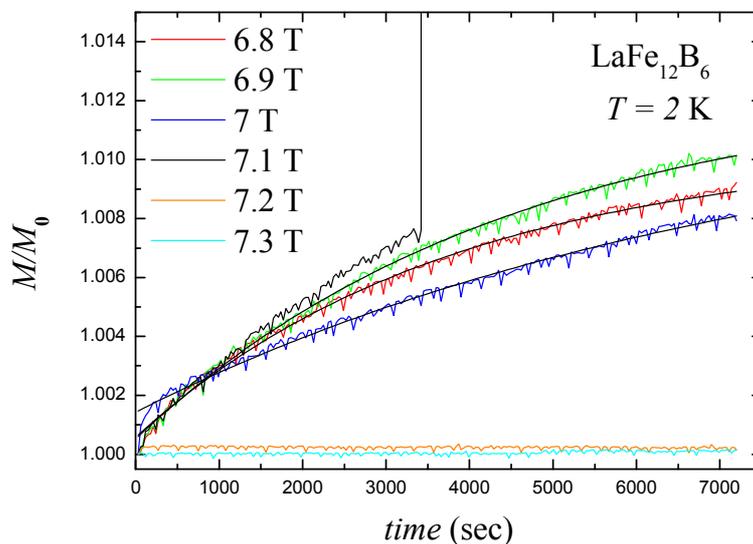


Figure III-14-b: Evolution temporelle de l'aimantation relative mesurée à 2 K pour différents champs appliqués sur le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

Notons que des expériences de relaxation ont été également réalisées pour des champs magnétiques autour du champ critique du deuxième saut. Pour  $\mu_0 H = 9,4 \text{ T}$  l'évolution temporelle de l'aimantation présente un saut soudain ; l'aimantation de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  passe de

16,28  $\mu_{\text{B}}$ /f.u. à 18,47  $\mu_{\text{B}}$ /f.u. Cette fois, le temps d'incubation est de 150 secondes, beaucoup plus court que le temps caractéristique du premier saut. Le temps de relaxation  $\tau$  obtenu varie de 3320 à 5670 secondes.

Il est important de souligner que le saut d'aimantation, que nous avons observé dans la relaxation magnétique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , est très similaire au comportement particulier trouvé dans les transformations martensitiques standards. Par exemple, Kakeshita *et al* [37] ont rapporté pour l'alliage Fe-31,7- % at. Ni une courbe d'évolution de la résistivité électrique en fonction du temps qui est remarquablement similaire à la figure III-14-a, c'est-à-dire un saut brutal à  $t = 1020$  secondes de la résistivité séparant deux plateaux. Dans l'expérience menée par Kakeshita *et al* [37], l'échantillon a été maintenu à une température fixe légèrement au-dessus de la température de début de la transformation martensitique, et l'évolution de la transformation a été suivie via la résistivité. Ici, dans notre cas, l'échantillon  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est placé dans un champ magnétique près de la transition métamagnétique et les mesures d'aimantation sont utilisées pour suivre la transformation. De plus, l'évolution temporelle des contraintes induites par le champ magnétique dans les phases martensitiques Ni-Mn-Ga [38] suit une loi exponentielle.

Les résultats expérimentaux de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présentés ci-dessus sont très similaires à ceux observés dans certains oxydes à séparation de phases [6, 13, 19-32] mais également à ceux de certains composés intermétalliques tels que  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  [7-13],  $\text{Nd}_5\text{Ge}_3$  [14], des composés dérivant de  $\text{CeFe}_2$  par dopage [15-17]. Plusieurs explications ont été proposées par différents auteurs sur les avalanches observées dans ces différentes classes de matériaux, mais la plus courante est fondée sur l'analogie avec un effet de type martensitique. Les transformations martensitiques sont connues pour leur nature discontinue et peuvent montrer des effets de croissance brutale d'une phase et par conséquent affecter fortement les propriétés magnétiques [13, 37]. Nous pensons que la similitude trouvée dans les propriétés à très basses températures de ces systèmes complètement différents n'est pas une simple coïncidence et les sauts d'aimantation peuvent être considérés comme des manifestations de la nature (de type) martensitique de la transition. Dans ce scénario, les avalanches correspondraient à la croissance soudaine de la phase FM à l'intérieur de la matrice AFM [13]. L'état fondamental de ces systèmes ainsi que celui de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  à basse température est antiferromagnétique. Avec l'application de champ magnétique, une phase FM apparaît et sa proportion augmente à la fois en fonction du temps et du champ magnétique appliqué. Une interface AFM/FM se développe et l'énergie de cette interface agit contre l'évolution de la phase FM et freine ou

bloque sa croissance. La force motrice agissant sur les moments magnétiques croît avec l'augmentation du champ. Et lorsque le champ magnétique appliqué est suffisamment fort pour vaincre l'énergie d'interface, la phase FM pousse soudainement, ce qui se traduit par des sauts brusques sur l'aimantation comme observé sur d'autre système [14]. Au cours du processus d'avalanche, la balance entre énergie magnétique et énergie d'interface peut geler le système dans un état thermodynamique métastable et la transition dans son ensemble se fait alors en plusieurs étapes entre états métastables [19] et ceci influence fortement les propriétés physiques.

Par ailleurs, la diversité des systèmes présentant ces sauts d'aimantation (magnétisme localisé  $4f$ , oxydes, intermétalliques conducteurs ou isolants) et le caractère récent de ces études ne permettent pas d'avoir un recul et une compréhension complète des mécanismes mis en jeu dans ces systèmes.

### **I.2.c) Propriétés magnétocaloriques**

Pour évaluer l'effet magnétocalorique du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons déterminé la variation d'entropie magnétique grâce aux mesures d'aimantation isotherme. La variation d'entropie magnétique est reliée à la variation de l'aimantation par une des relations de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (3.2)$$

On obtient alors la variation d'entropie magnétique isotherme en intégrant l'équation (3.2) entre  $H_1$  et  $H_2$  :

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.3)$$

La figure III-15 montre l'évolution thermique de la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  pour différents champs magnétiques appliqués. La figure III-16 illustre la dépendance en température de la dérivée de l'aimantation mesurée sous 6 T en température croissante. Comme on le voit sur la figure III-16, la dérivée de l'aimantation présente deux pics et un changement de signe en passant de positif à négatif lorsque la température augmente. Ces deux pics correspondent aux transitions magnétiques successives AFM-FM et FM-PM en température croissante. Le signe de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température détermine celui de la variation d'entropie magnétique. Comme on peut l'observer sur la figure III-15,  $\Delta S_M$  change de signe. La variation d'entropie  $\Delta S_M$  est négative autour de la température de Curie, en revanche elle devient positive autour de la transition de phase

AFM-FM. Un tel effet magnétocalorique avec un signe positif de  $\Delta S_M$  est connu sous le nom d'effet magnétocalorique inverse [39-41]. Un effet magnétocalorique inverse a été rapporté dans divers matériaux magnétiques tels que  $\text{La}_{0,125}\text{Ca}_{0,875}\text{MnO}_3$  [40], des composés de type Heusler [39, 41-42], ou des composés dérivant de  $\text{CeFe}_2$  par dopage [43-44].

La variation d'entropie magnétique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente une forte dépendance en champ. On s'aperçoit que  $\Delta S_M$  présente un pic très élargi en champ autour de la transition FM-PM tandis que le pic de la variation d'entropie est relativement étroit à la transition AFM-FM et l'augmentation du champ magnétique augmente fortement le maximum de ce pic. Le pic de  $\Delta S_M$  à la transition AFM-FM se déplace vers les plus basses températures lorsque le champ magnétique externe augmente. Ceci est en accord avec la diminution de la température de transition AFM-FM  $T_{\text{AFM-FM}}$  déjà observée dans les mesures thermomagnétiques. La valeur absolue de  $\Delta S_M$  atteint une valeur maximale de  $19 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  autour de  $T_{\text{AFM-FM}}$  presque trois fois plus grande que la valeur autour de la température de Curie.

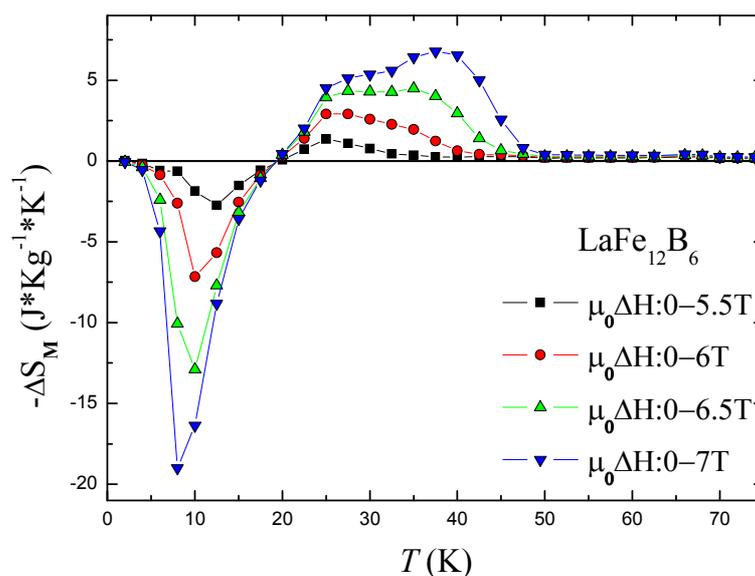


Figure III-15: Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

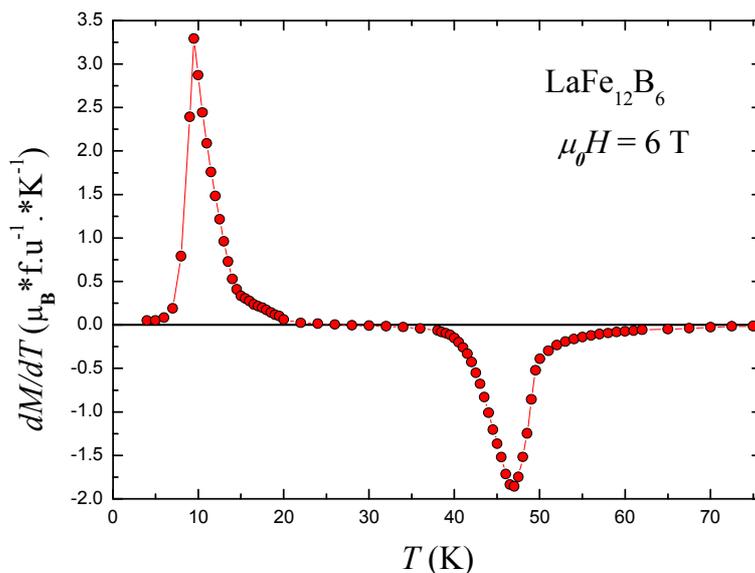


Figure III-16: Dérivée en fonction de la température de la courbe thermomagnétique mesurée en température croissante sous un champ magnétique de 6 T.

Suivant Rostamnejadi *et al* [45], les effets magnétocaloriques inverse et normal se suivent parce que l'entropie magnétique de l'état FM est intermédiaire entre celle de l'état AFM et celle de l'état complètement désordonné PM. L'application de champ magnétique au dessus de la température de Curie diminue l'entropie magnétique en induisant de l'ordre, ce qui conduit à une augmentation de la température. Toutefois, l'application de champ magnétique juste en dessous de la transition AFM-FM stabilise la phase FM, qui a une plus grande entropie que l'état fondamental AFM, ce qui réduit la température.

### ***1.3. Diffraction des neutrons sous champ fort et basse température***

Afin de compléter notre étude, nous sommes allés réaliser des expériences de diffraction neutronique sous champ magnétique fort jusqu'à 15 T au HZB (Helmholtz Zentrum Berlin) sur le diffractomètre EXED (Extreme Environment Diffractometer). Cet instrument à haute résolution fonctionne en temps de vol et est optimisé pour la diffraction en conditions extrêmes. Nous l'avons utilisé en particulier à champ magnétique fort et à basse température. Pour les caractéristiques techniques de cet instrument, nous orientons le lecteur vers la référence [46].

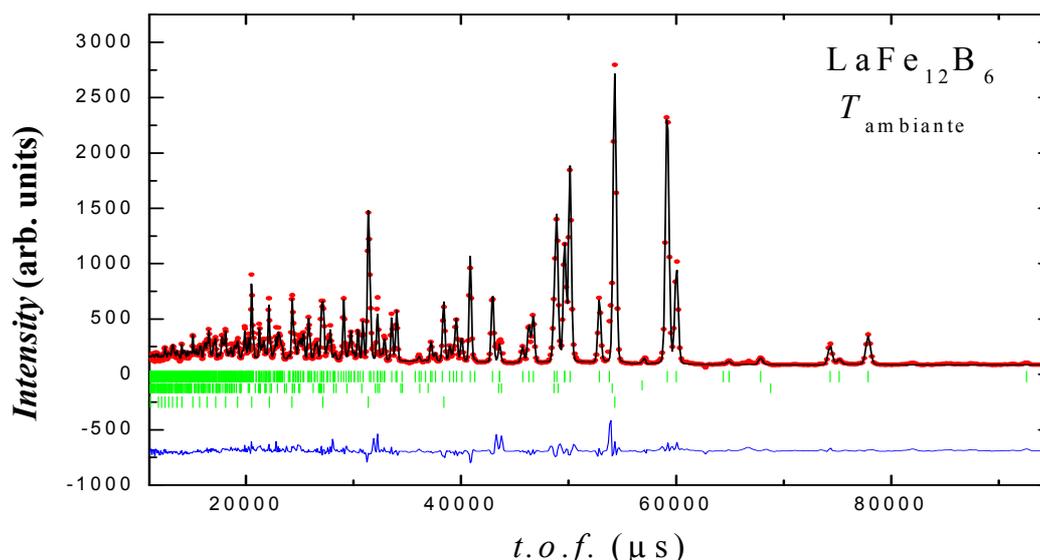


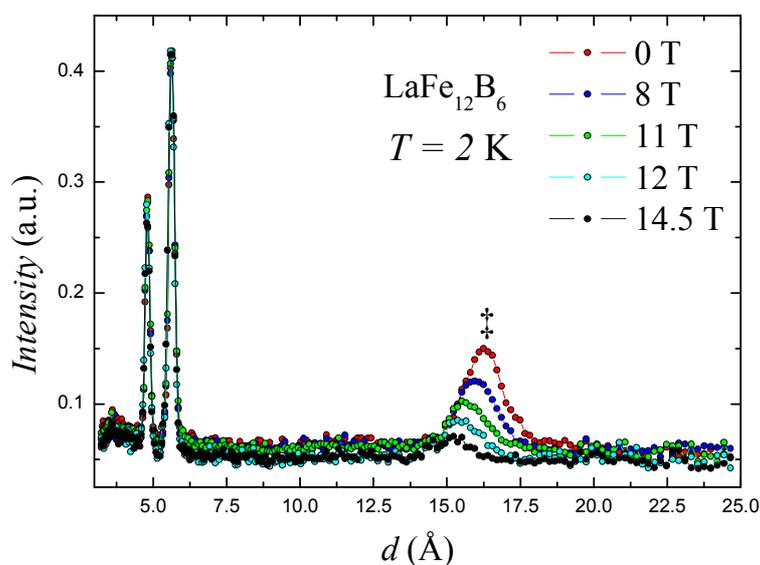
Figure III-17: Affinement de Rietveld du diffractogramme neutronique collecté sur EXED (banque à  $155^\circ$ ) à température ambiante pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . La première série de traits verticaux représente les positions des pics de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , la deuxième et la troisième série correspondent aux pics d'impuretés  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{Fe-}\alpha$  respectivement.

Signalons que, pour minimiser l'absorption, nous avons pris soin de synthétiser cet échantillon avec du bore isotopique  $^{11}\text{B}$ . En outre, pour éviter l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique appliqué ce qui conduirait à une orientation préférentielle, l'échantillon a été pastillé puis figé par l'utilisation de poids en Cd évitant son retournement. Il faut noter que cet échantillon contient du  $\text{Fe-}\alpha$  en plus du  $\text{Fe}_2\text{B}$ . La figure III-17 présente un affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme neutronique collecté à température ambiante sur la banque placée à  $155^\circ$  et donc la mieux adaptée pour l'étude de la structure cristalline. Les impuretés  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{Fe-}\alpha$  ont été prises en compte dans l'affinement. Les résultats sont présentés dans le tableau III-2. Il faut noter que les paramètres structuraux déduits des affinements en temps de vol sont en très bon accord avec ceux déduits de la diffraction des rayons X.

$a = 9,580(4); c = 7,575(3) \text{ \AA};$			
$R_{\text{Bragg}} = 7,99\%; R_{\text{wp}} = 10,5\%; R_{\text{p}} = 12,6\%; R_{\text{exp}} = 0,36\%$			
	Fe (18g)	Fe (18h)	B (18h)
$x$	0,369(1)	0,424(1)	0,485(1)
$z$	—	0,035(1)	0,286(2)

Tableau III-2: Résultats et facteurs de confiance de l'affinement de Rietveld du diffractogramme neutronique réalisé à température ambiante de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (banque à  $155^\circ$ ).

Nous avons aussi positionné deux banques de détecteur à un angle de  $30^\circ$  afin de mettre en évidence l'évolution du diffractogramme dans le domaine des grandes distances interréticulaires qui correspond au domaine attendu des pics magnétiques. La figure III-18 présente les diffractogrammes neutroniques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  collectés à 2 K pour différents champs magnétiques appliqués.



**Figure III-18:** Evolution du diffractogramme neutronique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  collecté à 2 K sous différents champs magnétiques appliqués entre 0 et 14,5 T (banque à  $30^\circ$ ).

Signalons que l'environnement de l'échantillon donne de nombreux pics de diffraction et diffuse notablement, ce qui conduit à un rapport signal sur bruit réduit et limite aussi la zone exploitable du diffractogramme. Cela a gêné l'exploitation complète des diffractogrammes, on peut cependant observer une évolution notable près de  $d = 16,3$  Å qui correspond à un pic d'origine magnétique (noté ‡ sur la figure III-18). Celui-ci atteste d'un ordre AFM à champ nul ; à 2 K nous pouvons indexer ce pic à champ nul par un vecteur de propagation  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Alors que les pics nucléaires sont peu ou pas affectés par l'application du champ magnétique externe, on peut observer une nette diminution de l'intensité du pic magnétique lorsque le champ appliqué augmente ainsi qu'un décalage de la position de ce pic vers de plus petites distances interréticulaires. A 14,5 T, le pic AFM a pratiquement disparu (voir figure III-18), confirmant la disparition progressive de l'état antiferromagnétique discuté au paragraphe I.2.b). L'évolution de l'intensité du pic magnétique en fonction du champ magnétique appliqué est illustrée dans la figure III-19. Cependant, nous n'avons pas identifié d'apparition de contributions magnétiques sur les pics d'origine nucléaire. Nous ne pouvons exclure que certaines contributions ferromagnétiques apparaissent sur d'autres pics nucléaires

tout ou partiellement masqués par les pics dus au cryostat ou à la cellule porte échantillon.

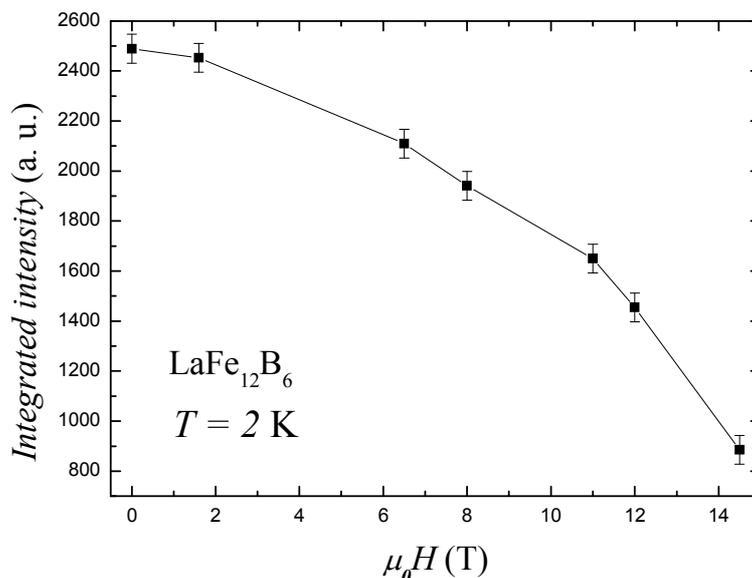


Figure III-19: Evolution de l'intensité du pic de surstructure magnétique en fonction du champ magnétique appliqué.

En conclusion, la diffraction des neutrons a permis de prouver la disparition progressive de l'état AFM lorsque l'on augmente le champ en faveur d'une structure FM. Nous avons cherché à mettre en évidence un possible abaissement de symétrie induit par la transition métamagnétique. Cependant, à la lumière de cette analyse neutronique, la symétrie cristalline reste inchangée à la transition entre les états AFM et FM, en tout cas dans la limite de la résolution de cet instrument.

#### ***1.4. Effets de la pression sur la structure et le magnétisme***

##### **1.4.a) Diffraction de rayons X sous haute pression**

Nous avons réalisé les mesures de diffraction de rayons X sous haute pression au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière PSICHÉ (Pression Structure Imagerie par Contraste à Haute Énergie). Cette ligne est disposée sur un wiggler multipôles. Nous avons choisi de travailler à une énergie de 33,17 keV soit une longueur d'onde  $\lambda = 0,37384 \text{ \AA}$  afin d'être éloigné des seuils d'absorption des éléments constituant notre échantillon. Le faisceau a été focalisé à une taille de l'ordre  $40 \times 50 \text{ \mu m}$ . Le diffractogramme a été enregistré sur un détecteur (plaque images MARE Research) placé à une distance de 175 mm ce qui a permis de recueillir un diffractogramme dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à  $25^\circ$ . La pression a été mesurée à partir de la fluorescence d'un rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) placé dans la cellule haute pression aux cotés de l'échantillon. Le dispositif utilisé est une cellule à enclumes de

diamant pouvant atteindre 30 GPa. Ce type d'enclume est décrit dans les références [47-49] et schématisé sur la figure III-20.

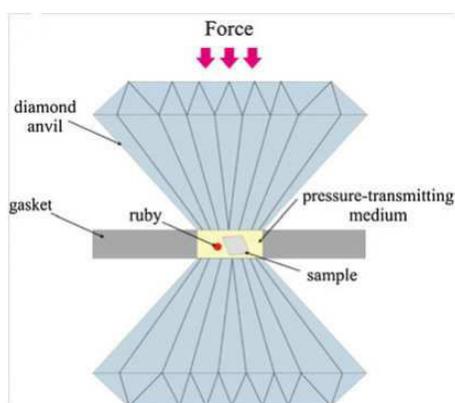


Figure III-20: Représentation schématique d'une cellule à enclumes de diamant [48].

Des clichés de diffraction ont été obtenus à température ambiante jusqu'à 14 GPa pour l'échantillon  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . La figure III-21 présente un affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme collecté sous une pression de 0,6 GPa. L'évolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la pression externe a pu être déduite de ces affinements.

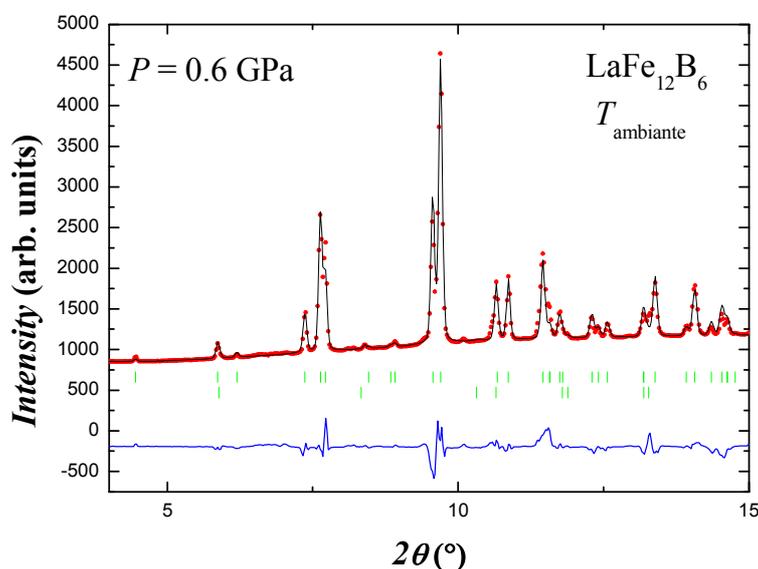


Figure III-21: Affinement de Rietveld du diffractogramme collecté à température ambiante sous 0,6 GPa de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Sur le diagramme, la première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et la deuxième série correspond aux positions des pics de Bragg de l'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $\lambda = 0,37384 \text{ \AA}$ ).

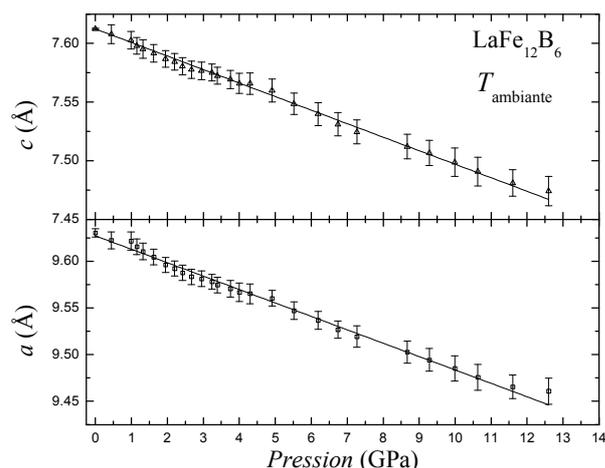


Figure III-22: Evolution des paramètres de maille de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  en fonction de la pression appliquée.

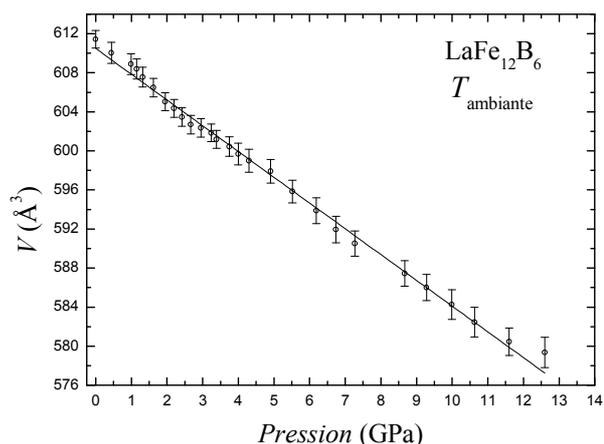


Figure III-23: Evolution du volume de la maille de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  en fonction de la pression appliquée.

Les paramètres de maille issus de l'affinement des diffractogrammes de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont représentés figure III-22 et l'évolution du volume de la maille en fonction de la pression est illustrée sur la figure III-23. Les évolutions des paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont linéaires et du même ordre de grandeur :  $-1,44 \times 10^{-2}$  et  $-1,15 \times 10^{-2}$  Å/GPa pour  $a$  et  $c$  respectivement. Signalons cependant que le rapport  $c/a$  évolue continûment vers des valeurs plus grandes, ce qui traduit une légère distorsion anisotrope de la maille unitaire lors de l'application de la pression. Le volume de la maille décroît aussi linéairement lorsque la pression appliquée augmente. L'évolution du volume de la maille vaut  $-2,64$  Å<sup>3</sup>/GPa. A partir de l'évolution du volume, la compressibilité  $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$  de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a été évaluée. La valeur obtenue est :  $\kappa = 4,32 \times 10^{-3}$  GPa<sup>-1</sup>.

		Fe (18g)	Fe (18h)	B (18h)
0 GPa	$x$	0,369(1)	0,424(1)	0,485(1)
	$z$	—	0,035(1)	0,286(2)
1 GPa	$x$	0,370(3)	0,424(2)	0,483(3)
	$z$	—	0,037(5)	0,289(4)
5 GPa	$x$	0,367(3)	0,421(3)	0,487(4)
	$z$	—	0,035(5)	0,293(6)
10 GPa	$x$	0,371(2)	0,425(2)	0,491(3)
	$z$	—	0,035(4)	0,290(3)

Tableau III-3: Coordonnées des positions atomiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  obtenues par diffraction de rayons X pour différentes pressions appliquées.

Les résultats d'affinement de Rietveld indiquent clairement que les coordonnées des positions atomiques évoluent peu dans le domaine de pression exploré. A titre d'exemple, le tableau III-3 liste les coordonnées des positions atomiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  pour différentes pressions appliquées.

Nous concluons que la structure  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est robuste et que sa symétrie est conservée jusqu'à une quinzaine de GPa au moins, tandis que la maille élémentaire voit sa dimension progressivement réduite et ceci de manière légèrement anisotrope.

#### **I.4.b) Effets de la pression sur les propriétés magnétiques**

Pour mieux comprendre les propriétés magnétiques intrinsèques et en particulier le rôle du volume (via l'application de pression), nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés magnétiques du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

L'application de pression hydrostatique conduit à une diminution progressive de la température de Néel  $T_N$  avec une pente modérée  $dT_N/dP = -4,5 \text{ K/GPa}$ . L'effet de la pression sur la température de Néel de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est comparable à l'effet de la pression sur la température de Curie du composé isostructural  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  pour lequel  $dT_C/dP = -4,7 \text{ K/GPa}$  (voir au chapitre II). Les courbes d'aimantation isothermes mesurées à 20 K et sous différentes pressions de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont représentées figure III-24. La pression hydrostatique augmente significativement le champ critique  $\mu_0 H_{cr}$  de la transition métamagnétique AFM-FM. En champ croissant, la valeur initiale de la pente  $d\mu_0 H_{cr}/dP = 24 \text{ T/GPa}$  est très forte. Sur l'isotherme à 0,45 GPa, nous n'observons pas de transition métamagnétique ; cela ne veut pas dire qu'elle n'existe pas mais tout simplement qu'elle est décalée au delà de 7 T. En raison de la très forte sensibilité du champ critique à la pression externe et du champ magnétique maximum accessible, nous n'avons pas pu suivre malheureusement l'évolution de l'aimantation à saturation de l'état FM induit sous champ en fonction de la pression externe appliquée. Des champs nettement plus forts auraient été nécessaires. En utilisant le coefficient de compressibilité de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  obtenu au paragraphe précédent, l'application d'une pression de 1 GPa conduit à un changement de volume de 0,43%. Ce changement de volume donnerait un champ critique  $\mu_0 H_{cr} = 28,5 \text{ T}$  à 20 K !

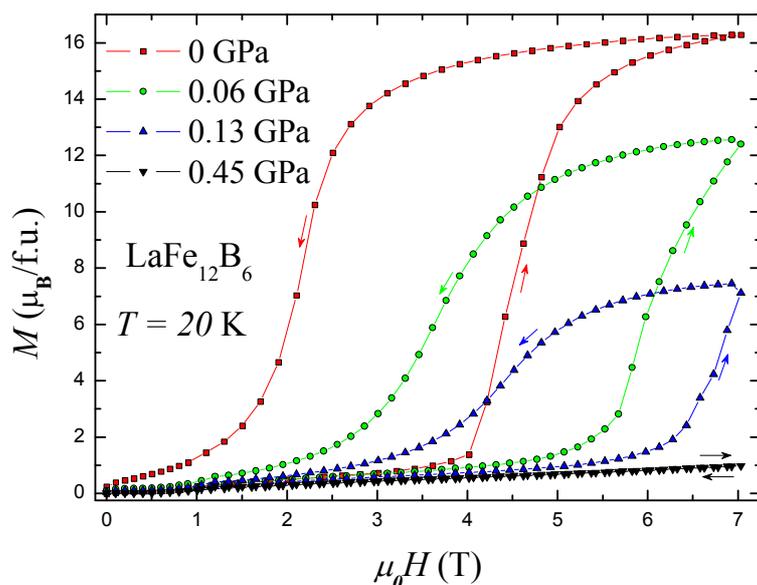


Figure III-24: Isotherme magnétique mesurée à 20 K sous différentes pressions du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

En résumé l'application de la pression hydrostatique diminue le volume de la maille cristalline de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et augmente remarquablement le champ critique de la transition de phase métamagnétique.

### 1.5. Expansion thermique linéaire et magnétostriction

Compte tenu des propriétés magnétiques originales et inhabituelles du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons souhaité sonder l'expansion thermique et la magnétostriction.

L'expansion thermique linéaire  $\Delta L/L$  mesurée en champ externe nul de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est illustrée dans la figure III-25-a.  $\Delta L/L$  diminue à basses températures et puis augmente à hautes températures. L'expansion linéaire de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente un minimum à  $T \approx 34$  K ; cette valeur est en très bon accord avec la température de Néel obtenue à partir des mesures thermomagnétiques. La diminution observée de  $\Delta L/L$  reflète l'existence d'une magnétostriction spontanée en volume dans l'état AFM.

La figure III-25-b montre la dépendance en température de la variation relative de longueur mesurée en appliquant un champ magnétique de 6 T. La mesure en température croissante a été réalisée sur l'échantillon refroidi en présence de champ magnétique. En chauffant le système, une diminution de longueur de 0,08% est observée à environ 47 K conjointement avec la transition magnétique entre l'état partiellement FM et l'état désordonné PM. Une forte hystérésis thermique d'environ 10 K existe entre le chauffage et le refroidissement du système. Nous pouvons estimer l'expansion de volume  $\Delta V/V$  à partir de la relation  $\Delta V/V = 3 \Delta L/L$ . La réduction de volume due à la transition magnétique est estimée

à  $\Delta V/V \approx 0,24\%$  pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Cette magnétostriction spontanée en volume est du même ordre de grandeur que celle associée à la transition magnétique dans certains systèmes, tel que  $\text{La}(\text{Fe}_{0,87}\text{Al}_{0,13})_{13}$  [50] caractérisé par un remarquable magnétisme itinérant du fer.

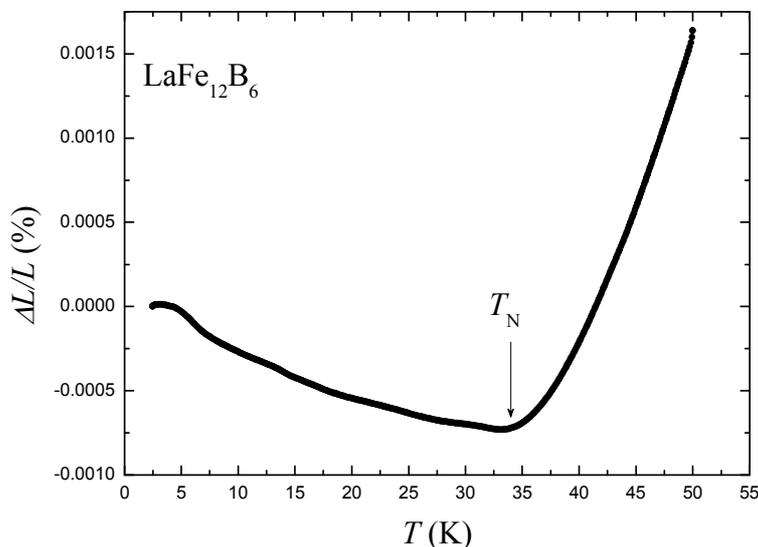


Figure III-25-a: Expansion thermique linéaire mesurée en champ externe nul du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

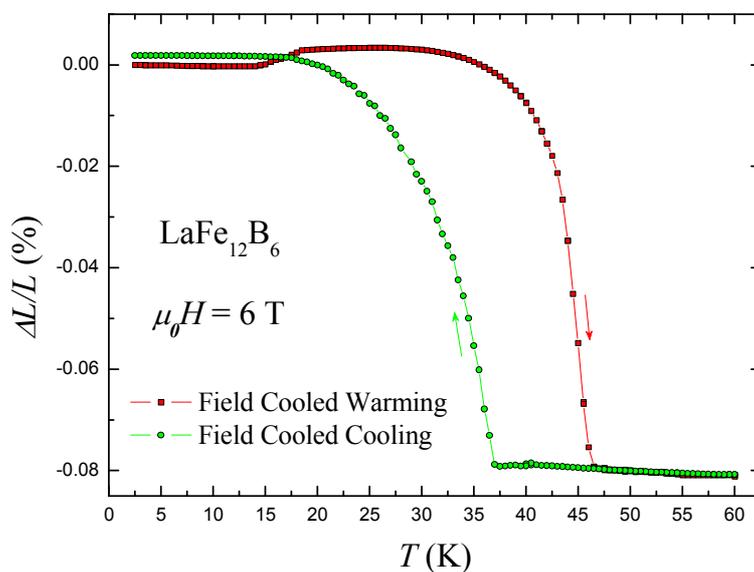


Figure III-25-b: Expansion thermique linéaire mesurée sous 6 T du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

Comme l'ont démontré les courbes d'aimantation isotherme, le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente des variations rapides de l'aimantation en champ croissant et décroissant, par conséquent des effets magnétovolumiques importants sont attendus à la transition métamagnétique. Pour clarifier le changement de volume dû à la transition de phase métamagnétique, la variation relative de longueur selon la direction du champ magnétique

$(\Delta L/L_{\parallel})$  et celle perpendiculaire à la direction du champ  $(\Delta L/L_{\perp})$  ont été mesurées afin d'en déduire  $\Delta V/V$ . La magnétostriction forcée en volume a été calculée à partir de la relation suivante :  $\Delta V/V = \Delta L/L_{\parallel} + 2 \Delta L/L_{\perp}$ .

Pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  à 2,5 K, les champs critiques en champ croissant sont trop élevés pour pouvoir être étudiés sur notre appareil de magnétostriction. Nous avons donc choisi de refroidir le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  de la température ambiante jusqu'à 2,5 K sous un champ de 6 T et de mesurer l'isotherme de magnétostriction à 2,5 K en champ décroissant. Les résultats de la mesure sont présentés figure III-26. Comme on peut le voir sur la figure III-26, la magnétostriction forcée en volume présente une discontinuité à 1,3 T. La présence de cette discontinuité est cohérente avec les sauts observés sur les mesures d'aimantation isotherme. Elle confirme le caractère abrupt de la transition et atteste qu'un effet volumique est associé à la transition magnétique. Cela prouve l'existence d'un important couplage magnétovolumique dans ce composé.

La figure III-27 présente l'isotherme de magnétostriction en volume de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mesurée à 20 K. La variation relative de volume  $\Delta V/V$  due à la transition métamagnétique AFM-FM est estimée à 1,08% pour un champ magnétique appliqué de 6 T à 20 K. Une large hystérésis de 2,2 T accompagne cette transition et confirme sa nature de type premier ordre. Les champs critiques  $\mu_0 H_{cr}$  déduits de l'isotherme de magnétostriction à 20 K sont 5, 2 T et 3 T pour l'augmentation et la diminution du champ magnétique respectivement. Ces valeurs de  $\mu_0 H_{cr}$  sont en très bon accord avec celles obtenues à partir de l'isotherme d'aimantation. Il faut noter que cette remarquable magnétostriction forcée ( $\Delta V/V$ ) de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est comparable en amplitude à la forte variation isotrope de volume due à la transition métamagnétique observée dans les composés intermétalliques à base de fer tels que  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  [50] et  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  [51-52], phases qui font l'objet d'intenses recherches actuellement. En effet, Irisawa *et al* [50] ont rapporté une variation relative de volume de 1% pour  $\text{La}(\text{Fe}_{0,87}\text{Al}_{0,13})_{13}$ . Des changements de volume de 0,9% et 1,5% ont été obtenus pour les composés  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  [51-52] avec  $x = 0,86$  et  $0,88$  respectivement.

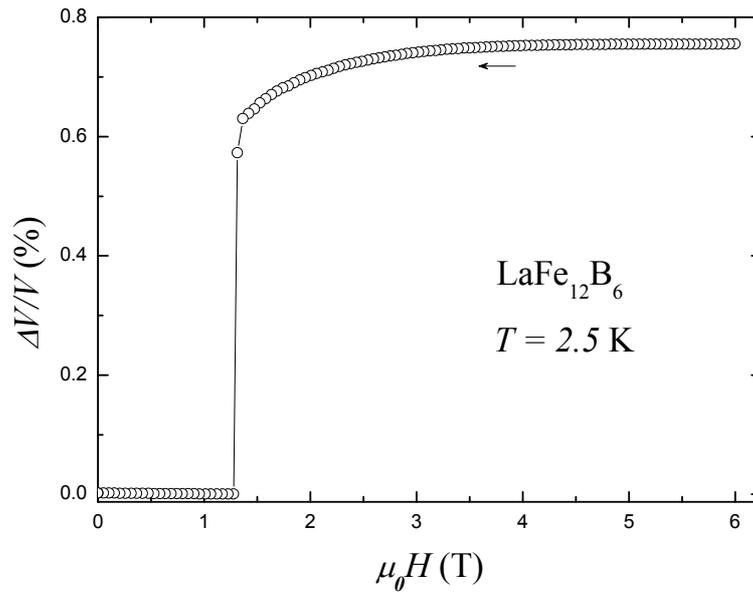


Figure III-26: Variation relative de volume mesurée à 2,5 K de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

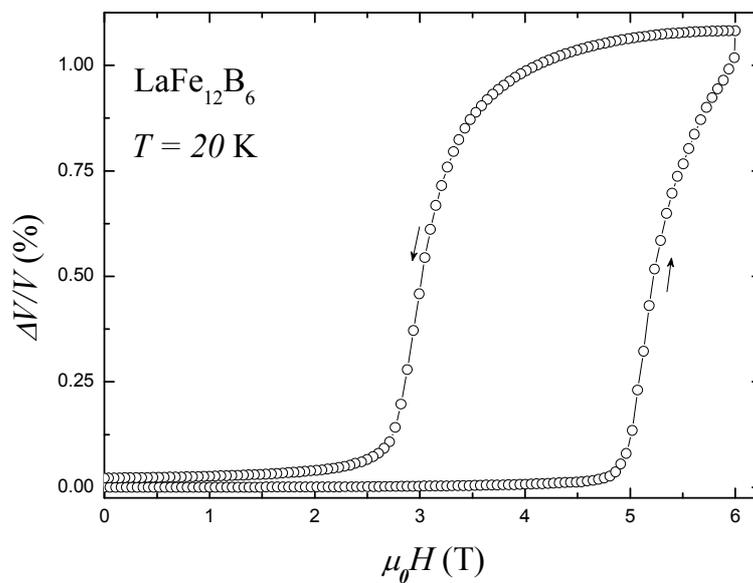


Figure III-27: Variation relative de volume mesurée à 20 K de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

En conclusion, les transitions magnétiques observées dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont accompagnées d'importants effets magnétovolumiques. Les résultats d'expansion linéaire et de magnétostriction confirment la forte corrélation entre les propriétés magnétiques et les propriétés élastiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

### 1.6. Propriétés de transport

Pour compléter les études magnétiques et de magnétostriction, nous avons mesuré la résistivité électrique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

La figure III-28 présente la dépendance en température de la résistivité électrique de

$\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  pour différents champs magnétiques appliqués (0 ; 3 ; 5,5 et 8 T). Pour chaque mesure, l'échantillon  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est refroidi jusqu'à 2,5 K en absence de champ magnétique. A cette température de 2,5 K, le champ magnétique souhaité est appliqué et la résistivité électrique est mesurée. Les courbes réalisées à 0 et 3 T montrent le même caractère ; la résistivité augmente de manière monotone avec la température. La courbe mesurée en température croissante sous 8 T présente une transition de phase d'un état FM à faible résistivité à un état paramagnétique PM à forte résistivité à 63 K. Cette valeur de la température d'ordre est en très bon accord avec la valeur de  $T_C$  déterminée à partir des mesures thermomagnétiques. Sous 5,5 T, la variation thermique de la résistivité électrique montre une allure encore plus intéressante : en chauffant à partir de 2,5 K, la résistivité montre d'abord une diminution rapide suivie d'un plateau et plus tard elle augmente à hautes températures. Cette évolution particulière de la résistivité est due à la présence d'une transition AFM-FM à basses températures et d'une transition FM-PM à hautes températures. Le plateau observé est similaire à celui présent sur les courbes d'aimantation. Une forte réduction de la résistivité  $\approx -81\%$  accompagne la transition AFM-FM.

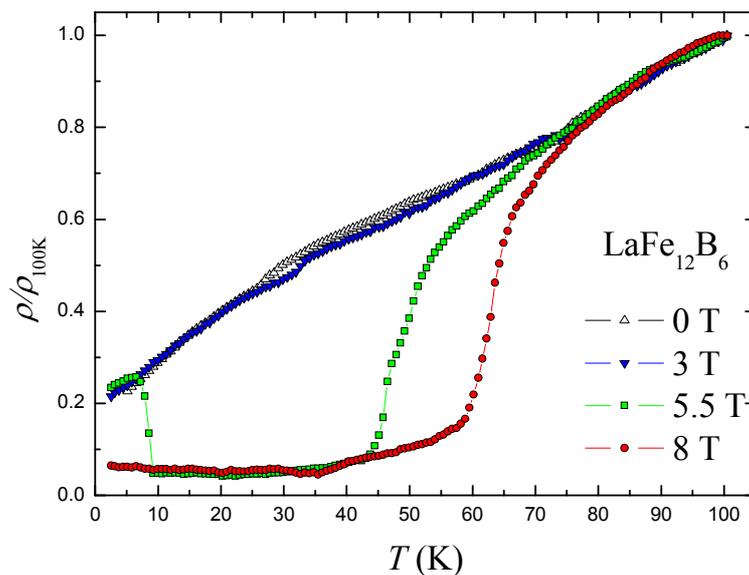


Figure III-28: Variation thermique de la résistivité électrique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mesurée sous différents champs magnétiques appliqués.

Des mesures de résistivité électrique isotherme sous champ magnétique appliqué ont été également réalisées à température finie afin de caractériser la magnétorésistance (MR) :

$$\text{MR} = \frac{\rho(\mu_0 H, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)} \quad (3.4)$$

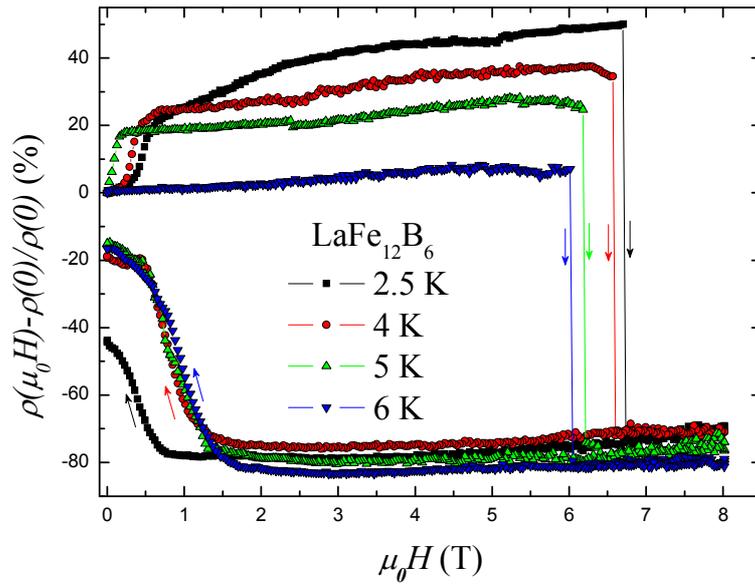


Figure III-29: Courbes de magnétorésistance du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mesurée dans la gamme de température 2,5 – 6 K.

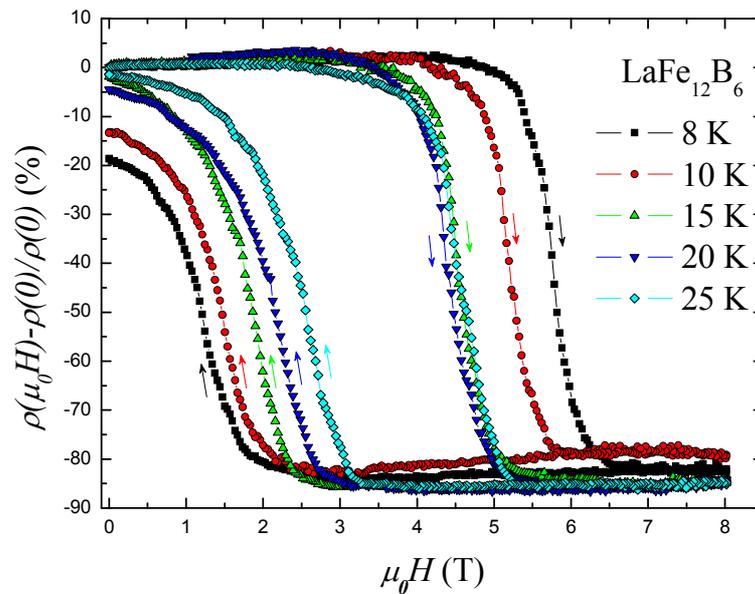


Figure III-30: Courbes de magnétorésistance du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mesurée dans la gamme de température 8 – 25 K.

La figure III-29 présente l'évolution de la résistivité électrique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  en fonction du champ magnétique appliqué à très basses températures 2,5 – 6 K. Les flèches indiquent le sens de la mesure. Après chaque cycle, l'échantillon a été chauffé jusqu'à 300 K et ensuite refroidi jusqu'à la température de mesure en absence de champ magnétique. Des sauts abrupts sont observés sur les courbes de magnétorésistance en champ croissant. Lorsque le champ magnétique est réduit à zéro, l'échantillon retrouve partiellement l'état initial AFM. Le champ critique des sauts de résistivité décroît lorsque la température augmente. Ces sauts

spectaculaires de résistivité sont caractéristiques de la transition induite par le champ magnétique de l'état AFM à l'état FM.

Les courbes de magnétorésistance pour des températures  $T \geq 8$  K sont présentées figure III-30. Les mesures montrent des variations rapides de la résistivité électrique en champ croissant et décroissant. Une remarquable hystérésis existe entre les mesures réalisées en champ croissant et décroissant. La largeur de l'hystérésis diminue lorsque la température augmente. Une magnétorésistance géante d'environ -83% est observée à 8 K pour un champ magnétique appliqué de 8 T. Cette large variation de la résistivité électrique est clairement associée à la transition métamagnétique AFM-FM observée sur les courbes isothermes d'aimantation.

Les mesures de résistivité et d'aimantation montrent beaucoup de similitudes. Ces similitudes prouvent la forte corrélation entre propriétés de transport et propriétés magnétiques du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

### ***1.7. Bilan***

$\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente un état fondamental antiferromagnétique en dessous de la température de Néel 36(3) K. Cet ordre antiferromagnétique a été confirmé grâce à la diffraction des neutrons et un vecteur de propagation  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  a été déterminé. Pour des valeurs du champ appliqué comprises entre 4,75 et 7 T,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente des transitions magnétiques successives de l'état AFM à l'état PM via un état FM lorsque l'on augmente la température. Ces transitions magnétiques présentent de fortes hystérésis thermiques confirmant leur caractère du premier ordre.

Les mesures isothermes d'aimantation montrent une transition de phase métamagnétique accompagnée d'une large hystérésis. Cette transition est induite par le champ appliqué et présente des sauts spectaculaires de l'aimantation dans la région des très basses températures. Un point crucial sur les propriétés intrinsèques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est le fait que la dépendance temporelle de l'aimantation présente des sauts abrupts au bout d'un certain temps d'incubation lorsque le champ magnétique et la température sont tous deux constants. Le refroidissement sous champ magnétique affecte les champs critiques des sauts d'aimantation observés à basses températures. En effet, les champs de transitions diminuent avec le champ magnétique de refroidissement.

La diffraction neutronique a démontré la disparition progressive de l'état AFM lorsque le champ appliqué augmente en faveur de l'état FM. L'application de la pression hydrostatique favorise l'état antiferromagnétique et augmente fortement le champ critique de

la transition métamagnétique. Dans ce cas, l'effet de la pression est opposé à celui du champ magnétique appliqué ; la phase antiferromagnétique est déstabilisée par le champ magnétique appliqué et stabilisée par la pression externe.

Un effet magnétovolumique remarquable et une magnétorésistance géante sont observés à la transition métamagnétique.  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente à la fois des effets magnétocaloriques inverse et normal.

## II. Etudes des composés $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$

Les composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  cristallisent tous les deux dans la structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Ils présentent cependant des températures d'ordre et des structures magnétiques très différentes. Dans la solution solide,  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ , la substitution du cobalt au fer est possible jusqu'à  $x = 12$  et induit des effets structuraux et magnétiques. C'est ce que nous avons souhaité étudier maintenant.

### II.1. Effets structuraux de la substitution du cobalt au fer

A l'issue de la fusion et du traitement thermique des échantillons, les mesures de rayons X réalisées sur les composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  ont permis de vérifier la conservation de la structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  tout au long de la substitution. Les diagrammes de diffraction de rayons X ont révélé également la présence d'une faible quantité d'impureté correspondant à une phase de type  $(\text{Fe-Co})_2\text{B}$ .

Les paramètres de maille issus de l'indexation des diffractogrammes de rayons X des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  sont représentés dans la figure III-31 et l'évolution du volume de la maille est illustrée sur la figure III-32. Les évolutions des paramètres de réseau  $a$  et  $c$  semblent linéaires entre  $x = 0$  et  $x = 12$  Co/f.u. et du même ordre de grandeur :  $-7,75 \times 10^{-3}$  et  $-8,77 \times 10^{-3}$  Å/(Co/f.u.) pour  $a$  et  $c$  respectivement. Cette diminution linéaire des paramètres de maille est en accord avec la loi de Vegard et a été également observée par Rosenberg *et al* [1]. Le volume de la maille décroît aussi linéairement au cours de la substitution du cobalt au fer. L'évolution du volume de la maille vaut  $-1,68$  Å<sup>3</sup>/(Co/f.u.). Cette évolution négative est cohérente avec la différence de taille typique des atomes de fer et de cobalt :  $r_{\text{Fe}} > r_{\text{Co}}$  puisqu'en coordinance 12, les rayons métalliques du fer et du cobalt sont respectivement 1,274 et 1,252 Å [5].

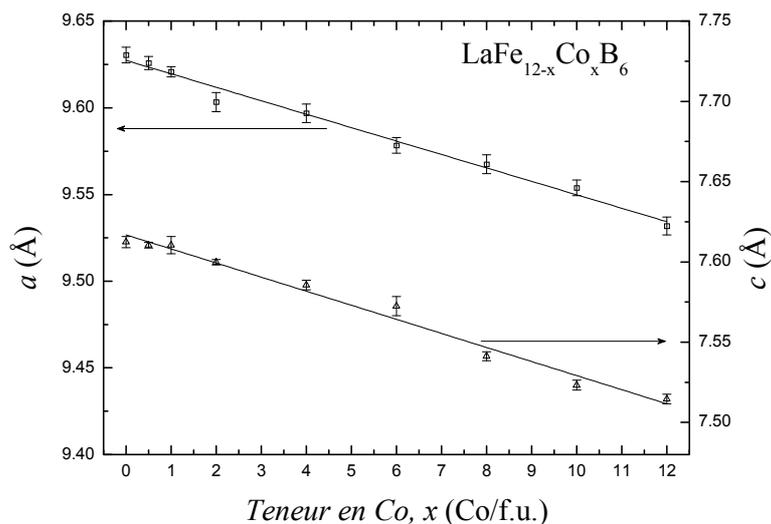


Figure III-31: Evolution des paramètres de maille des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en cobalt,  $x$ .

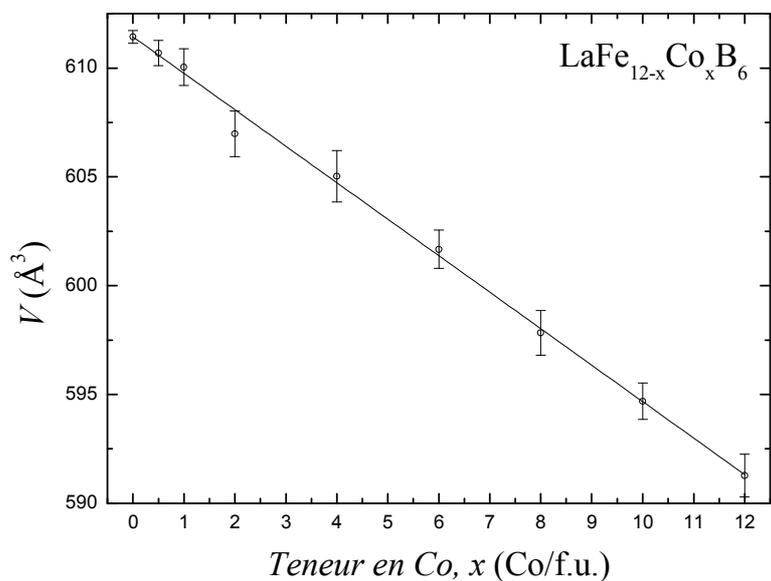


Figure III-32: Evolution du volume de la maille des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en cobalt,  $x$ .

## II.2. Effets de la substitution du cobalt au fer sur les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  ainsi que la substitution du fer au cobalt ont été étudiés au chapitre II de ce travail. Dans cette section, nous traitons les propriétés magnétiques des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  avec  $x \leq 0,5$ ; en particulier, nous présenterons les études réalisées en champs magnétiques intenses pulsés.

Des mesures thermomagnétiques ont été réalisées pour tous les échantillons. Elles ont permis de déterminer la température d'ordre de chaque composé. La température de Néel  $T_N$

des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  est 36(3) K, 37(3) K, 35(K) et 33(3) K pour  $x = 0 ; 0,05 ; 0,1$  et 0,25 respectivement.

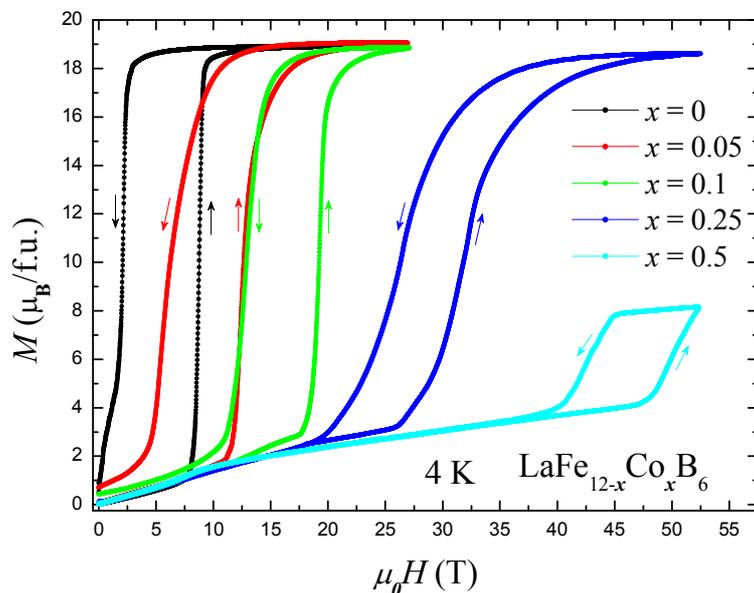


Figure III-33: Courbes d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à 4 K des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ .

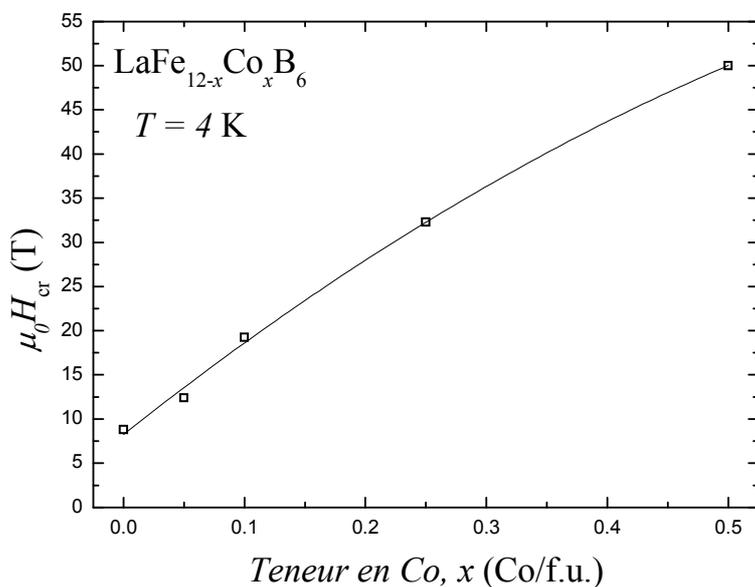


Figure III-34: Evolution du champ critique mesuré en champ croissant à 4 K des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en cobalt,  $x$ .

Les mesures d'aimantation réalisées en champs magnétiques pulsés à 4 K des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  avec  $x \leq 0,5$  sont présentées dans la figure III-33. Les composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  présentent à 4 K une transition métamagnétique entre les états AFM et FM. Cette transition métamagnétique AFM-FM est induite par le champ magnétique appliqué et

est accompagnée d'une large hystérésis. L'évolution du champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  (mesuré en champ croissant) de la transition métamagnétique en fonction de la teneur en cobalt est représentée sur la figure III-34. En substituant une petite quantité de cobalt au fer, le champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  croît rapidement de manière non linéaire et atteint une valeur remarquable de 50 T pour  $x = 0,5$ . Cela confirme au passage que le cobalt, même en faible quantité, a été incorporé dans la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Le champ critique de la transition métamagnétique est très sensible à la teneur en cobalt. La valeur initiale de la dépendance à la teneur en cobalt de  $\mu_0 H_{\text{cr}}(x)$  est très élevée,  $d\mu_0 H_{\text{cr}}/dx = 108 \text{ T/Co}$ . Ce qui démontre l'extrême sensibilité du magnétisme  $3d$  de ces composés à la teneur en cobalt. Suivant Irisawa *et al* [50], l'augmentation du champ de transition métamagnétique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  révèle que la barrière d'énergie entre les états AFM et FM devient plus importante. Nous en déduisons que la barrière d'énergie augmente nettement lorsque la concentration de cobalt augmente dans les composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  et que l'état AFM apparaît stabilisé par de faible teneur en Co.

Les mesures d'aimantation à différentes températures des échantillons  $\text{LaFe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{11,75}\text{Co}_{0,25}\text{B}_6$  sont montrées figures III-35 et III-36 respectivement. Comme  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , les composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  présentent une transition de phase métamagnétique induite par le champ magnétique entre les états AFM et FM pour  $T < T_N$  et entre les états PM et FM pour  $T > T_N$ . L'hystérésis de la transition métamagnétique diminue avec l'augmentation de la température. Comme on peut le voir sur les figures III-35 et III-36, le champ de transition mesuré en champ croissant diminue à basses températures et ensuite augmente à hautes températures tandis que le champ critique mesuré en champ décroissant augmente de façon monotone avec la température. Les évolutions thermiques des champs critiques des composés dopés au cobalt sont similaires à celles du composé non dopé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  discuté au paragraphe I.2.b).

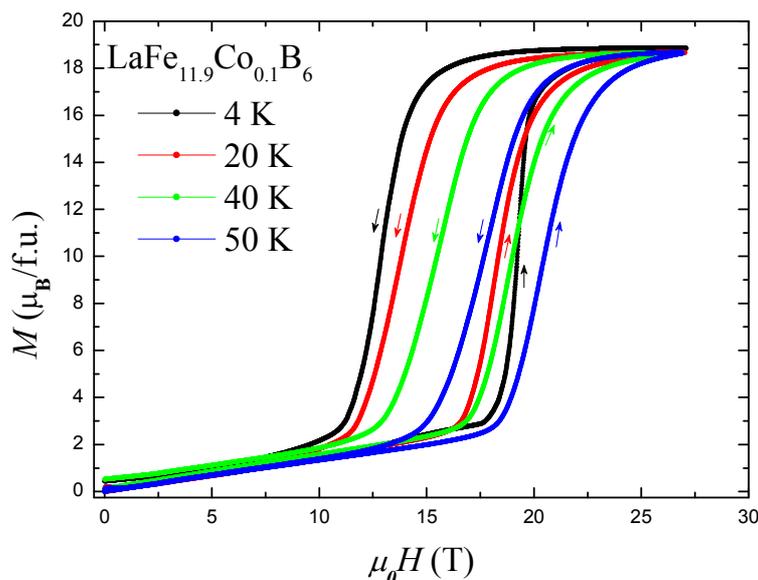


Figure III-35: Courbes d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à différentes températures du composé  $\text{LaFe}_{11.9}\text{Co}_{0.1}\text{B}_6$ .

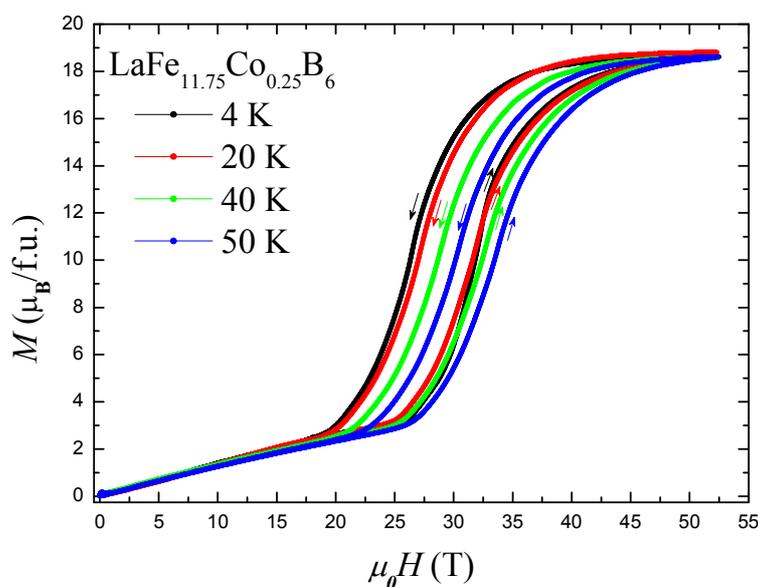


Figure III-36: Courbes d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à différentes températures du composé  $\text{LaFe}_{11.75}\text{Co}_{0.25}\text{B}_6$ .

La substitution du cobalt au fer réduit le volume de la maille cristalline et en même temps stabilise l'état antiferromagnétique. Cette stabilisation de l'état AFM se traduit par une augmentation du champ critique de la transition métamagnétique au cours de la substitution.

### III. Etudes des composés $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$

Les propriétés magnétiques intéressantes et inhabituelles de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  nous ont stimulé à synthétiser des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$ . Nous consacrons cette section à l'étude de la substitution du manganèse au fer dans la solution solide  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$ .

### III.1. Effets structuraux de la substitution du manganèse au fer

Les composés intermétalliques  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  jusqu'à  $x = 1$  ont été fondus et recuits à  $900^\circ\text{C}$  pendant 21 jours. A l'issue de ce traitement thermique, les diagrammes de diffraction des rayons X (figure III-37) ont montré la présence largement majoritaire d'une phase de structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Chaque échantillon présente également des traces d'impureté correspondant à une phase de type  $\text{Fe}_2\text{B}$  (notée † sur la figure III-37).

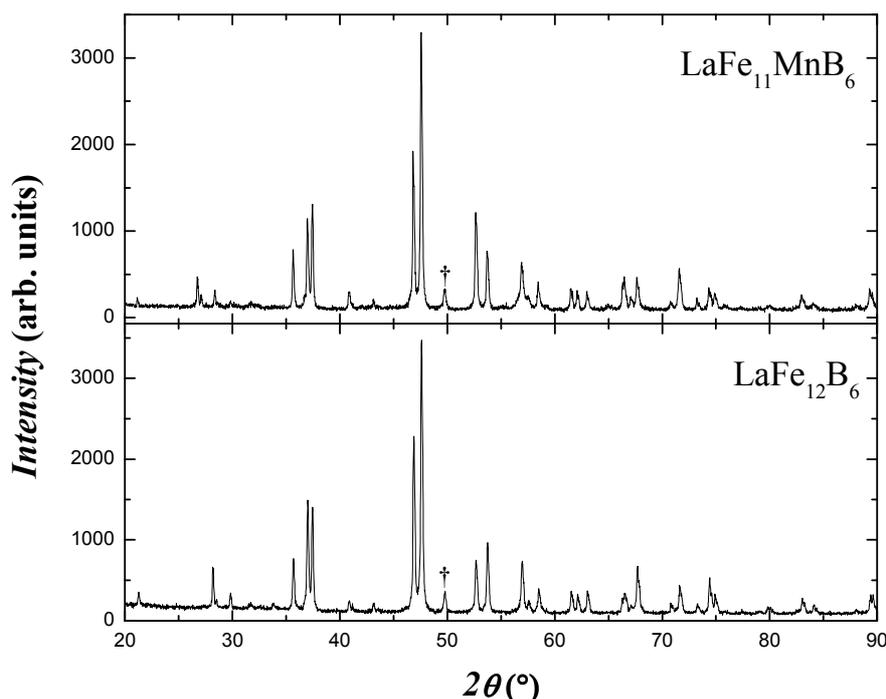


Figure III-37: Diagrammes de diffraction des rayons X des composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (panneau du bas) et  $\text{LaFe}_{11}\text{MnB}_6$  (panneau du haut), le symbole † représente le pic principal de l'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$  (raies  $\text{K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$  du cobalt).

Les paramètres de maille issus de l'indexation des diffractogrammes de rayons X des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  où  $x = 0-1$  sont représentés figure III-38. La figure III-39 montre l'évolution du volume de la maille en fonction de la teneur en manganèse. Le paramètre de maille  $a$  augmente fortement entre 0 et 0,3 Mn/f.u. et plus légèrement ensuite. Nous interprétons cette tendance à la saturation comme résultant de l'approche de la limite de solubilité du manganèse dans la structure  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Le paramètre  $c$  quant à lui augmente significativement entre 0 et 1. Les pentes initiales des évolutions des paramètres de maille sont du même ordre de grandeur :  $2,93 \times 10^{-2}$  et  $3,21 \times 10^{-2}$  Å/(Mn/f.u.) pour  $a$  et  $c$  respectivement. Au cours de la substitution du manganèse au fer, le volume de la maille croît rapidement de manière non linéaire. La pente initiale d'évolution du volume est très forte et vaut  $5,48 \text{ \AA}^3/(\text{Mn/f.u.})$ .

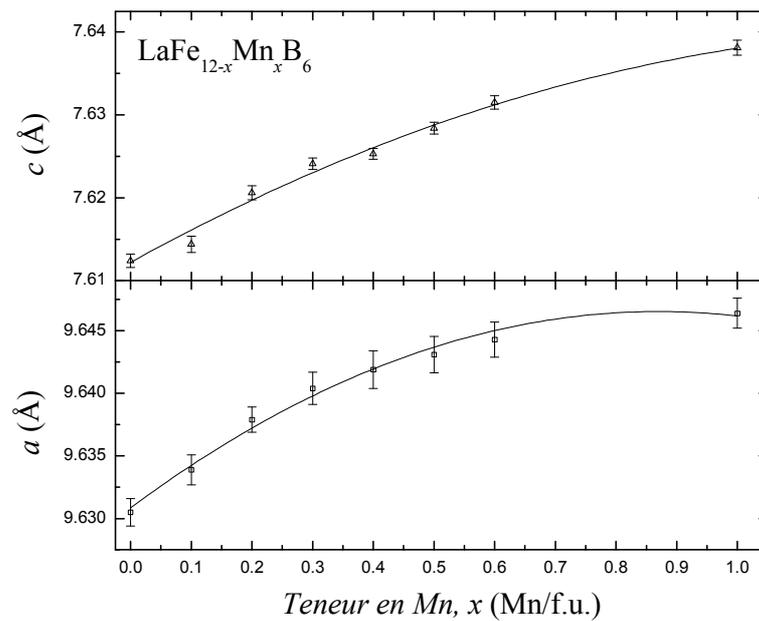


Figure III-38: Evolution des paramètres de maille des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en manganèse,  $x$ .

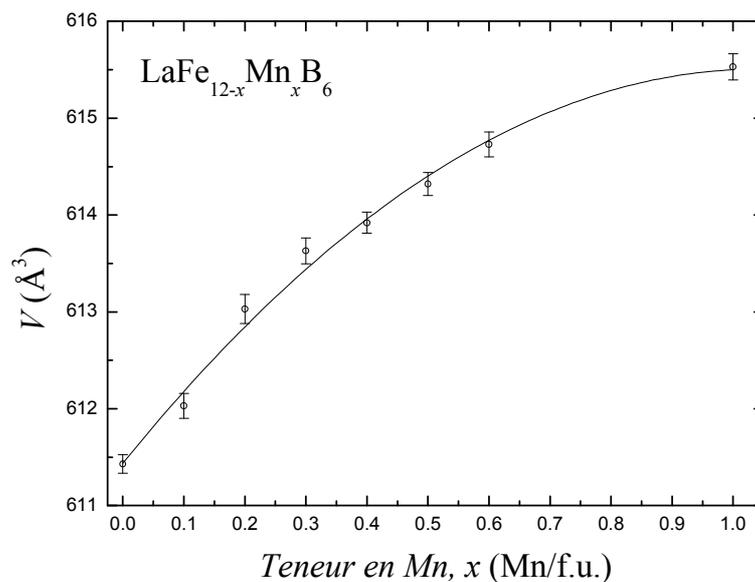


Figure III-39: Evolution du volume de la maille des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en manganèse,  $x$ .

### III.2. Effets de la substitution du manganèse au fer sur les propriétés magnétiques

Des mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sur les échantillons  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  afin de déterminer la température d'ordre. La température de Néel  $T_N$  varie très peu au cours de la substitution. Elle passe de 36(3) K à 33(3) K lorsque

$x$  varie de 0 à 0,5. La figure III-40 montre les mesures thermomagnétiques de l'échantillon  $\text{LaFe}_{11,95}\text{Mn}_{0,05}\text{B}_6$  pour différents champs magnétiques externes (2 ; 8,5 ; 9 et 10,5 T). La courbe  $M(T)$  mesurée en chauffant l'échantillon  $\text{LaFe}_{11,95}\text{Mn}_{0,05}\text{B}_6$  sous 8,5 T montre des transitions magnétiques de l'état fondamental AFM à l'état partiellement FM et puis à l'état PM. Un saut d'aimantation est observé sur la courbe thermomagnétique à 9 T ; l'aimantation passe de 1,84 à 14,50  $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ . Une large hystérésis thermique existe entre la mesure effectuée en température croissante et celle en température décroissante. L'hystérésis est estimée à  $\approx 11$  K au voisinage de la transition FM-PM pour la courbe mesurée à 9 T et est indicative d'une transition magnétique du premier ordre.

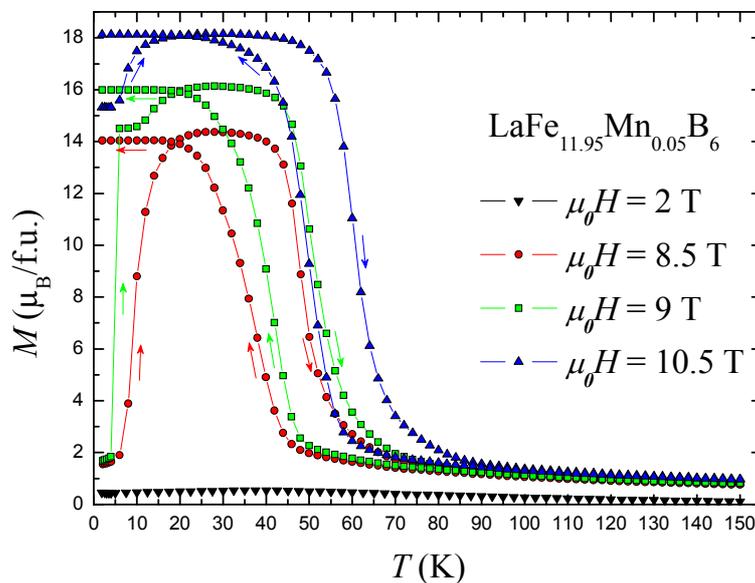


Figure III-40: Mesures d'aimantation pour différents champs magnétiques appliqués du composé  $\text{LaFe}_{11,95}\text{Mn}_{0,05}\text{B}_6$ .

La figure III-41 présente les résultats des mesures d'aimantation en champs magnétiques intenses à 4 K des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$ . Comme  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  les échantillons dopés au manganèse présentent eux aussi à 4 K une transition de phase métamagnétique AFM-FM. Cette transition métamagnétique AFM-FM induite par le champ externe appliqué montre une hystérésis très large. L'hystérésis est d'environ 9 T pour le composé avec  $x = 0,5$ . L'aimantation à saturation des systèmes  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  diminue très légèrement avec l'augmentation de la concentration de Mn. Sur la figure III-42, nous rapportons l'évolution du champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$ , mesuré champ croissant en fonction de la composition. L'évolution du champ critique de la transition métamagnétique AFM-FM semble linéaire entre  $x = 0$  et  $x = 0,6$  Mn/f.u. Le champ critique croît à un taux  $d\mu_0 H_{\text{cr}}/dx = 58$  T/Mn. Cette augmentation du

champ de transition indique que la substitution du manganèse au fer stabilise l'état antiferromagnétique. La pente  $d\mu_0 H_{cr}/dx$  obtenue dans les systèmes  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  est presque deux fois plus faible que la pente initiale trouvée pour les composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ .

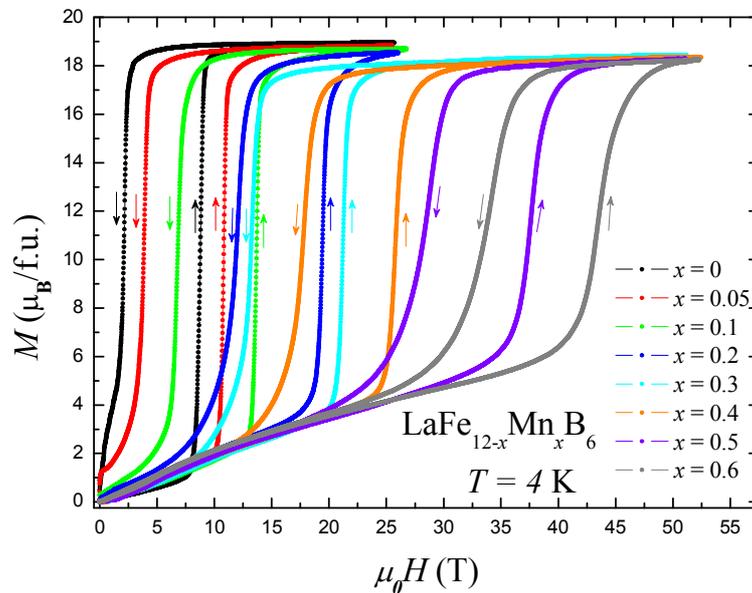


Figure III-41: Courbes d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à 4 K des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$ .

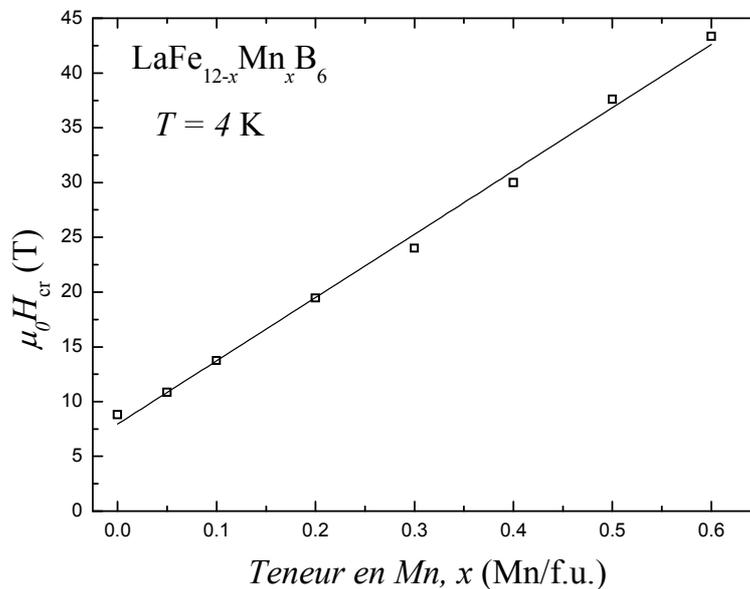


Figure III-42: Evolution du champ critique mesuré en champ croissant à 4 K des composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  en fonction de la teneur en manganèse,  $x$ .

Afin de suivre l'évolution thermique du champ critique, des mesures d'aimantation à différentes températures ont été réalisées sur les échantillons  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$ . Les figures III-43 et III-44 illustrent les résultats obtenus pour les échantillons avec  $x = 0,05$  et  $0,4$

respectivement. Le champ critique mesuré en champ décroissant augmente de façon monotone avec la température tandis que celui mesuré en champ croissant montre une dépendance en température complexe, à savoir  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  présente un minimum local à environ 20 K. L'hystérésis accompagnant la transition métamagnétique diminue avec la température.

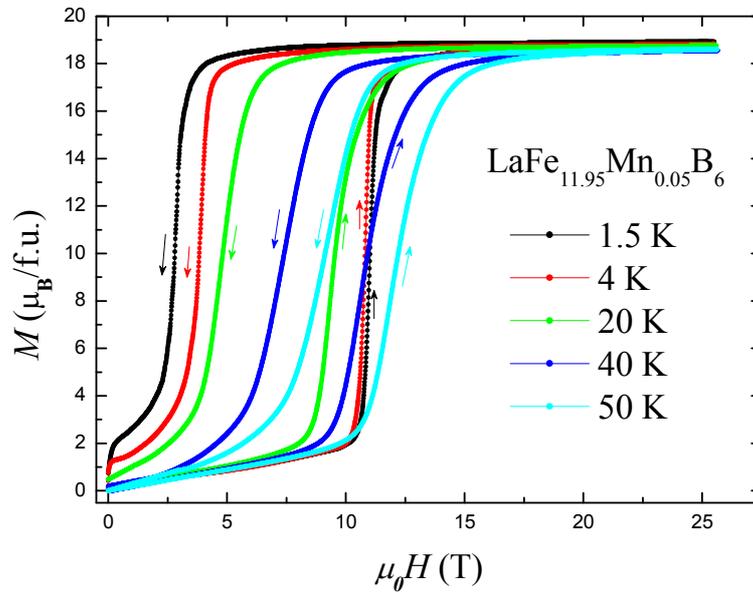


Figure III-43: Courbes d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à différentes températures du composé  $\text{LaFe}_{11.95}\text{Mn}_{0.05}\text{B}_6$ .

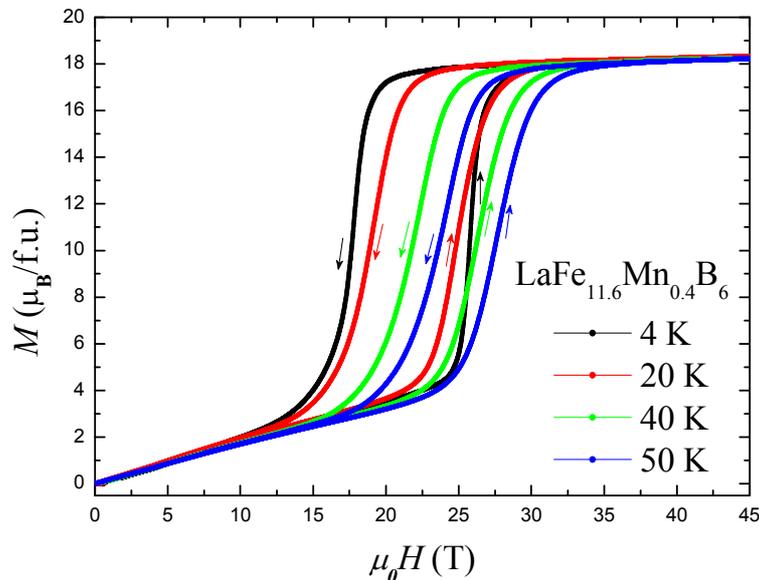


Figure III-44: Courbes d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés à différentes températures du composé  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Mn}_{0.4}\text{B}_6$ .

La substitution du manganèse au fer dans la série  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  augmente le volume de la maille. D'après notre étude magnétique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  réalisée sous pression, cette

augmentation de volume serait de nature à favoriser une réduction de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$ . Cependant, contrairement à l'attente issue de l'étude sous pression sur  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , le champ de transition croît au cours de la substitution Mn/Fe. Cela indique que l'effet dominant sur les propriétés magnétiques n'est pas volumique mais électronique.

#### IV. Etudes des composés $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

Après avoir étudié successivement les composés  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  c'est-à-dire en modifiant le réseau  $3d$ , nous consacrons cette partie à l'étude de la substitution du cérium au lanthane dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

##### IV.1. Effets structuraux de la substitution du cérium au lanthane

Après la fusion des composés intermétalliques  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , les lingotins de chaque composé ont ensuite subi un traitement thermique à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 21 jours.

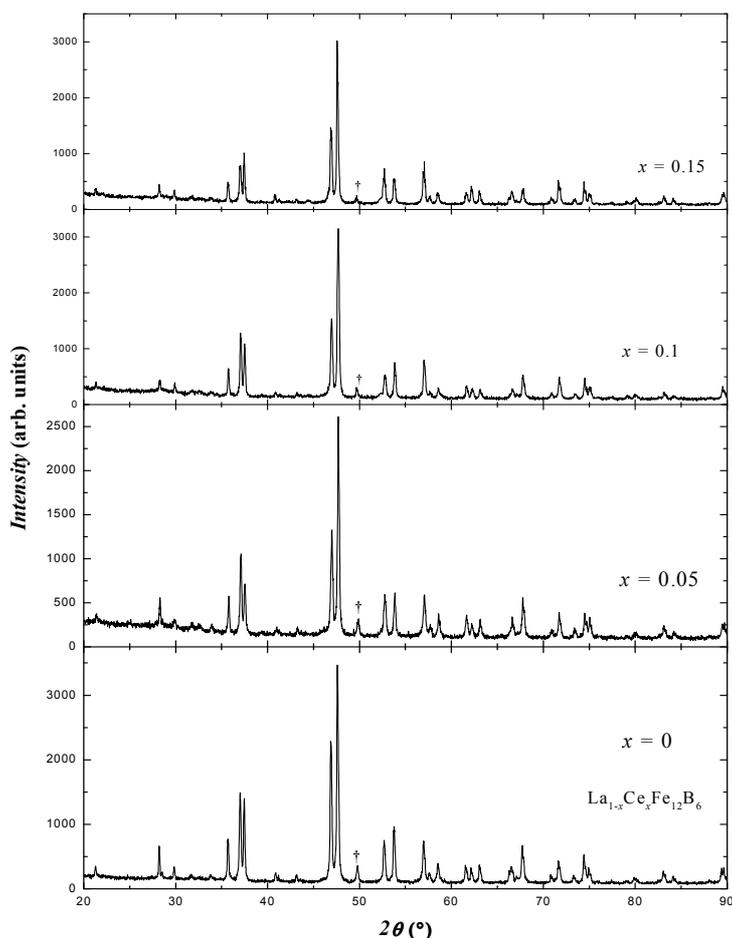


Figure III-44: Diagrammes de diffraction des rayons X des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , le symbole † représente le pic principal de l'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$  (raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cobalt).

Les mesures de diffraction de rayons X sur poudre à température ambiante (figure III-

44) ont montré que la structure de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  est conservée dans les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$   $x = 0 ; 0,05 ; 0,1$  et  $0,15$ . Une faible quantité d'impureté correspondant à une phase de type  $\text{Fe}_2\text{B}$  a été détectée (notée † sur la figure III-44).

Des échantillons avec une teneur en cérium  $x = 0,2 ; 0,25$  et  $0,3$  ont été synthétisés mais ils se sont avérés contenir beaucoup de  $\text{Fe-}\alpha$  en plus du  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Par conséquent, ces échantillons avec une concentration de cérium  $x \geq 0,2$  ne sont pas considérés dans cette étude.

Les paramètres de maille déterminés à partir de l'indexation des diagrammes de rayons X des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  où  $x = 0-0,15$  sont indiqués dans le tableau III-4. Le volume de la maille diminue faiblement au cours de la substitution du cérium au lanthane. Le volume de la maille varie de  $611,43(09)$  à  $610,87(12) \text{ \AA}^3$  lorsque la concentration en cérium passe de 0 à 0,15. Les valeurs indiquées entre parenthèses dans le tableau III-4 correspondent aux écarts type. La contraction la plus significative se manifeste selon l'axe  $c$  de la maille cristalline, le paramètre  $a$  étant moins sensible à la substitution du cérium au lanthane.

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	9,631(2)	7,612(1)	611,43(09)
0,05	9,630(2)	7,612(1)	611,35(11)
0,1	9,630(3)	7,610(1)	611,09(13)
0,15	9,629(2)	7,607(1)	610,87(12)

Tableau III-4: Paramètres de maille des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

## ***IV.2. Effets de la substitution du cérium au lanthane sur les propriétés magnétiques***

### **IV.2.a) Mesures thermomagnétiques**

La température d'ordre des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  a été déterminée à partir des mesures thermomagnétiques. La température de Néel  $T_N$  des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est  $36(3) \text{ K}$ ,  $34(3) \text{ K}$ ,  $35(\text{K})$  et  $35(3) \text{ K}$  pour  $x = 0 ; 0,05 ; 0,1$  et  $0,15$  respectivement.

La figure III-45 présente la dépendance en température de l'aimantation des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sous un champ magnétique externe de 4 T. Ces courbes ont été mesurées en température croissante sur des échantillons initialement refroidis de la température ambiante jusqu'à 2 K en absence de champ magnétique. L'aimantation du composé  $x = 0$  présentant une valeur maximale d'environ  $0,95 \mu_B/\text{f.u.}$  au voisinage de 36 K. La courbe  $M(T)$  de l'échantillon  $x = 0,05$  montre une forme en cloche. La partie basses températures de la cloche

reflète la transition AFM-FM et celle à hautes températures la transition FM-PM. En chauffant l'échantillon  $x = 0,05$  sous 4 T, l'état magnétique passe de AFM à PM via un état partiellement FM ; l'état FM existe dans un intervalle de température dont la largeur dépend du champ magnétique appliqué. L'aimantation de l'échantillon  $x = 0,1$  présente un saut spectaculaire. L'aimantation passe ainsi de 1,36 à  $14 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  en faisant varier la température de seulement 0,5 K. Pour un champ magnétique de 4 T à 2 K, une grande proportion, 75 %, de l'échantillon  $x = 0,15$  est dans un état ferromagnétique. Comme l'illustre la figure III-45, la température d'ordre  $T_C$  associée à la transition de phase magnétique FM-PM augmente nettement avec la teneur en cérium.

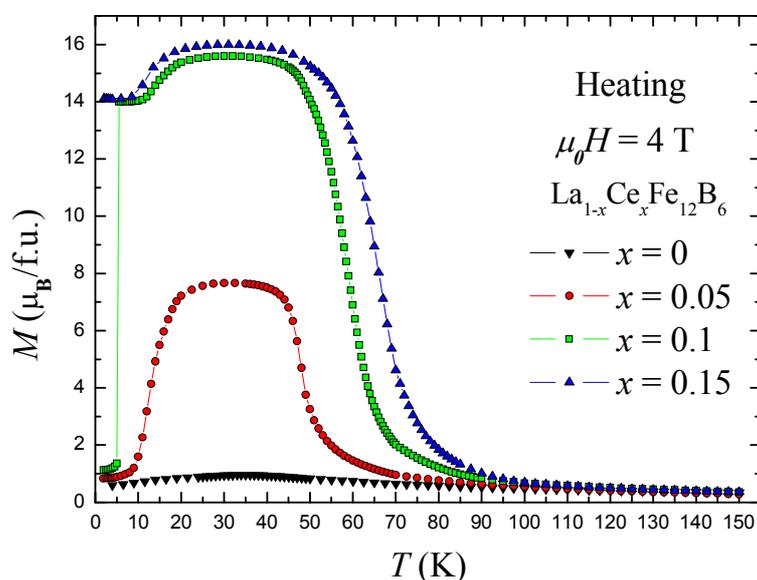


Figure III-45: Mesures thermomagnétiques des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Les courbes thermomagnétiques de  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  pour différents champs magnétiques appliqués (0,75 ; 3,5 ; 7 et 10 T) sont représentées figure III-46-a. Pour chacune de ces mesures, l'échantillon est initialement refroidi de 300 K jusqu'à 2 K en absence de champ magnétique. Les flèches sur la figure indiquent le sens de la mesure. Les courbes mesurées en chauffant sous champ magnétique fort (7 et 10 T) présentent une transition de phase d'un état FM à un état PM. Lors du refroidissement, l'évolution de l'aimantation de  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est similaire à celle observée lors du chauffage et montre une large hystérésis thermique à proximité de la transition FM-PM. La courbe  $M(T)$  à 3,5 T mesurée en chauffant présente une faible valeur de l'aimantation à 2 K. Lorsque la température augmente, l'aimantation croît très rapidement et atteint une valeur presque constante dans le domaine de température 20 – 45 K. Le plateau est suivi de la transition FM-PM. Pour les valeurs de

$\mu_0 H \leq 1,5$  T  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  reste dans l'état fondamental AFM et transite à l'état PM lorsque la température augmente.

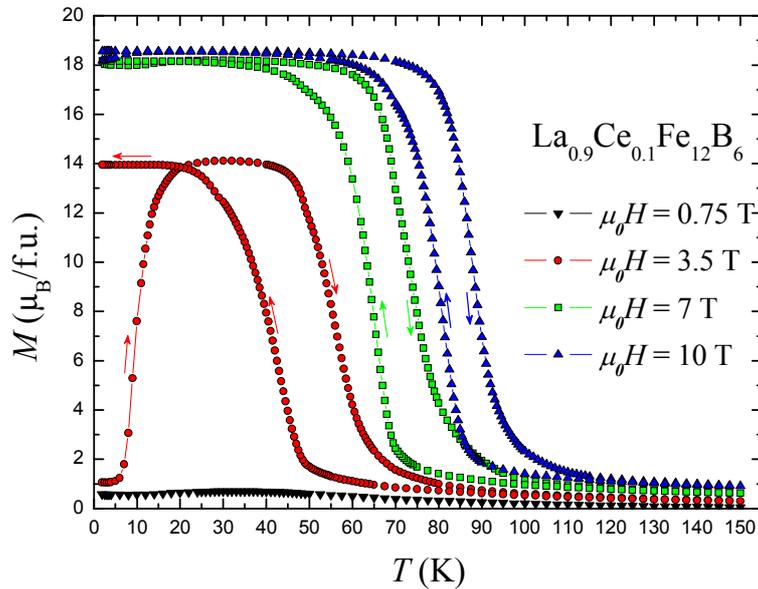


Figure III-46-a: Mesures d'aimantation pour différents champs magnétiques appliqués du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

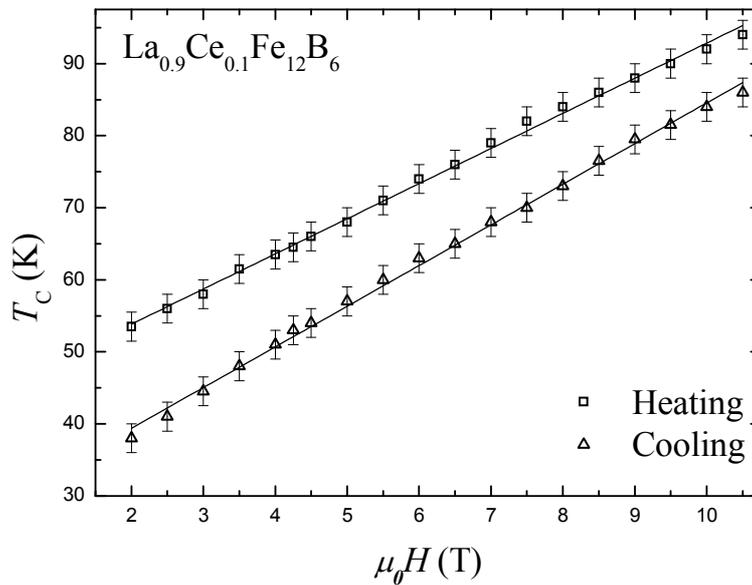


Figure III-46-b: Evolution de la température de Curie  $T_C$  de  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  en fonction du champ magnétique appliqué.

Sur la figure III-46-b nous présentons l'évolution de la température de Curie  $T_C$  de la transition FM-PM mesurée en chauffant et en refroidissant en fonction du champ magnétique appliqué. La température de Curie croît quasi linéairement avec le champ appliqué et ceci pour le chauffage comme pour le refroidissement. L'évolution de la température de Curie vaut 4,9 K/T et 5,6 K/T lors du chauffage et du refroidissement respectivement. La température de

transition est remarquablement plus basse lors du refroidissement que lors de la montée en température.

Nous montrons figure III-47 des mesures thermomagnétiques sous différentes conditions pour le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Pour ces mesures, le protocole utilisé est le suivant : l'échantillon est refroidi de la température ambiante jusqu'à 2 K en absence de champ magnétique. Une fois que la température de 2 K est stable, un champ magnétique est appliqué pour aimanter le système. Ensuite le champ magnétique est réduit à 2,5 T et l'aimantation est mesurée en chauffant. Il est clairement visible sur la figure que la température de transition FM-PM dépend de l'histoire magnétique du système c'est-à-dire si, à 2 K, l'échantillon était dans l'état AFM ou initialement transformé dans l'état FM. La valeur de l'aimantation à 33 K (centre du plateau observé sur les courbes en forme de cloche) dépend elle aussi de l'histoire magnétique : l'aimantation à 33 K de l'échantillon qui était initialement dans l'état AFM est plus faible que celle du même échantillon initialement dans l'état FM. Un tel comportement démontre tout simplement que l'augmentation de la température sous un champ magnétique de 2,5 T peut transformer l'échantillon initialement dans un état AFM vers un état partiellement FM.

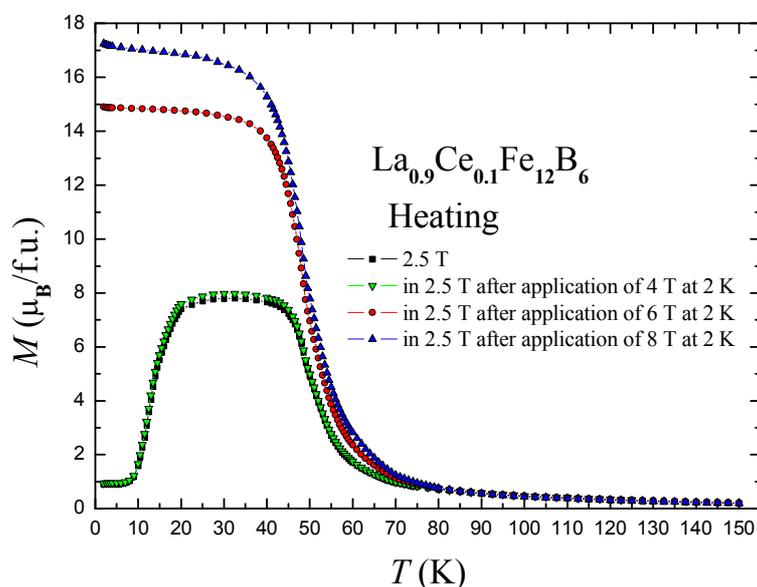


Figure III-47: Mesures thermomagnétiques réalisées sous différentes conditions du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Pour examiner l'effet de la vitesse de refroidissement, nous présentons figure III-48 des mesures thermomagnétiques de l'échantillon  $x = 0,1$  mesurées à 3 T sous différentes conditions. Les flèches indiquent le sens de la mesure. Les deux courbes mesurées en

chauffant présente la même température de transition FM-PM. Les courbes "Field cooled cooling" et "Field cooled warming" présentent des valeurs d'aimantation très différentes à 2 K. Cette différence à 2 K peut être expliquée par le fait que le refroidissement de l'échantillon sous champ magnétique avant la mesure "Field cooled warming" est beaucoup plus rapide. Par conséquent, la vitesse à laquelle l'échantillon est refroidi semble affecter la fraction de l'échantillon transformée dans l'état FM à basses températures.

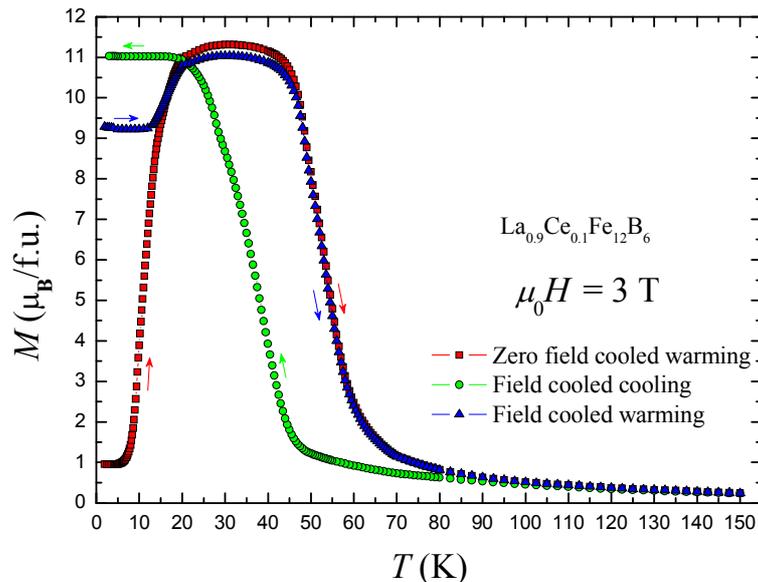


Figure III-48: Mesures thermomagnétiques réalisées à 3 T sous différentes conditions pour le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

#### IV.2.b) Mesures d'aimantation isotherme

Des mesures d'aimantation isotherme à différentes températures et champs ont été réalisées afin de clarifier les états magnétiques des systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

##### i) Etudes à des températures $T \geq 8 \text{ K}$

La figure III-49 présente les mesures d'aimantation à 8 K des échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Il est notable que ces courbes d'aimantation dépendent fortement et de manière cohérente de la concentration en cérium. Ceci confirme la présence du cérium dans les composés substitués, même si les variations de la maille cristalline restent modérées. A 8 K, les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  présentent une transition métamagnétique induite par le champ appliqué entre les états AFM et FM. La diminution du champ de transition avec la teneur de cérium indique que l'ajout de cérium a tendance à déstabiliser la phase AFM. La transition de phase métamagnétique est accompagnée d'une hystérésis remarquable large. La largeur de l'hystérésis décroît au cours de la substitution du cérium au lanthane ; elle passe de 5,4 T à 3,5

T lorsque la teneur en cérium varie de 0,05 à 0,15. Le champ critique mesuré en champ croissant décroît fortement de façon monotone de 6,8 T pour  $x = 0$  à 3,4 T lorsque  $x = 0,15$ . Il faut souligner que la courbe mesurée en champ décroissant pour les composés dopés ne présente pas de champ critique mais une décroissance monotone.

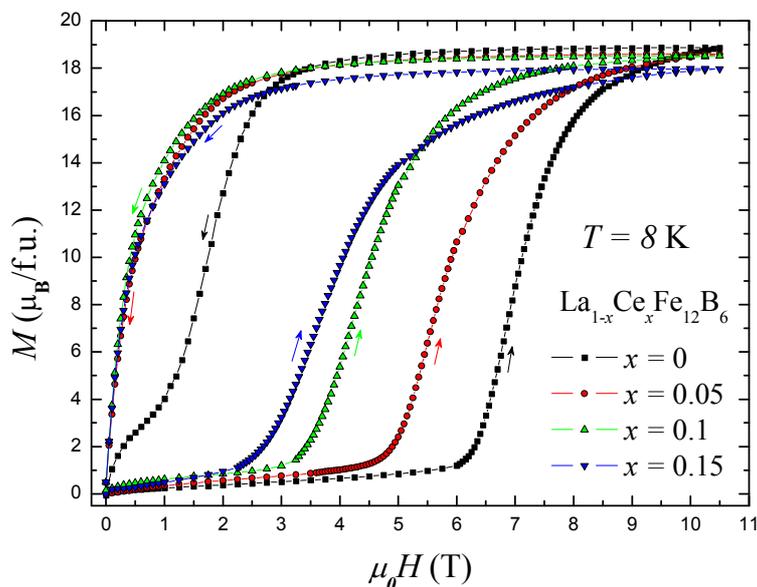


Figure III-49: Mesures d'aimantation isotherme à 8 K des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

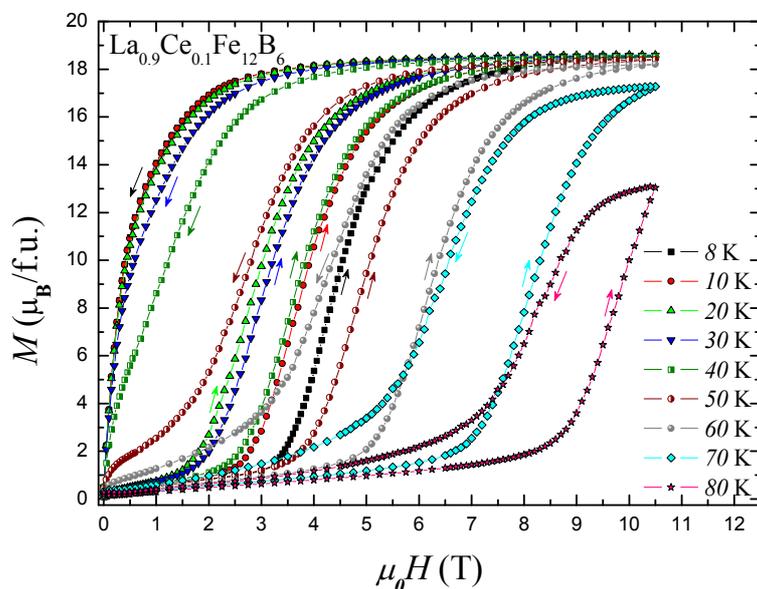


Figure III-50: Courbes isothermes d'aimantation du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  dans la gamme de température 8–80 K.

Les isothermes magnétiques mesurées dans la gamme de température 8–80 K du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées figure III-50. Une transition métamagnétique est

observée entre les états AFM et FM pour  $T < T_N$  et entre les états PM et FM pour  $T > T_N$ . L'hystérésis entre la mesure en champ croissant et celle en champ décroissant confirme le caractère du premier ordre de la transition. Par ailleurs, les courbes d'aimantation ne présentent pas de coercitivité ni d'aimantation rémanente significative. L'hystérésis diminue avec l'augmentation de la température. L'évolution thermique du champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  déduit des isothermes magnétiques de  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est représentée sur la figure III-51. Le champ critique mesuré en champ décroissant (down) augmente avec la température tandis que celui mesuré en champ croissant (up) présente un minimum local au voisinage de 20 K. Cette dépendance en température de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  (up) explique les transitions magnétiques successives observées sur les courbes thermomagnétiques (figure III-46-a) pour certaines valeurs du champ magnétique appliqué.

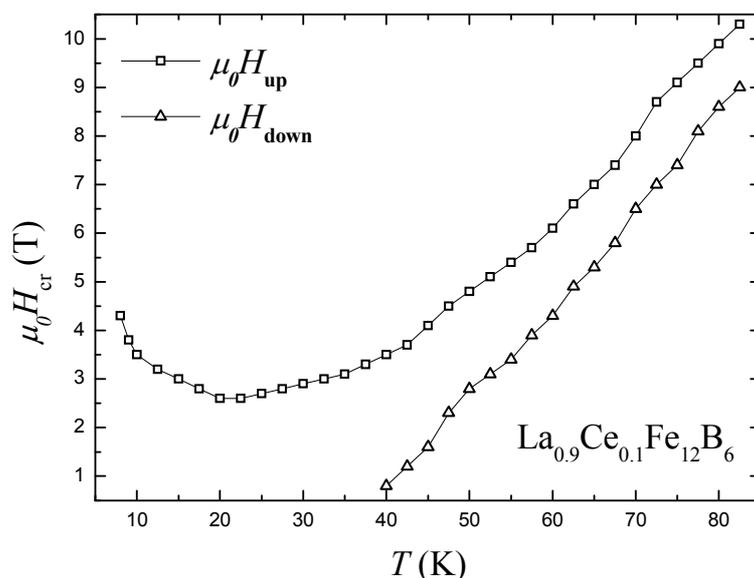


Figure III-51: Evolution thermique des champs critiques mesurés en champs croissant (up) et décroissant (down) pour  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

### ii) Etudes à très basses températures $T < 8$ K

Les courbes d'aimantation isotherme mesurées à 2 K pour les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées figure III-52-a. En champ croissant, l'aimantation des systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  montre des sauts spectaculaires suivis par des plateaux. Cependant les composés dopés au cérium ne présentent aucun saut en champ décroissant ; à très basses températures, lorsque le champ magnétique est réduit à zéro, les échantillons  $x = 0,05$  ;  $0,1$  et  $0,15$  restent dans l'état FM. L'aimantation à saturation diminue au cours de la substitution ; elle passe de  $18,55 \mu_B/\text{f.u.}$  pour  $x = 0$  à  $17,90 \mu_B/\text{f.u.}$  pour  $x = 0,15$ . La forte diminution des

champs critiques des sauts d'aimantation en fonction de la teneur en cérium est aisément observable sur la figure III-52-a.

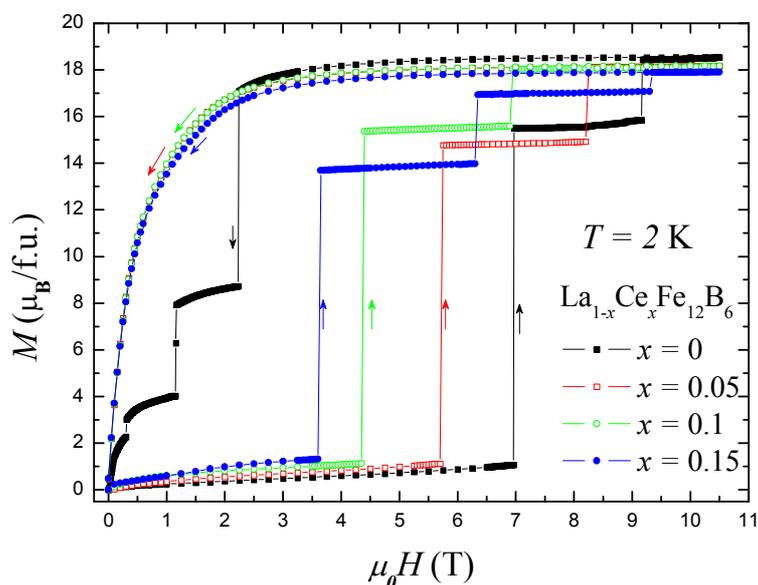


Figure III-52-a: Mesures d'aimantation isotherme à 2 K des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

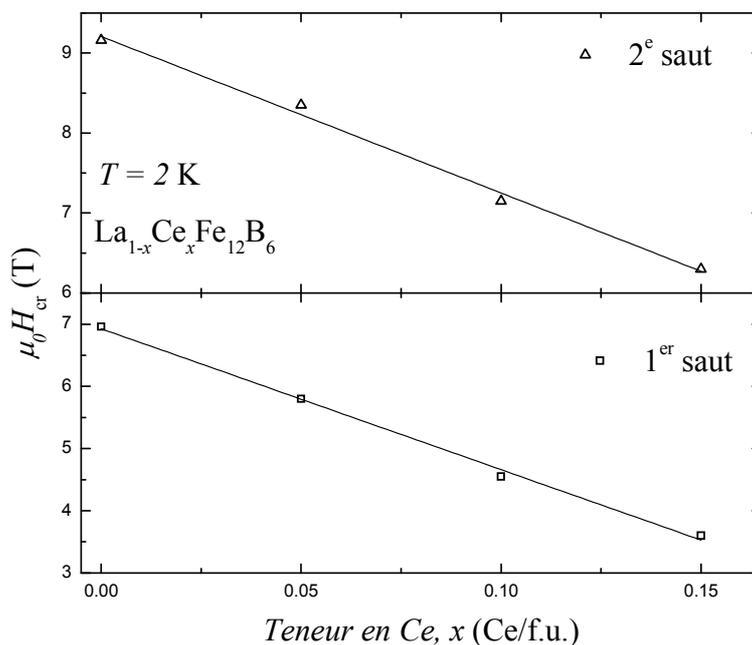


Figure III-52-b: Evolution des champs critiques mesurés en champ croissant à 2 K des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  en fonction de la teneur en cérium,  $x$ .

La figure III-52-b illustre l'évolution des champs de transition en fonction du taux de substitution  $x$ . Les évolutions des champs critiques semblent linéaires entre  $x = 0$  et  $x = 0,15$  Ce/f.u. et du même ordre de grandeur :  $-22,7$  et  $-19,6$  T/Ce au premier et au deuxième saut respectivement. Cette évolution atteste que le champ critique est bien la manifestation d'une

propriété électronique des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , propriétés que nous modifions par la substitution Ce/La. Cela n'est pas un effet aléatoire mais bien intrinsèque. Notons que le nombre de sauts en champ croissant évolue avec la teneur en cérium : l'échantillon  $x = 0,15$  présente trois sauts alors que les autres échantillons  $x = 0 ; 0,05$  et  $0,10$  ne présentent que deux sauts dans la gamme de champ magnétique étudié.

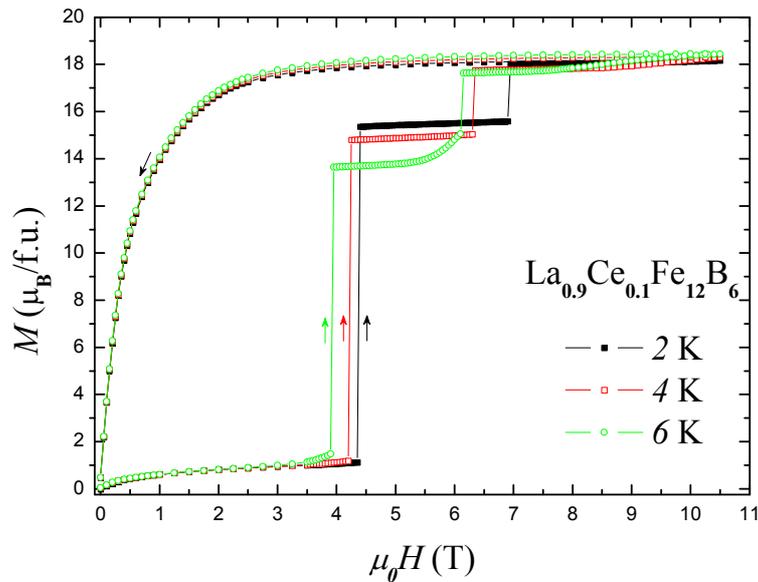


Figure III-53: Evolution thermique des isothermes d'aimantation du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurées à 2 K, 4 K et 6 K.

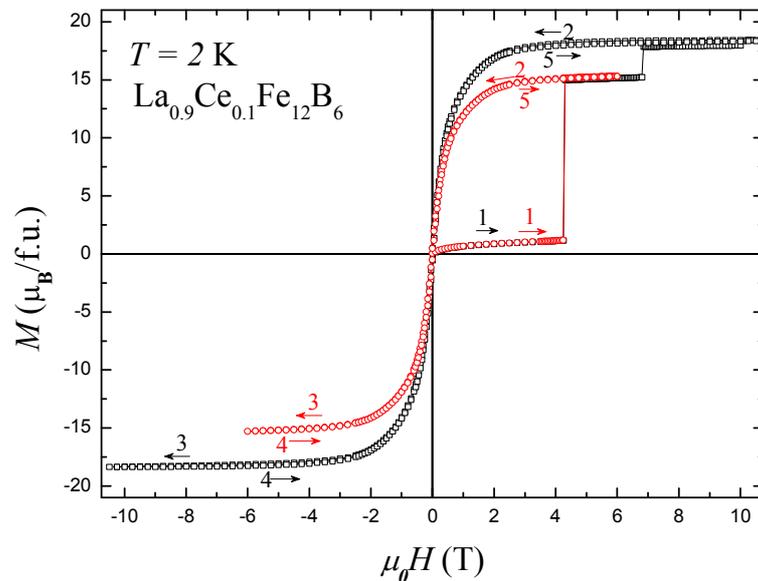


Figure III-54: Deux cycles d'hystérésis en noir et rouge de  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurés à 2 K sur poudre libre.

Les isothermes magnétiques réalisées à très basses températures sur le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées figure III-53. On s'aperçoit que les champs critiques des

sauts d'aimantation se déplacent vers les plus faibles valeurs de champ magnétique lorsque la température augmente. On peut noter également que la hauteur du plateau suivant le premier saut baisse également avec la température. Cette diminution de la hauteur du plateau révèle tout simplement que la fraction de l'échantillon, transformé de l'état AFM à l'état FM au premier saut d'aimantation, décroît avec la température.

La figure III-54 présente des cycles d'hystérésis mesurés à 2 K de l'échantillon  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les deux séries de mesure ont été enregistrées après avoir refroidi l'échantillon de 300 K jusqu'à 2 K en absence de champ magnétique externe. D'après ces courbes, il est clair que la transition AFM-FM est complètement irréversible à 2 K. Une fois que l'état FM est induit, le système reste dans cet état. Une telle irréversibilité n'a pas été observée dans le composé de départ  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Notons que l'irréversibilité de la transition métamagnétique à 2 K existe aussi dans les deux autres composés au cérium à savoir  $x = 0,05$  et  $0,15$ .

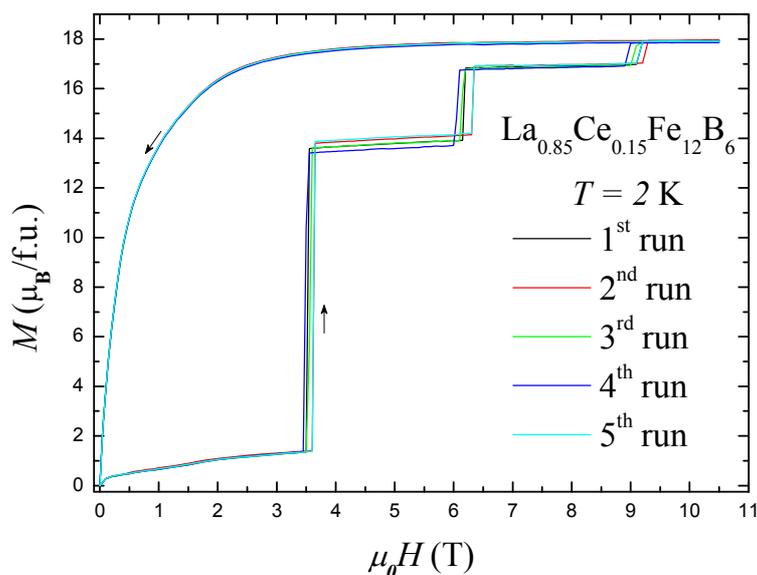
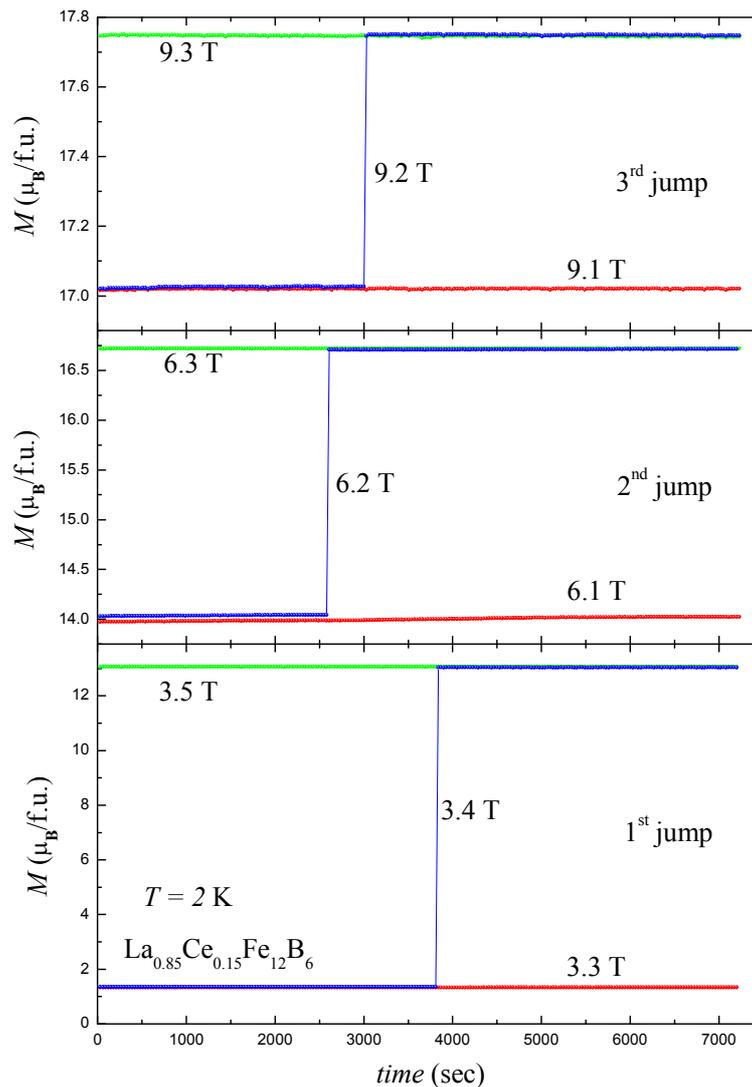


Figure III-55: Courbes d'aimantation mesurées successivement cinq fois à 2 K du composé  $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Nous avons testé la reproductibilité du comportement magnétique particulier à basses températures des échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Plusieurs cycles d'hystérésis ont été enregistrés à 2 K et les résultats de l'échantillon  $x = 0,15$  sont présentés figure III-55. Par précaution, après chaque cycle, l'échantillon a été chauffé jusqu'à 300 K et ensuite refroidi jusqu'à 2 K en absence de champ magnétique. Ceci permettant de revenir dans les mêmes conditions initiales après un passage par l'état paramagnétique. En champ croissant, on peut noter la superposition des courbes dans le régime linéaire entre 0 et 3,5 T. Pour chacune des cinq

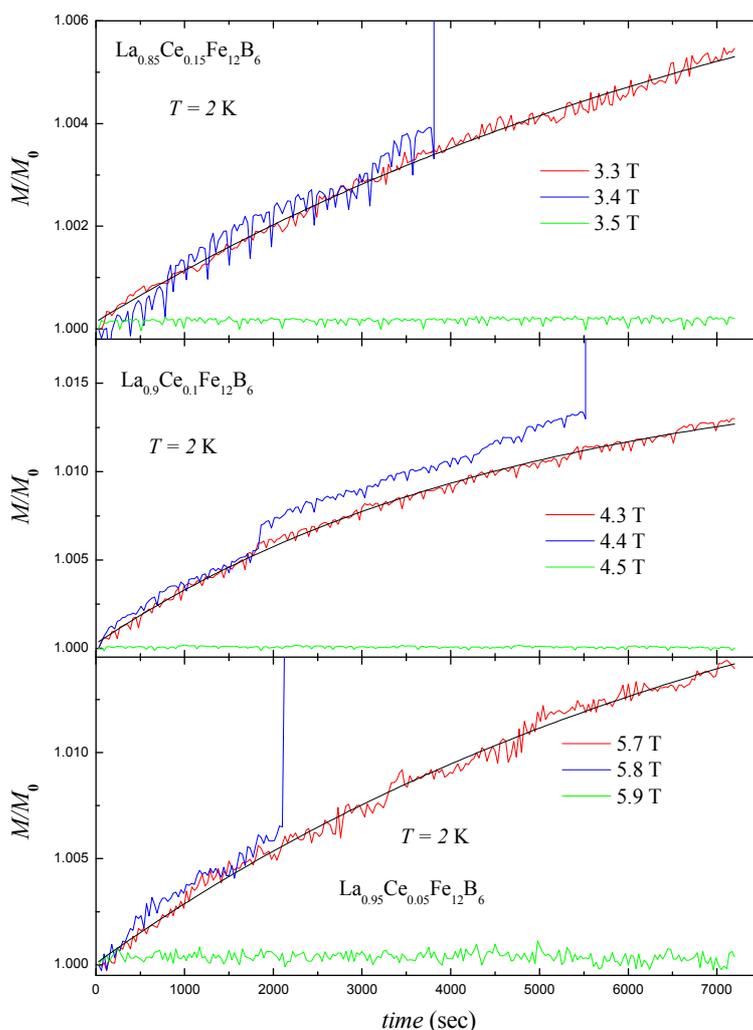
courbes, les sauts d'aimantation et les plateaux se reproduisent. Les champs critiques associés aux sauts ainsi que la hauteur du premier plateau diffèrent légèrement d'un cycle à un autre tandis que la hauteur du deuxième plateau reste constante. En champ décroissant, les courbes se superposent parfaitement. La petite dispersion de l'amplitude de l'aimantation observée au premier plateau indique que la fraction de l'échantillon transformé de l'état AFM à l'état FM au premier saut varie très peu d'un cycle à un autre.



**Figure III-56: Evolution temporelle de l'aimantation mesurée à 2 K pour différents champs sur le composé  $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .**

Nous avons aussi souhaité étudier la dynamique du renversement de l'aimantation dans les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Pour cela, l'évolution temporelle de l'aimantation a été investiguée et les résultats des mesures de l'échantillon  $x = 0,15$  sont présentés figure III-56. Cette évolution temporelle de l'aimantation montre trois sauts spectaculaires lorsque la

température et le champ magnétique appliqué sont constants. Les sauts abrupts d'aimantation surviennent pour des valeurs du champ magnétique de 3,4 T, 6,2 T et 9,2 T. Au premier saut observé à 3,4 T, l'aimantation de  $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  passe brusquement de  $1,35 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  à  $13,04 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  Les temps d'incubation avant le premier, deuxième et le troisième saut sont estimés à 3810, 2580 et 3000 secondes respectivement.



**Figure III-57: Evolution temporelle de l'aimantation relative à 2 K pour différents champs des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .**

La figure III-57 présente l'évolution temporelle de l'aimantation normalisée  $M/M_0$  des échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .  $M_0$  correspond à l'aimantation initiale mesurée à  $t = 0$  pour chaque champ magnétique appliqué. Pour chaque composé, on constate que la relaxation magnétique pour les valeurs du champ magnétique supérieures aux champs critiques des sauts conduit à des courbes plates sans dépendance temporelle détectable. Par contre, les courbes mesurées à des champs magnétiques inférieurs aux champs critiques montrent une faible mais

quantifiable dépendance temporelle de l'aimantation. Les courbes mesurées pour  $\mu_0 H < \mu_0 H_{\text{cr}}$  ont été ajustées à l'aide de l'équation (3.1). Les valeurs obtenues du temps de relaxation  $\tau$  sont indiquées dans le tableau III-5. Dans ce tableau, nous indiquons également les temps d'incubation ( $t_{\text{inc}}$ ) correspondants aux différents sauts d'aimantation.

$x$	$t_{\text{inc}}$ 1 <sup>er</sup> saut (secondes)	$t_{\text{inc}}$ 2 <sup>e</sup> saut (secondes)	$t_{\text{inc}}$ 3 <sup>e</sup> saut (secondes)	$\tau$ (secondes)
0	3420	150	—	7500
0,05	5460	1560	—	7830
0,1	5550	1080	—	4720
0,15	3810	2580	3000	8640

Tableau III-5: Temps d'incubation ( $t_{\text{inc}}$ ) et de relaxation ( $\tau$ ) des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

### iii) Effets du champ magnétique de refroidissement

Puisque le refroidissement sous champ magnétique peut changer les fractions relatives des phases ferromagnétique et antiferromagnétique, nous avons étudié l'effet du champ magnétique de refroidissement sur les sauts d'aimantation à 2 K des échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Pour ces mesures, l'échantillon est refroidi de 300 K à 2 K sous le champ magnétique souhaité  $\mu_0 H \geq 0$ . Après stabilisation de la température de mesure (2 K), le champ magnétique est réduit à zéro puis les courbes  $M(\mu_0 H)$  sont enregistrées en champ croissant et décroissant. Les résultats de l'échantillon  $x = 0,1$  sont présentés dans la figure III-58-a. Comme attendu, le refroidissement sous champ magnétique augmente fortement la fraction de phase ferromagnétique de l'échantillon. Cette augmentation de la proportion de la phase FM se traduit par une aimantation plus grande à faibles champs. On peut contrôler la fraction volumique de la phase FM via le champ magnétique de refroidissement. Les champs critiques  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  des deux sauts d'aimantation sont décalés vers les plus hautes valeurs. Cette augmentation des champs de transition  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  est assez surprenante puisque le refroidissement sous champ augmente la fraction FM.

L'évolution de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  en fonction du champ de refroidissement est représentée sur la figure III-58-b. Les champs de transition croissent légèrement pour des valeurs du champ de refroidissement comprises entre 0 et 2 T et fortement ensuite. L'augmentation de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  avec le champ de refroidissement est similaire à celle observée dans les composés  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$  [6] et  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  [7]. Il est important de noter que l'effet du champ de

refroidissement sur  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  dans les trois échantillons dopés au cérium  $x = 0,05-0,15$  est totalement différent de celui observé dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . En effet, dans l'échantillon  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , les champs de transition diminuaient avec le champ magnétique de refroidissement.

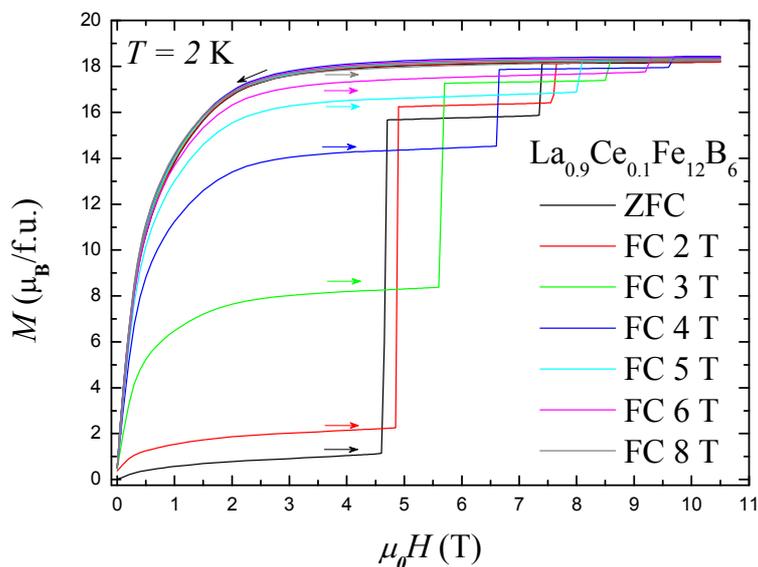


Figure III-58-a: Cycles d'hystérésis à 2 K du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

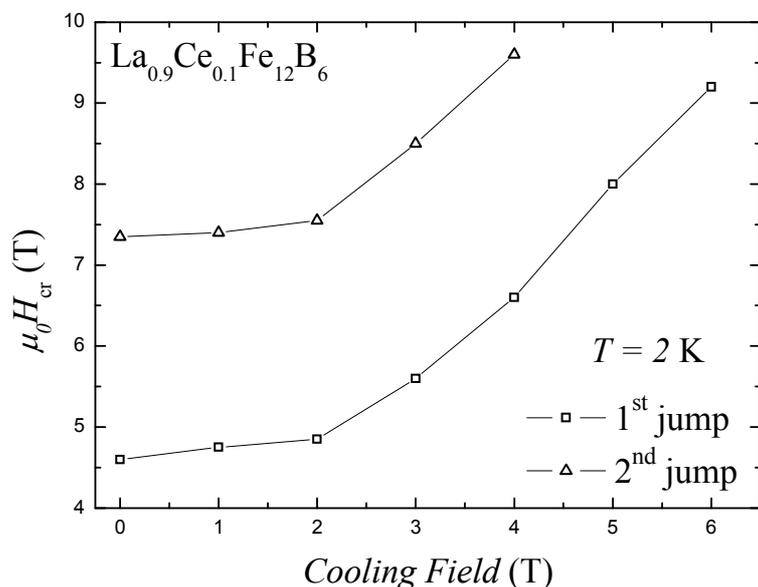


Figure III-58-b: Evolution des champs critiques des deux sauts d'aimantation en fonction du champ magnétique de refroidissement à 2 K du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Nous formulons l'hypothèse que l'augmentation du champ de refroidissement favorise une plus forte proportion de zone FM et par le même accroît la contrainte mécanique sur les zones résiduelles AFM. Celles-ci transiteraient alors à champ plus fort vers l'état FM car les contraintes mécaniques induites pourraient relativement stabiliser l'état AFM. Cela est

supporté par la nature premier ordre de la transition qui atteste de la coexistence des deux états et notre découverte d'importants effets magnétovolumiques dans ce composé. Ce type de comportement pourrait expliquer l'augmentation du champ critique observé figure III-58-b. Cette hypothèse mériterait d'être confirmée par des études d'imagerie magnétique type effet Kerr ou MFM mais nécessite des dispositifs fonctionnant à basse température et champ fort compte tenu des valeurs élevées des champs critiques.

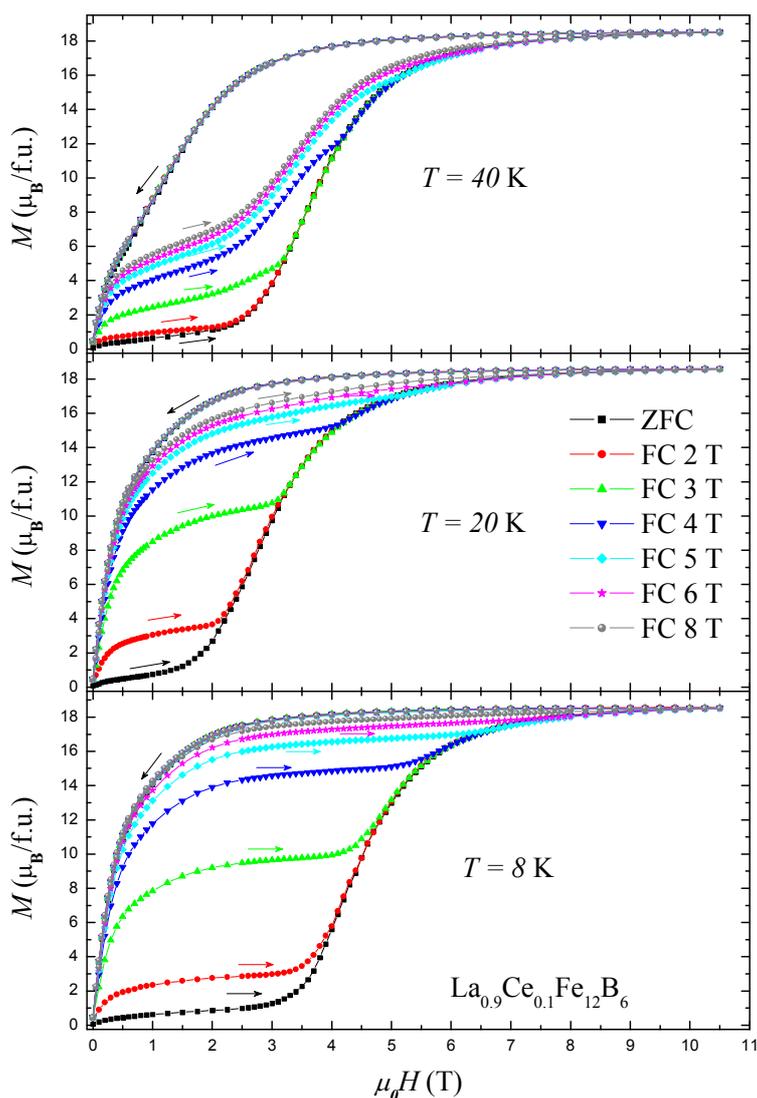


Figure III-59: Cycles d'hystérésis mesurés à 8 K, 20 K et 40 K du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

L'effet du champ de refroidissement a été également étudié à des températures pour lesquelles la transition métamagnétique est continue. Les mesures effectuées à 8 K, 20 K et 40 K sur le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées sur la figure III-59. La fraction de phase FM augmente fortement avec le champ de refroidissement à 8 K et 20 K et plus légèrement à 40 K, c'est-à-dire à proximité de la température d'ordre.

*iv) Etudes de la réversibilité de la transition métamagnétique*

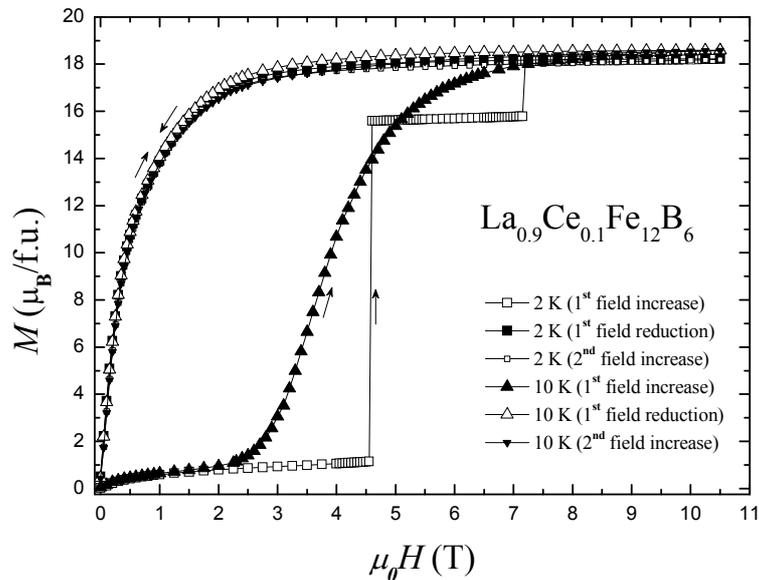


Figure III-60-a: Cycles d'hystérésis mesurés à 2 K et 10 K du composé  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

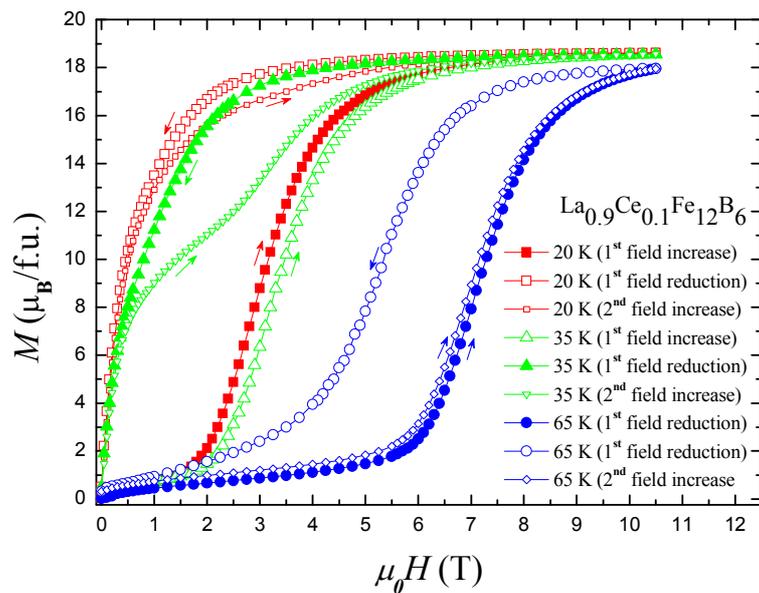


Figure III-60-b: Cycles d'hystérésis mesurés à 20 K, 35 K et 65 K du composé  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Comme pour le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , la réversibilité de la transition métamagnétique a été étudiée en fonction de la température pour les échantillons dopés au cérium. Pour cette étude, l'échantillon est d'abord refroidi de la température ambiante jusqu'à la température de mesure en absence de champ magnétique. Après stabilisation de la température de mesure, le champ magnétique est appliqué et l'aimantation est enregistrée : en augmentant une première fois le champ magnétique, ensuite en réduisant le champ à zéro et enfin en augmentant une

deuxième fois le champ magnétique. Les résultats du composé  $x = 0,1$  sont présentés dans les figures III-60-a et III-60-b. Pour les températures en dessous de  $\approx 25$  K, la transition métamagnétique AFM-FM est entièrement irréversible. La courbe mesurée lors de la deuxième application du champ magnétique suit la courbe de désaimantation montrant que la totalité de l'échantillon est restée dans l'état ferromagnétique. Une fois formée, la phase ferromagnétique est alors stable à basses températures. Entre  $\approx 30$  K et  $\approx 50$  K, la courbe d'aimantation lors de la deuxième augmentation du champ présente un comportement beaucoup plus complexe. Un comportement de type ferromagnétique est observé à bas champs magnétiques et il est suivi d'une transition métamagnétique. Dans cette gamme de température, les transitions métamagnétiques AFM-FM et PM-FM sont partiellement réversibles. Au-delà de 55 K, la transition PM-FM devient complètement réversible.

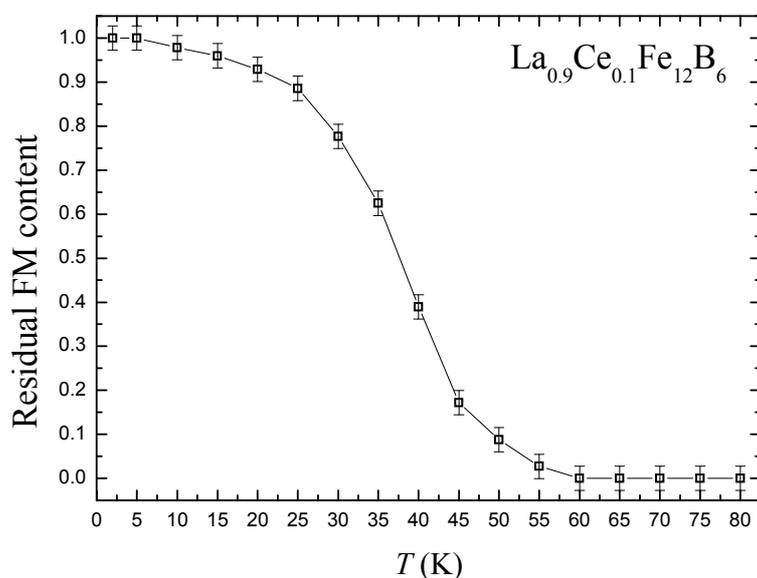


Figure III-61 : Variation thermique de la fraction résiduelle de la phase ferromagnétique du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  estimé sur la courbe de première aimantation.

La figure III-61 montre l'évolution thermique de la fraction résiduelle de la phase FM dans le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Le protocole de mesure est le suivant : l'échantillon est d'abord aimanté à 2 K en appliquant un champ de 10,5 T, ensuite le champ magnétique est réduit à zéro (toujours à 2 K) et enfin le système est chauffé jusqu'à la température souhaitée où l'aimantation est mesurée en champ croissant. Comme le montre la figure III-61, la fraction de FM résiduelle n'évolue pas significativement entre 2 K et 25 K et décroît fortement ensuite. Elle devient nulle au voisinage de 55 K.

La substitution du cérium au lanthane entraîne une diminution du volume de la maille et du champ critique de la transition métamagnétique. En comparaison aux études sous

pression du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous concluons que l'effet électronique est dominant par rapport à l'effet volumique sur les propriétés magnétiques des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

### IV.3. Expansion thermique linéaire et magnétostriction

Compte tenu du caractère original et spectaculaire du comportement magnétique des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons souhaité sonder si cela était accompagné d'effets significatifs au niveau de l'expansion thermique et de magnétostriction.

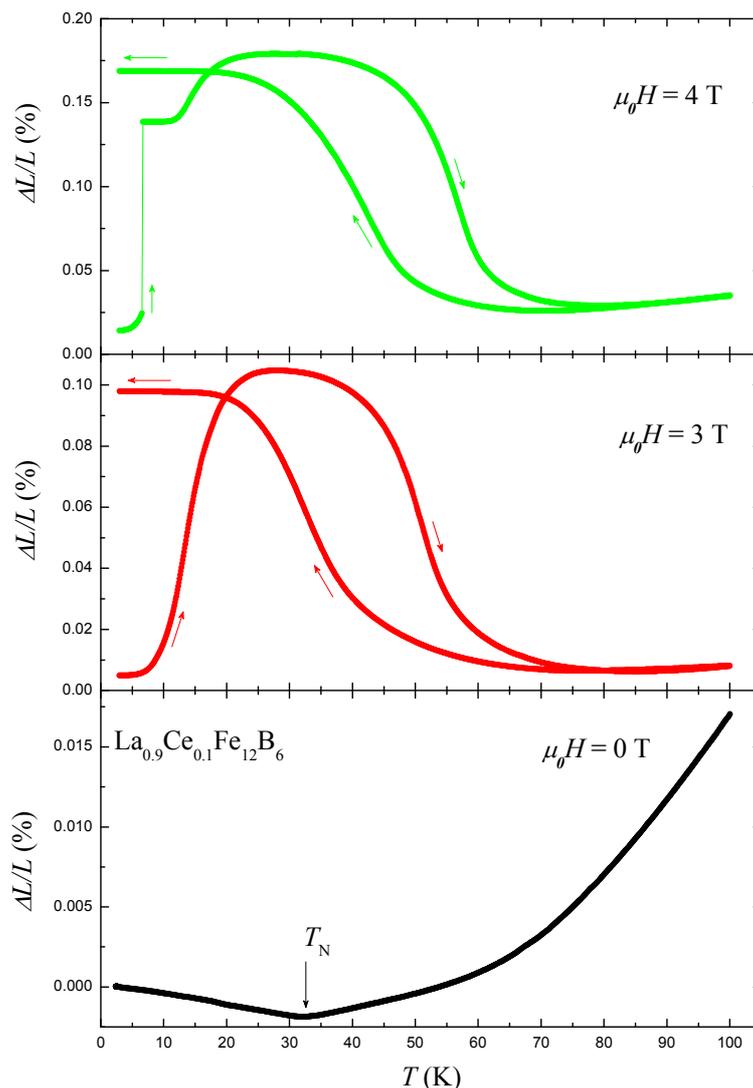


Figure III-62: Expansion thermique linéaire du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurée sous différents champs magnétiques appliqués.

La figure III-62 présente l'expansion thermique linéaire  $\Delta L/L$  mesurée sous différents champs magnétiques de  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Pour ces mesures, le système est initialement refroidi jusqu'à basse température en absence de champ magnétique appliqué. La variation relative de longueur  $\Delta L/L$  mesurée en champ externe nul (panneau du bas) diminue à basses

températures et puis augmente à hautes températures. L'évolution thermique de  $\Delta L/L$  présente un minimum à  $T \approx 33$  K ; cette valeur est en très bon accord avec la température de Néel déduite des mesures thermomagnétiques. L'expansion linéaire mesurée à 3 T (panneau du milieu) en température croissante présente une forme en cloche. Cette évolution particulière de  $\Delta L/L$  est due à la présence d'une transition magnétique AFM-FM à basses températures et d'une transition FM-PM à hautes températures. Une large hystérésis thermique est observée à proximité de la transition FM-PM. En chauffant à partir des basses températures sous un champ magnétique de 4 T (panneau du haut), l'expansion linéaire  $\Delta L/L$  présente une variation abrupte.  $\Delta L/L$  passe brusquement de 0,025 à 0,14% lorsque la température augmente seulement de 0,1 K. Le saut correspond à la transition magnétique de l'état AFM à l'état partiellement FM. Le saut de  $\Delta L/L$  est suivi d'un plateau et d'une augmentation progressive ; la transition FM-PM à hautes températures reste quant à elle continue. On peut également observer la divergence de l'expansion linéaire à basses températures entre le chauffage et le refroidissement sur les mesures à 3 et 4 T. Le comportement lors du refroidissement sous 3 et 4 T résulte d'une transition de l'état paramagnétique à l'état partiellement ferromagnétique.

Pour clarifier le changement de volume dû à la transition métamagnétique AFM-FM, les magnétostrictions longitudinale  $\Delta L/L_{\parallel}$  et transverse  $\Delta L/L_{\perp}$ , ont été mesurées afin d'en déduire  $\Delta V/V$ . Les figures III-63-a et III-63-b présentent respectivement les isothermes de magnétostriction en volume mesurées à 4 K et 20 K des échantillons  $x = 0,05$  et  $0,1$ . En champ croissant, l'isotherme de magnétostriction à 4 K présente une discontinuité à 5,7 T et 4,2 T pour  $x = 0,05$  et  $0,1$  respectivement. La variation relative de volume accompagnant le saut est estimée à  $\Delta V/V = 0,59\%$  et  $0,65\%$  pour  $x = 0,05$  et  $0,1$  respectivement. En champ décroissant,  $\Delta V/V$  garde une valeur presque constante confirmant l'irréversibilité totale de la transition métamagnétique à 4 K. Les sauts présents sur les isothermes de magnétostriction sont similaires à ceux observés sur les mesures d'aimantation isotherme et prouvent la forte corrélation entre les propriétés magnétiques et les propriétés élastiques des composés intermétalliques  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

La variation relative de volume  $\Delta V/V$  associée à la transition métamagnétique AFM-FM est estimée à 0,87% et 1,14% pour  $x = 0,05$  et  $0,1$  respectivement pour un champ magnétique appliqué de 6 T à 20 K. Une large hystérésis accompagne la transition et confirme le caractère de type premier ordre de la transition. La largeur de l'hystérésis est évaluée à 3,25 T pour l'échantillon  $x = 0,05$ . Notons que les valeurs de la magnétostriction forcée en

volume des échantillons  $x = 0,05$  et  $0,1$  sont comparables avec la valeur de  $\Delta V/V = 1,08\%$  obtenue pour le composé de départ  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

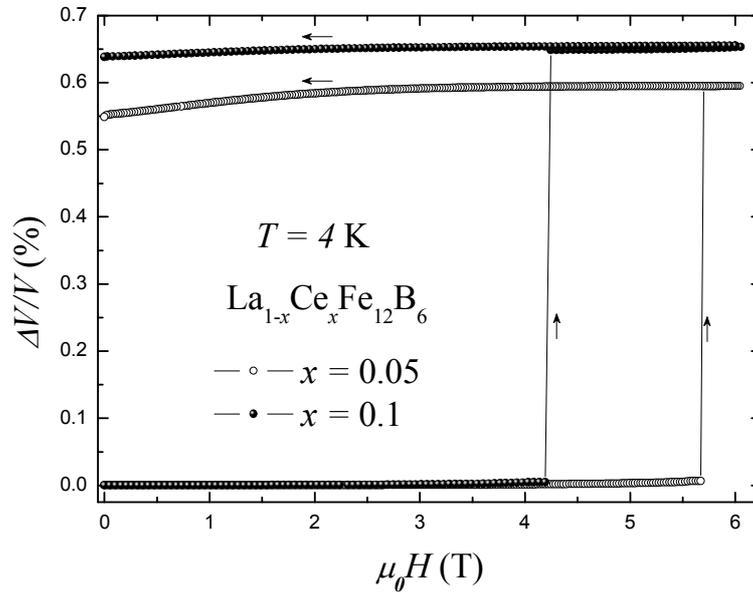


Figure III-63-a: Variation relative de volume mesurée à 4 K des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

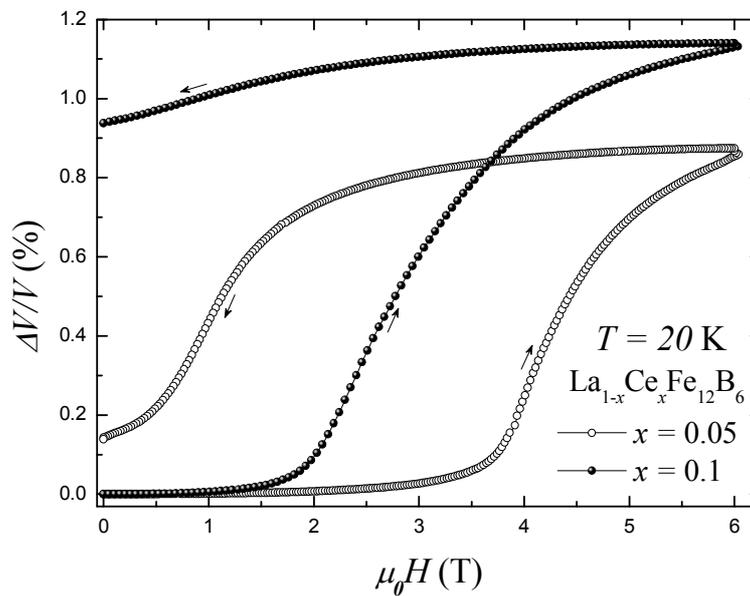


Figure III-63-b: Variation relative de volume mesurée à 20 K des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

La figure III-64 montre la variation angulaire de  $\Delta L/L$  mesurée à 20 K sous un champ magnétique de 6 T pour l'échantillon  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . La courbe de la dépendance angulaire de la longueur présente un caractère de type sinusoïdal. Notons que la différence angulaire entre le maximum et le minimum de la courbe est de  $90^\circ$  et que l'effet prononcé souligne le caractère anisotrope de l'expansion induite par le champ magnétique appliqué.

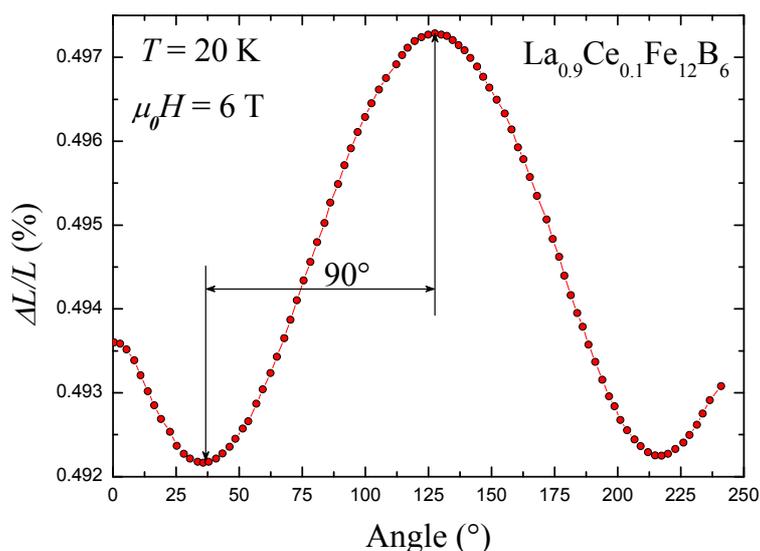


Figure III-64 : Variation de longueur en fonction de l'angle de rotation mesurée à 20 K du composé  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

#### IV.4. Propriétés de transport

Dans les composés de métaux de transition comme le fer, les électrons  $3d$  sont à la source des propriétés magnétiques, ils participent aussi aux propriétés de transport. Nous avons donc souhaité étudier quel était l'effet de ces transitions magnétiques sur ces propriétés, en particulier la résistivité électrique et la magnétorésistance.

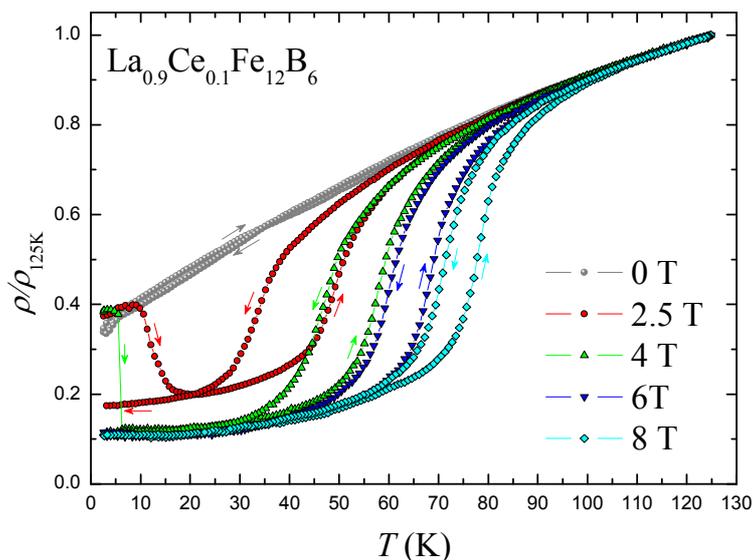


Figure III-65: Variation thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurée sous différents champs magnétiques appliqués.

La figure III-65 présente la variation thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  pour différents champs magnétiques appliqués (0 ; 2,5 ; 4 ; 6 et 8 T). Pour

assurer une reproductibilité des résultats expérimentaux, nous avons choisi de suivre pour chacune des courbes le protocole suivant : l'échantillon est refroidi jusqu'à 2,5 K en absence de champ, ensuite le champ magnétique souhaité est appliqué et la résistivité électrique est mesurée en température successivement croissante et décroissante. Les flèches sur la figure indiquent le sens de la mesure. Les courbes mesurées en température croissante sous 6 et 8 T reflètent la transition de l'état FM (faible résistivité) à l'état PM (grande résistivité). En refroidissant, l'évolution de la résistivité est similaire à celle observée lors du chauffage et présente une forte hystérésis thermique à proximité de la transition. Les deux courbes de résistivité mesurées à 2,5 et 4 T présentent des allures encore plus intéressantes : en chauffant à partir de l'état AFM à basses températures, l'échantillon est partiellement transformé à l'état FM et plus tard à l'état désordonné. Un saut spectaculaire est également observé sur l'évolution thermique de la résistivité mesurée sous 4 T. L'hystérésis thermique accompagnant la transition FM-PM est remarquablement large, elle est estimée à  $\approx 10$  K pour la courbe mesurée sous 4 T et atteste d'une transition de phase du premier ordre.

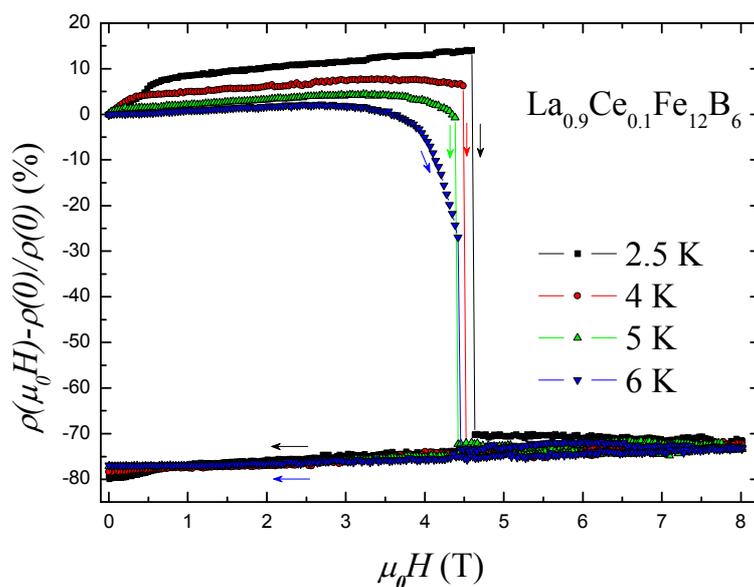


Figure III-66: Courbes de magnétorésistance du composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurée dans la gamme de température 2,5 – 6 K.

Les courbes de magnétorésistance réalisées à très basses températures sur le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées figure III-66. En champ croissant, la résistivité électrique présente des sauts. Le champ critique des sauts diminue avec l'augmentation de la température. Lorsque le champ magnétique est réduit à zéro, le système reste dans un état FM induit par le champ externe.

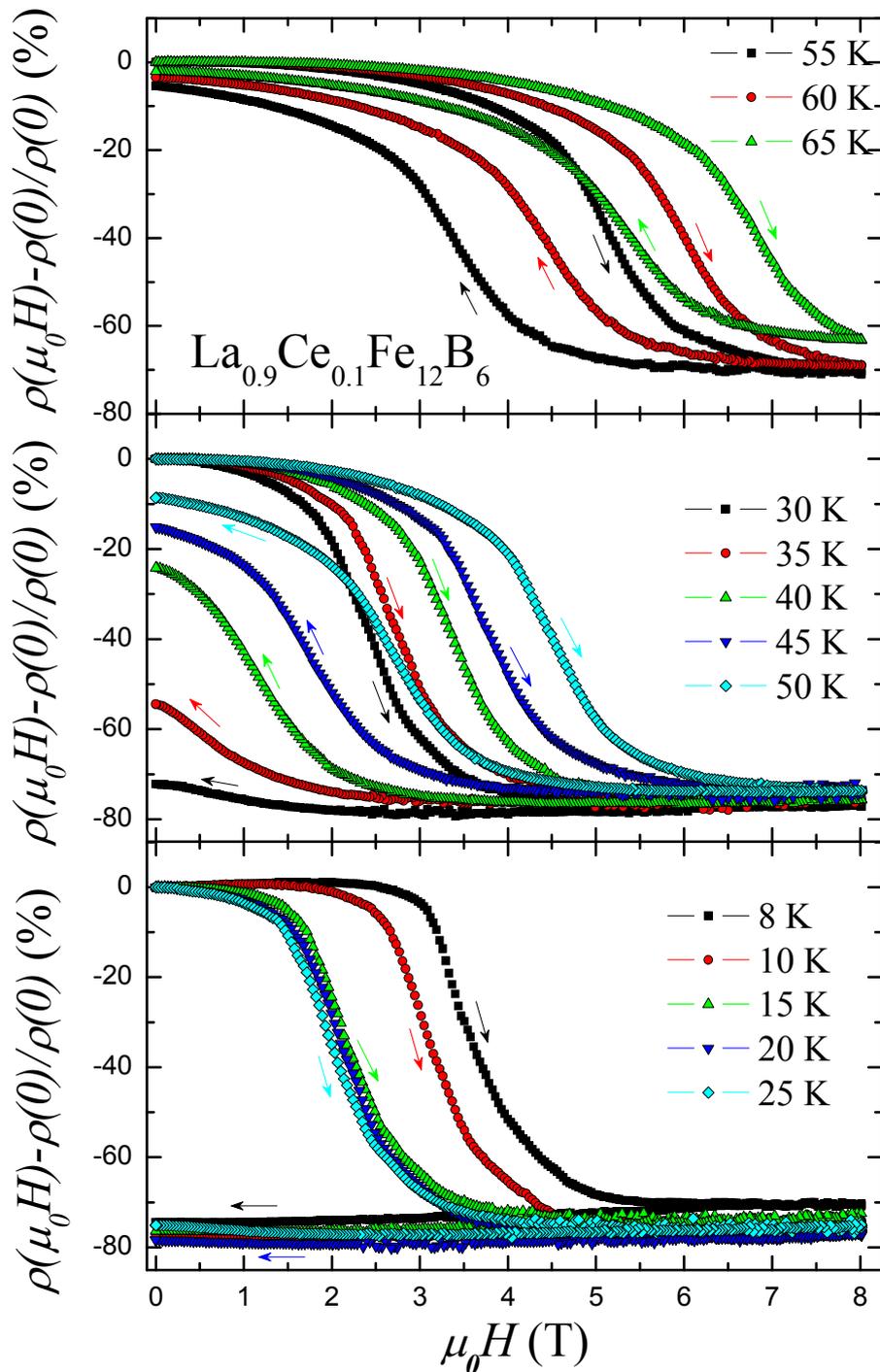


Figure III-67: Courbes de magnétorésistance du composé  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurée dans la gamme de température 8 – 65 K.

La figure III-67 présente les courbes de magnétorésistance de  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  pour trois domaines de température : 8 – 25 K (panneau du bas), 30 – 50 K (panneau du milieu) et 55 – 65 K (panneau du haut). En dessous de 25 K, la transition métamagnétique est totalement irréversible ; une magnétorésistance géante d'environ -75% est observée à 10 K pour un

champ magnétique appliqué de 8 T. Cette large variation de la résistivité électrique est due à la transition métamagnétique. Entre 30 K et 50 K, la transition métamagnétique est partiellement réversible et au dessus de 55 K, elle devient quasiment réversible en revenant pratiquement à la valeur initiale en champ nul.

Puisqu'il existe une forte corrélation entre les propriétés magnétiques et les propriétés de transport des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons étudié la dépendance temporelle de la résistivité électrique. Les expériences de relaxation de la résistivité électrique ont été réalisées en utilisant un protocole similaire aux mesures de relaxation magnétique. Les résultats des mesures pour l'échantillon  $x = 0,1$  sont présentés sur la figure III-68. Pour un champ magnétique appliqué  $\mu_0 H = 4,4$  T, la dépendance temporelle de la résistivité montre un saut spontané lorsque la température et le champ magnétique sont constants. Le temps d'incubation est d'environ 1410 secondes pour cette mesure. Il est important de souligner que les sauts de la dépendance temporelle de la résistivité et de la dépendance temporelle de l'aimantation sont observés pour la même valeur du champ magnétique, à savoir  $\mu_0 H = 4,4$  T.

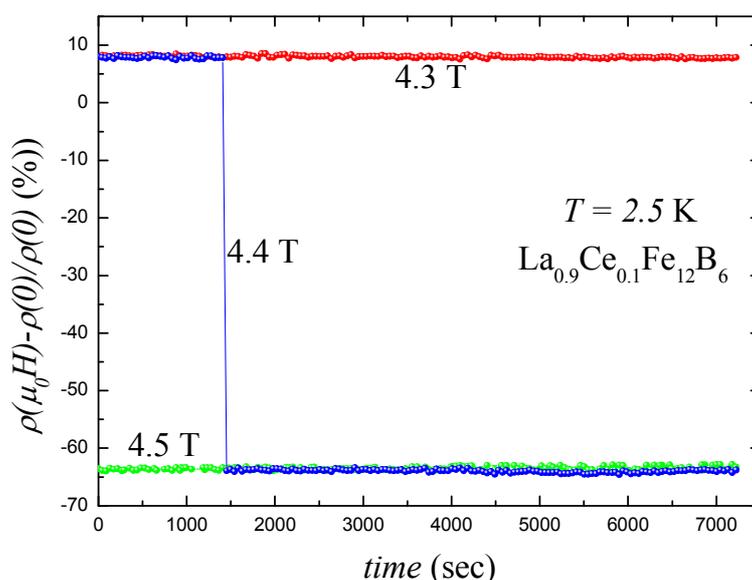


Figure III-68: Dépendance temporelle de la résistivité de  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurée à 2,5 K pour différents champs magnétiques appliqués.

Pour approfondir notre étude, nous avons investigué l'effet du champ magnétique de refroidissement sur la résistivité. Pour faciliter la comparaison, nous avons choisi une procédure de mesure identique à celle utilisée pour l'étude de l'effet du champ de refroidissement sur l'aimantation. Les résultats des mesures à 2,5 K des échantillons  $x = 0,1$  et  $0,15$  sont présentés dans la figure III-69. Le refroidissement sous champ magnétique diminue

la résistivité électrique ; cette réduction de la résistivité est cohérente avec l'augmentation de la fraction de la phase FM ayant une faible résistivité. Le champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  des sauts de résistivité croît avec l'augmentation du champ de refroidissement.

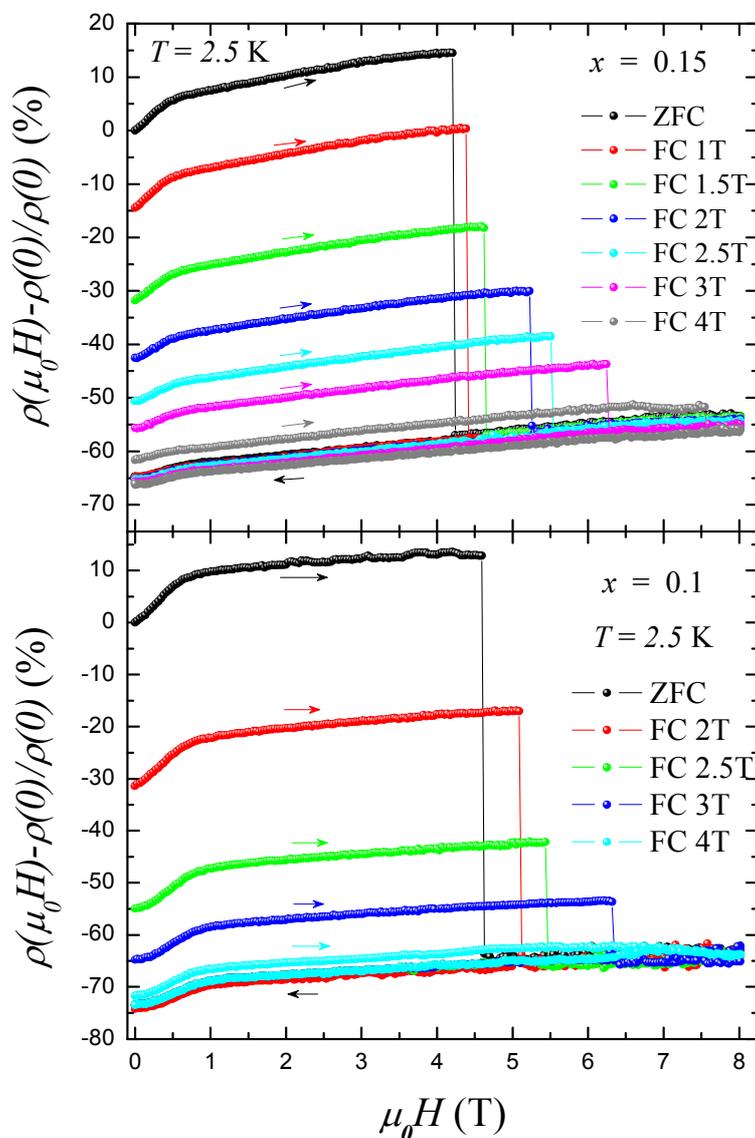


Figure III-69: Courbes de magnétorésistance des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurées à 2,5 K sous différentes conditions.

L'effet du champ de refroidissement sur la résistivité a été également étudié à d'autres températures. Les mesures effectuées à 8 K et 40 K sur le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées sur la figure III-70. La résistivité baisse fortement avec le champ de refroidissement à 8 K, cependant l'effet est moins important à 40 K.

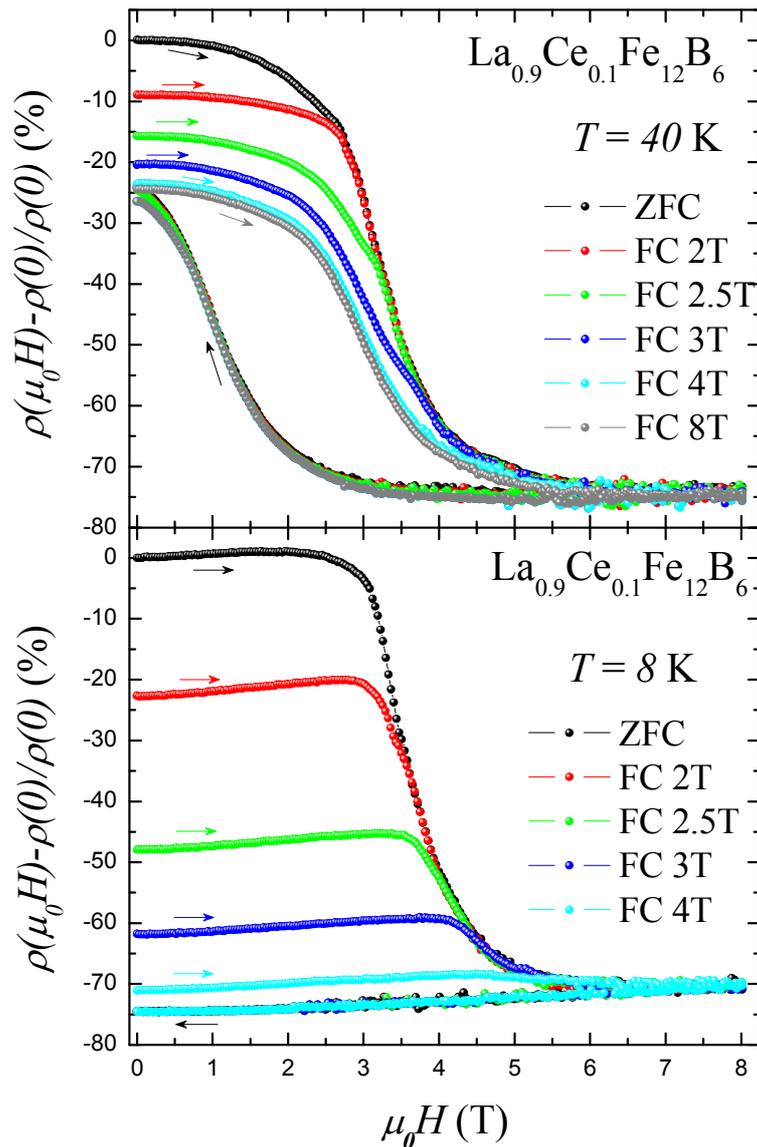


Figure III-70: Courbes de magnétoconductance de  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurées à 8 K et 40 K sous différentes conditions de refroidissement sous champ magnétique.

Les études de magnétoconductance révèlent que la transition métamagnétique est à l'origine de la magnétoconductance géante observée dans les composés massifs  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les comportements singuliers caractérisés par des marches sur les propriétés électriques sont intrinsèques aux phases  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et sont liés aux transitions magnétiques que nous avons mises en évidence dans ces composés.

#### IV.5. Bilan

La substitution du cérium au lanthane dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  réduit le volume de la maille cristalline. Le paramètre de réseau  $c$  est plus sensible à la substitution Ce/La. Les propriétés magnétiques observées sont remarquables par leur caractère inhabituel et spectaculaire. Pour certaines valeurs du champ magnétique appliqué, des transitions

magnétiques successives de l'état AFM à l'état PM en passant par l'état FM ont été observées en température croissante. A température finie, ces composés présentent une transition métamagnétique de large amplitude induite par le champ appliqué. Cette transition s'accompagne d'une hystérésis remarquablement large confirmant sa nature du premier ordre. La transition métamagnétique est caractérisée par des marches spectaculaires de l'aimantation à très basses températures. Pour un champ magnétique proche du champ de transition, la transition peut être déclenchée naturellement au bout d'un certain temps d'incubation. Le champ de refroidissement présente un effet drastique sur le champ critique des sauts d'aimantation à basses températures. Cet effet du champ de refroidissement sur  $\mu_0 H_{cr}$  dans les échantillons dopés au cérium  $x = 0,05-0,15$  est totalement différent de celui mis en évidence dans le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . En effet, dans les échantillons contenant du cérium, les champs de transitions augmentent avec le champ magnétique de refroidissement tandis qu'ils diminuaient dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Un effet magnétovolumique important et une magnétorésistance géante sont observés à la transition métamagnétique.

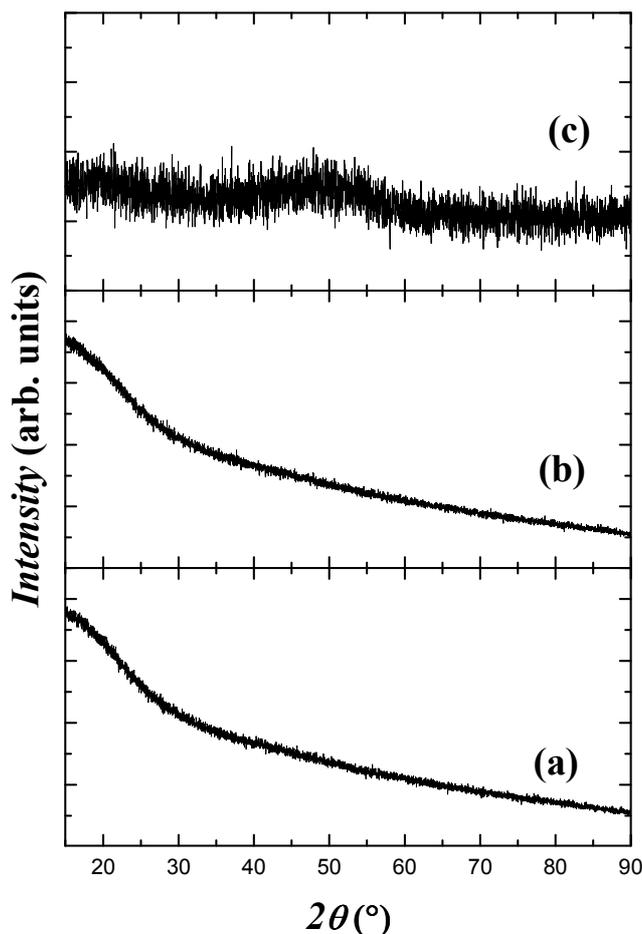
La substitution du cérium au lanthane entraîne une forte réduction du champ critique de la transition métamagnétique. En s'appuyant sur les études sous pression réalisées sur la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons déduit que l'effet électronique est dominant par rapport à l'effet volumique sur les propriétés magnétique de la série  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Ce point devrait faire l'objet d'études complémentaires en particulier à base de calculs de structures électroniques.

## **V. Etudes de l'alliage amorphe $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ obtenu par hypertrempe**

Compte tenu des propriétés magnétiques originales de la phase cristallisée  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons souhaité étudier la phase amorphe obtenue par hypertrempe à la roue.

### ***V.1. Synthèse et diffraction des rayons X***

Des lingots ont été préparés au préalable par fusion-refroidissement classique dans un four à induction. Les lingots ont ensuite subi une nouvelle fusion suivie cette fois d'une hypertrempe à la roue, sous atmosphère d'argon, avec un taux de refroidissement de l'ordre de  $10^6$  K/s. L'hypertrempe à la roue a été réalisée à l'ICMPE de Thiais. Rappelons simplement que la vitesse tangentielle de la surface de la roue était de 20 m/s. Dans ces conditions, nous avons obtenu des rubans de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  assez longs et cassants. La largeur et l'épaisseur des rubans sont 8 mm e 30  $\mu\text{m}$  respectivement.



**Figure III-71: Diagrammes de diffraction des rayons X de ruban amorphe  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  obtenus (a) en transmission sur le côté mate du ruban, (b) en transmission sur le côté opposé à la roue (c) en réflexion sur en poudre.**

Le caractère amorphe de l'échantillon a été testé par diffraction des rayons X à la fois en transmission et en réflexion sur les deux faces du ruban et sur un échantillon réduit en poudre. Les résultats des mesures de diffraction des rayons X sont présentés figure III-71. Les courbes (a) et (b) de la figure III-71 montrent respectivement le diffractogramme en transmission sur la face du ruban ayant été en contact avec la roue d'hypertrempe (côté mate) et le diffractogramme en transmission sur le côté opposé à la roue (face brillante). L'échantillon est amorphe à la surface des deux côtés de la roue. La diffraction des rayons X sur poudre du brut d'hypertrempe (courbe (c)) ne présente aucun pic de diffraction.

En conclusion, l'échantillon  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  obtenu après hypertrempe à la roue est amorphe.

### ***V.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)***

La figure III-72 présente deux mesures de DSC dont les vitesses de chauffe sont 10 K/min. La mesure (a) est réalisée sur un échantillon brut d'hypertrempe et montre clairement

un pic exothermique centré autour de  $T_X = 920 \pm 5$  K. La diffraction des rayons X post DSC montre que ce pic correspond à la cristallisation de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . La mesure (b) est réalisée sur un échantillon ayant subi au préalable une première mesure à 10 K/min jusqu'à 1200 K, soit une température supérieure à la température du pic du signal DSC. La diffraction des rayons X à l'issue de ce traitement thermique préalable a montré la présence de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  cristallisé. La mesure (b) ne présente aucun pic à  $T_X$ , ce qui montre que la réaction a été complète lors du premier traitement thermique.

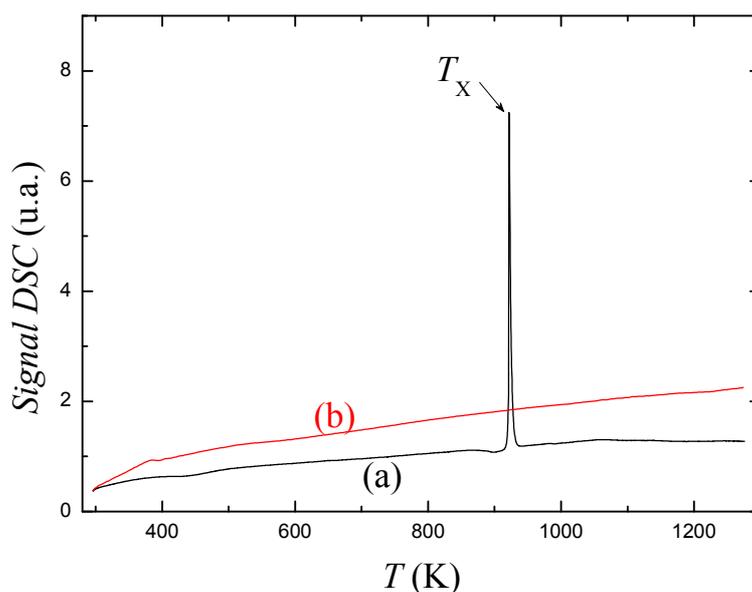


Figure III-72: Mesures DSC à 10 K/min sur un échantillon de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (a) brut d'hypertrempe et (b) préalablement chauffé à 1200 K et refroidi à température ambiante (chauffe et refroidissement à 10 K/min).

### V.3. Balance thermomagnétique

La figure III-73-a est une mesure thermomagnétique réalisée jusqu'à 1150 K sur un échantillon brut d'hypertrempe de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (vitesse de chauffage et de refroidissement : 5 K/min). Lors du chauffage (figure III-73-a), on voit clairement la température de Curie  $T_C$  de l'alliage amorphe notée (1) sur la figure. On voit également une augmentation de l'aimantation vers la température (2). Cette température pourrait donc correspondre à la température de cristallisation de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Il y a donc création de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  cristallin et du  $\text{Fe}_2\text{B}$  à cette température. Au refroidissement, on observe bien la température de Curie (3) de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . La diffraction des rayons X après ce traitement thermique confirme la présence d'une phase ultra-majoritaire de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  cristallin ainsi que des traces d'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Nous pouvons donc suivre les réactions de cristallisation par l'évolution du signal magnétique.

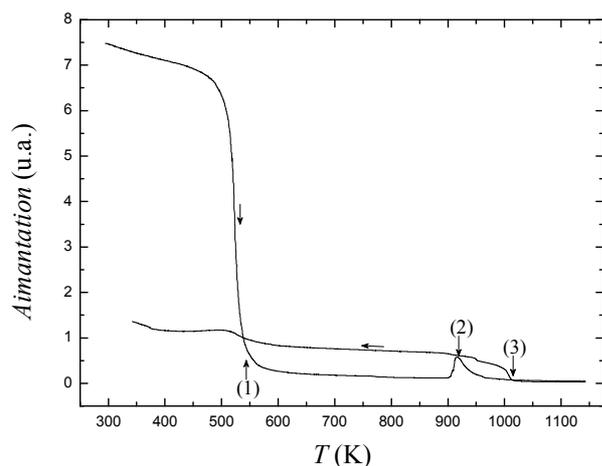


Figure III-73-a: Mesure thermomagnétique à 5 K/min sur un échantillon brut d'hypertrempe de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Les températures numérotées de (1) à (3) sont discutées dans le texte.

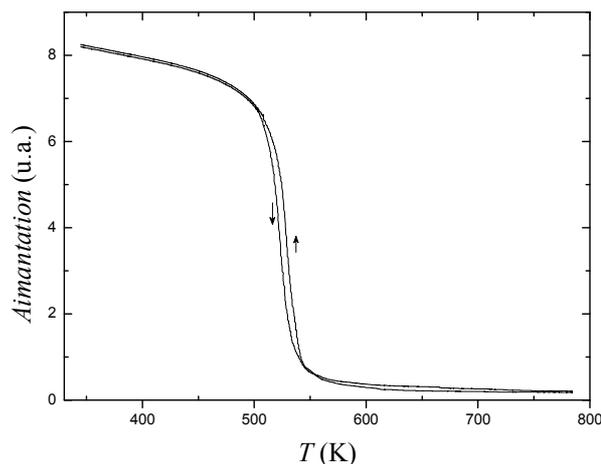


Figure III-73-b: Mesure thermomagnétique jusqu'à 780 K sur un échantillon brut d'hypertrempe de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Vitesse de rampe : 5 K/min ; temps du palier à 780 K : 1 h.

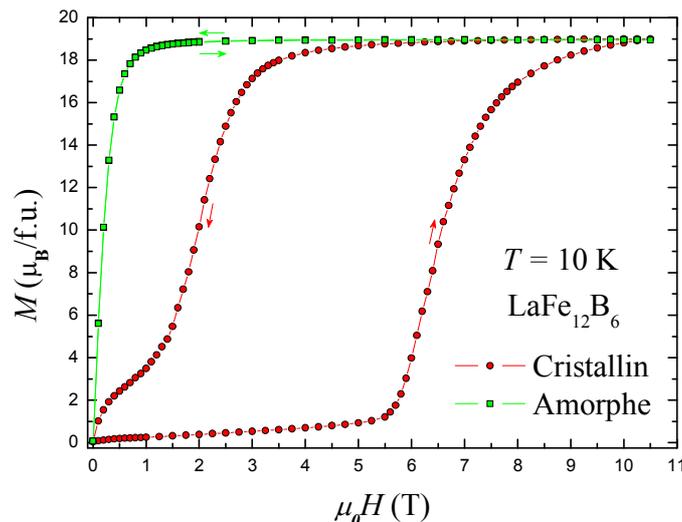
Ainsi, d'après nos investigations, les différentes températures critiques numérotées sur la figure III-73-a correspondent donc aux transitions et réactions suivantes :

- (1) 545 K : température de Curie  $T_C$  de la phase amorphe de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$
- (2) 916 K : température de cristallisation de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$
- (3) 1013 K :  $T_C$  de  $\text{Fe}_2\text{B}$

La figure III-73-b montre une mesure thermomagnétique où le traitement thermique est composé d'une rampe croissante à 5 K/min jusqu'à 780 K, d'un palier d'une heure et d'une rampe décroissante. En restant une heure à 780 K, l'aimantation demeure constante. La température de Curie de la phase amorphe de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est clairement visible sur les deux mesures réalisées en température croissante et décroissante.

#### V.4. Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation isotherme réalisées à 10 K sur des échantillons cristallisé et amorphe de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont présentées dans la figure III-74. Ces courbes d'aimantation confirment le comportement de type ferromagnétique de la phase amorphe tandis que la phase cristallisée présente une transition métamagnétique entre les états antiferromagnétique et ferromagnétique. Cette transition de phase métamagnétique AFM-FM est induite par le champ magnétique externe appliqué et s'accompagne d'une hystérésis remarquablement large. L'aimantation à saturation de l'état FM semble ne pas évoluer entre les deux états amorphe et cristallisé de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .



**Figure III-74: Courbes isothermes d'aimantation à 10 K des échantillons cristallisé et amorphe de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .**

En conclusion les propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  changent radicalement d'un état fondamental antiferromagnétique pour la phase cristalline avec une très basse température d'ordre ( $T_N = 36$  K) à un état ferromagnétique pour la phase amorphe avec une haute température de Curie ( $T_C = 545$  K).

## VI. Conclusion

Nous avons synthétisé et étudié les propriétés physiques de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  ainsi que des composés dérivés par substitutions.

$\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente un état fondamental AFM en dessous de 36 K. Ce qui est une température d'ordre remarquablement basse et inhabituelle pour un composé riche en fer. De plus, contrairement à de nombreuses phases riches en fer, il est caractérisé par un ordre antiferromagnétique. Cela ne peut s'expliquer que par la présence d'interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques en compétition dont certaines doivent être insatisfaites. Pour certaines valeurs du champ magnétique appliqué, des transitions magnétiques successives AFM-FM et FM-PM sont observées en température croissante. Ces transitions magnétiques présentent de forte hystérésis thermique indicative d'une transition du premier ordre. A température finie,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  montre une transition métamagnétique accompagnée d'une hystérésis remarquablement large. Cette transition est induite par le champ appliqué et est caractérisée par des sauts spectaculaires de l'aimantation à très basses températures. Ces sauts abrupts sont également observés sur l'évolution temporelle de l'aimantation lorsque le champ magnétique et la température sont tous deux constants.

Un large effet magnétovolumique ( $\Delta V/V = 1,08\%$ ) et une magnétorésistance géante

(-83%) ont été obtenus. Nous avons observé des comportements singuliers caractérisés par des marches sur les propriétés électriques comme élastiques. Ces effets observés sont intrinsèques à la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et sont directement liés aux transitions magnétiques que nous avons mises en évidence dans ce composé. Le composé intermétallique  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente à la fois des effets magnéto-caloriques inverse et normal.

Notre analyse par diffraction neutronique a permis de prouver la disparition progressive de l'état antiferromagnétique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  lorsque l'on augmente le champ magnétique en faveur d'une structure ferromagnétique caractérisée par une forte aimantation macroscopique de l'ordre de  $1,55 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  comme l'attestent les mesures d'aimantation.

La sensibilité des propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  à la pression a été observée au travers de la forte augmentation du champ critique de la transition métamagnétique : 24 T/GPa. L'application de la pression hydrostatique favorise l'état antiferromagnétique. Par conséquent, l'effet de la pression est opposé à celui du champ magnétique appliqué. Grâce à la diffraction des rayons X sous haute pression, nous avons montré que la structure  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est robuste et conserve sa symétrie jusqu'à une quinzaine de GPa au moins.

Par diffraction des rayons X sur poudre, nous avons caractérisé l'évolution des paramètres structuraux de la série  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ . Dans cette série, la substitution du cobalt au fer est possible jusqu'à  $x = 12$ . Il a notamment été observé une diminution du volume de la maille au cours de la substitution. Les mesures d'aimantation en champs magnétiques intenses pulsés ont permis de suivre l'évolution du champ critique de la transition de phase métamagnétique en fonction du taux de substitution  $x$ . Nous avons démontré l'extrême sensibilité du champ de transition  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  de ces composés à la teneur en cobalt ; la valeur initiale de la dépendance au taux de substitution  $x$  de  $\mu_0 H_{\text{cr}}(x)$  est très élevée,  $d\mu_0 H_{\text{cr}}/dx = 108$  T/Co. La substitution Co/Fe a ainsi montré un effet important sur le magnétisme  $3d$  de ces systèmes. L'augmentation de la pression hydrostatique induit le même effet que l'augmentation de la teneur en cobalt sur le champ critique et les paramètres de maille.

La substitution du manganèse au fer dans la série  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  a pour effet d'augmenter le volume de la maille et le champ critique de la transition métamagnétique. Pour déterminer si les effets de la substitution du manganèse au fer s'expliquent essentiellement par des évolutions volumiques ou si la configuration électronique différente du manganèse joue un rôle important, nous avons comparé les évolutions des propriétés structurales et magnétiques en fonction de la teneur en manganèse d'une part et en fonction de la pression appliquée d'autre part. Les résultats montrent que l'effet de la substitution du manganèse au fer

ne peut se réduire à un effet purement volumique. En effet, l'augmentation de la pression appliquée induit le même effet que l'augmentation de la teneur en manganèse sur le champ de transition alors que les effets sur les paramètres de maille sont opposés. Les effets électroniques sont donc déterminants sur les propriétés magnétiques des systèmes  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  et dominant les effets volumiques.

La substitution du cérium au lanthane dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  a pour effet de diminuer le volume de la maille. Plusieurs phénomènes magnétiques intrigants ont été observés dans les composés dopés au cérium. Ces composés présentent un état fondamental AFM, mais ils peuvent être transformés dans un état FM de manière entièrement irréversible, partiellement réversible ou de manière réversible dépendant de l'amplitude du champ magnétique et de la température. La transition métamagnétique AFM-FM à très basses températures est caractérisée par des marches spectaculaires de l'aimantation. Nous avons prouvé que le champ de refroidissement augmentait fortement le champ critique des sauts. Cet effet du champ de refroidissement sur  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  dans les échantillons dopés au cérium est opposé à celui observé dans le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

La transition métamagnétique est induite par le champ magnétique appliqué lors d'une mesure isotherme comme cela a été démontré par des mesures de magnétométrie, de magnétostriction ou de transport réalisées sur la série  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Nous avons aussi démontré que pour un champ magnétique proche du champ critique, la transition peut être déclenchée naturellement au bout d'un certain temps d'incubation. Ces caractéristiques sont typiques d'une transition de phase du premier ordre et nous font penser à des transitions de type martensitique.

Les résultats expérimentaux montrent que la substitution du cérium au lanthane réduit fortement le champ de transition. L'augmentation de la pression appliquée induit le même effet que l'augmentation de la teneur en cérium sur les paramètres de réseau ; cependant, les effets sur le champ critique sont opposés. Par conséquent, les effets électroniques dominent les effets volumiques sur les propriétés magnétiques de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Nous avons synthétisé et étudié les propriétés magnétiques de l'alliage amorphe  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Nous avons montré que les propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  dans l'état amorphe sont complètement différentes de celles de l'état cristallisé. En effet, les propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  changent radicalement d'un état fondamental antiferromagnétique pour la phase cristalline avec une très basse température d'ordre ( $T_N = 36$  K) à un état ferromagnétique pour la phase amorphe avec une haute température de Curie ( $T_C = 545$  K).

## Références

- [1] M. Rosenberg, T. Sinnemann, M. Mittag et K. H. J. Buschow, Magnetic properties and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy of rare earth compounds of the type  $\text{RFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ , *J. Alloys Compd.* **182** (1992) 145-156.
- [2] Q. A. Li, C. H. de Groot, F. R. de Boer et K. H. J. Buschow, Metamagnetic behaviour of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compounds, *J. Alloys Compd.* **256** (1997) 82-85.
- [3] M. Mittag, M. Rosenberg et K. H. J. Bushow, A magnetisation study of  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$  intermetallics, *J. Magn. Magn. Mater.* **82** (1989) 109-117.
- [4] K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij et H. M. Van Noort, Properties of metastable ternary compounds and amorphous alloys in the Nd-Fe-B system, *J. Less-Common Met.* **125** (1986) 135-146.
- [5] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
- [6] R. Mahendiran, A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, J. F. Mitchell et P. Schiffer, Ultrasharp magnetization steps in perovskite manganites, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 286602.
- [7] E. M. Levin, K. A. Gschneidner Jr. et V. K. Pecharsky, Magnetic correlations induced by magnetic field and temperature in  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$ , *Phys. Rev. B* **65** (2002) 214427.
- [8] E. M. Levin, Antiferromagnet-ferromagnet transitions in Ge-rich  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x})$  alloys induced by composition, magnetic field, and temperature, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 144401.
- [9] E. M. Levin, K. A. Gschneidner Jr., T. A. Lograsso, D. L. Schlagel et V. K. Pecharsky, Reversible spin-flop and irreversible metamagneticlike transitions induced by a magnetic field in the layered  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  antiferromagnet, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 144428.
- [10] H. Tang, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. et A. O. Pecharsky, Interplay between reversible and irreversible magnetic phase transitions in polycrystalline  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$ , *Phys. Rev. B* **69** (2004) 064410.
- [11] Y. Mudryk, D. Paudyal, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., S. Misra et G. J. Miller, Controlling magnetism of a complex metallic system using atomic individualism, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 066401.
- [12] Y. Mudryk, V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner Jr., Unusual magnetic frustration in Lu-doped  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$ , *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 17E104.

- [13] V. Hardy, S. Majumdar, S. J. Crowe, M. R. Lees, D. McK. Paul, L. Hervé, A. Maignan S. Hébert, C. Martin, C. Yaicle M. Hervieu, et B. Raveau, Field-induced magnetization steps in intermetallic compounds and manganese oxides: The martensitic scenario, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 020407.
- [14] B. Maji, K. G. Suresh et A. K. Nigam, Observation of spontaneous magnetization jump and field-induced irreversibility in  $\text{Nd}_5\text{Ge}_3$ , *Europhys. Lett.* **91** (2010) 37007.
- [15] A. Haldar, K. G. Suresh et A. K. Nigam, Martensitic features in Si doped  $\text{CeFe}_2$  revealed by magnetization and transport study, *Intermetallics* **18** (2010) 1772-1778.
- [16] A. Haldar, K. G. Suresh et A. K. Nigam, Magnetism in gallium-doped  $\text{CeFe}_2$ : Martensitic scenario, *Phys. Rev. B* **78** (2008)144429.
- [17] S. B. Roy, M. K. Chattopadhyay, P. Chaddah et A. K. Nigam, Sharp magnetization step across the ferromagnetic-to-antiferromagnetic transition in doped  $\text{CeFe}_2$  alloys, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 174413.
- [18] N. Mohapatra, S. N. Jammalamadaka, S. D. Das, et E. V. Sampathkumaran, Magnetic anomalies in  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ : A first-order transition in the low-temperature isothermal magnetization behavior, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 054442.
- [19] V. Hardy, S. Hébert, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu et B. Raveau, Staircase effect in metamagnetic transitions of charge and orbitally ordered manganites, *J. Magn. Magn. Mater.* **264** (2003) 183-191.
- [20] V. Hardy, A. Maignan, S. Hébert, C. Yaicle, C. Martin, M. Hervieu, M. R. Lees, G. Rowlands, D. McK. Paul, et B. Raveau, Observation of spontaneous magnetization jumps in manganites, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 220402.
- [21] V. Hardy, C. Yaicle, S. Hébert, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu et B. Raveau, Staircase-like metamagnetic transitions in phase-separated manganites: Influence of thermal and mechanical treatments, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 5316-5320.
- [22] V. Hardy, A. Wahl et C. Martin, Percolation transitions tuned by temperature, magnetic field, and time in a phase-separated manganite, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 064402.
- [23] V. Hardy, S. Majumdar, M. R. Lees, D. McK. Paul, C. Yaicle et M. Hervieu, Power-law distribution of avalanche sizes in the field-driven transformation of a phase-separated oxide, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 104423.
- [24] V. Hardy, A. Maignan, S. Hébert et C. Martin, Calorimetric and magnetic investigations of the metamagnet  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ , *Phys. Rev. B* **67** (2003) 024401.

- [25] C. Autret, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, V. Hardy, S. Hébert et B. Raveau, Magnetization steps in a noncharge-ordered manganite,  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ , *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4746-4748.
- [26] S. Hébert, V. Hardy, A. Maignan, R. Mahendiran, M. Hervieu, C. Martin, et B. Raveau, Magnetic-field-induced step-like transitions in Mn-site doped danganites, *J. Solid State Chem.* **165** (2002) 6-11.
- [27] S. Hébert, A. Maignan, V. Hardy, C. Martin, M. Hervieu et B. Raveau, Avalanche like field dependent magnetization of Mn-site doped charge-orderd manganites, *Solid State Commun.* **122** (2002) 335-340.
- [28] A. Maignan, S. Hébert, V. Hardy, C. Martin, M Hervieu et B Raveau, Magnetization jumps and thermal cycling effect induced by impurities in  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 11809-11819.
- [29] T. Wu et J. F. Mitchell, Magnetization steps in manganite films: Time delay of the metamagnetic transition, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 100405.
- [30] T. Tang, R. S. Huang et S. Y. Zhang, Ultra-sharp metamagnetic transition in manganite  $\text{Pr}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_3$ , *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 263-266.
- [31] T. Tang, C. Tien, R. S. Huang et B. Y. Hou, Steplike magnetization and resistivity transition in the half-doped manganite compound  $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ , *Solid State Commun.* **146** (2008) 133-136.
- [32] D. Liao, Y. Sun, R. Yang, Q. Li et Z. Cheng, Spontaneous magnetization and resistivity steps in the bilayered manganite  $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **74** (2006) 174434.
- [33] O. Iglesias et A. Labarta, Magnetic relaxation in terms of microscopic energy barriers in a model of dipolar interacting nanoparticles, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 144401.
- [34] O. Iglesias et A. Labarta, Magnetic field scaling of relaxation curves in small particle systems, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4409-4417.
- [35] L. Balcells, O. Iglesias et A. Labarta, Normalization factors for magnetic relaxation of small-particle systems in a nonzero magnetic field, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8940-8944.
- [36] E. Della Torre, *Magnetic Hysteresis*, (IEEE Press, Piscataway NJ, 1999).
- [37] T. Kakeshita, J. Katsuyama, T. Fukuda et T. Saburi, Time-dependent nature of displacive transformations in Fe-Ni and Fe-Ni-Mn alloys under magnetic field and hydrostatic pressure, *Mater. Sci. Eng. A* **312** (2001) 219-226.

- [38] N. I. Glavatska, A. A. Rudenkob et V.A. L'vov, Time-dependent magnetostrain effect and stress relaxation in the martensitic phase of Ni-Mn-Ga, *J. Magn. Magn. Mater.* **241** (2002) 287-291.
- [39] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa et A. Planes, Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys, *Nature Mater.* **4** (2005) 450-454.
- [40] A. Biswas, T. Samanta, S. Banerjee et I. Das, Magnetocaloric properties of nanocrystalline  $\text{La}_{0.125}\text{Ca}_{0.875}\text{MnO}_3$ , *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 233109.
- [41] A. K. Nayak, K. G. Suresh et A. K. Nigam, Giant inverse magnetocaloric effect near room temperature in Co substituted NiMnSb Heusler alloys, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 035009.
- [42] D. Bourgault, J. Tillier, P. Courtois, D. Maillard et X. Chaud, Large inverse magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  single crystal above 300 K , *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 132501.
- [43] A. Haldar, K. G. Suresh et A. K. Nigam, Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2$  and  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$  compounds, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 285004.
- [44] M. K. Chattopadhyay, M. A. Manekar et S. B. Roy, Magnetocaloric effect in  $\text{CeFe}_2$  and Ru-doped  $\text{CeFe}_2$  alloys, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 1006-1011.
- [45] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, J. Alaria, M. Boese, P. Kameli, H. Salamati et J. M. D. Coey, Conventional and inverse magnetocaloric effects in  $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  nanoparticles, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 043905.
- [46] J. Peters, K. Lieutenant, D. Clemens et F. Mezei, EXED – the new Extreme Environment Diffractometer at the Hahn-Meitner-Institut Berlin, *Z. Kristallogr. Suppl.* **23** (2006) 189-194.
- [47] Y. Le Godec, C. Loupiac et A. Prat, *Hautes pressions : les nouveaux enjeux*, ed. G. Lelièvre (Publications MRCT, 2012).
- [48] D. I. A. Millar, *Energetic Materials at Extreme Conditions* (Springer-Verlag, Berlin, 2012)
- [49] H. K. Mao et W. L. Mao, *Theory and Practice – diamond-anvil cells and probes for high P–T mineral physics studies* (Elsevier B.V., 2007)
- [50] K. Irisawa, A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada, H. Mitamura, T. Goto et K. Koyama, Transition between antiferromagnetic and ferromagnetic states in itinerant-electron  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  compounds, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 214405.

[51] A. Fujita, Y. Akamatsu et K. Fukamichi, Itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 4756-4758.

[52] K. Fukamichi et A. Fujita, Giant volume magnetostriction caused by itinerant electron metamagnetic transition and pronounced invar effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds, *J. Mater. Sci. Technol.* **16** (2000) 167-171.

## **Chapitre IV : Etudes du magnétisme itinérant du fer dans la série de composés $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$**

L'étude de composés  $\text{AFe}_2$  où A peut être un élément  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$  non magnétique permet généralement de caractériser les propriétés magnétiques du sous-réseau de fer seul. Mais l'élément A, même s'il n'est pas magnétique, peut avoir une influence sur les propriétés magnétiques de ce sous-réseau. Les phases  $\text{AFe}_2$  ont attiré une attention toute particulière pour leur comportement magnétique original et de nombreuses études ont été rapportées sur les composés avec  $A = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W} \dots$  [1-17].

Dans ce chapitre, nous proposons une étude structurale et magnétique de la solution solide  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . La substitution Ta/Hf induit des effets stérique et électronique et l'objectif est d'observer l'influence de ces effets sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de fer. Nous avons choisi le système  $(\text{Hf},\text{Ta})\text{Fe}_2$  comme système modèle en raison de sa structure cristalline connue et adoptée par de nombreuses phases  $\text{AFe}_2$  ainsi que pour la grande sensibilité du magnétisme du fer qui passe de l'antiferromagnétisme pour  $\text{TaFe}_2$  au ferromagnétisme pour  $\text{HfFe}_2$ .

Notre démarche consiste à jouer sur la structure cristalline en modifiant les distances interatomiques par la substitution du tantale à l'hafnium (pression chimique) tout en préservant la symétrie cristalline afin de mieux investiguer l'effet du volume sur le magnétisme itinérant du fer, magnétisme qui est particulièrement sensible aux effets d'environnement atomique [18].

Motivés par les études antérieures issues de la littérature [19-23] nous avons choisi de

concentrer nos efforts sur les compositions  $x = 0,125$  ;  $0,14$  ;  $0,175$  et  $0,25$  pour lesquelles le magnétisme du fer doit être à la frontière de l'établissement de l'antiferromagnétisme et du ferromagnétisme.

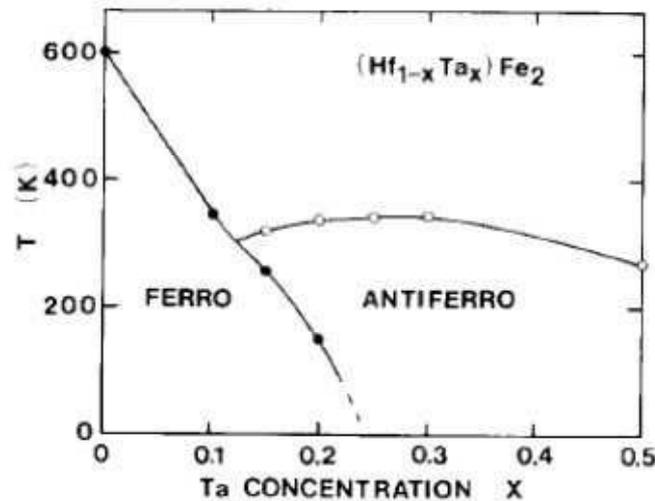


Figure IV-1: Diagramme de phase des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  [22].

Après une description de la structure cristallographique de type  $\text{MgZn}_2$  qu'adoptent les phases  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , nous présenterons les résultats issus de l'analyse de la diffraction des rayons X. La troisième partie présente les propriétés magnétiques macroscopiques des systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  dans l'état ordonné comme dans l'état paramagnétique. Les résultats de la diffraction neutronique à pression ambiante sont étudiés dans la quatrième partie. Les propriétés magnétostrictives, de transport et magnéto-caloriques sont présentées dans les cinquième, sixième et septième partie respectivement. Enfin, la huitième partie propose les effets de la pression sur la structure et le magnétisme.

## I. Les structures cristallographiques de type $\text{MgZn}_2$

La structure cristalline des composés intermétalliques étudiés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  est bien connue en raison du grand nombre d'études magnétiques conduites à propos des phases  $\text{AFe}_2$ . Les composés  $\text{HfFe}_2$  et  $\text{TaFe}_2$  adoptent la structure hexagonale de type  $\text{MgZn}_2$  (du groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , No. 194) [24-25] qui correspond à la structure C14 des phases de Laves. Les atomes d'hafnium (ou de tantale) occupent une position cristallographique unique 4f tandis que les atomes de fer résident sur deux sites inéquivalents 2a et 6h. Il y a donc quatre unités formulaires par maille primitive hexagonale. Notons que le site 2a de symétrie axiale ( $\bar{3}m$ ) est un centre de symétrie pour cette structure cristallographique. Les positions atomiques sont indiquées dans le tableau IV-1 et la maille élémentaire est schématisée sur la figure IV-2.

Site	Wyckoff	symétrie	$x$	$y$	$z$
Hf	4f	$3m$	1/3	2/3	0,06286
$\text{Fe}_1$	2a	$\bar{3}m$	0	0	0
$\text{Fe}_2$	6h	$mm$	0,83048	$2x$	1/4

Tableau IV-1 : Positions atomiques dans la structure  $\text{HfFe}_2$ .

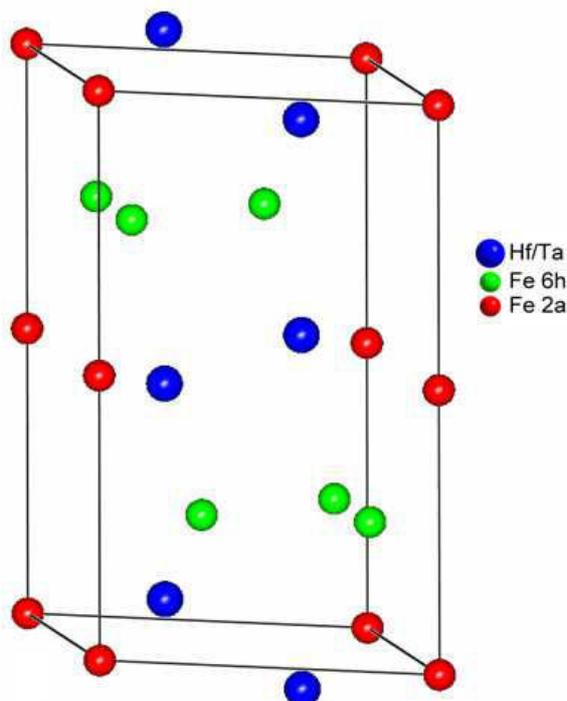


Figure IV-2: Maille élémentaire de la structure hexagonale ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

La figure IV-3 [26] illustre la description de la structure de Laves de type  $\text{MgZn}_2$  selon la direction  $[110]$  par un empilement de plans denses (plan  $A$  :  $\text{MgZn}$ ) et de plans moins denses (plan  $B$  :  $\text{Zn}$ ). Les plans denses constituent un réseau de type triangle et se superposent de manière à engendrer des sites antiprismatiques pentagonaux  $A A^a$  ( $A^a$  antisymétrique de  $A$ ) contenant les atomes du plan moins dense  $B$ .

Une autre description, cette fois en volume, des trois couches atomiques  $ABA^a$  consiste à mettre en relief les sites antiprismatiques pentagonaux cerclés de six tétraèdres placés tête-bêche (quatre dans un sens, deux dans l'autre sens).

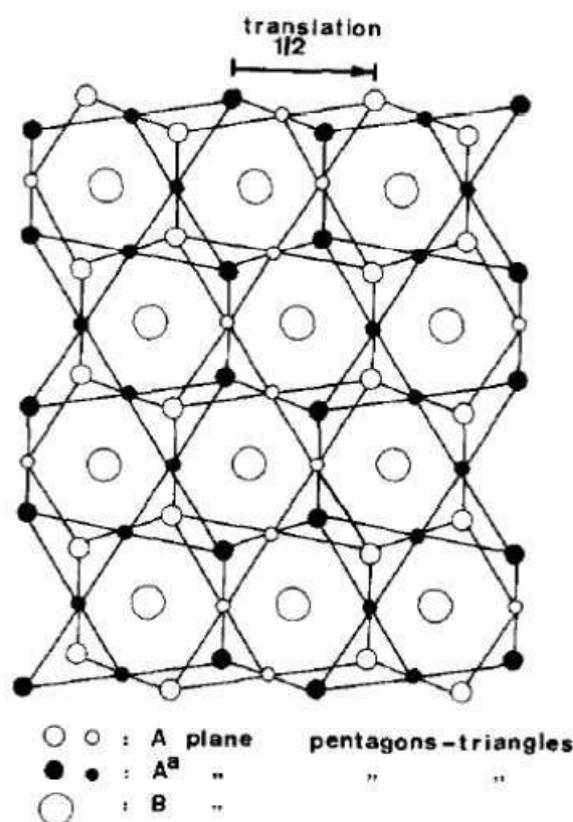


Figure IV-3: Structure hexagonale de Laves de type  $\text{MgZn}_2$ , projection suivant la direction  $[110]$  [26].

## II. Diffraction des rayons X

Tous les alliages présentés dans cette partie ont été formés par fusion des composants purs en proportion stœchiométrique dans un four à induction. Les échantillons ont ensuite subi un traitement thermique d'une semaine à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte.

Les diffractions des rayons X réalisées sur les différents composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ont

permis de vérifier la conservation de la structure de type  $\text{MgZn}_2$  tout le long de la substitution. Elles ont permis de déterminer les effets de cette substitution sur les paramètres structuraux. La figure IV-4 illustre un diffractogramme de rayons X enregistré à température ambiante de l'échantillon  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . Tous les pics de la phase s'indexent selon le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Le matériau est monophasé.

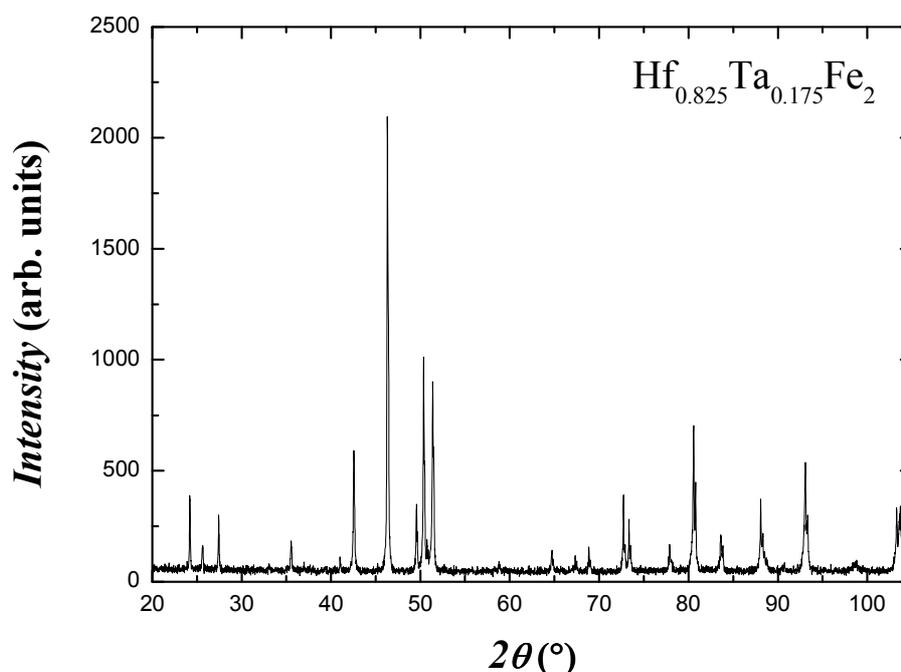


Figure IV-4: Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  (raies  $\text{K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$  du cobalt).

Les diagrammes de diffraction X de tous les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  synthétisés ( $x = 0$  ; 0,125 ; 0,14 ; 0,175 ; 0,25 et 1) sont cohérents avec la structure  $\text{MgZn}_2$  ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) qu'adoptent également les phases  $\text{HfFe}_2$  et  $\text{TaFe}_2$  ainsi que les phases  $\text{AFe}_2$  avec  $\text{A} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W} \dots$ . Les évolutions des paramètres de réseau et du volume de la maille sont représentées dans les figure IV-5-a et IV-5-b respectivement ; les valeurs numériques correspondantes sont listées dans le tableau IV-2. Les paramètres de maille de nos composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  sont cohérents avec les valeurs rapportées dans la littérature [27-34].

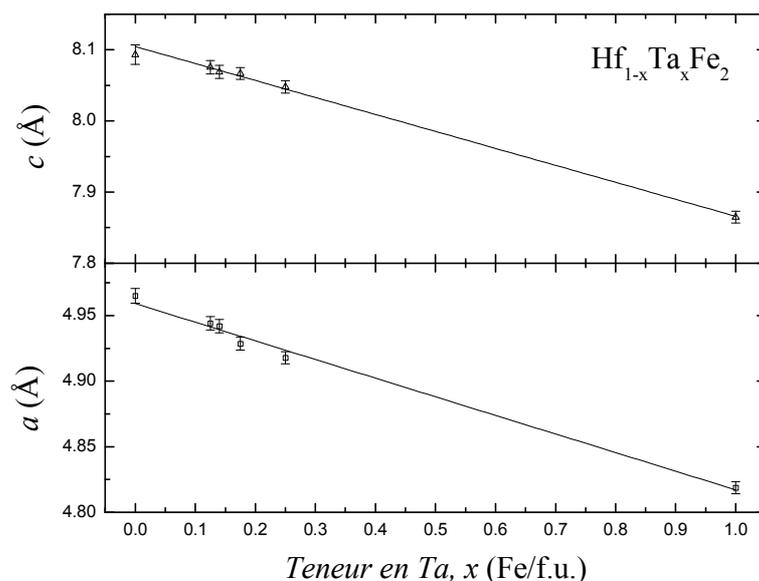


Figure IV-5-a: Evolution des paramètres de maille des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  fonction de la teneur en tantale,  $x$ .

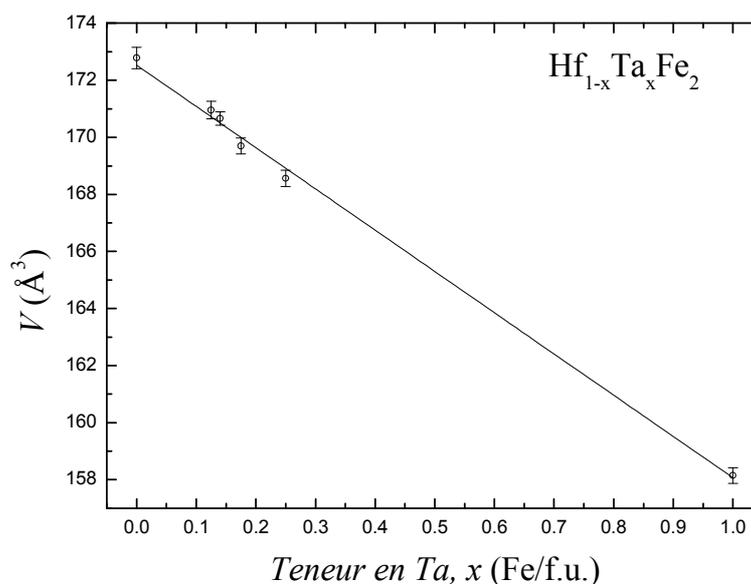


Figure IV-5-b: Evolution du volume de la maille des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  fonction de la teneur en tantale,  $x$ .

Les évolutions de  $a$  et  $c$  semblent linéaires entre  $x = 0$  et  $x = 1$  Ta/f.u. et du même ordre de grandeur :  $-0,14$  et  $-0,24 \text{ \AA}/(\text{Ta}/\text{f.u.})$  pour  $a$  et  $c$  respectivement. Cette diminution linéaire des paramètres de maille est en accord avec la loi de Vegard et a été également observée récemment par Rawat *et al* [35]. Le volume de la maille décroît aussi linéairement au cours de la substitution du tantale à l'hafnium. L'évolution du volume de la maille vaut  $-14,5 \text{ \AA}^3/(\text{Ta}/\text{f.u.})$ . Le volume de la maille dans les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  diminue d'environ 8,5% lorsque  $x$  passe de 0 à 1. Cette évolution négative est cohérente avec la différence de taille typique des atomes d'hafnium et de tantale. En coordination 12, les rayons métalliques

de l'hafnium et du tantale sont respectivement 1,580 et 1,467 Å [36].

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	4,965(7)	8,093(8)	172,8(5)
0,125	4,944(2)	8,075(3)	171,0(1)
0,14	4,942(2)	8,069(4)	170,7(1)
0,175	4,929(1)	8,067(2)	169,7(1)
0,25	4,918(1)	8,048(3)	168,6(1)
1	4,819(1)	7,865(2)	158,1(1)

Tableau IV-2: Paramètres de maille des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

### III. Mesures magnétiques

#### III.1. Propriétés magnétiques des composés $\text{HfFe}_2$ et $\text{TaFe}_2$

La figure IV-6 présente la dépendance en température de l'aimantation des composés intermétalliques  $\text{HfFe}_2$  et  $\text{TaFe}_2$ . La courbe d'aimantation du composé  $\text{HfFe}_2$  confirme l'existence d'une transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique en augmentant la température. La température d'ordre magnétique  $T_C$  est estimée à  $602 \pm 3$  K pour  $\text{HfFe}_2$ . La valeur de  $T_C$  trouvée est en bon accord avec les valeurs relatées dans la littérature [37-38]. Quant à  $\text{TaFe}_2$ , il présente un comportement de type antiferromagnétique avec une température de Néel  $T_N$  d'environ 30 K.

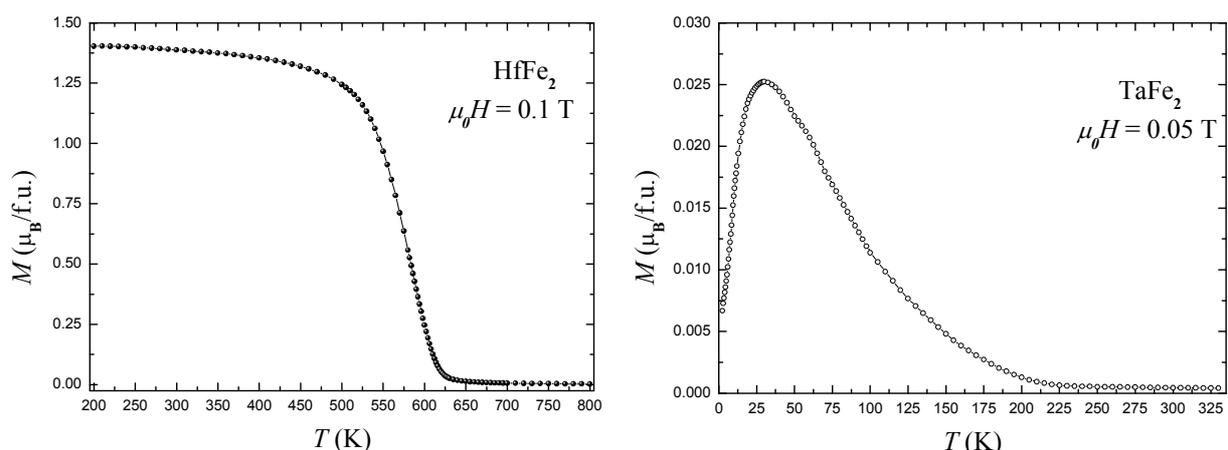


Figure IV-6: Mesures thermomagnétiques isochope des composés  $\text{HfFe}_2$  (gauche) et  $\text{TaFe}_2$  (droite).

Les mesures d'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs du champ appliqué sont représentées figure IV-7-a. Comme le montre la figure IV-7-a, la

transition ordre-désordre magnétique dépend du champ appliqué d'où le décalage observé de la température de Curie. La figure IV-7-b illustre le décalage de la température de Curie [ $\Delta T_C = T_C(\mu_0 H) - T_C(\mu_0 H = 0)$ ] du composé  $\text{HfFe}_2$  en fonction du champ externe appliqué. Aux incertitudes près  $T_C$ , présente une évolution linéaire avec une dérivée  $dT_C/d\mu_0 H$  qui vaut 5,8 K/T.

La figure IV-8 présente des mesures d'aimantation isotherme à diverses températures de 4 à 300 K de  $\text{HfFe}_2$  dans l'état ordonné. Ces mesures confirment le comportement de type ferromagnétique à basse température du composé. Le moment magnétique moyen par atome de Fe  $\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle$  déduit de l'aimantation spontanée à 4 K est estimé à  $1,55(3) \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ . Ce moment magnétique est largement plus petit que celui observé dans le fer métallique.

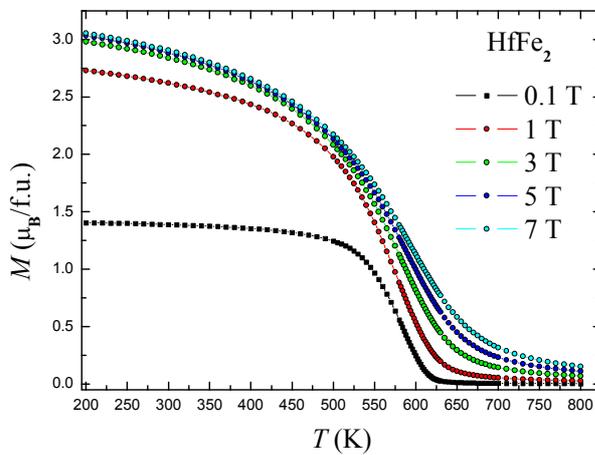


Figure IV-7-a: Mesures d'aimantation pour différents champs magnétiques appliqués du composé  $\text{HfFe}_2$ .

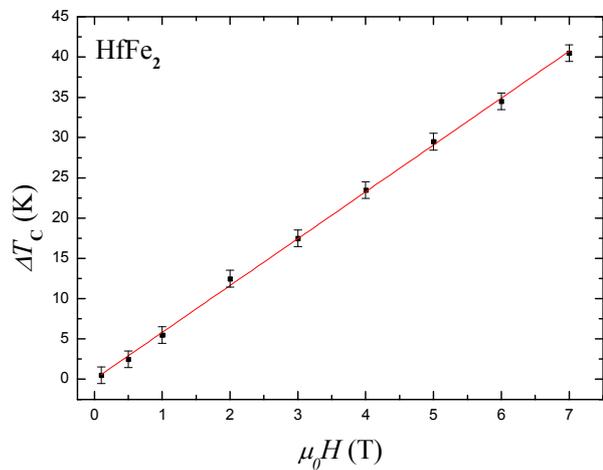


Figure IV-7-b: Evolution du décalage de  $T_C$  en fonction du champ magnétique appliqué du composé  $\text{HfFe}_2$ .

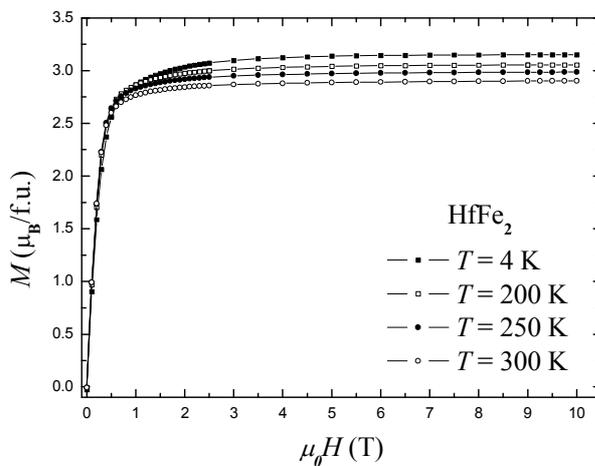


Figure IV-8: Courbes isothermes d'aimantation du composé  $\text{HfFe}_2$ .

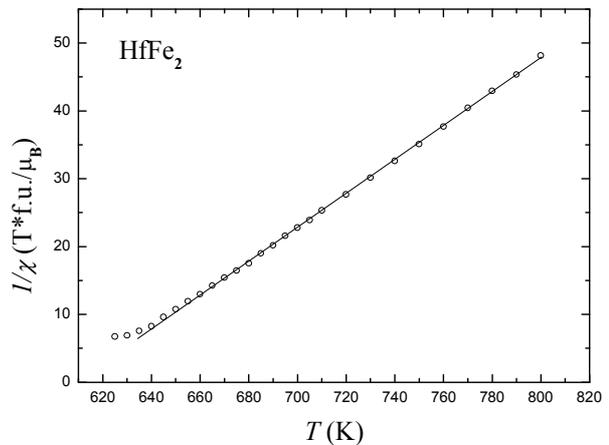


Figure IV-9: Inverse de la susceptibilité paramagnétique du composé  $\text{HfFe}_2$ .

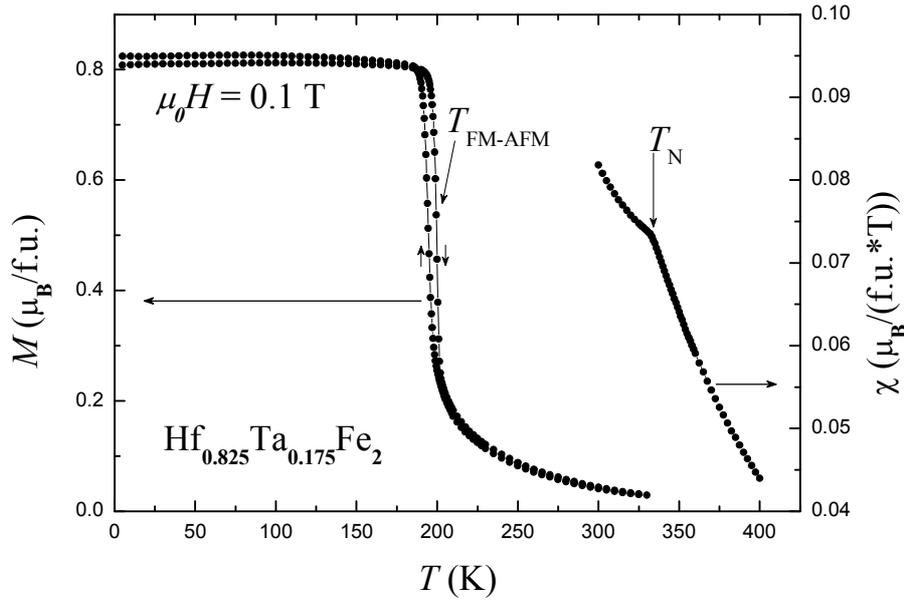
La figure IV-9 présente l'évolution en température de l'inverse de la susceptibilité du composé  $\text{HfFe}_2$ . A haute température, l'inverse de la susceptibilité paramagnétique varie linéairement avec la température selon la loi de Curie-Weiss. La température paramagnétique de Curie  $\theta_p = 608$  K est légèrement supérieure à  $T_C$ . Le moment effectif paramagnétique par atome de fer  $\mu_{\text{eff}}$  a été évalué à partir de la constante de Curie. La valeur de  $\mu_{\text{eff}} = 2,99 \mu_B/\text{Fe}$  est presque deux fois plus grande que le moment du Fe trouvé dans l'état ordonné. Le rapport  $r = q_c/q_s$  donne une valeur de 1,39 nettement supérieure à 1 et confirme le caractère itinérant du magnétisme de  $\text{HfFe}_2$ . Le champ d'échange  $B_{\text{ex}}$  est estimé à 466 T. Cette valeur de  $B_{\text{ex}}$  est remarquablement plus faible que les 1023 T obtenus pour le fer métallique.

### ***III.2. Effets de la substitution sur les propriétés magnétiques***

#### **III.2.a) Mesures thermomagnétiques**

La dépendance en température de l'aimantation du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  est présentée sur la figure IV-10. Cette courbe thermomagnétique indique que l'état fondamental est ferromagnétique (FM). La diminution remarquable de l'aimantation vers 200 K est due à la transition de phase magnétique du premier ordre de l'état FM à l'état antiferromagnétique (AFM). Le petit pic observé à 338 K correspond à la température de Néel  $T_N$ . L'échantillon présente des transitions magnétiques successives d'un état FM à un état paramagnétique (PM) via un état antiferromagnétique (AFM) en augmentant la température. L'hystérésis thermique observée sur la figure IV-10 confirme la nature du premier ordre de la transition magnétique. La largeur de l'hystérésis est  $\approx 5$  K pour un champ magnétique externe de 0,1 T. Notons que la valeur de l'aimantation devient très faible dans l'état antiferromagnétique, ce qui conforte la qualité de la phase et permet d'exclure la présence d'impureté ferromagnétique.

Les températures de transition des systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  sont listées dans le tableau IV-3. La température de transition de l'état FM à l'état PM ou à l'état AFM décroît rapidement au cours de la substitution. L'état fondamental change de FM à AFM pour une teneur de tantale autour de  $x = 0,25$ . Les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  dans la gamme de concentration  $0,1 < x < 0,25$  présentent en plus de l'état FM à basse température un ordre AFM à haute température. Nos observations expérimentales sont cohérentes avec les travaux pionniers de Nishihara et Yamaguchi [19-23] qui avaient déterminé le diagramme de phase des composés intermétalliques  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  à partir d'expériences de spectroscopie Mössbauer et d'aimantation.


 Figure IV-10: Courbes thermomagnétiques du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

$x$	$T_C$ (K)	$T_{\text{FM-AFM}}$ (K)	$T_N$ (K)	$M_S$ 4K ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle$ 4 K ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )
0	602(3)	—	—	3,10(5)	1,55(3)
0,125	—	310(3)	334(3)	2,82(3)	1,41(1)
0,14	—	275(3)	336(3)	2,86(5)	1,43(3)
0,175	—	200(3)	338(3)	2,84(4)	1,42(2)
0,25	—	—	342(3)	—	—
1	—	—	30(3)	—	—

 Tableau IV-3: Propriétés magnétiques des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

Les courbes thermomagnétiques réalisées à différents champs magnétiques appliqués du composé  $x = 0,175$  sont illustrées sur la figure IV-11-a. La phase AFM devient instable sous l'application d'un champ magnétique et la température de transition FM-AFM ( $T_{\text{FM-AFM}}$ ) se déplace vers les plus hautes températures lorsque le champ externe appliqué augmente. Comme on peut le voir sur la figure IV-11-a, l'aimantation de la phase AFM augmente fortement avec le champ magnétique appliqué. La transition de l'état FM à l'état AFM est plutôt étroite pour les faibles champs magnétiques tandis qu'elle se trouve être beaucoup plus large en température pour les forts champs.

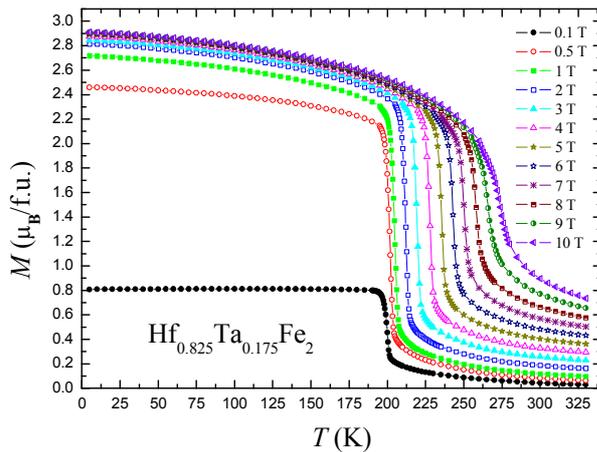


Figure IV-11-a: Evolution thermique de l'aimantation de  $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$  pour différents champs magnétiques appliqués.

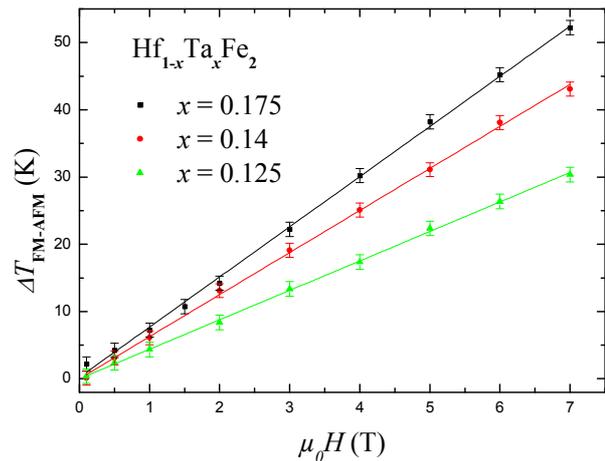


Figure IV-11-b: Sensibilité au champ magnétique appliqué de la température de transition FM-AFM.

Dans la figure IV-11-b nous présentons l'évolution du décalage de la température de transition FM-AFM [ $\Delta T_{\text{FM-AFM}}(\mu_0 H) = T_{\text{FM-AFM}}(\mu_0 H) - T_{\text{FM-AFM}}(\mu_0 H=0)$ ] en fonction du champ magnétique appliqué pour les systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Les lignes continues correspondent aux ajustements linéaires des valeurs expérimentales. L'application de champ magnétique augmente linéairement la température de transition  $T_{\text{FM-AFM}}$ . Notons également que la pente  $dT_{\text{FM-AFM}}/d\mu_0 H$  augmente avec la concentration de tantale, ce qui indique une plus grande sensibilité de  $T_{\text{FM-AFM}}$  au champ appliqué.

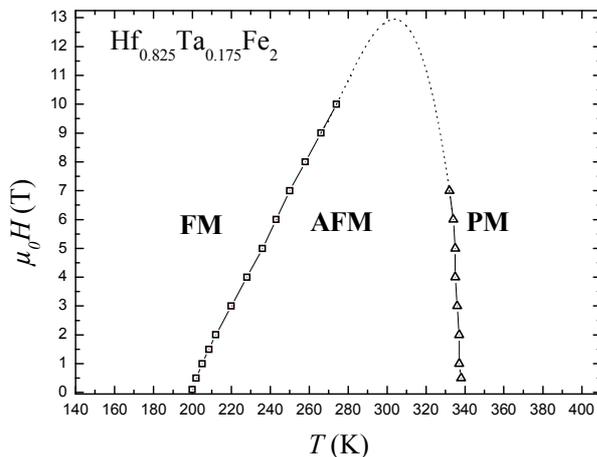


Figure IV-12-a: Diagramme de phase magnétique issu de nos mesures thermomagnétiques du composé  $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$ .

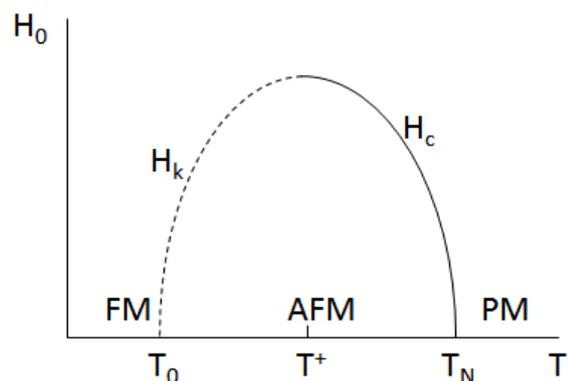


Figure IV-12-b: Diagramme de phase schématisé issu de la théorie de Moriya-Usami [20].

A partir des mesures thermomagnétiques, nous avons construit le diagramme de phase magnétique champ-température  $\mu_0 H$ - $T$  du composé  $x = 0,175$ . Il est illustré sur la figure IV-12-a. Les carrés représentent la température de transition FM-AFM  $T_{\text{FM-AFM}}$  et les triangles

correspondent à la température de Néel  $T_N$ . La température de transition  $T_{\text{FM-AFM}}$  est fortement affectée par le champ magnétique appliqué, alors que la température de Néel est à peine modifiée par le champ magnétique externe. La température de transition entre les états FM et AFM augmentent linéairement avec le champ magnétique externe. Selon Nishihira *et al* [20], l'évolution de  $T_{\text{FM-AFM}}$  en fonction du champ magnétique peut être exprimée par la relation :  $T_{\text{FM-AFM}} = T_0 + A * \mu_0 H$ , où  $T_0$  et  $A$  sont définis comme la température de transition FM-AFM en champ magnétique nul et le coefficient de champ respectivement. L'ajustement de nos données expérimentales  $T_{\text{FM-AFM}}(\mu_0 H)$  par cette équation conduit à des valeurs de  $T_0 = 198$  K et de  $A = 7,6$  K/T. Cette valeur de  $A$  est en bon accord avec les 7,7 K/T obtenus par Nishihira *et al* pour un échantillon  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  avec  $x = 0,15$  [20] et les 6,8 K/T obtenus par Nagata *et al* pour un échantillon avec  $x = 0,155$  [29] à partir de mesures thermomagnétiques. De l'autre côté, dans le domaine AFM, la température de Néel diminue légèrement sous l'effet du champ externe. Cela indique que la température de transition AFM-PM est beaucoup moins sensible au champ que  $T_{\text{FM-AFM}}$ . Il est important de souligner que la phase AFM persiste même à un champ magnétique de 7 T. Lorsqu'un champ magnétique de 7 T est appliqué  $T_N$  diminue de  $\approx 6$  K. Le diagramme de phase magnétique  $\mu_0 H$ - $T$  du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  est en accord avec le diagramme de phase théorique (figure IV-12-b) obtenu à partir du modèle de Moriya-Usami [39] selon les conditions  $T_C < T_N$  pour un système à électron itinérant dans lequel les composantes ferromagnétiques et antiferromagnétiques des modes de fluctuation de spin coexistent.

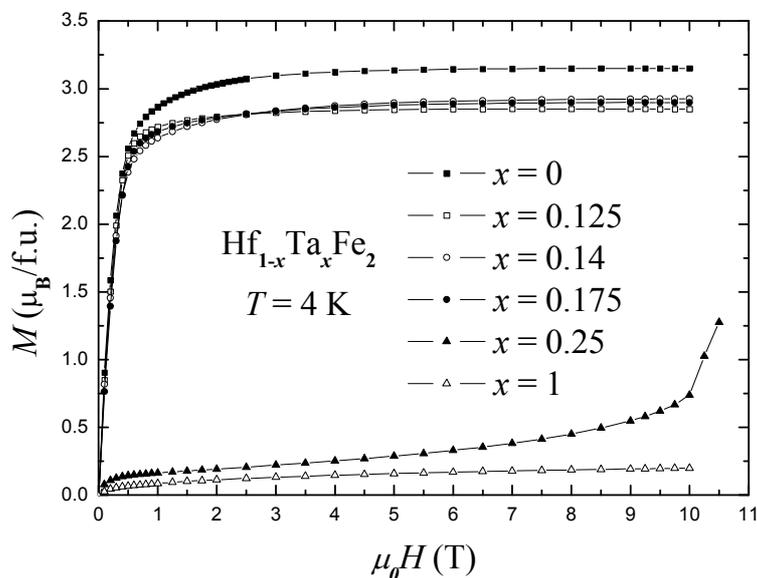
### III.2.b) Mesures d'aimantation isotherme

#### i) Etat ordonné

Les mesures d'aimantation isotherme réalisées à 4 K sur les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  sont présentées dans la figure IV-13. Ces courbes d'aimantation confirment un état fondamental ferromagnétique pour les échantillons avec  $x < 0,25$ . Les aimantations spontanées déduites de ces mesures sont listées dans le tableau IV-3. L'isotherme du composé  $x = 0,25$  indique un état fondamental antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  changent radicalement de l'état FM à l'état AFM en augmentant  $x$ .

Les valeurs de l'aimantation spontanée  $M_S$  de nos échantillons  $x = 0,125$  ; 0,14 et 0,175 sont supérieures à la valeur 2,40  $\mu_B$ /f.u. rapportée par Nishihara *et al* [20] pour une concentration de Ta plus grande ; cependant elles sont cohérentes avec la valeur 2,91  $\mu_B$ /f.u. obtenue par Nagata *et al* [29] pour  $x = 0,155$  et 2,86  $\mu_B$ /f.u. obtenue par Ouyang *et al* [33]. Le désaccord semble être dû à une différence sur la qualité des échantillons, à savoir les

conditions de préparation. En effet, Herbst *et al* [27] ont rapporté dans le système  $\text{Hf}_{0,83}\text{Ta}_{0,17}\text{Fe}_{2+y}$  que le moment magnétique par atome de Fe varie de 1,15 à 1,41  $\mu_B/\text{Fe}$  lorsque  $y$  varie de -0,09 à 0,09.



**Figure IV-13: Courbes d'aimantation isotherme obtenues à 4 K pour les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .**

Comme on peut le constater sur la figure IV-13, l'isotherme à 4 K du composé  $x = 0,25$  présente un début de transition magnétique à fort champ. Afin d'étudier cette transition, des expériences en champs magnétiques intenses pulsés ont été réalisées dans la gamme de températures 1,5–100 K où le système  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$  est dans son état ordonné. Les résultats sont présentés dans la figure IV-14-a. Le composé  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$  présente une transition métamagnétique entre les états AFM et FM. Cette transition métamagnétique AFM-FM est induite par le champ magnétique appliqué et est accompagnée d'une large hystérésis dont la largeur diminue avec l'augmentation de la température. La largeur de l'hystérèse passe de 2,85 à 0,4 T lorsque la température varie de 1,5 à 100 K. Nous avons défini le champ critique de la transition métamagnétique  $\mu_0H_{\text{cr}}$  comme étant le maximum de la dérivée première de l'aimantation par rapport au champ. L'évolution thermique de  $\mu_0H_{\text{cr}}$  mesuré en champ croissant (up) et en champ décroissant (down) est représentée dans la figure IV-14-b. Les carrés correspondent à la montée et les triangles représentent la descente. Le champ critique mesuré en champ décroissant augmente de façon monotone avec la température tandis que le champ critique obtenu en champ croissant montre une variation non-monotone, avec un minimum local au voisinage de 30 K. Cette évolution non-monotone du champ critique a été

aussi observée récemment par Rawat *et al* [35] pour des échantillons  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  avec  $x = 0,225 ; 0,230$  et  $0,235$  dont l'état fondamental est antiferromagnétique.

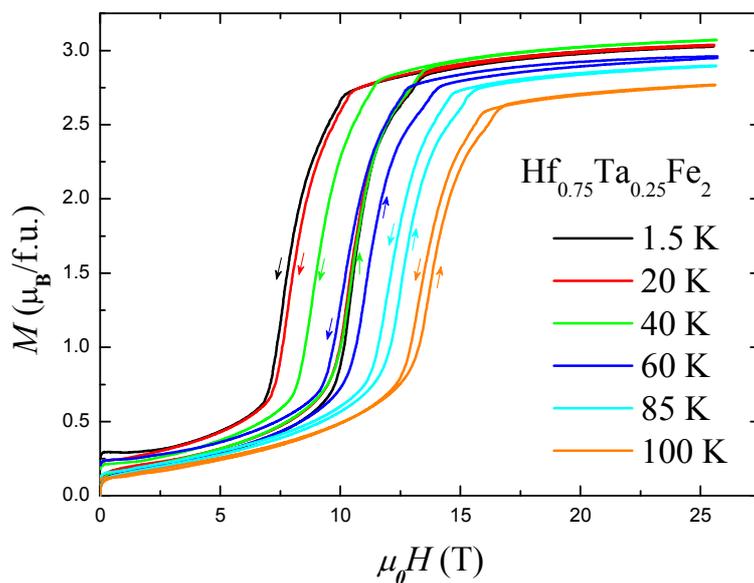


Figure IV-14-a: Courbes d'aimantation isotherme du composé  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Fe}_2$  mesurées en champs intenses pulsés.

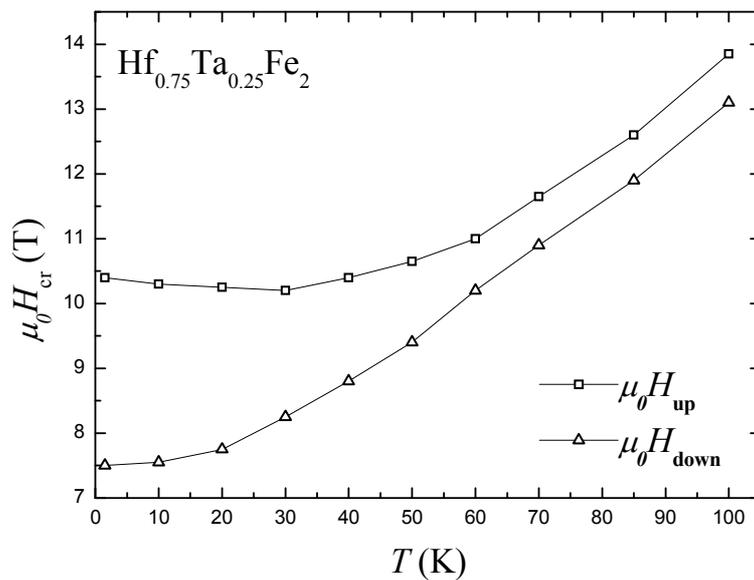


Figure IV-14-b: Evolution thermique des champs critiques mesurés en champs croissant (up) et décroissant (down) pour  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Fe}_2$ .

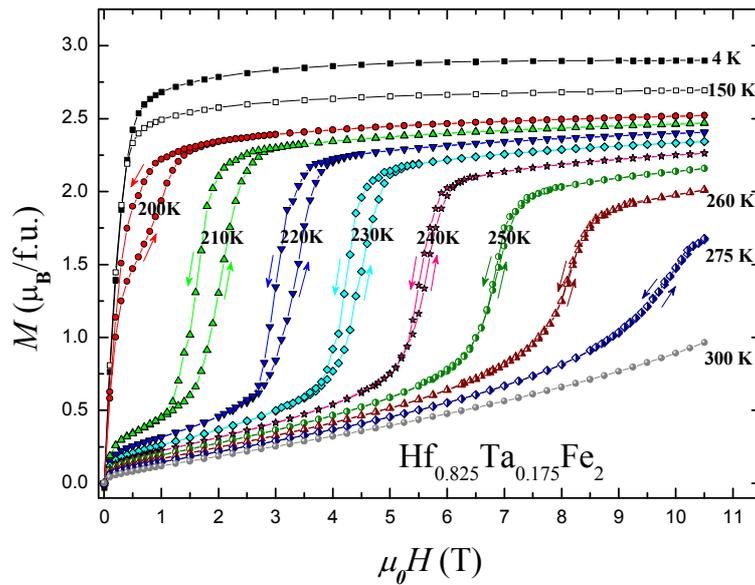


Figure IV-15-a: Courbes d'aimantation isotherme du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

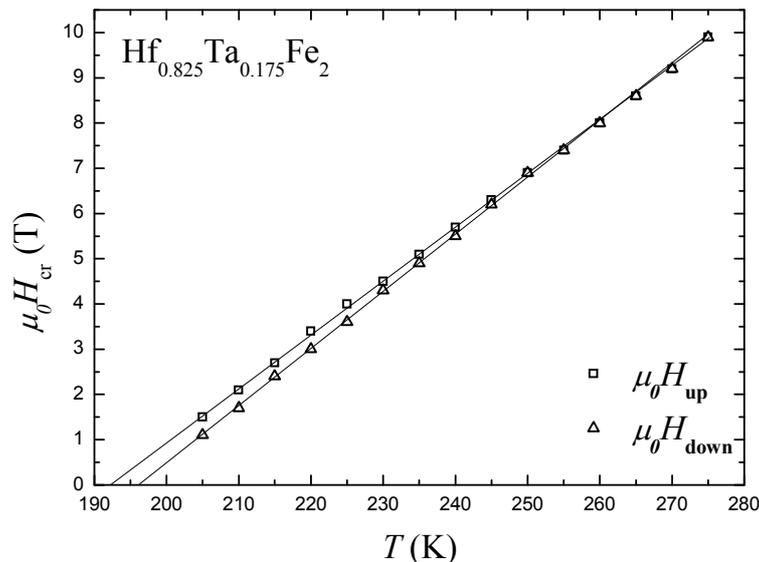


Figure IV-15-b: Evolution thermique des champs critiques mesurés en champs croissant (up) et décroissant (down) pour  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

La figure IV-15-a montre les courbes d'aimantation isotherme dans la gamme de température 4–300 K du composé  $x = 0,175$ . Les flèches indiquent le sens de la mesure. Un comportement de type ferromagnétique est observé en dessous de 200 K. Pour des températures supérieures à  $T_{\text{FM-AFM}}$ , le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  présente une transition de phase métamagnétique induite par le champ entre l'état AFM et l'état FM, accompagnée d'une hystérésis. L'hystérésis de la transition de phase AFM-FM devient de plus en plus petite avec l'augmentation de la température et s'annule vers 255 K. La transition métamagnétique observée est relativement étroite en champ pour les températures proches de

$T_{\text{FM-AFM}}$ . Cependant, lorsque la température augmente, la transition devient plus large en champ et finit par disparaître. Le cycle d'hystérésis qui existe entre la mesure en champ croissant et celle en champ décroissant ne montre aucune coercitivité et confirme le caractère du premier ordre de la transition AFM-FM induite sous l'effet du champ. La transition est complètement réversible c'est-à-dire que le système revient à l'état AFM après annulation du champ magnétique pour les températures supérieures à  $T_{\text{FM-AFM}}$ . Le rétablissement complet de l'état AFM à partir de l'état FM induit est illustré sur la partie de descente en champ des isothermes mesurées au dessus de 200 K dans la figure IV-15-a.

La dépendance en température du champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  déduit des courbes de la figure IV-15-a est représentée dans la figure IV-15-b. Dans la figure IV-15-b, les carrés et les triangles correspondent à la montée et à la descente en champ respectivement. Le champ critique évolue linéairement avec la température. L'ajustement linéaire du champ critique de montée et de descente nous a permis de déterminer la température  $T_{\text{cr}}$  à laquelle l'hystérésis disparaît. Cette température est estimée  $T_{\text{cr}} = 255$  K pour le composé  $x = 0,175$ . Selon Irisawa *et al*, le champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  de la transition métamagnétique AFM-FM est corrélé à la différence d'énergie libre  $\Delta F$  entre les états AFM et FM par la relation [40]:

$$\Delta F \approx M_{\text{cr}} * \mu_0 H_{\text{cr}} \quad (4.1)$$

où  $M_{\text{cr}}$  est l'aimantation au champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$ . Pour le composé  $x = 0,175$ , l'augmentation du champ critique avec la température est compréhensible si on considère que la différence d'énergie libre entre les deux états augmente avec la température et que la transformation d'un état AFM à un autre FM nécessite une énergie magnétique plus grande pour surmonter la barrière d'énergie. La température  $T_{\text{max}}$  correspondant au champ critique maximal est estimée à  $T_{\text{max}} \approx 305$  K à partir de la figure IV-12-a. La transition de phase métamagnétique AFM-FM apparaît dans la région de température au dessus de  $T_{\text{FM-AFM}}$  jusqu'à  $T_{\text{max}}$  où  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  devient maximum. Au dessus de  $T_{\text{max}}$ , une transition de phase du second ordre de l'état AFM à l'état PM prend place. Ces observations expérimentales sont en excellent accord avec les prédictions théoriques du modèle de Moriya-Usami [39]. Moriya et Usami ont discuté la transition de phase magnétique entre les états FM et AFM dans les systèmes d'électrons itinérants en supposant que la dépendance en température de  $\chi_Q/\chi_0$  est monotone, où  $\chi_0$  et  $\chi_Q$  sont les susceptibilités uniforme et dépendante du nombre d'onde respectivement [39]. Ils proposent des diagrammes de phase magnétique possibles en considérant l'état d'équilibre de l'énergie libre ayant un double minimum, correspondant aux états FM et AFM. L'augmentation observée de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  avec la température semble être en corrélation avec la

diminution monotone de  $\chi_Q/\chi_0$ .

Dans le cas du composé  $x = 0,25$  dont l'état fondamental est antiferromagnétique, le comportement observé de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  à haute température (figure IV-14-b) est similaire à celui des composés dont l'état fondamental est ferromagnétique. Cependant,  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  augmente en diminuant la température dans la région des basses températures en désaccord avec la théorie de Moriya-Usami [39]. En d'autres termes, une telle dépendance en température est inattendue dans des systèmes faiblement ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Ce comportement implique que la dépendance en température de  $\chi_Q/\chi_0$  à basses températures est différente de celle  $\chi_Q/\chi_0$  à hautes températures. Sachant que  $1/\chi_0$  et  $1/\chi_Q$  sont les dérivées secondes de l'énergie libre, la variation non-monotone de  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  est donc liée à une différence de dépendance en température de l'énergie libre dans les états AFM et FM.

L'évolution thermique du champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  de la transition AFM-FM semble dépendre de la nature de l'état fondamental des systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Pour les composés ferromagnétiques à basses températures, par exemple  $x = 0,14$  et  $0,175$ ,  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  augmente linéairement avec la température alors que dans le cas du composé antiferromagnétique  $x = 0,25$  la variation thermique est non-monotone et présente un minimum local.

### ii) Phase paramagnétique

Des mesures isothermes ont été réalisées à hautes températures afin d'étudier le comportement magnétique du fer dans l'état paramagnétique. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité obtenue en fonction de la température est représentée dans la figure IV-16.

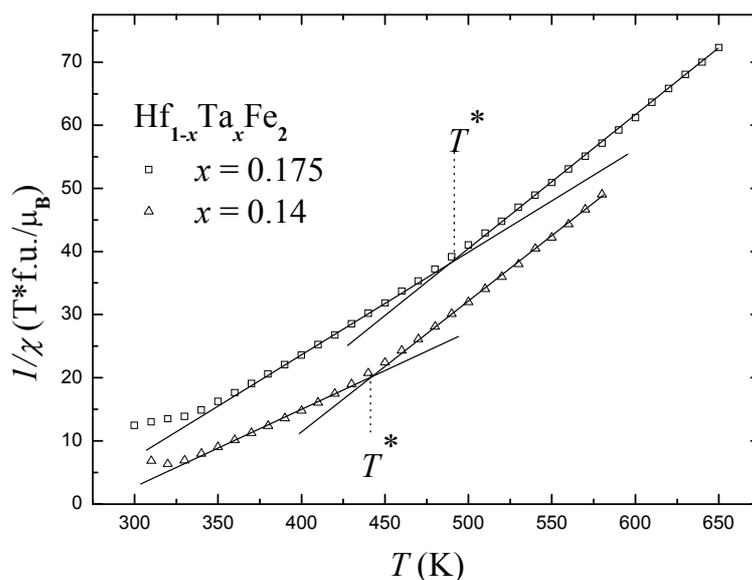


Figure IV-16: Inverse de la susceptibilité paramagnétique des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0,14$  et  $0,175$ ).

La susceptibilité obéit à la loi de Curie Weiss ; cependant, on note un comportement singulier : deux domaines distincts sont observés avec des constantes de Curie  $C$  et des températures paramagnétiques de Curie  $\theta_p$  différentes. L'inverse de la susceptibilité montre un changement de pente. La constante de Curie en dessous de la température à laquelle a lieu le changement de pente est supérieure à celle mesurée au dessus. Un comportement similaire de la susceptibilité dans la région paramagnétique a été observé aussi dans les systèmes  $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$  [41-43].

Le comportement magnétique observé expérimentalement dans les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  peut être analysé en utilisant la théorie auto-cohérente de renormalisation des fluctuations de spin [44-47]. Dans ce modèle, deux cas extrêmes sont décrits: (i) la limite du moment local et (ii) la limite du ferromagnétisme faible. Ces deux régimes extrêmes sont caractérisés par des valeurs différentes du rapport de Rhodes-Wohlfarth [48]  $r = q_c/q_s$ . Dans le cas de la limite du moment localisé, nous avons  $r = 1$  et dans la limite opposée du ferromagnétisme faible, le modèle prédit une divergence du ratio  $r$ . Le rapport  $r$  a été calculé pour les échantillons  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  dans les deux domaines paramagnétiques et les valeurs sont rapportées dans le tableau IV-4. Dans ce tableau, nous indiquons également, à titre de comparaison, les caractéristiques de la phase paramagnétique du Fe- $\alpha$ . Puisque les valeurs obtenues de  $r$  sont plus grandes que 1, on s'attend à ce que l'amplitude locale des fluctuations de spin varie considérablement avec la température dans ces systèmes.

Dans un système d'électrons itinérants, la constante de Curie est affectée par la variation thermique de l'amplitude locale des fluctuations de spin [49]. Cette variation est principalement contrôlée par la constante de raideur longitudinale des fluctuations de spin. Le changement de pente de l'inverse de la susceptibilité montre que l'état magnétique change d'un état paramagnétique à un autre état paramagnétique plus localisé ayant une constante de raideur longitudinale plus grande. Nos tracés  $1/\chi(T)$  présentés figure IV-16 sont qualitativement cohérents avec la courbe théorique  $1/\chi(T)$  prédite par Moriya (Fig. 2 de la référence [49] et Fig.19 de la référence [44]) pour un système d'électrons itinérants dans lequel il peut y avoir une transition entre deux comportements de type Curie-Weiss à une certaine température  $T^*$  due à la variation en température de l'amplitude locale des fluctuations de spin. Dans la théorie auto-cohérente de renormalisation des fluctuations de spin, la susceptibilité dépendante du nombre d'onde  $\chi_Q$ , pour un composé proche du ferromagnétisme n'est fortement affectée par l'interaction électron-électron que pour des faibles valeurs de  $Q$  et sa dépendance en température est significative uniquement pour ces

valeurs de  $Q$ . La valeur moyenne du carré de l'amplitude locale des fluctuations de spin  $\langle S_{loc}^2 \rangle = 3k_B T \sum_Q \chi_Q$  est une quantité qui dépend de la température. Le modèle indique la possibilité d'une augmentation rapide de  $\langle S_{loc}^2 \rangle$  en augmentant la température jusqu'à atteindre une limite supérieure déterminée par la condition de neutralité des charges à  $T^*$ . Pour les températures supérieures à  $T^*$ , le système se comporte comme s'il avait des moments locaux. Ainsi, un comportement de type Curie-Weiss est observé dans la région de température où la fréquence  $\omega^*$  des fluctuations de spin est faible par rapport à  $k_B T/\hbar$  [44, 45, 50]. Ce mécanisme semble expliquer le changement de pente observé sur les courbes  $1/\chi(T)$  des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  et nous interprétons la température à laquelle ce changement de pente se produit comme  $T^*$ . Selon la théorie des fluctuations de spin, l'observation du changement de pente à  $T^*$  indique clairement que la constante de raideur longitudinale des fluctuations de spin est petite, de manière à ce que l'amplitude locale des fluctuations de spin augmente rapidement avec la température jusqu'à la saturation au dessus de  $T^*$ .

$x$	$T^*$ (K)	$q_s$		$C$ ( $\mu_B$ K/f.u.T)	$\theta_p$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{Fe}$ )	$q_c$	$r$
0	—	1,55	—	4,01	608	2,99	2,16	1,39
			$T < T^*$	5,52	335	3,51	2,65	1,88
0,125	480	1,41	$T > T^*$	4,67	357	3,23	2,38	1,69
			$T < T^*$	8,49	274	4,36	3,47	2,43
0,14	440	1,43	$T > T^*$	4,88	343	3,37	2,52	1,76
			$T < T^*$	6,05	256	3,68	2,81	1,98
0,175	490	1,42	$T > T^*$	4,77	306	3,26	2,41	1,67
Fe- $\alpha$	—	2,22	—	2,26	1093	3,18	2,33	1,05

**Tableau IV-4 : Caractéristiques de la phase paramagnétique des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  et du Fe- $\alpha$ .**

Nous appellerons  $\theta_{p1}$  et  $\theta_{p2}$  les températures paramagnétiques de Curie pour  $T < T^*$  et  $T > T^*$  respectivement. Pour le composé  $x = 0,175$ ,  $\theta_{p1}$  correspondrait à  $T_{\text{cr}}$  température à laquelle l'hystérésis disparaît et  $\theta_{p2}$  à  $T_{\text{max}}$  où le champ critique devient maximum. Dans le cas du composé  $x = 0,14$ ;  $\theta_{p2}$  est légèrement plus grand que  $T_N$  par contre  $\theta_{p1}$  est sensiblement égale à  $T_{\text{FM-AFM}}$ .

## IV. Diffraction des neutrons

Nombreuses sont les études consacrées ces dernières décennies aux composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , ce qui atteste de l'intérêt porté à leurs propriétés magnétiques remarquables. Cependant, leurs structures magnétiques demeurent largement inconnues. A notre connaissance, aucune étude exhaustive de diffraction neutronique n'a été réalisée à part une étude de Duijn et *al* [28, 51]. Dans cette section, nous proposons une étude par diffraction neutronique des systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  afin de suivre l'évolution de la structure magnétique en fonction de la concentration.

### *IV.1. Composés avec un état fondamental ferromagnétique ( $x = 0,125 ; 0,14$ et $0,175$ )*

Les mesures thermomagnétiques des échantillons  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0,125 ; 0,14$  et  $0,175$ ) ayant révélé deux transitions magnétiques à  $T_{\text{FM-AFM}}$  et  $T_{\text{N}}$ , il était intéressant de déterminer leur structure magnétique en fonction de la température.

Des diffractogrammes ont été collectés à différentes températures dans les états ferromagnétique, antiferromagnétique et paramagnétique. Les résultats des affinements par la méthode de Rietveld du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  sont présentés figure IV-17 et ont confirmé le caractère monophasé de l'échantillon. A 360 K, c'est-à-dire au dessus de la température de Néel  $T_{\text{N}}$ , seuls les pics de diffraction d'origine nucléaire sont présents : le diagramme s'indexe parfaitement avec le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Les paramètres ajustés ainsi que les facteurs de confiance conventionnels de la méthode de Rietveld sont présentés dans le tableau IV-5.

A 1,5 K, le diagramme présente les mêmes réflexions de Bragg que celles observées dans l'état désordonné. Ainsi toutes les raies à 1,5 K s'indexent dans le même groupe d'espace cristallographique  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . A partir de la différence entre les diffractogrammes neutroniques de l'état FM à 1,5 K et de l'état PM à 360 K, nous avons trouvé des contributions magnétiques dans plusieurs raies de Bragg dont (002) et (101). L'observation de diffraction magnétique sur la raie (002) indique que les moments magnétiques ne sont pas parallèles à l'axe  $c$  de la structure hexagonale. Dans l'état FM, les affinements présentés ont été effectués en orientant les moments dans le plan  $ab$ . Nous avons aussi considéré un alignement des moments selon l'axe  $b'$  qui est perpendiculaire à la fois à l'axe  $a$  et l'axe  $c$  de la structure hexagonale. Les résidus d'affinement obtenus dans les deux cas ne diffèrent que de très peu.

Les résultats des affinements de l'état FM à 1,5 K de l'échantillon  $x = 0,175$  révèlent que les atomes de Fe localisés sur le site 6h portent un moment magnétique de  $1,48 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  et

ceux du site 2a un moment magnétique légèrement plus faible de  $1,41 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ . Ce qui donne un moment magnétique moyen par atome de fer  $\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle = 1,45 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  ; cette valeur est en parfait accord avec la valeur de  $1,42 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  obtenue à partir des mesures d'aimantation. Pour l'échantillon  $x = 0,125$ , les moments magnétiques affinés à  $1,5 \text{ K}$  sont de  $1,36 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  et  $1,23 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  pour les atomes de Fe 6h et 2a respectivement et les valeurs numériques correspondantes sont résumées dans le tableau IV-6.

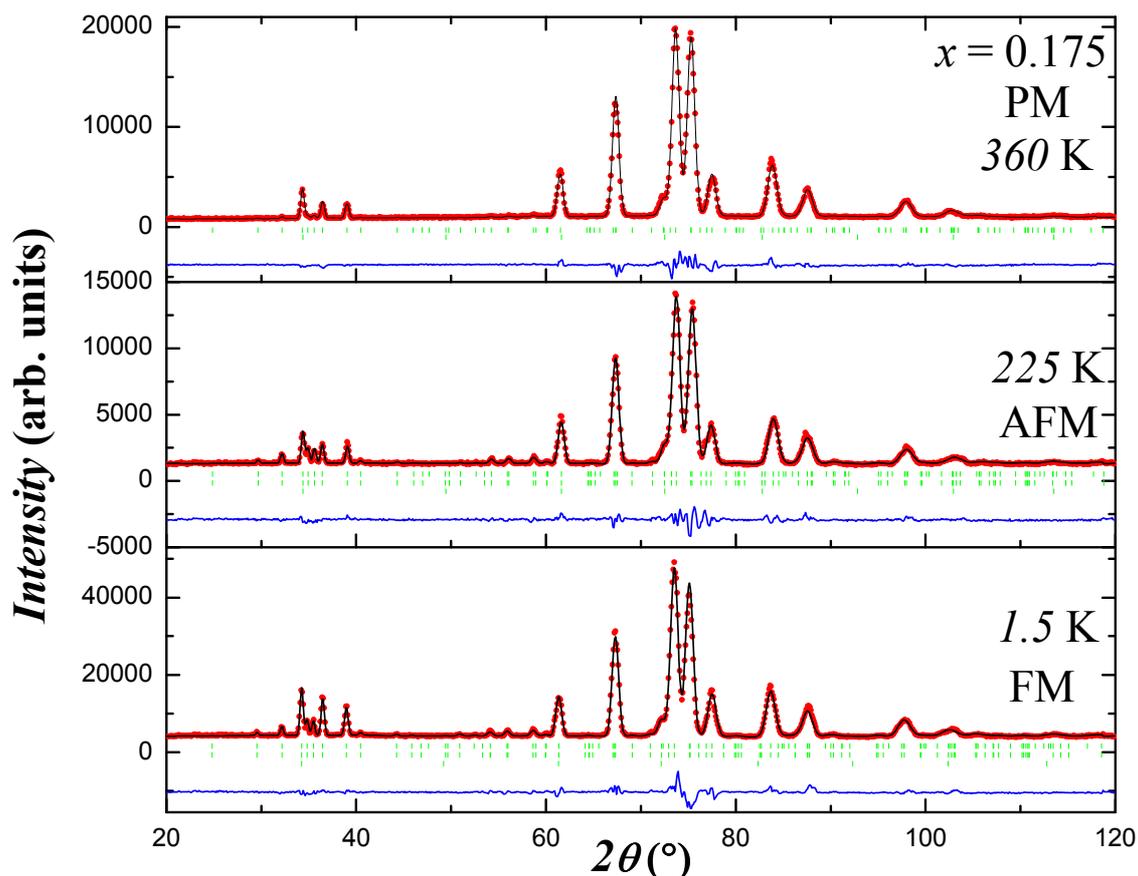


Figure IV-17: Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à  $1,5 \text{ K}$ ,  $225 \text{ K}$  et  $360 \text{ K}$  pour  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  ( $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ). Sur le diagramme du haut, la première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ , la deuxième série correspond aux positions des pics de diffraction du vanadium. Sur les diagrammes du milieu et du bas, les deux premières séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaires et magnétiques de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ , la troisième série correspond aux positions des pics de diffraction du vanadium. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

Etat magnétique	FM	AFM	PM
Température (K)	1,5	225	360
$a$ (Å)	4,939(1)	4,921(1)	4,929(1)
$c$ (Å)	8,052(2)	8,061(3)	8,053(2)
Hf/Ta (4f)			
$z$	0,061(1)	0,063(1)	0,064(1)
Fe (6h)			
$x$	0,832(2)	0,832(2)	0,830(1)
$y = 2x$	1,663(4)	1,663(4)	1,661(3)
$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (2a)	1,41(6)	—	—
$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (6h)	1,48(3)	0,51(15)	—
Angle moment-axe $c$ (°)	90	90	—
$\chi^2$	5,64	3,30	5,97
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	9,20	7,95	6,22
$R_{\text{mag}}$ (%)	8,52	20,5	—
$R_{\text{wp}}$ (%)	11,7	12,2	9,95
$R_{\text{p}}$ (%)	13,3	14,8	10,7
$R_{\text{exp}}$ (%)	4,95	6,78	4,08

**Tableau IV-5: Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K, 225 K et 360 K pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .**

Dans l'état antiferromagnétique  $T = 225$  K (panneau du milieu de la figure IV-17), nous n'avons pas observé de pics supplémentaires par rapport à l'état paramagnétique. Ce qui implique que la maille unitaire antiferromagnétique est la même que la maille unitaire cristallographique. Par conséquent, le vecteur de propagation de la structure magnétique est  $(0, 0, 0)$ . La structure antiferromagnétique que nous proposons présente une cellule unitaire magnétique de type  $\text{TiFe}_2$  [52, 53] avec des moments magnétiques alignés dans le plan  $ab$ . Dans la structure antiferromagnétique, seuls les atomes Fe du site 6h ont un moment magnétique et sont couplés ferromagnétiquement à l'intérieur d'un plan donné  $(0\ 0\ 1)$  et antiferromagnétiquement entre des plans successifs, alors que les atomes Fe du site 2a ne portent pas de moment magnétique ordonné. Dans le cas du composé  $x = 0,175$ , le moment magnétique affiné à 225 K pour le Fe 6h est de  $0,51 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ ; ce moment magnétique est presque 3 fois plus petit que celui observé à 1,5 K dans l'état FM pour le même site. L'absence de moment magnétique ordonné sur le Fe à la position 2a dans la phase

antiferromagnétique a été également observée par Nishihara *et al* [20] et Rechenberg *et al* [3] par effet Mössbauer sur le noyau du  $^{57}\text{Fe}$  pour un échantillon avec  $x = 0,2$ .

Etat magnétique	FM	FM	AFM
Température (K)	1,5	300	320
$a$ (Å)	4,955(1)	4,946(2)	4,944(2)
$c$ (Å)	8,069(2)	8,069(3)	8,070(4)
Hf /Ta (4f)			
$z$	0,064(1)	0,068(2)	0,065(2)
Fe (6h)			
$x$	0,831(2)	0,831(2)	0,831(2)
$y = 2x$	1,662(3)	1,661(4)	1,662(5)
$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (2a)	1,23(6)	0,66(11)	—
$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (6h)	1,36(3)	0,87(5)	0,62(13)
Angle moment-axe $c$ (°)	90	90	90
$\chi^2$	10,7	18,8	1,51
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	9,02	3,53	3,64
$R_{\text{mag}}$ (%)	8,27	6,17	23,2
$R_{\text{wp}}$ (%)	11,1	12,7	12,2
$R_{\text{p}}$ (%)	12,4	12,4	12,3
$R_{\text{exp}}$ (%)	3,38	2,98	11,7

**Tableau IV-6: Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K , 300 K et 320 K pour le composé  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$ .**

Nos résultats de diffraction neutronique montrent que dans les deux états FM et AFM, les moments magnétiques sont alignés dans le plan  $ab$  de la structure hexagonale. Les structures magnétiques correspondantes sont représentées dans la figure IV-18. Par conséquent, l'hypothèse que les moments magnétiques sont dirigés le long de l'axe  $c$ , faite par Nishihara et Yamaguchi [20] pour interpréter leurs spectres Mössbauer dans la phase antiferromagnétique, nous semble être incorrecte.

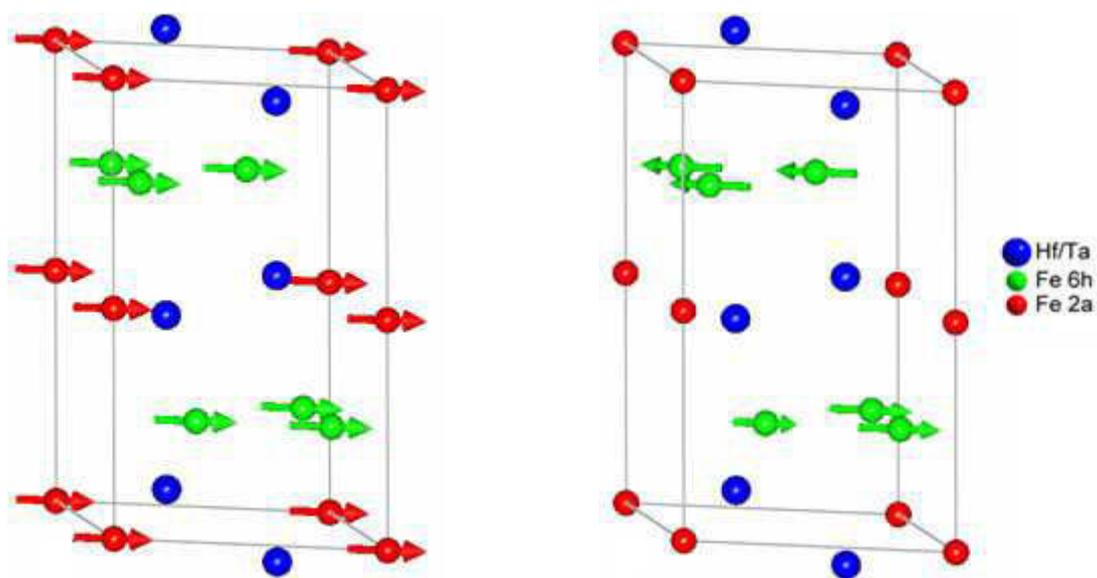


Figure IV-18: Structure magnétique obtenue dans l'état FM (gauche) et AFM (droite) pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

Nous présentons figure IV-19 l'évolution en fonction de la température des paramètres de maille  $a$  et  $c$  déduits des diffractogrammes neutroniques des échantillons  $x = 0,125$  et  $0,175$ . La variation thermique du volume de la maille hexagonale pour les mêmes échantillons est présentée figure IV-20. Chacun des diffractogrammes a été affiné individuellement, mais de manière cyclique en partant des résultats obtenus pour le diagramme précédent. Pour l'échantillon  $x = 0,175$ , le paramètre de maille  $a$  décroît de manière spectaculaire et discontinue de  $0,032 \text{ \AA}$  à la transition de l'état FM à l'état AFM. A l'inverse, le paramètre  $c$  montre seulement un comportement classique continu lié à l'expansion thermique attendue et une petite anomalie à la température de transition. Il en résulte une réduction importante du volume de la maille hexagonale  $\Delta V/V \approx 0,80 \%$  à la transition FM-AFM. Le caractère de type premier ordre de la transition de phase est reflété plutôt par la variation brusque du paramètre de maille  $a$  que par la petite anomalie du paramètre  $c$ . Le comportement singulier des paramètres structuraux  $a$  et  $V$  est confirmé sur les autres compositions étudiées  $x = 0,125$  et  $0,14$ . Le tableau IV-7 résume les variations relatives des paramètres structuraux ( $\Delta a/a$  et  $\Delta V/V$ ) à la transition de phase FM-AFM pour les composés  $x = 0,125$  ;  $0,14$  et  $0,175$ . Comme on peut le constater sur ce tableau, la réduction du paramètre de maille  $a$  ainsi que celle du volume deviennent de plus en plus importante au cours de la substitution du tantale à l'hafnium.

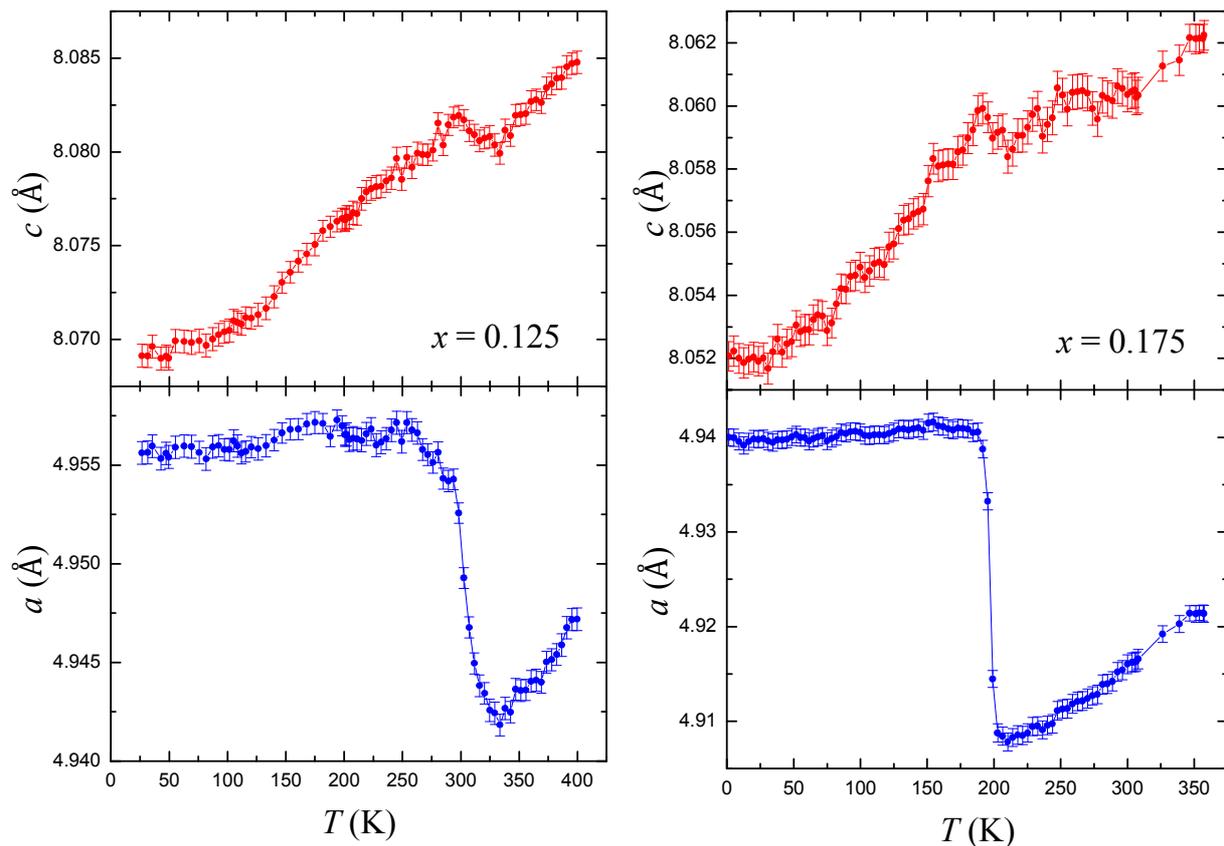


Figure IV-19: Evolution thermique des paramètres de la maille hexagonale des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$   $x = 0,125$  (gauche) et  $x = 0,175$  (droite).

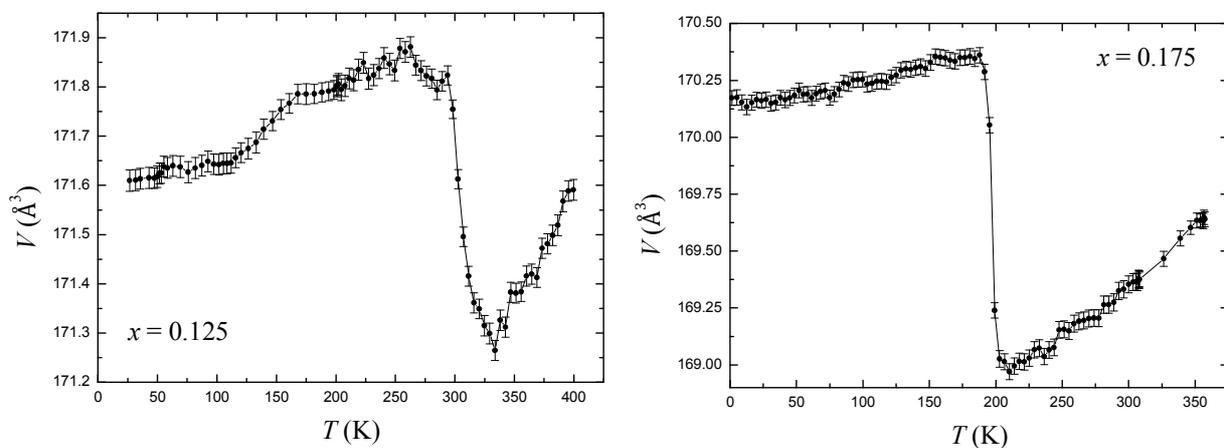


Figure IV-20 : Evolution thermique du volume de la maille cristalline des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$   $x = 0,125$  (gauche) et  $x = 0,175$  (droite).

$x$	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
0,125	0,22	0,28
0,14	0,33	0,41
0,175	0,65	0,80

Tableau IV-7: Variation relative du paramètre de maille  $a$  et du volume  $V$  à la transition FM-AFM des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

D'un point de vue microscopique, l'origine de la forte magnétostriction de volume observée est double :

- le retournement d'une moitié des moments de fer sur les sites 6 h lors du passage de l'état FM à AFM,
- la disparition du moment magnétique ordonné sur le site Fe 2a.

Soulignons par ailleurs que l'observation d'une variation plus importante selon l'axe  $a$  est en parfait accord avec notre interprétation des diffractogrammes neutroniques et la mise en à jour d'un alignement des moments magnétiques dans le plan de base de la structure.

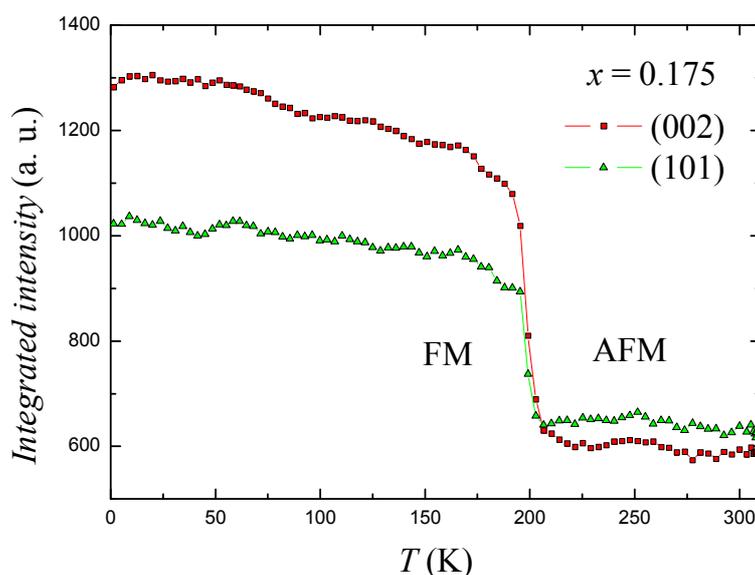


Figure IV-21: Evolution thermique de l'intensité intégrée des pics de Bragg magnétiques mesurés pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

Afin de suivre plus précisément l'apparition de la transition magnétique FM-AFM, nous montrons figure IV-21 l'évolution en fonction de la température de l'intensité intégrée d'une sélection de raies magnétiques de l'échantillon  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . Les intensités sont déduites du thermodiffractogramme mesuré sur l'instrument D1B entre 1,5 K et 300 K. Toutes les deux réflexions (002) et (101) montrent une baisse significative de leur intensité à la température de transition de l'état ferromagnétique à l'état antiferromagnétique.

#### ***IV.2. Composés avec un état fondamental antiferromagnétique ( $x = 0,25$ et 1)***

Ne connaissant pas *a priori* l'orientation du moment magnétique à basse température dans l'état fondamental AFM, l'affinement des spectres à 1,5 K a été conduit en considérant d'abord un alignement des moments magnétiques dans le plan  $ab$  de la structure hexagonale

puis selon l'axe  $c$ . Les résidus magnétiques d'affinement ( $R_{\text{mag}}$ ) obtenus dans les deux cas sont très différents et ceci pour les deux composés  $x = 0,25$  et  $1$ . Le facteur de confiance magnétique  $R_{\text{mag}}$  avec un alignement des moments dans le plan  $ab$  équivaut à 14,7% et 27,8% pour  $x = 0,25$  et  $1$  respectivement. A 1,5 K en orientant les moments magnétiques selon l'axe  $c$ , les affinements présentés dans la figure IV-21 conduisent à des valeurs de  $R_{\text{mag}}$  nettement réduites : 7,11% pour  $x = 0,25$  et de 16,3% pour  $x = 1$ . L'orientation des moments magnétiques dans le plan  $ab$  donne lieu à des affinements beaucoup moins bons par rapport à celle selon l'axe  $c$ . Cependant, il faut noter que, pour chacun des deux échantillons, l'amplitude du moment magnétique affiné du Fe 6h ne diffère que de très peu entre les deux orientations et le Fe 2a ne porte pas de moment magnétique ordonné.

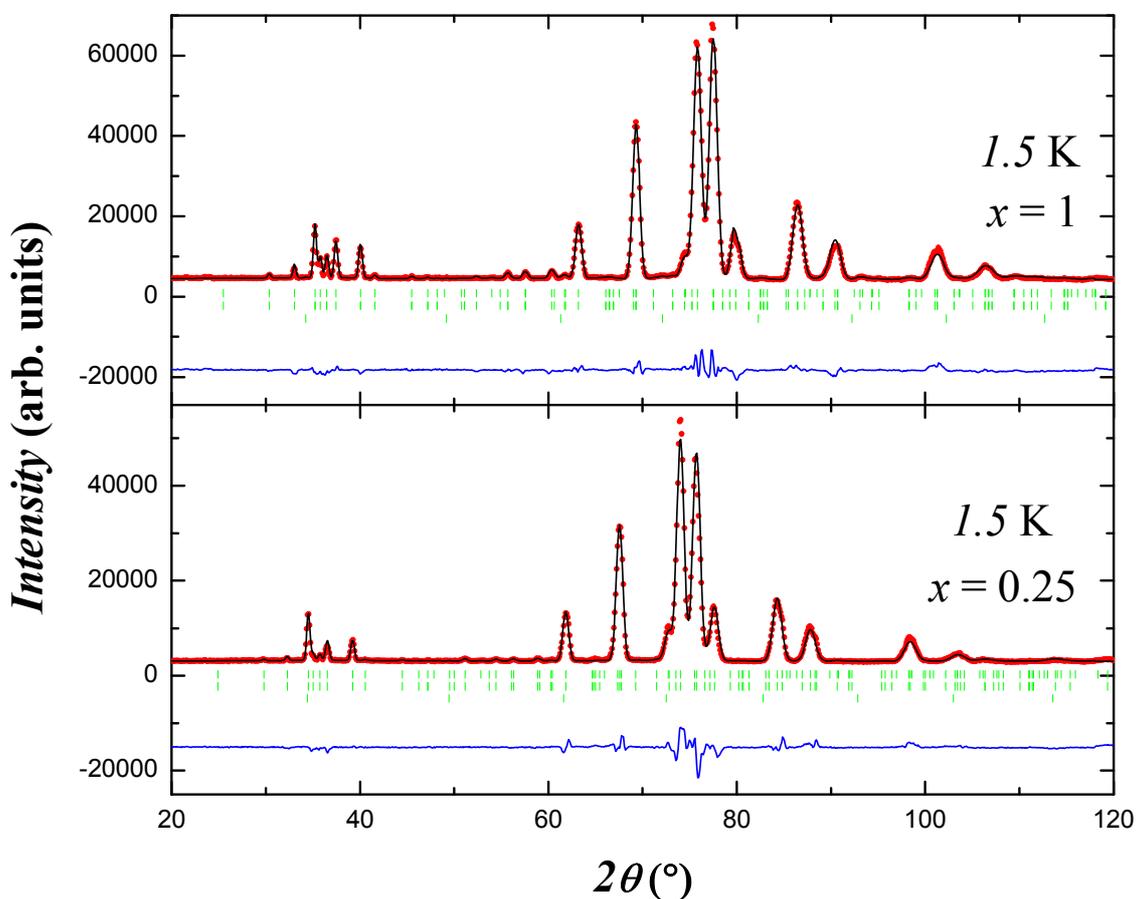


Figure IV-22 : Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 1,5 K pour  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$  (panneau du bas) et  $\text{TaFe}_2$  (panneau du haut)  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ . Sur les diagrammes, les deux premières séries de traits verticaux représentent les positions des pics de diffraction nucléaire et magnétique, la troisième série correspond aux positions des pics de diffraction du vanadium. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

Désormais, il est clair que, dans l'état fondamental antiferromagnétique observé les moments magnétiques du Fe 6h s'alignent selon l'axe  $c$  de la structure hexagonale. Ces

atomes de Fe 6h sont couplés ferromagnétiquement à l'intérieur d'un plan donné (0 0 1) et antiferromagnétiquement entre des plans successifs. La structure magnétique est représentée schématiquement dans la figure IV-23. Les moments magnétiques par atome de fer ainsi que les résidus des meilleurs affinements obtenus à 1,5 K sont résumés dans le tableau IV-8. Le moment magnétique affiné à 1,5 K pour le site Fe 6h est de  $1,02 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  et  $0,80 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  pour  $x = 0,25$  et 1 respectivement, valeurs réduites par rapport à celles obtenues dans le paragraphe précédent sur les composés présentant un état fondamental ferromagnétique.

Température (K)/Etat	$\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$	$\text{TaFe}_2$
	1,5/AFM	1,5/AFM
$a$ (Å)	4,904(1)	4,809(1)
$c$ (Å)	8,040(3)	7,850(2)
Hf /Ta (4f)		
$z$	0,062(1)	0,066(1)
Fe (6h)		
$x$	0,832(2)	0,829(2)
$y = 2x$	1,664(4)	1,657(3)
$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (2a)	—	—
$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) (6h)	1,02(6)	0,80(10)
Angle moment-axe $c$ (°)	0	0
$\chi^2$	6,39	9,83
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	7,51	8,70
$R_{\text{mag}}$ (%)	7,11	16,3
$R_{\text{wp}}$ (%)	11,8	10,8
$R_{\text{p}}$ (%)	12,6	11,3
$R_{\text{exp}}$ (%)	4,69	3,46

**Tableau IV-8: Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K, les composés  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$  et  $\text{TaFe}_2$ .**

Signalons comme l'indique la figure IV-23 que le couplage antiparallèle des moments magnétiques des plans Fe 6h successifs conduit à un champ moléculaire nécessairement nul sur le site Fe 2a.

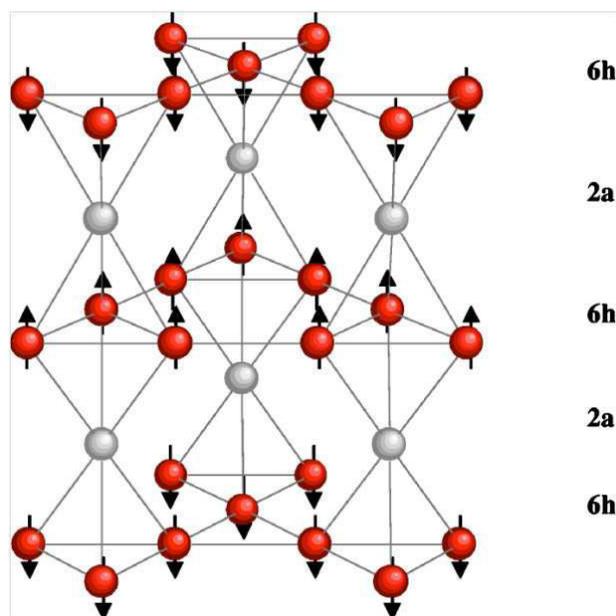


Figure IV-23: Représentation schématique de la structure antiferromagnétique le long de l'axe  $c$  [3].

Les figures IV-24-a et IV-24-b illustrent les évolutions en fonction de la température des paramètres de maille et du volume du composé  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$  déterminées grâce à des mesures de diffraction neutronique sur l'instrument D1B à  $2,52 \text{ \AA}$ . Lorsque la température s'élève, on observe une augmentation des paramètres de maille du composé, due à l'expansion thermique du réseau.

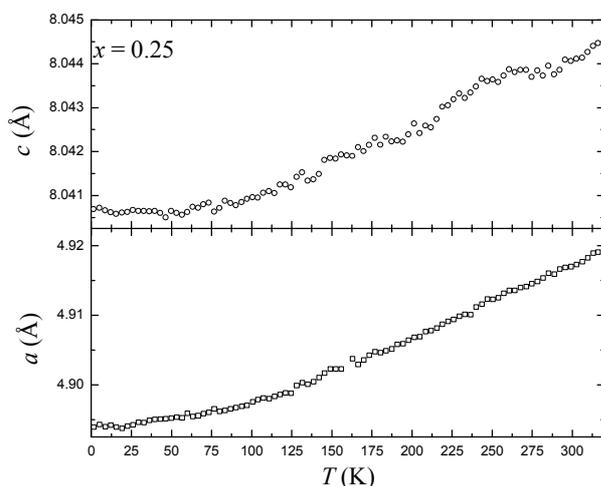


Figure IV-24-a: Evolution thermique des paramètres de maille du composé  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$ .

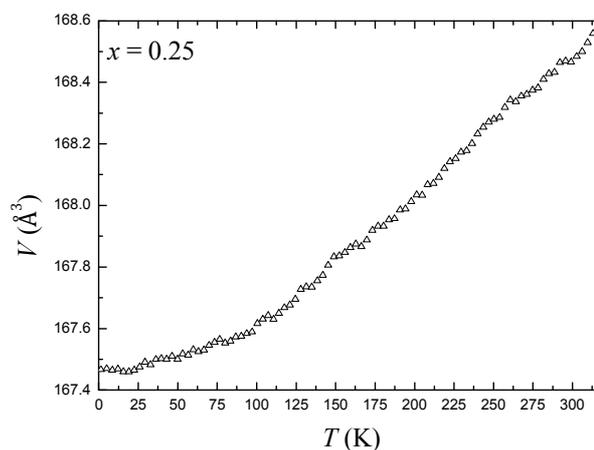


Figure IV-24-b: Evolution thermique du volume de la maille du composé  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{Fe}_2$ .

### IV.3. Discussion

Le tableau IV-9 résume les distances entre les sites de fer à 300 K pour l'échantillon  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . Dans ce tableau, nous indiquons également les distances entre deux plans

adjacents 2a—2a et 6h—6h. Rappelons que dans la structure étudiée la position 6h est constituée d'atomes de Fe à  $z = 1/4$  et  $3/4$  ; les atomes de Fe 2a sont à  $z = 0$  et  $1/2$ .

atome ou plan	Fe (2a)	Fe (6h)	plan 2a	plan 6h
Fe (2a)	4,03 Å	2,47 Å		
Fe (6h)	2,47 Å	2,44 Å		
		2,48 Å		
plan 2a			4,03 Å	
plan 6h				4,03 Å

**Tableau IV-9: Distances interatomiques et entre plan dans le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  à 300 K.**

La disparition du moment magnétique porté par le fer sur le site 2a est un résultat d'autant plus remarquable que ce site porte un moment élevé de  $1,41 \mu_B/\text{Fe}$  dans l'état FM pour l'échantillon  $x = 0,175$ . Cela peut même paraître surprenant si l'on se souvient que le moment porté par le site 6h était du même ordre de grandeur dans l'état FM alors que celui-ci continue de porter un moment significatif dans l'état AFM. Ce comportement singulier du magnétisme porté par le site Fe 2a s'explique cependant si l'on prend en compte son environnement atomique local. Dans cette structure hexagonale, le site 2a est le point de contact de deux tétraèdres de fer (cf figure IV-23). Si l'on prend en compte l'orientation opposée des moments magnétiques des atomes de fer en position 6h sur les plans situés de part et d'autre de la position 2a, on peut aisément se convaincre que le champ moléculaire perçu sur ce site 2a sera nul dans cette structure antiferromagnétique. Le moment magnétique éventuel porté par le site de fer en position 2a n'a donc pas lieu de s'ordonner.

Tel que discuté à la section III.2.a), le diagramme de phase magnétique du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  est bien décrit dans le cadre de la théorie des transitions de phase magnétiques de Moriya-Usami [39]. Selon cette théorie, la compétition entre les fluctuations de spin ferromagnétique et antiferromagnétique donne lieu à une transition de phase magnétique qui peut être induite par la température ou par le champ magnétique. Puisque les moments de Fe 6h s'ordonnent antiferromagnétiquement à hautes températures, nous pouvons supposer que les interactions antiferromagnétiques proviennent du sous-réseau 6h. En outre, d'après la description donnée ci-dessus des structures antiferromagnétique et ferromagnétique, l'interaction antiferromagnétique pertinente est le couplage entre plan 6h—6h. Les fluctuations de spin ferromagnétiques peuvent alors découler des atomes de fer sur le site 2a. La distance interatomique Fe(2a)—Fe(2a) et la distance interplan 6h—6h sont

de  $4,03 \text{ \AA}$ , tandis que la distance  $\text{Fe}(2a)\text{---}\text{Fe}(6h)$  est plus petite :  $2,47 \text{ \AA}$ . Par conséquent, on s'attend à ce que l'interaction interatomique entre les sous-réseaux 2a et 6h soit plus forte que l'interaction interplan  $\text{Fe}(6h)\text{---}\text{Fe}(6h)$  et l'interaction  $\text{Fe}(2a)\text{---}\text{Fe}(2a)$ , à savoir : la condition  $\gamma_{\text{us}}^2 > \gamma_{\text{u}}\gamma_{\text{s}}$  est satisfaite pour le diagramme de phase magnétique donné dans la Fig. 3(b) de la référence [39] et représentée schématiquement dans la figure IV-12-b. Les coefficients  $\gamma_{\text{u}}$ ,  $\gamma_{\text{s}}$  et  $\gamma_{\text{us}}$  sont les dérivées à l'ordre quatre de l'énergie libre (voir annexe II).

## V. Expansion thermique linéaire et magnétostriction

Dans un matériau magnétique, les distances interatomiques peuvent varier avec l'amplitude et l'orientation de l'aimantation : c'est le phénomène de magnétostriction ou effet magnétoélastique direct. Dans cette partie, nous proposons une étude des propriétés magnétostrictives des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

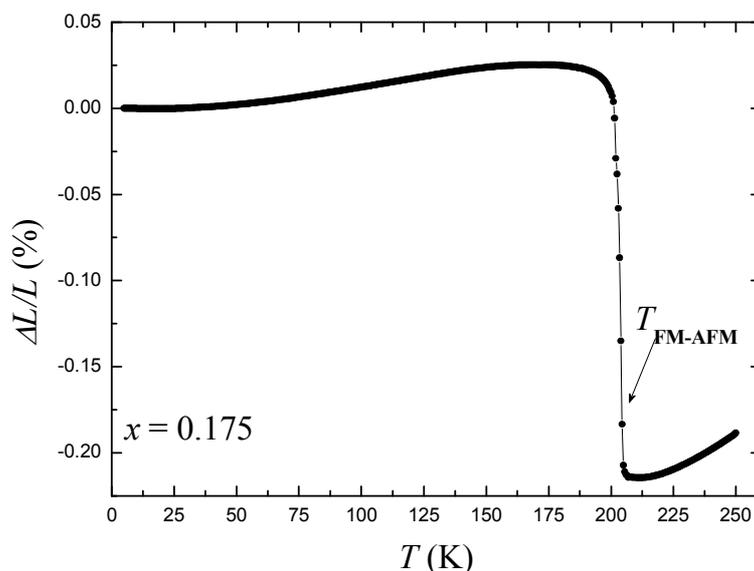


Figure IV-25: Expansion thermique linéaire mesurée en champ externe nul du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

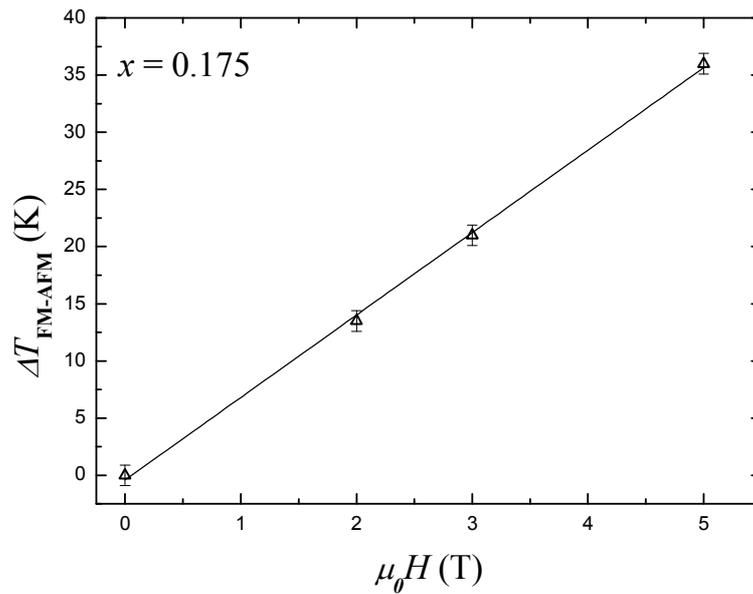
L'expansion thermique linéaire  $\Delta L/L$  mesurée en champ externe nul du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  est illustrée sur la figure IV-25. A basses températures  $\Delta L/L$  augmente avec une courbure vers le haut, indiquant l'existence d'une magnétostriction spontanée en volume dans l'état FM. Une diminution abrupte de longueur de  $0,22\%$  est observée à environ  $200 \text{ K}$ , conjointement avec la transition magnétique du premier ordre entre les phases FM et AFM. Ce changement de volume est concomitant avec la diminution remarquable de l'aimantation montrée figure IV-10. La diffraction des neutrons a montré qu'il n'y a pas de changement de symétrie cristalline lors de la transition FM-AFM. En d'autres termes, l'ordre

antiferromagnétique n'a aucune influence sur la symétrie du groupe d'espace de l'arrangement atomique, mais donne lieu à une forte réduction de volume. Par conséquent, nous pouvons estimer l'expansion de volume  $\Delta V/V$  à partir de la relation  $\Delta V/V = 3 \Delta L/L$ . La contraction due à la transition de l'état FM à l'état AFM est estimée à  $\Delta V/V \approx 0,66 \%$  pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . Cette remarquablement forte magnétostriction spontanée en volume est du même ordre de grandeur que celle associée à la transition de phase du premier ordre FM-AFM, présente dans d'autres systèmes caractérisés par un magnétisme itinérant du fer, par exemple, FeRh [54] et  $\text{La}(\text{Fe}_{0,862}\text{Al}_{0,138})_{13}$  [55].

En raison d'une limitation instrumentale, nos mesures ont été limitées aux états FM et AFM et donc la transition AFM-PM n'a pas pu être observée sur la courbe d'expansion linéaire. Les courbes d'expansion linéaire mesurées au dessus de 300 K pour des échantillons  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  avec des concentrations différentes  $x = 0,17$  et  $0,15$  ont été rapportées par Morellon *et al* [56]. Selon leurs résultats, de petites anomalies de l'expansion linéaire peuvent être observées à la température de Néel  $T_N$ .

Les travaux théoriques de Moriya et Usami ont établi qu'une grande variation thermique de l'amplitude du moment magnétique local résultante du caractère itinérant des électrons  $3d$  peut induire une magnétostriction spontanée en volume [57]. Pour les systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  nous avons montré [58] que la variation brusque de volume observée à  $T_{\text{FM-AFM}}$  est liée à la différence d'amplitude du moment magnétique de Fe entre l'état FM et l'état AFM, c'est-à-dire, à la disparition, dans l'état AFM, du moment magnétique local des atomes de Fe situés sur le site 2a.

Des mesures d'expansion linéaire ont été également réalisées à différents champs magnétiques appliqués pour déterminer le décalage de la température de transition avec le champ. Les avantages d'utiliser cette technique pour mesurer les températures de transition sont la précision des mesures d'expansion thermique, le degré de contrôle de la température et la mise en lumière de la corrélation entre les propriétés élastiques et magnétiques. Dans la figure IV-26, nous présentons le décalage de la température de transition FM-AFM [ $\Delta T_{\text{FM-AFM}}(\mu_0 H) = T_{\text{FM-AFM}}(\mu_0 H) - T_{\text{FM-AFM}}(\mu_0 H=0)$ ] en fonction du champ magnétique appliqué pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . La température de transition  $T_{\text{FM-AFM}}$  entre les états FM et AFM augmente linéairement avec le champ. En augmentant le champ magnétique externe,  $T_{\text{FM-AFM}}$  est progressivement déplacée vers les hautes températures à un taux de 7,2 K/T en bon accord avec la valeur de 7,6 K/T déterminée à partir des courbes thermomagnétiques.



**Figure IV-26: Sensibilité au champ magnétique appliqué de la température de transition FM-AFM pour  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .**

Comme le montre les courbes d'aimantation isotherme des figures IV-14-a et IV-15-a, les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  présentent des variations rapides de l'aimantation en champ croissant et décroissant ; par conséquent, des effets magnétovolumiques importants sont attendus à la transition métamagnétique AFM-FM. Pour clarifier le changement de volume dû à la transition métamagnétique AFM-FM, les magnétostrictions longitudinale  $\Delta L/L_{\parallel}$  et transverse  $\Delta L/L_{\perp}$ , ont été mesurées afin d'en déduire  $\Delta V/V$ . La magnétostriction forcée en volume a été évaluée à partir de la relation suivante :  $\Delta V/V = \Delta L/L_{\parallel} + 2 \Delta L/L_{\perp}$ . Dans les figures IV-27-a et IV-27-b, nous présentons les isothermes de magnétostriction en volume des échantillons  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  et  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$  respectivement.

Comme on peut l'observer sur la figure IV-27-a, une forte magnétostriction forcée en volume est obtenue pour  $T > T_{\text{FM-AFM}}$  et au dessus d'un certain champ critique. La variation relative de volume  $\Delta V/V$  due à la transition AFM-FM est estimée à 0,75% pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  à 205 K. Notons que cette valeur de  $\Delta V/V$  est comparable en amplitude à la variation isotrope de volume due à la transition métamagnétique observée dans d'autres composés isostructuraux  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  [56, 59]. La magnétostriction en volume reste pratiquement constante au-dessus de la transition du premier ordre et disparaît lorsqu'on s'approche  $T_{\text{FM-AFM}}$ . La valeur obtenue de la magnétostriction en volume induite par le champ magnétique est cohérente avec la variation spontanée de volume observée à  $T_{\text{FM-AFM}}$  sur l'expansion thermique linéaire. De plus, lorsque le champ magnétique est réduit à zéro, le

système retrouve l'état initial. Ceci constitue une indication que le mécanisme responsable de la variation spontanée de volume peut être déclenché de manière réversible par l'application d'un champ magnétique externe. En d'autres termes, l'effet du champ magnétique est d'induire une transition de phase entre l'état AFM à petit volume et l'état FM à grand volume. L'hystérésis de l'ordre de 0,5 T, existant entre la montée et la descente en champ, confirme le caractère du premier ordre de la transition de phase induite par le champ magnétique.

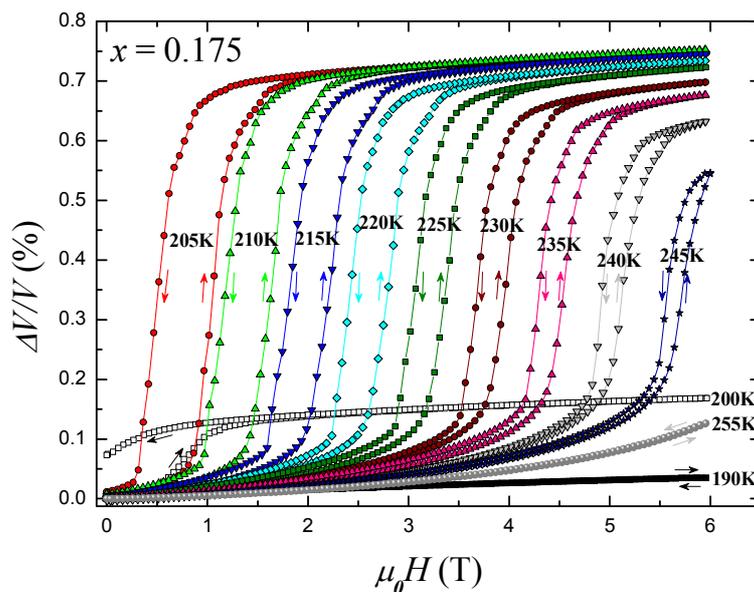


Figure IV-27-a: Isothermes de magnétostriction mesurées à différentes températures pour  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

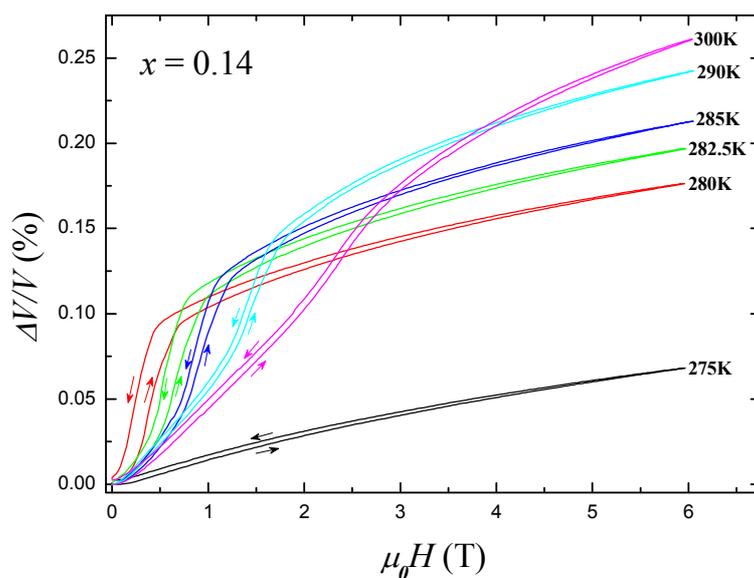
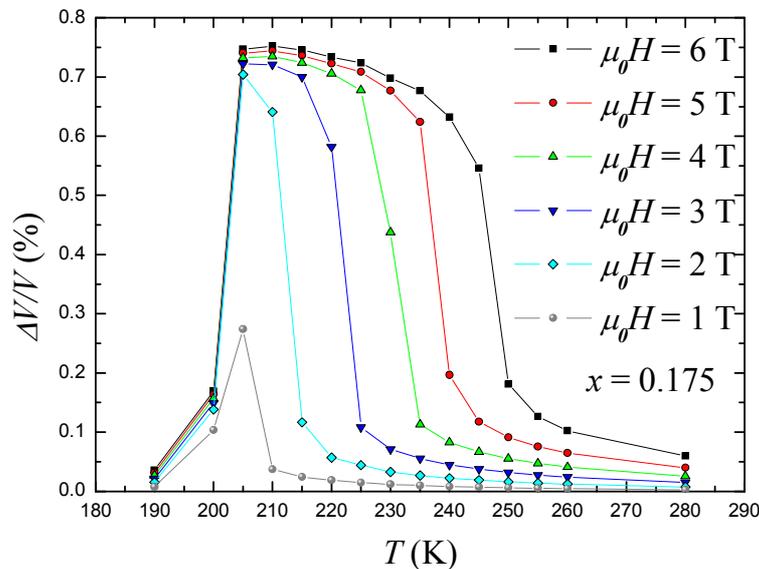


Figure IV-27-b: Isothermes de magnétostriction mesurées à différentes températures pour  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$ .

Pour l'échantillon  $x = 0,14$  la variation relative de volume  $\Delta V/V$  est évaluée à 0,21%

pour un champ magnétique appliqué de 6 T à 285 K. Cette valeur de la magnétostriction en volume est de 3,5 fois plus faible que celle observée dans l'échantillon  $x = 0,175$ . Ceci traduit tout simplement que le couplage magnétovolumique est plus fort dans le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  que dans le composé  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$ . La température de transition  $T_{\text{FM-AFM}}$  a été estimée à 278 K à partir de l'expansion thermique linéaire. L'isotherme de magnétostriction mesurée à 275 K de la figure IV-27-b présente une évolution linéaire et une valeur de  $\Delta V/V$  relativement faible, d'environ 0,07%. Ce comportement linéaire n'est pas surprenant puisqu'à cette température l'échantillon  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$  est ferromagnétique, 275 K étant inférieur à  $T_{\text{FM-AFM}}$ . Citons E. du Trémolet de Lacheisserie qui rappelait que, dans le domaine ferromagnétique, l'application d'un champ magnétique va d'abord orienter tous les spins dans la même direction jusqu'à la saturation technique, mais au-delà de la saturation, le champ appliqué ne fait que renforcer le parallélisme des spins et donc augmenter la magnétostriction [60-61]. Comme il ne s'agit là que d'une faible perturbation, la déformation liée à cette magnétostriction varie linéairement avec le champ. Ce qui est conforme à nos observations sur  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$  à 275 K.



**Figure IV-28: Evolution thermique de la variation relative de volume de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  pour différents champs magnétiques.**

La dépendance en température de la magnétostriction forcée en volume à différents champs est illustrée sur la figure IV-28. Sur cette figure, on peut voir clairement que dans l'état FM (par exemple à  $T = 190$  K), la magnétostriction forcée est relativement faible ( $\Delta V/V < 0,04\%$ ). A  $T \approx 200$  K,  $\Delta V/V$  montre un saut correspondant à la transition de phase du premier ordre AFM-FM. Dans l'état AFM, la valeur maximale de la magnétostriction

forcée est environ 20 fois plus grande que celle dans l'état FM, atteignant une valeur de  $\Delta V/V$  (205 K, 6 T) = 0,75%. Cette valeur diminue ensuite lorsque la température augmente.

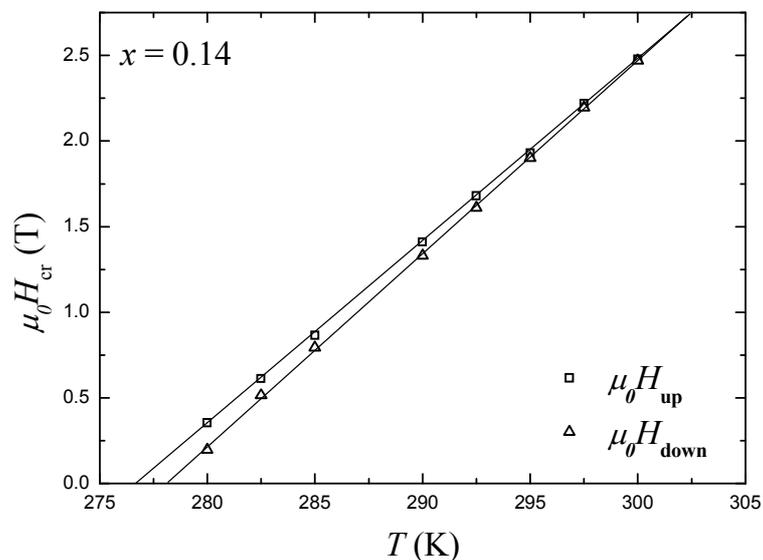


Figure IV-29-a: Evolution thermique des champs critiques mesurés en champs croissant (up) et décroissant (down) pour  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$ .

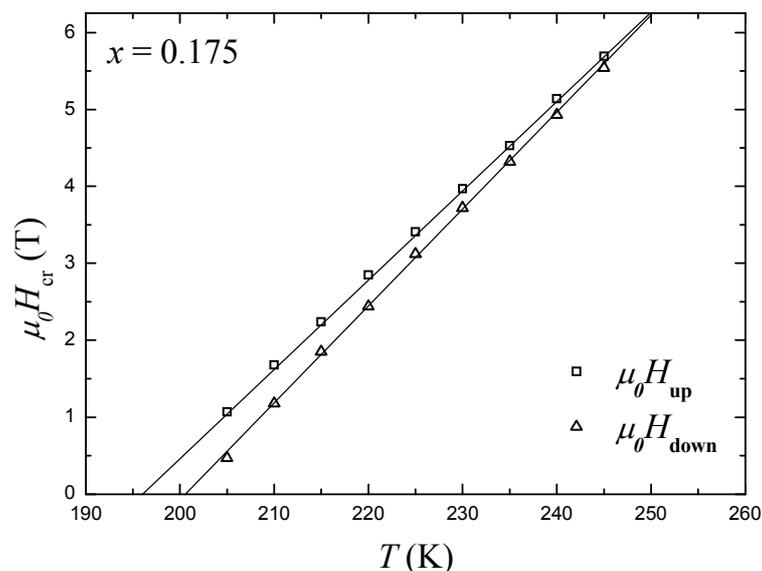


Figure IV-29-b: Evolution thermique des champs critiques mesurés en champs croissant (up) et décroissant (down) pour  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

Les figures IV-29-a et IV-29-b présentent l'évolution thermique du champ critique  $\mu_0 H_{cr}$  des échantillons  $x = 0,14$  et  $0,175$  respectivement. Les carrés correspondent au champ critique lors de la montée et les triangles représentent la descente. Le champ critique est défini ici comme le maximum de la dérivée première de la variation relative de volume par rapport au champ magnétique. Le champ critique  $\mu_0 H_{cr}$  montre une dépendance linéaire avec la

température. Notons que la valeur du champ critique devient faible lorsque la température est proche de  $T_{\text{FM-AFM}}$  et s'annule à  $T_{\text{FM-AFM}}$ . Cela confirme que le changement spontané de volume survenant à  $T_{\text{FM-AFM}}$  est causé par la transition du premier ordre induite par la température, tel que nous l'avons déjà discuté. Une hystérésis pour la transition AFM-FM est également observée, comme attendu pour une transition du premier ordre et ce phénomène d'hystérésis est réduit lorsque la température augmente.

A partir de l'ajustement linéaire des champs critiques mesurés en champs croissant et décroissant, la température  $T_{\text{cr}}$ , à laquelle l'hystérésis disparaît, a été déterminée. Cette température est estimée à  $T_{\text{cr}} = 257$  K pour le composé  $x = 0,175$ , valeur en excellent accord avec les 255 K obtenus à partir des mesures d'aimantation isotherme. Un point important à mentionner est que cette valeur de  $T_{\text{cr}} = 257$  K correspond aussi à  $\theta_{\text{p1}} = 256$  K la température paramagnétique de Curie pour  $T < T^*$ .

## VI. Propriétés de transport

Pour compléter les mesures magnétiques et de magnétostriction, nous avons mesuré la résistivité électrique de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . Les mesures ont été réalisées entre 4,2 K et 300 K.

La variation thermique de la résistivité électrique  $\rho(T)$  mesurée en chauffant est représentée sur la figure IV-30-a. Dans le domaine FM,  $\rho(T)$  montre une dépendance linéaire en  $T$  dans une large gamme de température au-dessus de 25 K ; cependant l'évolution à basses températures présente une dépendance en  $T^2$  jusqu'à 20 K (figure IV-30-b). En champ externe nul, la résistivité  $\rho(T)$  présente un caractère métallique normal jusque vers 200 K. A l'opposé, en s'approchant de 300 K la courbe  $\rho(T)$  présente une tendance à la saturation dans l'état AFM. Une telle tendance à saturation de la résistivité électrique à hautes températures est souvent observée pour les composés présentant d'importantes fluctuations de spin et a été rapportée pour d'autres systèmes [62-63]. Un remarquable saut de la résistivité électrique est observé à environ 200 K. Cette température correspond à celle où la transition magnétique du premier ordre est observée de l'état FM à l'état AFM. Puisque que  $\rho(T)$  a été mesurée sans application de champ magnétique, la température de transition déterminée à partir de la mesure de la résistivité peut être considérée comme étant une température de transition intrinsèque en champ nul correspondant à la transition entre les phases FM et AFM. L'utilisation de la résistivité pour mesurer la température de transition permet de prouver la corrélation entre les propriétés électriques et magnétiques. La discontinuité de la résistivité électrique que nous avons observée est similaire à celle rapportée par Nagata *et al* [5] pour des systèmes isostructuraux  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  avec  $x = 0,155$  ; par Duijn *et al* [28, 51] pour  $x = 0,14$

et par Wada *et al* [64] pour  $x = 0,2$ . Le comportement de la résistivité électrique de l'échantillon  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  peut être compris comme résultant de la transition entre l'état FM à petite résistivité et l'état AFM à forte résistivité lorsqu'on chauffe ou refroidit le système.

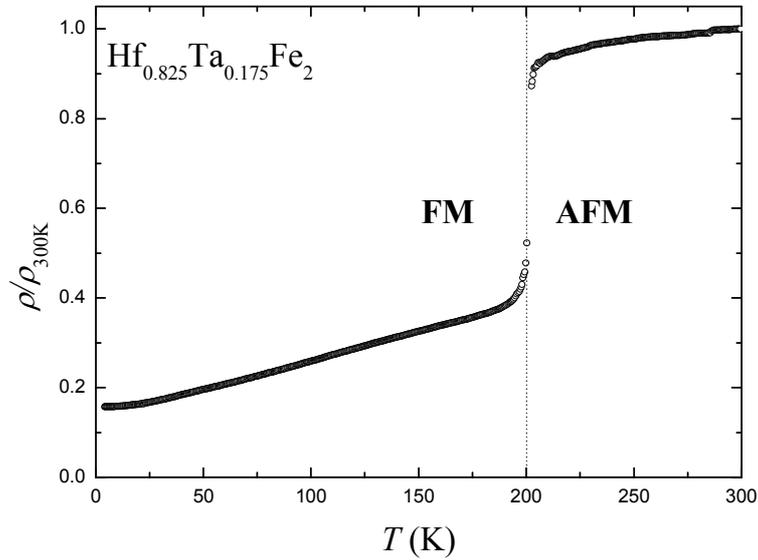


Figure IV-30-a: Variation thermique de la résistivité électrique de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  mesurée en champ externe nul.

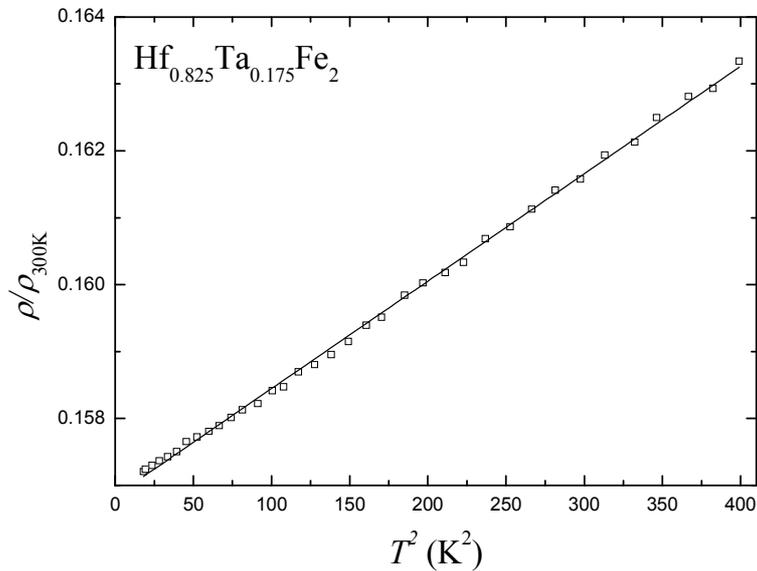


Figure IV-30-b: Courbe  $\rho/\rho_{300}(T^2)$  du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  à basse température. La ligne continue correspond à un ajustement linéaire

La variation thermique de la résistivité électrique  $\rho(T)$  d'un composé intermétallique, tel que  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  en l'absence de champ magnétique appliqué comprend les contributions principales suivantes :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{el-ph}}(T) + \rho_{\text{el-el}}(T) + \rho_{\text{el-mag}}(T) \quad (4.2)$$

où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle indépendante de la température,  $\rho_{\text{el-ph}}$  est la résistivité due à la diffusion électron-phonon,  $\rho_{\text{el-el}}$  est la résistivité due à la diffusion électron-électron et  $\rho_{\text{el-mag}}$  la résistivité due aux interactions électron-magnon. Dans le cas du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ , il est important de souligner que la présence de microfissures rend impossible la détermination de la valeur absolue de la résistivité  $\rho$ . La résistivité indépendante de la température due à la présence des microfissures,  $\rho_{\text{crack}}$ , contribue à la composante  $\rho_0$  et peut éventuellement changer au cours des cycles en température autour de la transition de phase du premier ordre accompagnée d'une variation soudaine de volume.

Dans la région où la transition magnétique du premier ordre est observée, les deux plus importantes contributions à la résistivité électrique du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  sont les composantes  $\rho_{\text{el-ph}}$  et  $\rho_{\text{el-mag}}$ . Le changement brutal de la résistivité accompagnant la transition peut être attribué à la différence de diffusion des électrons de conduction par les phonons et par les magnons ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Nos données expérimentales indiquent très clairement que la résistivité de la phase AFM est plus grande que celle de la phase FM. Cela signifie que la résultante de la diffusion électron-phonon et électron-magnon dans la phase AFM est beaucoup plus forte que celle dans la phase FM. Alternativement, on peut attribuer l'augmentation de la résistivité à une réduction de la concentration des porteurs de charges après la transition de phase FM-AFM. Nous supposons, toutefois, que le changement dans la diffusion électron-phonon associée à la diffusion électron-magnon est le principal mécanisme responsable de l'augmentation de la résistivité dans la phase AFM.

Comme nous l'avons souligné plus haut, quand un matériau présente des interactions magnétiques, une contribution supplémentaire à la résistivité électrique doit être prise en considération. Cette contribution magnétique décrit les processus de diffusion des électrons de conduction par les moments magnétiques. L'analyse de la contribution magnétique à la résistivité électrique est très complexe car elle dépend de manière cruciale des détails des interactions magnétiques : caractère itinérant ou localisé, structures ferromagnétiques et antiferromagnétiques qui peuvent avoir des corrélations de spins à courte portée ainsi qu'à longue portée. Au cours des dernières décennies, de nombreux modèles qui tiennent compte des différents aspects des interactions magnétiques ont été développés. En plus de la dépendance en température, souvent la dépendance en champ magnétique de la résistivité électrique est aussi considérée. Pour des discussions plus approfondies sur la résistivité électrique résultante des interactions magnétiques dans les matériaux massifs, on peut se

référer à [65-68]. Ici, nous n'allons considérer que certains modèles. La diffusion des électrons de conduction dans un métal magnétique avec spins localisés a été traitée par de nombreux auteurs [69-71]. Suivant l'approche de Van Peski-Tinbergen et *al* [69], bien au-dessus de la température d'ordre, la résistivité résultante de la diffusion des électrons de conduction par les ions magnétiques isolés est donnée par :

$$\rho = \frac{m_e^2 k_F N_i}{\pi n_e e^2 h^3} [V^2 + J^2 S(S + 1)] \quad (4.3)$$

où  $m_e$  et  $e$  sont la masse et la charge de l'électron respectivement.  $k_F$  représente le vecteur d'onde de Fermi,  $N_i$  le nombre de centres diffuseurs isolés par unité de volume,  $n_e$  la densité d'électrons.  $V$  correspond au potentiel de diffusion non magnétique due aux interactions de Coulomb,  $J$  représente l'interaction d'échange et  $S$  le moment magnétique de spin. Le second terme dans les crochets reflète la contribution due aux interactions magnétiques et est dénoté résistivité de diffusion par les spins  $\rho_{\text{spd}}$ . Au voisinage de la température d'ordre, les fluctuations de spin prévalent et la portée des corrélations spin-spin devient plus importante. Puisque la résistivité est proportionnelle à l'amplitude de ces corrélations [71], le comportement de la résistivité à la transition est en grande partie déterminé par ces fluctuations.

Une interprétation de la variation de résistivité est donnée schématiquement figure IV-31. La contribution des interactions magnétiques à la résistivité électrique est décrite comme la somme des résistivités de diffusion de spins  $\rho_{\text{spd}}$  des deux sous-réseaux de Fe à savoir les sites 2a et 6h [51]. Le sous-réseau 6h contribue à une valeur égale à  $\rho_{\text{spd}}$  (équation 4.3) au-dessus de la température de Néel  $T_N$ . En dessous de  $T_N$ , la résistivité diminue en raison de l'ordre antiferromagnétique du sous-réseau de Fe 6h lorsque la température diminue. Selon le modèle des deux courants (le courant total est porté par deux courants parallèles indépendants, l'un pour les spins up et l'autre pour les spins down) [72-75], la résistivité électrique de l'état AFM peut être plus grande que celle de l'état FM. Ainsi, à la transition de l'état AFM à l'état FM, la résistivité est considérablement réduite. De même, le sous-réseau de Fe 2a contribue à une valeur égale à  $\rho_{\text{spd}}$  au dessus de  $T_{\text{CM}}$ . Si les deux sous-réseaux étaient complètement indépendants, la résistivité diminuerait en dessous de  $T_{\text{CM}}$  comme cela est représenté par la ligne en pointillés dans la figure IV-31. Le sous-réseau 2a s'ordonne à  $T_{\text{FM-AFM}}$ . Ainsi, les deux sous-réseaux 2a et 6h peuvent contribuer au saut de la résistivité à  $T_{\text{FM-AFM}}$ . En outre, il est clair d'après la figure IV-31 que plus  $T_{\text{FM-AFM}}$  est petite, plus l'effet

provoqué par les deux sous-réseaux sur la résistivité électrique est prononcé. Cette observation est confirmée par les résultats expérimentaux des mesures de la résistivité électrique des systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  avec  $0,1 \leq x \leq 0,2$  [29]. Avec nos données expérimentales, il n'est pas possible de faire la distinction entre les deux contributions. Par conséquent, nous ne pouvons pas déterminer l'amplitude de chaque sous-réseau dans la résistivité électrique observée dans les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

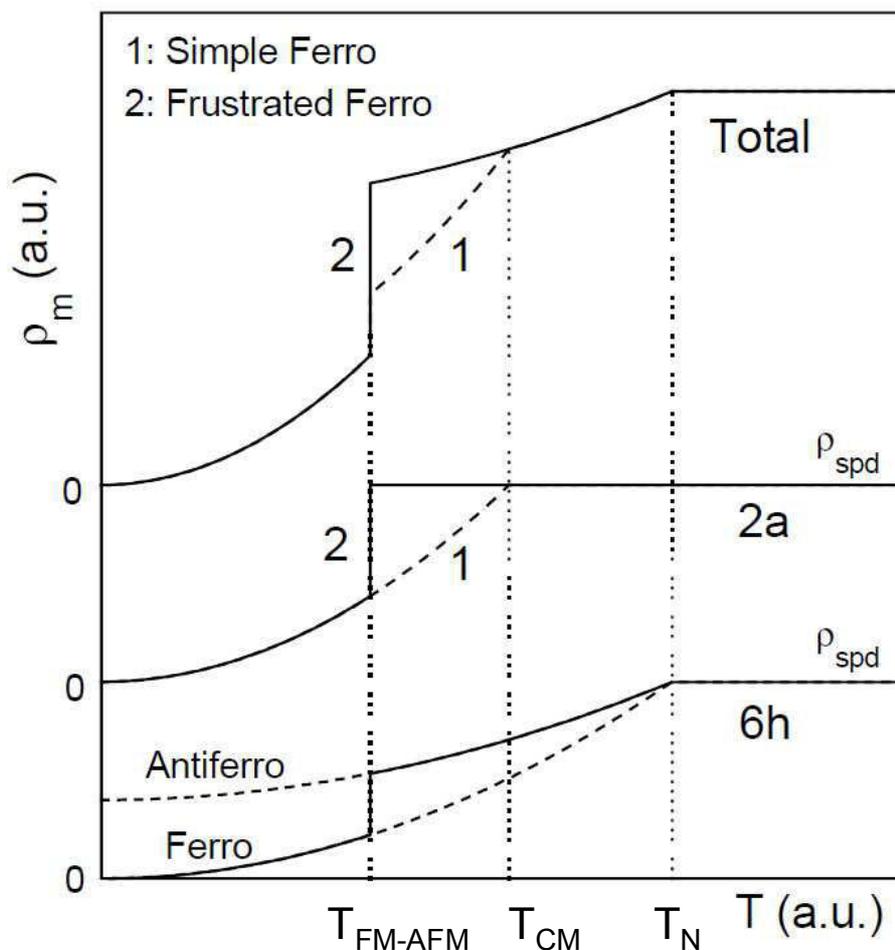


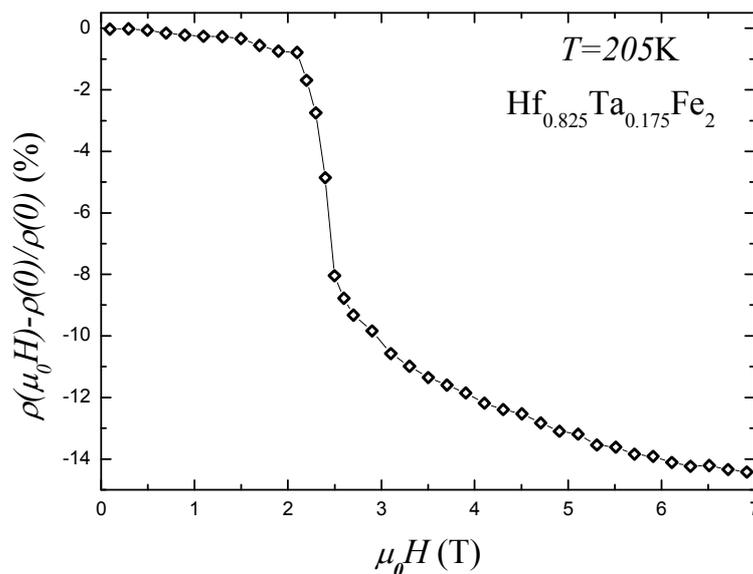
Figure IV-31: Représentation schématique de la contribution magnétique à la résistivité électrique d'après [51].

Des mesures de résistivité électrique sous champ magnétique appliqué ont été également réalisées à température finie afin de caractériser la magnétorésistance (MR) :

$$\text{MR} = \frac{\rho(\mu_0 H, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)} \quad (4.4)$$

La figure IV-32 montre l'évolution de la résistivité en fonction du champ magnétique appliqué à 205 K pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . A bas champs magnétiques, la résistivité est essentiellement indépendante du champ, mais décroît fortement au-dessus de 2 T et une

importante MR d'environ 14% est observée pour un champ appliqué de 7 T. Pour les forts champs, la résistivité continue de diminuer mais montre une tendance à saturer. Le comportement de la dépendance en champ de la MR coïncide étroitement avec les courbes d'aimantation isotherme. En comparant les courbes expérimentales  $M(\mu_0H)$  et  $MR(\mu_0H)$ , on voit que la MR commence à diminuer à l'endroit où la transition métamagnétique se produit. En accord avec la dépendance en champ de l'aimantation, la réduction de MR (c'est-à-dire une magnétorésistance négative) apparaissant au-dessus de 2 T est associée à la saturation progressive de l'aimantation dans le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . L'évolution de  $MR(\mu_0H)$  est similaire à celle observée dans d'autres systèmes présentant un comportement de type métamagnétique tels que  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ,  $\text{MnAu}_2$  et  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Au}_2$  [76-77]. La courbe  $MR(\mu_0H)$  indique que la transition métamagnétique est à l'origine de la forte magnétorésistance observée dans le composé massif  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  via la diffusion électronique.



**Figure IV-32: Courbe de magnétorésistance du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  mesurée 205 K.**

Il est important de souligner que la valeur de la magnétorésistance déduite de l'isotherme à 205 K (figure IV-32) est plus faible que la variation abrupte de la résistivité à la transition FM-AFM. Cette différence significative pourrait s'expliquer par le fait que la variation thermique de la résistivité présentée sur la figure IV-30-a a été mesurée sur l'échantillon vierge. Si l'on tient compte du fait que des défauts structuraux (par exemple les fissures) sont induits lors de la transition, la grande variation de la résistivité est causée en partie par des changements irréversibles dans l'échantillon et par conséquent elle n'est pas strictement comparable à la magnétorésistance mesurée sur le même échantillon après

plusieurs cycles à travers la transition du premier ordre.

## VII. Propriétés magnétocaloriques

La dépendance en température de la chaleur spécifique des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  mesurée sans champ magnétique appliqué est représentée figure IV-33. En dessous de 110 K, les trois courbes sont pratiquement superposées. Au-dessus de cette température, on observe des pics correspondant aux transitions magnétiques observées dans les mesures thermomagnétiques.

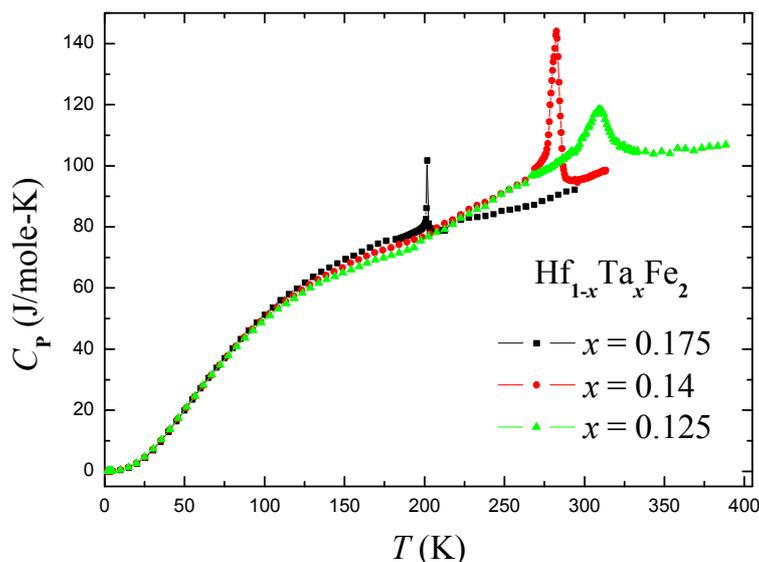


Figure IV-33: Variation thermique de la chaleur spécifique des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

Pour évaluer l'effet magnétocalorique de ces composés, nous avons déterminé la variation d'entropie magnétique grâce aux mesures d'aimantation isotherme. La variation d'entropie magnétique est reliée à la variation de l'aimantation par une des relations de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (4.5)$$

On obtient alors la variation d'entropie magnétique isotherme en intégrant l'équation (4.5) entre  $H_1$  et  $H_2$  :

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (4.6)$$

Les résultats obtenus pour des champs magnétiques appliqués de 1 à 3 T, sont présentés dans les figures IV-34-a et IV-34-b pour les échantillons  $x = 0,125$  et  $0,175$  respectivement. Comme attendu pour l'effet magnétocalorique dans un matériau

ferromagnétique, la variation d'entropie magnétique est négative. La valeur maximale de la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M^{max}$  croît avec l'augmentation du champ magnétique. La mise en ordre des moments magnétiques contribue à l'amplification de l'aimantation globale du système et donc à celle de  $\Delta S_M^{max}$ . De part et d'autre de la température d'ordre, la variation d'entropie diminue jusqu'à s'estomper.

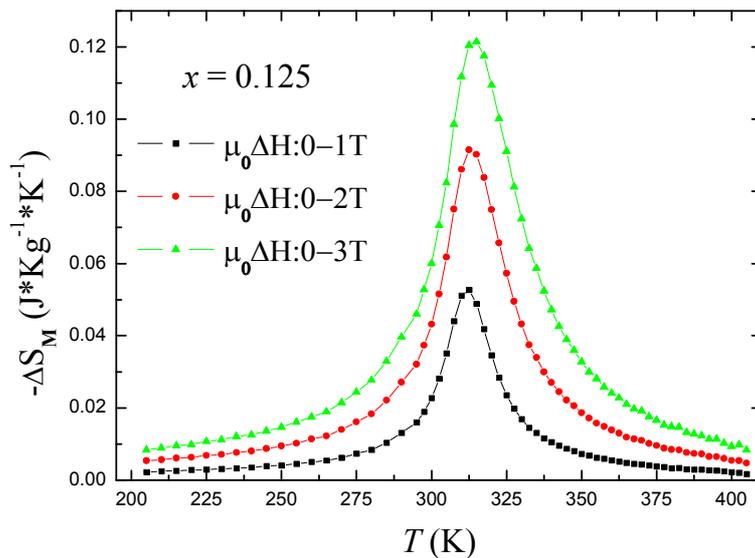


Figure IV-34-a: Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique du composé  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$ .

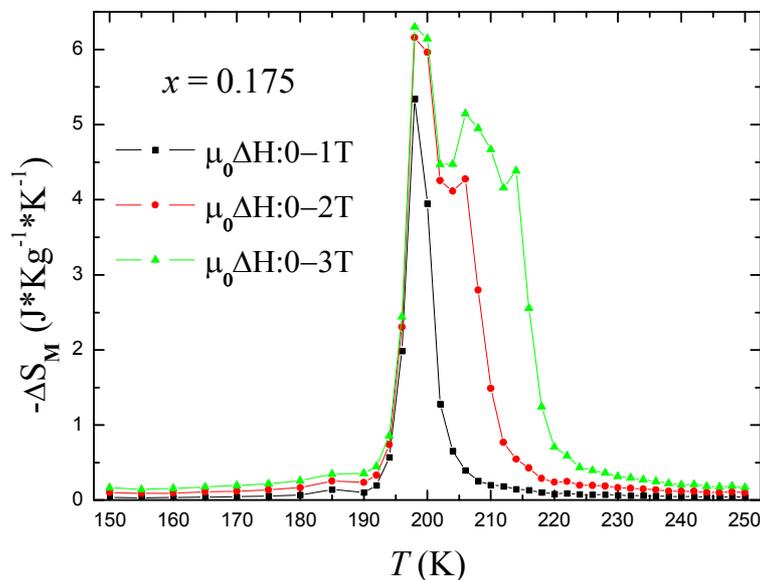


Figure IV-34-b: Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

On s'aperçoit que l'allure des courbes de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température est différente pour les deux composés présentés. Le pic d'entropie

de l'échantillon  $x = 0,125$  est presque centré autour de la température d'ordre mais présente une légère asymétrie ; la transition est proche du second ordre. Tandis que pour le composé  $x = 0,175$ , le pic de la variation d'entropie est relativement étroit et l'augmentation du champ magnétique augmente légèrement le maximum de ce pic mais surtout l'élargit en température. Cette variation d'entropie est typique des matériaux présentant une transition magnétique du premier ordre [78-79].

Les deux composés présentent des valeurs de  $\Delta S_M$  très différentes : ainsi pour l'échantillon  $x = 0,175$ ,  $\Delta S_M$  atteint les valeurs maximales de  $-5,34 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $-6,31 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 1$  et 3 T tandis que pour l'échantillon  $x = 0,125$  on obtient des valeurs beaucoup plus faibles  $-0,05 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $-0,12 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour les mêmes champs magnétiques appliqués.

La valeur  $\Delta S_M^{max}$  de notre échantillon  $x = 0,175$  pour  $\mu_0\Delta H = 1$  T est comparable avec la valeur  $-2,8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  obtenue par Han *et al* [80] pour un échantillon avec  $x = 0,18$  pour le même champ magnétique et la valeur  $-1,5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  rapportée par Herbst *et al* [27] pour  $x = 0,17$ . Cependant, notre valeur est très différente de la valeur  $-18 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  rapportée par Huang *et al* [30] pour un composé  $x = 0,17$ . Cette grande différence pourrait s'expliquer par le fait que l'échantillon de Huang a été trempé à l'eau très froide après le recuit à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  et aussi par la stœchiométrie différente. En effet, les propriétés physique des phases  $\text{AFe}_2$  (A peut être un élément  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$  non magnétique) et  $\text{RFe}_2$  (R est un lanthanide ou l'yttrium) sont connues pour être sensibles à la distribution et à l'ordre atomique sur les sites cristallographiques, ordre qui dépend tout à la fois des conditions de synthèse (du traitement thermique en particulier) et de l'écart à la stœchiométrie. C'est pourquoi nous avons pris bien soin de maîtriser les conditions de synthèse et d'effectuer une caractérisation structurale précise de nos composés par diffraction neutronique.

La façon la plus directe de déterminer l'effet magnétocalorique d'un matériau consiste à mesurer la température de l'échantillon soumis à un champ magnétique. Le changement de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  du matériau est donc directement accessible si toutefois les conditions d'adiabaticité sont respectées (système suffisamment bien isolé thermiquement) et si l'équilibre est atteint. Pour compléter notre étude, nous sommes allés réaliser des mesures directes de l'effet magnétocalorique à l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque à Prague.

La figure IV-35 illustre l'évolution temporelle du changement de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  lors de l'aimantation et de la désaimantation de l'échantillon  $x = 0,175$ .

L'évolution thermique du changement de température adiabatique  $\Delta T_{\text{ad}}$  des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0,125$  et  $0,175$ ) est représentée dans la figure IV-36. Aux incertitudes expérimentales près, les positions des maxima des pics correspondent aux températures de transition obtenues à partir des courbes thermomagnétiques.

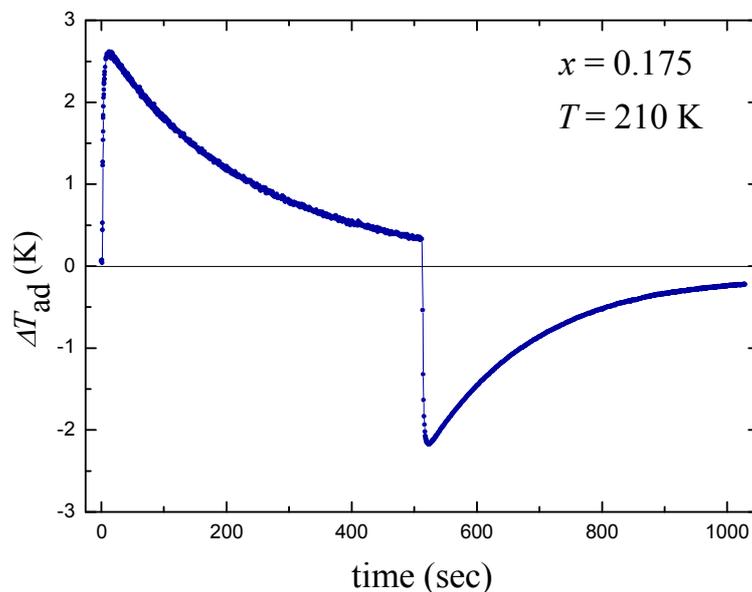


Figure IV-35: Evolution temporelle de  $\Delta T_{\text{ad}}$  lors de l'aimantation et de la désaimantation de l'échantillon  $x = 0,175$ .

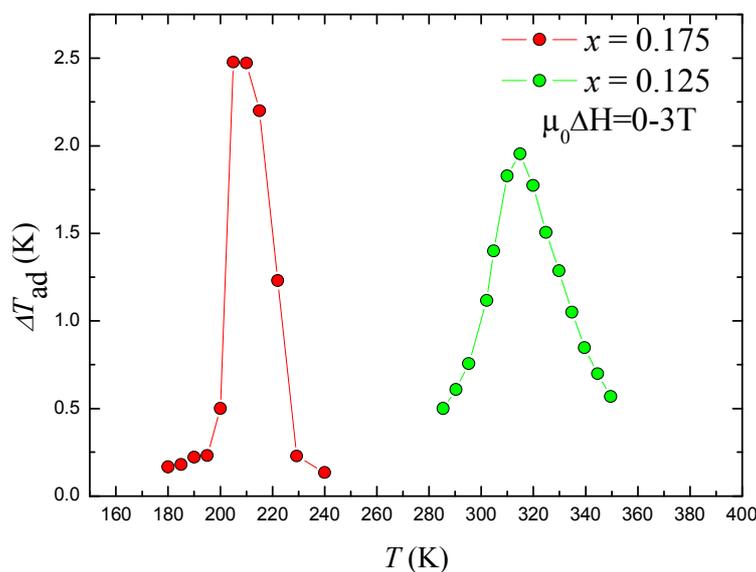


Figure IV-36: Evolution de  $\Delta T_{\text{ad}}$  en fonction de la température des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0,125$  et  $0,175$ ).

On voit clairement sur la figure IV-36 que l'allure de l'évolution  $\Delta T_{\text{ad}}$  en fonction de la température est différente pour les deux composés. Le pic asymétrique  $\Delta T_{\text{ad}}$  de l'échantillon  $x = 0,175$  reflète le caractère du premier ordre de la transition de phase magnétique. Nous

avons obtenu une valeur de  $\Delta T_{\text{ad}} = 2 \text{ K}$  et  $2,5 \text{ K}$  pour  $x = 0,125$  et  $0,175$  respectivement pour un champ magnétique appliqué de  $3 \text{ T}$ . A notre connaissance, aucune mesure directe de  $\Delta T_{\text{ad}}$  pour les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  n'a été rapportée dans la littérature auparavant ; par conséquent, nous ne pouvons pas faire de comparaison directe. Il est cependant intéressant de se repérer en comparant avec d'autres types de systèmes. Les valeurs obtenues ici pour  $\Delta T_{\text{ad}}$  sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature pour les meilleurs matériaux magnétocaloriques, par exemple :  $\Delta T_{\text{ad}} \approx 7 \text{ K}$  et  $6,5 \text{ K}$  pour  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  [82-82] et  $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$  [83] respectivement pour un champ magnétique appliqué de  $2 \text{ T}$ .

## VIII. Effet de la pression sur la structure et le magnétisme

Comme nous l'avons vu plus haut dans les études de diffraction neutronique et de magnétostriction à pression ambiante, une grande variation de volume accompagne la transition de phase magnétique entre les états FM et AFM. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la pression externe appliqué sur les propriétés magnétiques et structurales des composés intermétalliques  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

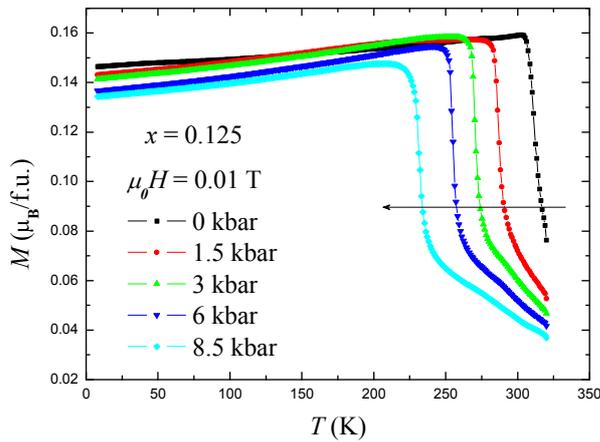
### VIII.1. Mesures d'aimantation sous pression hydrostatique

#### VIII.1.a) Mesures thermomagnétiques

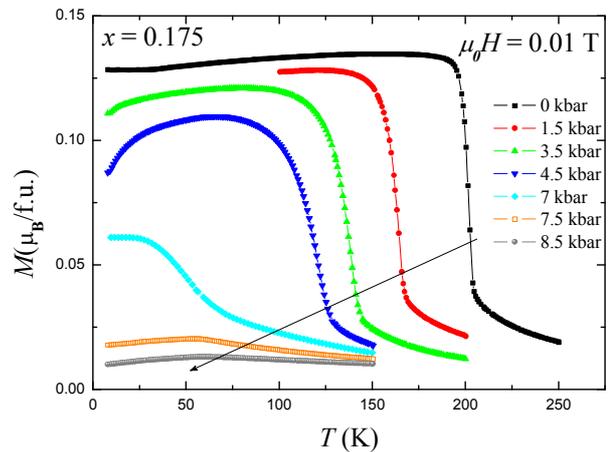
La figure IV-37-a présente les mesures thermomagnétiques à champ constant ( $\mu_0 H = 0,01 \text{ T}$ ) du composé  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$  à différentes pressions. Les courbes montrent clairement une dépendance en pression négative de l'aimantation. L'application d'une pression hydrostatique réduit fortement la température de transition  $T_{\text{FM-AFM}}$ . La température de transition diminue de  $76 \text{ K}$  lorsqu'une pression hydrostatique externe de  $8,5 \text{ kbar}$  est appliquée au système.

La figure IV-37-b illustre la dépendance en température de l'aimantation de l'échantillon  $x = 0,175$ . A basse pression, on observe un comportement de type ferromagnétique. Chacune des courbes thermomagnétiques mesurées à  $0, 1,5, 3,5$  et  $4,5 \text{ kbar}$  montre une diminution drastique de l'aimantation à la transition de phase magnétique de l'état FM à l'état AFM. A haute pression hydrostatique, l'état fondamental magnétique devient AFM. L'application d'une pression supprime donc le ferromagnétisme à basse température. Il disparaît complètement sous des pressions supérieures à  $7,5 \text{ kbar}$ . L'état thermodynamique se déplace entre les minima locaux de l'énergie libre de l'état FM et l'état AFM, séparés par une barrière d'énergie. Un tel changement d'état magnétique induit par la pression a été observé récemment par Isnard *et al* [84] dans le composé  $\text{YFe}_2\text{D}_{4,2}$  à la pression critique de  $5,4 \text{ kbar}$ . La suppression de l'état fondamental ferromagnétique par la pression a été

également observée dans d'autres systèmes à base de fer tels que  $\text{La}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_{13}$  [85],  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  [86],  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$  [87-88] et  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  [89], entraînant une instabilité du moment magnétique du Fe. Fujita *et al* [90] ont rapporté une pression critique de disparition de l'état FM dans le composé  $\text{La}(\text{Fe}_{0,89}\text{Si}_{0,11})_{13}$  à 13 kbar, une pression critique beaucoup plus grande que celle trouvée ici pour  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .



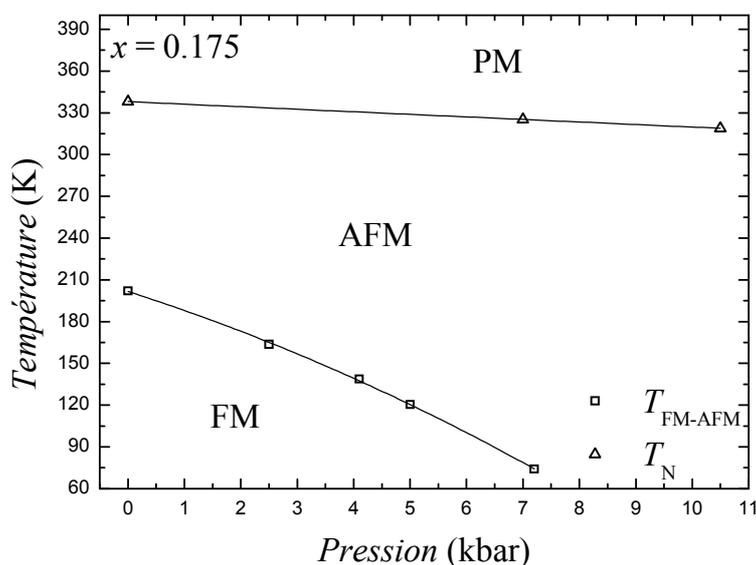
**Figure IV-37-a: Mesures thermomagnétiques isochope du composé  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$  à différentes pressions.**



**Figure IV-37-b: Mesures thermomagnétiques isochope du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  à différentes pressions.**

A l'issue de cette étude, nous proposons le diagramme de phase magnétique pression-température  $P$ - $T$  du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  présenté sur la figure IV-38. Il a été obtenu en traçant les températures de transition magnétique déterminées à partir des courbes thermomagnétiques discutées ci-dessus. Les carrés représentent la température de transition FM-AFM  $T_{\text{FM-AFM}}$  et les triangles correspondent à la température de Néel  $T_{\text{N}}$ . La température de la transition de phase magnétique entre l'état FM et l'état AFM décroît fortement lorsque la pression augmente et de manière non linéaire. La valeur initiale de la pente de pression est très forte,  $dT_{\text{FM-AFM}}/dP = -13$  K/kbar. Notre valeur expérimentale est comparable avec la valeur  $-14$  K/kbar obtenue par Watanabe *et al* [91] pour le composé  $\text{Hf}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{Fe}_2$  ayant une concentration de Ta plus grande. La température de transition  $T_{\text{FM-AFM}}$  de notre échantillon  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  est beaucoup plus sensible à la pression que celle des composés isostructuraux  $\text{Hf}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Fe}_2$  [92-93] et  $\text{Hf}_{0,83}\text{Ta}_{0,17}\text{Fe}_2$  [56] rapportés dans la littérature. En effet, dans ces derniers composés, l'état ferromagnétique disparaît à une pression d'environ 34 kbar et 15,5 kbar respectivement. Par conséquent, la grande sensibilité à la pression de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  indique que la différence d'énergie entre l'états FM et AFM est remarquablement influencée par la pression externe appliquée à travers le couplage

magnétovolumique. En utilisant le coefficient de compressibilité de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  déduit de la diffraction neutronique sous pression ( $\kappa = 0,57 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ ), que nous avons réalisé sur D1B à l'ILL, un changement de volume de seulement 0,43% est suffisant pour supprimer l'état fondamental ferromagnétique.



**Figure IV-38: Diagramme de phase magnétique issu de nos mesures thermomagnétiques sous pression du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .**

L'application de pression hydrostatique conduit également à une diminution progressive de la température de Néel  $T_N$  avec une pente modérée  $dT_N/dP = -1,8 \text{ K/kbar}$ , presque un ordre de grandeur plus faible que  $dT_{\text{FM-AFM}}/dP$ . Notre valeur  $dT_N/dP$  est comparable avec les valeurs  $-1,9 \text{ K/kbar}$  [87] et  $-1,7 \text{ K/kbar}$  [86, 94] obtenues pour les composés  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  respectivement, systèmes dans lesquels l'application de pression externe entraîne à la fois une diminution des deux températures de transition. Cette évolution négative de la température de Néel avec la pression a été aussi observée dans le composé isotype  $\text{Hf}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Fe}_2$  [92-93]. Notons que la phase antiferromagnétique dans le composé  $\text{Hf}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Fe}_2$  n'est observée que pour des pressions supérieures à 8 kbar c'est-à-dire induite par la pression tandis que, dans le cas de notre composé, un ordre AFM existe déjà à pression nulle pour  $T < T_{\text{FM-AFM}} < T_N$ . On voit bien ici l'effet de la pression chimique exercée par la substitution du tantale à l'hafnium et ses conséquences importantes sur le magnétisme.

La figure IV-39 montre l'évolution de la température de transition en fonction de la pression pour  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$   $x = 0,125$  et  $0,14$ . Pour les deux composés, la température de transition décroît linéairement avec la pression externe appliquée avec une pente  $dT_{\text{FM-AFM}}/dP = -7,3$  et  $-10,5 \text{ K/kbar}$  pour  $x = 0,125$  et  $0,14$  respectivement. La pression critique  $P_c$  pour

laquelle  $T_{\text{FM-AFM}}$  s'annule a été déterminée par extrapolation linéaire. La pression de disparition de l'ordre FM est estimée à  $P_c = 43$  kbar et 26 kbar pour les composés  $x = 0,125$  et 0,14 respectivement. Notre étude sous pression des phases  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  montre très clairement que, plus la température de transition FM-AFM est faible plus l'effet de la pression externe appliqué est important.

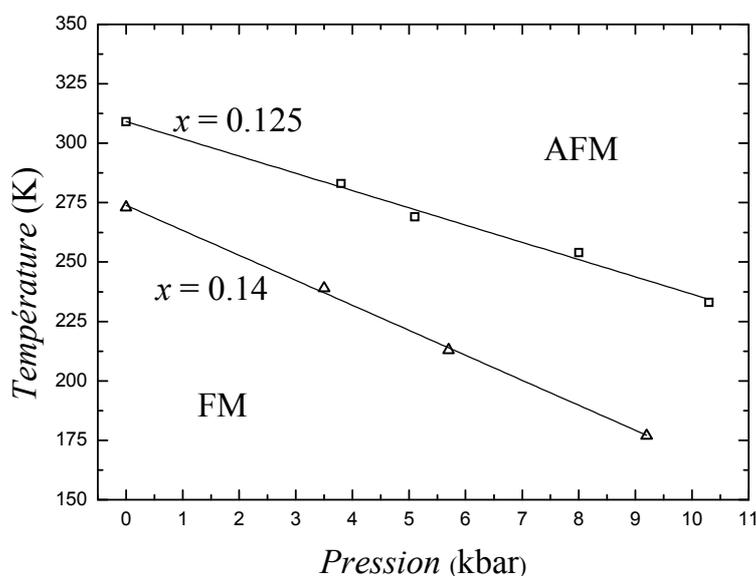


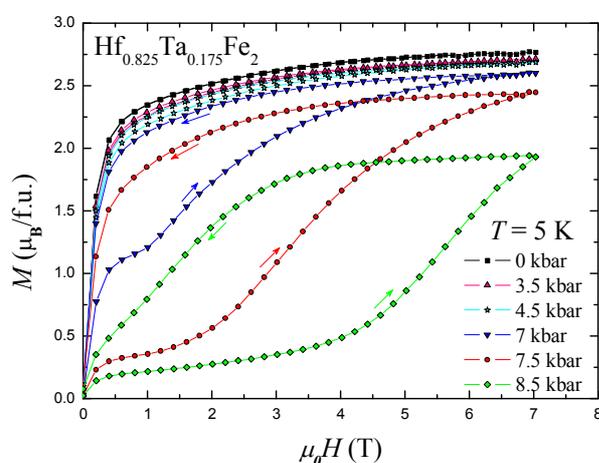
Figure IV-39: Evolution de la température de transition FM-AFM en fonction de la pression pour les composés  $x = 0,125$  et 0,14.

### VIII.1.b) Mesures d'aimantation isotherme

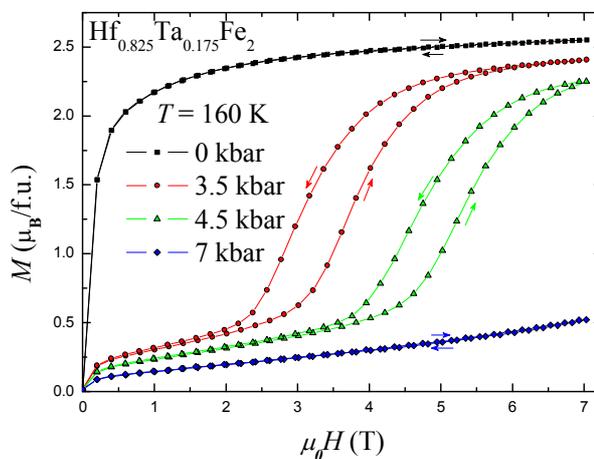
Afin de clarifier la nature de l'état magnétique à différentes températures, champs magnétiques et pressions, des mesures d'aimantation isothermes ont été réalisées sous pression hydrostatique. Ces isothermes magnétiques permettent de suivre l'effet de la pression externe sur l'aimantation spontanée  $M_S$  et le champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  de la transition métamagnétique déjà observée à pression ambiante.

Les courbes d'aimantation isothermes mesurées à 5 K et 160 K sous différentes pressions du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  sont représentées dans les figures IV-40-a et IV-40-b respectivement. A 5 K, un comportement de type ferromagnétique est observé pour les faibles pressions. L'aimantation spontanée diminue lorsque la pression augmente. A hautes pressions, l'état fondamental ferromagnétique est supprimé et une phase antiferromagnétique apparaît. Dans la phase AFM induite par la pression, l'état FM est restauré par l'application de champ magnétique externe via la transition métamagnétique. Dans ce cas, l'effet de la pression est opposé à celui du champ magnétique externe ; la phase ferromagnétique est déstabilisée par la pression et stabilisée par le champ externe. Une hystérésis

remarquablement large et caractéristique d'une transition magnétique du premier ordre est observée entre la courbe mesurée en champ croissant et celle mesurée en champ décroissant. Comme on peut le voir sur l'isotherme mesurée à 5 K sous 7,5 kbar, l'état FM induit demeure lorsque le champ magnétique est réduit à zéro. En d'autres termes, dans la phase AFM induite sous pression, la transformation AFM-FM n'est pas réversible à 5 K. En raison de la forte dépendance en pression de la température de transition  $T_{\text{FM-AFM}}$  et des changements spectaculaires de la forme des isothermes magnétiques, l'effet de la pression appliquée sur l'aimantation spontanée  $M_S$  du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  peut être déterminé uniquement pour des pressions inférieures ou égales à 4,5 kbar.



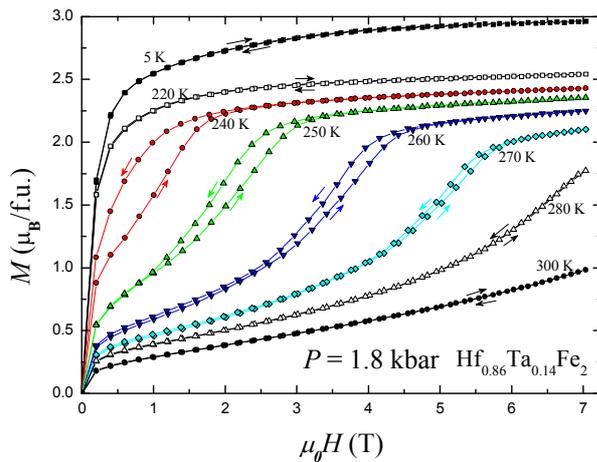
**Figure IV-40-a: Isotherme magnétique mesurée à 5 K sous différentes pressions du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .**



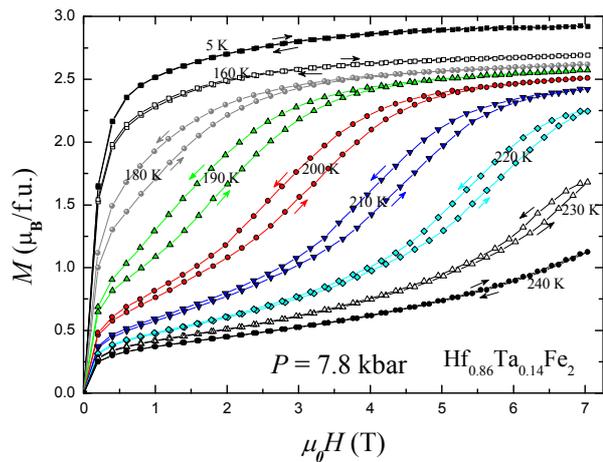
**Figure IV-40-b: Isotherme magnétique mesurée à 160 K sous différentes pressions du composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .**

L'isotherme mesurée à 5 K sous 7 kbar de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  présente une allure encore plus intéressante : un comportement de type ferromagnétique à faible champ magnétique suivi d'une transition à  $\approx 1$  T est observé. Ce comportement de l'aimantation peut être compris si l'on suppose qu'à 7 kbar une fraction importante (estimée  $\approx 56\%$ , à partir de la transition lors de la montée en champ) de l'échantillon est déjà transformé dans un état AFM. La fraction restante,  $\approx 44\%$ , était initialement dans un état FM. Et puis la fraction AFM est transformée en un état FM par l'application d'un champ magnétique supérieure à 1 T. Ces données à 7 kbar montrent que les deux phases FM et AFM coexistent à 5 K, indiquant que l'application d'une pression hydrostatique affecte fortement les corrélations magnétiques entre atomes de fer. La coexistence des phases FM et AFM est un des phénomènes remarquables observés dans le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . Cette coexistence des deux phases FM et AFM dans l'échantillon refroidi sous champ nul est cohérent avec le caractère du premier ordre de la

transition.



**Figure IV-41-a:** Isothermes magnétiques du composé  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$  mesurées à différentes températures sous 1,8 kbar.



**Figure IV-41-b:** Isothermes magnétiques du composé  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$  mesurées à différentes températures sous 7,8 kbar.

Les figures IV-41-a et IV-41-b présentent respectivement les isothermes pour  $P = 1,8$  et  $7,8$  kbar de l'échantillon  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$ . Ces résultats montrent des transitions métamagnétiques accompagnées d'hystérésis qui diminuent avec l'augmentation de la température. Le champ critique de la transition métamagnétique à une température donnée augmente rapidement avec la pression. Notons que, pour cette composition jusqu'à la pression maximale accessible, l'état fondamental reste ferromagnétique à 5 K.

$x$	$d\ln T_{\text{or}}/dP$ ( $10^{-2}$ kbar $^{-1}$ )	$d\ln M_S/dP$ ( $10^{-3}$ kbar $^{-1}$ )	$d\ln T_{\text{or}}/d\ln M_S$
0	-0,20*	—	—
0,125	-2,36	-1,74	13,6
0,14	-3,85	-2,29	16,8
0,175	-6,44	-6,32	10,2

\*[92]

**Tableau IV-10:** Evolution de la température de mise en ordre ferromagnétique et de l'aimantation spontanée en fonction de la pression des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

Dans le tableau IV-10, la température de mise en ordre ferromagnétique  $T_{\text{or}}$  correspond à la température de Curie ou à la température de transition FM-AFM. Les valeurs numériques des coefficients de pression  $d\ln T_{\text{or}}/dP$  et  $d\ln M_S/dP$  ainsi que leur rapport  $d\ln T_{\text{or}}/d\ln M_S$  sont listées également dans ce tableau pour l'ensemble des échantillons étudiés. La valeur  $d\ln T_C/dP$  pour le composé  $\text{HfFe}_2$  ( $x = 0$ ) est celle issue de l'étude de la résistivité

électrique réalisée par Hoshi [92], auteur qui ne donne malheureusement pas de résultats expérimentaux sur  $\text{dln}M_S/\text{d}P$  de ce composé. L'effet de la pression est de diminuer la température de Curie de  $\text{HfFe}_2$  à un taux de  $\text{d}T_C/\text{d}P = -1,2 \text{ K/kbar}$  [92]. Pour  $\text{HfFe}_2$ , l'effet de la pression hydrostatique est faible en regard du fort effet de la substitution ; en effet, la température  $T_{\text{or}}$  baisse de 231 K pour seulement  $\Delta x = 0,1 \text{ Ta/f.u.}$  Ainsi, à faible concentration, la pression chimique exercée par la substitution de Ta à Hf est équivalente à 1900 kbar par atome substitué. Comme le démontrent les résultats du tableau IV-10, la valeur absolue de  $\text{dln}T_{\text{or}}/\text{d}P$  augmente avec la teneur en Ta, indiquant que l'effet de la pression sur la température d'ordre devient de plus en plus fort avec la substitution du tantale à l'hafnium.

Les valeurs  $\text{dln}M_S/\text{d}P$  obtenues pour les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0,125 ; 0,14$  et  $0,175$ ) sont remarquablement plus grandes que celle du fer pur. Fe- $\alpha$  présente une valeur expérimentale de  $-4,2 \times 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$  très proche de la valeur théorique  $-5 \times 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$ . Cette forte sensibilité peut être considérée comme une indication, voire une signature, du caractère itinérant du magnétisme du Fe dans les systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

Notons que l'amplitude de  $\text{dln}T_{\text{or}}/\text{d}P$  est d'un ordre de grandeur supérieure à celle de  $\text{dln}M_S/\text{d}P$ . Cette grande différence entre les coefficients de pression  $\text{dln}T_{\text{or}}/\text{d}P$  et  $\text{dln}M_S/\text{d}P$  est une des caractéristiques les plus importantes des effets magnétovolumiques liés au métamagnétisme d'électrons itinérants [95-97]. Une grande valeur de  $\text{dln}T_{\text{or}}/\text{d}P$  et une valeur relativement faible de  $\text{dln}M_S/\text{d}P$  ont été rapportées pour d'autres systèmes tels que  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  [85],  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  [97-98],  $\text{Fe}_{78}\text{Pt}_{22}$  [99] et les phases de Laves  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  [100]. Suivant Yamada *et al* [95-96] et Fujita *et al* [97], la différence significative entre les coefficients de pression  $\text{dln}T_{\text{or}}/\text{d}P$  et  $\text{dln}M_S/\text{d}P$  implique une grande influence des fluctuations de spin sur les effets magnétovolumiques. L'effet de la pression sur l'aimantation spontanée  $M_S$  à basse température est principalement attribué aux modifications de la bande des électrons  $3d$  si l'on néglige les fluctuations de spins de point zéro. En revanche, les travaux théoriques de Yamada ont montré que l'effet de la pression sur la température d'ordre est lié à la balance entre l'effet magnétovolumique causé par la pression appliquée d'une part et les fluctuations de spin d'autre part [101]. Dans le cas de  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , l'influence de la pression sur la température d'ordre est plus importante.

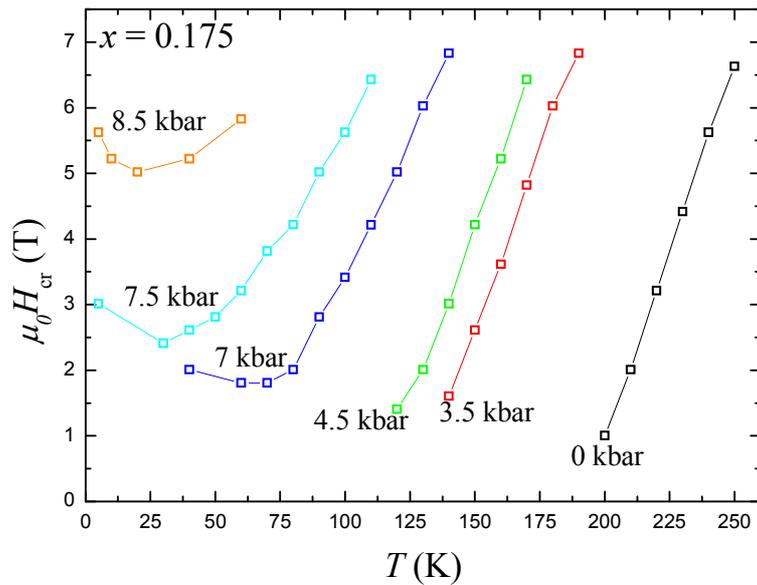


Figure IV-42-a: Evolution thermique du champ critique de la transition métamagnétique mesuré en champ croissant de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  pour différentes pressions appliquées.

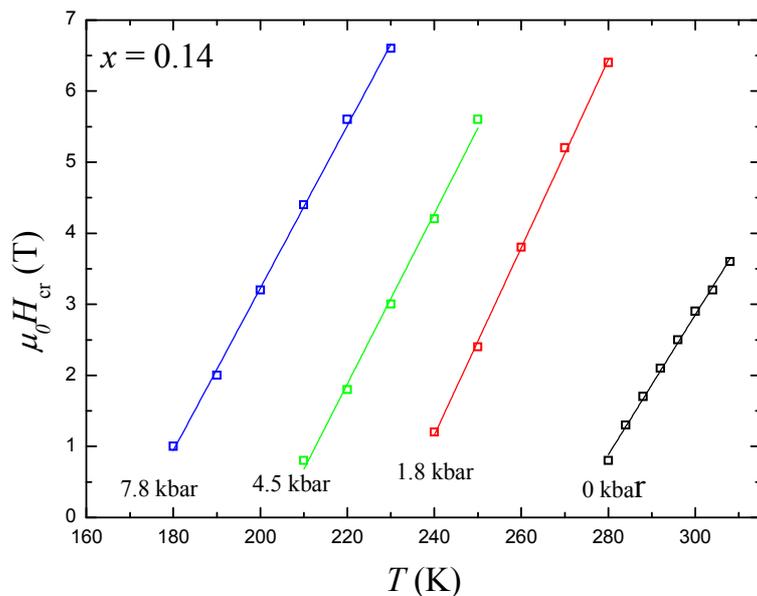


Figure IV-42-b: Evolution thermique du champ critique de la transition métamagnétique mesuré en champ croissant de  $\text{Hf}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{Fe}_2$  pour différentes pressions appliquées.

L'évolution thermique du champ critique  $\mu_0 H_{cr}$  obtenu en champ croissant de la transition métamagnétique est montrée figures IV-42-a et IV-42-b pour différentes pressions appliquées sur les échantillons  $x = 0,175$  et  $0,14$  respectivement. Le champ critique se déplace vers les plus hautes valeurs lorsque la pression appliquée augmente. Cette évolution positive de  $\mu_0 H_{cr}$  avec la pression révèle que la différence d'énergie entre les états FM et AFM devient plus importante lorsque la pression augmente. Dans toute la gamme de pression étudiée, le champ critique de la transition augmente linéairement avec la température pour le composé  $x$

= 0,14. Dans le cas de l'échantillon  $x = 0,175$ , la dépendance en température est plus complexe. Pour les faibles pressions, la variation thermique du champ critique est monotone tandis qu'à hautes pressions hydrostatiques elle présente un minimum local. Rappelons que pour cet échantillon  $x = 0,175$ , l'état fondamental à 5 K passe d'un état FM à un état AFM sous l'effet de la pression. Pour  $\text{Hf}_{0,25}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ , le comportement non linéaire du champ critique pour  $P > 4,5$  kbar est révélateur de l'effet de la pression qui a transformé l'état fondamental FM en état AFM à basse température. Dans la phase AFM induite sous pression, la dépendance complexe en température du champ critique de la transition métamagnétique AFM-FM indique que l'énergie libre totale dans les états AFM et FM dépend non seulement de l'énergie magnétique mais aussi des énergies de couplage magnétovolumique et élastique.

Les résultats des différentes mesures d'aimantation réalisées sur l'échantillon  $x = 0,175$  montrent de grandes différences entre les évolutions en champ de la phase AFM à pression ambiante et à haute pression. Ces différences peuvent être considérées comme un indice de la présence possible d'une nouvelle phase AFM à haute pression. Cependant, nos mesures d'aimantation sous pression ne nous fournissent pas de preuves qui permettent de confirmer ou d'infirmer l'apparition d'une nouvelle phase antiferromagnétique sous haute pression. A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si l'ordre ferromagnétique est substitué par un nouvel ordre antiferromagnétique sous pression ou si c'est l'ordre antiferromagnétique observé à haute température qui s'étend jusqu'aux basses températures. Pour répondre à cette question, nous avons mené des expériences de diffraction neutronique sous pression hydrostatique.

### ***VIII.2. Diffraction des neutrons sous pression***

Compte tenu de la sensibilité des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  à la pression appliquée, nous avons souhaité étendre nos investigations en effectuant des études de diffraction neutronique sous pression. Pour cela, nous avons sélectionné les compositions  $x = 0,125$  et  $0,175$  et réalisé des mesures jusqu'à 10 kbar et à basse température.

Les mesures de diffraction neutronique sous pression hydrostatique ont été réalisées à l'ILL sur le diffractomètre haut flux D1B. Les échantillons sont introduits sous forme de poudres dans une cellule pression constituée d'un alliage TiZr. La cellule est chargée à la pression souhaitée dans une presse et du fluorinert F77 a été utilisé comme liquide transmetteur.

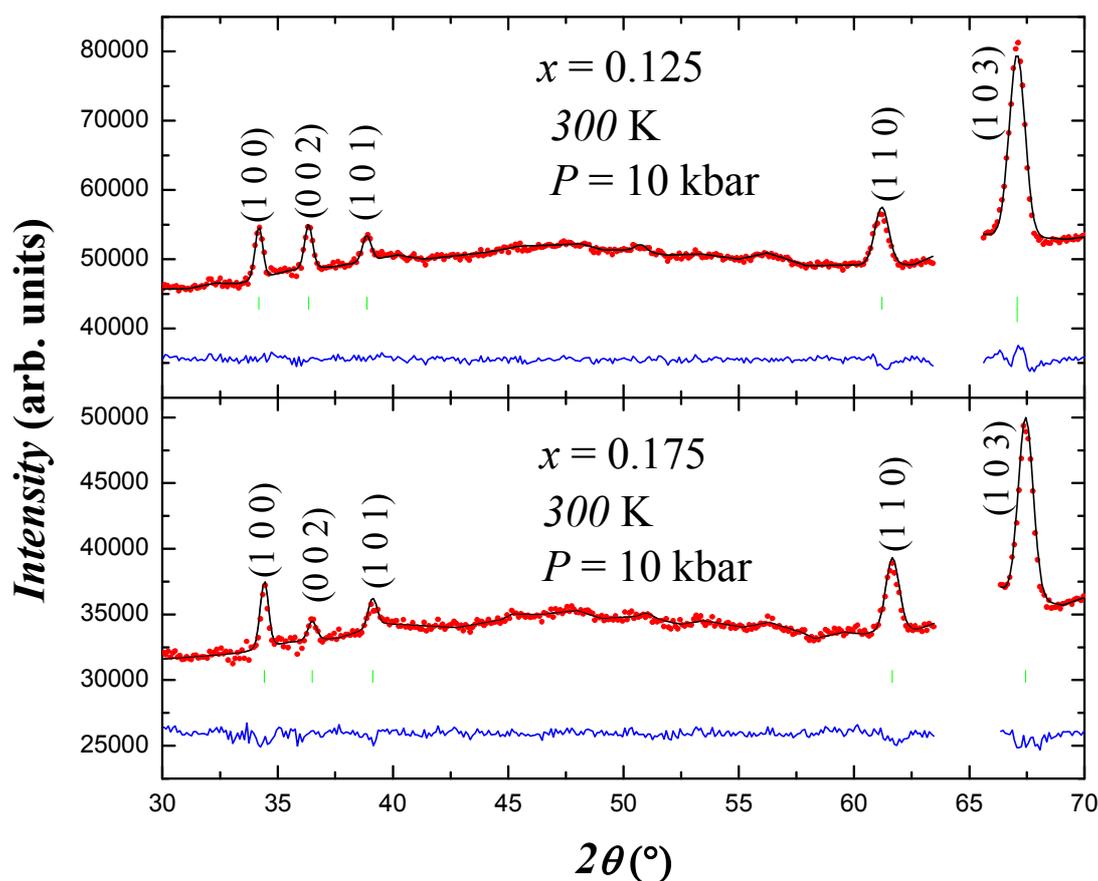


Figure IV-43: Affinement de Rietveld des diffractogrammes collectés à température ambiante sous 10 kbar des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0,125$  et  $0,175$ ).

Des clichés de diffraction ont été obtenus à différentes températures dans des pressions de 0 à 10 kbar sur les échantillons  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$  et  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ . La position de certains pics de Bragg des phases étudiées, suffisamment séparés des réflexions de la cellule, a pu être mesurée. La figure IV-43 présente les affinements par la méthode de Rietveld des diffractogrammes collectés à température ambiante sous une pression de 10 kbar. Les raies ayant pu être affinées sont indexées sur la figure. Etant donné les indices de ces pics, l'évolution des paramètres de maille et du volume a pu être déduite de ces affinements.

Les paramètres de maille issus de l'affinement des diffractogrammes sont représentés figure IV-44 et l'évolution du volume de la maille en fonction de la pression est illustrée sur la figure IV-45. Les valeurs numériques des paramètres structuraux sont listées dans le tableau IV-11. La diminution du volume de la maille avec la pression croissante est un peu plus faible pour  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  que pour  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$ . L'application d'une pression de 10 kbar conduit à une variation de volume de 0,62% et 0,57% pour  $x = 0,125$  et  $0,175$  respectivement.

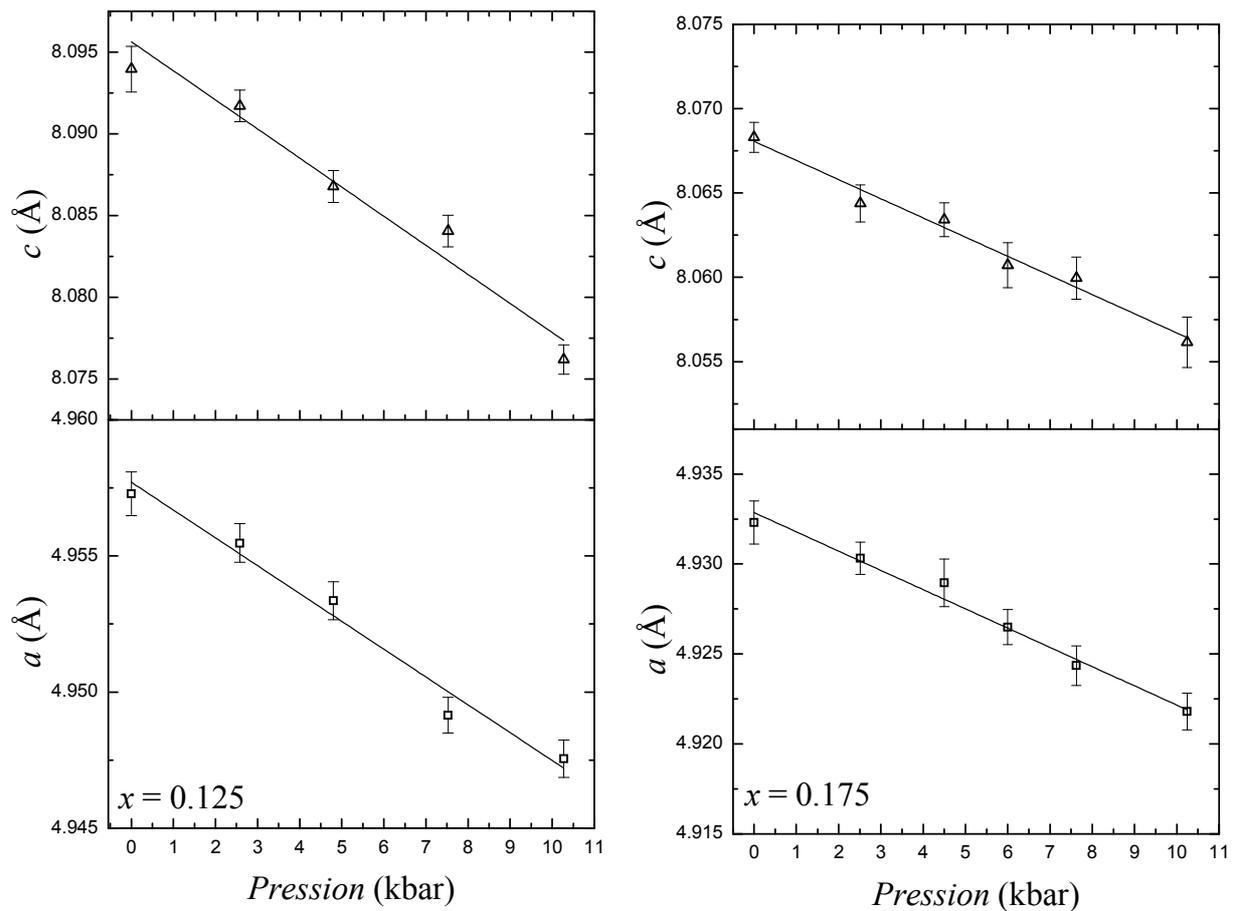


Figure IV-44: Evolution en fonction de la pression des paramètres de maille des composés  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$  (gauche) et  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  (droite).

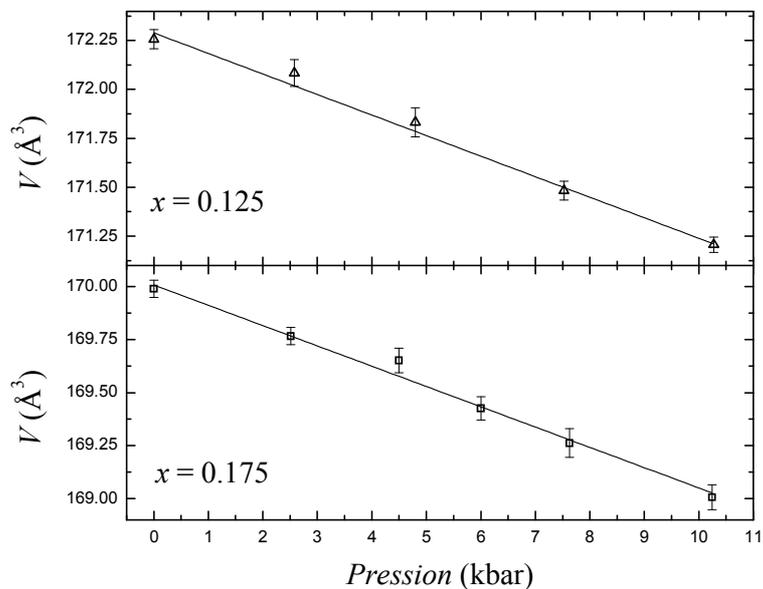


Figure IV-45: Evolution en fonction de la pression du volume de la maille des composés  $\text{Hf}_{0,875}\text{Ta}_{0,125}\text{Fe}_2$  et  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ .

$x$	$da/dP$ ( $10^{-3}\text{\AA}/\text{kbar}$ )	$dc/dP$ ( $10^{-3}\text{\AA}/\text{kbar}$ )	$dV/dP$ ( $10^{-2}\text{\AA}^3/\text{kbar}$ )	$d\ln a/dP$ ( $10^{-3}\text{kbar}^{-1}$ )	$d\ln c/dP$ ( $10^{-3}\text{kbar}^{-1}$ )	$d\ln V/dP$ ( $10^{-3}\text{kbar}^{-1}$ )
0,125	-1,01	-1,70	-10,60	-0,20	-0,21	-0,62
0,175	-1,06	-1,13	-9,73	-0,21	-0,14	-0,57

Tableau IV-11: Coefficients de variation en pression des paramètres de maille  $a$  et  $c$  et du volume  $V$  à température ambiante des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0,125$  et  $0,175$ ).

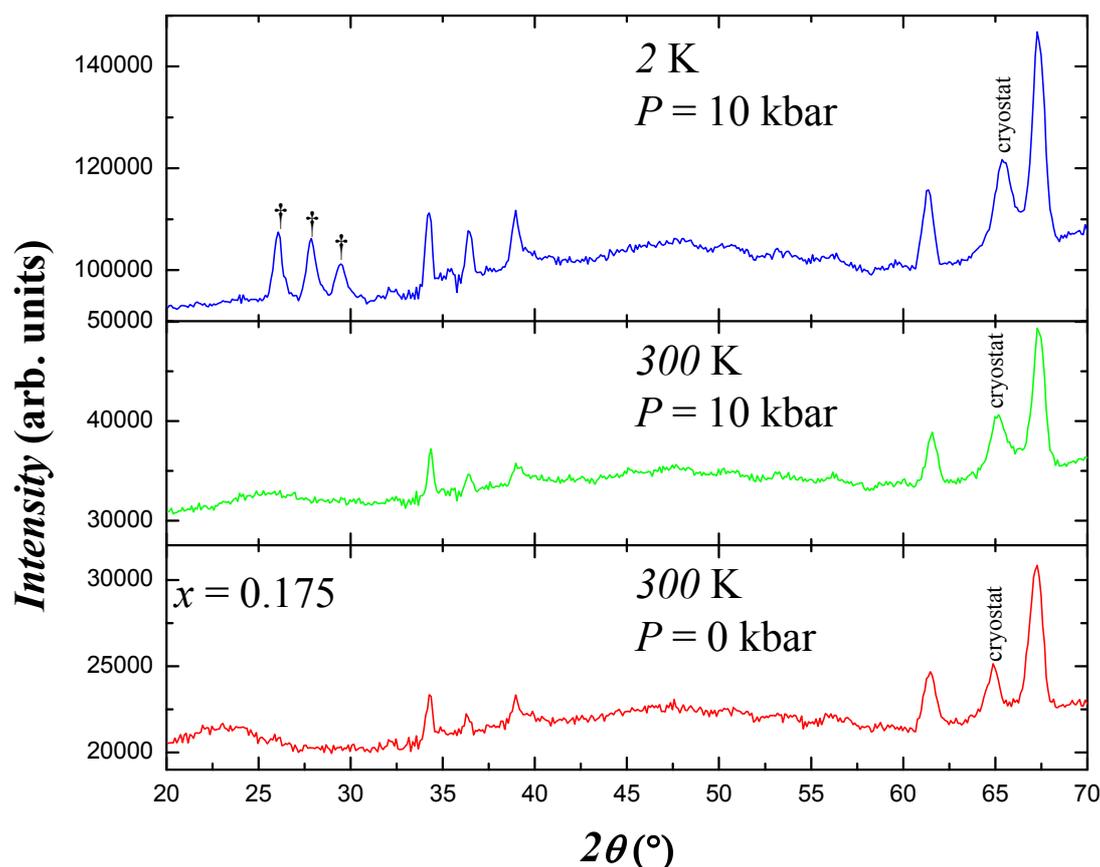


Figure IV-46: Diffractogrammes neutroniques mesurés à 2 K et 300 K sous 0 et 10 kbar.

La figure IV-46 montre des diffractogrammes neutroniques mesurés à 2 K et 300 K à des pressions de 0 et 10 kbar. Ces diagrammes montrent l'existence de nouveaux pics de Bragg d'origine magnétique (notés † sur la figure IV-46) aux angles  $2\theta = 26,1^\circ$  ;  $27,8^\circ$  et  $29,5^\circ$ . Ceux-ci attestent d'un nouvel ordre antiferromagnétique à 2 K et sous 10 kbar. Nous pouvons indexer ces pics à 2 K et à 10 kbar par une maille monoclinique  $a = 6,940 \pm 0,004 \text{ \AA}$  ;  $b = 4,936 \pm 0,003 \text{ \AA}$  ;  $c = 8,640 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $V = 295,25 \pm 0,34 \text{ \AA}^3$  et  $\beta = 93,91 \pm 0,06^\circ$ .

L'exploitation de ces diffractogrammes n'a, à ce jour, pu être menée à bout. En effet, compte tenu, en particulier, du domaine restreint accessible du réseau réciproque sur ces expériences sous pression, une détermination structurale complète est délicate. Mais la conclusion principale est claire : dans  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  la phase AFM induite par la pression à

basse température est différente de la phase AFM observée à haute température. L'état fondamental FM à basse température est substitué par un nouvel ordre antiferromagnétique qui est induit par la pression appliquée.

### ***VIII.3. Essais d'hydruration***

Dans le cadre d'une collaboration avec Dr V. Paul-Boncour (ICMPE, Thiais) nous avons souhaité effectuer une étude des composés hydrures et deutérides des phases  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Notre objectif était ici de tester l'effet de l'insertion d'un élément interstitiel dans le réseau métallique pour perturber celui-ci et appliquer une pression interne négative sur le réseau cristallin et modifier les propriétés physiques de ces composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Nous avons concentré nos efforts sur les compositions  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  et  $\text{TaFe}_2$ . Signalons que bien que les phases de Laves aient largement été étudiées pour leur capacité d'absorption d'hydrogène, aucun résultat n'a été rapporté à ce sujet dans la littérature sur ces composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Nous avons donc essayé de réaliser l'insertion de l'hydrogène par réaction solide-gaz assistée par haute pression. Après les essais d'hydruration de ces matériaux, il ressort cependant que, même sous très haute pression gazeuse appliquée de 8000 bar de  $\text{H}_2$ , ces phases n'ont pas absorbé d'hydrogène dans le réseau cristallin. Ainsi, la poudre a gardé le même aspect métallique qu'avant traitement, alors que pour les composés qui réagissent avec l'hydrogène, la poudre devient très fine et prend généralement une couleur sombre. Les mesures de diffraction des rayons X ont montré que le diffractogramme de rayons X après traitement sous hydrogène restait identique à celui du composé intermétallique initial. Ce qui confirme l'échec de l'insertion d'hydrogène.

## **IX. Conclusion**

Nous avons souhaité étudier en détail les propriétés magnétiques intrinsèques des phases  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Pour cela, nous avons mis en œuvre diverses variables externes température, champ magnétique, pression mais aussi interne telle que la pression chimique liée à la substitution du tantale à l'hafnium. Pour appréhender les propriétés physiques de cette série de composés, nous avons eu recours à la diffraction de rayons X et de neutrons mais aussi à des mesures d'aimantation complétées par des études d'effets magnétostrictif, magnéto-calorique ainsi que des mesures de transport. L'analyse de l'ensemble de ces mesures a mis en lumière des comportements originaux du magnétisme du fer et ceci tant dans l'état ordonné que dans l'état paramagnétique. Le caractère inhabituel du magnétisme de ces composés est attribué au comportement d'électrons itinérants, lequel est à l'origine des transitions métamagnétiques entre l'état AFM et l'état FM.

Par diffraction des rayons X, nous avons caractérisé l'évolution des paramètres structuraux des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Dans cette série de composés, la solution solide est complète, la substitution du tantale à l'hafnium étant en effet possible jusqu'à  $x = 1$ . Nous avons observé une diminution du volume de la maille au cours de la substitution, diminution plus prononcée selon l'axe  $c$ .

Les systèmes d'électrons itinérants  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ont un état fondamental FM pour  $x < 0,25$ . Pour une teneur en tantale comprise dans l'intervalle  $0,1 < x < 0,25$ , les composés présentent des transitions magnétiques induites par la température de l'état FM à l'état AFM puis à l'état PM. La transition magnétique du premier ordre entre les états FM et AFM est accompagnée d'effets magnétostrictifs remarquables et affecte considérablement les propriétés de transport. Nous avons montré qu'une transition métamagnétique induite par le champ magnétique appliqué est observée lors des mesures isothermes de magnétométrie, de magnétostriction ou de transport réalisées sur la série  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Le diagramme de phase magnétique de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  est bien décrit dans le cadre de la théorie des transitions de phase magnétiques de Moriya-Usami où la compétition entre les fluctuations de spin ferromagnétique et antiferromagnétique donne lieu à une transition de phase magnétique induite par la température ou par le champ magnétique.

Nous avons montré l'existence de deux comportements différents de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. Nous pensons que la variation thermique de l'amplitude locale des fluctuations de spin joue un rôle important pour la compréhension des propriétés magnétiques des phases  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . La saturation de l'amplitude locale des fluctuations de spin au dessus de  $T^*$  indique que la constante de raideur longitudinale des fluctuations de spin est faible dans les systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  et prouve le caractère ferromagnétique faible de ces phases.

Par diffraction neutronique, nous avons prouvé la disparition du moment magnétique du site de Fe 2a dans l'état AFM. Au contraire, dans l'état FM les atomes de fer sur le site 6h ainsi que ceux du site 2a portent des moments magnétiques qui s'alignent dans le plan  $ab$  de la structure hexagonale. Le paramètre de maille  $a$  diminue de manière spectaculaire et discontinue à la transition de l'état FM à l'état AFM, il en résulte une forte réduction du volume de la maille à la transition magnétique FM-AFM.

La sensibilité des propriétés magnétiques des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  à la pression a été observée au travers de la forte diminution de la température de mise en ordre ferromagnétique. Pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ , l'état fondamental FM est totalement supprimé pour des pressions supérieures à 7,5 kbar. La phase ferromagnétique est déstabilisée

par la pression et stabilisée par le champ externe. Par conséquent, l'effet de la pression est opposé à celui du champ magnétique appliqué. Grâce à la diffraction neutronique sous pression, nous avons montré que l'ordre antiferromagnétique induit par la pression est différent de celui observé à haute température à pression ambiante.

L'évolution thermique du champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  de la transition métamagnétique AFM-FM dépend de la nature de l'état fondamental des systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Pour les composés présentant un état fondamental FM, le champ critique  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  augmente linéairement avec la température alors que, dans le cas d'un état fondamental AFM, la variation thermique est non-monotone et présente un minimum local.

Dans les composés intermétalliques  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , la transition de phase magnétique entre les états FM et AFM est observée en fonction de la concentration, de la température, du champ magnétique et de la pression.

## Références

- [1] S. Asano et S. Ishida, Competition of magnetism in iron Laves phase compounds , *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 8501-8508.
- [2] V. R. Reddy, R. Rawat, A. Gupta, P. Bag, V. Siruguri et P. Chaddah, Low temperature high magnetic field  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of kinetic arrest in Ta doped  $\text{HfFe}_2$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 316005.
- [3] H. R. Rechenberg, L. Morellon, P. A. Algarabel et M. R. Ibarra, Magnetic moment at highly frustrated sites of antiferromagnetic Laves phase structures, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 104412.
- [4] J. Belosevic-Cavor, V. Koteski, N. Novakovic, G. Concas, F. Congiu, et G. Spano, Magnetic properties, Mössbauer effect and first principle calculations study of laves phase  $\text{HfFe}_2$ , *Eur. Phys. J. B* **50** (2006) 425-430.
- [5] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Magnetic structures in the  $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$  system-magnetic phase transitions in itinerant electron systems, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 1122-1130.
- [6] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Coexistence of ferro- and antiferromagnetism in the itinerant electron system  $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 2201-2204.
- [7] N. N. Delyagin, A. L. Erzinkyan, V. P. Parfenova, I. N. Rozantsev et G. K. Ryasny, Ferromagnetic-to-antiferromagnetic transition in  $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Fe}_2$  intermetallic compounds induced by geometrical frustration of the Fe(2a) sites, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 1853-1857.
- [8] F. Sayetat, J. Déportes, B. Ouladdiaf, M. Kessler, M. Saoudi et M. Reehuis, Fe magnetism in  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$  ( $x \leq 0.2$ ), *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 100-104.
- [9] Z. Surowiec, M. Wiertel, A. I. Beskrovnyi, J Sarzynski et J. J. Milczarek, Investigations of microscopic magnetic properties of the pseudo-binary system  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Fe}_2$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 6403–6414.
- [10] Y. Yamada, Y. Kitaoka, K. Asayama et Akihiko Sakata, NMR study of coexistence of ferro- and antiferromagnetism in the itinerant electron system  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ . I, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 3198-3209.
- [11] Y. Yamada, Y. Kitaoka, K. Asayama et Akihiko Sakata, NMR study of coexistence of ferro- and antiferromagnetism in the itinerant electron system  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ . II, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 3634-3639.
- [12] Y. Yamada et K. Ohira, NMR Study of  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983) 3646-3651.

- [13] Y. Yamada et A. Sakata, NMR study of magnetic properties of  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{Fe}_2$  with  $x \leq 0.2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 4321-4324.
- [14] Y. Yamada, H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Koga, A. Sakata et T. Murakami, NMR study of weak antiferromagnetism in  $\text{NbFe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 2976-2985.
- [15] S. Ishida, S. Asano et J. Ishida, Electronic structures and magnetic properties of the C14 Laves phase compounds  $\text{ZrMn}_2$ ,  $\text{TiFe}_2$  and  $\text{NbFe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 3925-3933.
- [16] S. Ishida et S. Asano, Electronic structure of the C14 Laves phase compound  $\text{ScFe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 4688-4694.
- [17] S. Ishida, S. Asano et J. Ishida, Electronic structures of the C14 Laves phase compounds  $\text{AFe}_2$  (A=Mo, Hf, Ta, W), *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 4695-4703.
- [18] O. Isnard et D. Fruchart, Magnetism in Fe-based intermetallics: relationships between local environments and local magnetic moments, *J. Alloys Compd.* **205** (1994) 1-15.
- [19] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Ferromagnetic to antiferromagnetic transition in  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982) 1333-1334.
- [20] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Magnetic phase transitions in itinerant electron magnets  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983) 3630-3636.
- [21] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Magnetic phase transition in  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Fe}_2$ , *J. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 77-78.
- [22] Y. Nishihara, Magnetic properties of Laves phase compounds with iron, *J. Magn. Mater.* **70** (1987) 75-80.
- [23] H. Nishihara, G. Kido, Y. Nishihara, M. Itoh et H. Yasuoka, Magnetization process of  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Fe}_2$  in strong pulsed magnetic fields, *Solid State Commun.* **49** (1984) 1113-1116.
- [24] R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys*, (McGraw-Hill, New York, 1958).
- [25] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, **Vol. 2** (Pergamon, New York, 1967).
- [26] P. L'Héritier, P. Chaudouët, R. Fruchart, C. B. Shoemaker et D. P. Shoemaker, L'analogie des modes d'insertion et d'empilement dans les phases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Mn}_5\text{SiC}$  et  $\text{Fe}_5\text{SiB}_2$ , *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 54-59.
- [27] J. F. Herbst, C. D. Fuerst et R. D. McMichael, Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of  $(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})\text{Fe}_{2+x}$  materials, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 5998-6000.
- [28] H. G. M. Duijn, E. Brück, A. A. Menovsky, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, R. Coehoorn, M. Winkelmann et K. Siemensmeyer, Magnetic and transport properties of the itinerant electron system  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 4218-4220.

- [29] Y. Nagata, T Hagii, S. Yashiro, H. Samata et S. Abe, Magnetism and transport properties of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  and  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ , *J. Alloys Compd.* **292** (1999) 11-20.
- [30] S. Huang, D. Wang, Z. Han, Z. Su, S. Tang et Y. Du, Magnetic and magnetocaloric properties of quenched  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  materials, *J. Alloys Compd.* **394** (2005) 80-82.
- [31] Y. J. Huang, S. Z. Li, Z. D. Han, W. X. Wang, Z. Y. Jiang, S. L. Huang, J. Lin et Y. F. Hsia, Mössbauer study of the spin reorientation in pseudobinary alloy  $\text{Hf}_{0.82}\text{Ta}_{0.18}\text{Fe}_2$ , *J. Alloys Compd.* **427** (2007) 37-41.
- [32] Y. J. Huang, Z. D. Han, Z. Y. Jiang, S. Z. Li et Y. F. Hsia, Microscopic magnetic properties of itinerant-electron system  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  ( $x = 0-0.09$ ): A Mössbauer study, *Physica B.* **388** (2007) 354-358.
- [33] Z. W. Ouyang, G. H. Rao, H. F. Yang, W. F. Liu, G. Y. Liu, X. M. Feng et J. K. Liang, Structure and unusual magnetic properties in the itinerant electron system  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ , *J. Alloys Compd.* **370** (2004) 18-24.
- [34] H. Wada, M. Hada, M. Shiga et Y. Nakamura, Low temperature specific heat of Laves phase  $\text{AFe}_2$  compounds (A=Nb, Ta and Ti), *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 701-705.
- [35] R. Rawat, P. Chaddah, P. Bag, P. D. Babu et V Siruguri, Concentration dependence in kinetic arrest of the first-order magnetic transition in Ta doped  $\text{HfFe}_2$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 066011.
- [36] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner et J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems* (LosAlamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
- [37] T. Nakamichi, K. Kai, Y. Aoki, K. Ikeda et M. Yamamoto, Ferromagnetism in the Laves phase compound  $\text{Fe}_{2+x}\text{Hf}_{1-x}$  annealed at  $1000^\circ\text{C}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **29** (1970) 794-794.
- [38] K. Hoshi, Pressure effect on the magnetic properties of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 3112-3118.
- [39] T. Moriya et K. Usami, Coexistence of ferro- and antiferromagnetism and phase transitions in itinerant electron systems, *Solid State Commun.* **23** (1977) 935-938.
- [40] K. Irisawa, A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada, H. Mitamura, T. Goto et K. Koyama, Transition between antiferromagnetic and ferromagnetic states in itinerant-electron  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  compounds, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 214405.
- [41] Y. Nishihara et Y Yamaguchi, Magnetic properties of the  $(\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Fe}_2$  system having two magnetic states with different degrees of localization, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 920-935.

- [42] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Ferromagnetic to ferromagnetic transition in the itinerant electron magnet  $(\text{Sc}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 1689-1692.
- [43] M. Saoudi, J. Déportes et B. Ouladdiaf, Magnetic ground state of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$  system, *J. Magn. Magn. Mater.* **231** (2001) 265-272.
- [44] T. Moryia, Recent progress in the theory of itinerant electron magnetism, *J. Magn. Magn. Mater.* **14** (1979) 1-46.
- [45] T. Moryia, Theory of itinerant electron magnetism, *J. Magn. Magn. Mater.* **100** (1991) 261-271.
- [46] T. Moryia, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag ISBN 3540154221, 1985)
- [47] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Oxford: Oxford Science Publications ISBN 0198500289, 2000).
- [48] P. Rhodes et E. P. Wohlfarth, The effective Curie-Weiss constant of ferromagnetic metals and alloys, *Proc. Roy. Soc. A* **273** (1963) 247-258.
- [49] T. Moryia et Y. Takahashi, Spin fluctuation theory of itinerant electron ferromagnetism-a unified picture, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 397-408.
- [50] E. Burzo, D. Givord et L. Chioncel, Spin fluctuation in  $\text{YCo}_2$ -based compounds, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 1779-1781.
- [51] H. G. M. Duijn, *Magnetotransport and magnetocaloric effects in intermetallic compounds*, PhD Thesis, University of Amsterdam, The Netherlands (2000).
- [52] P. J. Brown, J. Deportes et B. Ouladdiaf, Magnetic structure of the Laves phase compound  $\text{TiFe}_2$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 10015-10024.
- [53] G. K. Wertheim, J. H. Wernick et R. C. Sherwood, Model for composition-dependent ferromagnetic to antiferromagnetic transition in  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , *Solid State Commun.* **7** (1969) 1399-1402.
- [54] M. R. Ibarra et P. A. Algarabel, Giant volume magnetostriction in the  $\text{FeRh}$  alloy, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4196-4199.
- [55] K. Irisawa, A. Fujita et K. Fukamichi, Volume change due to the transition from the ferromagnetic to the antiferromagnetic state in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.862}\text{Al}_{0.138})_{13}$  compound, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7266-7268.
- [56] L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Z. Arnold et J. Kamarad, Magnetoelastic and pressure effects at the antiferro-ferromagnetic transition in  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_{2-y}$  alloys, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 6911-6914.

- [57] T. Moriya et K. Usami, Magneto-volume effect and invar phenomena in ferromagnetic metals, *Solid State Commun.* **34** (1980) 95-99.
- [58] L. V. B. Diop, M. Amara et O. Isnard, Large magnetovolume effects due to transition from the ferromagnetic to antiferromagnetic state in  $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$  intermetallic compound, *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 416007.
- [59] G. Kido, Y. Tadakuma, Y. Nakagawa, Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Magnetostriction and magnetization processes in  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  under pulsed high magnetic fields, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 885-886.
- [60] E. du Trémolet de Lacheisserie, ed., *Magnétisme, tome I – Fondements* (EDP Sciences, 2000).
- [61] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnetostriction Theory and Applications of Magnetoelasticity* (CRC Press, Boca Raton, 1993).
- [62] E. Gratz, E. Bauer et H. Nowotny, Transport properties in rare earth intermetallics, *J. Magn. Magn. Mater.* **70** (1987) 118-125.
- [63] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Déportes, et K. R. A. Ziebeck, Giant spin fluctuations in  $\text{YMn}_2$  and related compounds, *J. Phys. Colloq.* **49** (1988) C8-241-C8-246.
- [64] H. Wada, N. Shimamura et M. Shiga, Thermal and transport properties of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , *Phys. Rev. B* **48** (1993) 10221-10226.
- [65] P. L. Rossiter, *The electrical resistivity of metals and alloys* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- [66] K. Schröder, *Handbook of electrical resistivities of binary metallic alloys* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983).
- [67] E. Gratz et M. J. Zuckermann, *Transport properties of rare earth intermetallic compounds*, Chapter 42 of Handbook on the physics and chemistry of rare earths, **Vol. 5**, eds. K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [68] I. A. Campbell et A. Fert, *Transport properties of ferromagnets*, Chapter 9 of Ferromagnetic materials, **Vol. 3**, ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [69] T. van Peski-Tinbergen et A. J. Dekker, Spin-dependent scattering and resistivity of magnetic metals and alloys, *Physica* **29** (1963) 917-937.
- [70] T. Kasuya, Electrical resistance of ferromagnetic metals, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 58-63.
- [71] P. G. De Gennes et J. Friedel, Anomalies de résistivité dans certains métaux magnétiques, *J. Phys. Chem. Solids* **4** (1958) 71-77.

- [72] N. F. Mott, The resistance and thermoelectric properties of the transition metals, *Proc. Roy. Soc. A* **156** (1936) 368-382.
- [73] N. F. Mott, The electrical conductivity of transition metals. *Proc. Roy. Soc. A* **153**, (1936) 699-717.
- [74] N. F. Mott, A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics, *Proc. Phys. Soc.* **47** (1934) 571-588.
- [75] N. F. Mott et H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys* (Oxford University Press, Oxford, 1958)
- [76] H. Samata, N. Sekiguchi, A. Sawabe, Y. Nagata, T. Uchida et M. D. Lan, Giant magnetoresistance observed in metamagnetic bulk- $\text{MnAu}_2$ , *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 377-383.
- [77] Y. Nagata, T. Hagii, H. Samata, T. Uchida, S. Abe, C.F. Sung et M. D. Lan, Magnetism and transport properties of metamagnetic  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Au}_2$ , *J. Alloys Compd.* **284** (1999) 47-53.
- [78] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner Jr., Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?, *Int. J. Refrig.* **29** (2006) 1239-1249.
- [79] V. Franco, J.S. Blazquez, B. Ingale et A. Conde, The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42** (2012). 305-342.
- [80] Z. Han, D. Wang, S. Huang, Z. Su, S. Tang et Y. Du, Low-field magnetic entropy changes in  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 75-77.
- [81] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., and V. K. Pecharsky, The giant magnetocaloric effect of optimally prepared  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 4722-4728.
- [82] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky et A. O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1479-1539.
- [83] S. Fujieda, A. Fujita et K. Fukamichi, Large magnetocaloric effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1276-1278.
- [84] O. Isnard, V. Paul-Boncour, Z. Arnold, C. V. Colin, T. Leblond, J. Kamarad et H. Sugiura, Pressure-induced changes in the structural and magnetic properties of  $\text{YFe}_2\text{D}_{4,2}$ , *Phys. Rev. B* **84** (2011) 094429.
- [85] K. Irisawa, A. Fujita, H. Mitamura, T. Goto et K. Fukamichi, Effect of pressure on magnetic properties of  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$  ferromagnetic compounds, *J. Alloys Compd.* **329** (2001) 42-46.
- [86] I. V. Medvedeva, Z. Arnold, A. G. Kuchin et J. Kamarad, High pressure effect on magnetic properties and volume anomalies of  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ , *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6295-6300.

- [87] O. Prokhnenko, C. Ritter, I. Medvedeva, Z. Arnold, J. Kamarad et A. Kuchin, Neutron diffraction study of  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$  under high pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* **258-259** (2003) 564-566.
- [88] J. Kamarad, O. Prokhnenko, K. Prokes et Z. Arnold, Magnetization and neutron diffraction studies of  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$  under high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) S3069- S3075.
- [89] O. Prokhnenko, J. Kamarad, K. Prokes, Z. Arnold et A.V. Andreev, Helimagnetism of Fe: High pressure study of an  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  single crystal, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 107201.
- [90] A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada et T. Goto, Pressure-induced anomalies in itinerant-electron metamagnetic properties around the critical end point in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ , *Phys. Rev. B* **73** (2006) 104420.
- [91] K. Watanabe, N. Mori, Y. Nishihara, Y. Yamaguchi et S. Ogawa, The effects of pressure on the magnetic phase transition temperature of  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Fe}_2$  p.253-257, in chapter 6 of *Solid State Physics under Pressure: Recent Advance with Anvil Devices*, ed. S. Minomura (KTK Scientific Publishers, Tokyo,1985).
- [92] K. Hoshi, Pressure effect on the magnetic properties of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, (1988) 3112-3118.
- [93] K. Hoshi, H. Kiya, N. Mori, Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, Pressure induced phase transition of ferromagnetic  $\text{Hf}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Fe}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, (1985) 3683-3685.
- [94] Z. Arnold, F. Honda, G. Oomi, T. Eto, O. Prokhnenko et J. Kamarad, Pressure induced giant magnetoresistance in  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  compound, *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245** (2002) 797-802.
- [95] H. Yamada, K. Fukamichi et T. Goto, Itinerant-electron metamagnetism and strong pressure dependence of the Curie temperature, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024413.
- [96] H. Yamada, Itinerant electron metamagnetism at finite temperature, *J. Phys.:Condens. Matter* **3** (1991) 4115-4118.
- [97] A. Fujita, K. Fukamichi, J. T. Wang et Y. Kawazoe, Large magnetovolume effects and band structure of itinerant-electron metamagnetic  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 104431.
- [98] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, H. Mitamura et T. Goto, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds, *Phys. Rev. B.* **65** (2001) 014410.

- [99] M. M. Abd-Elmeguid et H. Micklitz, Observation of a pressure-induced collapse of the Fe magnetic moment in the strong itinerant ferromagnet  $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ , *Phys. Rev. B* **40** (1989) 7395-7398.
- [100] T. Yokoyama, H. Saito, K. Fukamichi, K. Kamishima, T. Goto et H. Yamada, Itinerant-electron metamagnetism and magneto-volume effects in  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  Laves phase compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 9281-9300.
- [101] H. Yamada, Pressure effect in an itinerant-electron metamagnet at finite temperature, *J. Magn. Magn. Mater.* **139** (1995) 162-170.



## Conclusion générale

Les résultats présentés dans ce mémoire apportent une contribution expérimentale à l'étude de composés intermétalliques de type borure de métaux de transition  $3d$  et d'éléments de terre rare et des phases de Laves. Nous nous sommes attachés à maîtriser les conditions de synthèse et à optimiser la pureté des échantillons. Nous avons étudié en détail les propriétés magnétiques intrinsèques des phases  $RT_{12}B_6$  et  $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ . Pour cela, nous avons mis en œuvre diverses variables externes (température, champ magnétique, pression) mais aussi internes telle que la pression chimique liée à la substitution d'un élément par un autre. Pour appréhender les propriétés physiques de ces composés, nous avons eu recours à la diffraction de rayons X et de neutrons, à la spectroscopie Mössbauer mais aussi à des mesures d'aimantation complétées par des études d'effets magnétostrictif, magnétocalorique ainsi que des mesures de transport. L'analyse de l'ensemble de ces mesures a mis en lumière des comportements originaux du magnétisme et ceci tant dans l'état ordonné que dans l'état paramagnétique.

Les composés  $RCO_{12}B_6$  étudiés présentent des températures d'ordre remarquablement faibles pour des composés riches en cobalt. La température d'ordre est comprise entre 143 et 163 K et dépend très peu de la nature de l'élément R. Le moment magnétique moyen du Co déduit des mesures d'aimantation est remarquablement faible  $0,44 \mu_B/Co$ . Nous attribuons cela à l'hybridation électronique entre atomes de Co et de B comme une conséquence des courtes distances Co-B. Les interactions d'échange entre atomes de Co ont été déterminées dans les composés  $YCo_{12}B_6$  et  $LaCo_{12}B_6$  et conduisent à une valeur moyenne :  $J_{Co-Co}/k_B = 110$  K. Nous avons démontré que les interactions d'échange  $J_{R-Co}$  dans les composés  $RCO_{12}B_6$  (R = Gd, Tb, Dy, Ho et Er) sont un ordre de grandeur plus faibles que celles de  $J_{Co-Co}$  existant

dans ces composés.

Par diffraction des neutrons, nous avons mis à jour la structure magnétique du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  qui est incommensurable de type conique avec des moments magnétiques considérablement différents sur les deux sites inéquivalents de Co. Nous attribuons cette différence d'amplitudes des moments magnétiques à l'effet de l'environnement local différent des deux sites de Co.

Les composés  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  se singularisent des autres composés de la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  par l'existence d'une réorientation de spin à environ 44 K et 76 K respectivement. En plus de sa réorientation de spin,  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  présente un processus d'aimantation du premier ordre (FOMP) en dessous de  $T_{\text{SR}}$ . Le composé  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ , comme  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , montre un pic causé par l'effet Hopkinson juste avant la transition magnétique de l'état ordonné à l'état paramagnétique. Notre analyse par diffraction neutronique réalisée sur  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  a permis de confirmer l'existence d'une réorientation de spin et de démontrer que, en dessous de  $T_{\text{SR}}$ , les moments magnétiques s'alignent selon l'axe  $c$  mais sont inclinés par rapport à cet axe tandis que, au dessus de  $T_{\text{SR}}$ , les moments magnétiques se trouvent dans le plan  $ab$ .

Les limites de solubilités en fer que nous avons déterminées dans les composés  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  où  $R = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Ho}$  attestent de l'importance de la taille de l'élément  $R$  sur la teneur en fer acceptable dans le réseau. La série  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  présente une solution solide complète alors que le fer est partiellement soluble dans les solutions solides  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  et  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Cette limite de solubilité est comprise entre 3 et 4 Fe/f.u. pour Gd et comprise entre 2 et 3 Fe/f.u. pour le cas de Ho. Ainsi la solubilité du fer diminue quand la taille de l'élément  $R$  diminue. Parmi les deux positions inéquivalentes de Co 18h et 18g, les atomes de Fe occupent préférentiellement les sites 18h. Il a notamment été observé une augmentation du volume de la maille au cours de la substitution Fe/Co. Notons aussi que la substitution du fer au cobalt dans les composés  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  affecte fortement les propriétés magnétiques.

Grâce à la spectroscopie Mössbauer sur le noyau  $^{155}\text{Gd}$  et à la diffraction neutronique, nous avons démontré l'extrême sensibilité de l'orientation des moments magnétiques au dopage dans les systèmes  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Pour  $x = 0$ , les moments magnétiques s'alignent selon l'axe  $c$  mais sont nettement inclinés par rapport à cet axe au moins de  $15,3^\circ$  tandis que, pour  $x = 0,5$ , les moments magnétiques se trouvent dans le plan  $ab$ . L'effet spectaculaire de la substitution Fe/Co sur l'orientation des moments magnétiques est fortement lié à l'occupation préférentielle du site 18 h par le fer et ceci peut refléter que les deux sites de Co 18g et 18h ont des anisotropies en compétition, ce qui est en accord avec le fait qu'une faible concentration de fer suffit pour induire une réorientation des moments magnétiques.

L'application de pression hydrostatique a pour effet de diminuer la température d'ordre des composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ . Pour les composés ferromagnétiques notamment,  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , l'aimantation spontanée diminue avec la pression. Cependant, pour le composé ferrimagnétique  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , l'évolution de  $M_S$  en fonction de la pression est complexe ; l'aimantation augmente avec la pression pour les températures inférieures à  $T_{\text{Comp}}$  et diminue avec la pression pour les températures supérieures à  $T_{\text{Comp}}$ .

Contrairement à de nombreuses phases riches en fer,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est caractérisée par un ordre antiferromagnétique en dessous de 36 K. Ce qui est une température d'ordre remarquablement basse et inhabituelle pour un composé riche en fer. Pour certaines valeurs du champ magnétique appliqué,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente des transitions magnétiques successives d'un état AFM à un état PM via un état FM lorsque la température augmente. Ces transitions magnétiques présentent de forte hystérésis thermique indicative d'une transition du premier ordre. A température finie,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  montre une transition métamagnétique accompagnée d'un large effet magnétovolumique ( $\Delta V/V = 1,08\%$ ) et d'une magnétorésistance géante (-83%). La transition métamagnétique induite par le champ appliqué est caractérisée par des sauts spectaculaires de l'aimantation à très basses températures. Ces sauts abrupts sont également observés sur l'évolution temporelle de l'aimantation lorsque le champ magnétique et la température sont tous deux constants. Le composé intermétallique  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  présente à la fois des effets magnétocaloriques inverse et normal.

Notre analyse par diffraction neutronique a permis de prouver la disparition progressive de l'état antiferromagnétique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  lorsque l'on augmente le champ magnétique en faveur d'une structure ferromagnétique caractérisée par une forte aimantation macroscopique de l'ordre de  $1,55 \mu_B/\text{Fe}$  comme l'atteste les mesures d'aimantation.

La sensibilité des propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  à la pression a été observée au travers de la forte augmentation du champ critique de la transition métamagnétique. L'application de la pression hydrostatique favorise l'état antiferromagnétique. Par conséquent, l'effet de la pression est opposé à celui du champ magnétique appliqué. Grâce à la diffraction des rayons X sous haute pression, nous avons montré que la structure  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est robuste et conserve sa symétrie jusqu'à une quinzaine de GPa au moins.

Par diffraction des rayons X sur poudre, nous avons caractérisé l'évolution des paramètres structuraux de la série  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ . Dans cette série, la substitution du cobalt au fer est possible jusqu'à  $x = 12$ . Nous avons démontré l'extrême sensibilité du champ de transition  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  de ces composés à la teneur en cobalt ; la valeur initiale de la dépendance au taux de substitution  $x$  de  $\mu_0 H_{\text{cr}}(x)$  est très élevée,  $d\mu_0 H_{\text{cr}}/dx = 108 \text{ T/Co}$ . La substitution Co/Fe

a ainsi montré un effet important sur le magnétisme  $3d$  de ces systèmes. L'augmentation de la pression hydrostatique induit le même effet que l'augmentation de la teneur en cobalt sur le champ critique et les paramètres de maille.

La substitution du manganèse au fer dans la série  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  a pour effet d'augmenter le volume de la maille et le champ critique de la transition métamagnétique. Pour déterminer si les effets de la substitution du manganèse au fer s'expliquent essentiellement par des évolutions volumiques ou si la configuration électronique différente du manganèse joue un rôle important, nous avons comparé les évolutions des propriétés structurales et magnétiques en fonction de la teneur en manganèse d'une part et en fonction de la pression appliquée d'autre part. Les résultats montrent que l'effet de la substitution du manganèse au fer ne peut se réduire à un effet purement volumique. En effet, l'augmentation de la pression appliquée induit le même effet que l'augmentation de la teneur en manganèse sur le champ de transition alors que les effets sur les paramètres de maille sont opposés. Les effets électroniques sont donc déterminants sur les propriétés magnétiques des systèmes  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  et dominent les effets volumiques.

Plusieurs phénomènes magnétiques remarquables ont été observés dans les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Ces composés présentent un état fondamental AFM, mais ils peuvent être transformés dans un état FM de manière entièrement irréversible, partiellement réversible ou de manière réversible dépendant de l'amplitude du champ magnétique et de la température. La transition métamagnétique AFM-FM à très basses températures est caractérisée par des marches spectaculaires de l'aimantation. Nous avons prouvé que le champ de refroidissement augmentait fortement le champ critique des sauts. Cet effet du champ de refroidissement sur  $\mu_0 H_{\text{cr}}$  dans les échantillons dopés au cérium est opposé à celui observé dans le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

La transition métamagnétique est induite par le champ magnétique appliqué lors d'une mesure isotherme, comme cela a été démontré par des mesures de magnétométrie, de magnétostriction ou de transport réalisées sur la série  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Nous avons aussi démontré que, pour un champ magnétique proche du champ critique, la transition peut être déclenchée naturellement au bout d'un certain temps d'incubation. Ces caractéristiques sont typiques d'une transition de phase du premier ordre et nous font penser à des transitions de type martensitique.

Les résultats expérimentaux montrent que la substitution du cérium au lanthane réduit fortement le champ de transition. L'augmentation de la pression appliquée induit le même effet que l'augmentation de la teneur en cérium sur les paramètres de réseau ; cependant, les

effets sur le champ critique sont opposés. Par conséquent, les effets électroniques dominent les effets volumiques sur les propriétés magnétiques de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Nous avons montré que les propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  dans l'état amorphe sont complètement différentes de celles de l'état cristallisé. En effet, les propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  changent radicalement d'un état fondamental antiferromagnétique pour la phase cristalline avec une très basse température d'ordre ( $T_N = 36$  K) à un état ferromagnétique pour la phase amorphe avec une haute température de Curie ( $T_C = 545$  K).

Les systèmes d'électrons itinérants  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  ont un état fondamental FM pour  $x < 0,25$ . Pour une teneur en tantale comprise dans l'intervalle  $0,1 < x < 0,25$ , les composés présentent des transitions magnétiques induites par la température de l'état FM à l'état AFM puis à l'état PM. La transition magnétique du premier ordre entre les états FM et AFM est accompagnée d'effets magnétostrictifs remarquables et affecte considérablement les propriétés de transport. Nous avons montré qu'une transition métamagnétique induite par le champ magnétique appliqué est observée lors des mesures isothermes de magnétométrie, de magnétostriction ou même de transport réalisées sur la série  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . Le diagramme de phase magnétique de  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  est bien décrit dans le cadre de la théorie des transitions de phase magnétiques de Moriya-Usami où la compétition entre les fluctuations de spin ferromagnétique et antiferromagnétique donne lieu à une transition de phase magnétique induite par la température ou par le champ magnétique.

Nous avons montré l'existence de deux comportements différents de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. Nous pensons que la variation thermique de l'amplitude locale des fluctuations de spin joue un rôle important pour la compréhension des propriétés magnétiques des phases  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ . La saturation de l'amplitude locale des fluctuations de spin au dessus de  $T^*$  indique que la constante de raideur longitudinale des fluctuations de spin est faible dans les systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  et prouve le caractère ferromagnétique faible de ces phases.

Par diffraction neutronique, nous avons prouvé la disparition du moment magnétique du site de Fe 2a dans l'état AFM. Au contraire, dans l'état FM, les atomes de fer sur le site 6h ainsi que ceux du site 2a portent des moments magnétiques qui s'alignent dans le plan  $ab$  de la structure hexagonale. Le paramètre de maille  $a$  diminue de manière spectaculaire et discontinue à la transition de l'état FM à l'état AFM, il en résulte une forte réduction du volume de la maille à la transition magnétique FM-AFM.

La sensibilité des propriétés magnétiques des composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  à la pression a été observée au travers de la forte diminution de la température de mise en ordre

ferromagnétique. Pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$ , l'état fondamental FM est totalement supprimé pour des pressions supérieures à 7,5 kbar. La phase ferromagnétique est déstabilisée par la pression et stabilisée par le champ externe. Par conséquent, l'effet de la pression est opposé à celui du champ magnétique appliqué. Grâce à la diffraction neutronique sous pression, nous avons montré que l'ordre antiferromagnétique induit par la pression est différent de celui observé à haute température à pression ambiante.

A l'issue de ce travail, nous sommes à même de dresser ici quelques perspectives :

- Il serait intéressant à l'avenir de réaliser une étude magnétique sous pression en champ magnétique intense dans le cas du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  pour compléter notre étude de la transition métamagnétique.
- Pour déterminer la répartition des spins dans l'espace, il serait intéressant de disposer d'un monocristal  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et d'effectuer une étude de diffraction avec des neutrons polarisés.
- L'étude de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a révélé des différences magnétiques entre les états amorphe et cristallisé. Il serait intéressant de comparer finement les structures locales dans chacun de ces états pour en comprendre l'origine microscopique.
- Des études par spectroscopie Mössbauer au fer pourraient compléter nos travaux par une sonde locale à l'échelle microscopique du magnétisme.
- Une caractérisation des propriétés électroniques au travers de calculs de structures électroniques et ou de spectroscopie d'absorption ou de photoémission pourraient donner un autre éclairage à nos travaux.

Certaines de ces pistes ont été initiées au travers de contacts et collaborations en cours.

<h2>Annexes</h2>
------------------

<b>Annexe I : Caractéristiques générales des éléments de terre rare et de transition.....</b>	<b>285</b>
I. Les éléments de terre rare.....	285
II. Les métaux de transition <i>3d</i> .....	286
III. Interactions dans les composés à base de terre rare et métaux de transition.....	288
Références de l'annexe I.....	290
<b>Annexe II : Quelques éléments du modèle théorique de Moriya-Usami.....</b>	<b>291</b>
Références de l'annexe II.....	293



# Annexe I : Caractéristiques générales des éléments de terre rare et de transition

Les métaux de transition  $3d$  et les lanthanides sont essentiellement les séries d'éléments qui possèdent un moment magnétique à l'état solide. Ces deux familles sont beaucoup utilisées et étudiées pour leurs propriétés magnétiques intéressantes. L'origine des propriétés magnétiques exceptionnelles des phases intermétalliques formées à partir d'éléments de ces deux familles est la coexistence du magnétisme localisé des lanthanides et du magnétisme itinérant des métaux de transition  $3d$ .

## I. Les éléments de terre rare

Les quatorze éléments de terre rare ou lanthanides (du lanthane,  $Z = 57$ , au lutécium,  $Z = 71$ ) correspondent au remplissage de l'orbital  $4f$ . Les configurations électroniques des atomes libres sont  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^l 6s^2$  ou  $[\text{Xe}] 4f^{n+1} 6s^2$  selon l'élément (avec  $n = Z - 57$  compris entre 0 et 14). D'une manière générale, à l'état solide, ces éléments se présentent sous la forme d'ions trivalents. Les configurations électroniques de ces ions sont  $[\text{Xe}] 4f^n$ . Les propriétés chimiques de ces ions trivalents sont semblables car les couches électroniques externes sont identiques : elles ont la configuration  $5s^2 5p^6$  du xénon neutre. L'yttrium ( $Z = 39$ ) est souvent associé au groupe des lanthanides car il possède une configuration électronique externe proche de celle des terres rares. Mais surtout son rayon métallique est équivalent à celui des lanthanides. Il a pour configuration électronique :  $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ .

Le moment magnétique total des éléments de terre rare vient à la fois des moments orbitaux et de spin des électrons  $4f$  que leur faible extension spatiale rend peu sensibles à l'environnement atomique. Dans le lanthane ( $Z = 57$ ), la couche  $4f$  est vide et elle est pleine pour le lutécium ( $Z = 71$ ). Ces deux éléments, de même que l'yttrium, ne présentent donc pas de moment magnétique. Les électrons  $4f$  responsables du magnétisme restent localisés autour de leur noyau et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre. Le comportement magnétique de ces ions se différencie par le nombre d'électrons  $4f$  compris dans cette couche interne. La forme spatiale de la couche  $4f$  dépend du taux de remplissage de celle-ci, l'interaction de cette couche avec le champ cristallin donne lieu à l'anisotropie magnétocristalline. Dans le tableau A1-1, nous donnons certaines caractéristiques des ions trivalents du groupe des éléments de terre rare étudiés dans le cadre de ce travail. Les moments magnétiques sont calculés à partir de  $g_J$  selon la formule de Landé

(équation A1.1) et de la position du niveau fondamental prévue par la théorie de Hund des termes spectraux. Le caractère local des fonctions d'onde entraîne une faible interaction entre les atomes de lanthanide et par conséquent, les températures de Curie de ces derniers sont plus faibles que celles des éléments  $3d$ . Les éléments de terre rare présentent aussi pour la plupart d'entre eux une anisotropie du moment magnétique élevée.

Z	Ion $R^{3+}$	$4f^n$	S	L	J	$^{2s+1}L_J$	$g_J$	$G_J$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = g_J \sqrt{J(J+1)}$
57	La <sup>3+</sup>	$4f^0$	0	0	0	$^1S_0$	0	0	0
58	Ce <sup>3+</sup>	$4f^1$	1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$	6/7	0,18	2,54
59	Pr <sup>3+</sup>	$4f^2$	1	5	4	$^3H_4$	4/5	0,80	3,58
60	Nd <sup>3+</sup>	$4f^3$	3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$	8/11	1,84	3,62
62	Sm <sup>3+</sup>	$4f^5$	5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$	2/7	4,46	0,85
64	Gd <sup>3+</sup>	$4f^7$	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$	2	15,75	7,94
65	Tb <sup>3+</sup>	$4f^8$	3	3	6	$^7F_6$	3/2	10,50	9,72
66	Dy <sup>3+</sup>	$4f^9$	5/2	5	15/2	$^6H_{15/2}$	4/3	7,08	10,65
67	Ho <sup>3+</sup>	$4f^{10}$	2	6	8	$^5I_8$	5/4	4,50	10,61
68	Er <sup>3+</sup>	$4f^{11}$	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$	6/5	2,55	9,58

Tableau A1-1: Principales caractéristiques des ions libres  $R^{3+}$  étudiés [1, 2].

Le facteur de De Gennes  $G_J$  est souvent utilisé afin de classer les éléments de terre rare du point de vue de leurs propriétés magnétiques, il est défini comme :

$$G_J = (g_J - 1)^2 J(J + 1) \quad (\text{A1.1})$$

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

## II. Les éléments de terre rare

Dans les métaux de transition, les couches externes  $3d$  et  $4s$  sont proches du niveau de Fermi. Les électrons  $s$  sont complètement délocalisés et se comportent pratiquement comme des électrons libres ; mais la densité d'états correspondante est extrêmement faible [1]. Les électrons  $3d$  présentent une grande densité d'états et sont responsables des propriétés magnétiques des éléments de transition. Les densités d'états des électrons  $3d$  et  $4s$  sont illustrées de manière schématique dans la figure A1-1.

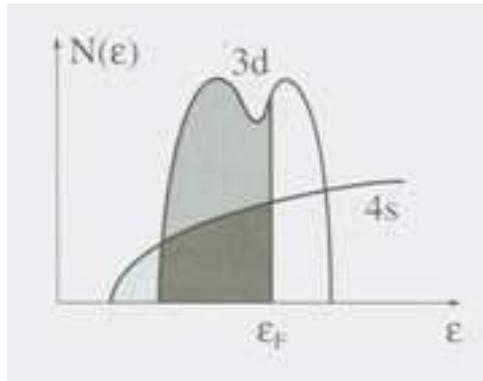


Figure A1-1: Densité d'états schématique d'une bande  $s$  et d'une bande  $d$  [1].

Certains métaux de transition  $3d$  présentent des configurations électroniques externes dont les deux sous-bandes de spins up et down des orbitales  $3d$  sont décalées en énergie. Ces orbitales responsables du magnétisme étant externes, elles sont très fortement influencées par leur environnement atomique. Parmi les métaux de transition  $3d$ , ceux ayant souvent un moment magnétique appréciable et étant ferromagnétiques sont principalement le cobalt, le fer et le nickel. Le cobalt présente généralement un ferromagnétisme fort et le fer un ferromagnétisme faible. La figure A1-2 [3] illustre les densités d'états des deux directions de spins. Dans le cas du cobalt, la sous-bande majoritaire est pleine, ce qui n'est pas le cas pour le fer où le niveau de Fermi coupe les deux sous-bandes. Ceci explique certaines différences entre le cobalt et le fer. Ainsi, pour le cobalt, une augmentation du nombre d'électrons  $3d$  (par une hybridation par exemple) diminue le moment magnétique ; dans le cas du fer, les effets d'une telle augmentation dépendront des détails de la structure de bande. Le caractère itinérant des électrons  $3d$  donne lieu à de fortes interactions magnétiques entre les atomes des métaux de transition et en conséquence à des températures de Curie élevées.

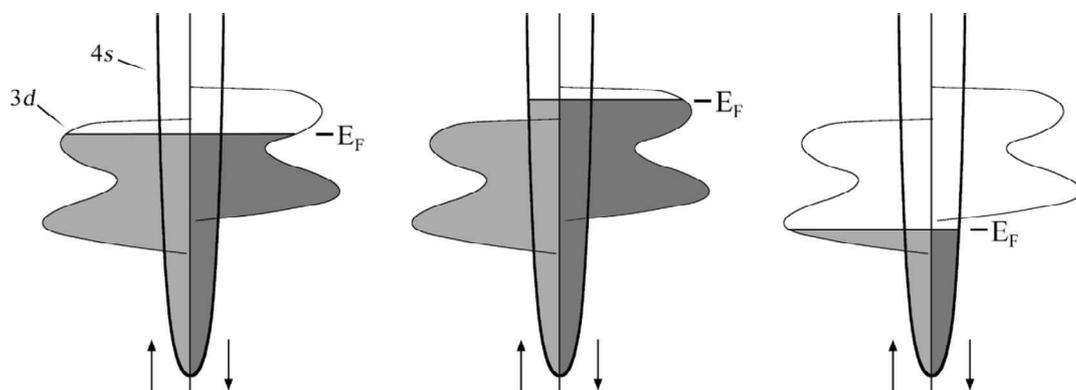


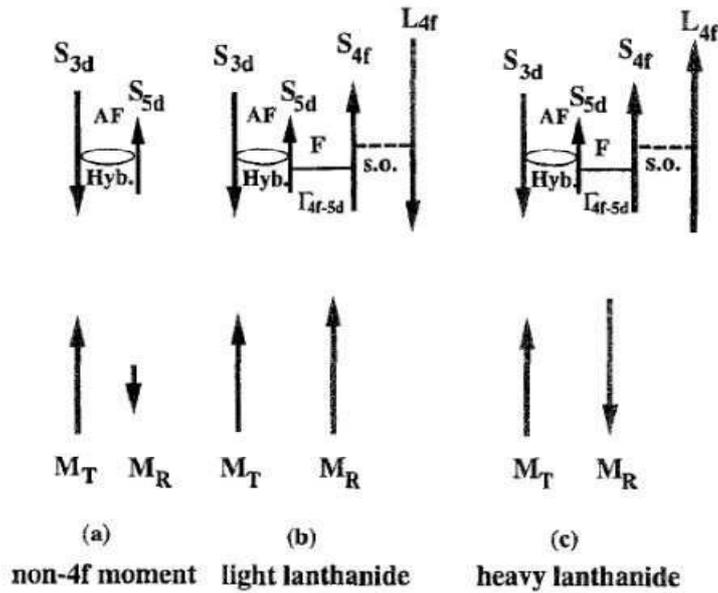
Figure A1-2: Représentation schématique de la densité des deux spins pour trois cas typiques : de gauche à droite magnétisme faible, magnétisme fort et demi-métal [3].

### III. Interactions dans les composés à base de terre rare et métaux de transition

Un paramètre important pour la description des propriétés magnétiques des composés intermétalliques formés d'éléments de terre rare et d'éléments de transition  $3d$ , est la constante de couplage magnétique entre les sous-réseaux. Généralement, dans ces composés, les interactions d'échange sont réparties en trois types : les interactions R-R entre les moments magnétiques au sein du sous-réseau R, les interactions T-T entre les moments magnétiques du sous-réseau de métal de transition  $3d$  et les interactions R-T entre les deux sous-réseaux. Les interactions d'échange entre métaux de transition sont dominantes et imposent des températures de Curie plus ou moins importantes selon le type de composé. Les interactions d'échange T-T sont directes. Les interactions R-R sont généralement très faibles et peuvent être négligées dans la plupart de ces composés (contenant du cobalt et/ou du fer). Les interactions R-T entre les sous-réseaux de terre rare et de métal de transition ont d'une manière générale un effet modeste sur la température de Curie par comparaison aux interactions T-T qui sont dominantes.

Les interactions d'échanges faisant intervenir l'élément de terre rare (R-T et R-R) sont généralement décrites par un modèle d'échange indirect proposé par Campbell [4] et réinterprété par Brooks et *al* [5-9]. Ce processus fait intervenir les électrons de conduction  $5d$  de l'élément de terre rare. En raison de la nature localisée de la couche électronique  $4f$ , l'interaction entre le spin  $4f$  et un spin d'électron itinérant se produit seulement à travers une interaction d'échange locale sur l'atome (R) décrite par les intégrales d'échange intra-atomiques  $\Gamma_{4f-5d}$ ,  $\Gamma_{4f-6s}$  et  $\Gamma_{4f-6p}$ . Parmi ces trois intégrales d'échange,  $\Gamma_{4f-5d}$  est dominante ; ceci constitue le point essentiel du modèle de Campbell. Les échanges R-T et R-R peuvent être dénotés par  $4f-5d-3d$  et  $4f-5d-5d-4f$  respectivement. Or, selon que la couche  $4f$  est moins ou plus qu'à moitié remplie, l'alignement des moments magnétiques  $4f$  et  $5d$  est inversé. Ceci est illustré sur la figure A1-3. Le type d'interaction R-T dépend du remplissage de la couche  $4f$  : les éléments de terres rares légers ont généralement des interactions de type ferromagnétique avec les métaux de transition  $3d$  contrairement aux éléments de terre rare lourds qui ont avec ces mêmes éléments des interactions de type antiferromagnétique, donnant lieu à des phases ferrimagnétiques. Signalons que, même si la majeure partie du magnétisme des éléments de terres rares provient de l'orbitale  $4f$ , l'orbitale  $5d$  ( $4d$  pour l'yttrium) peut elle aussi être polarisée. C'est pourquoi les éléments R dits non-magnétiques, en raison de l'absence d'électron sur leur orbitale  $4f$ , peuvent tout de même apporter dans certains cas une

petite contribution magnétique (pas forcément observable) normalement en interaction antiferromagnétique avec le réseau de métal de transition.



**Figure A1-3: Description schématique des couplages et interactions entre les moments magnétiques dans les intermétalliques R-T. Les lettres F et AF désignent les couplages de spin ferromagnétiques et antiferromagnétiques respectivement. L'hybridation 3d-5d (Hyb) les interactions d'échange interatomiques ( $\Gamma_{4f-5d}$ ) et de spin-orbite (s.o.) sont montrées [9].**

## Références de l'Annexe I

- [1] E. du Trémolet de Lacheisserie, ed., *Magnétisme, tome I – Fondements* (EDP Sciences, 2000).
- [2] V. Pop, I. Chicinas et N. Jumate, *Fizica Materialelor, Metode Experimentale* (Presă universitară Clujeana, 2001). 973-610-036-7 (en Roumain).
- [3] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [4] I. A. Campbell, Indirect exchange for rare earths in metals, *J. Phys. F: Met. Phys.* **2** (1972) L47-L50.
- [5] M. S. S. Brooks, L. Nordström et B. Johansson, 3d-5d band magnetism in rare-earth transition-metal intermetallics - total and partial magnetic-moments of the GdFe<sub>2</sub>-YbFe<sub>2</sub> laves phase-compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 2357-2371.
- [6] M. S. S. Brooks, L. Nordström et B. Johansson, Origin and ab initio evaluation of magnetic interactions in rare earth intermetallics, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 3393-3396.
- [7] M. S. S. Brooks, L. Nordström et B. Johansson, Rare-earth transition-metal intermetallics, *Physica B* **172** (1991)95-100.
- [8] M. S. S. Brooks, O Eriksson et B. Johansson, 3d-5d band magnetism in rare earth transition metal intermetallics: LuFe<sub>2</sub>, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 5861-5874.
- [9] M. S. S. Brooks et B. Johansson dans: *Ferromagnetic Materials*, **Vol. 7**, ed. K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1993) 139-230.

## Annexe II : Quelques éléments du modèle théorique de Moriya-Usami

Dans les systèmes d'électrons itinérants, les composantes ferromagnétiques et antiferromagnétiques des modes de fluctuation de spin peuvent coexister. Moriya et Usami [1-2] ont considéré un système sans anisotropie magnétique et exprimé l'énergie libre en fonction de l'aimantation uniforme  $M_0$  et de l'aimantation dépendante du nombre d'onde  $M_Q$ :

$$F = \frac{1}{2\chi_0} M_0^2 + \frac{1}{2\chi_Q} M_Q^2 + \frac{1}{4} \gamma_u M_0^4 + \frac{1}{4} \gamma_s M_Q^4 + \frac{1}{2} \gamma_{us} M_0^2 M_Q^2 + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{us} (M_0 \cdot M_Q)^2 - H_0 \cdot M_0 \quad (A2.1)$$

où  $H_0$  est le champ magnétique uniforme externe,  $\chi_0$  et  $\chi_Q$  sont les susceptibilités uniforme et dépendante du nombre d'onde respectivement.

$$\frac{1}{\chi_0} = \frac{1}{\chi_0^0} - I + \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial M_{0z}^2} \quad (A2.2)$$

$$\frac{1}{\chi_Q} = \frac{1}{\chi_Q^0} - I + \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial M_{Qx}^2} \quad (A2.3)$$

$$\gamma_u = \gamma_u^0 + \frac{1}{6} \frac{\partial^4 \Delta F}{\partial M_{0z}^4} \quad (A2.4)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^0 + \frac{1}{6} \frac{\partial^4 \Delta F}{\partial M_{Qx}^4} \quad (A2.5)$$

$$\gamma_{us} = \gamma_{us}^0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^4 \Delta F}{\partial M_{0z}^2 \partial M_{Qx}^2} \quad (A2.6)$$

$$\bar{\gamma}_{us} = \bar{\gamma}_{us}^0 + \frac{\partial^4 \Delta F}{\partial M_{0x} \partial M_{0z} \partial M_{Qx} \partial M_{Qz}} \quad (A2.7)$$

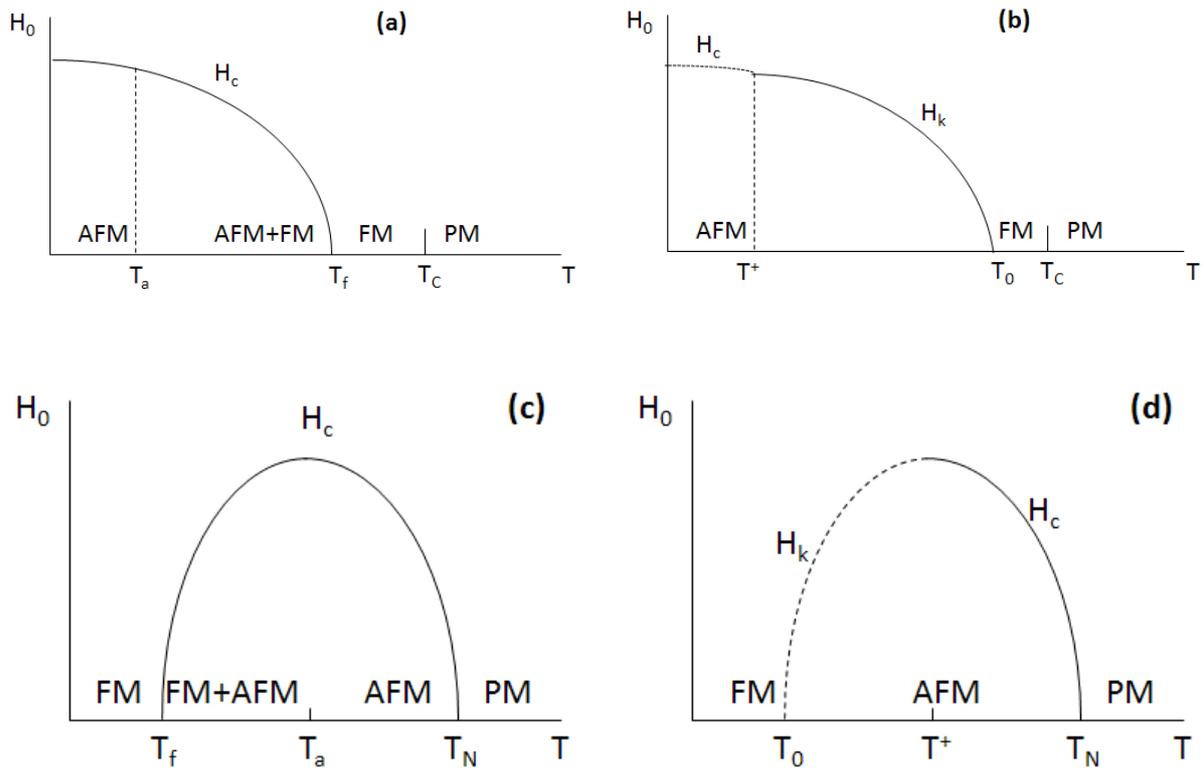
où  $I$  est la constante d'interaction électron-électron et  $\chi_0^0$  et  $\chi_Q^0$  sont les susceptibilités uniforme et dépendante du nombre d'onde respectivement pour  $I = 0$ .  $\Delta F$  est le terme correctif à l'énergie libre de Hatree-Fock qui résulte de la corrélation des fluctuations de spin. Les variations thermiques de  $1/\chi_0$  et  $1/\chi_Q$  sont dominées par les effets de corrélations des fluctuations de spin qui sont importantes dans les systèmes présentant un ordre magnétique.

Les états d'équilibre du système sont obtenus en minimisant l'énergie libre de l'expression (A2.1). Les conditions d'équilibre sont données par :

$$\left[ \frac{1}{\chi_0} + \gamma_{us} M_Q^2 \right] M_0 + \gamma_u M_0^3 - H_0 = 0 \quad (A2.8)$$

$$\left[ \frac{1}{\chi_Q} + \gamma_{us} M_0^2 \right] M_Q + \gamma_s M_Q^3 = 0 \quad (\text{A2.9})$$

A partir des équations A2.8 et A2.9 et en négligeant la dépendance en température des coefficients  $\gamma_u, \gamma_s$  et  $\gamma_{us}$ , quatre diagrammes de phase magnétiques différents peuvent être obtenus. Ces diagrammes de phase sont présentés figure A2-1.



**Figure A2-1: Diagrammes de phase possibles pour les systèmes d'électrons itinérants [1]. Les lettres FM, AFM et PM désignent les états ferromagnétiques, antiferromagnétiques et paramagnétiques respectivement.**

Les températures indiquées dans les diagrammes sont définies par :

$$1/\chi_0(T_c) = 0, 1/\chi_Q(T_N) = 0, \chi_Q/\chi_0(T_a) = \gamma_{us}/\gamma_s, \chi_Q/\chi_0(T_f) = \gamma_u/\gamma_{us}, \chi_Q/\chi_0(T_0) = (\gamma_u/\gamma_s)^{1/2} \text{ et } \chi_Q/\chi_0(T^+) = 3\gamma_u/\gamma_{us} - 2\gamma_{us}/\gamma_s.$$

Pour un fort couplage entre les aimantations  $M_0$  et  $M_Q$ , c'est-à-dire  $\gamma_{us}^2 > \gamma_u\gamma_s$ , diagramme (d) par exemple, une transition de phase du premier ordre se produit entre les états AFM et FM jusqu'à  $T^+$ . Au dessus de  $T^+$ , la transition est du second ordre. Le diagramme (d) est similaire à celui que nous avons déterminé pour les systèmes  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

D'autre part, quand le couplage entre  $M_0$  et  $M_Q$  est faible, c'est-à-dire  $\gamma_{us}^2 < \gamma_u\gamma_s$ , les états ferromagnétique et antiferromagnétique coexistent entre  $T_a$  et  $T_f$ .

## Références de l'annexe II

- [1] T. Moriya et K. Usami, Coexistence of ferro- and antiferromagnetism and phase transitions in itinerant electron systems, *Solid State Commun.* **23** (1977) 935-938.
- [2] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag ISBN 3540154221, 1985).



## Résumé

Notre étude à caractère pluridisciplinaire comprend l'élaboration de composés intermétalliques ainsi que la caractérisation de leurs propriétés tant structurales que magnétiques. Nos travaux ont porté sur des borures  $RT_{12}B_6$  où R est un élément de terre rare ou l'yttrium et T un métal de transition  $3d$  ainsi que des phases de Laves  $(Hf,Ta)Fe_2$ . Pour appréhender les propriétés physiques de ces composés, nous avons mis en œuvre diverses variables externes (température, champ magnétique, pression) mais aussi internes telle que la pression chimique liée à la substitution d'un élément par un autre.

Nous apportons une contribution à l'étude des propriétés magnétiques des composés  $RCo_{12}B_6$ . Les propriétés magnétiques de ces composés sont caractérisées à la fois par une température d'ordre qui varie peu avec l'élément de terre rare R et un moment magnétique de Co remarquablement faible. Nous montrons que les interactions d'échange R-Co sont de plus d'un ordre de grandeur plus faibles que les interactions Co-Co existant dans ces composés. La substitution du fer au cobalt dans les composés  $RCo_{12}B_6$  est possible et donne lieu à une localisation préférentielle. Grâce à la spectroscopie Mössbauer et à la diffraction neutronique, nous avons démontré l'extrême sensibilité de l'orientation des moments magnétiques à la substitution Fe/Co.

Le composé  $LaFe_{12}B_6$  présente des propriétés magnétiques remarquables avec un état fondamental antiferromagnétique (AFM) et une transition vers un état ferromagnétique (FM) qui peut être induite par le champ appliqué ou par la température. A basse température la transition métamagnétique AFM-FM est accompagnée d'une hystérésis très large et est caractérisée par des sauts spectaculaires comme l'illustre nos mesures magnétiques, de magnétostriction ou de transport. La transition métamagnétique s'avère également fort sensible à la pression appliquée. Le composé intermétallique  $LaFe_{12}B_6$  est caractérisé par une forte expansion thermique linéaire, un large effet magnétovolumique et présente à la fois des effets magnétocaloriques inverse et normal. L'effet de la substitution du cobalt ou du manganèse au fer ou du cérium au lanthane sur les propriétés structurales et magnétiques a été étudié de façon détaillée. La substitution Co/Fe ou Mn/Fe entraîne dans les deux cas une forte augmentation du champ critique de la transition métamagnétique. Inversement la substitution Ce/La, quant à elle, réduit fortement le champ de transition. L'étude de l'alliage amorphe  $LaFe_{12}B_6$ , préparé par hypertrempe, montre des propriétés magnétiques radicalement différentes puisque la phase amorphe devient alors ferromagnétique avec une haute température de Curie.

Enfin nous avons étudié les propriétés magnétiques intrinsèques du système intermétallique  $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$  pour lequel la solution solide est complète. L'analyse de l'ensemble des mesures a mis en lumière des comportements originaux du magnétisme du fer et ceci tant dans l'état ordonné que dans l'état paramagnétique. Le caractère inhabituel du magnétisme de ces composés est attribué au comportement d'électrons itinérants, lequel est à l'origine de la transition métamagnétique entre l'état AFM et l'état FM.

**Mots-clefs :** matériaux magnétiques – composés intermétalliques – diffraction neutronique – spectroscopie Mössbauer – champs magnétiques intenses – structure cristallographique et magnétique – transition métamagnétique – magnétocaloriques – magnétostriction

## Abstract

Our multidisciplinary study includes the synthesis of intermetallic compounds and the characterization of their structural and magnetic properties. Our work has focused on  $RT_{12}B_6$  borides where R is a rare earth element or yttrium and T a  $3d$  transition metal as well as (Hf, Ta) $Fe_2$  Laves phases. In order to understand the physical properties of these compounds, we have implemented various external variables (temperature, magnetic field, pressure) as well as internal variables such as the chemical pressure due to the substitution of one element with another.

Through this experimental work, we investigated the magnetic properties of  $RCO_{12}B_6$  compounds. The magnetic properties of these compounds present both an ordering temperature which is quasi independent of the rare earth element R and a remarkably small magnetic moment of Co. We show that the R-Co exchange interactions are more than an order of magnitude smaller than the Co-Co occurring in these compounds. We demonstrated that the iron for cobalt substitution in  $RCO_{12}B_6$  compounds gives rise to a preferential substitution scheme. Combining Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction, we have found that the magnetic ordering direction is extremely sensitive to Fe/Co substitution.

$LaFe_{12}B_6$  compound presents remarkable magnetic properties with an antiferromagnetic (AFM) ground state but it can be transformed into a ferromagnetic (FM) state by the applied magnetic field or by the temperature. At low temperature, the field-induced AFM-FM metamagnetic transition has a large hysteresis and exhibits ultra sharp jumps as shown in our magnetic, magnetostriction and transport measurements. The metamagnetic transition is also very sensitive to the applied pressure.  $LaFe_{12}B_6$  intermetallic compound shows a large linear thermal expansion, a huge volume magnetostriction and both normal and inverse magnetocaloric effects. The effect of cobalt or manganese for iron substitution or cerium for lanthanum substitution on the structural and magnetic properties was deeply investigated. Co/Fe or Mn/Fe substitution in both cases leads to a strong increase of the critical field of the metamagnetic transition. However Ce/La substitution reduces strongly the transition field. The investigation of  $LaFe_{12}B_6$  amorphous alloy, prepared by melt spinning, shows radically different magnetic properties since the amorphous phase becomes ferromagnetic with a high Curie temperature.

Finally we studied the intrinsic magnetic properties of the  $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$  system for which the solid solution is complete. The analysis of all the measurements highlighted original behaviours of the iron magnetism and this both in the ordered state and in the paramagnetic state. These remarkable properties are attributed to the itinerant character of the Fe  $3d$  band magnetism, which gives rise to the metamagnetic transition between the AFM and FM states.

**Keywords :** magnetic materials – intermetallic compounds – neutron diffraction – Mössbauer spectroscopy – high magnetic fields – crystallographic and magnetic structure – metamagnetic transition – magnetocalorics – magnetostriction