HAL
open science

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

Ancuta-Ioana Laslo

To cite this version:

Ancuta-Ioana Laslo. Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Grenoble; Universitatea Babeș-Bolyai (Cluj-Napoca, Roumanie), 2013. Français. NNT : 2013GRENY069 . tel-01558148

HAL Id: tel-01558148

https://theses.hal.science/tel-01558148v1

Submitted on 7 Jul 2017

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

UNIVERSITÉ BABEŞ-BOLYAI

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

ET DE

L'UNIVERSITÉ BABEŞ-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA

Discipline **: Physique**

Spécialité **: Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Ancuţa-Ioana LASLO

Thèse dirigée par **Prof.Dr. Olivier Isnard** et **Prof.Dr. Viorel Pop**

préparée au sein du **Institut Néel CNRS, Grenoble et Faculté de Physique, Cluj-Napoca**
dans **l'École Doctorale de Physique**

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

Thèse soutenue publiquement le **19 decembre 2013**,
devant le jury composé de :

Prof.Dr. Aurel POP
Professeur Doyen de Physique, Université Babeş-Bolyai, Président
Prof.Dr. Manfred NEUMANN
Professor Université d'Osnabrück, Rapporteur
Dr. H.D.R. Thomas MAZET
Maître de conférences, Université de Lorraine, Rapporteur
Prof.Dr. Marin COLDEA
Professeur Université Babes-Bolyai, Examinateur
Prof. Dr. Olivier ISNARD
Professeur Université Joseph Fourier, Directeur de thèse
Prof. Dr. Viorel POP
Professeur Université Babeş-Bolyai, Directeur de thèse

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Cette thèse franco-roumaine a été préparée en co-tutelle entre l'Université Joseph Fourier, devenue Université de Grenoble et l'Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca. Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué en partie au sein de département MCMF de l'Institut Néel du CNRS à Grenoble et en partie au sein de l'Institut Ioan Ursu du Faculté de Physique Cluj-Napoca. Je voudrais remercier la direction de ces départements de m'avoir accueillie et pour les excellentes conditions offertes pour effectuer mon travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Dr. Olivier Isnard, Professeur à l'Université Joseph Fourier et Dr. Viorel Pop, Professeur à l'Université Babes-Bolyai pour m'avoir fait confiance dans mon travail et pour m'avoir guidée et conseillée pendant toute la durée de la thèse. Qu'ils soient aussi remerciés pour leur immense patience et gentillesse, leur disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'ils m'ont prodigués pour que j'arrive à mener cette thèse à son terme.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Je remercie le Professeur Aurel Pop de l'Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, d'avoir bien voulu présider ce jury. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Dr. H.D.R. Thomas Mazet, Maître de conférences de l'Université de Lorraine qui a accepté d'être rapporteur de ma thèse. J'adresse ma reconnaissance au Professeur Marin Coldea de l'Université Babes-Bolyai pour les fructueuses et stimulantes discussions scientifiques et pour avoir bien voulu participer au Jury de soutenance. Une partie des travaux de cette thèse a été effectuée à l'Université d'Osnabrück dans le groupe de recherche de spectroscopie de photoémission. Je voudrais remercier le Professeur Manfred Neumann pour les excellentes conditions de travail, et l'hospitalité dont il a fait preuve envers moi lors des deux séjours que j'ai effectués dans son groupe, pour sa gentillesse, pour tous ses conseils et pour avoir accepté aussi la charge d'être rapporteur de cette thèse.

Je souhaite remercier le personnel du pôle magnétométrie et du pôle instrumentation de l'Institut Néel, particulièrement: Richard Haettel, Denis Maillard, Yves Deschanels, Didier Dufeu, Jaques Marcus, Olivier Leynaud et Sébastien Pairis qui m'ont aidée pour bien mener mes

expériences. Mes remerciements vont aussi à Dr. Maurice Guillot au Laboratoire des champs magnétiques intenses.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler avec mes collègues de Cluj, Grenoble et Osnabrück: Sever Mican, Eugen Dorolti, Albert Takács, Roxana Dudric, Simona Guţoiu, Natalia Coroian, Bogdan Neamțu, Léopold Diop, Sophie Tencé, Paulo W. Carvalho, Edgar Santos, Christine Derks et Anna Buling. Je les remercie pour la convivialité, pour leur aide, leur soutien et pour les utiles discussions, scientifiques ou non-scientifiques. Je ne peux pas oublier de remercier également Dr. Diana Benea pour ses conseils pour les calculs de structure de bande.

Je passe ensuite un grand remerciement à mes amis: Andreea, Geta, Teo, Dumi, Iza, Marc et Iulia. J'ai eu leur soutien inconditionnel, ils m'ont beaucoup aidée et encouragée à dépasser toutes les difficultés que j'ai rencontrées et pour ça, je tiens à leur adresser toute ma reconnaissance. Je remercie tous ceux qui m'ont aidée pour arriver à finaliser cette thèse et que j'ai peut-être oublié de mentionner ci-dessous - soyez assurés de ma sincère gratitude.

Enfin, une pensée particulière va directement à ma famille, notamment à mes parents et mon frère, à qui j'adresse toute mon affection et ma profonde reconnaissance pour leur confiance, leur amour et leur soutien autant financier que moral. J'espère être à la hauteur de leur fierté inconditionnelle.

Pour terminer, j'adresse mes remerciements à la communauté européenne et l'Université Babes-Bolyai pour la bourse de doctorat offerte via le Programme Opérationnel Sectoriel pour le Développement des Ressources Humaines 2007-2013 (POSDRU 88/1.5/S/60185), sous le projet intitulé "Innovative Doctoral Studies in a Knowledge Based Society", et aussi pour le financement fourni par le projet PN-II-ID-PCE-2012-4-0470 (Nr. 73/2.09.2013). Egalement je voudrais remercier la région Rhône-Alpes et son programme d'accueil MIRA, ainsi que l'Ambassade de France en Roumanie pour le soutien financier de mes séjours en France. Je voudrais enfin remercier l'Université d'Osnabrück pour le financement des deux séjours de recherche à Osnabrück.

Table de matières

Remerciements iii

Introduction 1

Chapitre 1 Propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques RCo_5 .. 5

1.1 Introduction 5

1.2 Généralité sur le magnétisme des composés R-T 6

1.3 Quelques caractéristiques des binaires R-Co 7

1.4 Rappels généraux des composés intermétalliques de type RCo_5 10

1.4.1 Caractéristiques des structures cristallines RCo_5 10

1.4.2 Caractéristiques magnétiques principales 13

1.5 Motivation de l'étude des composés de type $RCo_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga) 14

Chapitre 2 Techniques et méthodes expérimentales 17

2.1 Synthèse des échantillons 17

2.2 Méthodes de caractérisation 19

2.2.1 Diffraction de rayons X sur poudre 19

2.2.2 Diffraction de rayons X sur poudre orientée en champ magnétique 21

2.2.3 Diffraction de neutrons 22

2.2.3.1 Description de la technique expérimentale 22

2.2.3.2 Méthodologie d'affinement des diffractogrammes neutroniques 24

2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) 27

2.2.5 Magnétométrie par extraction 30

2.2.6 Susceptibilité en courant alternatif 33

2.2.7 Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) 34

Chapitre 3 Formation et caractérisation structurale des composés intermétalliques $RCo_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Tb, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga) 39

3.1 Etude structurale des composés $ErCo_4M$ (M = Si, Ga, Al, Ge) 39

3.2 Etude structurale des composés $SmCo_4M$ (M = Ga, Al, Ge) 43

3.3 Etude structurale des composés $TmCo_4M$ (M = Ga, Al) 46

3.4 Etude structurale des composés $PrCo_{5-x}Ge_x$ (x = 0.5, 1) 50

3.5 Etude structurale du composé $TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$ 51

3.6 Discussion sur l'évolution cristallographique de l'ensemble des composés $RCo_{5-x}M_x$ 52

3.7 Conclusions sur le comportement structural des composés $RCo_{5-x}M_x$ 59

Chapitre 4 Propriétés magnétiques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga) 63

4.1 Introduction 63

4.2 Equations et relations utilisées 64

4.3 Caractéristiques magnétiques des composés $ErCo_4M$ (M =Ga, Al, Ge ou Si) 66
4.3.1 Température d'ordre magnétique 66
4.3.2 Mesures d'aimantation 68
4.3.3 Etude par diffraction neutronique du composé $ErCo_4Ga$ 82
4.4 Caractéristiques magnétiques des composés $SmCo_4M$ (M =Ga ou Al) 84
4.5 Caractéristiques magnétiques des composés $TmCo_4M$ (M =Ga ou Al) 92
4.5.1 Etude par diffraction neutronique des composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$ 97
4.6 Caractéristiques magnétiques des composés $PrCo_{5-x}Ge_x$ (x =0,5 ou 1) 102
4.6.1 Etude par diffraction neutronique du composé $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ 105
4.7 Conclusions sur le comportement magnétique des composés $RCo_{5-x}M_x$ 106
Chapitre 5 Propriétés électroniques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}M_x$ étudiées par spectroscopie de photoémission (R = Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga) 109
5.1 Corrélation des spectres XPS Co *3s* avec les moments magnétiques de Co 110
5.2 Etude XPS de la bande de valence dans les composés $RCo_{5-x}M_x$ (R = Er, Sm ou Tm et x =0 ou 1) 113
5.3 Les déplacements chimiques des niveaux électroniques internes de terre rare, de gallium et cobalt 116
5.4 Calculs de structure électronique de bande dans le système $ErCo_4Ga$ 120
5.5 Conclusions 122
Conclusions générales et perspectives 125
Bibliographie 129
Annexe 137
Liste de publications et contributions 139
Résumé 143
Abstract 144
Rezumat 145

Introduction

L'étude de composés intermétalliques à base des métaux de transition *3d*, T, et d'éléments de terres rares (*4f*), R, présente un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, depuis quelques dizaines d'années déjà. Les propriétés remarquables de ces matériaux magnétiques proviennent de la présence simultanée, dans le même composé, de métaux de transition *3d*, caractérisés par un magnétisme itinérant donné par les électrons de la bande externe *3d*, et des métaux de terres-rares *4f* qui, eux, présentent un magnétisme localisé dû aux électrons de la couche interne *4f*. Il faut souligner l'intensité des recherches à caractère fondamental en cours sur les systèmes R-T. Ces travaux ont pour objectif une meilleure compréhension du magnétisme des éléments *3d* et *4f*. Les applications des intermétalliques R-T sont multiples dans le monde moderne et vont de la mise en œuvre de la magnétostriction pour les actionneurs et détecteurs à l'utilisation de la coercitivité pour les matériaux magnétiques durs, mais des nouvelles applications sont aussi envisagées, par exemple dans l'électronique de spin. Actuellement, les aimants permanents les plus performants au monde appartiennent aussi à cette classe de matériaux. Nous rappelons ici les aimants de type $R_2Fe_{14}B$ et les aimants de type Sm-Co. Les aimants permanents sont des matériaux magnétiques "durs" qui, une fois aimantés, conservent leur aimantation à la température d'utilisation. Leurs propriétés magnétiques dépendent des propriétés intrinsèques des composés qui les constituent. Elles dépendent aussi fortement de la microstructure du matériau obtenu, liée au procédé de fabrication. Aujourd'hui, la miniaturisation des dispositifs (micromoteurs, micro-capteurs, etc.) nécessite la réduction de la taille des aimants tout en maintenant leurs performances. Signalons que l'optimisation des performances des aimants est un gage de développement durable puisque cela peut apporter un gain significatif en termes de rendement de machines électriques et donc contribuer à la réduction des pertes énergétiques dans notre société. Outre ces applications dans l'électrotechnique, les composés R-T sont aussi largement utilisés pour l'enregistrement magnéto-optique ou comme actionneurs magnétostrictifs et peuvent potentiellement présenter d'autres propriétés spécifiques telles qu'un effet magnéto-calorique important. En effet, il a été découvert aux Etats-Unis dans le système $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [PEC97-1-4, MOR98] un effet magnétocalorique important qui peut être mis à profit pour développer de nouveaux

réfrigérateurs. Cette découverte a suscité un vif intérêt. Signalons qu'un article scientifique a été publié dans Nature [TEG02] faisant état d'effets magnétocaloriques encore plus forts pour le composé MnFeAsP. Il est remarquable que les deux classes de matériaux magnétocaloriques de hautes performances combinent un métalloïde soit à un élément *4f* soit à des éléments *3d*. Nous souhaitons pour notre part tester la possibilité de combiner ces trois familles d'éléments pour apporter une contribution expérimentale à la connaissance fondamentale de ces matériaux. A terme, ces connaissances pourraient être mises à profit pour optimiser les propriétés physiques, plus particulièrement le comportement magnétique de matériaux fonctionnels.

La recherche se concentrera donc sur des composés modèles alliant métal de terre-rare, le cobalt et un élément p métalloïde. Ce type de composés intermétalliques conjugue en effet des propriétés magnétiques exceptionnelles: aimantation élevée et une température de Curie importante données par le Co et une forte anisotropie magnétocristalline grâce à la présence des éléments R. Par ailleurs, les composés intermétalliques associant un élément semi métallique M (élément p) à deux métaux R et Co de tailles et électronégativités nettement différentes permettent de disposer de liaisons métalliques, mais aussi d'interactions localisées, de type covalent, entre métaux et élément semi métallique.

La structure de cette thèse consiste en 5 chapitres, suivis des conclusions générales et de la bibliographie utilisée.

Le *premier chapitre* est conçu pour donner un contexte à notre étude. Nous présentons ici quelques caractéristiques structurales et magnétiques des composés de type R-T, R-Co et RCo_5 et nous concluons avec la motivation qui nous a conduit à étudier les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ (M = Si, Ge, Al, Ga; x = 0,5 ou 1).

Les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et pour la caractérisation des échantillons sont décrites dans le *deuxième chapitre*. Les principes scientifiques de ces techniques sont présentés ainsi que les conditions expérimentales exactes dans lesquelles chaque expérience a été réalisée.

Dans le *troisième chapitre* sont présentés et discutés les résultats de l'étude structurale des cinq systèmes des composés $RCo_{5-x}M_x$ (R=Pr, Sm, Tb, Er, Tm). L'effet des substitutions des éléments M au cobalt sur la formation, les paramètres de maille et le domaine de stabilité de la structure cristallographique de type $CaCu_5$ est mis en évidence ponctuellement sur chaque système puis présenté de manière synthétique à la fin de ce chapitre.

Le *chapitre quatre* est consacré à l'étude des propriétés magnétiques des composés $RCo_{5-x}M_x$, où R = Pr, Sm, Er, Tm. Une brève revue des équations utilisées est donnée avant la présentation et discussion des résultats. La caractérisation de ces composés du point de vue magnétique a été faite en utilisant des mesures magnétiques diverses, diffraction de rayons X sur poudres orientées et aussi diffraction neutronique. Le dernier paragraphe de ce chapitre résume les conclusions sur l'influence de la présence des atomes non-magnétiques M substitués au cobalt sur les propriétés magnétiques des systèmes $RCo_{5-x}M_x$ étudiés.

Ensuite, le *cinquième chapitre* est dédié à l'étude des propriétés électroniques de quelques systèmes de type $RCo_{5-x}M_x$, à partir de mesures de spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS). Des informations sur les densités d'état électronique ont été obtenues en utilisant des calculs de structure de bandes aussi.

A la fin, pour donner une vue d'ensemble sur ce travail, une synthèse des résultats obtenus et quelques perspectives sont présentées dans les *conclusions générales*.

Chapitre 1

Propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques RCo_5

1.1 Introduction

Les composés intermétalliques à base de terres rares et de métaux de transition *3d* font l'objet de nombreuses études, tant pour leurs propriétés magnétiques intéressantes qu'en raison de la multitude de leurs applications techniques possibles (aimants permanents, actionneurs ou détecteurs magnétostrictifs, matériaux magnétocaloriques, magnétorésistances …).

Les éléments de terres rares aussi nommés les lanthanides (R) sont des éléments chimiques dont le numéro atomique (Z) est compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutétium). D'habitude ces éléments sont accompagnés dans la nature par l'yttrium, qui possède des propriétés chimiques similaires avec celles des lanthanides. La configuration électronique externe (couches *5d-6s*), qui détermine le nombre et la nature des électrons de valence, est approximativement la même pour les 15 éléments compris dans le groupe des lanthanides. De plus, leur rayon atomique (de l'ordre de 1,8 Å) varie peu, même s'il diminue avec l'augmentation de Z (phénomène connu comme «la contraction des lanthanides»). En conséquence, les propriétés chimiques des terres rares sont similaires. Par contre, leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes. Comme la structure électronique de R ([Xe] $4f^n\ 5d^1\ 6s^2$) est incomplète au niveau *4f*, il y a un remplissage progressif de cette couche interne avec des électrons, ce qui fait que les moments cinétiques de spin et orbital varient beaucoup le long de la série [BUS77].

Les métaux de transition *3d* (T) sont placés au milieu du tableau périodique des éléments, ayant un numéro atomique compris entre 22 (titane) et 30 (zinc). Leurs rayons atomiques sont nettement plus petits que ceux des éléments R (r = 1,25 Å dans le cas de Co, par exemple), ce qui donne des volumes atomiques réduits et des plus grandes densités atomiques. Le magnétisme de T est dû aux électrons itinérants *3d* qui forment une bande d'énergie très étroite et incomplète.

1.2 Généralité sur le magnétisme des composés R-T

Lorsque l'on allie les deux types d'atomes dans les composés intermétalliques R-T on obtient des propriétés magnétiques très intéressantes dues à la combinaison des deux types très différents de magnétisme. Comme la couche incomplète *4f* des éléments R est interne (à l'extérieur se trouve les couches *5d* et *6s*), les moments magnétiques *4f* sont bien localisés et les interactions magnétiques sont faibles à ce niveau. Inversement la couche électronique des éléments de transition *3d* (T) est externe, les électrons responsables des propriétés magnétiques présentent donc un fort caractère délocalisé. Remarquons aussi l'importance de composés de type demi-métal pour l'électronique de spin [GRA12]. Les moments magnétiques théoriques des lanthanides peuvent être significativement différents de ceux expérimentaux, ceci à cause de l'influence du réseau métallique (effet de champ cristallin par exemple). Dans le cas de métaux de transition *3d* les moments magnétiques sont très sensibles à l'environnement atomique, à la concentration des électrons et aux interactions magnétiques présentes dans le système.

Le mécanisme d'échange entre les deux sous-réseaux (R et T) est indirect. Pour décrire ce mécanisme, l'interaction *RKKY* (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida*) [RUD54, KAS56, YOS57, BRO93] est un choix possible. Mais cette théorie, proposée initialement pour les alliages dilués de métaux de transition, est moins directement transposable dans le traitement des interactions indirectes qui ont lieu dans les composés R-T. Cela a amené Campbell (1972) à postuler une voie d'interaction *4f-5d-3d*, basée sur l'idée que l'interaction d'échange entre les spins *4f* localisés et les spins *3d* itinérants peut se passer seulement par l'interaction d'échange locale intra-atomique *4f-5d* (au niveau de R), suivi par une interaction interatomique *5d-3d* (de nature indéfinie, mais similaire à l'interaction *d-d* dans les alliages de métaux T) [BAR73, CAM72, DUC97, BUR11]. Plus récemment, une réinterprétation du modèle du Campbell a été faite par Brooks et al. en 1991 [BRO91a-c]: l'interaction d'échange effective *4f-3d* implique l'échange *4f-5d*, l'échange *3d-5d* et l'hybridation entre les états *3d* (T) et *5d* (R). Un schéma de ce mécanisme est montré dans la figure 1.1. Dans les trois situations (moment *4f* nul, terres rares lourdes et terres rares légères) l'alignement ferrimagnétique entre les spins des électrons *3d* et *5d* est créé via l'hybridation *3d-5d*. Cela donne un alignement parallèle des moments magnétiques pour les composés avec des terres rares légères et un alignement antiparallèle pour les composés avec des terres rares lourdes [DUC97, BRO91b, BUR90].

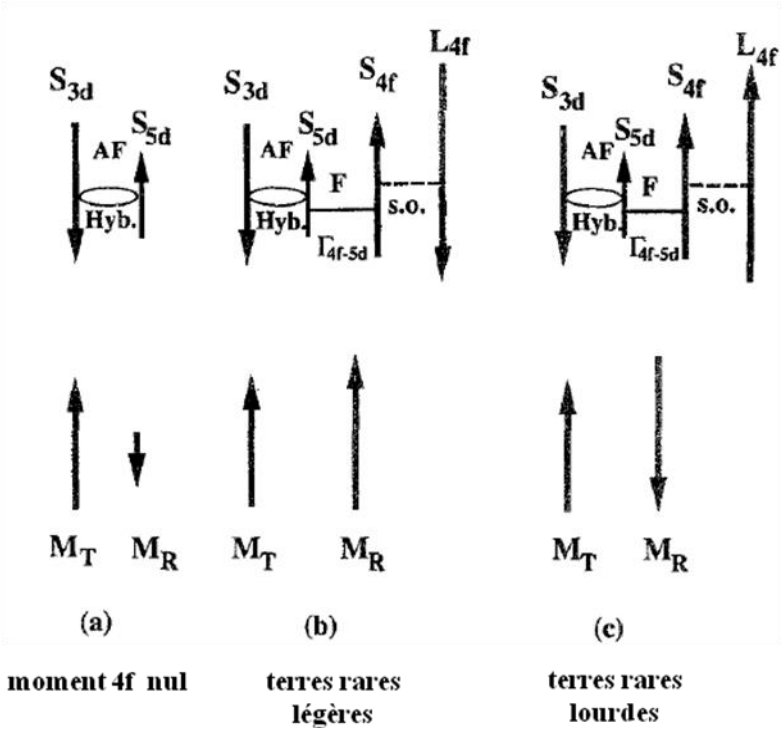


Fig. 1.1 Schéma du mécanisme d'interaction entre les moments magnétiques dans les composés intermétalliques R-T. (F-couplage ferromagnétique, AF- couplage antiferromagnétique, Hyb.- hybridation *3d-5d*, $\Gamma_{4f\text{-}5d}$- l'échange local *4f-5d*, s.o.-l'interaction spin-orbite) [BRO91a-c, DUC97]

1.3 Quelques caractéristiques des binaires R-Co

La différence significative d'électronégativité entre les terres rares et les métaux de transition *3d* favorise la formation de liaisons R-T [AND85, BEN91, LAS10a]. Il se forme de nombreux composés intermétalliques R-T. Dans le cas particulier du système binaire R-T dans lequel le métal de transition *3d* est le cobalt (Co) se forment 14 composés intermétalliques: R_3Co, R_5Co_2, $R_{24}Co_{11}$, $R_{12}Co_7$, R_4Co_3, $RCo_{0,85}$, R_2Co_3, RCo_2, RCo_3, R_2Co_7, R_5Co_{19}, RCo_5, R_2Co_{17}, RCo_{13} [ASM90]. Le grand nombre de ces composés et leurs structures assez diverses sont probablement aussi attribuables à la différence significative de taille entre les deux types d'atomes, R et Co, ce qui permet un large éventail d'arrangements atomiques [BUS80]. Malgré les similitudes chimiques entre les lanthanides, ces composés intermétalliques ne se forment pas tous pour toutes les lanthanides. Ce point est illustré sur la figure 1.2 qui compare les diagrammes binaires Er-Co et Sm-Co [WU93, BUS68, ASM90].

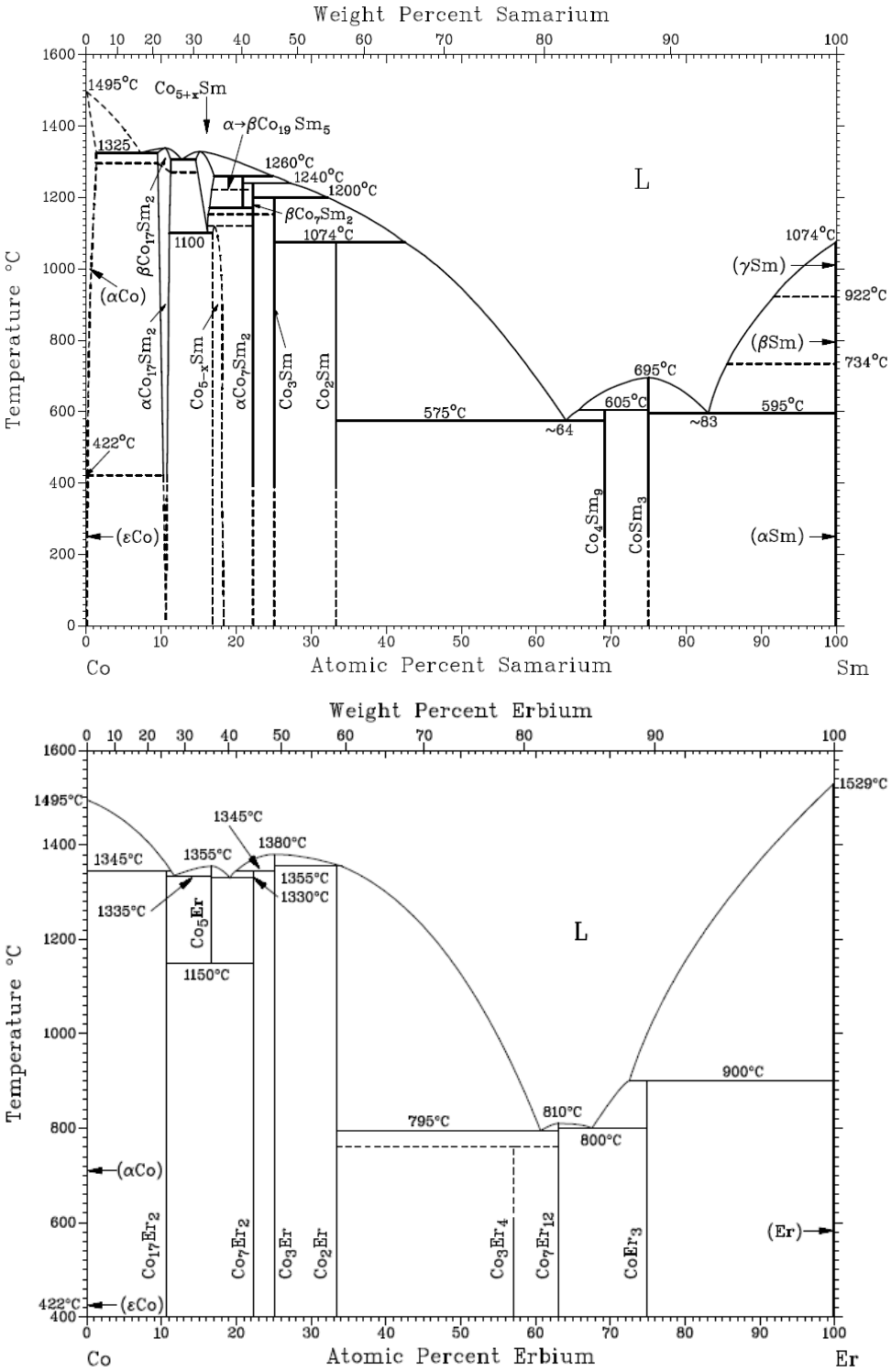


Fig. 1.2 Exemple de diagrammes de phase pour les systèmes binaires Sm-Co et Er-Co [ASM90]

Pour expliquer les propriétés intrinsèques des composés intermétalliques R-Co, il est nécessaire d'invoquer les notions d'interaction d'échange et d'anisotropie magnétocristalline. Il y a trois types d'interactions dans ces systèmes: les interactions entre les moments magnétiques de terre rare (R-R), les interactions entre les moments magnétiques de Co (Co-Co) et les interactions entres les deux sous-réseaux (R-Co). Les interactions Co-Co sont positives et donnent un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques *3d*. Ce type d'interactions gouvernent la dépendance en température de l'aimantation du sous-réseau de Co et aussi la valeur de la température de Curie (T_c) d'un composé R-Co. En ce qui concerne les interactions R-R, celles-ci sont les plus faibles dans les systèmes R-Co et, pour la plupart des composés, peuvent être négligées par rapport aux autres interactions R-T et T-T. La contribution des interactions de type R-Co à la T_c est généralement petite, son influence est surtout déterminante pour la structure magnétique interne, la détermination de la stabilité thermique des moments magnétiques *4f* et aussi de la variation en température de l'anisotropie du sous-réseau de R. Dans les composés intermétalliques R-Co l'origine de l'anisotropie magnétocristalline se trouve dans les deux sous-réseaux. Ainsi, à basses températures, l'anisotropie magnétocristalline de R est plus forte et celle-ci va être transférée (via l'interaction d'échange R-Co) vers le Co. Dans le domaine des hautes températures il se passe le contraire: l'anisotropie du Co est plus forte et cela peut affecter le sous-réseau R. Ainsi lorsque les propriétés recherchées nécessitent la coexistence d'anisotropie et d'interaction d'échanges élevées, des propriétés optimales peuvent être obtenues seulement dans le cas d'un fort couplage R-Co [DUC97].

L'yttrium n'est pas un lanthanide mais dans le système Y-Co, il se forme des composés isotypes avec ceux rencontrés dans les systèmes R-Co. Comme le moment magnétique de Y est nul, les composés Y-Co, ayant des comportements similaires aux R-Co, peuvent offrir des informations sur le magnétisme du sous-réseau de Co [COR08]. Les atomes de Co occupent des positions cristallographiques bien définies et, en conséquence, en utilisant la diffraction des neutrons par exemple, on peut obtenir des indications précieuses sur le magnétisme des électrons *3d* [BUS77]. La figure 1.3 montre l'influence du voisinage sur le moment magnétique de Co dans les phases Y-Co. On observe que le moment magnétique moyen par atome de Co et la T_c diminue avec la diminution de concentration de Co [BUR90].

Signalons aussi que, le système Gd-Co peut être intéressant à étudier: comme le Gd a une couche *4f* sphérique, il est insensible aux effets de champ cristallin, on peut considérer son

moment magnétique constant et ainsi calculer le moment magnétique de Co [TAY69]. La différence essentielle entre les composés intermétalliques R-T avec Gd et Y vient du fait que le Gd a un fort moment magnétique et on peut étudier aussi l'effet des interactions d'échange R-T sur le magnétisme du cobalt.

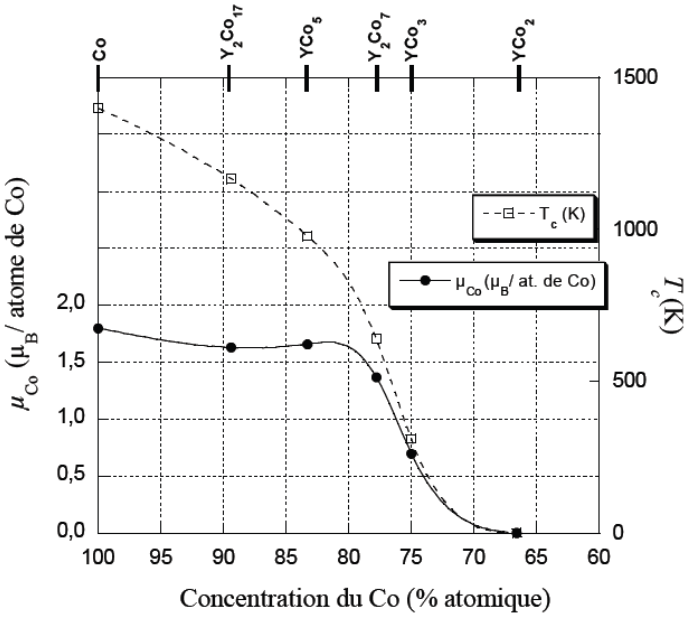


Fig. 1.3 Evolution du moment magnétique moyen du cobalt à 4 K et de la température de Curie en fonction de la concentration de cobalt dans les composés binaires Y-Co [BUR90, COR08].

1.4 Rappels généraux des composés intermétalliques de type RCo_5

1.4.1 Caractéristiques des structures cristallines RCo_5

La série RCo_5 est une des plus importantes parmi les composés intermétalliques à base de terres rares et métaux de transition *3d*. Grâce à leurs propriétés magnétiques dures exceptionnelles (température de Curie et aimantation à saturation élevées, forte anisotropie magnétocristalline) ces composés sont utilisés très souvent comme aimants permanents, dans une très grande variété d'applications technologiques.

Les premières études ayant comme sujet les composés RCo_5 ont été faites sur leur domaine d'existence et leur structure cristalline. En 1947 Vogel et Fülhing ont étudié le système Ce-Co et $CeCo_5$ a été parmi les 5 composés définis identifiés dans ce système [LEM66]. Nassau, Cherry et

Wallace [NAS60] ont effectué en 1960 des analyses aux rayons X sur des composés RCo_5 et ils ont trouvé qu'ils cristallisent dans la structure hexagonale de type $CaCu_5$ (découverte en 1940 par Haucke [HAU40]) qui appartient au groupe d'espace P6/mmm. Cette structure est montrée dans la figure 1.4.

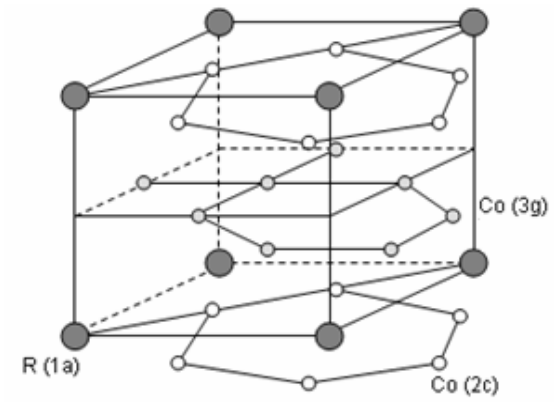


Fig. 1.4 Représentation de la structure type $CaCu_5$ dans les composés RCo_5 [HAU40, SCH80]

Les atomes de cobalt sont situés dans les positions 2c et 3g de Cu et les atomes de lanthanides dans les sites 1a de Ca. Les coordonnées et les symétries cristallographiques de ces sites sont présentées dans le tableau 1.1 [ITC A].

Tab. 1.1 Coordonnées et symétries cristallographiques des sites atomiques dans la structure RCo_5 [ITC A, HAU40]

Site	Coordonnées	Symétrie du site
1a (R)	(0, 0, 0)	6/mmm
2c (Co)	(1/3, 2/3, 0)	$\bar{6}$m2
3g (Co)	(1/2, 0, 1/2)	mmm

Les composés RCo_5 se forment pour tous les lanthanides ainsi que pour Y [ASM90], mais la plupart ne sont stables qu'à haute température [BUS77] et seuls les composés avec des terres rares légères se forment dans la stœchiométrie 1-5. Dans le cas des éléments de terres rares lourds, les composés avec la stœchiométrie 1-5 ne cristallisent pas dans la structure $CaCu_5$ idéale. Pour stabiliser la phase $CaCu_5$ dans ces composés il faut ajouter un excès de Co [VEL68, LEM66, DEP77]. En fonction de cet excès de cobalt, il peut exister, selon la nature de l'élément

de terre rare, un large domaine de stabilité des composés RCo_5. Afin de prendre en compte l'excès de Co, la structure type $CaCu_5$ doit être légèrement modifiée et cela se concrétise par la présence des paires d'atomes de cobalt (paires aussi nommées 'dumb-bell' en anglais) substituées aux atomes des éléments de terre rare ou Y [BUS68]. La formule générale de ces composés devient $R_{1-s}Co_{5+2s}$ où s est la fraction des atomes R remplacée aléatoirement par des paires de Co [SCH69, SCH80, DEC82, ZLO06].

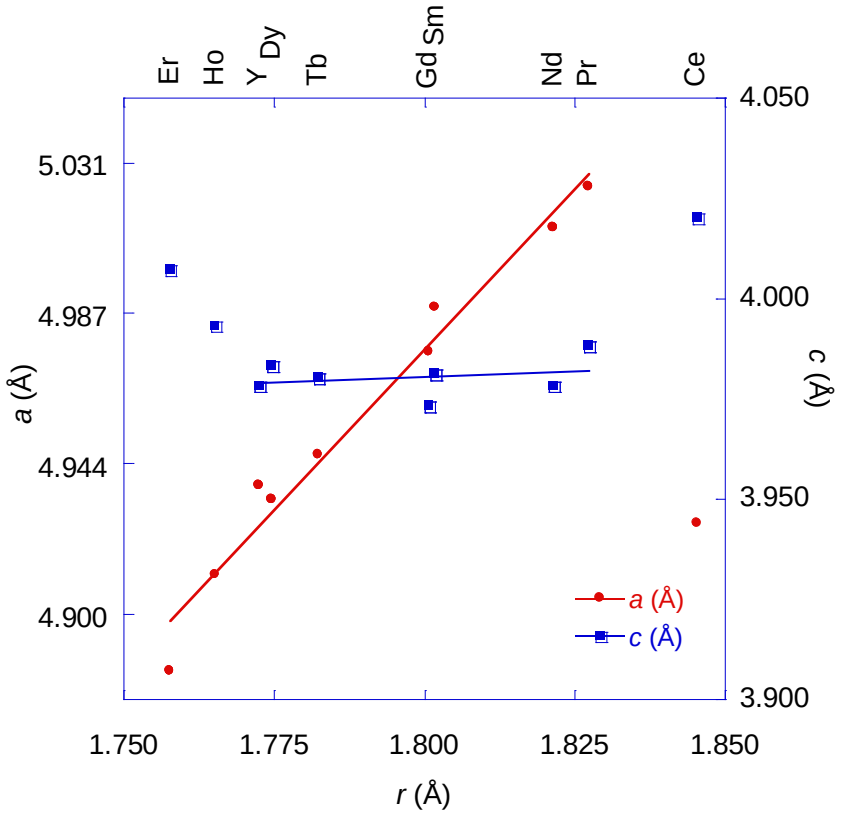


Fig. 1.5 Evolution des paramètres de maille *a* et *c* en fonction du rayon métallique de l'élément de terre rare dans la série RCo_5 [LEM66, BEN91, BUR90]

Dans les composés RCo_5, la maille élémentaire hexagonale est décrite par les paramètres de maille *a* et *c*. La valeur du paramètre de maille *a* varie de façon significative dans la série, en comparaison avec la valeur du paramètre *c* qui peut, en première approximation, être considérée comme constante [LEM66, COR08] (voir figure 1.5). Il a été montré que le paramètre *a* augmente avec le rayon de la terre rare [DEP77]. Ce comportement indique que le paramètre *a* est dicté par des distances inter atomiques entre R et Co dans le plan de base. La variation de la

distance R-Co avec R peut être due à la variation d'électronégativité de R dans la série des lanthanides [RAY77] ou/et à la variation de taille de l'atome R dans la série des lanthanides [PEA80]. La valeur du paramètre de maille *c* est déterminée par la dimension de Co et des distances Co-Co, puisqu'elle varie peu avec R [PEA80]. Ce constat s'applique aux composés RCo_5 à l'exception des composés non stœchiométriques comportant un fort taux de paires de substitution. En raison de la forme allongée de la paire de substitution, le paramètre de maille *c* des phases RCo_{5+a} (ou R est lourd) augmente progressivement avec le nombre des paires de substitution [DEP77]. Pour avoir une structure $CaCu_5$ idéale, le rapport (*c/a*) doit être égal à $(2/3)^{1/2}$ et certaines structures RCo_5 se rapprochent de cette valeur [COR08].

1.4.2 Caractéristiques magnétiques principales

Concernant les propriétés magnétiques des composés RCo_5 les premiers résultats ont été publiés par Nesbitt, Wernick et Corenzwit [NES59], sur des alliages Gd-Co. Des études sur les caractéristiques magnétiques des phases RCo_5 ont continué systématiquement au cours des années suivantes [HUB60, HUB62, NAS60, NES61, NES62, CHE62], atteignant le point culminant de la découverte (par Strnat et all. en 1967 [STR67]) et le développement des aimants permanents $SmCo_5$.

La dominance des interactions Co-Co induit des températures de Curie assez élevées dans les composés RCo_5 (T_c ~1000 K) et la terre rare contribue à la forte anisotropie grâce au fort couplage spin-orbite [LEM66, COR08]. Les atomes de Sm et Er ont une anisotropie axiale pendant que Pr, Nd, Tb, Dy, Ho ont une anisotropie planaire dans RCo_5 [GRE73]. Le sous-réseau de Co présente aussi une importante anisotropie axiale dans ces composés. Ce fait est dû à un fort couplage entre le spin et le moment orbital non négligeable de Co. Mais l'anisotropie diffère pour le Co situé sur le site 2c (Co_{2c}) et 3g (Co_{3g}): le Co_{2c} a une anisotropie axiale, pendant que Co_{3g} a une anisotropie planaire [STR79]. Cette différence de comportement est due au voisinage différent des deux sites cristallographiques et montre que le magnétisme *3d* du Co est très sensible à son environnement local puisque la couche *3d* est une couche externe [TAS75, SCH80].

Dans l'état ordonné le moment de Co dans ces composés est proche de celui rencontré dans Co pur (~1,72 μ_B à 300 K) [TRE00, COE96]. En ce qui concerne les moments magnétiques des lanthanides dans RCo_5, ils sont pour la plupart, proches des moments théoriques des ions R^{3+}, à

l'exception de Pr et Nd qui peuvent présenter des moments magnétiques inférieurs, à cause de l'hybridation *4f-5d* ou pour des effets d'interactions d'échanges [KAN97, GIV99]. L'aimantation à 4 K a des valeurs élevées dans les composés contenant des terres rares légères, composés qui sont ferromagnétiques, et des valeurs plus petites dans les composés ferrimagnétiques formés avec des terres rares lourdes [BUR90, LEM66].

1.5 Motivation de l'étude des composés de type $RCo_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga)

Il y a un grand nombre de nouveaux composés intermétalliques qui peuvent se former à partir des phases de type RCo_5. Les structures cristallographiques de ces nombreux composés peuvent être décrites à partir de la structure $CaCu_5$ par des remplacements partiels des atomes et par des déplacements des différents empilements de la structure de départ [BUR90]. Récemment l'introduction des éléments des groupes III et IV dans les composés RCo_5 a attiré un intérêt croissant dans la communauté de la recherche internationale [PED87, THA96, BUR97, THA99, CHA00, MIN04, COR08]. Il a été montré que non seulement l'aluminium et le gallium mais aussi le silicium pouvaient rentrer dans cette structure. Le magnétisme de ces composés $RCo_{5-x}M_x$ s'en est alors trouvé fortement modifié non seulement au niveau macroscopique (température d'ordre, aimantation), mais aussi au niveau microscopique (magnétisme atomique, anisotropie, structure électronique..). C'est dans la lignée de ces études que se situe notre démarche, motivée par le souhait d'apporter une contribution expérimentale à ces systèmes. L'étude effectuée dans cette thèse est dédiée aux composés de type $RCo_{5-x}M_x$, ou M= Si, Ge, Al, Ga et R= Pr, Sm, Tb, Er et Tm pour x=0,5 et x=1.

La motivation pratique de cette étude envisage l'amélioration de certaines propriétés magnétiques des composés de départ et la réduction de leur coût de fabrication. Une attention particulière sera portée sur les composés de type $SmCo_{5-x}M_x$ qui peuvent présenter des propriétés magnétiques potentiellement intéressantes pour les aimants permanents (comme leur composé d'origine, $SmCo_5$).

L'intérêt fondamental est également important et reste notre motivation majeure: le magnétisme *3d* du Co (très sensible au voisinage, cf. chapitre 1.2) peut souffrir de changements plus ou moins significatifs en présence des atomes M dans son voisinage (qui sont des éléments p) due à l'hybridation des orbitales d et p. Comme l'étude par diffraction neutronique n'est pas

possible pour les composés avec Sm (car Sm absorbe fortement les neutrons thermiques), nous avons prévu la nécessité d'étudier des composés isotypes présentant un comportement similaire. En terme d'anisotropie, Er et Tm sont les terres rares qui offrent le plus de similitudes au niveau de la forme de la couche *4f*: le signe du cœfficient de Stevens du second ordre (α_J) est le même [STE52, COE10]. La forme de la distribution de charge électronique *4f* est allongée pour une valeur positive de α_J et est aplatie si α_J est négative [STE52, SKO09]. A titre de comparaison, nous nous sommes aussi intéressés au cas d'un élément de terre rare de début de série: Pr (dont la taille est proche de celle du samarium), ainsi qu'au cas d'un élément de terre rare de milieu de série Tb (les deux ayant un coefficient de Stevens du second ordre de signe opposé à celui de Sm, Er ou Tm). Nous utiliserons le cas de R=Er pour comparer l'effet des différents éléments de substitutions: Si, Ge, Ga, Al.

Chapitre 2

Techniques et méthodes expérimentales

2.1 Synthèse des échantillons

Les échantillons ont été élaborés à partir de matériaux à l'état massif de haute pureté: 99,9% pour les éléments de terre rare et les métalloïdes (Si, Ge, Al, Ga) et 99,5% pour le cobalt. Les matières premières ont été mélangées en quantités correspondants avec les stœchiométries désirées, pesées avant avec une précision de l'ordre du milligramme. Un excès de 3%, 5% et 1% a été envisagé pour les échantillons ou R = Sm, Tm et Pr, pour éviter la perte de masse par évaporation rapide.

La synthèse des composés étudiés a été réalisée par fusion à induction dans un four à haute fréquence, en utilisant la technique du creuset froid. La figure 2.1 illustre le four à induction et le schéma du principe de fonctionnement.

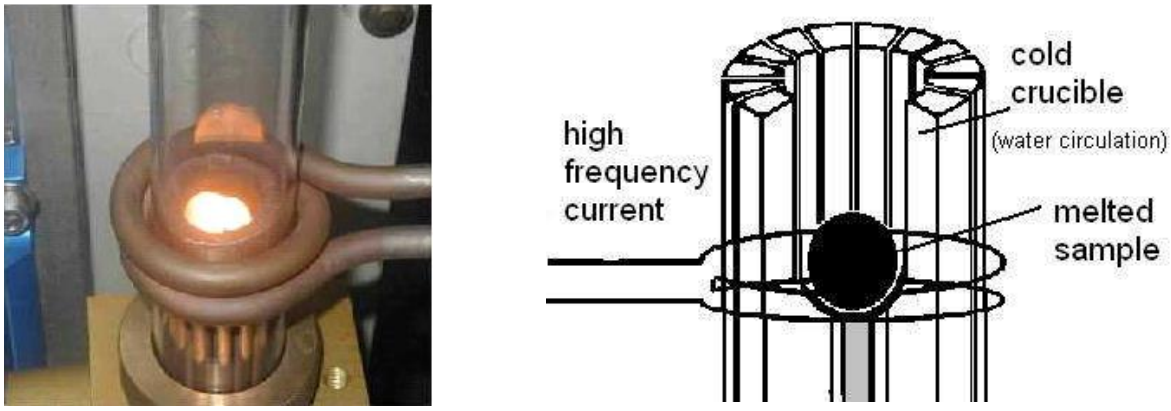


Fig 2.1 Schéma du four à induction [RÖM08]

Les éléments constituants sont introduits en quantités stœchiométriques dans un creuset de cuivre sectorisé et refroidi à l'eau. Une série de deux ou trois rinçages vide-argon de haute pureté, ainsi que le chauffage sous vide à basse puissance précédent la fusion effective afin

d'obtenir une atmosphère aussi propre que possible. 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.

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 conducteur et si la puissance est suffisante, le conducteur 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 conducteurs soit suffisamment grand pour élever la température autour d'une valeur plus grande que la température de fusion du matériau non conducteur. La sectorisation du creuset en secteurs isolés électriquement les uns des autres empêche celui-ci de faire écran au signal inductif créé par la bobine (Fig. 2.2). Ainsi l'induction magnétique est non nulle à l'intérieur du creuset.

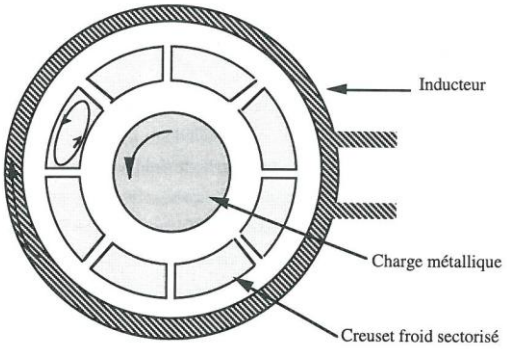


Fig.2.2 La sectorisation du creuset froid [LEG96]

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 de pollution éventuels. Notons aussi que le refroidissement du creuset réduit les risques de contamination de l'échantillon avec du cuivre. 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 des alliages [DIO10].

2.2 Méthodes de caractérisation

2.2.1 Diffraction de rayons X sur poudre

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

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg (Fig. 2.3):

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

où: λ est la longueur d'onde, n est l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance inter planaire pour une famille de plans ($h\ k\ l$) qui dépend des paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et de la symétrie cristalline, θ_{hkl} est l'angle de diffraction [COR08, POP01].

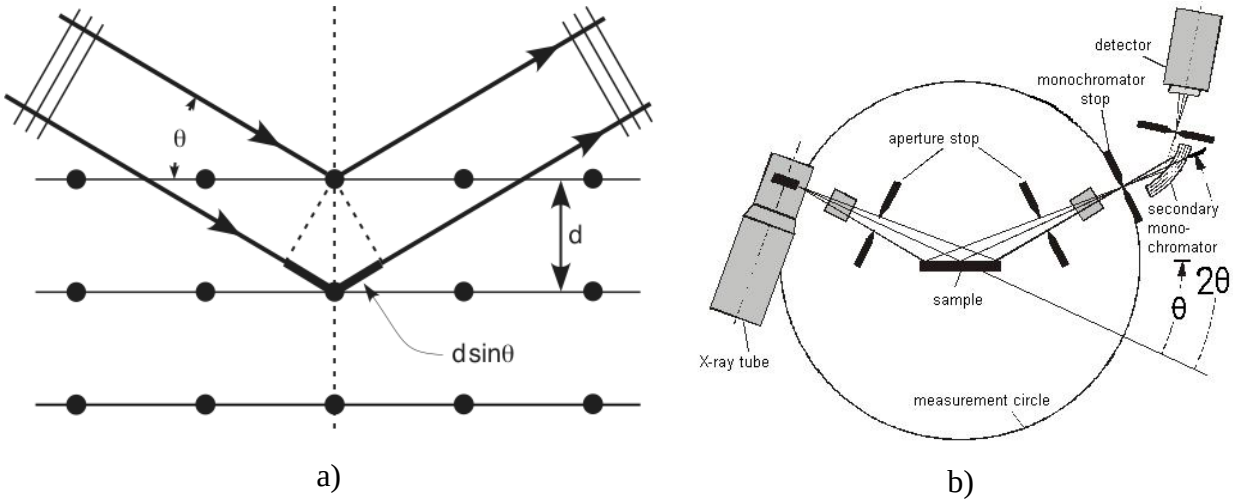


Fig.2.3 a) Représentation schématique du processus de diffraction; b) La géométrie de type Bragg-Brentano en mode θ-2θ [PEC05, RÖM08].

La diffraction sur poudre suppose une diffraction sur un grand nombre de petites cristallites orientées aléatoirement. Les diagrammes de diffraction de poudre consistent à enregistrer l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle de Bragg (2θ). De la position angulaire des raies diffractées, nous pouvons obtenir des informations structurales telles que la symétrie cristalline et les paramètres de maille.

Les expériences ont été menées au département MCMF, Institut Néel (Grenoble), sur un diffractomètre en transmission, SIEMENS D5000, monochromatique, λ=1,54056Å (Cu Kα_1). L'échantillon broyé est étalé sur une bande de ruban adhésif qui est fixée sur le porte échantillon. Ce diffractomètre utilise la configuration θ-2θ de la géométrie de type Bragg-Brentano (Fig.2.3).

L'identification des phases présentes a été facilitée par l'utilisation du logiciel EVA. Il permet notamment de lisser les figures de diffraction obtenues, d'évaluer le bruit de fond et de calculer la position des différents pics observés. Les pics obtenus dans le diagramme de diffraction sont indexés par comparaison avec les positions calculées par le programme CELREF [CCP14], en utilisant des paramètres de maille très proches de ceux de l'échantillon étudié, en

tenant compte du groupe d'espace des composés étudiés. Le logiciel CELREF calcule les paramètres de maille du composé étudié à partir des pics indexés précédemment par la méthode des moindres carrés pour les valeurs de $\sin^2 \theta$ [DIO10].

2.2.2 Diffraction de rayons X sur poudre orientée en champ magnétique

Comme la diffraction de rayons X ne permet pas une investigation directe de la structure magnétique, en utilisant un échantillon préalablement orienté sous champ magnétique il est possible d'obtenir, de manière indirecte, certaines informations sur le magnétisme de l'échantillon. Un grain magnétique, placé dans un champ magnétique, est soumis à des forces magnétiques. Si l'anisotropie magnéto cristalline et l'aimantation de la particule sont assez grandes, ces forces peuvent induire le changement de position du grain. Si un échantillon formé de grains magnétiques mono domaine est orienté dans un champ magnétique de telle façon que l'aimantation (M) est perpendiculaire à sa surface, forcément la famille des plans cristallographiques $\{h\ k\ l\}_M$ perpendiculaires à la direction de M vont être parallèles à la surface, c'est-à-dire en condition de diffraction (surface plane) [GRA99]. Ainsi pour un échantillon orienté, le diffractogramme de rayons X fait en réflexion va contenir seulement les pics correspondant à la diffraction par les familles de plans cristallographiques $\{h\ k\ l\}_M$. Donc, si la symétrie de l'échantillon est connue, la direction de facile aimantation (DFA) peut être déterminée. Il est nécessaire que l'échantillon soit monophasé pour pouvoir faire une analyse correcte [COR08].

Dans notre étude, les échantillons orientés ont été préparés à partir de poudres très fines des composés. La granulométrie fine est nécessaire pour avoir des grains proches de l'état de mono domaine et la colle sert à pouvoir fixer les grains alignés. La poudre, obtenue par tamisage (< 40 µm), a été mélangée avec une résine qui a un temps de solidification de 17 h (Araldite). Ce mélange a été mis dans un porte échantillon en téflon et puis soumis à un champ magnétique de l'ordre de 0,5 T dirigé perpendiculairement à la surface de l'échantillon, pendant une durée de 17h. Le porte échantillon en téflon permet d'obtenir une surface bien plane pour l'échantillon, ce qui assure des bonnes conditions pour la diffraction. Ce type d'expérience de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre en réflexion PHILIPS PW1050 (au département MCMF, Institut Néel, Grenoble). Ce diffractomètre est à double longueur d'onde (Cu Kα_1 et Kα_2) $\lambda_{K\alpha 1}$=1,54056 Å et $\lambda_{K\alpha 2}$=1,54439 Å en rapport 2/1 et utilise un détecteur proportionnel.

2.2.3 Diffraction de neutrons

2.2.3.1 Description de la technique expérimentale

Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes de la matière, permettant ainsi l'accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline [BAC66]. Contrairement au cas des rayons X, les propriétés particulières du neutron: charge électrique nulle et un moment magnétique [SCH93], font que son interaction avec la matière a lieu via deux types d'interactions: l'interaction nucléaire et l'interaction magnétique. L'interaction nucléaire représente l'interaction neutron - noyau atomique via les forces nucléaires (forces fortes) et peut avoir comme conséquence: la capture du neutron dans le noyau atomique, la diffusion du neutron ou la réfraction du neutron. L'interaction magnétique du neutron avec la matière est déterminée par les couplages dipôle-dipôle entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques des électrons non appariés existants dans l'enveloppe électronique d'un atome ou avec le moment magnétique du noyau atomique. La deuxième interaction, qui a lieu avec le magnétisme du noyau, est plus faible que la première et elle peut être, en général, négligée [BAC75, MEZ93, FER01, SCH03, HOD06, BAR93, ISN07].

A un neutron libre de vitesse donnée, on peut associer une onde caractérisée par :

$$\lambda = {}^{h}/_{p} \tag{2.2}$$

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

$$n\lambda = 2d_{(hkl)N}\sin(\theta_N) \tag{2.3}$$

$$m\lambda = 2d_{(hkl)M}\sin(\theta_M) \tag{2.4}$$

où: $(h\ k\ l)_N$ sont les indices de Miller correspondant à la disposition ordonné des noyaux et $(h\ k\ l)_M$ correspondant à la structure ordonnée des moments magnétiques, $d_{(hkl)N}$ et $d_{(hkl)M}$ sont les

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

Dans le cas de la diffraction des neutrons sur poudre, la technique la plus souvent utilisée est celle monochromatique: un faisceau monochromatique, est envoyé sous un angle fixe, sur l'échantillon et la détection du faisceau diffusée est faite dans une plage angulaire, en déplaçant le détecteur par rapport à l'échantillon ou en utilisant un multi détecteur (banane). Le faisceau de neutrons peut être polarisé ou non polarisé [COR08].

Pour effectuer les expériences de diffraction neutronique sur poudre nous avons utilisé le diffractomètre D1B, située à l'Institut Laue Langevin (ILL) (Grenoble). Ce diffractomètre est monochromatique avec une détection sur une large plage angulaire. La configuration expérimentale de ce diffractomètre est présentée dans la figure 2.4.

D1B est située dans le hall n°1 sur le guide des neutrons thermiques H22. Le faisceau est dévié de 44,22 degrés par le monochromateur, puis envoyé vers l'échantillon. La collimation du faisceau est faite par un jeu de fentes horizontales et verticales, qui permet d'ajuster la taille du faisceau à 5x2 cm^2 au maximum. Nous avons utilisé ce diffractomètre dans deux configurations: la première était basée sur un détecteur courbe composé de 400 détéceteurs $^3He/Xe$ espacés de 0,2° et couvrant un domaine de 80°. Dans sa version modernisée, la détection est maintenant assurée par un multi détecteur courbe (banane) composé de 1280 cellules de détection (de type $^3He/CF_4$) espacées de 0,1 degrés, couvrant un domaine angulaire de 0° à 128° [ILL]. Un cryostat à hélium et un four ont été utilisés pour faire des mesures en température. Deux longueurs d'onde sont accessibles λ=2,52 Å et λ=1,28 Å. Le faisceau de λ=2,52 Å est sélectionné par un monochromateur de graphite pyrolytique utilisant la réflexion (0 0 2) délivrant un flux de neutrons de $6{,}5*10^6$ neutrons/cm^2/seconde, pendant que le faisceau de λ=1,28 Å est sélectionné par un monochromateur de germanium utilisant la réflexion (3 1 1) délivrant un flux de neutrons

de 0,4*10^6 neutrons/ cm^2/ seconde. Les expériences ont été menées dans une plage thermique de 2 K jusqu'à 300 K, en fonction de l'échantillon. Le temps d'acquisition est ainsi établi pour chaque composé, de façon à obtenir un bon rapport signal/bruit de fond. Une petite contribution du porte échantillon peut être vue dans les diffractogrammes à 2θ=72,04° pour λ=2,52 Å, due à la queue de cryostat et au porte échantillon qui sont en vanadium [HEW75, HEW76, COR08].

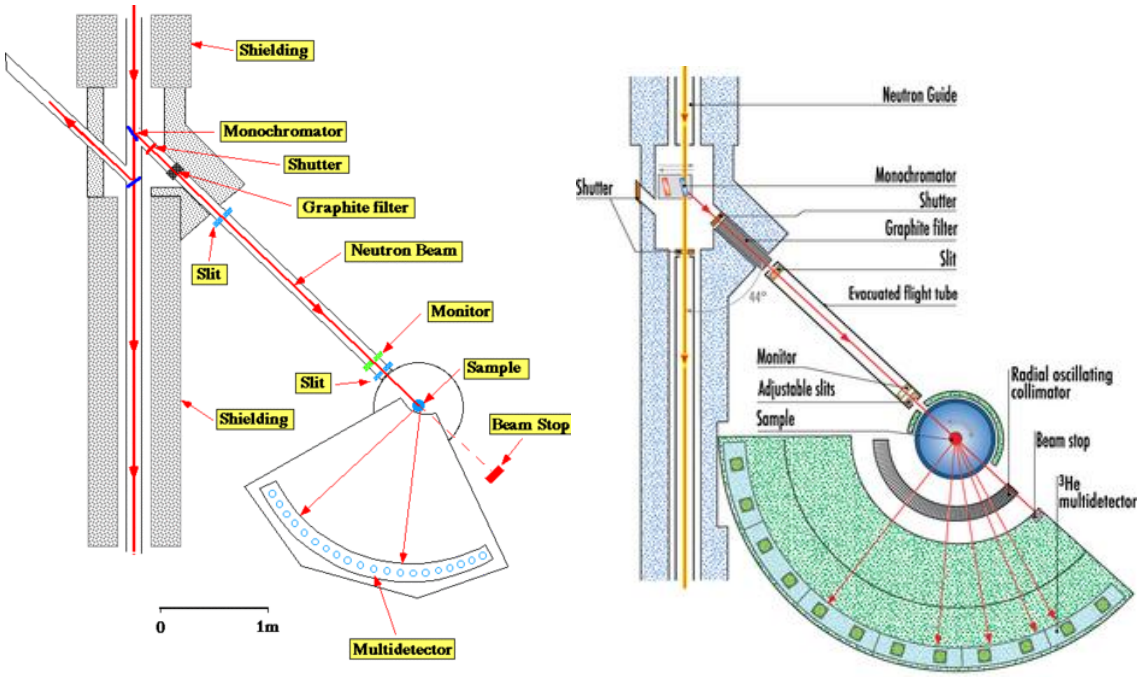


Fig. 2.4 Représentation schématique du diffractomètre D1B avec son ancien (gauche) et son nouveau détecteur (droite)

2.2.3.2 Méthodologie d'affinement des diffractogrammes neutroniques

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* [ROD93, ROD98, ROI00, ROD01-1]. Ce logiciel met en œuvre la méthode d'affinement de profil de Le Bail [ROD93, BAI88] et la méthode d'affinement du diagramme total de Rietveld [RIE69, MCC99, ROD01-2, GIA02]. 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.

a) Paramètres

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

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

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

b) Forme des pics

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

$$FWHM = \sqrt{W + V\tan\theta + U\tan^2\theta} \qquad (2.5)$$

L'origine de cette formule et quelques discussions la concernant peuvent être trouvées dans les références [BAC75, CAG70].

Certains affinements ont nécessité l'utilisation de la description de type Thompson – Cox – Hastings [THO87] qui est une autre manière d'approximer une fonction de type Voigt. Cette fois, les largeurs des deux contributions (gaussienne et lorentzienne) sont indépendantes

mais les proportions de l'une et l'autre ne sont pas ajustables car elles sont entièrement déterminées à partir des deux largeurs. Ces deux largeurs suivent des évolutions angulaires différentes l'une de l'autre et dépendant de cinq paramètres:

$$H_{\mathrm{G}} = \sqrt{W + V\tan\theta + U\tan^2\theta}$$
$$H_{\mathrm{L}} = X\tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \tag{2.6}$$

où H_{G} et H_{L} sont respectivement les largeurs à mi-hauteur de la contribution gaussienne et de la contribution lorentzienne. Comme H_{G} et H_{L} évoluent différemment en fonction de 2θ, la proportion de chaque contribution évolue en fonction de 2θ.

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:

$$S_y = \sum_i w_i \left(y_i - y_{ci}\right)^2 \tag{2.7}$$

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

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

– le résidu de profil non pondéré:

$$R_{\mathrm{p}} = \frac{\sum_i \left|y_i - y_{\mathrm{C}\,i}\right|}{\sum_i \left|y_i\right|} \tag{2.8}$$

– le résidu de profil pondéré :

$$R_{\mathrm{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left(y_i - y_{\mathrm{C}\,i}\right)^2}{\sum_i w_i\, y_i^2}} \tag{2.9}$$

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

$$\left.\begin{matrix} R_{\mathrm{B}} \\ R_{\mathrm{M}} \end{matrix}\right\} = \frac{\sum_k \left| I_k - I_{\mathrm{C}\,k} \right|}{\sum_k \left| I_{\mathrm{C}\,k} \right|} \tag{2.10}$$

où l'indice i caractérise les points de mesures, l'indice k les réflexions de Bragg et I_k et $I_{\mathrm{C}\,k}$ les intensités observées et calculées de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg. Les résidus de Bragg et les résidus magnétiques ne peuvent être calculés qu'à la fin de l'affinement alors que les contributions de chaque réflexion ont été établies en chaque point. Le résidu de profil pondéré est de fait minimisé par la méthode puisque $R_{\mathrm{wp}}^2 \propto S_y$ ((2.7) et (2.9)). *A priori* il ne peut cependant être inférieur à la valeur optimale R_{exp} qui dépend de la qualité des données et du nombre de paramètres affinés :

$$R_{\mathrm{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \tag{2.11}$$

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

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{\mathrm{wp}}}{R_{\mathrm{exp}}} \right]^2 \tag{2.12}$$

L'expression (2.11) permet d'illustrer le fait qu'il est d'autant plus facile d'obtenir un "bon affinement" que le nombre de paramètres ajustés est grand, mais qu'alors, en raison de la corrélation entre paramètres, le modèle peut perdre sa signification physique. Comme il est d'usage commun, ces résidus seront exprimés en pourcentage (soit multipliés par un facteur 100 par rapport aux définitions ci-dessus).

2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est un outil particulièrement précieux pour l'étude fine des matériaux. La diffraction et la microscopie électronique sont utilement combinées pour l'étude des matériaux cristallisés [EBE76]. Les renseignements qu'ils fournissent sont complémentaires et indissociables car la formation de l'image et la diffraction sont directement liées.

Le schéma de principe d'un MEB est montré dans la figure 2.5. 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 (interactions inélastiques entre électrons incidents et atomes de la matière) sont de faible énergie et donnent des images de topologie de 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 des éléments: les différents niveaux de gris des images sont caractéristiques des masses relatives des différentes phases observées (plus la masse est importante plus la phase apparait 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 par la spectrométrie de EDX.

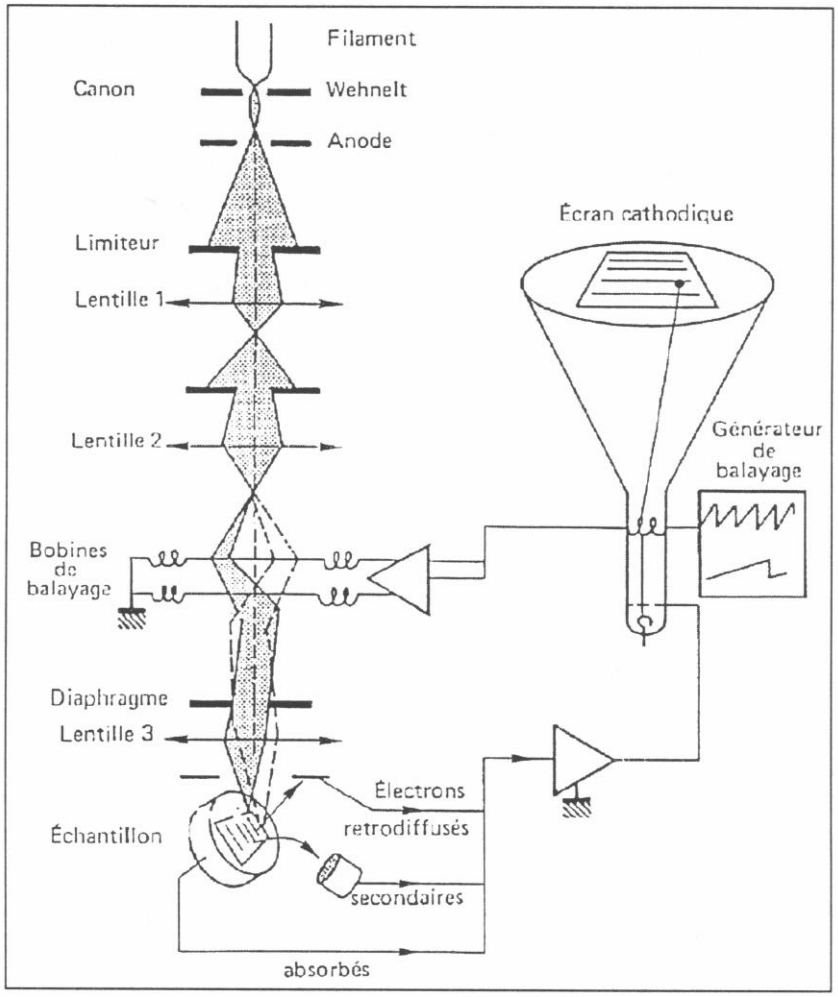


Fig. 2.5 Schéma de principe d'un MEB [COR08]

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage ZEISS-Ultra+ (Fig 2.6) à effet de champs 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. Il permet donc de faire de l'imagerie topographique et chimique et de la microanalyse X.

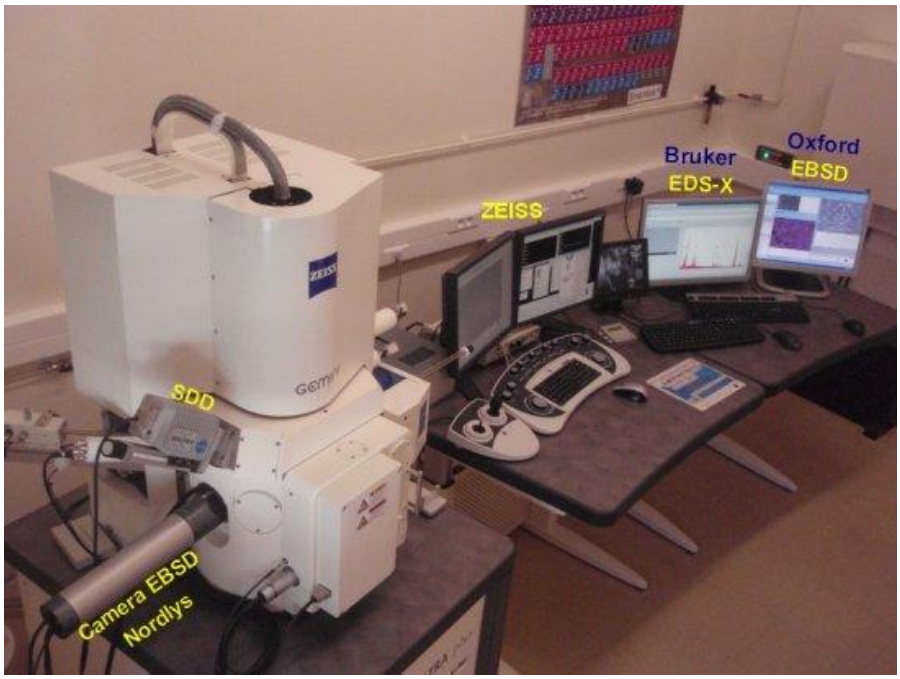


Fig. 2.6 Microscope Electronique à Balayage à Canon à effet de Champ *ZEISS - Ultra* +[NÈEL]

Les mesures sont faites sur des échantillons massifs enrobés en résine Mécaprex KM-U et leurs surfaces ont été polies au papier de verre, puis à la pate diamantée. Le polissage permet d'obtenir des surfaces bien planes afin d'éviter une interprétation faussée 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 ($Z = 8$). Cette quantification de microanalyse X utilise des standards et la correction ZAF [GOL92] pour estimer le pourcentage des différents éléments présents.

2.2.5 Magnétométrie par extraction

Il existe différentes méthodes de mesure de l'aimantation. Elles comportent toutes une source de champ magnétique, un système de régulation de la température et un système de mesure de l'aimantation.

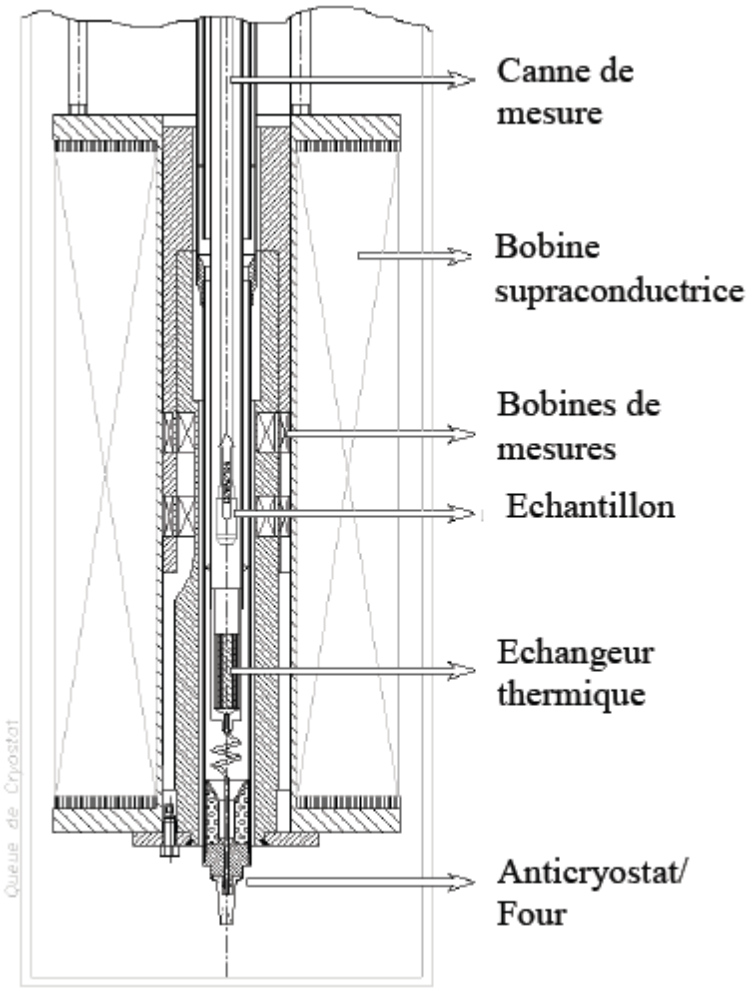


Fig. 2.7 Représentation schématique des magnétomètres BS1 et BS2 [COR08]

Les mesures d'aimantation ont été faites à l'Institut Néel, où deux magnétomètres (BS1 et BS2) à bobine supraconductrice ont permis de mesurer l'aimantation macroscopique des échantillons. Leur schéma est représenté dans la figure 2.7 et l'ensemble est plongé dans un cryostat sans azote en aluminium super isolé.

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 10,5 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 = (Usch/Rsch). 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, fourni par le constructeur [BAR91].

Un calorimètre à circulation d'hélium gazeux et un enroulement chauffant permettent de faire varier la température de l'échantillon. A l'entrée de la chambre, l'hélium subit une détente, par passage au travers d'une fuite calibrée en alumine. Un système P.I.D. (proportionnel intégral dérivé) relié à l'élément chauffant permet de contrôler la température. On régule ainsi la température à 0.1 K près. La gamme de température accessible sur BS2 est de 1,2 à 330 K et celle de BS1 est de 250 à 800 K. Le montage BS2 est prévu avec un anticryostat. Dans le cas de BS1 l'anticryostat est remplacé par un four résistif. La mesure de la température se fait à l'aide de sondes de température (sonde carbone et platine à basses températures) alimentées à tension constante et thermocouples chromel-alumel à hautes températures.

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. La sensibilité de cette détection qui est liée en partie au bruit des bobines de mesure, est d'environ 10^{-7} Am^2.

Les mesures à basses températures (BS2: 2 à 330 K) ont été réalisées sur poudre libre ou sur poudre figée en résine (Araldite) alors que les mesures à hautes températures (BS1: 250 à 800 K) l'ont été uniquement sur des petits morceaux massifs pour limiter l'oxydation. Signalons que seule la composante verticale de l'aimantation est mesurée, mais comme le champ de mesure est orienté parallèle à l'axe z, si l'échantillon arrive à saturation nous pouvons dire que les moments magnétiques sont orientés selon l'axe z et donc la valeur mesurée correspond à l'aimantation totale de l'échantillon.

Nous avons fait aussi des mesures d'hystérésis en champ magnétique fort, jusqu'à 33 T, au sein du Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), Grenoble [LNC]. Ce champ continu est produit par deux bobines résistives de type Bitter [PIC89, JON89], constituées

d'un empilement de disques en cuivre refroidis par circulation d'eau. Le champ maximal est obtenu grâce à l'assemblage de deux aimants coaxiaux. L'enroulement externe est alimenté en 330 V et est parcouru par un courant de 13000 A. L'enroulement interne est alimenté dans les mêmes conditions ce qui conduit à un champ maximal de 35 T dans un trou de 34 mm. La forte puissance dissipée dans les bobines (environ 24 MW) est alors évacuée par circulation d'eau. Un anticryostat permet d'effectuer des mesures entre 4,2 et 300 K.

2.2.6 Susceptibilité en courant alternatif

La réponse d'un système magnétique soumis à un champ magnétique alternatif est complexe et est donnée par:

$$\chi = \chi' + i\chi'' \tag{2.13}$$

Elle est composée d'une partie réelle (χ') en phase avec le champ magnétique alternatif appliqué et d'une partie imaginaire (χ'') qui caractérise la dissipation d'énergie.

La méthode de mesure de la susceptibilité magnétique en courant alternatif est souvent utilisée pour la détermination d'une transition magnétique. C'est en effet une méthode très sensible. Le susceptomètre utilise un champ magnétique alternatif. 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 à 300 K).

Comme 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 (χ') alors que sa résistance correspond à la partie en quadrature avec l'excitation magnétique (χ''). En pratique nous avons suivi l'évolution de (χ') 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 [DIO10].

2.2.7 Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

Une technique expérimentale importante et très souvent utilisée pour obtenir des informations sur les états électroniques occupés est la spectroscopie photoélectronique (PES – photoelectron spectroscopy). Cette méthode d'investigation est une exploitation de l'effet photoélectrique: quand des photons ont suffisamment d'énergie ($h\nu$) pour interagir avec un corps solide, des électrons sont expulsés et c'est l'énergie cinétique (E_{kin}) des électrons photoémis qui est mesurée (voir la figure 2.8). Pendant le processus de photoémission un trou est créé sur un certain niveau des orbitales de cœur ou de valence. Si pour les électrons de valence seulement les rayons ultra violet (UV) et les rayons X doux sont utilisées, pour l'émission sur des niveaux de cœur on a besoin de rayons X de haute énergie. Selon le type de rayonnement utilisé, la technique est nommée spectroscopie photoélectronique par ultra violets (UPS-Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy) ou spectroscopie photoelectronique par rayons X (XPS-X-ray Photoelectron Spectroscopy) [DEM01, HUF96, BRI83].

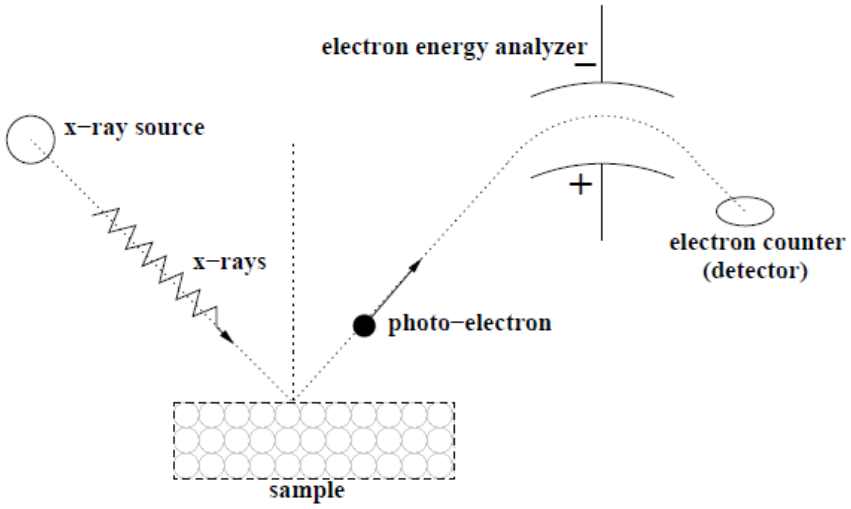


Fig. 2.8 Principe de la technique XPS [CHI03]

La technologie actuelle de l'XPS fut développée vers les années 60 principalement par K. Siegbahn à Uppsala (Suède) [BON95]. La méthode a très vite suscité un vif intérêt en raison de sa capacité à différencier les fonctions chimiques des éléments détectés, justifiant sa dénomination ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

L'XPS est une technique générale très sensible à la surface, directe, sûre, sans effet de matrice, ni interférences et artéfact importants. Applicable à tous les solides sous toutes leurs formes – massiques, films, poudres- et notamment aux isolants, elle peut analyser éventuellement les gaz et les liquides La méthode permet la détection de tous les éléments à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène; en effet ces éléments ne disposent pas de niveaux de cœur spécifiques. La méthode n'est pas absolue en général, mais relative par rapport à un élément pris comme étalon interne, elle mesure les rapports stœchiométriques en pourcentage atomique. L'énergie des photoélectrons détectés est sensible aux liaisons chimiques et la méthode peut déterminer la distribution énergétique des électrons. Par le déplacement chimique, XPS discrimine les formes et les fonctionnalités chimiques des éléments détectés. Le faisceau X excitateur, par comparaison avec les faisceaux d'électrons ou d'ions mis en œuvre dans les autres techniques de surfaces, occasionne des dégradations moins importantes dans les échantillons analysés ce qui est particulièrement intéressant pour l'analyse des matériaux fragiles tels que les composés organiques

Pour étudier des surfaces propres à l'échelle atomique, il est nécessaire de travailler dans des conditions d'ultra vide (UHV-Ultra High Vacuum), pour permettre le fonctionnement de la source X et de l'analyseur mais surtout pour limiter l'adsorption de molécules polluantes (H_2O, O_2, CO_2, C, etc.) sur la surface à analyser. En effet, il convient d'éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur [DIO09].

En concordance avec la théorie de l'effet de photoémission d'Einstein et considérant le cas général des électrons situés sur des différents niveaux d'énergie liés, l'énergie cinétique des électrons expulsés E_{kin} est donnée par:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \tag{2.14}$$

où E_B est l'énergie de liaison de l'orbital atomique de provenance de l'électron et Φ est le travail de sortie, qui est un paramètre spécifique de matériau. Pour les échantillons solides, la référence de l'énergie de liaison correspond au niveau de Fermi. Dans le cas des conducteurs, le travail de sortie est dirigé par le spectromètre (figure 2.9). L'échantillon et le spectromètre sont connectés dans un circuit dans lequel les énergies de Fermi sont sur le même niveau. En conséquence Φ doit être remplacé dans l'équation (2.6) par le travail de sortie du spectromètre [CHI03].

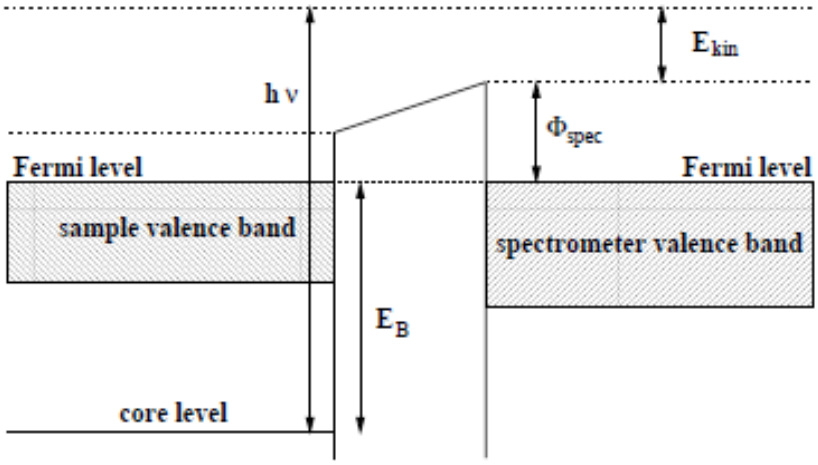
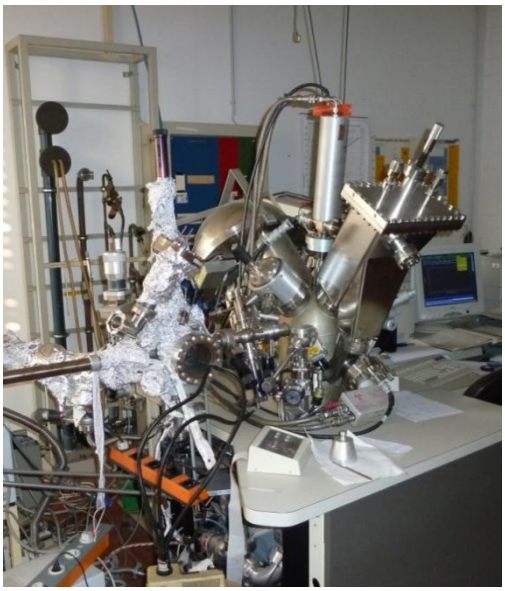


Fig. 2.9 Diagramme de niveaux énergiques pour une expérience XPS sur échantillon conducteur [KÜP05]

Du point de vue pratique, nous sommes allés à Osnabrück (Allemagne), pour effectuer les expériences XPS sur un spectromètre PHI 5600 Système Multi-Technique [ESC91], de la Faculté de Physique, Université Osnabrück. Les principaux composants de ce spectromètre sont: la source de rayons X, le monochromateur, l'analyseur d'énergie d'électrons, la chambre principale et le canon à ions, comme montré dans la figure 2.10.



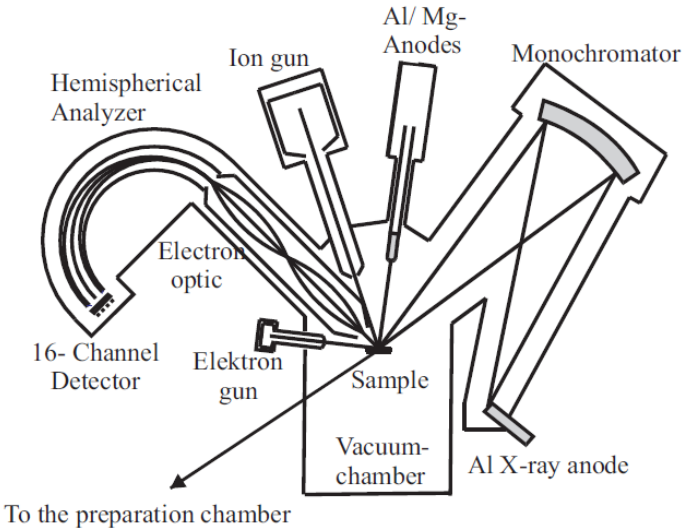


Fig. 2.10 Image et diagramme schématique [ING99] de spectromètre PHI 5600

Une source monochromatique d'Al avec une énergie de rayonnement Kα de 1486.6 eV a été utilisée. Pour obtenir des surfaces propres, les échantillons ont été clivés sous vide avant d'être mesurés. La pression de travail dans la chambre principale a été gardée à des valeurs inferieures à 10^{-9} mbar.

Chapitre 3

Formation et caractérisation structurale des composés intermétalliques $RCo_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Tb, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga)

Dans le but de répondre aux objectifs présentés au chapitre 1, nous avons préparé et étudié les compositions listées dans le tableau 3.1. Comme nous l'avons indiqué précédemment, les échantillons ont été élaborés par fusion dans un four à induction à partir de matériaux à l'état massif. Dans le cas des composés avec Sm, Tm et Pr nous avons prévu un excès de 3, 5 et respectivement 1 pourcent massique pour compenser les pertes de masse par évaporation préférentielle du métal de terre rare (Sm et Tm) et l'éventuelle présence de trace d'oxyde résiduel sur le Pr. Dans les paragraphes suivants est présenté le comportement structural des cinq systèmes étudiés (R=Er, Sm, Tm, Pr, Tb). Les conclusions sur ce chapitre (paragraphe 6) donneront une vue synthétique sur les résultats obtenus pour les cinq systèmes des composés $RCo_{5-x}M_x$ étudiés.

Tableau 3.1 Présentation des composés de type $RCo_{5-x}M_x$ étudiés

	Si	**Ge**	**Ga**	**Al**
Pr	[COR08]	**x**	[ZLO02]	[ZLO02]
Sm	[COR08]	[SCH09]	**x**	**x**
Tb	[COR08]	**x**	[ZLO02]	[ZLO02]
Er	**x**	**x**	**x**	**x**
Tm	**-**	**-**	**x**	**x**

3.1 Etude structurale des composés $ErCo_4M$ (M = Si, Ga, Al, Ge)

Les diffractogrammes de rayons X des composés $ErCo_4Si$, $ErCo_4Ga$, $ErCo_4Al$ et $ErCo_4Ge$ (fig. 3.1) montrent, dans chaque cas, la présence de la phase cristallographique de type $CaCu_5$,

qui est la phase majoritaire. On observe que les composés avec Si et Ga sont monophasés, mais pour les composés avec Al et Ge il y a des pics supplémentaires, qui correspondent à une phase minoritaire de type $Er_2(Co,Al)_7$ et à une phase de type $ErCo_2Ge_2$.

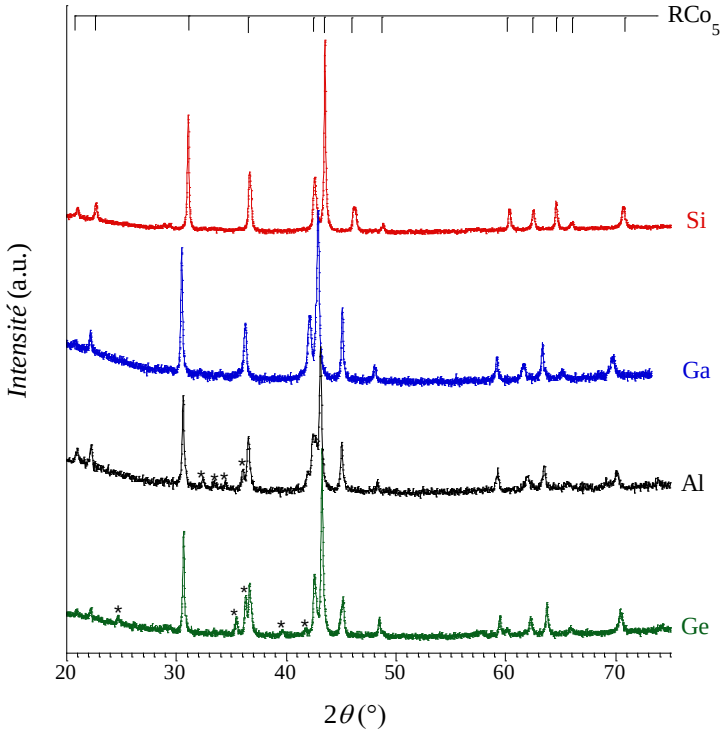


Figure 3.1 Diffractogrammes de rayons X des échantillons $ErCo_4M$ (M = Si, Ga, Al, Ge) en utilisant la radiation Cu Kα (λ = 1,5406 Å). Les pics supplémentaires d'une phase minoritaire sont indiqués par le symbole *

Les positions des pics de diffraction montrent une évolution des paramètres de maille par rapport au composé de départ $ErCo_5$. Nous avons affiné les paramètres de maille en utilisant le logiciel Celref [CCP14] et constaté que *c* et *a* augmentent par rapport à la phase de $ErCo_5$, sauf dans le cas de $ErCo_4Si$ pour lequel *c* diminue (tableau 3.2). Il a été montré que la taille du paramètre *c* est fortement reliée au site *3g* de la structure hexagonale $CaCu_5$ [HAU40]. Alors, le fait que le remplacement de Co par Si induise la diminution de *c* par rapport à la phase $ErCo_5$ suggère que les atomes de Si sont situés sur le site *3g*. En accord avec le comportement des paramètres de maille, le volume de la cellule élémentaire est plus grand quand le Co est substitué par Ga, Al ou Ge et diminue faiblement dans le cas de la substitution avec Si, comme montré dans le tableau 3.2. L'évolution des paramètres de maille et du volume de la cellule élémentaire

en fonction du remplacement de Co par Si, Al, Ga et Ge peut être expliquée par la différence des rayons atomiques entre Co et les éléments de substitution (r_{Co} = 1,25 Å, r_{Si} = 1,32 Å, r_{Al} = 1,43 Å, r_{Ga} = 1,35 Å et r_{Ge} = 1,38 Å) [TEA68, ZLO06]. Il semble cependant que le rayon donné par Teatum et collaborateurs [TEA68] pour le Si soit surestimé au regard de celui du cobalt. Ceci a aussi été remarqué dans des études antérieures [COR08]. L'évolution de la maille lors de la substitution du Co/(Si, Ge, Al, Ga) est présent dans tous les cinq systèmes (R= Er, Sm, Tm, Pr et Tb), il y a donc un caractère général. En conséquence, nous présenterons une discussion plus détaillée de ce comportement général dans le dernier paragraphe de ce chapitre (paragraphe 3.6).

Tableau 3.2 Paramètres de maille des composés $ErCo_4M$ étudiés.

Composé	***a* (Å)**	***c* (Å)**	***V* (Å^3)**
$ErCo_5$ [LEM66]	4,883	4,007	82,742
$ErCo_4Si$	4,908(3)	3,940(1)	82,21(5)
$ErCo_4Ga$	4,967(4)	4,030(1)	86,13(7)
$ErCo_4Al$	4,947(4)	4,044(1)	85,72(7)
$ErCo_4Ge$	4,916(2)	4,023(1)	84,20(3)

Les images MEB en électrons rétrodiffusés (figure 3.2) montrent, pour chaque échantillon, la coexistence d'une phase majoritaire avec une phase minoritaire. La microanalyse chimique EDX indique que la stœchiométrie de la phase majoritaire est très proche de celle de la phase attendue, ce qui confirme que les composés sont formés avec la stoechiométrie $ErCo_4M$ attendue pour la structure $CaCu_5$. La phase secondaire, uniformément distribuée, est une phase plus riche en élément de terre rare que la matrice. Mais comme cette phase est très fine, il est difficile d'établir précisément sa stœchiométrie, car le faisceau d'électrons sonde aussi une partie de la phase majoritaire voisine.

Pour les composés $ErCo_4Si$ et $ErCo_4Ga$ la phase secondaire observée en microscopie électronique n'a pas été détectée par diffraction des rayons X, indiquant que sa quantité est bien inférieure à 5 % et donc on peut considérer ces deux échantillons comme monophasés au vue de la diffraction.

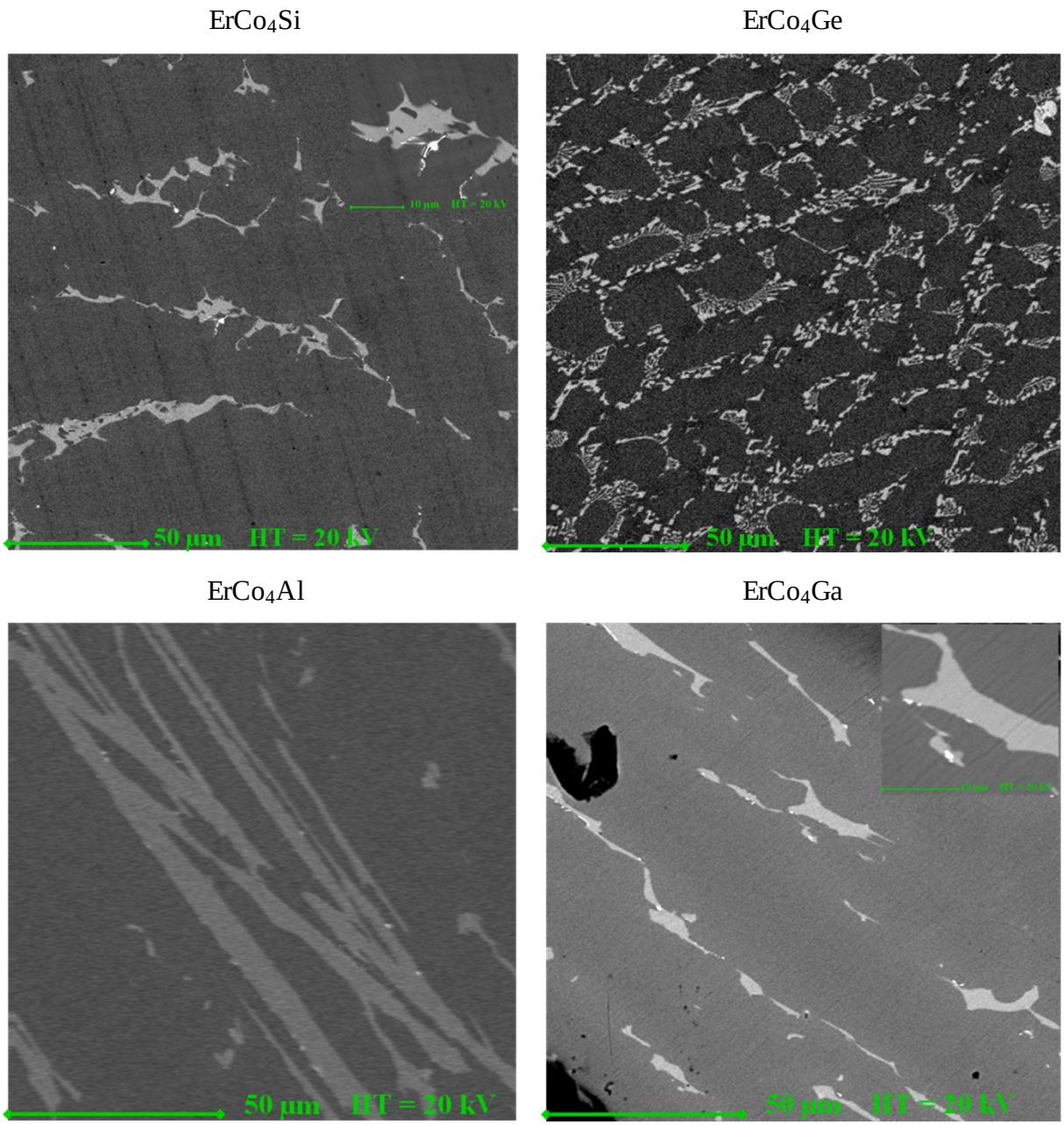


Figure 3.2 Images MEB des échantillons $ErCo_4M$ (M = Si, Ga, Al, Ge) obtenues en utilisant les électrons rétrodiffusés. L'encart est un détail de même image à une échelle agrandie.

Dans les images MEB des quatre échantillons, nous avons détecté la présence d'une petite quantité d'oxyde de terre rare prouvée par les petits points blancs. La quantité de ces oxydes est en dessous de la sensibilité de la diffraction des rayons X, en conséquence, les pics

caractéristiques de ces oxydes ne sont pas présents dans les diffractogrammes des rayons X. Notons qu'il est aussi possible voire probable que ces traces d'oxydes soient apparues au cours des étapes de préparation des échantillons (broyage et polissage).

3.2 Etude structurale des composés $SmCo_4M$ (M = Ga, Al, Ge)

Les composés $SmCo_4M$ (M = Ga, Al) cristallisent dans la phase hexagonale de type $CaCu_5$, comme cela est prouvé par les diffractogrammes des rayons X (figure 3.3). Malgré le fait que la phase $CaCu_5$ est majoritaire, les diffractogrammes de la figure 3.3 présentent aussi des pics (dans la région 2θ comprise entre 31 et 36°) d'une impureté marquée par les symboles *. Ces pics ont été identifiés comme appartenant à la phase de type $Sm_2(Co,M)_7$. Ce comportement est compréhensible si l'on se réfère au diagramme de phase et est assez communément rencontré pour ce type de composés. La présence de petites quantités de phases minoritaires a été remarquée aussi dans d'autres études par exemple sur le composé $SmCo_4Ge$, figure 3.3 [SCH09].

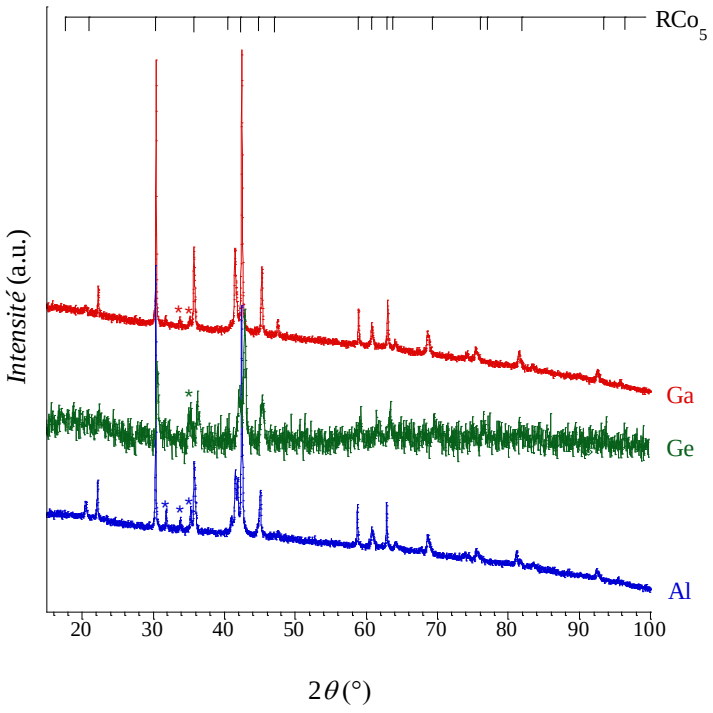


Figure 3.3 Diffractogrammes de rayons X des échantillons $SmCo_4M$ (M = Ga, Ge, Al) en utilisant la radiation Cu Kα (λ = 1,5406 Å). Les pics supplémentaires sont indiqués par *. Les données pour $SmCo_4Ge$ sont prises de [SCH09]

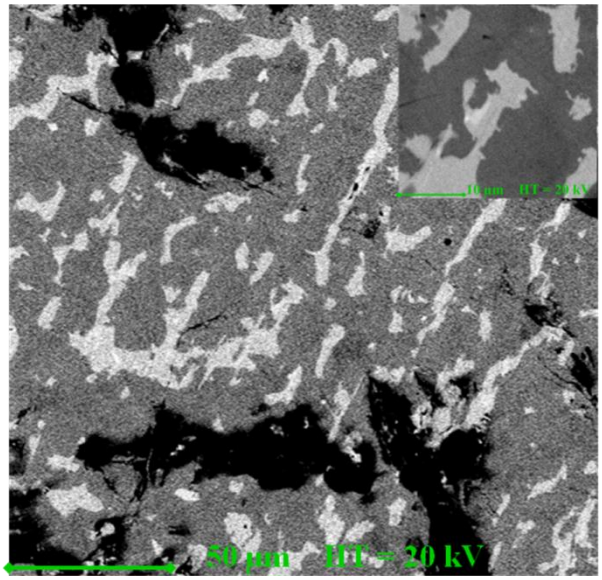
L'évolution des positions des pics de diffraction, quand le Co est substitué par Ga, Al et Ge, montre une augmentation des paramètres de maille en rapport avec le composé de départ $SmCo_5$. L'affinement des paramètres de maille (logiciel Celref [CCP14]) confirme que les paramètres *c* et *a* augmentent par rapport à la phase $SmCo_5$, tableau 3.3. L'augmentation des paramètres de maille conduit implicitement à l'augmentation significative du volume de la cellule élémentaire des composés $SmCo_4M$, par rapport à la phase $SmCo_5$ (tableau 3.3). En accord avec les discussions pour le système $ErCo_4M$, l'évolution des paramètres de maille et du volume de la cellule élémentaire peut être expliquée par la différence des rayons atomiques entre Co et les éléments de substitution. Ce comportement sera détaillé aussi dans le paragraphe 3.6.

Tableau 3.3 Paramètres de maille des composés $SmCo_4M$ étudiés.

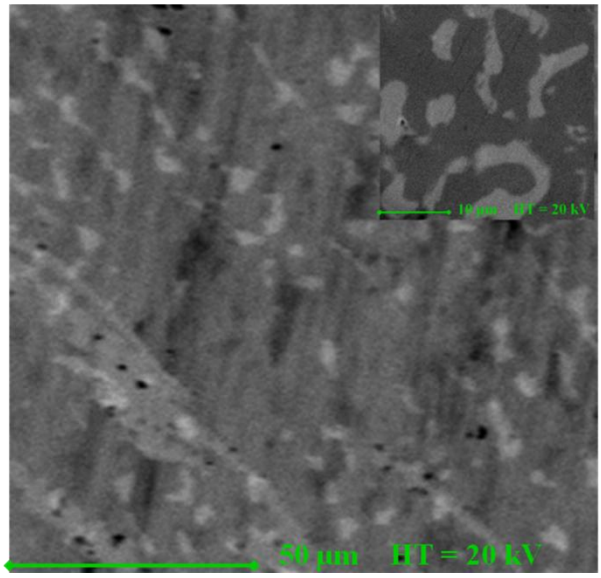
Composé	***a* (Å)**	***c* (Å)**	***V* (Å^3)**
$SmCo_5$ [LEM66]	4,989	3,981	85,813
$SmCo_4Ga$	5,046(3)	4,016(1)	88,58(5)
$SmCo_4Al$	5,045(3)	4,034(1)	88,93(4)
$SmCo_4Ge$ [SCH09]	4,989(1)	4,024(1)	86,76(1)

Les images MEB des échantillons massifs $SmCo_4Al$, $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Ge$ sont illustrées dans la figure 3.4. On observe la présence massive d'une phase majoritaire (de couleur gris foncée) et une faible quantité de phase secondaire riche en terre rare, distribuée dans la phase majoritaire. Les études par microanalyse EDX montrent que la phase majoritaire a une stœchiométrie proche de celle attendue, $SmCo_4M$. La stœchiométrie de la phase secondaire dans les composés $SmCo_4Al$ et $SmCo_4Ga$ est celle de $Sm_2(Co,M)_7$. Cette distribution des phases a été observée aussi dans le composé $SmCo_4Ge$ [SCH09]. Des petites quantités d'oxyde, non détectables par diffraction des rayons X, peuvent être remarquées très ponctuellement dans les images MEB, par la présence des petits points blancs sur les images obtenues en électrons rétrodiffusés.

$SmCo_4Al$



$SmCo_4Ga$



$SmCo_4Ge$

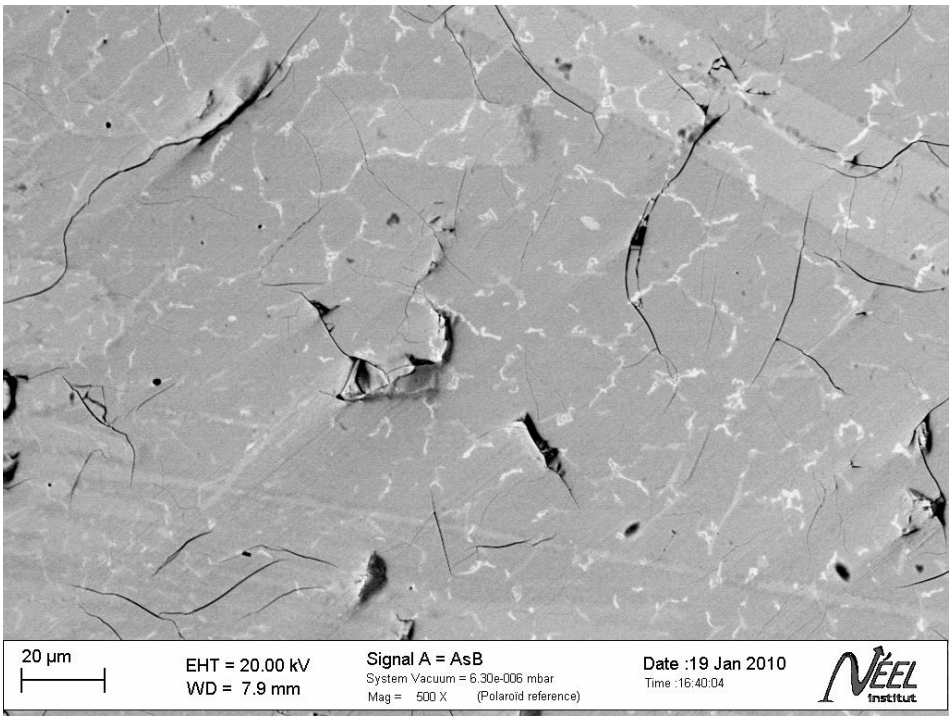


Figure 3.4 Images MEB des échantillons $SmCo_4M$ (M = Ga, Al, Ge) en utilisant les électrons rétrodiffusés. L'encart est un détail de même image à une échelle agrandie. L'image pour $SmCo_4Ge$ est prise de la référence [SCH09]

3.3 Etude structurale des composés $TmCo_4M$ (M = Ga, Al)

Les diffractogrammes de rayons X des composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$ sont présentés dans la figure 3.5. Comme dans le cas des deux systèmes analysés précédemment, les deux échantillons cristallisent dans la phase de type $CaCu_5$. En complément de cette phase majoritaire, on observe aussi qu'il y a des pics supplémentaires, qui correspondent à une impureté minoritaire de type $Tm_2(Co, M)_7$, M = Al, Ga.

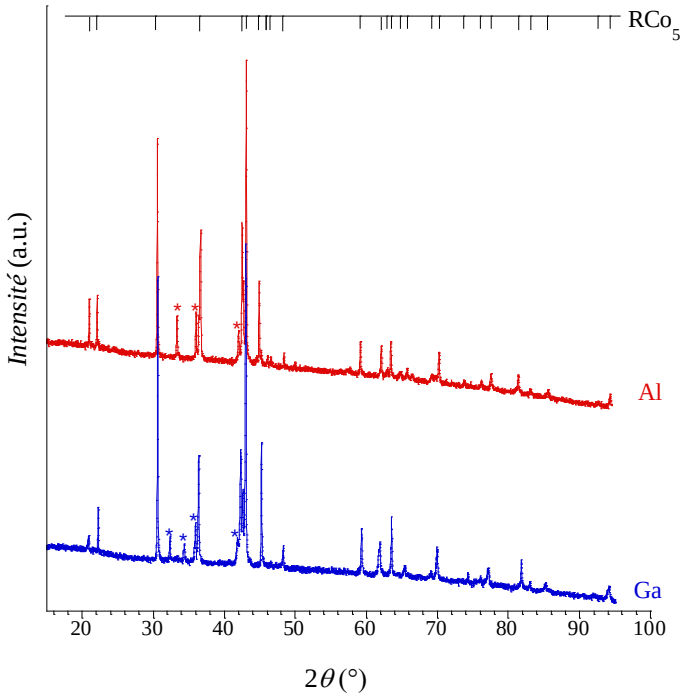


Figure 3.5 Diffractogrammes de rayons X des échantillons $TmCo_4M$ (M = Ga, Al) obtenus avec la radiation Cu Kα (λ = 1,5406 Å). Les pics supplémentaires correspondant à la phase $Tm_2(Co,M)_7$ sont indiqués par le symbole *.

Tableau 3.4 Paramètres de maille des composés $TmCo_4M$ étudiés.

Composé	*a* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
$TmCo_5$ [LEM66]	4,863	4,017	82,27
$TmCo_4Ga$	4,951(2)	4,019(1)	85,31(3)
$TmCo_4Al$	4,925(3)	4,052(1)	85,12(6)

Les résultats de l'affinement des paramètres de maille (logiciel Celref [CCP14]) présentés dans le tableau 3.4 montrent que la substitution de Co par Ga et Al induit l'augmentation significative du volume de la cellule élémentaire des composés $TmCo_4M$ en rapport avec le composé de départ $TmCo_5$. Cette expansion volumique est moins influencée par l'évolution presque constante du paramètre *c*; elle est plutôt provoquée par l'augmentation du paramètre *a* par rapport à la phase $TmCo_5$ (tableau 3.4). Le comportement étant similaire pour tous les composés du système $RCo_{5-x}M_x$, la corrélation des paramètres de maille avec les rayons atomiques de Co et des éléments de substitution sera discutée d'une manière générale à la fin du chapitre, dans le paragraphe 3.6.

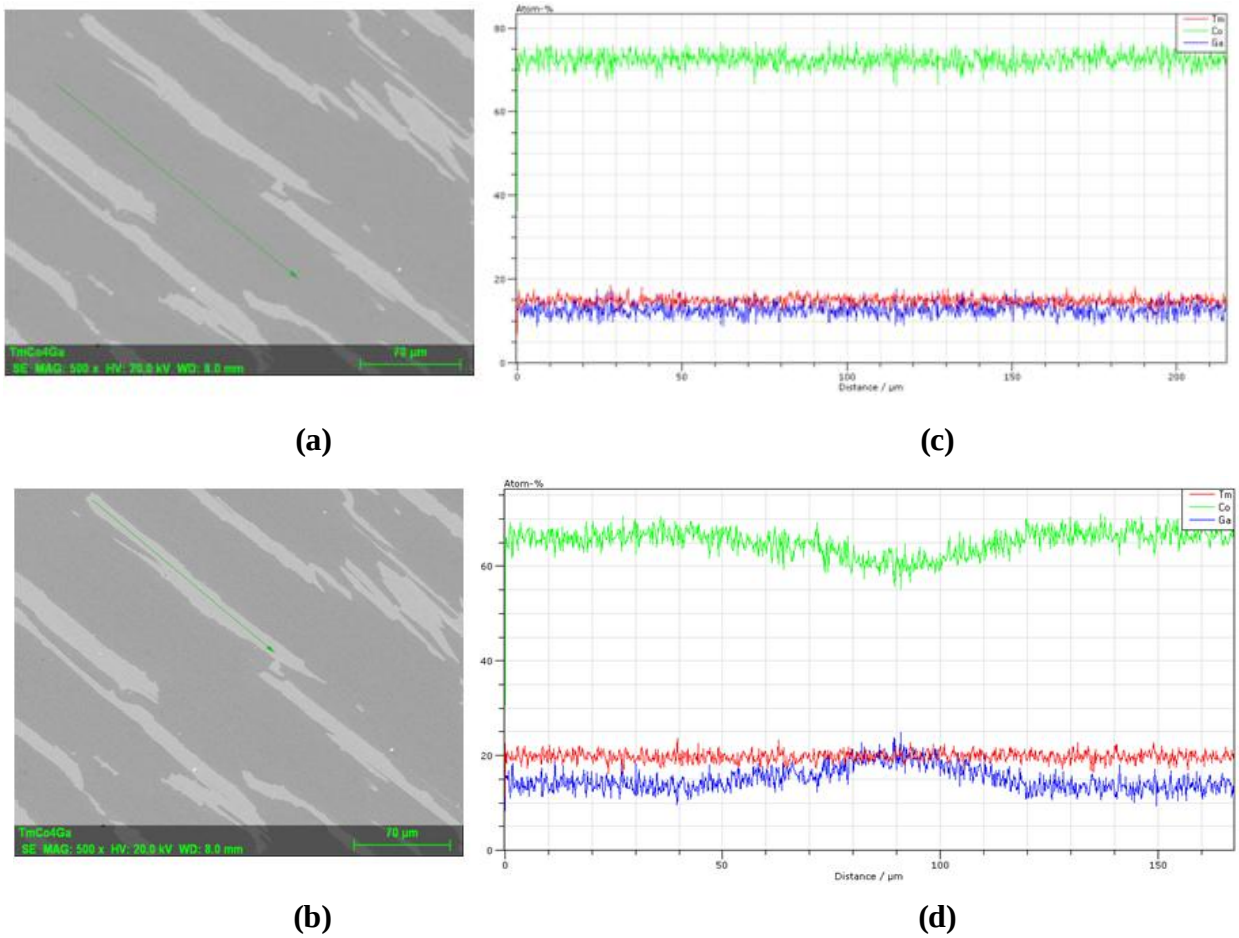


Figure 3.6 Images MEB pour l'échantillon $TmCo_4Ga$ en électrons rétrodiffusés (a), (b); analyse EDX des deux phases présentes: phase majoritaire (c) et phase minoritaire (d). Les flèches vertes dans les figures (a) et (b) indiquent la zone d'échantillon analysée par EDX.

Les images MEB et les résultats de la microanalyse EDX des échantillons massifs $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$ sont illustrés dans les figures 3.6, 3.7 et 3.8 respectivement. Ces images révèlent, pour chaque échantillon, la coexistence d'une phase majoritaire avec une phase minoritaire plus riche en terre rare, distribuée dans la phase majoritaire. Ces échantillons ont été couverts par une couche protectrice de carbone tout de suite après le polissage et, en conséquence, les oxydes sont absents dans les images MEB.

Tableau 3.5 Composition (en pourcentage atomique) de la phase majoritaire et de la phase secondaire trouvées dans l'échantillon $TmCo_4Ga$, déterminée par microanalyse EDX.

	Tm (% at) (± 0,9%)	**Co (% at) (± 1,3%)**	**Ga (% at) (± 0,4%)**
Phase majoritaire	17,8	65,9	16,3
Phase secondaire	22,5	61,2	16,3
Concentration attendue $TmCo_4Ga$	16,67	66,7	16,67

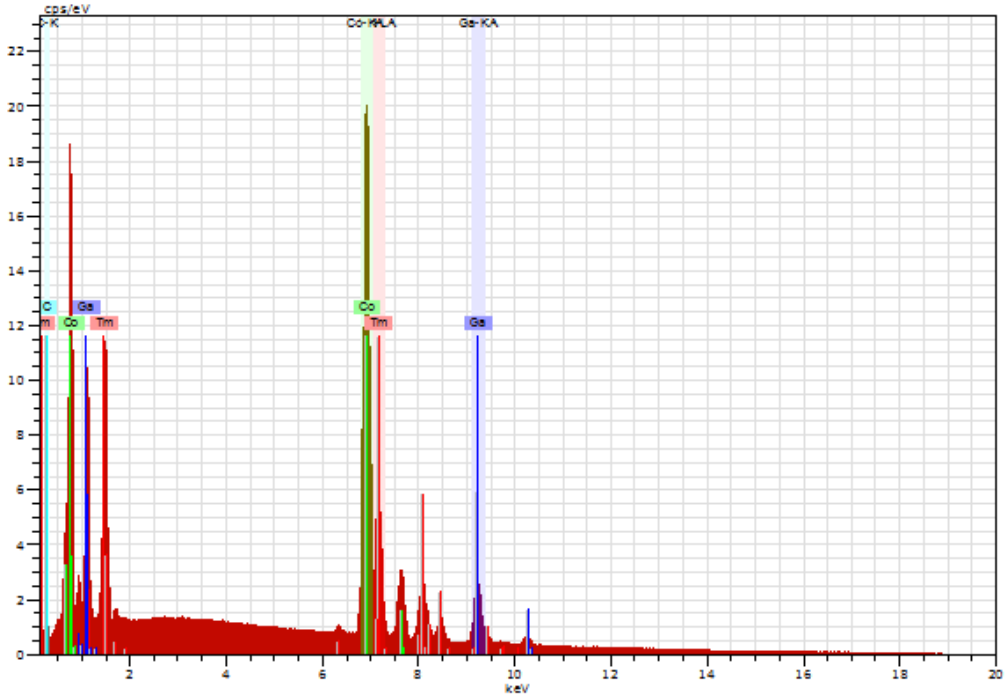


Figure 3.7 Spectre de microanalyse X EDX obtenue pour l'échantillon $TmCo_4Ga$

La microanalyse EDX de l'échantillon $TmCo_4Ga$ montre que la phase majoritaire a une stœchiométrie proche de celle attendue, $TmCo_4Ga$, comme le présente le tableau 3.4 et la figure 3.6c. La stœchiométrie de la phase secondaire dans le composé $TmCo_4Ga$ est proche de $Tm_2(Co,Ga)_7$, tableau 3.4 et figure 3.6d. Il est difficile d'avoir une estimation très précise de la composition chimique à cause d'une superposition entre les pics de Tm et Co dans le spectre EDX présenté dans la figure 3.7. Les zones analysées par EDX sont indiquées par des flèches vertes dans les figures 3.6 (a) et (b).

Pour l'échantillon $TmCo_4Al$, on peut observer dans le spectre EDX (figure 3.8) que le recouvrement des pics de Tm et Co est accompagné par une autre superposition entre les pics de Tm et Al. A cause de cette situation, les stœchiométries de la phase majoritaire et de la phase secondaire déterminées à partir des études EDX présentent un degré d'incertitude plus élevé.

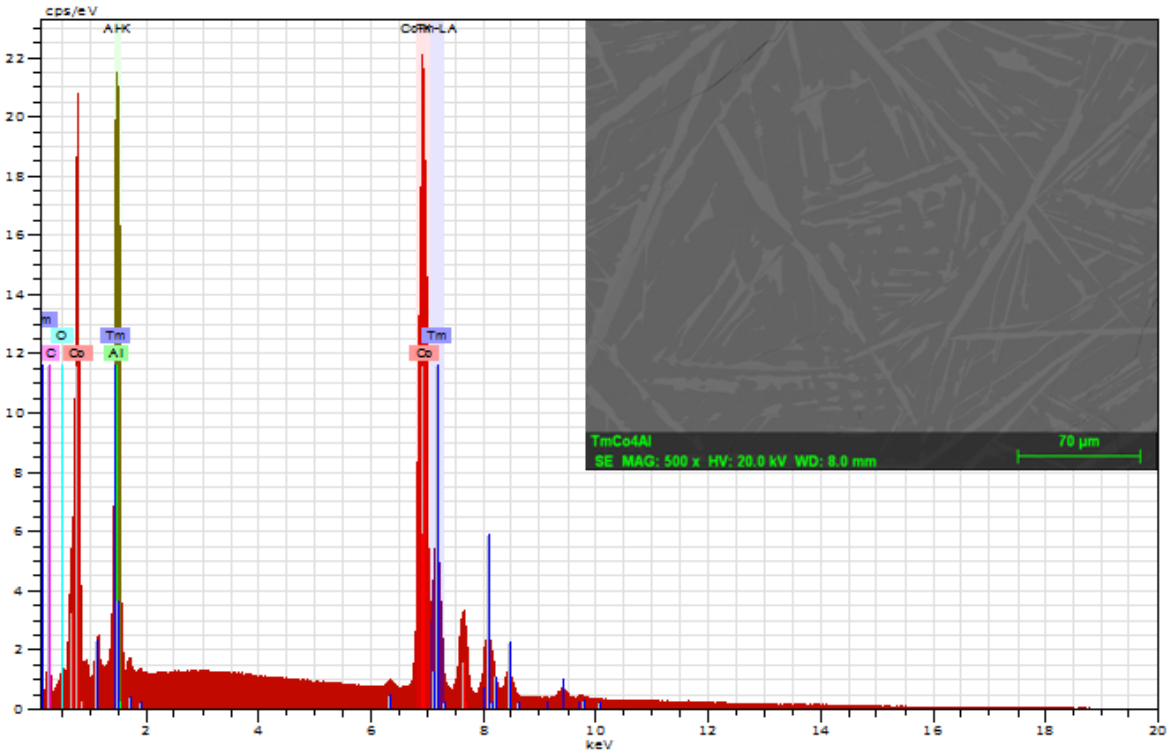


Figure 3.8 Images MEB en électrons rétrodiffusés et spectre EDX pour l'échantillon $TmCo_4Al$

3.4 Etude structurale des composés $PrCo_{5-x}Ge_x$ (x = 0.5, 1)

La diffraction des rayons X sur les composés $PrCo_{4.5}Ge_{0.5}$ et $PrCo_4Ge$ a montré la présence de la phase de type $CaCu_5$ comme phase majoritaire avec la présence de traces des impuretés de type $Pr_2(Co,Ge)_{17}$,qui elle aussi est proche dans le diagramme de phase, de type PrCoGe et de type $PrCo_2Ge_2$.

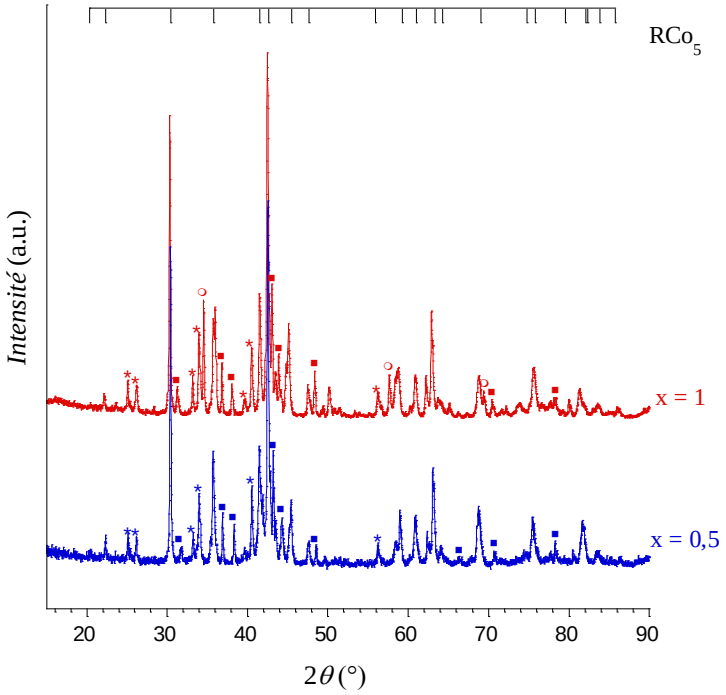


Figure 3.9 Diffractogrammes de rayons X des échantillons $PrCo_{5-x}Ge_x$ (x = 0.5, 1) en utilisant la radiation Cu Kα (λ = 1,5406 Å). Les pics supplémentaires correspondant aux phases $Pr_2(Co,Ge)_{17}$, PrCoGe et $PrCo_2Ge_2$ sont indiqués par les symboles ■, * et ❍ respectivement.

Tableau 3.6 Paramètres de maille des composés $PrCo_{5-x}Ge_x$ étudiés.

Composé	*a* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
$PrCo_5$ [LEM66]	5,024	3,988	87,17
$PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$	5,026(6)	4,013(1)	87,8(1)
$PrCo_4Ge$	5,021(8)	4,014(2)	87,7(2)

Après l'affinement des paramètres de maille (logiciel Celref [CCP14]) on a constaté que la substitution de Co par Ge induit une faible augmentation du volume de la cellule élémentaire des composés $PrCo_{5-x}Ge_x$ en rapport avec le composé de départ $PrCo_5$. Les valeurs des paramètres de maille résultants de cet affinement sont présentées dans le tableau 3.6. Le paramètre *c* est plus large dans $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et $PrCo_4Ge$ que dans le composé de départ $PrCo_5$, pendant que *a* reste constant. Comme mentionné pour les systèmes présentés dans les sous chapitres précédents, une explication de cette évolution des paramètres de mailles sera détaillé à la fin de ce chapitre.

3.5 Etude structurale du composé $TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$

Le diffractogramme de rayons X sur le composé $TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$ est présenté dans la figure 3.10. On observe que ce composé cristallise dans la phase de type $CaCu_5$ et est monophasé, aucune trace d'impureté n'est détectée.

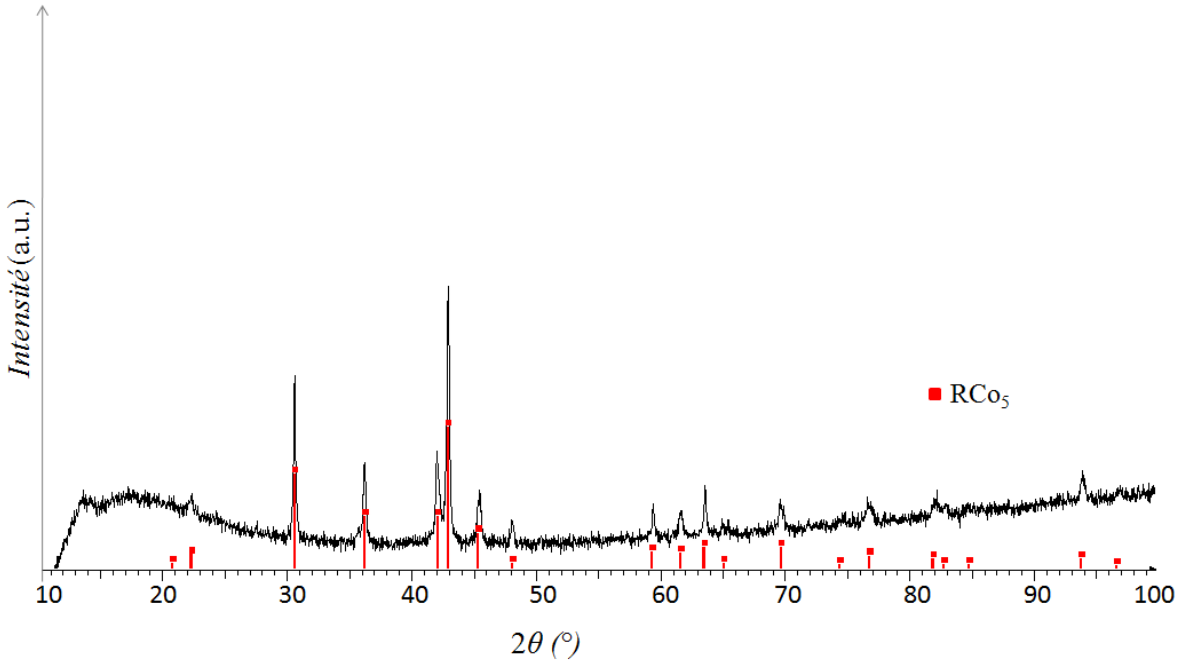


Figure 3.10 Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon $TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$ en utilisant la radiation Cu Kα (λ = 1,5406 Å).

Les résultats de l'affinement des paramètres de maille (logiciel Celref [CCP14]) présentés dans le tableau 3.7 montrent que le remplacement de Co par Ge induit une faible augmentation du volume de la cellule élémentaire du composé $TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$ en rapport avec le composé de

départ $TbCo_5$. A titre de comparaison les paramètres de mailles sont donnés avec ceux rapportés dans la littérature pour x=0 et x=1. On observe une augmentation du volume avec x essentiellement attribuable à l'expansion du paramètre *c*.

Tableau 3.7 Paramètres de maille des composés $TbCo_{5-x}Ge_x$ étudiés.

Composé	***a* (Å)**	***c* (Å)**	***V* (Å^3)**
$TbCo_5$ [LEM66]	4,946	3,980	84,318
$TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$	4,955(4)	3,995(1)	84,97(7)
$TbCo_4Ge$ [WUN09]	4,956(0)	4,029(0)	85,70(0)

3.6 Discussion sur l'évolution cristallographique de l'ensemble des composés $RCo_{5-x}M_x$

Comme montré dans les sous chapitres précédents, tous les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ que nous avons synthétisés cristallisent dans une structure de type $CaCu_5$, où R = Pr, Sm, Tb, Er, Tm; M = Al, Si, Ga, Ge; x = 0,5 ou 1. Ce type structural étant majoritaire pour l'ensemble des composés, un bilan sur la formation de ces composés est donné dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 Bilan sur la formation des composés $RCo_{5-x}M_x$.

Composé	**Formation**	**Nombre des phases observées**		
	$CaCu_5$	***RX***	***MEB***	***Evaluation***
$PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$	oui	3	-	polyphasé
$PrCo_4Ge$	oui	3	-	polyphasé
$SmCo_4Ga$	oui	2	2	quasi monophasé
$SmCo_4Al$	oui	2	2	biphasé
$SmCo_4Ge$	oui	2	2	quasi monophasé
$TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$	oui	1	-	monophasé
$ErCo_4Si$	oui	1	2	monophasé
$ErCo_4Ga$	oui	1	2	monophasé
$ErCo_4Al$	oui	2	2	quasi monophasé
$ErCo_4Ge$	oui	2	2	polyphasé
$TmCo_4Ga$	oui	2	2	biphasé
$TmCo_4Al$	oui	2	2	biphasé

A l'exception de $ErCo_4Ge$ et des phases au Tm et Pr, tous les composés sont monophasés ou quasi monophasés. En plus de la phase majoritaire de type $CaCu_5$, une impureté de type $R_2(Co,M)_7$ pour R = Sm, Er, Tm et M = Al, Ga, Ge et une trace de phase de type $Pr_2(Co,Ge)_{17}$ pour les composés $PrCo_{5-x}$ Ge_x ont été détectées par diffraction des rayons X. Ces phases supplémentaires, en accord avec les diagrammes de phase (figure 1.2), indiquent que l'on est surstœchiométrique en terre rare, attestant la difficulté de synthèse des composés de type RCo_5 substitué, surtout avec les éléments volatiles comme Sm et Tm. On peut aussi conclure que la présence des éléments à bas point de fusion, comme Ga et Al (302,8 K et respectivement 933,2 K) [TEA68], favorise l'incorporation de la terre rare à relativement basse température. Cela doit donc contribuer à limiter l'évaporation de R. Il ressort donc que nous avons surcompensé la perte de Sm et Tm avec un excès de 3% et respectivement 5% et il semble à l'issue de notre étude que 1 à 2% d'excès pourrait être donc suffisant.

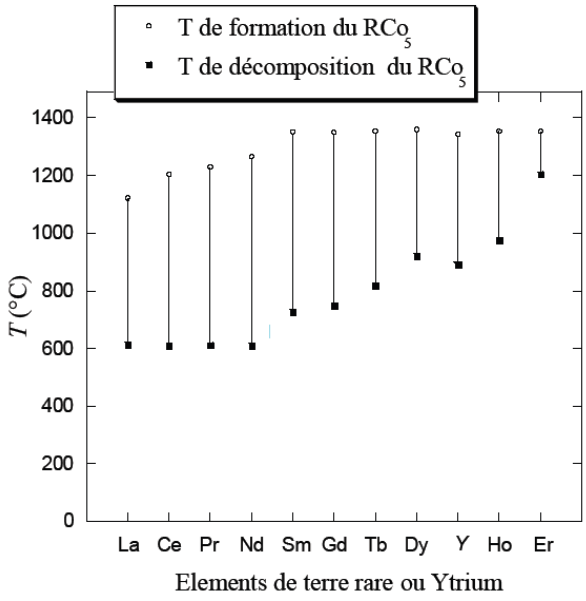


Figure 3.11. Intervalle thermique de stabilité pour les composés RCo_5 [ASM90, BUS77].

Concernant la stabilité des composés RCo_5, la figure 3.11 nous montre que ces composés sont stables seulement à hautes températures. L'intervalle de stabilité diminue avec la réduction du rayon atomique de la terre rare: cet intervalle est large pour les éléments de terres rares légers et devient plus serré pour les éléments de terre rare lourds [ASM90, BUS77, COR08]. Ce

comportement est relié à l'augmentation brusque de la température de décomposition eutectoide pour les phases contenant des éléments de terre rare lourds, comme cela est illustré dans les diagrammes de phase présentés précédemment dans la figure 1.2 [BUS72]. Par ailleurs cette évolution du domaine de stabilité des phases RCo_5 reflète bien le caractère critique de l'empilement atomique des phases de Haucke en fonction du rapport entre les rayons d'élément R et Co. En effet c'est ce rapport qui varie au long de la série des lanthanides et qui conduit à l'obtention de surstoechiométrie connue de type $RCo_{5+\delta}$ pour les terres rares lourdes. Dès lors, compte tenu de cette sensibilité aux rayons des éléments, il n'est pas surprenant que le remplacement d'un des atomes de cobalt puisse modifier la stabilité des phases RCo_5.

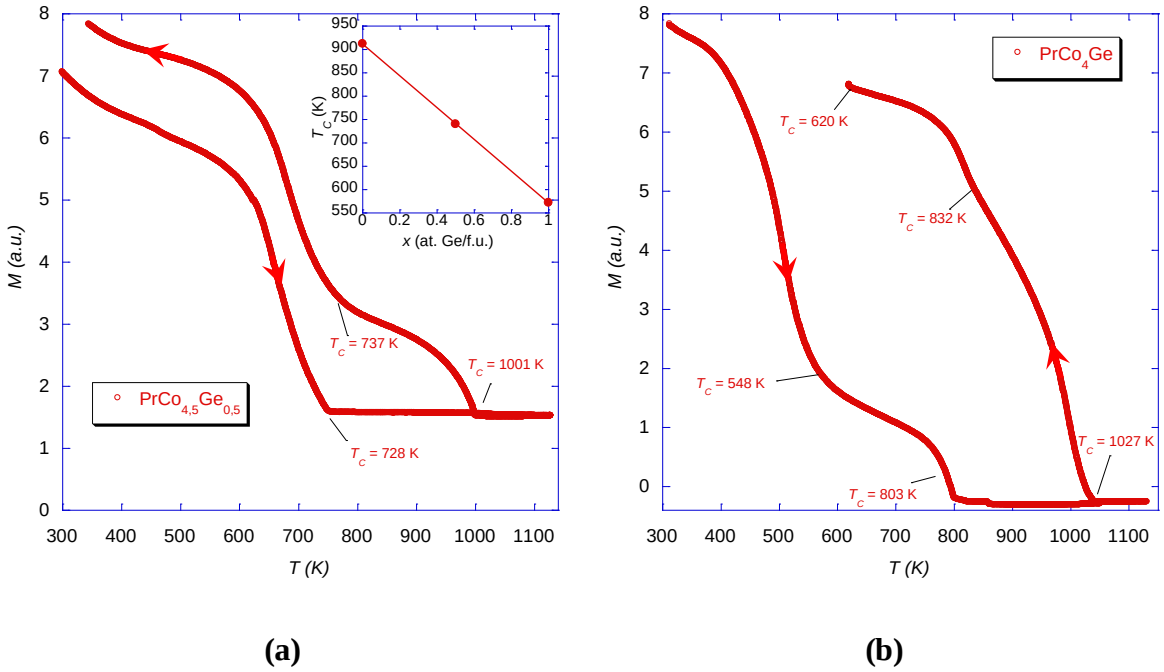


Figure 3.12. Courbes thermomagnétiques dans la série $PrCo_{5-x}Ge_x$. Dans l'encart est présentée l'évolution de la température de Curie avec *x*.

La présence de différentes phases magnétiques peut être facilement mise en évidence par des mesures thermomagnétiques. Les courbes obtenues par mesures thermomagnétiques sur les échantillons $PrCo_{5-x}$ Ge_x sont présentées dans la figure 3.12. On observe que la dépendance *M (T)* enregistrée en montant la température est différente de celle obtenue à la descente. Cela traduit un changement de phases magnétiques que nous interprétons comme une modification de

la teneur en Ge puisque les diagrammes de diffraction de rayons X post-analyse thermomagnétique confirme la présence des mêmes phases cristallines. Ainsi la teneur en Ge que l'on avait figée (pendant la synthèse) par refroidissement rapide (trempe) à partir de la haute température est maintenant modifiée vers un état d'équilibre par le traitement thermique subi à 1123 K lors de la mesure thermomagnétique. Cela conduit à d'autres compositions et se traduit sur la courbe de descente en température, par différentes températures de Curie. Donc, les compositions $PrCo_{5-x}$ Ge_x (x = 0.5 et 1) ne sont plus stables à 1123 K comme peut l'être le composé $PrCo_5$ (figure 3.12) et on peut conclure que le remplacement de Co par Ge induit la réduction du domaine de stabilité de la structure de type 1:5.

En supposant une variation linéaire de la température d'ordre avec x dans les composés $PrCo_{5-x}Ge_x$, figure 3.12 insert, nous pouvons estimer les compositions de phase obtenues après le recuit qui se passe pendant les mesures thermomagnétiques jusqu'à 1123 K. Cela peut nous permettre d'évaluer la teneur limite (de solubilité) pour le Ge dans la phase 1:5. Les températures de Curie des phases mises en évidence pendant le refroidissement des échantillons $PrCo_{5-x}Ge_x$ sont de l'ordre de 1001 K et 737 K, pour les échantillons avec x = 0,5 et 1027 K et 832 K pour les échantillons avec x =1, avec un début de transformation à approximativement 620 K. Les deux températures de Curie plus grandes que la température de Curie de $PrCo_5$ (912 K [LEM66]) peuvent être attribuées à des phases de type 2:17, où le Co est partiellement remplacé par Ge. Cette interprétation des courbes thermomagnétiques est confortée par la mise en évidence de cette phase 2:17 dans les études DRX (figure 3.9). Pour l'échantillon $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ la phase de structure 1:5 se conserve après échauffement à 1123 K, mais comme nous l'avons dit précédemment, il précipite aussi un petite quantité de phase de type $Pr_2(Co,Ge)_{17}$. La température Curie de 1027 K nous montre que dans l'échantillon le plus riche en Ge ($PrCo_4Ge$) la mesure thermomagnétique induit une forte précipitation de la phase $Pr_2(Co, Ge)_{17}$ et des phases de type 1:5 sont encore présentes, voir les T_c autour de 620 K et 832 K dans la figure 3.12 b. Ces dernières ont des stœchiométries que l'on estime à $PrCo_{4,78}Ge_{0,22}$ avec T_c= 832 K et $PrCo_{4,15}Ge_{0,85}$ avec T_c= 620 K, valeurs intermédiaires entre celle de x=0 et x=1. Ce résultat nous indique que les échantillons riches en Ge sont bien moins stables. Rappelons que dans le cas des composés de type $PrCo_{5-x}M_x$, où M = Si, Al et Ga, les limites de solubilité de M dans $PrCo_5$ sont généralement plus élevées que ce que nous obtenons ici avec les composés $PrCo_{5-x}Ge_x$: x = 0,79 [COR08], x = 1 et respectivement x = 2 pour M = Si, Al et Ga respectivement [ZLO02].

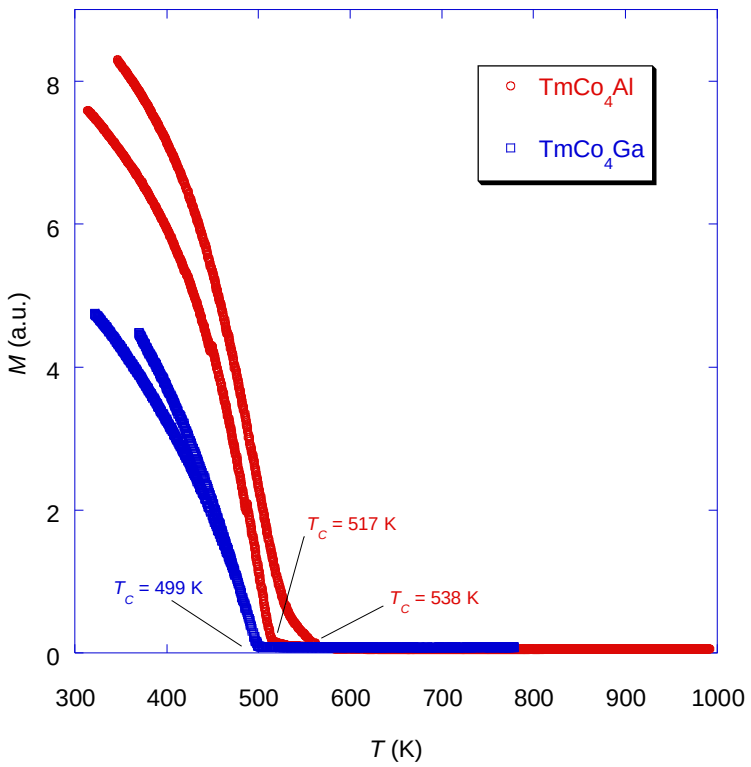


Figure 3.13 Courbes thermomagnétiques dans la série $TmCo_4M$

Des mesures thermomagnétiques ont été faites aussi pour la série $TmCo_4M$, avec M = Al et Ga. Sur les courbes qui ont résulté de ces mesures (figure 3.13) on peut observer l'absence de multiples transitions magnétiques ce qui est un bon indicateur de la faible quantité d'impureté magnétique éventuelle. Pour $TmCo_4Ga$ la dépendance *M(T)* enregistrée en montant la température est presque identique avec celle obtenue à la descente et la température de Curie à la même valeur, 499 K. Ce comportement indique que la stabilité de l'échantillon est préservée après le « recuit » à 779 K qui a lieu lors des mesures thermomagnétiques. Dans le cas de l'échantillon $TmCo_4Al$ la température de Curie déterminée de la courbe *M(T)* pendant la montée et la descente de la température présente une petite différence. Cette différence faible peut être attribuée aux différences de température entre l'échantillon scellé dans une ampoule sous vide et la température du thermocouple qui est placée en dehors de l'ampoule de silice (figure 3.13). En effet l'expérience a été réalisée avec une rampe de 5°/minute. Donc nous pouvons déduire que, après le traitement thermique subi à 992 K lors de la mesure thermomagnétique, la phase 1:5 est stable dans le composé $TmCo_4Al$. Considérant la tendance suivie dans la figure 3.11 et aussi le fait que Tm est une terre rare lourde avec un rayon atomique plus petit que celui de Er [TEA68],

le composé $TmCo_5$ devrait être stable à plus hautes températures. Les mesures thermomagnétiques ci-dessous indiquent alors que la substitution d'un atome de Co par un atome de Ga ou Al induit l'augmentation du domaine de stabilité thermique de la phase $CaCu_5$ vers des températures plus basses. Au moins jusqu'à 992 K dans le cas de Al et 779 K pour Ga qui sont les températures maximales auxquelles ont été réalisées les mesures thermomagnétiques. Le même effet sur la stabilité de la phase $CaCu_5$, déterminé par la substitution de Al et Ga au Co dans les composés de type RCo_5, a été rapporté dans d'autres études précédentes [CHU85, ZLO06] ce qui conforte notre analyse. Cet effet stabilisant est plus fort dans le cas de Ga par rapport à Al.

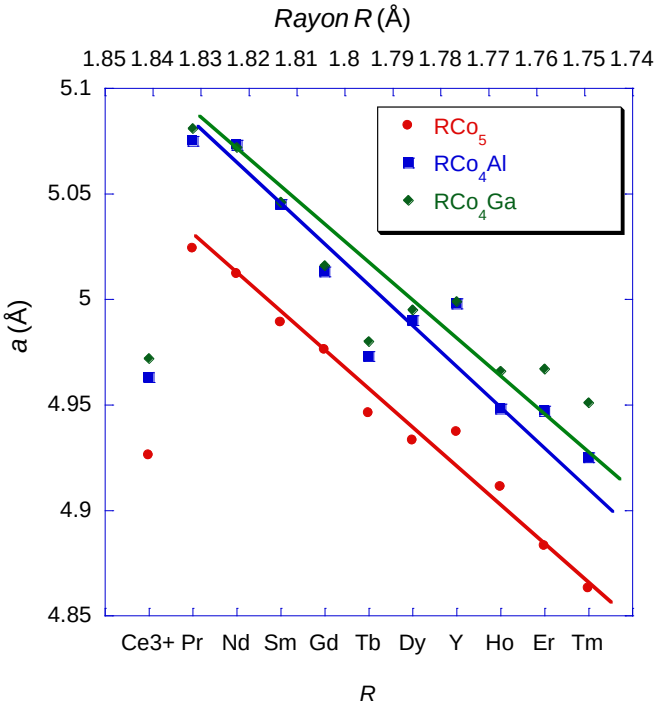


Figure 3.14. Evolution du paramètre de maille *a* en fonction du rayon atomique de la terre rare, dans les composés RCo_5, RCo_4Al et RCo_4Ga. Nos résultats sont comparés ici à ceux de la littérature, notamment [LEM66, ZLO06].

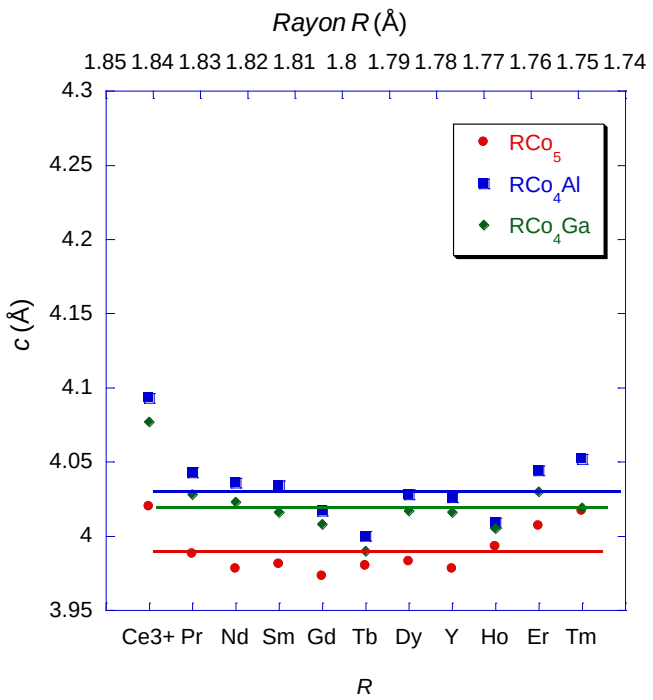


Figure 3.15. Evolution du paramètre de maille *c* en fonction du rayon atomique de la terre rare, dans les composés RCo_5, RCo_4Al et RCo_4Ga. Certaines données complémentaires ont été prises des références suivantes [LEM66, ZLO06].

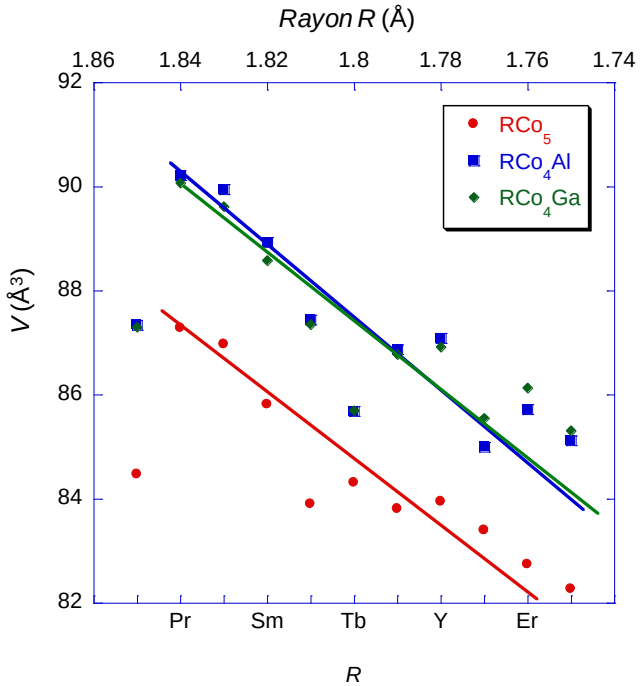


Figure 3.16. Evolution du volume *V* de la cellule élémentaire en fonction du rayon atomique de la terre rare, dans les composés RCo_5, RCo_4Al et RCo_4Ga. Certaines données complémentaires ont été prises des références suivantes [LEM66, ZLO06].

Les figures 3.14 et 3.15 présentent l'évolution des paramètres de maille *a* et *c* des composés RCo_5, RCo_4Al et RCo_4Ga en fonction du rayon métallique de l'élément R. On observe que le paramètre *a* suit une évolution linéaire décroissante avec la diminution du rayon atomique de la terre rare (figure 3.14). Quant au paramètre *c*, il varie très peu en fonction de la taille de l'élément R (figure 3.15). Par rapport aux phases de type RCo_5, les valeurs des paramètres *a* et *c* dans les familles des composés RCo_4Al et RCo_4Ga sont supérieures. Donc, la substitution d'un atome de Co par un atome de Ga ou Al induit l'augmentation des paramètres de maille et implique l'augmentation du volume de la cellule élémentaire (figure 3.16 et tableau 3.9). On constate que pour les composés avec Ce, la valeur du paramètre *a* est plus petite et celle du paramètre *c* est supérieure par rapport aux valeurs dans des composés avec des autres terres rares. Cette anomalie a été rapportée aussi dans la littérature [VEL68, NOR90] pour le composé $CeCo_5$. Le comportement particulier dans les composés avec Ce vient de son état électronique, qui conduit à une valence intermédiaire entre Ce^{3+} et Ce^{4+}, comme cela a été montré par Zlotea dans sa thèse [ZLO02].

Les paramètres de maille déterminés à partir de l'affinement de moindre carré des positions des pics de Bragg observés dans les diffractogrammes de rayons X discutés dans les paragraphes 3.1-3.5 sont systématisés dans le tableau 3.9.

L'augmentation des paramètres de maille dans les composés RCo_4Al et RCo_4Ga comme conséquence de la substitution de Al et Ga au Co dans les composés de type RCo_5 peut être expliquée en termes de taille atomique des éléments substitués au Co [ZLO06, COR08]. Les atomes plus gros comme Al (1,43 Å) et Ga (1,35 Å), dans une matrice de Co (1,25 Å) vont rentrer dans les positions cristallographiques plus favorables du point de vue du volume atomique. Cela devrait avoir une influence sur la localisation de ces éléments dans les sites de cobalt. C'est un point que nous chercherons à éclaircir par nos études structurales (notamment par diffraction de neutrons) qui seront discutées dans le chapitre suivant.

3.7 Conclusions sur le comportement structural des composés $RCo_{5-x}M_x$

Pour conclure cette étude essentiellement basée sur la confrontation de résultats de diffraction de rayons X et d'analyse par microscopie électronique à balayage, nous avons montré sur l'ensemble des phases à l'erbium que la substitution avec Ge, Al, Ga voire Si pouvait être réalisée en conservant la structure de type RCo_5.

Tableau 3.9 Récapitulatif des paramètres de maille des composés $RCo_{5-x}M_x$ (M=Co, Ga, Ge, Si , Al)

Composé	*a* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)	Composé	*a* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
YCo_5 [LEM66]	4,937	3,978	83,970	**$GdCo_{4,5}Ge_{0,5}$** [CRE07]	4,980(1)	3,983(3)	83,35(2)
$YCo_{4,5}Ge_{0,5}$ [KRA07]	4,956(9)	4,002(4)	85,137	**$GdCo_4Ge$** [WUN09]	4,976(4)	4,022(7)	86,245
YCo_4Ge[KRA07]	4,943(9)	4,018(7)	85,03	**$GdCo_4Ga$** [ZLO02]	5,016(1)	4,008(1)	87,35(1)
YCo_4Ga [ZLO02]	4,999(2)	4,016(2)	86,92(1)	**$GdCo_4Al$** [ZLO02]	5,013(1)	4,017(1)	87,44(1)
YCo_4Al [ZLO02]	4,998(1)	4,026(1)	87,09(1)	**$TbCo_5$** [LEM66]	4,946	3,980	84,318
$CeCo_5$ [LEM66]	4,926	4,02	84,375	**$TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$**	4,955(4)	3,995(1)	84,97(7)
$CeCo_{4,5}Ge_{0,5}$ [RÖM08]	4,928(1)	4,047(2)	85,119	**$TbCo_4Ge$** [WUN09]	4,956(0)	4,029(0)	84,802
$CeCo_4Ge$ [RÖM08]	4,924(4)	4,727(3)	85,00	**$TbCo_4Ga$** [ZLO02]	4,980(1)	3,990(1)	85,70(1)
$CeCo_4Ga$ [ZLO02]	4,972(1)	4,077(1)	87,30(1)	**$TbCo_4Al$** [ZLO02]	4,973(1)	4,000(1)	85,69(1)
$CeCo_4Al$ [ZLO02]	4,963(2)	4,093(2)	87,34(1)	**$DyCo_5$** [LEM66]	4,933	3,983	83,939
$PrCo_5$ [LEM66]	5,024	3,988	87,17	**$DyCo_{4,5}Ge_{0,5}$** [WUN09]	4,9501(4)	3,9962(4)	84,864
$PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$	5,026(6)	4,013(1)	87,8(1)	**$DyCo_4Ga$** [ZLO02]	4,995(1)	4,017(1)	86,78(1)
$PrCo_4Ge$	5,021(8)	4,014(2)	87,7(2)	**$DyCo_4Al$** [ZLO02]	4,990(1)	4,028(1)	86,87(1)
$PrCo_4Ga$ [ZLO02]	5,081(2)	4,028(2)	90,07(2)	**$HoCo_5$** [LEM66]	4,911	3,993	83,401
$PrCo_4Al$ [ZLO02]	5,075(2)	4,043(2)	90,22(2)	**$HoCo_{4,5}Ge_{0,5}$** [RÖM08]	4,94(4)	3,998(2)	84,485
$NdCo_5$ [LEM66]	5,012	3,978	86,54	**$HoCo_4Ga$** [ZLO02]	4,966(1)	4,005(1)	85,55(1)
$NdCo_{4,5}Ge_{0,5}$ [KRA07]	5,021(2)	4,019(9)	87,753	**$HoCo_4Al$** [ZLO02]	4,948(4)	4,009(4)	85,00(1)
$NdCo_4Ge$[KRA07]	5,020(9)	4,018(3)	87,68	**$ErCo_5$** [LEM66]	4,883	4,007	82,742
$NdCo_4Ga$ [ZLO02]	5,072(1)	4,023(1)	89,62(1)	**$ErCo_4Si$**	4,908(3)	3,940(1)	82,21(5)
$NdCo_4Al$ [ZLO02]	5,073(1)	4,036(1)	89,95(1)	**$ErCo_4Ge$**	4,916(2)	4,023(1)	84,20(3)
$SmCo_5$ [LEM66]	4,989	3,981	85,813	**$ErCo_{4,5}Ge_{0,5}$** [RÖM08]	4,920(3)	4,006(3)	83,952
$SmCo_{4,5}Ge_{0,5}$ [SCH09])	4,999	3,988	86,334	**$ErCo_4Ga$**	4,967(4)	4,030(1)	86,13(7)
$SmCo_4Ge$ [SCH09])	4,989(1)	4,024(1)	86,76(1)	**$ErCo_4Al$**	4,947(4)	4,044(1)	85,72(7)
$SmCo_4Ga$	5,046(3)	4,016(1)	88,58(5)	**$TmCo_5$** [LEM66]	4,863	4,017	82,27
$SmCo_4Al$	5,045(3)	4,034(1)	88,93(4)	**$TmCo_4Ga$**	4,951(2)	4,019(1)	85,31(3)
$GdCo_5$ [LEM66]	4,976	3,973	85,194	**$TmCo_4Al$**	4,925(3)	4,052(1)	85,12(6)

Nous avons aussi remarqué que la présence d'élément métalloïde à faible température de fusion contribue à limiter l'évaporation des éléments de terre rare volatiles tel que Tm ou Sm. Il ressort que si la synthèse de certaines des phases étudiées pourrait être optimisée la substitution de ces éléments métalloïdes au cobalt est possible jusqu'à des concentrations de l'ordre de un atome par formule au moins mais que la solubilité de l'élément substituant dépend notablement de la température de traitement thermique. En outre nous avons montré que le domaine de stabilité thermique des phases RCo_5 est notablement modifié par la présence d'élément métalloïde en substitution sur les sites du cobalt. En effet, la structure type RCo_5 a été obtenue à relativement basse température grâce à la présence de Ga ou Al par exemple. Ga et Al ont un effet stabilisant sur la structure $CaCu_5$ dont le domaine de stabilité thermique est plus étendu que celui des phases RCo_5 d'origine. Inversement les composés avec Ge et Si ne présentent pas la même stabilité thermique et ont un domaine de stabilité nettement inférieur à celui des phases avec Al et Ga. Les limites de solubilité de Al et Ga dans la structure $RCo_{5-x}M_x$ sont observés être nettement supérieures à celle de Ge et Si qui sont de l'ordre de 0,8 atome par formule. Ces différences de comportement ne semblent pas liées à des considérations de taille des substituants mais pourraient trouver leur origine dans la différence de configuration électronique, le Si et le Ge apportant un électron supplémentaire par rapport à Ga et Al. Par ailleurs l'étude des mailles cristallines a montré que celles-ci sont augmentées par la présence de Ge, Ga et Al avec une augmentation de volume de maximum 3,4 $Å^3$/maille. Signalons aussi que cette expansion est du même ordre de grandeur d'un bout à l'autre de la série des lanthanides et que cela se passe au travers d'une expansion anisotrope de la maille cristalline qui voit le paramètre *a* s'allonger tandis que le paramètre *c* reste globalement constant et insensible à la substitution chimique.

Après ces premiers résultats sur la formation des phases substituées, nous nous intéresserons aux chapitres suivants aux propriétés physiques des phases que nous avons obtenues tant en termes de propriétés magnétiques, de localisation de l'élément métalloïde dans la structure, que de structures magnétiques.

Chapitre 4

Propriétés magnétiques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga)

4.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés magnétiques des composés $RCo_{5-x}M_x$, où R est un élément de terre rare (Pr, Sm, Er ou Tm), M = Si, Ge, Al, Ga et x = 0,5 et1. Dans le but de caractériser ces composés du point de vue magnétique, nous avons utilisé des mesures magnétiques diverses, mais aussi la diffraction neutronique. Nous avons choisi d'étudier deux composés ferromagnétiques avec deux terres rares légères de nature différente: Pr, qui peut permettre l'investigation par diffraction de neutrons, et Sm, susceptible de présenter un forte coercivité et caractérisé par un facteur de Stevens α_J [STE52] positif c'est-à-dire opposé à celui de Pr. Les recherches sur le composé avec Sm nous amènent à nous intéresser plus particulièrement à l'étude des composés ferrimagnétiques avec deux éléments de terre rare lourde présentant elles aussi un α_J positif, Er et Tm. Dans le dernier paragraphe de ce chapitre nous allons synthétiser les résultats obtenus pour les quatre systèmes des composés $RCo_{5-x}M_x$ étudiés.

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.1 quelques données magnétiques issues de la littérature et de nos travaux sur quelques systèmes $RCo_{5-x}M_x$ de référence. Les températures de Curie, les températures de compensation et les valeurs d'aimantation à saturation des composés étudiés dans cette thèse sont aussi synthétisées dans le tableau 4.1. Ces caractéristiques seront évaluées dans les paragraphes suivants.

Tableau 4.1 Températures de Curie T_c, températures de compensation T_{comp} et aimantations à saturation absolue M_0 des composés de type $RCo_{5-x}M_x$

Composé	T_c (K)	T_{comp} (K)	M_0 (μ_B/f.u.)
YCo_5	977[LEM66]	-	6,8[LEM66]
YCo4Ga	443[ZLO02]	-	4,3[ZLO02]
YCo4Al	473[ZLO02]	-	4,2[ZLO02]
YCo4Si	320[COR08]	-	3,01[COR08]
$YCo_{4,5}Ge_{0,5}$	778[COL11]	-	5,2[COL11]
YCo_4Ge	502[COL11]	-	3,95[COL11]
$PrCo_5$	912[LEM66]	-	9,9[LEM66]
$PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$	732	-	7,6
$PrCo_4Ge$	572	-	5,47
$SmCo_5$	1020[LEM66]	-	6[LEM66]
$SmCo_4Ga$	538	-	4,5
$SmCo_4Al$	542	-	4,38
$GdCo_5$	1008[LEM66]		1,2[LEM66]
$GdCo_4Ga$	500[ZLO02]	~300[ZLO02]	2,1[ZLO02]
$GdCo_4Al$	545[ZLO02]	~300[ZLO02]	2[ZLO02]
$GdCo_4Si$	431[COR08]	325[COR08]	2,81[COR08]
$ErCo_5$	986[LEM66]		0,46 [LEM66]
$ErCo_4Ga$	498	119	4,08
$ErCo_4Al$	531	124	4.09
$ErCo_4Ge$	485	109	5,02
$ErCo_4Si$	364	119	5,1
$TmCo_5$	1020[LEM66]		1,9[LEM66]
$TmCo_4Ga$	528	90	2,28
$TmCo_4Al$	511	75	1,82

4.2 Equations et relations utilisées

L'évaluation de l'aimantation spontanée, M_s, est faite en utilisant *la loi d'approche à saturation* pour ajuster les courbes d'aimantation [NÈE48, POP01]:

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

où: a est le paramètre de dureté magnétique et χ_0 est la susceptibilité magnétique indépendante du champ. Si, dans les courbes d'aimantation on arrive dans le domaine de saturation (donc $a \rightarrow 0$), l'équation (4.1) devient:

$$M = M_s + \chi_0 H \tag{4.2}$$

Dans ce dernier cas, l'aimantation spontanée est déterminée en faisant une extrapolation linéaire de la partie saturée de la courbe $M(H)$ vers $\mu_0 H \rightarrow 0$T [POP01].

Une évaluation du moment magnétique atomique de Co (μ_{Co}) a été faite à 4 K à partir de la valeur de l'aimantation spontanée (M_s). Elle est faite dans l'hypothèse que la valeur du moment magnétique de l'atome de terre rare (μ_R) à basse température est celle de l'ion libre R^{3+}, donc connue, ou déterminée à partir de diffraction des neutrons. Dans chaque cas particulièrement pour les composés intermétalliques décrits dans ce chapitre on va spécifier la modalité d'évaluation du moment de la terre rare. Dans le cas des composés RCo_5 il a été montré que l'influence de R sur le moment magnétique de Co est plus marquée que celle de Co sur le moment magnétique de R et que $\mu_R \approx \mu_{R^{3+}}$ (à l'exception des composés avec Pr et Nd). A partir des données de diffraction de neutrons, des valeurs plus précises des moments magnétiques atomiques seront déterminées. Le calcul du moment magnétique de l'ion R^{3+} est fait en utilisant la relation:

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

où g_J est le facteur de Landé, J – le nombre quantique cinétique total d'une atome (ion), L le nombre quantique orbital et S le nombre quantique de spin de l'ion R^{3+}.

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

$J = L - S$ pour R légères

$J = L + S$ pour R lourdes

Tenant compte du fait que les spins des terres rares et ceux des métaux 3d sont couplés antiparallèlement il résulte que l'aimantation de Co est couplée parallèlement avec celle des terres rares légères et respectivement antiparallèlement avec celle des terres rare lourdes. Ce couplage donne une aimantation spontanée:

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

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

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

pour les composés avec un élément de terre rare lourd, qui présentent un comportement ferrimagnétique. M_{Co} et M_R représentent respectivement l'aimantation du sous réseau de cobalt et de terre rare.

Pour déterminer la température de Curie, T_c, nous avons utilisé l'approximation du champ moléculaire [HER68, LAC99, POP01]:

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

où J =le nombre quantique cinétique total, M_s = l'aimantation spontanée à la température T et M_0= l'aimantation spontanée à 0 K. L'équation (4.6) montre une dépendance linéaire entre M_s^2 et T. Le point d'intersection entre la droite décrite et l'axe des températures donne la température de Curie. La mesure de la température de Curie suppose l'application d'un champ magnétique externe, donc l'aimantation mesurée (M) n'est pas tout à fait l'aimantation spontanée. La valeur du champ magnétique appliqué est assez petite, donc les valeurs de T_c peuvent être bien approximées à partir de $M^2(T)$.

4.3 Caractéristiques magnétiques des composés $ErCo_4M$ (M =Ga, Al, Ge ou Si)

4.3.1 Température d'ordre magnétique

Nous avons déterminé les températures de Curie des composés $ErCo_4M$ à partir des courbes $M^2(T)$ présentées dans la figure 4.1, en tenant compte de l'approximation du champ moléculaire. Le procédé de détermination est illustré dans l'incrustation de cette figure pour $ErCo_4Ga$. On observe que les valeurs de T_c obtenues, qui sont listées dans le tableau 4.1, sont significativement inférieures à celles d'$ErCo_5$.

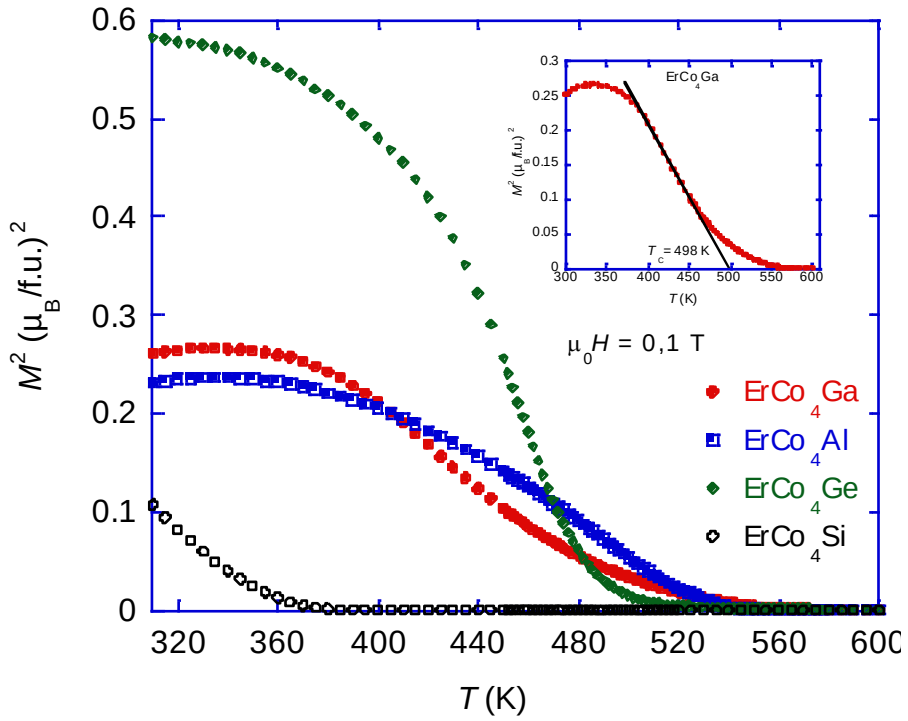


Figure 4.1 Evolution thermique du carré de l'aimantation dans les composés $ErCo_4M$ (M = Ga, Al, Ge et Si). L'incrustation illustre la détermination de T_c pour $ErCo_4Ga$ à partir de la courbe M^2 (T) dans l'approximation du champ moléculaire.

Il est commun de considérer que l'interaction Co-Co est dominante dans les systèmes RCo_5, comme cela a été montré par J.J.M. Franse et R.J. Radwanski [FRA93]. Alors, quand le Co est substitué par des atomes non magnétiques comme Ga, Al, Ge ou Si, la diminution observée de T_C atteste que la contribution dominante des interactions d'échange Co-Co est réduite. Il faut remarquer aussi le fait que la réduction de T_c est plus prononcée dans le cas où Co est remplacé par Si (facteur de réduction~3) en comparaison avec le remplacement de Co par Ga, Al ou Ge (facteur de réduction~2). En ce qui concerne l'influence d'Er sur la température d'ordre, on constate que les températures de Curie des composés $ErCo_4M$ sont intermédiaires entre celles de YCo_4M et de $GdCo_4M$ (tableau 4.1). Ce comportement peut être expliqué par la contribution d'interaction d'échange R-Co sur la température de Curie des composés. L'yttrium, non magnétique, n'a pas de contribution à l'échange et la contribution d'Er est inférieure à celle de Gd, le spin d'Er étant inférieur à celui de Gd.

4.3.2 Mesures d'aimantation

La variation thermique de l'aimantation des composés $ErCo_4M$ montrée dans la figure 4.2 présente un comportement typiquement ferrimagnétique avec un point de compensation entre le sous-réseau d'Er et celui de Co. Ce point de compensation est caractérisé par une aimantation nulle puisque les deux sous réseaux magnétiques Er et Co présentent à cette température une aimantation égale et opposée. La température où cette compensation se passe T_{comp} est comprise entre 109 et 124 K (tableau 4.1). La lacune dans la courbe M (T) pour $ErCo_4Ge$ (figure 4.2-c) est due à un décalage expérimental entre les deux magnétomètres utilisés pour les mesures à hautes températures (BS1) et à basses températures (BS2).

Les courbes d'aimantation obtenues à différentes températures pour $ErCo_4Ga$ sont présentées dans la figure 4.3 a. À 4 K, dans le domaine de champ magnétique faible (voir incrustation figure 4.3) la courbe présente une anomalie qui peut être expliquée par le processus de première aimantation de l'échantillon. Quand l'échantillon est exposé à un champ magnétique, les parois de domaine ont la tendance à se déplacer avec le champ magnétique, mais, à cause des défauts qui figent les parois, ils se bougent lentement au début et on voit alors un seuil dans la courbe d'aimantation. Ce processus d'aimantation par ancrage de parois est surprenant tenant compte que dans le cas des composés de type RCo_5 l'aimantation se passe par un mécanisme de nucléation de parois de domaine. Cependant, la présence d'éléments de substitution non magnétiques est de nature à modifier localement les énergies de parois et la largeur de parois puisque celles-ci sont respectivement $W = 2\pi\ (KA)^{1/2}$ $\delta = \pi\ (A/K)^{1/2}$, où A et K représentent respectivement la constante d'échange et celle d'anisotropie. Ainsi, la réduction de l'interaction d'échange attendue lors du remplacement de Co par un élément M non magnétique devrait conduire à favoriser des parois plus petites qui pourraient ainsi s'ancrer sur des défauts locaux plus riches en éléments M (traces de phases secondaires) puisque leur énergie serait localement diminuée. Un renforcement de l'anisotropie tel que celui que nous mettrons en évidence au paragraphe consacré aux composés avec le Sm conduirait lui aussi au même effet sur la largeur de parois.

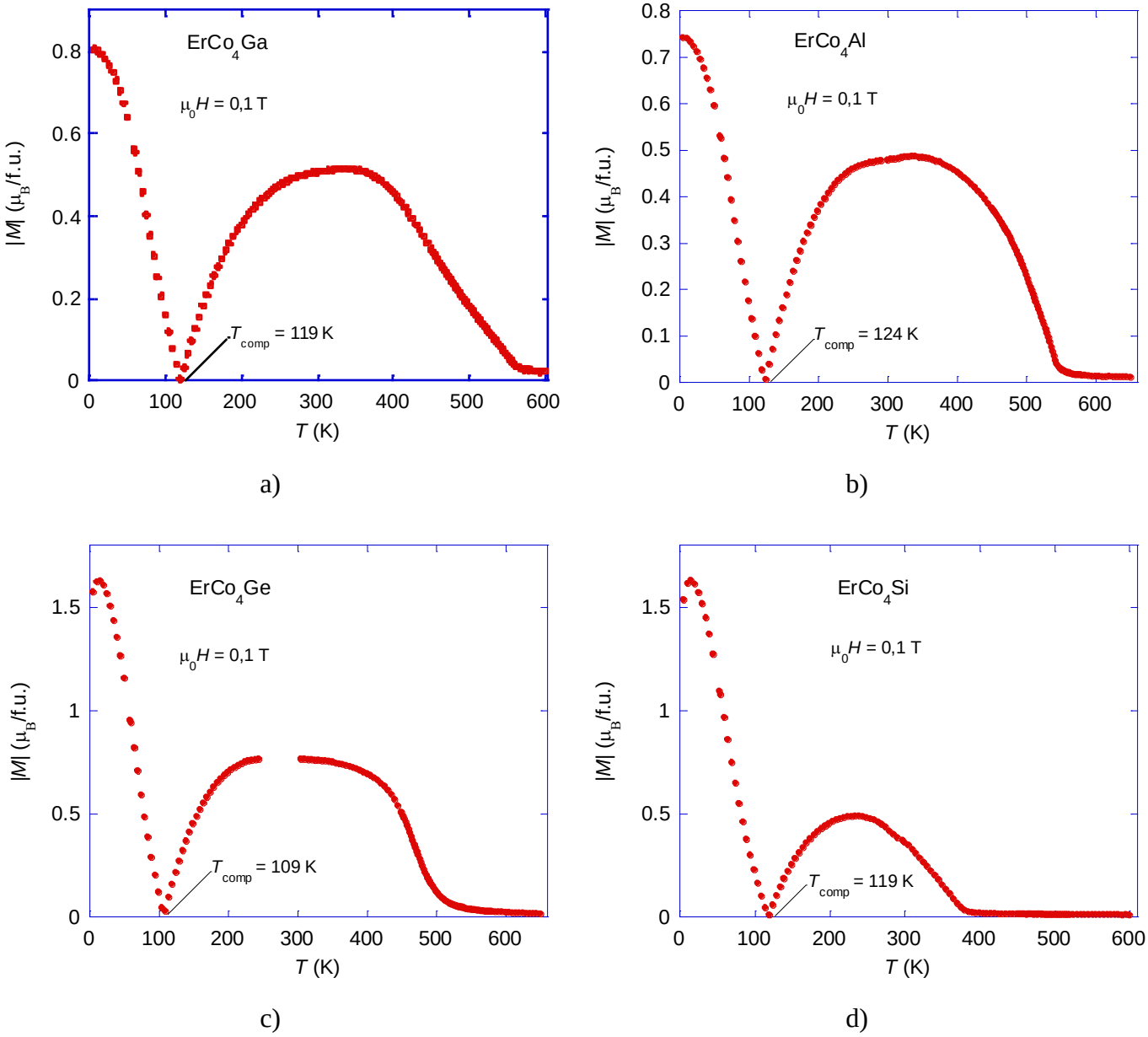
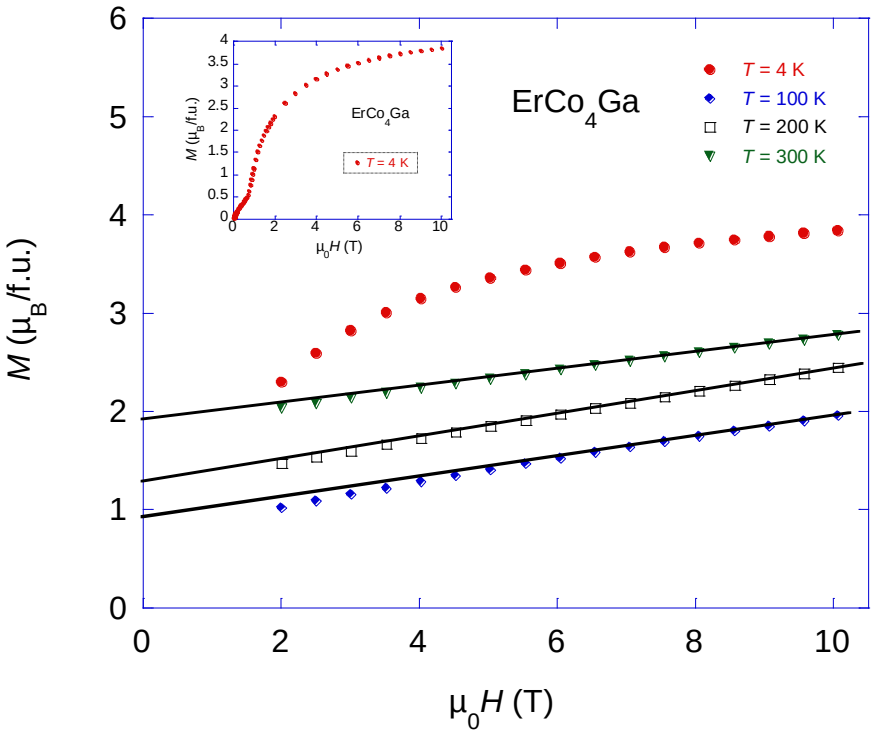
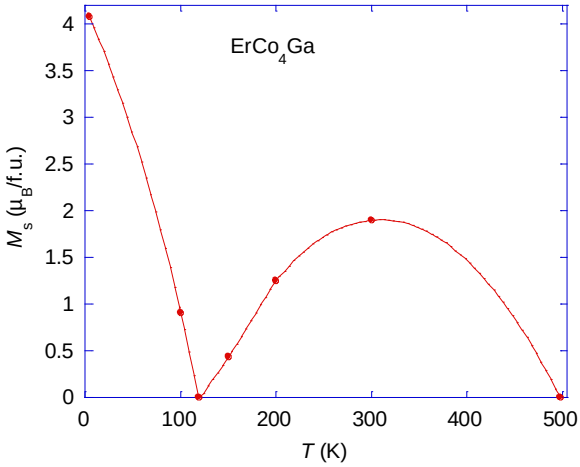


Figure 4.2 Evolution thermique de l'aimantation dans les composés $ErCo_4M$ (M = Ga, Al, Ge et Si) mesurée dans un champ magnétique de 0,1 T



a)



b)

Figure 4.3 Courbes d'aimantation aux différentes températures (a) et variation thermique de l'aimantation spontanée (b) pour $ErCo_4Ga$ mesurée sur poudre libre.

Nous avons estimé les valeurs d'aimantation spontanée en extrapolant l'aimantation de la région de saturation à la région de champ magnétique nul. Par contre, à basse température (4 K), comme il y a une forte anisotropie, nous avons utilisé la loi d'approche à saturation (équation

4.1) pour mieux estimer l'aimantation spontanée. La variation thermique de l'aimantation spontanée est présentée dans la figure 4.3b.

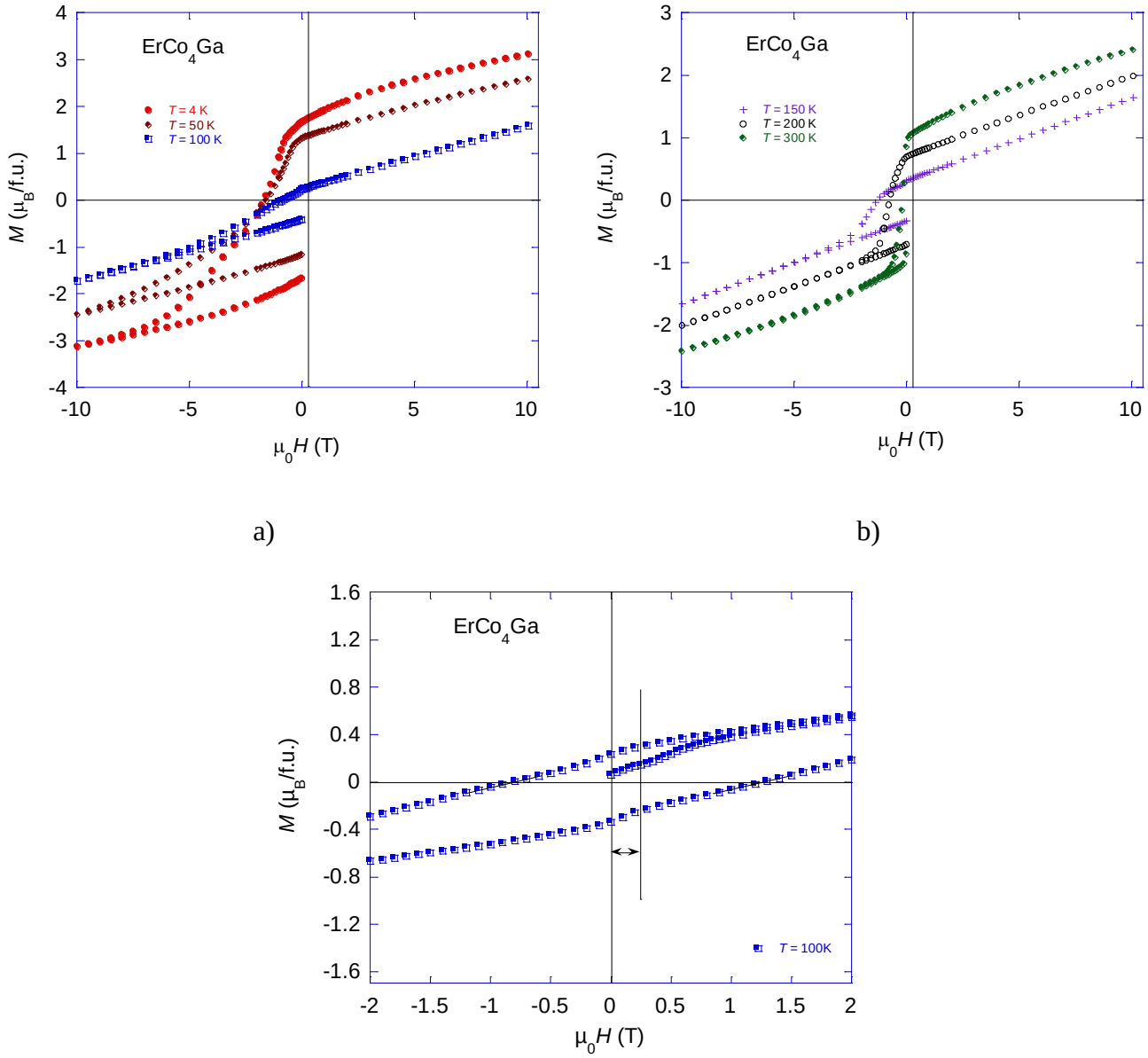


Figure 4.4 Cycles d'hystérésis d'$ErCo_4Ga$ mesurés à différentes températures sous forme de poudre figée

Pour investiguer l'aimantation rémanente (M_r) et la coercivité (H_c) d'$ErCo_4Ga$ nous avons fait des mesures d'hystérésis de -10 T à 10 T sur poudre figée dans de l'Araldite, ceci à différentes températures. Les cycles d'hystérésis que nous avons obtenus sont montrés dans la

figure 4.4 et les valeurs de M_r et H_c sont répertoriées dans le tableau 4.2. On remarque que le cycle d'hystérésis à 100 K est asymétrique. Ce comportement est similaire aux systèmes qui présentent un comportement de type biais d'échange. Tenant compte du fait que nous sommes proches de la température de compensation (119 K) le comportement particulier révélé dans la figure 4.4 peut être expliqué par un couplage de type "exchange bias" de la phase ferrimagnétique avec la phase antiferromagnétique qui correspond au point de compensation. La présence concomitante de la phase ferrimagnétique et antiferromagnétique dans le voisinage de la température de compensation peut être expliquée par des petites fluctuations de composition entre les cristallites.

Tableau 4.2 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_R) et de la coercivité (H_c) de composé $ErCo_4Ga$

T (K)	M_r (μ_B/f.u.)	$\mu_0 H_c$ (T)
4	1,66(1)	1,69(1)
50	1,31(1)	1,58(1)
100	0,23(1)	0,81(1)
150	0,32(1)	1,32(1)
200	0,70(1)	0,75(1)
300	0,85(1)	0,16(1)

Concernant l'anisotropie magnétocristalline d'$ErCo_4Ga$, à partir du diffractogramme de rayons X sur échantillon orienté en champ magnétique, montré par la figure 4.5, nous avons mis en évidence que l'axe de facile aimantation à la température ambiante est l'axe ***c*** (dans la symétrie hexagonale de groupe d'espace P6/mmm). Cette conclusion a été indiquée par le fait que seuls les pics de diffraction de type (00l) sont présents sur le diffractogramme d'échantillon orienté.

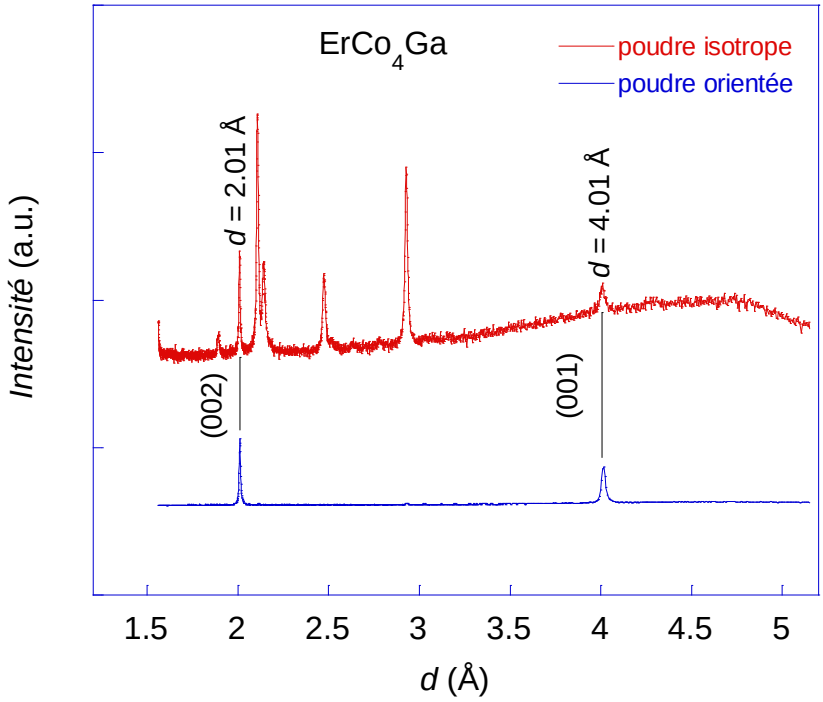
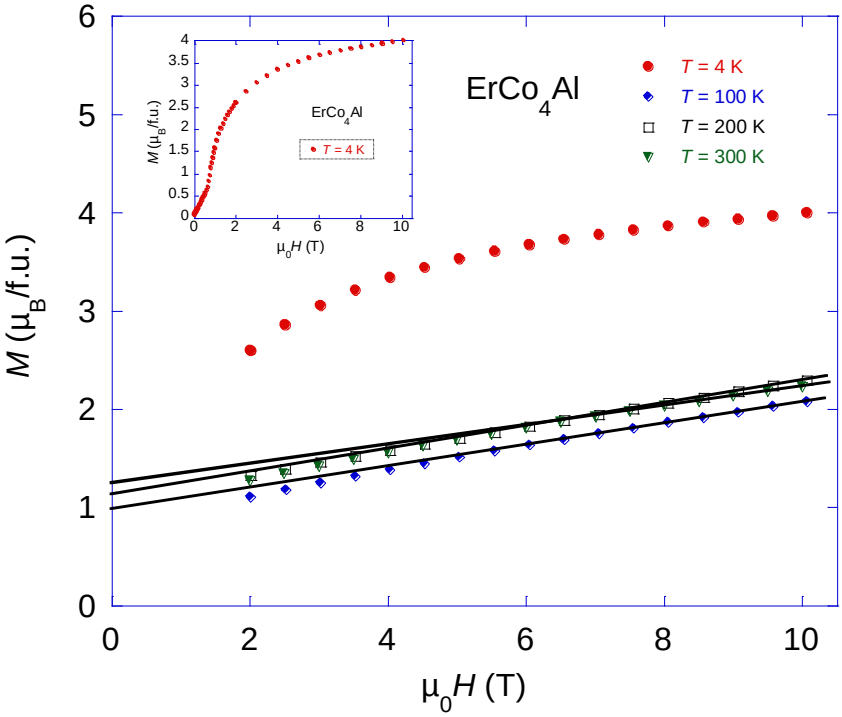


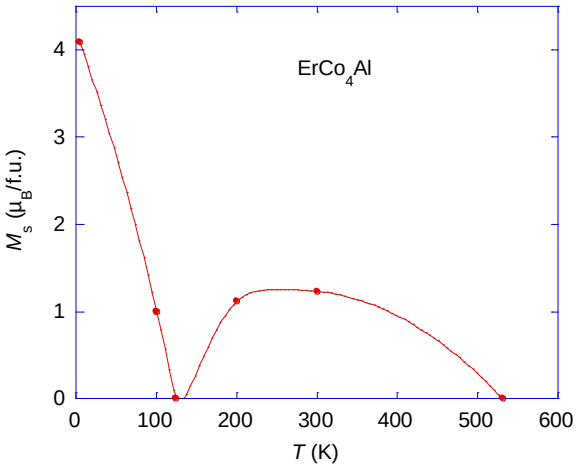
Figure 4.5 Comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus à la température ambiante sur $ErCo_4Ga$ à partir d'un échantillon orienté ou non sous champ magnétique

Dans la figure 4.6 sont montrées les courbes d'aimantation du composé $ErCo_4Al$ à différentes températures. Comme dans le cas d'$ErCo_4Ga$, il est mis en évidence le seuil à bas champ magnétique sur la courbe à 4 K, ce qui est indicatif du mécanisme d'aimantation par ancrage de parois (voir incrustation de la figure 4.6a).

Les valeurs d'aimantation spontanée ont été estimées en extrapolant l'aimantation de la région de saturation à la région de champ magnétique nul (équation 4.2). À basse température (4 K) à 10 T l'aimantation ne sature pas, en conséquence l'aimantation spontanée a été déduite par la loi d'approche à saturation (équation 4.1). La variation thermique de l'aimantation spontanée, du composé $ErCo_4Al$, de 0K à la température de Curie, est montrée dans la figure 4.6 b. L'aimantation spontanée à 4 K est de 4,09 μ_B/f.u.



a)

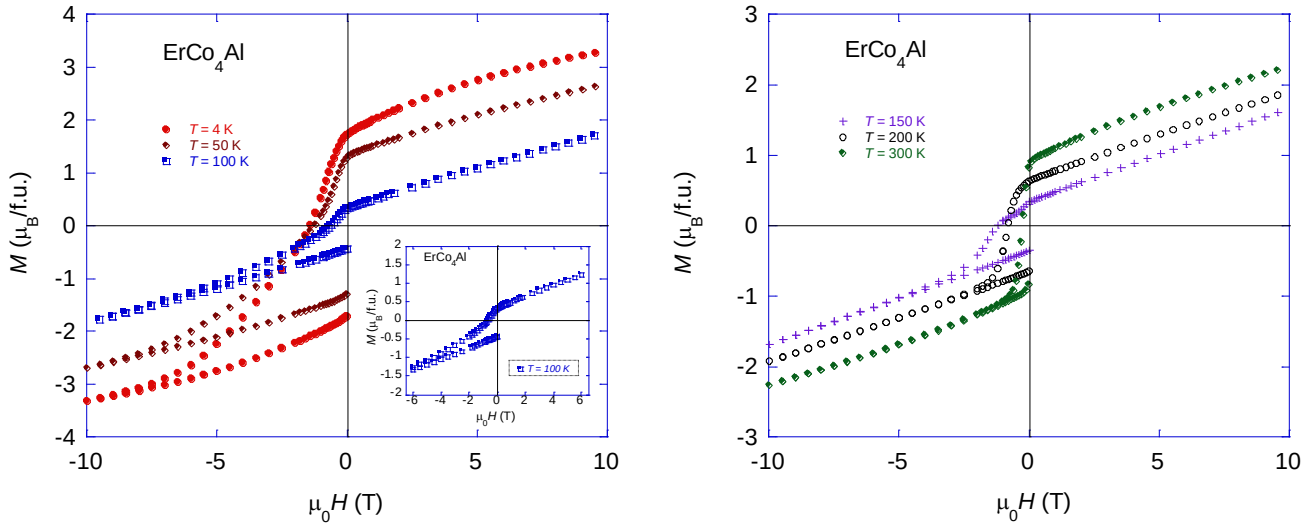


b)

Figure 4.6 Courbes d'aimantation aux différentes températures (a) et variation thermique de l'aimantation spontanée (b) pour $ErCo_4Al$ sous forme de poudre libre.

L'aimantation rémanente (M_r) et la coercivité (H_c) d'$ErCo_4Al$ obtenues à partir des cycles d'hystérésis présentés dans la figure 4.7 sont données dans le tableau 4.3. Les mesures ont été faites sur poudre figée dans de l'Araldite, de -10 T à 10 T, à différentes températures. Similaire

au composé $ErCo_4Ga$, le cycle d'hystérésis à 100 K est asymétrique aussi dans le cas d'$ErCo_4Al$, révélant la manifestation d'un comportement de type biais d'échange autour de la température de compensation de 124 K.



a) b)

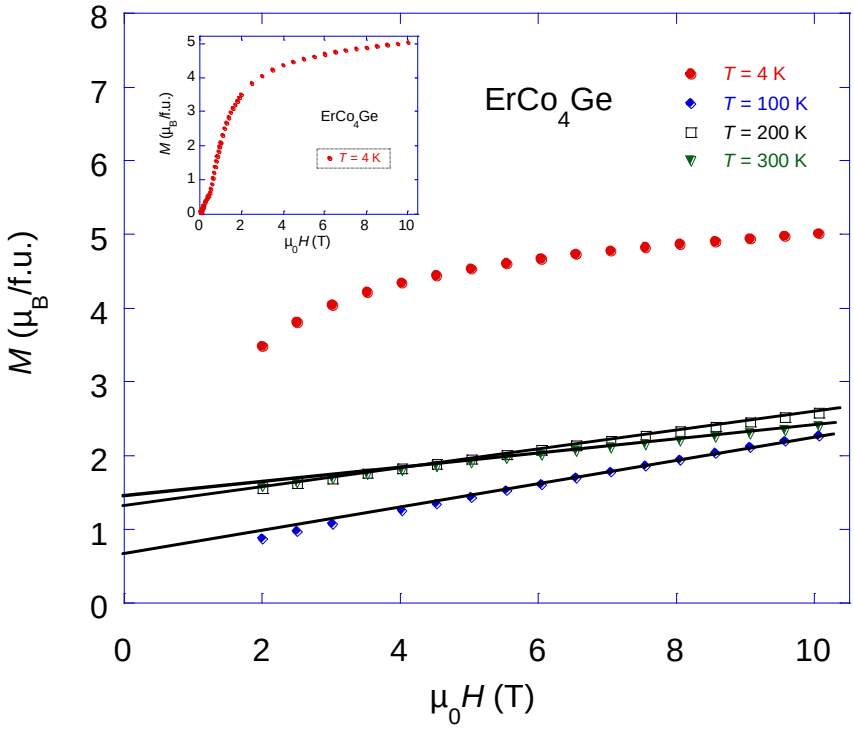
Figure 4.7 Cycles d'hystérésis d'$ErCo_4Al$ sous forme de poudre figée à différentes températures. L'incrustation représente un détail du cycle à 100 K

Tableau 4.3 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_R) et de la coercivité (H_c) du composé $ErCo_4Al$

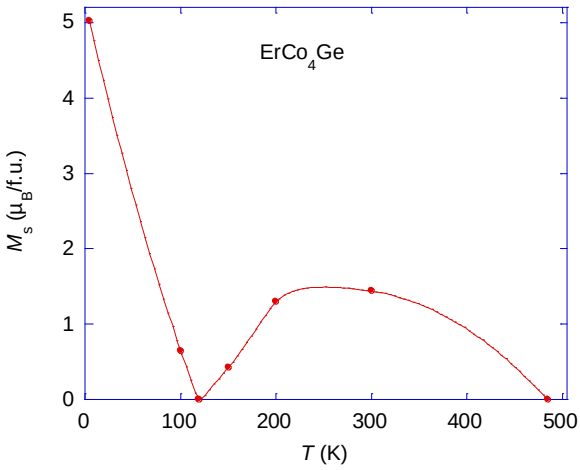
T (K)	M_R (μ_B/f.u.)	$\mu_0 H_c$ (T)
4	1,71(1)	1,41(1)
50	1,28(1)	1,25(1)
100	0,32(1)	0,63(1)
150	0,34(1)	1,22(1)
200	0,63(1)	0,82(1)

Dans le cas de composé $ErCo_4Ge$, les courbes d'aimantation obtenues à 4, 100, 200 et 300 K sont présentées dans la figure 4.8a. Le principal but de ces études est lié à l'évaluation de variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température. En conséquence nous présentons la dépendance de $M(H)$ dans la zone de saturation pour les champs plus grands que 2 T. De manière similaire aux composés discutés plus haut, à 4 K dans le domaine de champ

magnétique faible, voir incrustation figure 4.8, la courbe d'aimantation présente une anomalie qui peut être expliquée par le processus d'aimantation par ancrage de parois comme dans les cas précédents. Les courbes d'aimantation à 100, 200 et 300 K présentent une saturation de l'aimantation pour des champs magnétiques plus grands que 7 T.



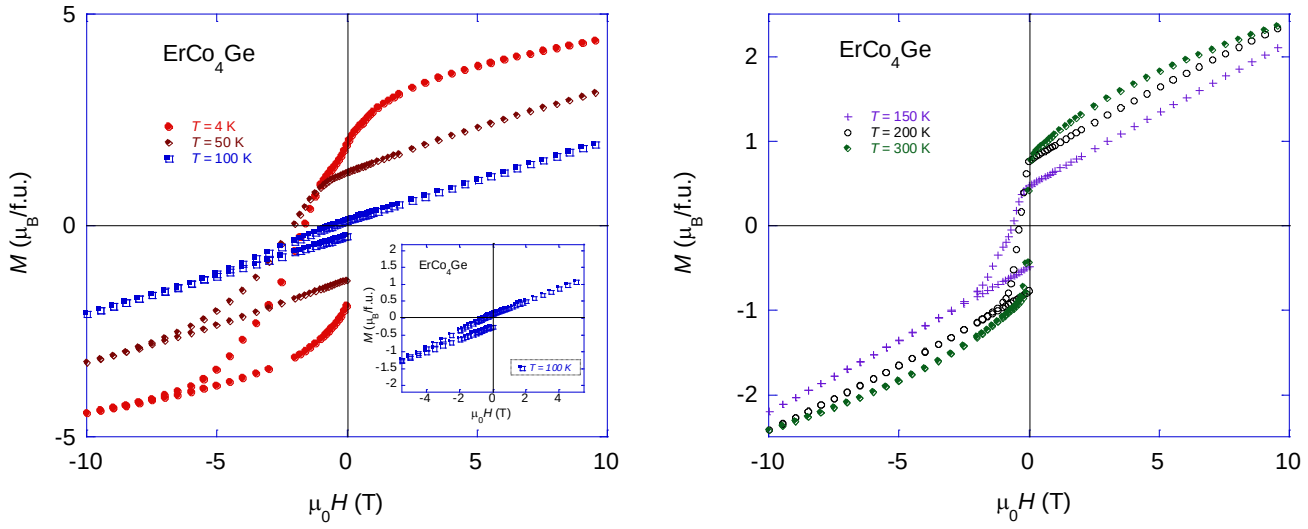
a)



b)

Figure 4.8 Courbes d'aimantation aux différentes températures (a) et variation thermique de l'aimantation spontanée (b) pour $ErCo_4Ge$ (mesure effectuée sur poudre libre).

En conséquence les données de la figure 4.8a permettent le calcul de l'aimantation spontanée en utilisant l'équation 4.2. La forte anisotropie à 4 K ne permet pas la saturation en champ magnétique de 10 T. Pour cette température, l'aimantation à saturation a été estimée à partir de la loi d'approche à saturation (équation 4.1). Dans la figure 4.8 b est présentée la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température. La température de Curie et la température de compensation ont été obtenues à partir des mesures thermomagnétiques, présentées aux paragraphes 4.1.1 et 4.1.2 respectivement. L'aimantation spontanée à 4 K est de 5,02 μ_B/f.u.



a) b)

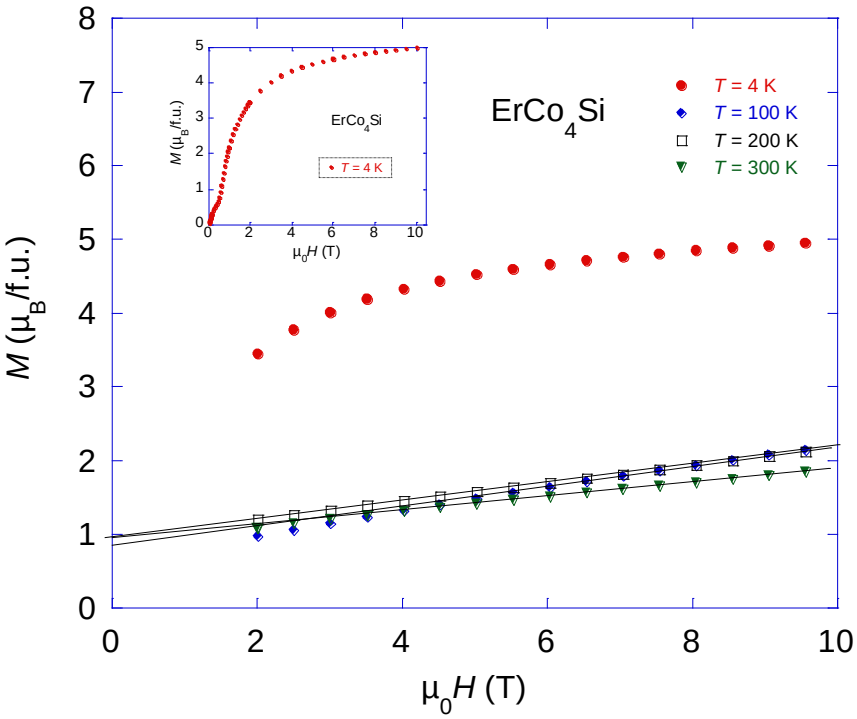
Figure 4.9 Cycles d'hystérésis d'$ErCo_4Ge$ sous forme de poudre figée à différentes températures. L'incrustation représente un détail du cycle à 100 K

Tableau 4.4 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité (H_c) du composé $ErCo_4Ge$

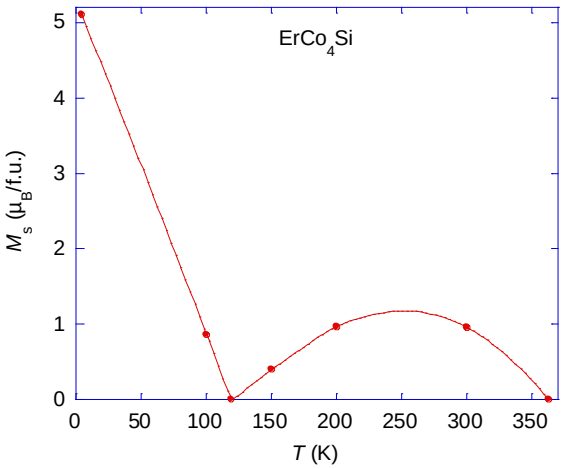
T (K)	M_r (μ_B/f.u.)	$\mu_0 H_c$ (T)
4	1,90(1)	1,63(1)
50	1,25(1)	2,02(1)
100	0,11(1)	0,47(1)
150	0,47(1)	0,65(1)
200	0,76(1)	0,37(1)
300	0,41(1)	0,05(1)

Les mesures de cycles d'hystérésis de -10 T à 10 T sur poudre figée dans de l'Araldite, ont permis l'évaluation de la rémanence et de la coercivité du composé $ErCo_4Ge$ à différentes températures. Les cycles d'hystérésis mesurées à 4, 50, 100, 150, 200 et 300 K sont montrés dans la figure 4.9. Les valeurs de M_r et H_c, déduites à partir de ces mesures, sont répertoriées dans le tableau 4.4. Comme dans les cas précédents, on observe que le cycle d'hystérésis à 100 K est asymétrique. Ce comportement a été attribué à une polarisation d'échange qui peut apparaitre autour de la température de compensation à cause de l'existence concomitante des phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques, expliquée par des petites fluctuations de composition entre les cristallites.

Les courbes d'aimantation obtenues à différentes températures (4, 100, 200 et 300 K), pour $ErCo_4Si$ sont présentées dans la figure 4.10a. La courbe d'aimantation à 4 K dans le domaine de champ magnétique faible (voir incrustation figure 4.10a) présente une anomalie qui a été expliquée par le contrôle d'aimantation par ancrage de parois comme dans le cas des autres composés de la série. L'évolution de $M(H)$, pour H plus grand de 7 T, est linéaire pour les courbes d'aimantation à 100, 200 et 300 K. Pour ces températures, l'aimantation spontanée a été évaluée en extrapolant l'aimantation de la région de saturation à la région de champ magnétique nul en accord avec équation 4.2. Par contre, à basse température (4 K), comme il y a une forte anisotropie, nous avons utilisé la loi d'approche à saturation (équation 4.1) pour estimer l'aimantation spontanée. Dans la figure 4.10b est présentée la variation de l'aimantation spontanée d'$ErCo_4Si$ en fonction de la température. Comme pour les autres composés de la série, la température de Curie et la température de compensation d'$ErCo_4Si$ ont été prises à partir des mesures thermomagnétiques, précédemment présentées aux paragraphes 4.1.1 et 4.1.2. L'aimantation spontanée à 4 K est de 5,1 μ_B/f.u.



a)

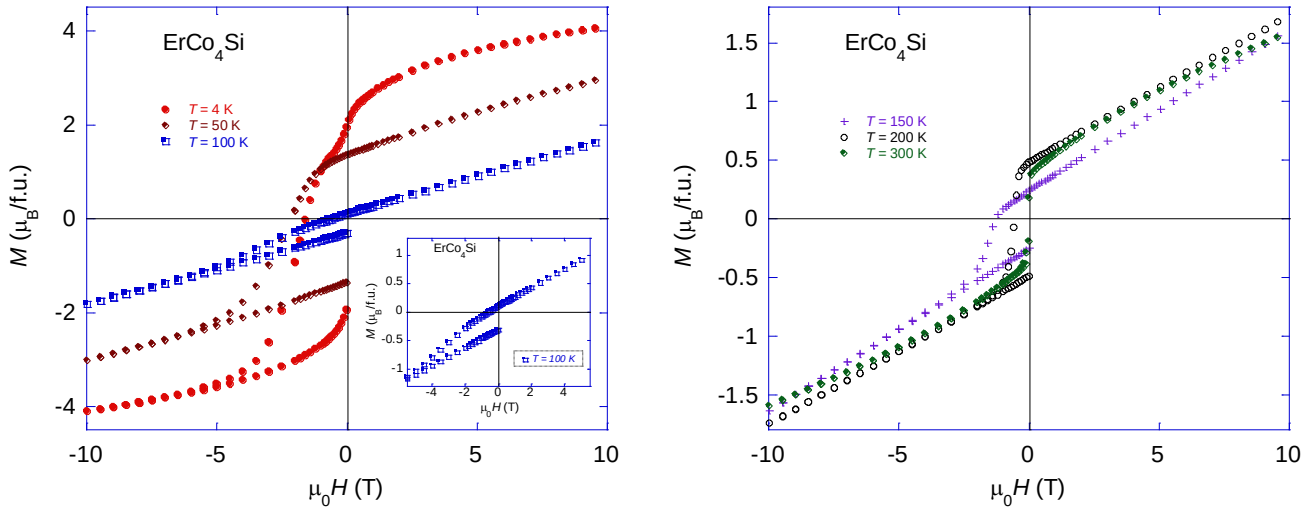


b)

Figure 4.10 Courbes d'aimantation aux différentes températures (a) et variation thermique de l'aimantation spontanée (b) pour $ErCo_4Si$ (mesure effectuée sur poudre libre).

L'aimantation rémanente et la coercivité d'$ErCo_4Si$ ont été déduites à partir des mesures de cycles d'hystérésis de -10 à 10 T, à différentes températures, sur poudre figée dans de l'Araldite, figure 4.11. Les valeurs de M_r et H_c obtenues sont répertoriées dans le tableau 4.5. Comme pour

les autres composés de la série $ErCo_4M$ (M =Ga, Al et Ge), autour de la température de compensation il est mis en évidence un comportement de type biais d'échange, prouvé par l'asymétrie du cycle d'hystérésis, voir l'incrustation de la figure 4.11a.



a) b)

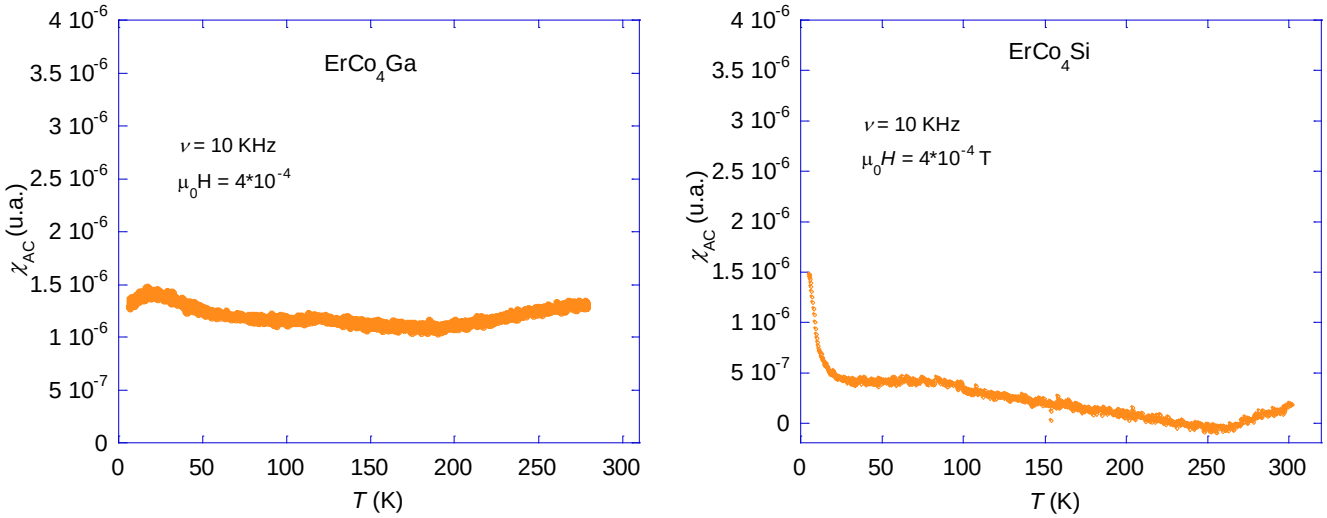
Figure 4.11 Cycles d'hystérésis d'$ErCo_4Si$ sous forme de poudre figée à différentes températures. L'incrustation représente un détail du cycle à 100 K

Tableau 4.5 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité (H_c) du composé $ErCo_4Si$

***T* (K)**	***M*r (μ$_B$/f.u.)**	**μ$_0$*H*$_c$ (T)**
4	1,94(1)	1,58(1)
50	1,35(1)	2,12(1)
100	0,10(1)	0,53(1)
150	0,25(1)	1,27(1)
200	0,48(1)	0,57(1)
300	0,18(1)	0,04(1)

Les mesures de susceptibilité en courant alternatif sur les composés $ErCo_4Ga$ et $ErCo_4Si$ sous forme de poudre libre (figure 4.12 a et b respectivement) n'ont pas relevé d'anomalies

remarquables, ce qui indique l'absence de transition magnétique de type réorientation de spin dans ce composé, en tout cas dans le domaine de température exploré ici 4-280 K.



a) b)

Figure 4.12 Courbes de susceptibilité en courant alternatif d'$ErCo_4Ga$ (a) et d'$ErCo_4Si$ (b) mesurés sur poudre libre.

Si nous considérons que la pente de la courbe $M(H)$ autour de T_{comp} est due seulement á la contribution donnée par les deux sous-réseaux couplés antiferromagnétiquement et nous négligeons les autres contributions comme l'anisotropie ou la susceptibilité superposée de la phase ferromagnétique, cette pente est égale avec $\chi_{\perp}$, à 0 K. Dans ce contexte, à partir de courbes $M(H)$ á 100 K, en utilisant l'approximation du champ moléculaire pour l'antiferromagnétisme, nous pouvons calculer la constante d'échange $A_{Er\text{-}Co}$. Les valeurs que nous avons obtenues, ainsi le coefficient du champ moléculaire et le champ moléculaire, sont données dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 Valeurs du coefficient du champ moléculaire ($N_{Er\text{-}Co}$), du champ moléculaire ($\mu_0 H_{mol\ Er}$) et de la constante d'échange Er-Co ($A_{Er\text{-}Co}$) calculées dans les composés $ErCo_4M$

Composé	$N_{Er\text{-}Co}$ (T*f.u./μ_B)	$\mu_0 H_{mol\ Er}$ (T)	$A_{Er\text{-}Co}$ *10^{-23} (J)
$ErCo_4Ga$	9,43	43	35
$ErCo_4Al$	9,17	41	34
$ErCo_4Ge$	6,1	22	22,6
$ErCo_4Si$	7,09	25	26,3

Il est remarquable que le champ moléculaire perçu sur le site d'erbium est fortement affecté par la présence du métalloïde puisque celui ci baisse de 43 T à 22 T selon l'élément de substitution utilisé. La constante d'échange Er-Co diminue nettement dans la séquence Ga, Al, Si et Ge. Ici encore on peut noter que les éléments métalloïdes à valence IV comme Si et Ge sont ceux qui ont l'effet le plus important sur les propriétés magnétiques de ces composés. Dans le cas du composé de départ $ErCo_5$, $A_{Er\text{-}Co}$ a été trouvé égale à $11 \cdot 10^{-23}$ J [DUC97] et $\mu_0 H_{mol\ Er}$ égale à 63 T [LIU94], valeurs qui sont dans le même ordre de grandeur que les valeurs déterminées pour les composés $ErCo_4M$.

4.3.3 Etude par diffraction neutronique du composé $ErCo_4Ga$

En utilisant la diffraction neutronique sur poudre nous avons effectué une étude des propriétés structurales et magnétiques à l'échelle microscopique pour le composé $ErCo_4Ga$. Ces mesures ont été menées sur le diffractomètre D1B à l'Institut Laue – Langevin (ILL), Grenoble. Les détails techniques de cet instrument ont été donnés dans le paragraphe 2.2.3. Nous avons enregistré les diffractogrammes neutroniques à 2, 100, 200, et 300 K. Pour l'affinement des résultats nous avons utilisé la méthode de Rietveld [RIE69] mise en évidence dans le logiciel FullProf [FUL].

Dans la figure 4.13 est illustrée le difractogramme neutronique à 2 K pour $ErCo_4Ga$ après l'affinement. Une synthèse des résultats obtenus par affinement de Rietveld est donnée dans le tableau 4.7. Nous avons obtenu le meilleur affinement en considérant un modèle ferrimagnétique colinéaire, l'axe de facile aimantation selon l'axe cristallographique ***c*** et la substitution Ga/Co exclusivement sur le site *3g* de la structure de type $CaCu_5$. Ce sont là les enseignements principaux de cette étude structurale. La localisation exclusive sur le site *3g* n'est pas fortuite, ce site a la particularité d'avoir un nombre maximal d'atomes R voisins. On peut donc penser que c'est l'affinité du métalloïde pour l'élément de terre rare qui guide cette localisation préférentielle. Les calculs de Boer et al. sur les enthalpies de mélange pour les binaires La-Co et La-M vont dans le sens de cette interprétation [BOE88] et indique que l'affinité du lanthanoïde pour le métalloïde est plus grande que pour le cobalt.

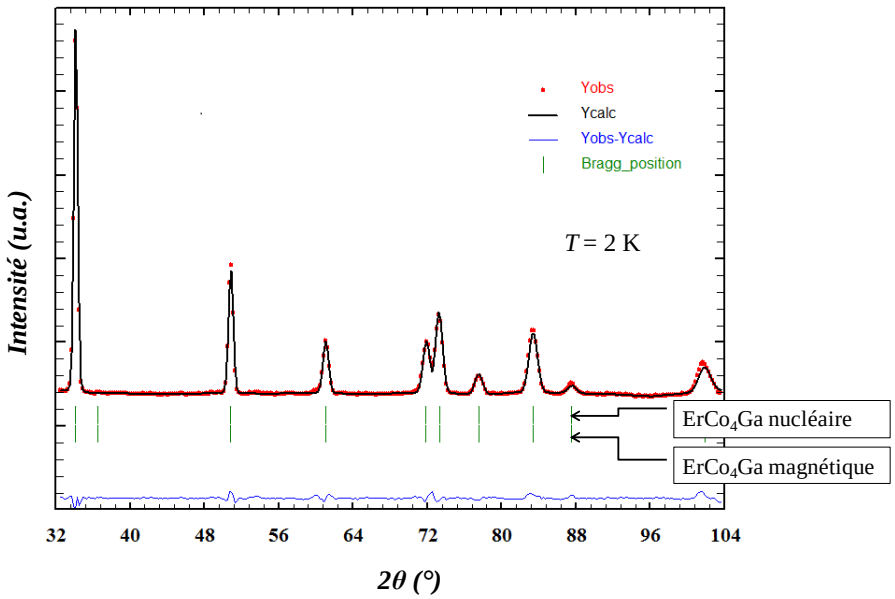


Figure 4.13. Diffractogramme neutronique du composé $ErCo_4Ga$ à 2 K.. Les cercles rouges sont les points expérimentaux, la ligne continue noire représente le diffractogramme calculée et la différence entre eux est marquée par la ligne bleue. Les deux séries des traits verticaux indiquent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé.

Tableau 4.7 Résultats des affinements des difractogrammes neutroniques sur poudre du composé $ErCo_4Ga$

	$ErCo_4Ga$			
T (K)	2	100	200	300
Instrument	D1B			
λ (Å)	2,52			
Groupe d'espace	P6/mmm			
a (Å)	4,958(1)	4,958(1)	4,961(2)	4,989(4)
c (Å)	4,023(1)	4,026(1)	4,025(1)	4,048(3)
Site *1a* (% Er)	100			
Site *2c* (% Co)	100			
Site *3g* (% Co)	66,6			
Site *3g* (% Ga)	33,4			
Modèle magnétique	Ferrimagnétique colinéaire			
$\mu_{Er(1a)}$ (μ_B)	7,5(3)	4,5(2)	2,5(3)	0,5(3)
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	0,92(8)	0,85(9)	0,8(2)	1,4(3)
$\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	1,6(1)	1,8(1)	1,9(3)	1,2(4)
R_{wp} (%)	8,47	8,97	14,4	21,6
R_B (%)	2,31	1,69	7,8	4,52
R_{mag} (%)	2,45	1,26	5,3	4,09
χ^2 (%)	10,1	4,64	5,4	3,84

Nous constatons une nette sensibilité du moment magnétique de l'Er à la variation thermique, il passe de 7,5(3) μ_B à 2 K jusqu'à 0,5(3) μ_B à 300 K. Sur le site *3g*, le moment magnétique de Co a une valeur proche de celle de Co métallique (~1,72 μ_B à 300 K [TRE00, COE96]), qui reste quasi inchangée jusqu'à 200 K et devient légèrement plus faible à 300 K. Par rapport à ces valeurs, sur le site *2c*, les affinements ont donné des valeurs nettement réduites pour le moment magnétique du cobalt.

L'évolution thermique du diffractogramme neutronique du composé $ErCo_4Ga$ dans la figure 4.14 montre la diminution de l'intensité des pics magnétiques avec l'augmentation de la température. Les pics dont l'intensité reste quasi inchangée avec l'évolution thermique sont représentatifs de la contribution nucléaire.

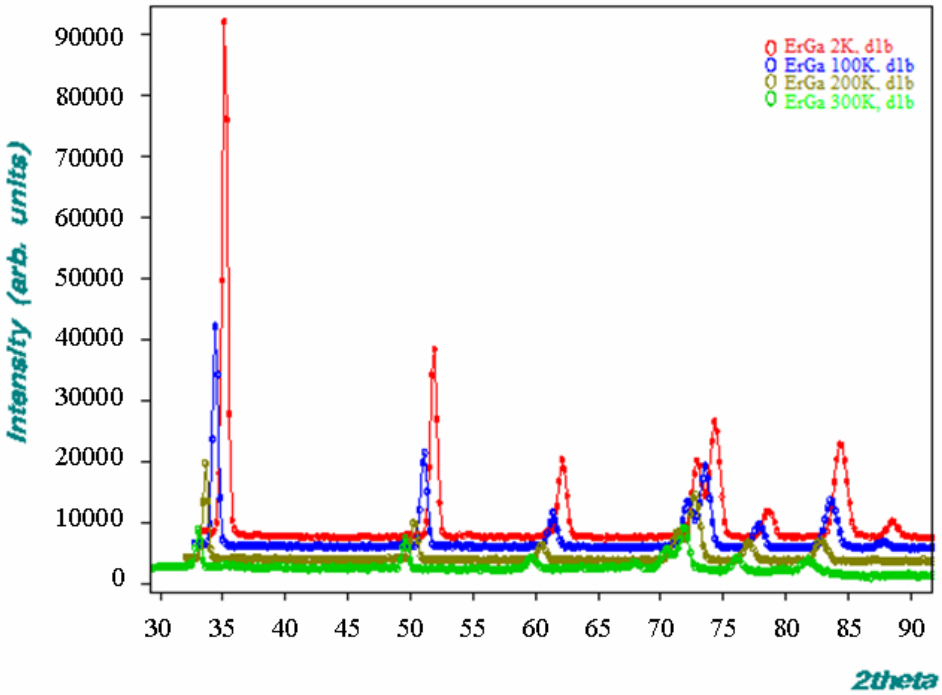
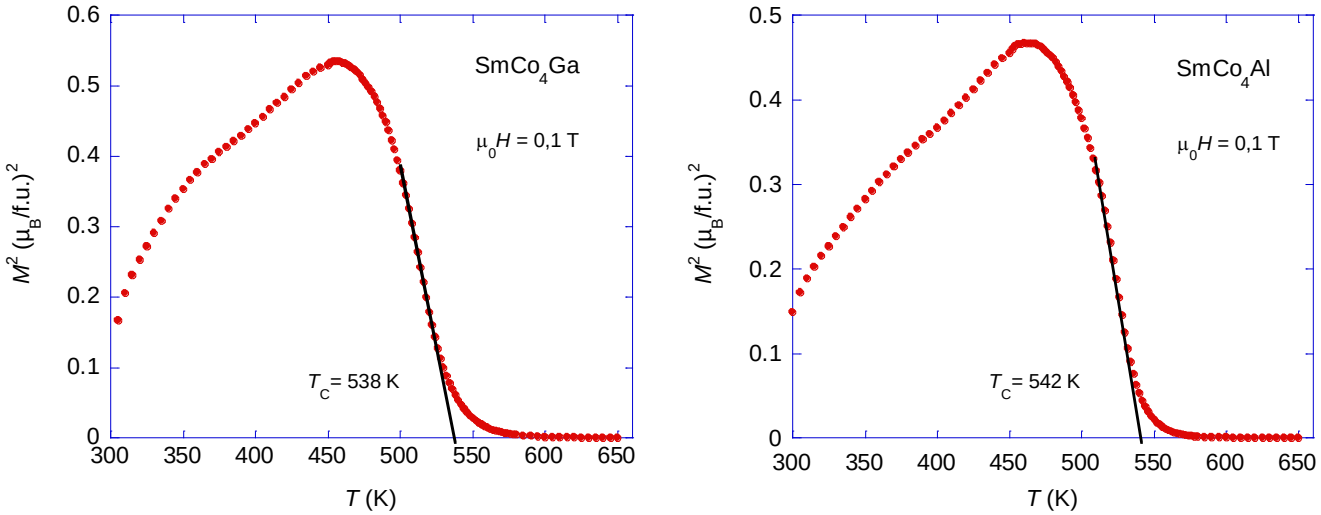


Figure 4.14. Evolution thermique du diffractogramme neutronique du composé $ErCo_4Ga$, λ = 2,52 Å

4.4 Caractéristiques magnétiques des composés $SmCo_4M$ (M =Ga ou Al)

Pour déterminer les températures de Curie des composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ nous avons mesuré l'évolution thermique de l'aimantation et nous avons tracé les courbes $M^2(T)$

présentées dans la figure 4.15. Les valeurs T_c que nous avons obtenues, en tenant compte de l'approximation du champ moléculaire, sont 538 K et 542 K pour $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ respectivement. Ces valeurs sont réduites d'un facteur ~2 par rapport à la température d'ordre du composé $SmCo_5$ (voir tableau 4.1) et donc indiquent que la contribution de l'interaction d'échange Co-Co, dominante dans les composés de type RCo_5, est bien diminuée par le remplacement partiel de Co avec les atomes non magnétiques de Ga et Al.



a) b)

Figure 4.15 Evolution thermique du carré de l'aimantation dans les composés $SmCo_4Ga$ (a) et $SmCo_4Al$ (b)

L'allure des courbes 4.15a et 4.15b des composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ montre que les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ présentent un comportement ferromagnétique. C'est naturel de supposer un alignement parallèle des moments magnétiques du Co et du Sm, qui est une terre rare légère. Pourtant, il a été montré [BUR90, BUS03] que, à cause de la forte sensibilité du moment orbital du Co à la variation thermique, dans les composés $SmCo_5$ on peut avoir un comportement ferrimagnétique pour des températures supérieures à 350 K. Ce comportement pourrait être présent aussi dans les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$, composés dérivant de $SmCo_5$. A basse température, l'anisotropie magnétocristalline est très forte par rapport à l'énergie Zeeman. Quand la température augmente, l'anisotropie diminue et donc l'aimantation augmente jusqu'au point où l'anisotropie est vaincue et puis commence à décroître. Ce phénomène est bien mis en évidence dans les figures 4.15a et 4.15b par les courbes d'évolution

thermique de l'aimantation des composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ qui, à faible champ, présentent un maximum d'aimantation.

Dans la figure 4.16 sont montrées les courbes d'aimantation pour les composés $SmCo_4Ga$, figure 4.16a, et $SmCo_4Al$, figure 4.16b, à différentes températures. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudre libre. Les incrustations représentent les courbes d'aimantation à 4 K qui montrent une croissance en deux étapes, indiquant un mécanisme de coercitivité contrôlé par l'ancrage des parois de domaine. Le processus d'aimantation par ancrage de parois est étonnant dans les composés de type RCo_5, cet aspect est détaillé dans le paragraphe précédent dédié aux composés $ErCo_4M$. Ce comportement est plus évident dans le composé avec Ga. Ceci indique le fait que l'ancrage de parois de domaine magnétique est plus fort dans le composé $SmCo_4Ga$ que dans le composé avec Al. Cette différence est mise en évidence aussi par la dissemblance des courbes d'aimantation à 4 K dans la région de champ magnétique fort (entre 4 T et 10 T) où le composé avec Ga ne sature pas à 10 T. Tenant compte du fait que le Co a deux positions cristallographiques distinctes dans la structure $CaCu_5$, avec des anisotropies différentes, le fait que le remplacement partiel de Co par Ga et Al induit des comportements différents de l'aimantation peut être relié à la position du Co où la substitution se passe, *2c* ou *3g*. La nature différente des éléments metalloïdes, Al ou Ga, a aussi un effet sur le gradient du champ électrique et donc l'anisotropie de Sm, c'est sans doute la l'origine principale.

Les valeurs de l'aimantation spontanée ont été estimées en extrapolant l'aimantation de la région de saturation à la région de champ magnétique nul, sauf dans le cas de l'échantillon avec Ga qui, comme nous avons mentionné en haut, à 4 K ne sature pas dans un champ magnétique de 10 T. Dans ce cas l'aimantation spontanée a été déterminée en utilisant la loi d'approche à saturation, équation 4.1. L'aimantation spontanée à 4 K est de 4,5 μ_B/f.u. pour $SmCo_4Ga$ et de 4,38 μ_B/f.u. pour $SmCo_4Al$ (tableau 4.1). Les différences entre le comportement magnétique, l'aimantation spontanée et la température de Curie, dans les composés avec Al et Ga peuvent être expliquées par les structures électroniques différentes de Ga et Al et en conséquence l'hybridation différente entre les atomes du Co et les deux éléments métalloïdes. La variation thermique de l'aimantation spontanée est illustrée dans les figures 4.17a et 4.17b pour $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ respectivement.

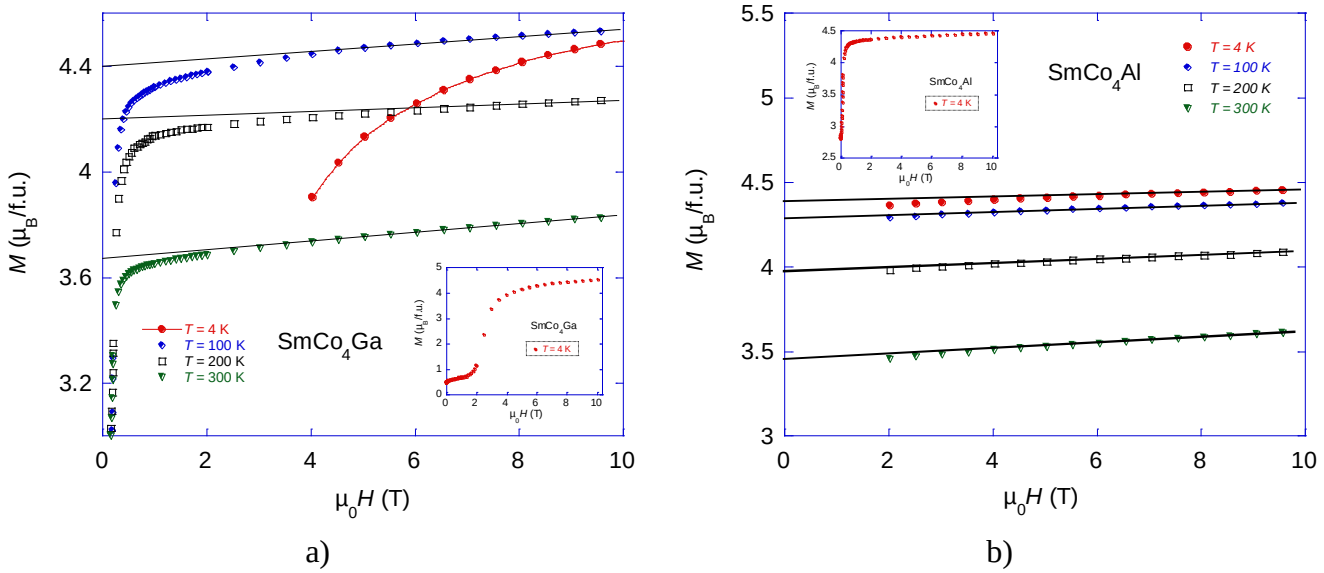


Figure 4.16 Courbes d'aimantation aux différentes températures, en dessous de la température de Curie, pour les composés $SmCo_4Ga$ (a) et $SmCo_4Al$ (b)

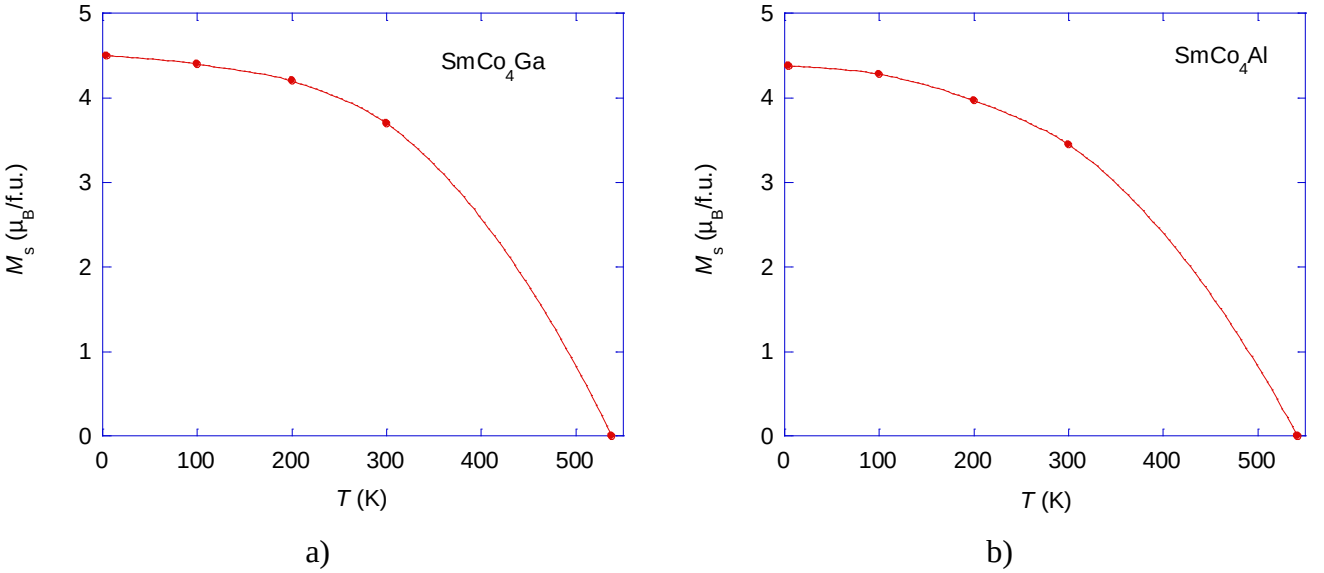
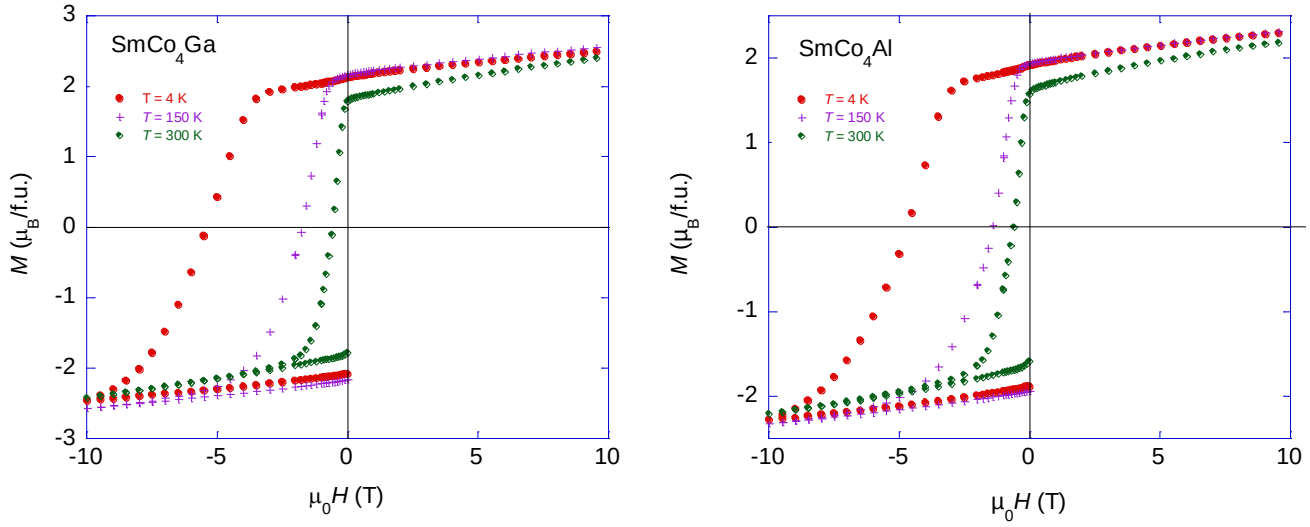


Figure 4.17 Evolution thermique de l'aimantation spontanée pour les composés $SmCo_4Ga$ (a) et $SmCo_4Al$ (b)

Les cycles d'hystérésis magnétiques à 4, 150 et 300 K pour les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ sont montrés dans les figures 4.18a et 4.18b respectivement. Les mesures ont été faites de -10 T à 10 T sur poudre figée dans de l'Araldite.



a) b)

Figure 4.18 Cycles d'hystérésis des composés $SmCo_4Ga$ (a) et $SmCo_4Al$ (b) sous forme de poudre figée à différentes températures.

Tableau 4.8 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité ($\mu_0 H_c$) pour les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$

Composé	***T* (K)**	**M_r (μ_B/f.u.)**	**$\mu_0 H_c$ (T)**
	4	2,12(1)	5,36(1)
$SmCo_4Ga$	150	2,17(1)	1,75(1)
	300	1,78(1)	0,56(1)
	4	1,91(1)	4,66(1)
$SmCo_4Al$	150	1,94(1)	1,41(1)
	300	1,57(1)	0,60(1)

D'abord il faut remarquer la forte diminution de la coercivité par la croissance de la température. Ce comportement peut être lié à la diminution importante de l'anisotropie avec la température, explicable par les températures de Curie dans ces composés, bien inférieures aux composés de départ $SmCo_5$. Dans les deux cas la courbe de désaimantation à 4 K présente une petite épaule qui peut être attribuée à la présence d'une faible quantité d'impureté de phase magnétique plus douce avec une faible coercitivité. Ces mesures d'hystérésis ont permis l'estimation de la rémanence M_r et du champ coercitif $\mu_0 H_c$ des composés $SmCo_4Ga$ et

$SmCo_4Al$. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 4.8. Il faut remarquer la très forte coercitivité obtenue à 4 K pour chacun des composés à savoir 5,3 T et 4,6 T pour $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$. Signalons que le champ coercitif est déjà trois fois plus petit à 150 K et chute à environ 0,5 T à 300 K. L'aimantation rémanente présente quant à elle une variation thermique beaucoup plus faible et elle peut être considérée comme constante entre 4 et 150 K.

La courbe de réversibilité de l'aimantation du composé $SmCo_4Ga$ présentée par la figure 4.19 montre des courbes de retour (de – H au 0) presque horizontales. Ce comportement est une caractéristique des matériaux magnétiques durs et nous montre que la phase magnétique douce, remarquée par la présence d'une une épaule dans la courbe de désaimantation, est découplée de la phase magnétique dure.

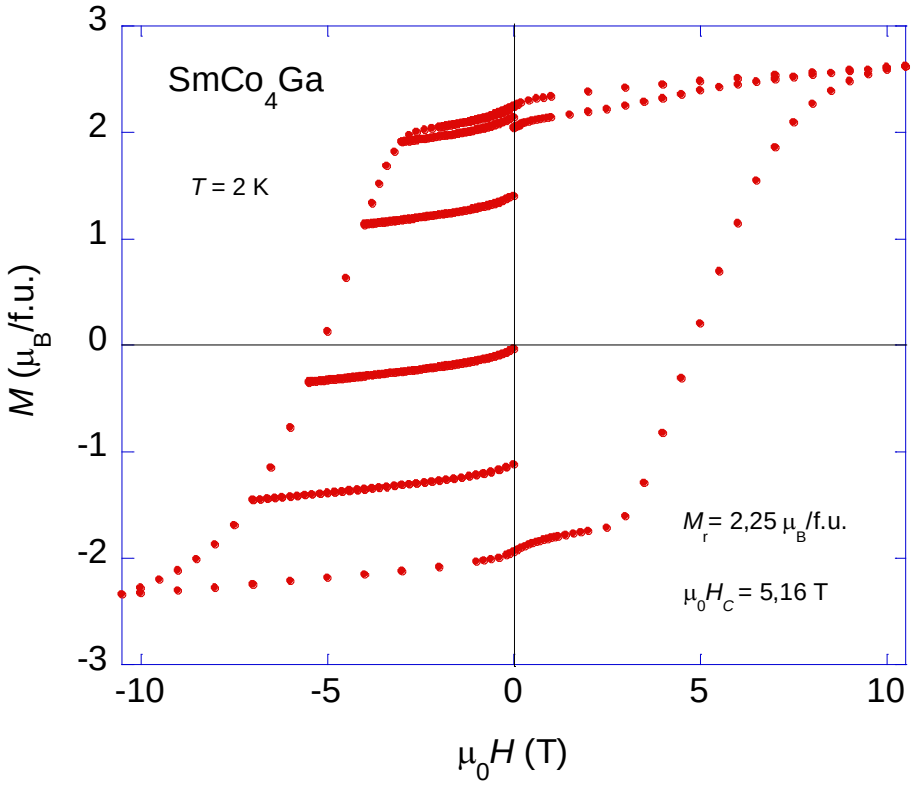


Figure 4.19 Courbe de réversibilité de l'aimantation du composé $SmCo_4Ga$.

Les mesures de diffraction de rayons X sur les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ sous forme de poudre figée dans de l'Araldite et orienté préalablement en champ magnétique à la température ambiante ont mis en évidence que seuls les pics de diffraction de type (00l) sont

présents sur le diffractogramme, comme on peut le voir dans la figure 4.20. Ce résultat indique que l'axe de facile aimantation des composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$, à la température ambiante, est l'axe ***c*** (dans la symétrie hexagonale).

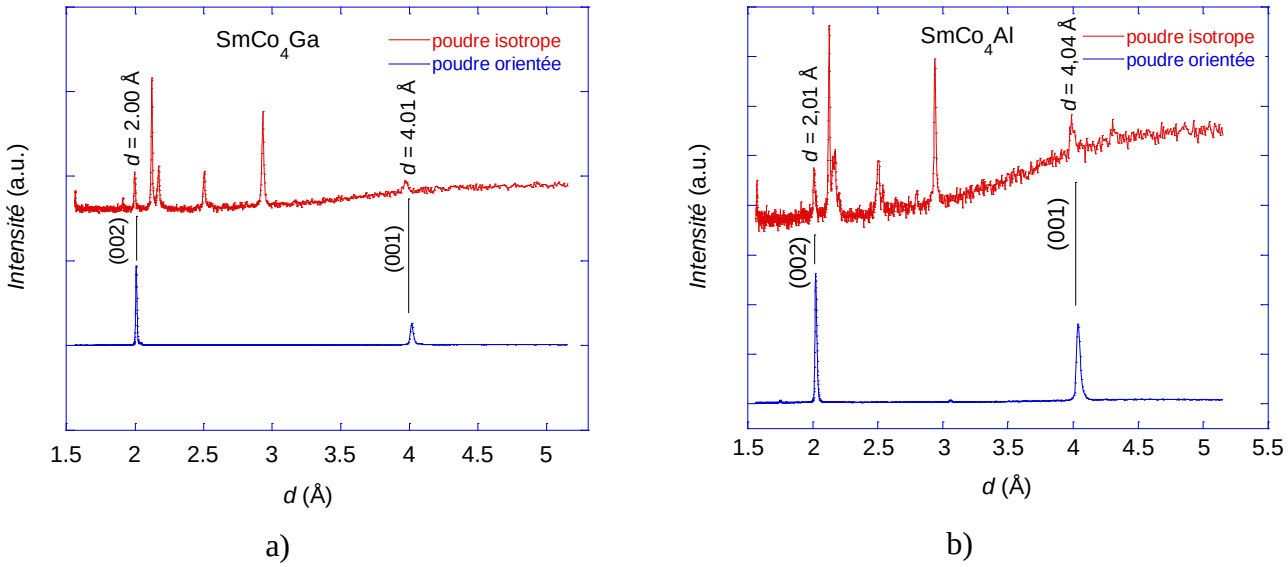


Figure 4.20 Comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus à la température ambiante sur $SmCo_4Ga$ (a) et $SmCo_4Al$ (b) à partir des échantillons orientés, ou non orientés, sous champ magnétique.

Le composé $SmCo_5$ est renommé pour posséder une anisotropie magnétocristalline exceptionnelle, $\mu_0 H_a$ 52 T à 4 K [FRA93, GIV83]. Dans ce composé le sous réseau de Co a une contribution de seulement ~18 T à cette valeur élevée de $\mu_0 H_a$ [ALA81, ALA82, DEP76a, DEP76b, PAR88], pendant que la contribution majoritaire est apportée par le sous réseau de Sm [BUS74, LEC94]. Pour étudier l'effet de la substitution du Co par Ga et Al dans les composés de type $SmCo_5$ sur l'anisotropie magnétocristalline, nous avons effectué des mesures d'hystérésis en champ magnétique fort (jusqu'à 33 T), à 4 K. Les échantillons des composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ sous forme de poudre ont été enrobés en résine à prise lente (Araldite) et orientés en champ magnétique de 1 T à la température ambiante. Les cycles d'hystérésis que nous avons obtenues sont montrés dans les figures 4.21a et 4.21b pour $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ respectivement. Les courbes d'aimantation ont été mesurées pour H appliqué perpendiculairement et parallèlement avec l'axe ***c***. On peut estimer le champ d'anisotropie comme le point où les extrapolations de ces deux courbes d'aimantation se croisent. Les valeurs

que nous avons obtenues en utilisant cette procédure sont beaucoup plus grandes par rapport au composé $SmCo_5$ ($\mu_0 H_a$ = 52 T [GIV83]): $\mu_0 H_a$ = 89 T pour $SmCo_4Ga$ et $\mu_0 H_a$ = 83 T pour $SmCo_4Al$ à 4 K. A partir de ces résultats nous avons déduit aussi la constante effective d'anisotropie K_{eff} en utilisant la relation $H_a = 2K_{eff}/M_s$: K_{eff} = 19,3 MJ/m^3 pour $SmCo_4Ga$ et K_{eff} = 16,3 MJ/m^3 pour $SmCo_4Al$, valeurs qui ont le même ordre de magnitude que dans le cas du composé $SmCo_5$ [LAS10b]. Par conséquence, l'énorme augmentation du champ d'anisotropie des composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ par rapport au $SmCo_5$ peut être expliquée par les valeurs élevées de K_{eff} et par la forte baisse de l'aimantation à saturation. Pourtant, comme nous avons montré dans la figure 4.18, la coercivité présente une forte diminution avec la température, ce comportement peut être expliqué par la forte diminution de la température de Curie, de 1020 K pour $SmCo_5$ jusqu'a ~ 540 K pour les composés avec Ga et Al. La contribution du sous réseau de Co à l'anisotropie magnétocristalline a été signalée comme réduite de manière significative par la présence des éléments substituant, Ga et Al. Dans les composés YCo_4Al et YCo_4Ga, à 4 K, le champ d'anisotropie est autour de 10 T, valeur bien inférieure aux 18 T rapportés pour YCo_5 [ALA81, ALA82]. Alors, on peut conclure que le champ d'anisotropie énorme observé dans les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ est le résultat d'un renforcement de la contribution de Sm sur l'anisotropie magnétocristalline par rapport au $SmCo_5$ [LAS10b].

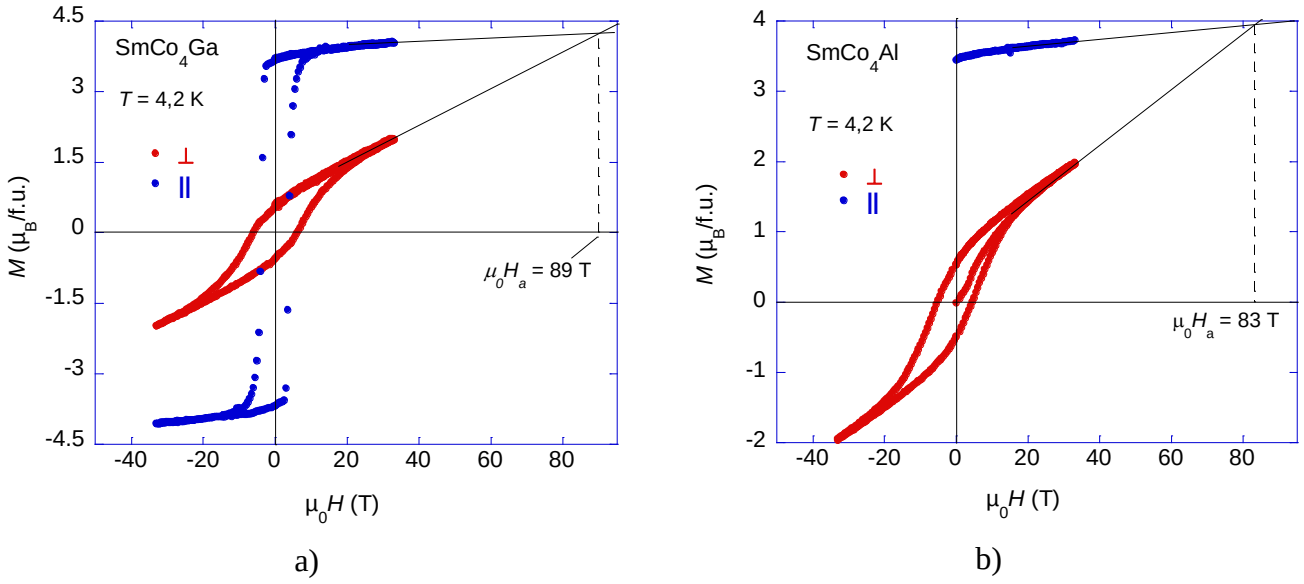


Figure 4.21 Cycles d'hystérésis des composés $SmCo_4Ga$ (a) et $SmCo_4Al$ (b) à 4,2 K en champ magnétique fort (mesuré sur poudre orientée).

Le résultat de la mesure de susceptibilité en courant alternatif sur le composé $SmCo_4Ga$ sous forme de poudre libre, dans le domaine de température 4-320 K, nous a indiqué qu'aucune anomalie remarquable n'est détectée et donc, on peut dire que le composé $SmCo_4Ga$ ne manifeste pas de transitions magnétiques de type réorientation de spin dans le domaine de température exploré.

4.5 Caractéristiques magnétiques des composés $TmCo_4M$ (M =Ga ou Al)

Pour déterminer la température de transition ordre/désordre magnétique dans les composés $TmCo_4M$, il a été mesuré la variation thermique de l'aimantation des composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$ en champ magnétique faible de 0,1 T (voir incrustations figure 4.23). A partir de ces mesures, nous avons tracé l'évolution thermique du carré de l'aimantation, comme montré par la figure 4.23, et, dans l'approximation du champ moléculaire, nous avons pu estimer les températures de Curie: T_c = 528 K pour $TmCo_4Ga$ et T_c = 511 K pour $TmCo_4Al$. Par rapport au composé parent $TmCo_5$ qui a une température d'ordre magnétique de 1020 K [LEM66] (tableau 4.1), ces valeurs sont réduites de moitié. De manière similaire aux composés de type RCo_5 avec Er et Sm discutés précédemment, ces résultats attestent que la substitution de Co par Ga et Al dans le composé $TmCo_5$ induit une forte diminution de la contribution de l'interaction d'échange Co-Co.

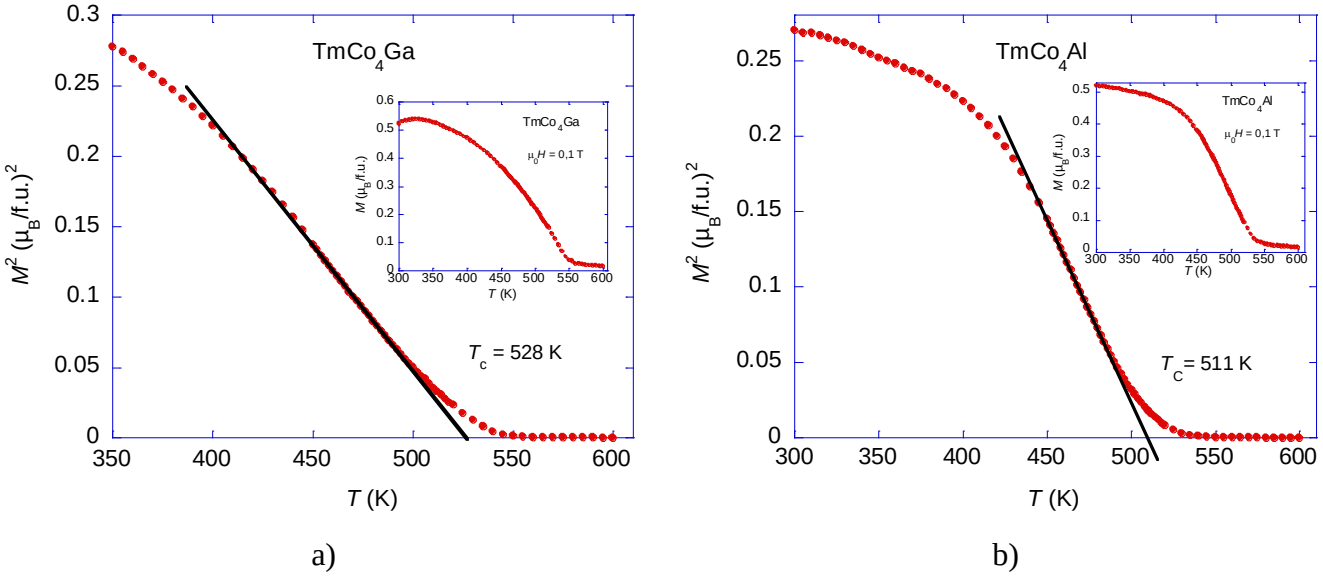


Figure 4.23 Evolution thermique du carré de l'aimantation dans les composés $TmCo_4Ga$ (a) et $TmCo_4Al$ (b)

Pour avoir une vue complète sur l'évolution thermique de l'aimantation des composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$, nous avons fait aussi des mesures à basse température (de 2 K jusqu'à 300 K). Les courbes que nous avons obtenues dans le domaine d'ordre magnétique sont présentées dans la figure 4.24. A cause de la compétition entre les aimantations de Tm et celle de Co, comme dans le cas des composés $ErCo_4M$, on constate un comportement de type ferrimagnétique, avec le point de compensation entre le sous-réseau de Tm et celui de Co à T_{comp} = 90 K pour $TmCo_4Ga$ et à T_{comp} = 75 K pour $TmCo_4Al$. Ce comportement nous montre que à basse température l'aimantation du sous-réseau de Tm est majoritaire, et la stabilité plus forte de l'aimantation du sous-réseau de Co avec la croissance de la température conduit à la compensation des aimantations de Co et Tm à la température de compensation. Entre T_{comp} et la température de Curie c'est l'aimantation de Co qui domine sur l'aimantation de Tm. La lacune dans la courbe $M(T)$ pour $TmCo_4Ga$ (figure 4.24a) est la conséquence d'un décalage expérimental entre les deux magnétomètres utilisés pour les mesures à hautes températures (BS1) et à basses températures (BS2).

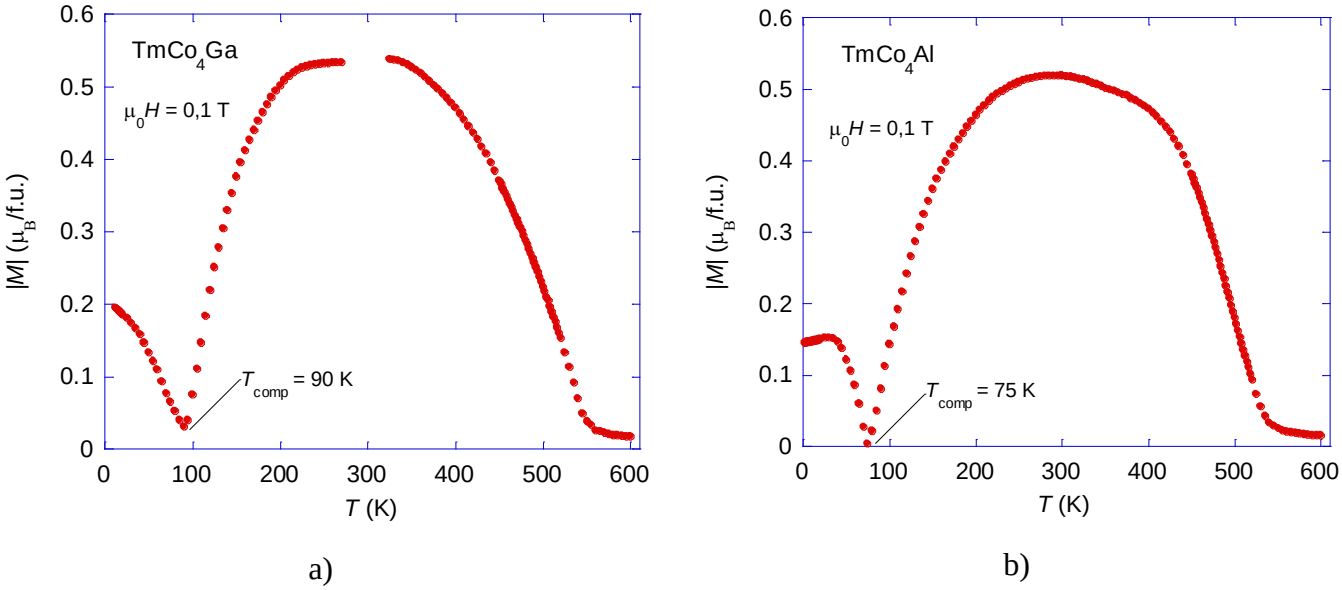


Figure 4.24 Evolution thermique de l'aimantation dans les composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$, mesurée dans un champ magnétique de 0,1 T

Les courbes d'aimantation à 4 K pour les composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$ sont montrées dans les figures 4.25a et 4.25b respectivement. L'aimantation spontanée à 4 K, déterminée en

utilisant la loi d'approche à saturation (équation 4.1), est de 2,28 μ_B/f.u pour $TmCo_4Ga$ et de 1,82 μ_B/f.u pour $TmCo_4Al$ (tableau 4.1). On observe un aspect singulier, avec deux champs seuils de propagation. Ce comportement peut être lié au processus d'aimantation par l'ancrage de parois de domaine dans lequel les défauts d'ancrage sont de nature différente. En considérant le fait que la diffraction de rayons X a révélé l'existence d'une impureté minoritaire de type $Tm_2(Co, M)_7$ (comme montré dans le chapitre 3), l'un des deux champs seuils pourrait être aussi attribué à cette impureté, qui est magnétique. Aussi, ces deux champs seuils peuvent être dus éventuellement à une structure conique. Les études par diffraction neutronique, discutées dans le paragraphe 4.3.1, ne soutiennent pas cette hypothèse et montrent un arrangement colinéaire entre les moments magnétiques de Tm et Co.

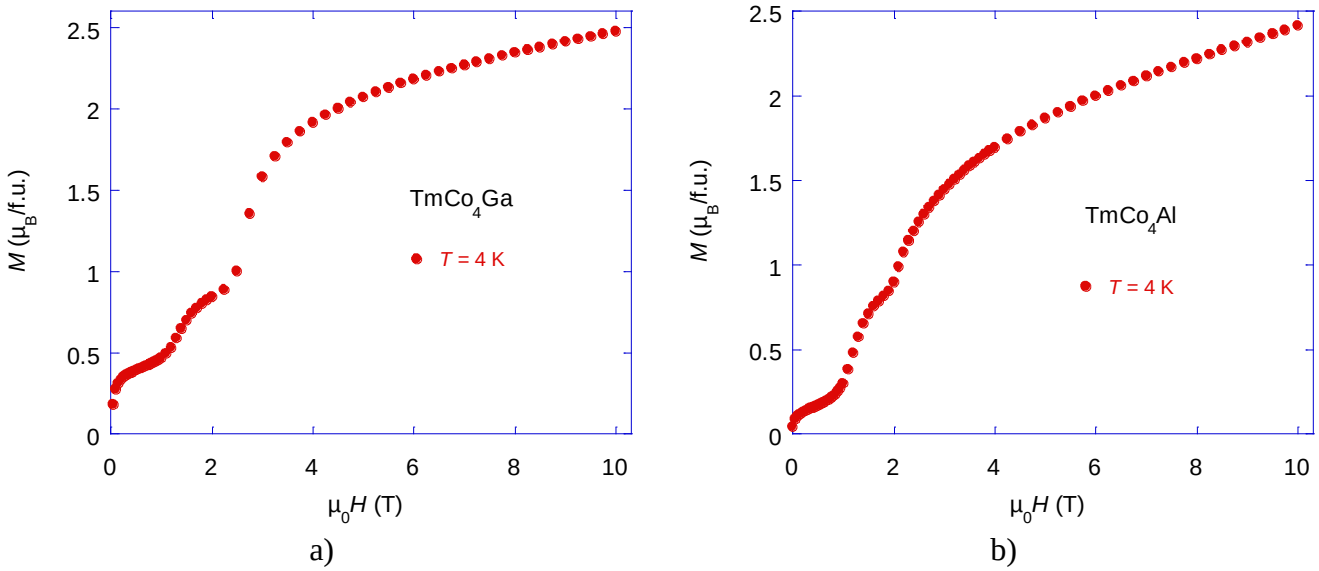


Figure 4.25 Courbes d'aimantation à 4 K pour les composés $TmCo_4Ga$ (a) et $TmCo_4Al$ (b)

Une autre interprétation possible pourrait inclure l'apparition d'une transition métamagnétique. Dans le cas du composé $TmCo_4Al$, la courbe d'aimantation à 450 K, montrée dans la figure 4.26, présente un seul champ seuil environ 0,9 T, qui peut être attribué au processus d'ancrage de parois dans la phase majoritaire $TmCo_4Al$. La diminution du champ d'ancrage de 2 T à 4 K jusqu'à 0,9 T à 450 K peut être attribuée à la diminution de la constante d'anisotropie par la croissance de la température. Le champ d'ancrage est de 1,1 T à 4 K, il n'est plus présent à 450 K, fait qui nous indique que ce champ d'ancrage peut être caractéristique de la phase minoritaire

de type $Tm_2(Co, Al)_7$, qui devrait avoir une température de Curie inférieure à la phase majoritaire. Cette hypothèse est soutenue par la courbe d'aimantation à 500 K (très proche de la T_c de $TmCo_4Al$, 511 K) où le champ d'ancrage n'est plus présent. En conclusion ces deux champs seuils à 4 K ne sont pas dus à une transition métamagnétique, ils sont plutôt indicatifs du processus d'aimantation par l'ancrage de parois.

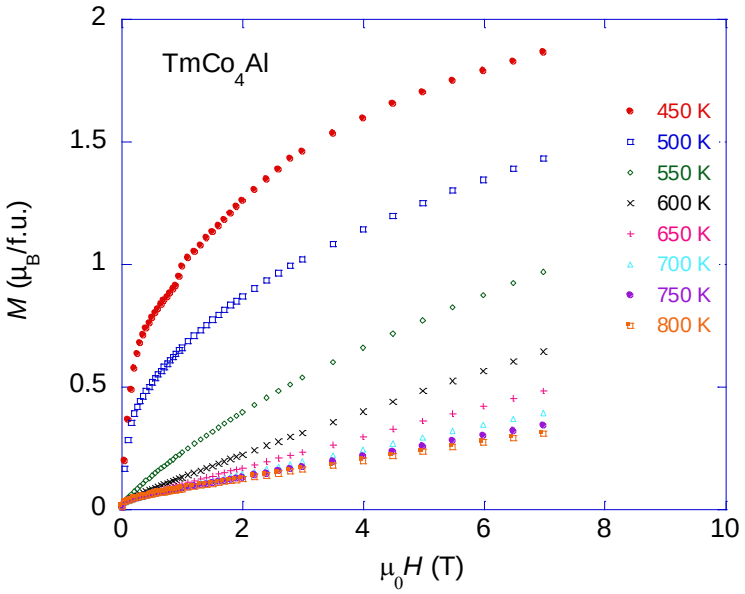
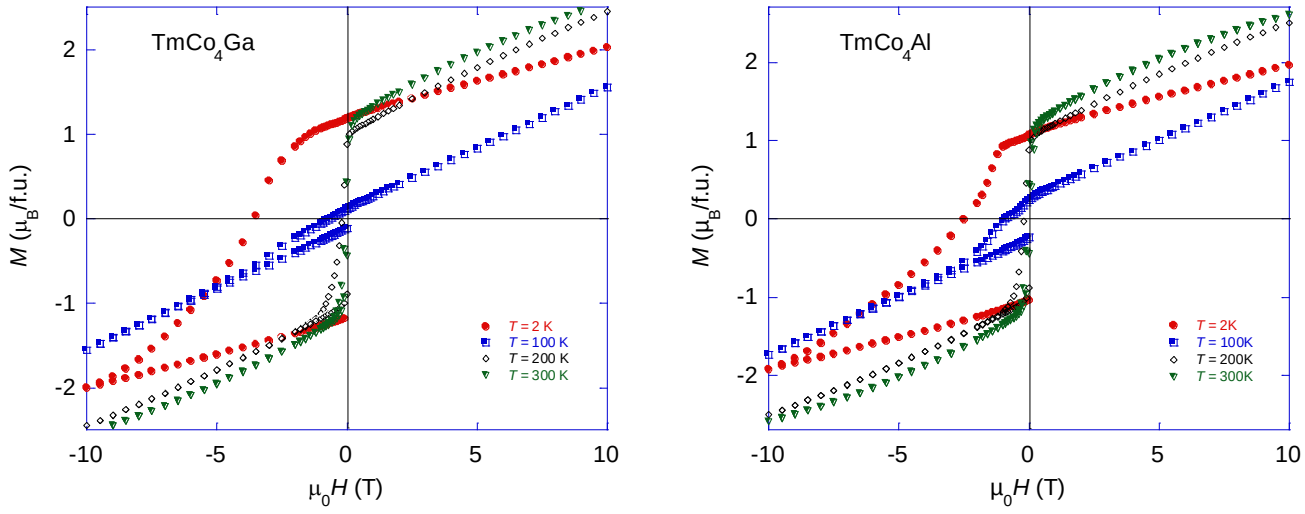


Figure 4.26 Courbes d'aimantation à différentes températures comprises entre 450 K et 800 K pour le composé $TmCo_4Al$

Le processus d'aimantation par l'ancrage des parois de domaine peut indiquer l'existence de coercivité et donc des mesures de cycles d'hystérésis sur poudre figée dans de l'Araldite seront très utiles. Nous avons fait ces mesures de -10T à 10 T et les cycles d'hystérésis que nous avons obtenus à 2, 100, 200 et 300 K sont montrés dans la figure 4.27a pour $TmCo_4Ga$ et 4.27b pour $TmCo_4Al$. Les valeurs estimées de l'aimantation rémanente et du champ coercitif sont données dans le tableau 4.9. Nous remarquons que, pour les deux composés, le cycle à 2 K montre une forte coercivité, $\mu_0 H_c$ = 3,5(6) T pour $TmCo_4Ga$ et $\mu_0 H_c$ = 2,4(8) T pour $TmCo_4Al$. La coercitivité diminue cependant rapidement lorsque la température augmente et est pratiquement nulle à température ambiante. L'aimantation rémanente est réduite aussi avec l'augmentation de la température, la valeur à la température ambiante étant presque la moitié de la valeur à 2 K.



a) b)

Figure 4.27 Cycles d'hystérésis des composés $TmCo_4Ga$ (a) et $TmCo_4Al$ (b) sous forme de poudre figée à différentes températures.

Tableau 4.9 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité ($\mu_0 H_c$) pour les composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$

Composé	*T* (K)	M_r (μ_B/f.u.)	$\mu_0 H_c$ (T)
$TmCo_4Ga$	2	1,18(1)	3,56(1)
	100	1,11(1)	0,67(1)
	200	0,88(1)	0,19(1)
	300	0,42(1)	0,06(1)
$TmCo_4Al$	2	1,06(1)	2,48(1)
	100	0,24(1)	0,89(1)
	200	0,88(1)	0,20(1)
	300	0,44(1)	0,05(1)

A partir du diffractogramme de rayons X sur l'échantillon $TmCo_4Ga$ orienté en champ magnétique à la température ambiante, montré dans la figure 4.28, nous avons mis en évidence que l'axe de facile aimantation à la température ambiante est l'axe ***c*** (dans la symétrie hexagonale de groupe d'espace P6/mmm). Cette conclusion résulte du fait que seuls les pics de diffraction de type (00l) sont présents sur le diffractogramme d'échantillon orienté.

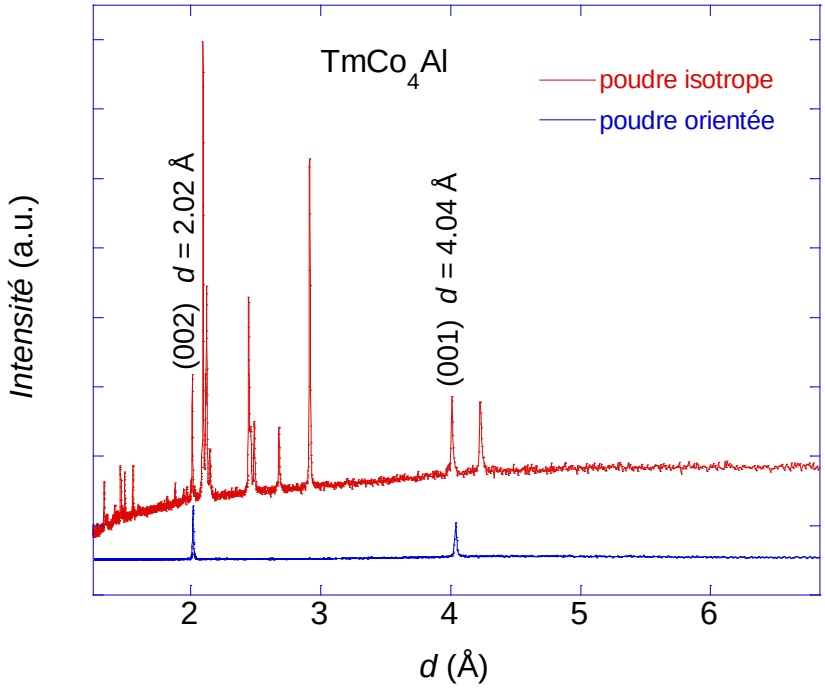


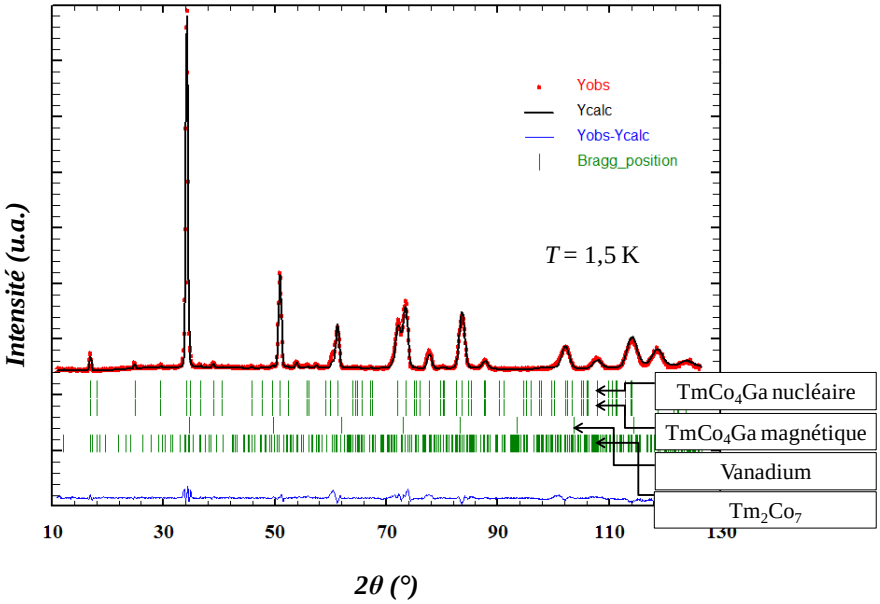
Figure 4.28 Comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus à la température ambiante sur $TmCo_4Al$ à partir d'un échantillon orienté ou non sous champ magnétique

4.5.1 Etude par diffraction neutronique des composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$

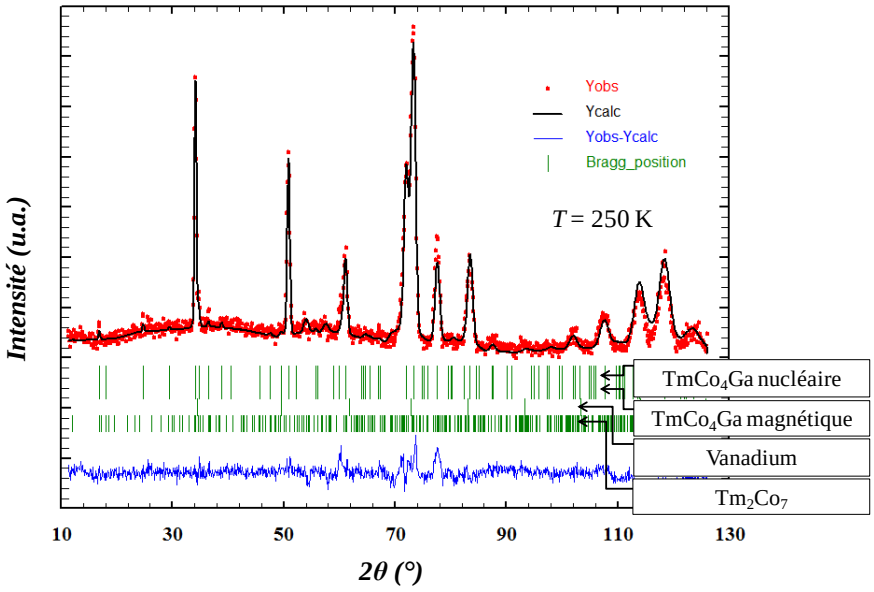
Ce paragraphe est dédié à l'étude des propriétés structurales et magnétiques à l'échelle microscopique des composés $TmCo_4Ga$ et $TmCo_4Al$ par diffraction neutronique sur poudre. Pour cette étude nous avons utilisé le diffractomètre D1B décrit dans le paragraphe 2.2.3, de l'ILL, Grenoble. Les affinements des résultats ont été faits en utilisant la méthode de Rietveld [RIE69] implémentée dans le logiciel FullProf [FUL]. Des informations importantes de cette étude sont obtenues à partir des conditions qui ont données les meilleurs affinements que nous avons pu obtenir: l'utilisation d'un modèle ferrimagnétique colinéaire, l'axe cristallographique ***c*** comme direction de facile aimantation et l'hypothèse que la substitution Ga/Co se passe exclusivement sur le site *3g* de la structure de type $CaCu_5$.

Pour le composé $TmCo_4Ga$ nous avons enregistré les diagrammes neutroniques à différentes températures comprises entre 1,5 K et 300 K. Dans les figures 4.29a et 4.29b sont

montrés les diffractogrammes neutroniques de $TmCo_4Ga$ à 1.5 K et à 250 K, après l'affinement. Les résultats obtenus par affinement de Rietveld sont synthétisés dans le tableau 4.10.



a)



b)

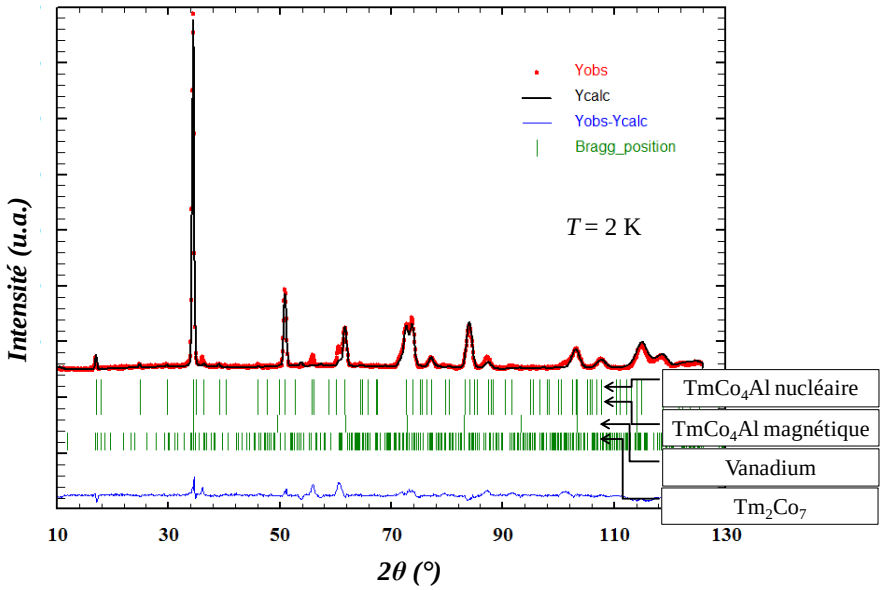
Figure 4.29 Diffractogramme neutronique du composé $TmCo_4Ga$ à 1,5 K et à 250 K. Les cercles rouges sont les points expérimentaux, la ligne continue noire est le diffractogramme calculé et la différence entre eux est marquée par la ligne bleue.

Tableau 4.10 Résultats des affinements des difractogrammes neutroniques sur poudre du composé $TmCo_4Ga$

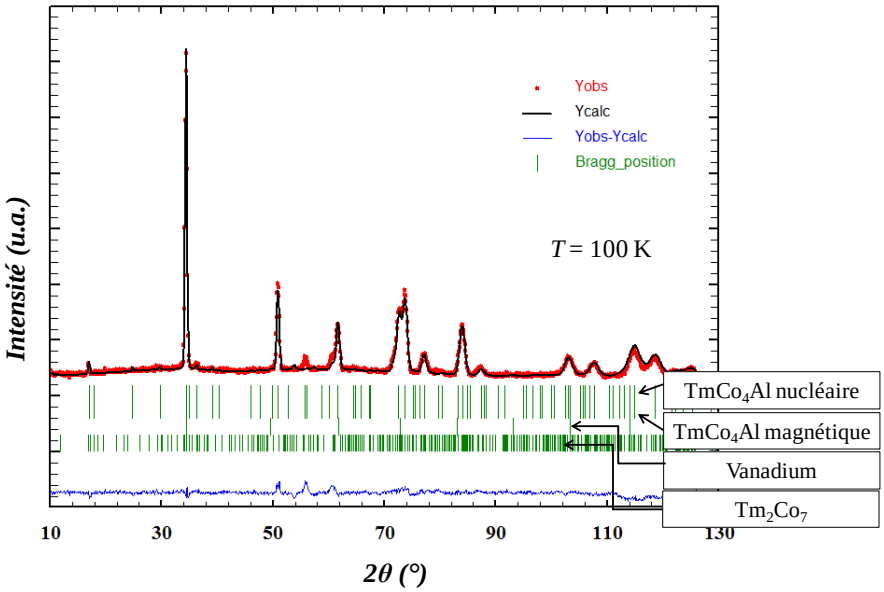
	$TmCo_4Ga$						
T (K)	1,5	50	100	130	200	250	300
Instrument	D1B						
λ_1 (Å)	2,52						
λ_2 (Å)	1,26						
Groupe d'espace	P6/mmm						
a (Å)	4,947(1)	4,947(1)	4,947(1)	4,948(1)	4,952(1)	4,953(2)	4,956(1)
c (Å)	4,014(1)	4,015(1)	4,017(1)	4,018(1)	4,020(1)	4,021(1)	4,023(1)
Site *1a* (% Tm)	100						
Site *2c* (% Co)	100						
Site *3g* (% Co)	66,6						
Site *3g* (% Ga)	33,4						
Modèle magnétique	Ferrimagnétique colinéaire						
$\mu_{Tm(1a)}$ (μ_B)	8,6(3)	8,1(4)	5,2(1)	3,9(2)	2,1(2)	1,8(2)	1,1(2)
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	1,08(7)	1,0(1)	0,8(1)	0,6(1)	0,4(1)	0,514	0,543
$\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	2,1(1)	2,0(1)	2,1(1)	2,0(1)	2,3(2)	2,0(2)	2,0(3)
R_{wp} (%)	13	19,2	14,1	18,8	20	22,3	19,7
R_B (%)	12,8	14,9	15,4	18,9	19,9	17,9	16,1
R_{mag} (%)	5,95	11,7	6,86	9,83	13	10,14	10,8
χ^2 (%)	41,7	9,36	12,9	4,09	11,7	3,67	10,5

Le moment magnétique du Tm est très sensible à la variation thermique, il descend de 8,6(3) μ_B à 1,5 K jusqu'à 1,1(2) μ_B à 300 K. Le moment magnétique du Co sur le site *2c* diminue aussi avec la croissance de la température et il a une valeur inférieure à celle sur le site *3g*, qui reste quasi constant. Ce comportement est lié à la sensibilité du moment magnétique de Co au voisinage magnétique local. Le voisinage atomique des deux sites cristallographiques du cobalt est différent: le Co *2c* est plus proche de Tm *1a* que le Co *3g* et donc plus sensible à la diminution du moment de Tm avec la température.

Les diagrammes de diffraction neutronique du composé $TmCo_4Al$ à 2K et à 100 K sont montrés dans la figure 4.30 et les résultats des affinements sont donnés dans le tableau 4.11. Nous trouvons que le comportement des moments magnétiques du Tm et du Co est similaire à celui remarqué dans le composé $TmCo_4Ga$.



a)



b)

Figure 4.30 Diffractogramme neutronique du composé $TmCo_4Al$ à 2 K et à 100 K. Les cercles rouges sont les points expérimentaux, la ligne continue noire est le diffractogramme calculé et la différence entre eux est marquée par la ligne bleue.

Tableau 4.11 Résultats des affinements des difractogrammes neutroniques sur poudre du composé $TmCo_4Al$

	$TmCo_4Al$	
T (K)	2	100
Instrument	D1B	
λ_1 (Å)	2,52	
λ_2 (Å)	1,26	
Groupe d'espace	P6/mmm	
a (Å)	4,915(1)	4,915(1)
c (Å)	4,038(1)	4,038(1)
Site *1a* (% Tm)	100	
Site *2c* (% Co)	100	
Site *3g* (% Co)	66,6	
Site *3g* (% Al)	33,4	
Modèle magnétique	Ferrimagnétique colinéaire	
$\mu_{Tm(1a)}$ (μ_B)	8,5	5,3(3)
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	1,2(3)	0,75(9)
$\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	1,7(3)	2,(1)
R_{wp} (%)	20,6	17,5
R_B (%)	25,3	21,7
R_{mag} (%)	13,2	8,52
χ^2 (%)	15,7	4,96

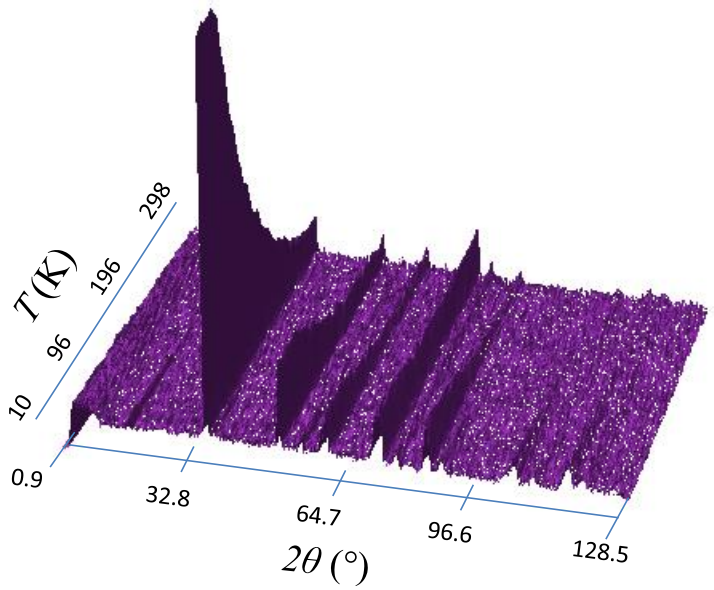


Figure 4.31 Evolution thermique du diagramme de diffraction neutronique obtenu sur $TmCo_4Al$

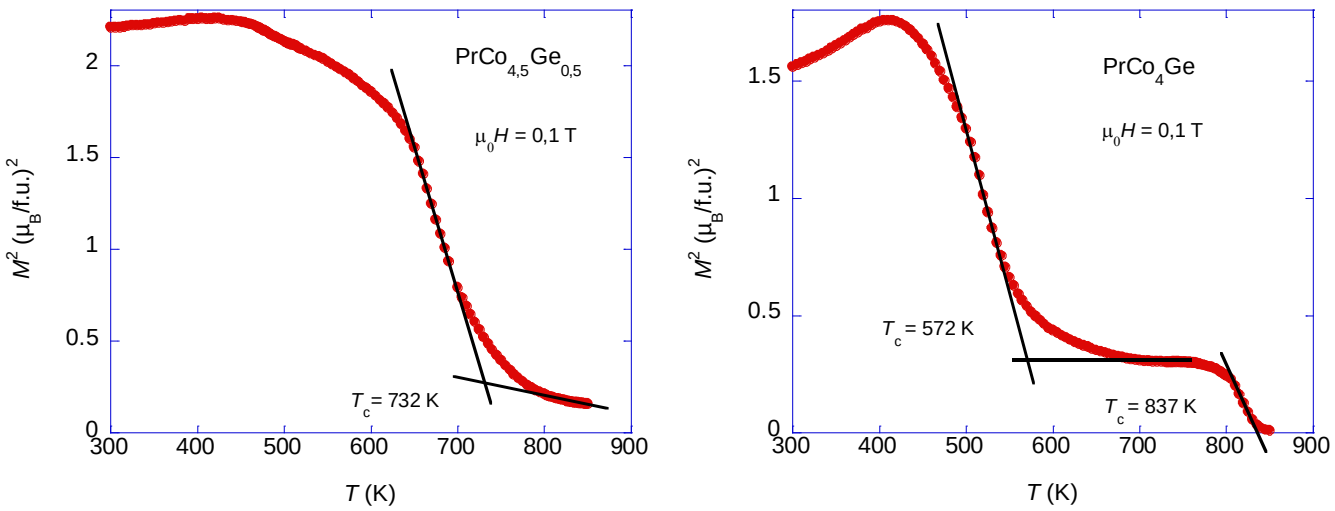
Dans la figure 4.31 est présentée l'évolution thermique des diagrammes de diffraction neutronique pour $TmCo_4Al$. La contribution nucléaire est représentée par les pics qui gardent leur intensité quasi constante avec la variation thermique, tandis que l'intensité des pics magnétiques diminue visiblement avec l'augmentation de la température.

4.6 Caractéristiques magnétiques des composés $PrCo_{5-x}Ge_x$ (x =0,5 ou 1)

Les courbes d'aimantation et thermomagnétiques et les cycles d'hystérésis nous ont permis de déterminer les températures d'ordre-désordre magnétique, l'aimantation spontanée, la coercivité et la rémanence magnétique. La température de Curie des composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et $PrCo_4Ge$ a été déterminée à partir des courbes $M^2(T)$ présentées dans la figure 4.32, dans l'approximation du champ moléculaire. Les valeurs que nous avons obtenues, T_c = 732 K pour $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et T_c = 572 K pour $PrCo_4Ge$ (tableau 4.1), sont en bon accord avec les résultats des mesures thermomagnétiques sur $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ (paragraphe 3.6) où T_c ~ 737 K. Dans le même paragraphe 3.6, nous avons mis en évidence pour $PrCo_4Ge$ un début d'ordre magnétique en dessous de 620 K, qui est en concordance avec la température de Curie de 572 K. La petite différence entre les résultats de ces deux types de mesures provient probablement de la précision thermique et de la vitesse de chauffage différentes des appareillages utilisés. Dans le cas du composé $PrCo_4Ge$ il y a une deuxième transition, à 837 K, visible dans la courbe montrée dans la figure 4.32b. Cette transition peut être associée à une phase de type 1:5 avec la stœchiométrie estimée à $PrCo_{4,78}Ge_{0,22}$ et la température d'ordre magnétique de 832 K, que nous avons détectée à l'aide des mesures thermomagnétiques discutées dans le paragraphe 3.6.

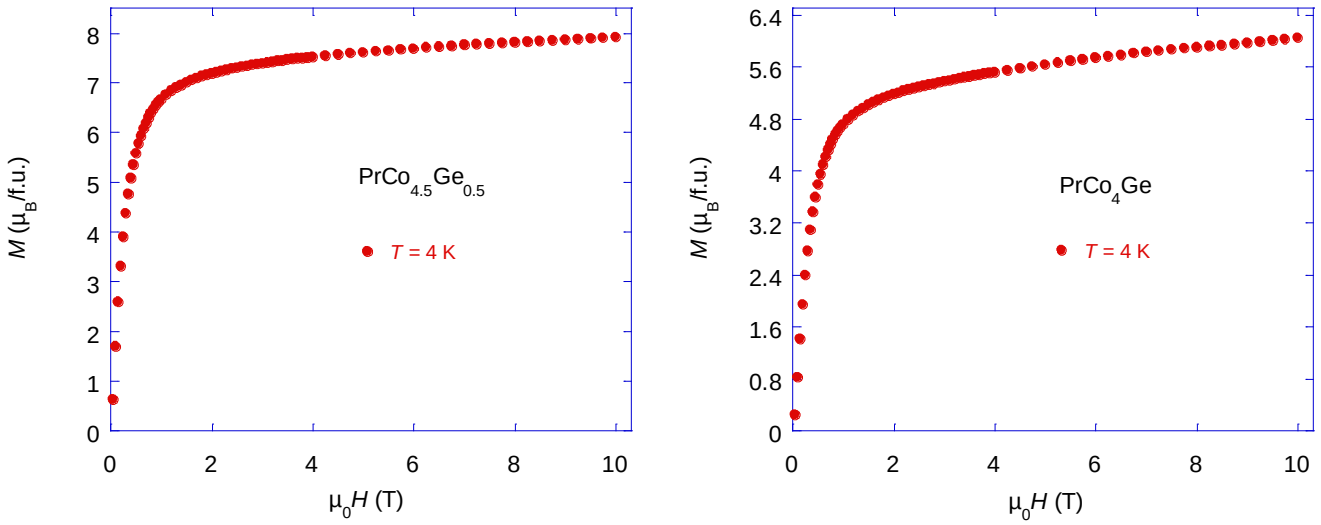
Nous constatons que la substitution partielle du Co par Ge dans les composés de type $PrCo_5$ induit la réduction de la température d'ordre, initialement placée à 912 K [LEM66], mais les valeurs restent quand même élevées. Cette réduction, de plus en plus grande avec l'augmentation du taux de substitution de Ge/Co, est due principalement à la diminution du nombre et de l'intensité des interactions Co-Co. Par rapport aux composés $YCo_{5-x}Ge_x$, x = 0 et 0,5 (où T_c = 977 K pour YCo_5 et T_c = 778 K pour $YCo_{4,5}Ge_{0,5}$ [COL11]), les interactions d'échange entre les atomes de Co sont plus petites dans les composés $PrCo_{5-x}Ge_x$, x = 0 et 0,5. Ce comportement peut être lié à la taille de Pr, qui est plus grande que celle de Y, ce qui fait que les distances Co-Co et implicitement les intégrales d'échange sont différentes dans ces composés

homologues. Cela reflète une influence non-négligeable de Pr sur la température de Curie des composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et $PrCo_4Ge$.



a) b)

Figure 4.32 Evolution thermique du carré de l'aimantation dans les composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ (a) et $PrCo_4Ge$ (b)

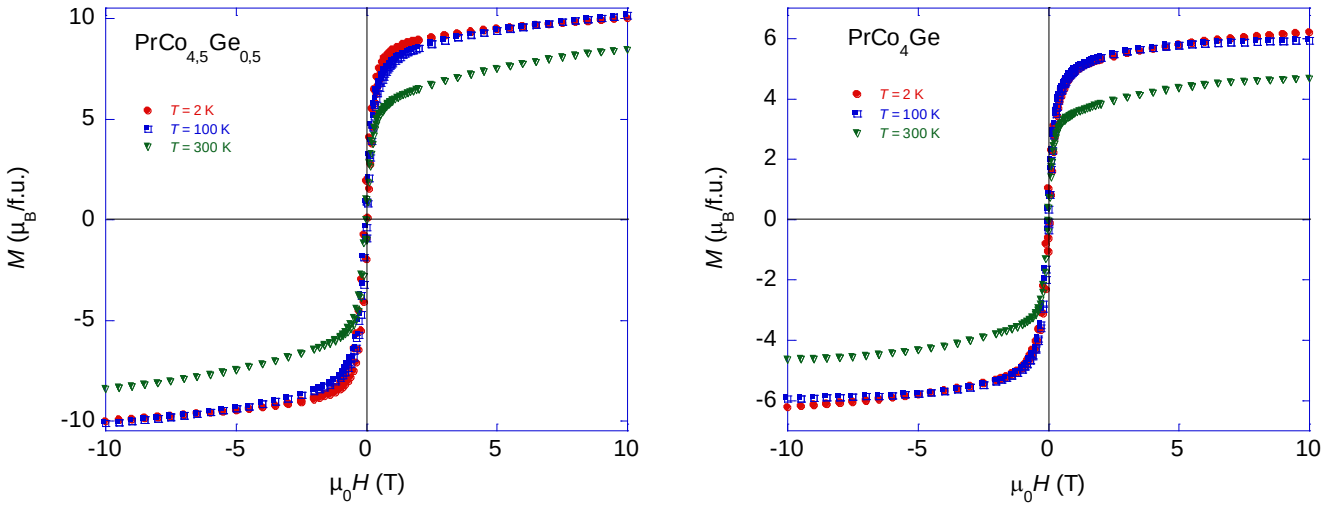


a) b)

Figure 4.33 Courbes d'aimantation à 4 K pour les composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ (a) et $PrCo_4Ge$ (b)

Les courbes d'aimantation obtenues à 4 K pour les composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et $PrCo_4Ge$ sont présentées dans la figure 4.33. En utilisant la loi d'approche à saturation (équation 4.1), nous

avons estimé les valeurs de l'aimantation spontanée à 7,6 μ_B/f.u. pour $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et à 5,47 μ_B/f.u. pour $PrCo_4Ge$, à 4 K. La diminution de l'aimantation spontanée par rapport au composé de départ $PrCo_5$, 9,9 μ_B/f.u.[LEM66], s'accentue avec l'augmentation de taux de substitution Ge/Co.



a) b)

Figure 4.34 Cycles d'hystérésis des composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ (a) et $PrCo_4Ge$ (b) sous forme de poudre figée à différentes températures.

Tableau 4.12 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité ($\mu_0 H_c$) pour les composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et $PrCo_4Ge$

Composé	*T* (K)	M_r (μ_B/f.u.)	$\mu_0 H_c$ (T)
	2	1,91(1)	0,07(1)
$PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$	100	0,88(1)	0,03(1)
	300	1,00(1)	0,04(1)
	2	1,04(1)	0,05(1)
$PrCo_4Ge$	100	0,35(1)	0,04(1)
	300	0,39(1)	0,02(1)

Dans la figure 4.34 sont montrés les cycles d'hystérésis de -10 T à 10 T des composés de type $PrCo_{5-x}Ge_x$, x = 0 et 0,5, sous forme de poudre figée en Araldite, à différentes températures.

Ces courbes montrent une très faible coercitivité, ceci à 2 comme à 300 K. Nous avons estimé les valeurs de l'aimantation rémanente et du champ coercitif et nous avons répertorié les résultats dans le tableau 4.12.

4.6.1 Etude par diffraction neutronique du composé $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$

Nous avons réalisé des mesures de diffraction neutronique à λ = 2,5 Å sur $PrCo_{4.5}Ge_{0.5}$ poudre. Sur ces composés l'affinement confirme la présence d'impureté révélée par diffraction des rayons X.

Ge occupe exclusivement le site *3g*, ce qui confirme la préférence des éléments métalloïdes pour cette position atomique qui est déjà préférée par Ga, Al ou Si, mais la teneur est réduite par rapport à la stœchiométrie de l'alliage de départ $PrCo_{4.5}Ge_{0.5}$. Cela indique que la solubilité du Ge dans $PrCo_5$ est raisonnablement inférieure à 0,25, ce qui est en accord avec l'observation de faible quantité d'impureté dans ce composé. Dans le tableau 4.13 sont montrées les positions atomiques ainsi que les valeurs des distances interatomiques correspondantes dans le composé $PrCo_{4.5}Ge_{0.5}$

Tableau 4.13 Valeurs des distances interatomiques dans le composé $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$

$d_{Pr1a\text{-}Pr1a}$ (Å)	$d_{Pr1a\text{-}Co2c}$ (Å)	$d_{Pr1a\text{-}Co3g}$ (Å)	$d_{Pr1a\text{-}Ge3g}$ (Å)	$d_{Co2c\text{-}Co2c}$ (Å)	$d_{Co2c\text{-}Co3g}$ (Å)	$d_{Co2c\text{-}Ge3g}$ (Å)	$d_{Co3g\text{-}Co3g}$ (Å)	$d_{Co3g\text{-}Ge3g}$ (Å)
4,013(1)	2,902(1)	3,216(1)	3,216(1)	2,902(1)	2,476(1)	2,476(1)	2,513(1)	2,513(1)

L'affinement magnétique à T = 1,5 K conduit à estimer le moment ordonné du Pr à environ 1,3 (±0,2) μ_B. La présence d'impureté et la concentration réduite en Ge n'ont pas permis d'affiner de manière distincte les moments magnétiques sur les deux sites de Co.

Ces résultats corroborent nos conclusions du sous chapitre 3.6, à savoir la moindre stabilité du composé avec Ge. Nous avions alors estimé la limite de solubilité à 0,23 atome de Ge par formule unité, ce qui est compatible avec notre étude structural par diffraction neutronique. Cela valide donc de manière indépendante notre approche décrite au paragraphe 3.6

4.7 Conclusions sur le comportement magnétique des composés $RCo_{5-x}M_x$

Les résultats de l'étude des propriétés magnétiques des composés $RCo_{5-x}M_x$, où R est un élément de terre rare (Pr, Sm, Er ou Tm), M = Si, Ge, Al, Ga et x = 0,5 et 1 ont été présentés et discutés dans 4 paragraphes pour chacune des terres rares.

Les températures de Curie des composés étudiés diminuent lors du passage de RCo_5 à $RCo_{5-x}M_x$. Cette évolution est principalement causée par l'évolution des interactions d'échange Co-Co et, dans une plus petite mesure, des interactions Co-R aussi. L'étude menée sur les composés ferrimagnétiques avec Er a permis de comparer les quatre métalloïdes. Il ressort que le silicium est le plus efficace pour réduire la température d'ordre, tandis que les températures de Curie les plus élevées sont obtenues avec Al et Ga. Les températures de compensation sont très proches pour les quatre composés $ErCo_{5-x}M_x$ étudiés et vont de 109 pour Ge à 125 K pour Al, des coercitivités importantes, de l'ordre de 1,6 T sont obtenues à 4 K pour ces phases à l'erbium. Cette coercitivité est largement réduite aux environs de la température de compensation puis elle repasse à 1,2 T environ vers 150 K avant de s'annuler vers l'ambiante. Une substitution préférentielle des métalloïdes sur le site Co *3g* a été observée par diffraction neutronique, effet que nous attribuons à la forte affinité entre l'élément de terre rare et le métalloïde. Le facteur de réduction de la température d'ordre magnétique par rapport aux composés de type RCo_5 est ~2, sauf pour le composé $ErCo_4Si$ où T_c est réduit avec un facteur ~3 à cause d'une forte hybridation *3d* (Co)-*3p* (Si).

En ce qui concerne l'anisotropie magnétocristalline, à la température ambiante nous avons mis en évidence l'axe *c* comme axe de facile aimantation. Les mesures d'aimantation dans le champ magnétique intense nous ont révélé des champs d'anisotropie énormes dans les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$, bien supérieurs au composé de départ $SmCo_5$.

Un autre aspect important est l'influence de la substitution de M au Co sur l'aimantation des composés $RCo_{5-x}M_x$. Les courbes de première aimantation des composés avec R = Sm, Er et Tm montrent un processus d'aimantation par ancrage des parois de domaine, avec un ou deux champs seuils de propagation dans lequel les défauts d'ancrage sont de nature différente. L'évolution de l'aimantation spontanée est étroitement liée à la sensibilité de l'aimantation du cobalt au voisinage atomique et magnétique local. Pour avoir une vue synthétique sur cet aspect, nous avons rassemblé dans le tableau 4.14 les valeurs de l'aimantation à saturation (à 2 K ou 4 K) et du moment magnétique du Co obtenu, par diverses méthodes, pour les composés $RCo_{5-x}M_x$

étudiés dans ce chapitre. Les moments magnétiques de Co déterminés à partir des mesures magnétiques sont biens corrélés avec les valeurs obtenus par l'affinement des diffractogrammes neutroniques. Les calculs de structure de bande sur le composé $ErCo_4Ga$ donnent des valeurs de moment magnétique de Co de 1,51 μ_B sur le site *2c* et de 1,48 μ_B sur le site *3g*.

Tableau 4.14 Valeurs de l'aimantation à saturation M_0 et du moment magnétique du Co dans les composés de type $RCo_{5-x}M_x$

Composé	M_0 (μ_B/f.u.)	μ_{Co} (μ_B)[1]	μ_{Co} (μ_B)[2]	μ_{Co} (μ_B)[3] [ZLO02]	μ_{Co} (μ_B)[n]
$PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$	7,6	1,5	1,25	-	-
$PrCo_4Ge$	5,47	0,97	0,98	-	-
$SmCo_4Ga$	4,5	-	1,075 [ZLO02]	1,23	-
$SmCo_4Al$	4,38	-	1,05 [ZLO02]	1,25	-
$ErCo_4Si$	5,1	0,875	0,75 [COR08]	-	0,79-2*c* 1,49-3*g* [COR08]
$ErCo_4Ge$	5,02	0,895	0,98	-	-
$ErCo_4Al$	4,09	1,13	1,05 [ZLO02]	1,25	-
$ErCo_4Ga$	4,08	1,13	1,075 [ZLO02]	1,23	0,92-2*c* 1,56-3*g*
$TmCo_4Ga$	2,28	1,13	1,075 [ZLO02]	1,23	1,08-2*c* 2,1(2)-3*g*
$TmCo_4Al$	1,82	1,24	1,05 [ZLO02]	1,25	1,2(3)-2*c* 1,7(3)-3*g*

[1] $\mu_{Co} = |M_0 - \mu_R|/4$, où μ_R est obtenu par diffraction neutronique sur les composés de type RCo_5 [BUR90]
[2] $\mu_{Co} = M_0/4$ dans les composés YCo_4M
[3] $\mu_{Co} = (M_{Gd}-M_0)/4$ dans les composés $GdCo_4M$
[n] les valeurs de μ_{Co} sont obtenues par diffraction neutronique

A l'exception des composés $PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$ et $PrCo_4Ge$, les mesures d'hystérésis magnétique ont démontré un bonne coercitivité à 4 K, de loin la plus forte pour les composés $SmCo_4M$. A la température ambiante il a été constaté une forte diminution de la coercitivité, à cause des températures de Curie nettement réduites par la substitution du Co par les éléments M. Dans le cas des composés $ErCo_4M$, qui ont un comportement ferrimagnétique, pour les températures proches de la température de compensation nous avons révélé un comportement particulier de type "exchange bias" de la phase ferrimagnétique avec la phase antiferromagnétique qui correspond au point de compensation.

Les mesures de susceptibilité en champ magnétique alternatif, dans l'intervalle de température 4-300 K, n'ont pas révélé l'existence des transitions magnétiques avec réorientation de l'aimantation.

En conclusion les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ présentent des propriétés magnétiques dures (anisotropie et coercitivité) intéressantes, en particulier à basse température. Ces phases pourraient être susceptibles d'applications s'il s'avère possible de conserver une forte coercitivité à la température ambiante par substitution contrôlée. Cela pourrait être l'objectif des futures recherches.

Chapitre 5

Propriétés électroniques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}M_x$ étudiées par spectroscopie de photoémission (R = Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga)

Pour avoir une vue plus complète sur les propriétés physiques des systèmes de type $RCo_{5-x}M_x$ (M = Si, Ge, Al, Ga), nous avons réalisé une étude des propriétés électroniques à partir de mesures de spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS-X-ray Photoelectron Spectroscopy) et calcul de structure de bande. Ce chapitre est dédié aux études XPS et, à la fin, sont présentées aussi les densités d'état électronique à partir des calculs de structure de bandes.

Tous les résultats XPS ont été obtenus en utilisant un spectromètre PHI 5600 Système Multi-Technique [ESC91], comme mentionné dans le paragraphe 2.2.7. Nous avons utilisé une source monochromatique d'Al avec une énergie de rayonnement K_α de 1486,6 eV. Les échantillons ont été clivés in situ dans une chambre de préparation sous ultra vide qui était en contact avec la chambre du spectromètre XPS, pour assurer des surfaces propres avant les mesures. Aussi, pour éliminer les espèces chimique adsorbées, nous avons eu recours à l'ablation ionique (sputerring) en pratiquant des ablations contrôlées avec des tensions d'accélération (de 500V à 1000V) modérées des ions de Ar. Ces conditions nous ont permis d'éliminer ou minimiser la quantité d' "ad atomes" sans affecter la structure cristalline du composé. Ceci a été prouvé par la minimisation des pics caractéristiques d'atome tels que C et O. Les durées d'ablation étaient typiquement de 2 à 10 minutes. Les échantillons les plus propres ont été obtenus avec une tension d'accélération de 0,8 KV pendant 2-3 minutes. Nous avons fait une calibration avec une feuille d'or. La pression de travail dans la chambre principale a été gardée à des valeurs inférieurs à 10^{-9} mbar. Pour avoir une vue qualitative des mesures, un spectre XPS complet sera présenté en annexe.

Les études XPS nous permettent une meilleure compréhension des propriétés magnétiques et électroniques des composés à base de terre rares et métaux de transition *3d* [HUF95]. Dans ce sens nous avons étudié les niveaux intérieurs *3s* de Co, la bande de valence (principalement déterminé par le Co) et les déplacements chimiques.

L'écartement multiplet dans les spectres XPS des niveaux électroniques internes donnent des informations sur l'interaction du trou de ces niveaux avec les électrons de valence et ils sont liés à la structure électronique des atomes liés dans le solide [PAC08, HUF95, JOH95]. La localisation/délocalisation des électrons *3d*, leur écrantage et le processus de transfert de charge peut avoir une influence forte sur les spectres XPS des niveaux internes. La corrélation des mesures magnétiques et des mesures XPS donnent des informations importantes sur les états électroniques *3d*, le degré de localisation/délocalisation des électrons *3d*, le transfert de charge par hybridation, l'influence de l'environnement local sur le moment magnétique du cobalt et la nature et l'intensité des interactions magnétiques entre les atomes de terre rare et de Co.

5.1 Corrélation des spectres XPS Co *3s* avec les moments magnétiques de Co

La photoémission des niveaux internes dans les matériaux magnétiques a été intensivement étudiée. Les premières études de l'émission des niveaux *3s* dans ces systèmes ont montré la présence de pics satellites inexistants dans les matériaux non-magnétiques [FAD69, SHI78]. Ces satellites sont donnés par l'interaction d'échange entre le spin *s* du trou de niveau *3s* et le spin total *S* des électrons *3d* de valence non appariés. Le couplage entre $s = 1/2$ et S peut être parallèle (high spin final state $S+1/2$) ou antiparallèle (low spin final state $S-1/2$) et cela induit la scission de la ligne *3s*. Tenant compte de théorème van Vleck [VLE34], la scission d'échange pour le Co peut être écrite comme [DUD13]:

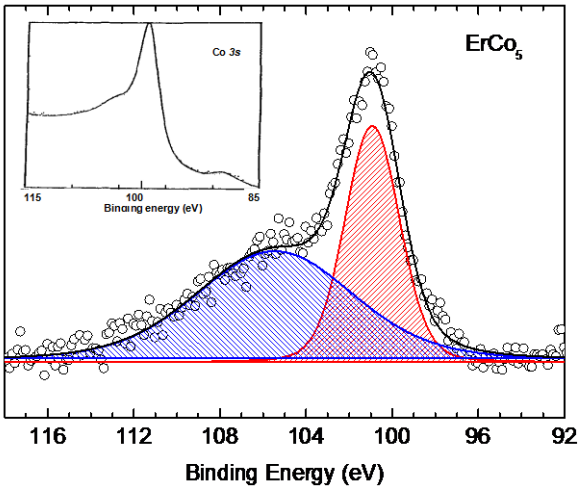
$$\Delta E_{ex} = J_{dc}(2S+1) \tag{5.1}$$

où J_{dc} représente l'interaction d'échange *3s*-*3d*. L'équation (5.1) montre que le moment magnétique de Co est directement relié avec ΔE_{ex} ($\mu_{Co} = 2S\mu_B$). P.D. Johnson et al. ont obtenu une valeur de 4,5 eV pour ΔE_{ex} dans le Co métallique [JOH95].

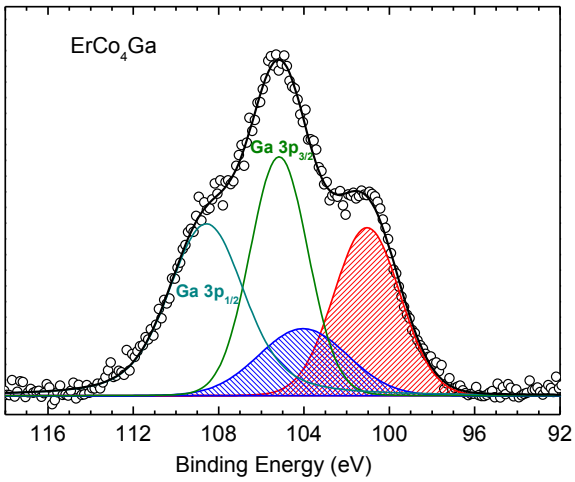
Les spectres XPS de Co *3s* dans les composés $ErCo_5$, $ErCo_4Ga$ et $ErCo_4Si$ sont présentés dans la figure 5.1a, 5.1b et 5.1c respectivement. Pour comparaison, dans l'insert de la figure 5.1a est donné le spectre *3s* du Co métallique. La déconvolution des pics expérimentaux a été faite en utilisant le logiciel Unifit [UNI13]. La déconvolution de spectre *3s* de Co dans le composé $ErCo_4Ga$ a été faite en tenant compte de la superposition des niveaux Co *3s* et Ga *3p*. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Décalage d'échange des composés de type $RCo_{5-x}M_x$ (R = Er ou Sm et x =0 ou 1)

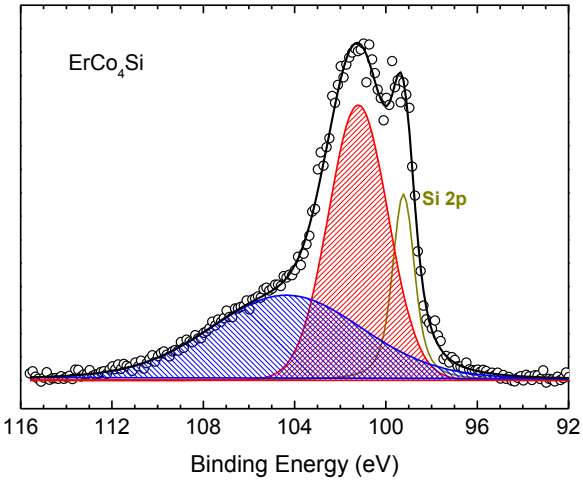
Composé	*$ErCo_5$*	*$ErCo_4Ga$*	*$ErCo_4Si$*	*$SmCo_5$*	*$SmCo_4Ga$*	*$SmCo_4Al$*
ΔE_{ex} (eV)	4,53(1)	3,05(1)	3,16(1)	3,50(1)	3,01(1)	2,98(1)



(a)



(b)



(c)

Figure 5.1 Résultats d'ajustement du spectre XPS de Co *3s* (ligne continu noir) dans les composés $ErCo_5$, $ErCo_4Ga$ et $ErCo_4Si$ après la soustraction de la ligne Auger Er M5VV a 98 eV et du bruit de fond de type Shirley [SHI72]. Dans l'insert de la figure 5.1a est donné le spectre *3s* du Co métallique à titre de comparaison.

Le décalage d'échange dans le composé de départ $ErCo_5$ a une valeur égale à celle trouvée dans Co métallique, 4,5 eV [JOH95]. Par contre, pour $ErCo_4Ga$ et $ErCo_4Si$ ΔE_{ex} est diminuée à 3 eV et 3,2 eV respectivement. Cela est en bonne concordance avec les résultats des mesures

magnétiques présentés dans le chapitre précédent. Ce comportement peut être expliqué par le remplissage partiel de la bande de Co due a l'hybridation des états Co *3d* avec les états Ga *4sp* et Si *3sp*. Aussi, il faut tenir compte que le Co est très sensible à son voisinage local. Comme dans $ErCo_4Ga$ et $ErCo_4Si$ la concentration des atomes magnétiques de Co est réduite par rapport au composé $ErCo_5$, les moments magnétiques de Co et implicitement ΔE_{ex} diminuent avec le remplacement de Co par Ga et Si. De ce point de vue il est remarquable que si Ga et Si ont des effets similaires, la substitution par le Si conduit à une réduction plus importante du moment magnétique du Co.

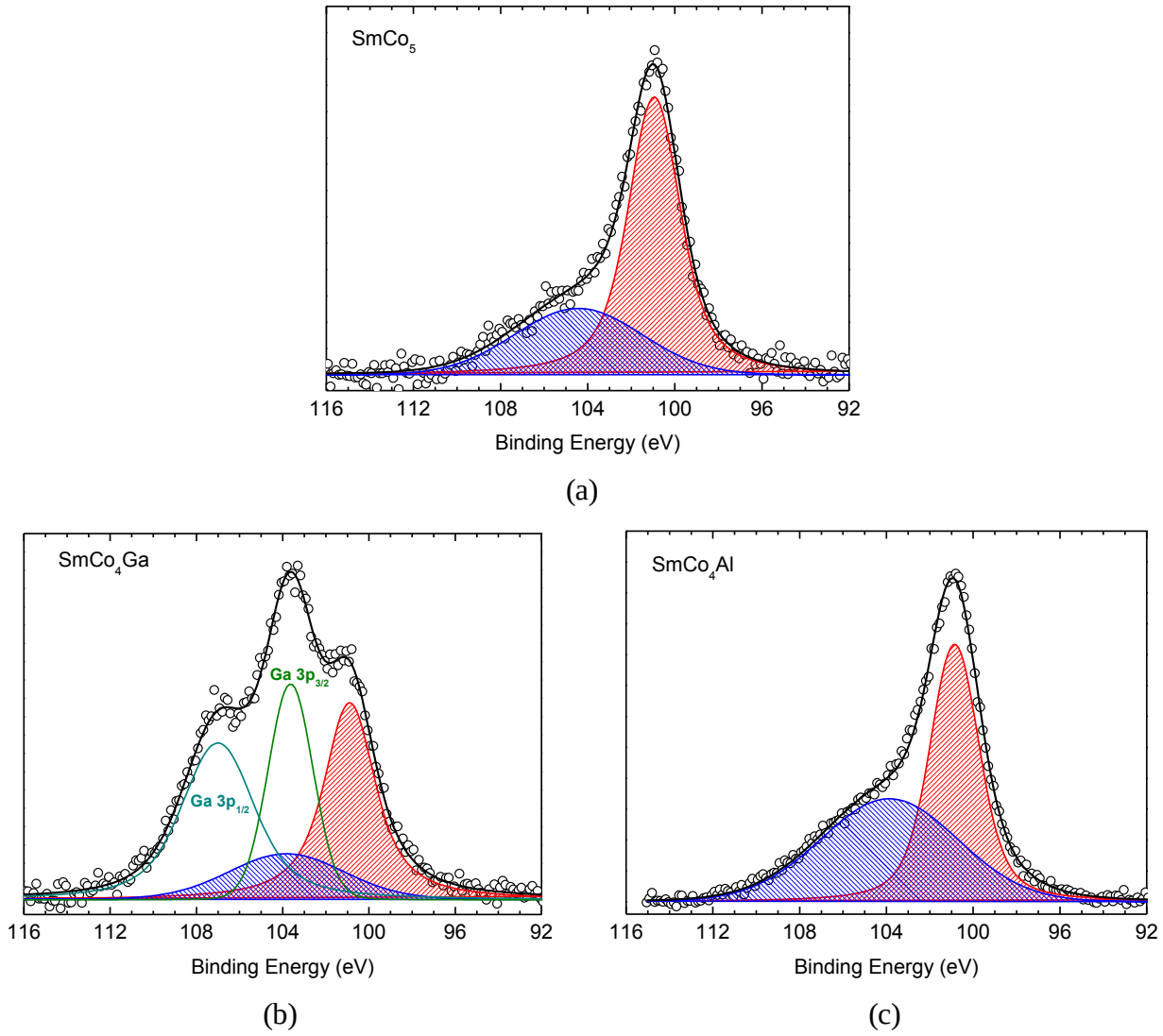


Figure 5.2 Résultats d'ajustement du spectre XPS de Co *3s* (ligne continue noire) dans les composés $SmCo_5$ (a), $SmCo_4Ga$ (b) et $SmCo_4Al$ (c) après la soustraction du bruit de fond de type Shirley [SHI72]

Dans la figure 5.2 sont montrés les spectres XPS de Co *3s* dans les composés $SmCo_5$, $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$. Les valeurs pour ΔE_{ex} dans ces composés, après la déconvolution des pics, sont données aussi dans le tableau 5.1. De manière similaire aux composés avec Er, le décalage d'échange ΔE_{ex} a une évolution évidente au fur à mesure que le Co est partiellement substitué par Ga et Al. Donc, les valeurs de ΔE_{ex} décroissent de 3,5 eV pour $SmCo_5$ à 3 eV pour $SmCo_4Ga$ et 2,9 eV pour $SmCo_4Al$. Ces résultats sont en bon accord avec l'évolution de l'aimantation qui montre aussi une diminution du moment magnétique de Co dans les composés $SmCo_4Ga$ et $SmCo_4Al$ par rapport au moment de Co dans $SmCo_5$. Notons à titre de comparaison que si le Si avait un effet plus net que le gallium, l'aluminium et le gallium ont un effet quasi identique sur le décalage d'échange, confirmant la grande similitude de comportement de ces deux éléments de substitution dans la structure RCo_5.

5.2 Etude XPS de la bande de valence dans les composés $RCo_{5-x}M_x$ (R = Er, Sm ou Tm et x =0 ou 1)

Dans les spectres XPS les niveaux internes sont représentés par des lignes étroites et bien séparées. Par contre, les spectres de la bande de valence sont caractérisés par une structure de bande (grand nombre de niveaux très proches) [BRI83]. Dans les systèmes métalliques avec des éléments de transition *3d* la contribution la plus importante dans la bande de valence est apportée par les électrons *3d*. La position du niveau de Fermi ainsi que la pente de la courbe autour du niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence donnent des informations sur les états électroniques *3d* incomplets et sur la densité des états électroniques. La technique XPS mesure la densité des états électroniques de la bande de valence. Ces paramètres sont très importants pour l'interprétation des résultats des mesures magnétiques [HUF95]. Une bande *3d* complète est située autour de 2 eV en dessous du niveau de Fermi, par exemple c'est le cas pour le Cu métallique [FAD68]. La comparaison entre la bande de valence déterminée expérimentalement avec la structure de bande obtenue par calculs de structure de bande permet une meilleure interprétation des propriétés magnétiques. Dans le Cu métallique, qui est diamagnétique, la bande *3d* est pleine ($3d^{10}$) avec son maximum à 2 eV, et au niveau de Fermi seuls les états électroniques *4s* sont présents. Par contre, dans le cas de Ni, qui est ferromagnétique, la bande *3d* est incomplète et le niveau de Fermi est située à l'intérieur de la bande *3d*, qui est aussi la bande de valence, dans une région ou la pente de la courbe est grande, ce qui signifie une densité d'état

élevée au niveau de Fermi. Dans le cas de Ni, le maximum de la bande de valence est plus proche du niveau de Fermi, autour de 0,6 eV. De plus, dans le Co métallique, qui a un moment magnétique de 1,72 u_B/Co, le maximum de la BV est situé à 1,3 eV [HOC76].

Dans le cas des systèmes étudiés dans cette recherche, les bandes de valence autour du niveau du Fermi pour les composés $ErCo_5$, $ErCo_4Si$ et $ErCo_4Ga$ sont illustrés dans la figure 5.3, avec la bande de valence de Co métallique mise dans l'insert à titre de comparaison.

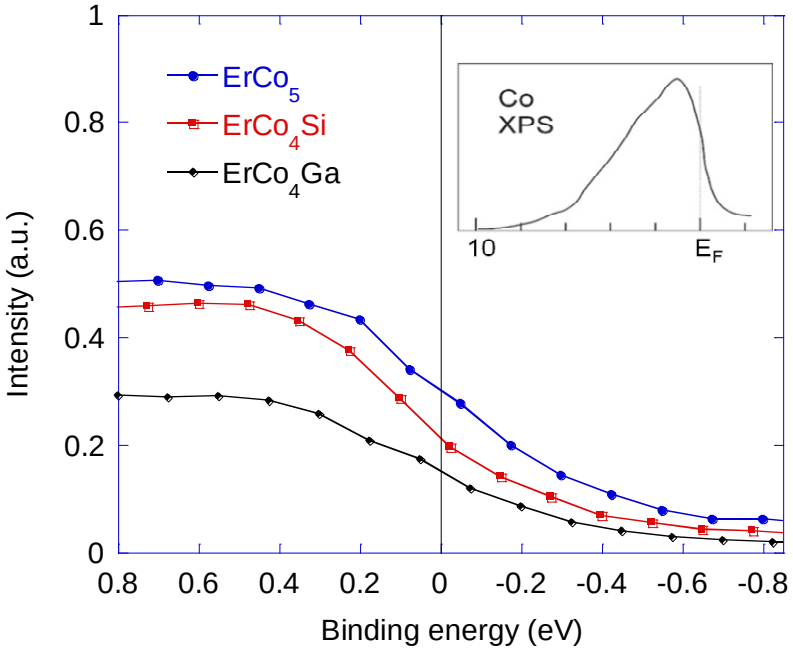


Figure 5.3 Spectre XPS de la bande de valence des composés $ErCo_{5-x}M_x$ (M = Si ou Ga, x = 0 ou 1). Dans l'insert se trouve le spectre de la bande de valence de Co métallique d'après [DUD13].

L'analyse des données dans la figure 5.3 montre que la pente de la courbe de la bande de valence autour du niveau de Fermi, passant d'états libres vers les états occupées, décroit légèrement dans les composés $ErCo_4Si$ et $ErCo_4Ga$ en comparaison avec le composé parent $ErCo_5$. Ce comportement suggère une réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi quand le Co est partiellement substitué par Ga et Si. En conséquence, cela impose une diminution du moment du Co qui est en bon accord avec les données magnétiques présentées précédemment au chapitre 4, tableau 4.13, et le décalage d'échange de Co *3s*, décrit dans le paragraphe 5.2.

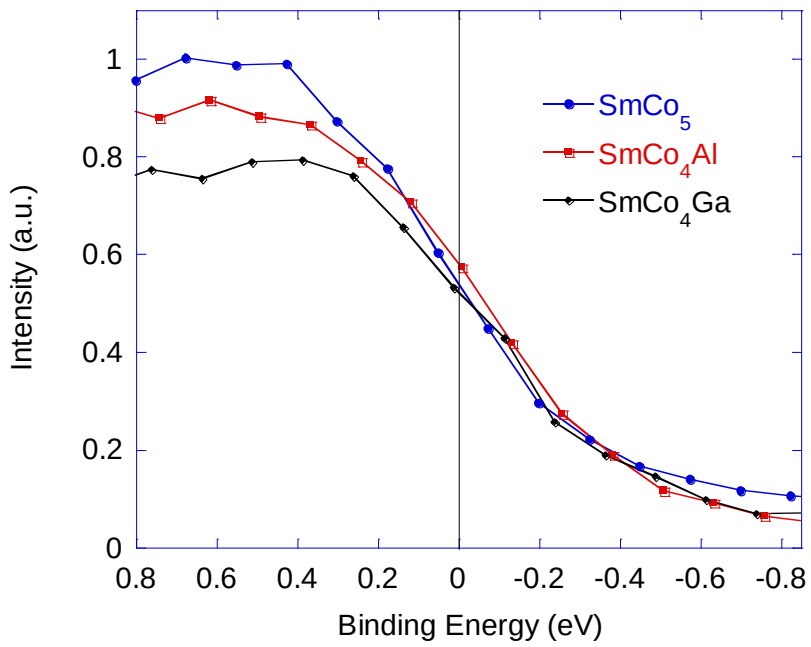


Figure 5.4 Spectre XPS de la bande de valence des composés $SmCo_{5-x}M_x$ (M = Al ou Ga, x = 0 ou 1)

Dans la figure 5.4 sont présentés les spectres XPS de la bande de valence pour les composés $SmCo_5$, $SmCo_4Al$ et $SmCo_4Ga$. La diminution de la pente de la courbe de la bande de valence autour de niveau du Fermi pour les composés $SmCo_4Al$ et $SmCo_4Ga$ par rapport au $SmCo_5$ est encore mieux étalée que dans le cas des composés $ErCo_4Si$ et $ErCo_4Ga$ discutés avant. Donc, dans ce cas aussi, le comportement confirme les résultats obtenus par les études d'aimantation (tableau 4.13) et le décalage d'échange de Co *3s*.

Pour montrer l'effet de la terre rare sur la bande de valence et implicitement sur le moment magnétique du cobalt, nous présentons dans la figure 5.5 les bandes de valence des composés RCo_4Ga (R = Er, Tm ou Sm) autour du niveau de Fermi. On observe une diminution appréciable de la pente de la courbe de la bande de valence dans le composé avec Sm par rapport aux composés avec Er et Tm. Ce comportement est en bon accord avec nos résultats obtenus sur les moments magnétiques de Co dans ce composé, tableau 4.13. La valeur réduite du moment du cobalt dans $SmCo_4Ga$ peut être expliquée par le fait que les états *4f* de Sm, avec une haute densité d'états, sont très proches du niveau de Fermi ce qui est favorable à une hybridation avec les états Co *3d* qui conduit à une diminution plus forte du moment magnétique du cobalt.

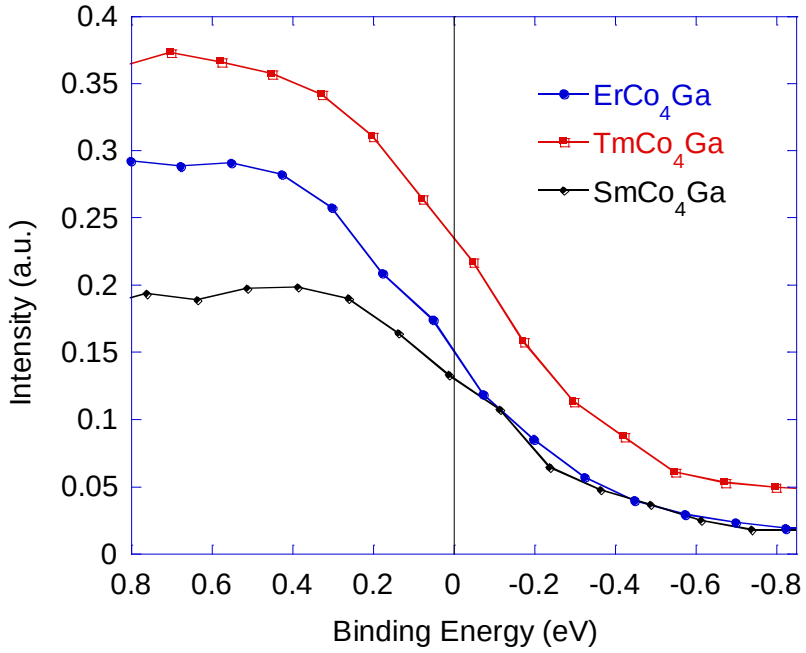


Figure 5.5 Spectre XPS de la bande de valence des composés RCo_4Ga (R = Er, Tm ou Sm)

5.3 Les déplacements chimiques des niveaux électroniques internes de terre rare, de gallium et cobalt

Les énergies de liaison des électrons des niveaux internes d'un atome qui se trouve dans des états chimiques différents (états de valence, voisinage chimique ou position cristallographique différentes) ont des valeurs différentes. Ces différences représentent le déplacement chimique et sont données par les changements dans le potentiel de Coulomb et d'échange agissant sur l'électron par son voisinage [GEL74]. Les valeurs des déplacements chimiques peuvent donner des informations importantes pour la structure cristalline, les transformations de phase et le transfert de charge entre les atomes qui participent aux liaisons [ZAN85]. Dans les composés intermétalliques des terres rares avec métaux de transition *3d* il a été constaté un déplacement chimique des niveaux *4f* vers des valeurs plus grandes de l'énergie de liaison, en comparaison avec les terres rares pures. Ce déplacement résulte du transfert de charge partiel de la terre rare vers le métal de transition *3d*. Bien sûr, il y a un déplacement aussi au niveau des métaux de transition *3d*, mais en sens inverse, vers des énergies de liaison plus petites.

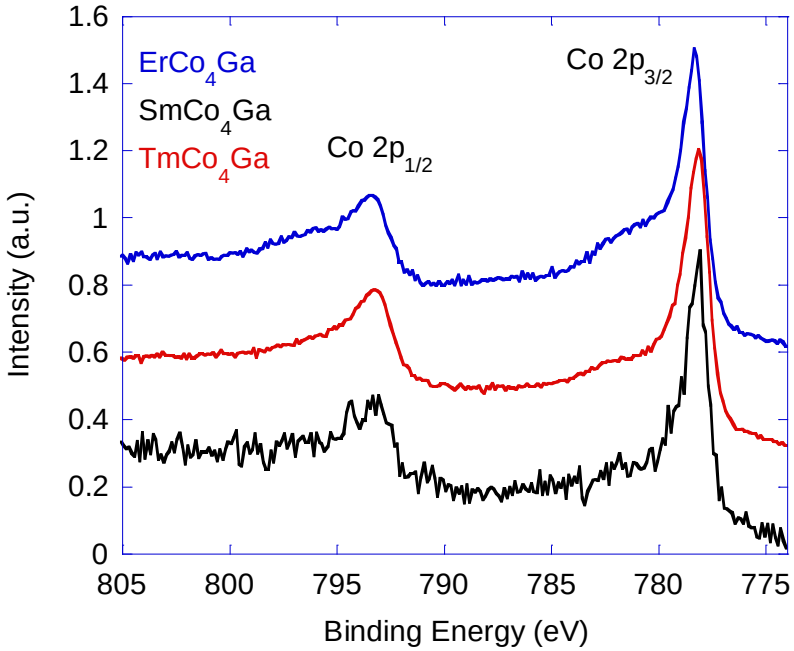


Figure 5.6 Spectre XPS de niveau *2p* de Co dans les composés RCo_4Ga (R = Er, Tm ou Sm)

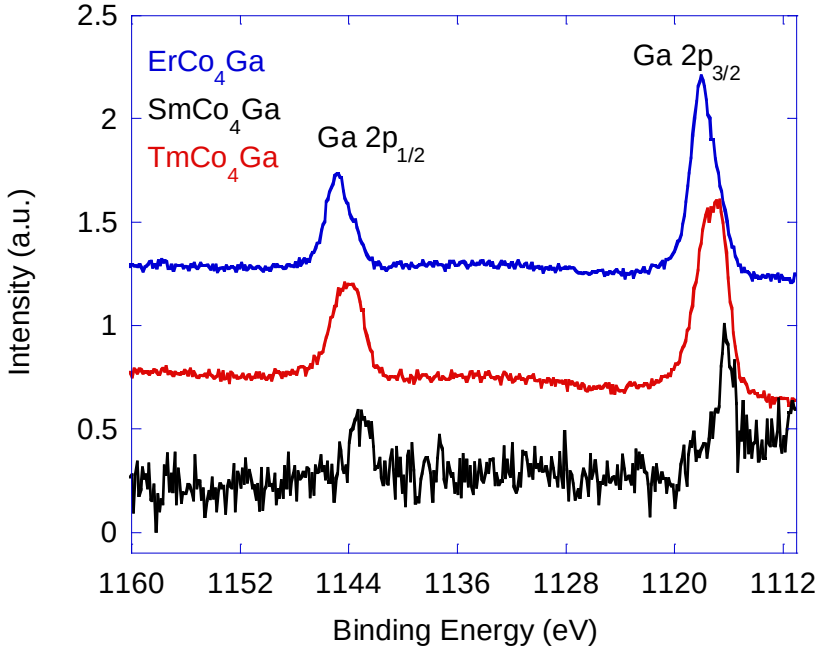


Figure 5.7 Spectre XPS des niveaux *2p* de Ga dans les composés RCo_4Ga (R = Er, Tm ou Sm)

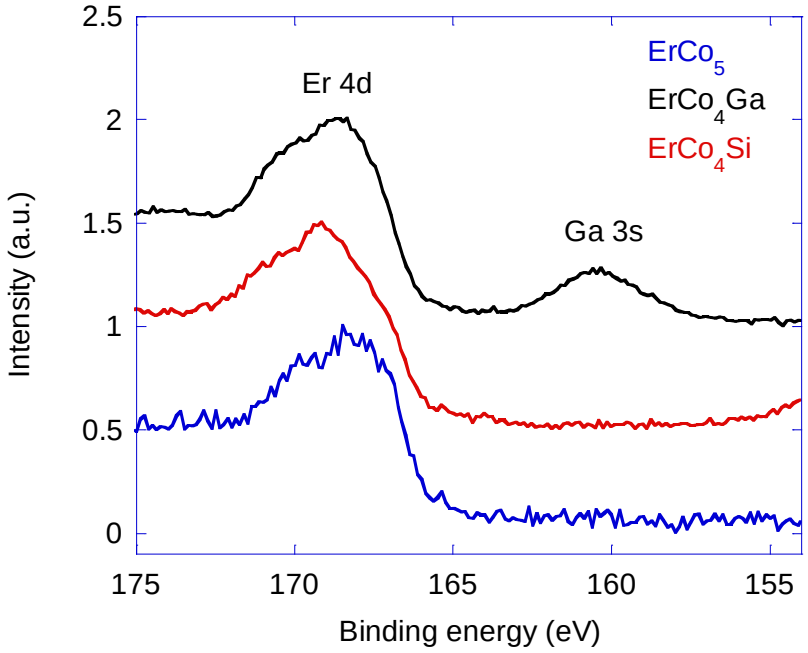


Figure 5.8 Spectre XPS de niveau *4d* de Er dans les composés $ErCo_{5-x}M_x$ (M = Ga ou Si, x = 0 ou 1)

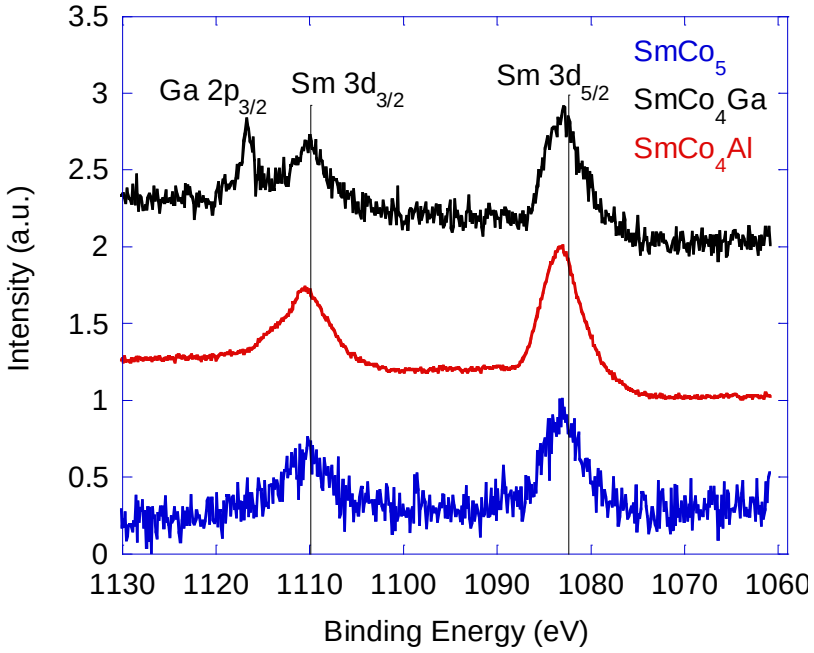


Figure 5.9 Spectre XPS des niveaux *3d* du Sm dans les composés $SmCo_{5-x}M_x$ (M = Ga ou Al, x = 0 ou 1)

Dans les figures 5.6 à 5.9 sont présentés quelques niveaux internes représentatifs dans les composés étudiés, pour les comparer avec les niveaux internes des éléments constituants purs. Ces donnés permettent l'estimation des déplacements chimiques pour ces niveaux. La synthèse de ces résultats est rassemblée dans le tableau 5.2. Il est remarquable sur la figure 5.8 que la substitution du gallium au cobalt augmente sensiblement le déplacement chimique observable pour le niveau *4d* de l'erbium. Celui passe double de 0,7 eV à 1,4 eV. Notons aussi que l'effet du silicium est encore plus prononcé puisque le déplacement chimique passe à 1,8 eV. Cela traduit une modification progressive des liaisons lorsque l'on passe dans cette structure RCo_5 du cobalt au gallium puis au silicium.

Tableau 5.2 Déplacements chimiques observés par mesure XPS dans les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ (R = Er ou Sm et x =0 ou 1)

Composé	**Δ Er *4d* (eV)**	**ΔTm *4d* (eV)**	**Δ Sm *3d*$_{5/2}$ (eV)**	**Δ Co *2p*$_{3/2}$ (eV)**	**Δ Ga *2p*$_{3/2}$ (eV)**	**Δ Al *2p* (eV)**	**Δ Si *2p* (eV)**
$ErCo_5$	0,7			0,2			
$ErCo_4Ga$	1,4			0,3	0,9		
$ErCo_4Si$	1,8			0,3			0,4
$SmCo_5$			2	0,3			
$SmCo_4Ga$			2	0,1			
$SmCo_4Al$			2	0,1		0,8	
$TmCo_4Ga$		1,4		0	0		

Les déplacements chimiques positifs (énergies de liaisons plus grandes) de Er *4d*, Tm *4d*, Sm *3d*, Al *2p* et Si dans les composés étudiés, en rapport avec leur position dans les métaux purs, peuvent être expliqués par le déplacement de charge partiel de la part de ces éléments vers le cobalt par hybridation avec les états *3d* de Co. Les petites valeurs des déplacements chimiques de

niveau Co 2p3/2 sont dans la limite des erreurs expérimentales, motif pour lequel nous ne pouvons pas donner une interprétation détaillée dans cette étape de notre étude.

5.4 Calculs de structure électronique de bande dans le système $ErCo_4Ga$

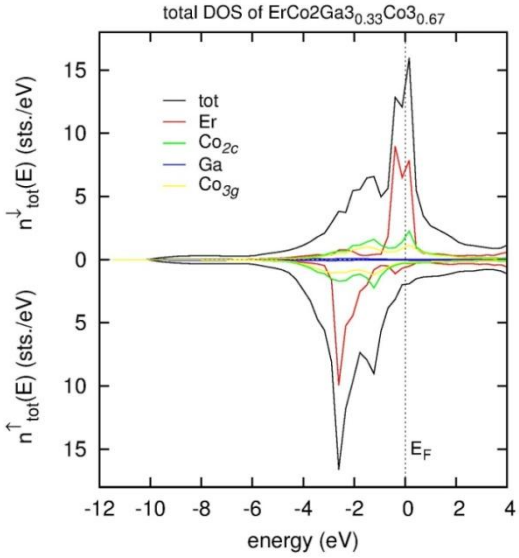
Les investigations théoriques des propriétés électroniques et magnétiques de composé $ErCo_4Ga$ ont été réalisées en utilisant la version 3.6 d'ensemble des logiciels SPR-KKR de Munich [EBE02]. La structure électronique dans l'état ferrimagnétique a été calculée de manière auto-cohérente par la méthode 'Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostocker' (SPR-KKR) dans l'approximation de la sphère atomique (ASA) [KOR47, WEI90, STR98]. La méthode de calcul est basée sur le formalisme de la fonction de KKR-Green qui utilise la théorie de la diffusion multiple [EBE00]. Pour décrire la distribution des atomes de Co et Ga sur les positions cristallographiques *2c* et *3g* de la phase $CaCu_5$ nous avons utilisé l'approximation du potentiel cohérent (CPA) décrite dans les références suivantes [SOV67, FAU80].

Tableau 5.3 Résultats des calculs théoriques sur le composé $ErCo_4Ga$

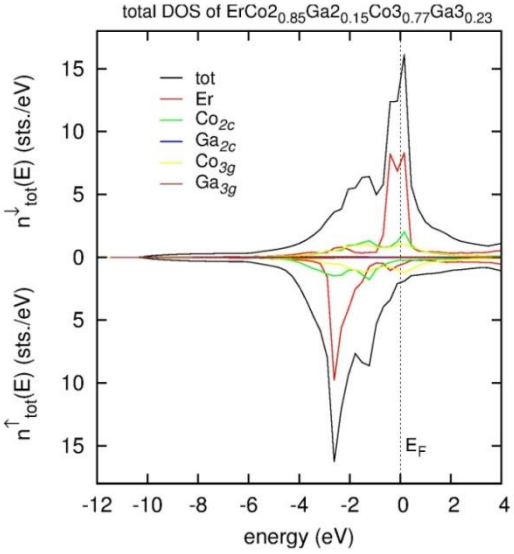
	Ga_{2c}=0 (0%) Ga_{3g}=0.33 (100%)		**Ga_{2c}=0.15 (30%) Ga_{3g}=0.23 (70%)**		**Ga_{2c}=0.3 (60%) Ga_{3g}=0.13 (40%)**	
	μ_S (μ_B)	**μ_L(μ_B)**	**μ_S (μ_B)**	**μ_L (μ_B)**	**μ_S (μ_B)**	**μ_L(μ_B)**
Er	-2,71	-5,21	-2,72	-5,2	-2,73	-5,22
Co_{2c}	1,35	0,16	1,43	0,16	1,48	0,16
Ga_{2c}	0	0	-0,07	0	-0,07	0
Co_{3g}	1,36	0,12	1,31	0,11	1,18	0,1
Ga_{3g}	-0.07	0	-0,06	0	-0,05	0
$ErCo_4Ga$	2,71	-4,65	2,76	-4,66	2,59	-4,7
Energie totale (Ry)	-41184,506		-41184,515		-41184,458	

Nous nous sommes intéressés à la localisation du gallium en essayant différentes répartitions de celui-ci sur les sites *2c* et *3g* de la structure RCo_5. Concernant la distribution des atomes de Co et Ga sur les positions cristallographiques *2c* et *3g* de la phase $CaCu_5$, les résultats des calculs théoriques sont exposés dans le tableau 5.3. La densité totale des états électroniques que nous avons obtenue à partir des calculs théoriques sur le composé $ErCo_4Ga$ est montrée dans

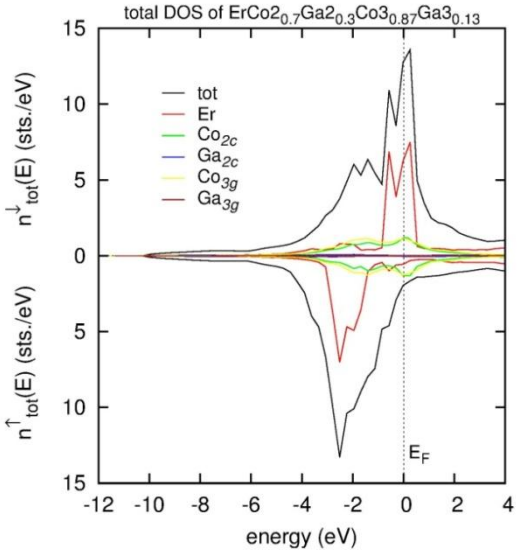
les figures 5.10 (a), (b) et (c) pour les cas où le Ga rentre 100%, 70% et 40% respectivement dans le site *3g*.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.10 Densité totale des états électroniques de composé $ErCo_4Ga$ calculée par SPR-KKR pour les situations où le Ga rentre 100% (a), 70% (b) et 40% (c) dans le site *3g*

Nous constatons que les systèmes les plus stables sont ceux dans lesquels le Ga rentre préférentiellement dans le site *3g* de Co. Cette conclusion est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment par diffraction neutronique et conforte notre analyse. Dans le cas de

système où le Ga rentre complètement sur le site *3g* les valeurs des moments magnétiques pour Er, Co_{2c} et Co_{3g} sont 7,92 μ_B, 1,51 μ_B et respectivement 1,48 μ_B. Sur le site *3g* il y a une bonne concordance avec les résultats de diffraction neutronique où nous avons obtenu une valeur de 1,56 μ_B pour le moment magnétique de Co_{3g}. Par contre, le moment magnétique de Co_{2c} obtenu par diffraction neutronique est 0,92 μ_B, valeur bien inférieure à 1,51 μ_B. Les valeurs des moments magnétiques orbitaux de Co obtenues par calculs théoriques dans les composés $ErCo_4Ga$ sont très proches de 0,14 μ_B , valeur obtenue pour le Co métallique par mesures de XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) [CHE95]. Les moments orbitaux calculs de Co dans la structure $ErCo_4Ga$ sont donc un ordre de grandeur inférieurs au moment de spin du cobalt. Par ailleurs ces calculs montrent l'existence d'une faible mais significative polarisation négative induite sur le Ga de l'ordre de 0,05 μ_B.

5.5 Conclusions

L'étude de l'évolution de la bande de valence indique une réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. La bande *3d* du cobalt jouant ici un rôle majeur on peut estimer que la substitution des éléments métalloïdes Ga, Al, Si au Co conduit à une bande 3d plus pleine et un moment magnétique du cobalt réduit. Ce mécanisme est cohérent avec la réduction du moment du Co observée par mesures magnétiques d'une part et est aussi confirmée par les mesures XPS des niveau *3s* qui ont montré une forte réduction du décalage d'échange (exchange splitting) lors de la substitution par un élément *p* tel que Ga ou Si. Ces résultats ont un caractère général car nous les avons obtenus sur l'étude de composé avec un élément de terre rare léger (Sm) comme avec des éléments lourds (Er, Tm).

Si le gallium et l'aluminium ont un comportement sensiblement identique, le silicium provoque des effets plus prononcés sur les spectres XPS Co *3s* ainsi qu'un plus fort déplacement chimique tel que mesuré au niveau *4d*.

Sur l'exemple du composé ErCo4Ga, les résultats de calculs de structure électronique montrent la localisation préférentielle de l'élément metalloïde Ga sur le site Co *3g*. Ces calculs, comme la diffraction neutronique, s'accordent pour établir la préférence du métalloïde pour substituer le cobalt sur le site *3g*, substitution préférentielle qui est plus largement vérifiée par diffraction neutronique pour les quatre métalloïdes et que nous attribuons à la forte affinité entre l'élément de terre rare et métalloïde. Signalons aussi un moment magnétique réduit sur le cobalt

en comparaison du Co métallique et la présence d'un moment magnétique faible sur les sites de Ga liée à une polarisation négative induite sur celui-ci.

Conclusions générales et perspectives

Afin de compléter des études antérieures sur l'effet des éléments *p* sur la structure et le magnétisme de composés R-Co nous avons proposé une contribution expérimentale à ces recherches fondamentales. Lors de ce travail, nous avons étudié les composés de type $RCo_{5-x}M_x$, où R= Pr, Sm, Tb, Er et Tm et M= Si, Ge, Al, Ga pour x=0,5 et x=1. Notre motivation principale a été d'évaluer l'effet d'une faible substitution du cobalt par des éléments non-magnétiques M sur les propriétés structurales et magnétiques des composés RCo_5. De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons: diffraction de rayons X et de neutrons, microscopie électronique à balayage, magnétométrie, susceptométrie en courant alternatif et spectroscopie photoélectronique par rayons X. La mise en œuvre de ces techniques diverses nous a permis d'obtenir des informations complémentaires sur la physique de ces systèmes.

Les chapitres 3, 4 et 5, qui contiennent les recherches originales respectivement sur le comportement structural, magnétique et électronique, ont été conclus par un paragraphe final où nous avons synthétisé les résultats les plus importants. Nous résumons ci-dessous les principaux résultats sur l'ensemble de notre étude.

- Tous les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ que nous avons synthétisés cristallisent dans une structure de type $CaCu_5$, comme les composés de départ RCo_5. Contrairement au bore, autre élément *p* pouvant être substitué au Co, l'usage de Ga, Ge, Al ou Si ne donnent pas lieu à des surstructures cristallines complexes et le type $CaCu_5$ est ici préservé.
- Le domaine de stabilité thermique des phases $RCo_{5-x}M_x$ est notablement modifié par la présence d'élément métalloïde en substitution sur les sites du cobalt. Nous avons établi que les limites de solubilité des éléments de substitutions dans la structure RCo_5 dépendent notablement de la nature de l'élément M. Les solubilités sont réduites pour les éléments Ge et Si et plus grandes pour Ga et Al.
- Les mailles cristallines sont augmentées par la présence de Ge, Ga et Al et diminuées par la présence de Si

- Les études cristallographiques ont permis de montrer que l'élément métalloïde M occupe préférentiellement le site Co *3g*, quelque soit sa nature ou sa taille (Al, Ga, Ge, Si). Les éléments de substitutions étudiés ici diffèrent du bore qui se localise exclusivement sur le site *2c* et qui conduit à des surstructures cristallines. Ceci prouve que ce schéma de substitution préférentielle n'est pas causé par des raisons stériques, mais que des considérations d'affinité chimique entre le métalloïde M et l'élément de terre rare sont à l' origine de cette substitution préférentielle sur le site Co *3g*. Signalons que les calculs de structure électronique ont confirmé les résultats expérimentaux qui indiquent la préférence de Ga pour le site *3g*.
- Lors du passage de RCo_5 à $RCo_{5-x}M_x$ les températures de Curie diminuent notablement, cela s'accompagne d'une réduction significative de l'aimantation spontanée. L'aimantation spontanée évolue en étroite liaison avec la sensibilité de l'aimantation du cobalt au voisinage atomique et magnétique local. La direction de facile aimantation à la température ambiante est le long de l'axe cristallographique *c* pour tous les échantillons étudiés.
- Dans le cas des composés avec R = Sm, Er et Tm la substitution du cobalt avec M change le mécanisme de coercitivité de type nucléation (spécifique pour les composés de type RCo_5) à un mécanisme de coercitivité par ancrage des parois de domaine. En revanche, la direction de facile aimantation est préservée lors de la substitution et l'aimantation est alignée selon l'axe *c* dans toutes les domaines d'ordre magnétique. Aucune transition magnétique de type réorientation de spin n'a été détectée par les mesures de susceptibilité en champ magnétique alternatif entre 4 K et 300 K
- À basse température les mesures d'hystérésis magnétique ont montré une coercitivité élevée, surtout pour les composés $SmCo_4M$ ($\mu_0 H_c$ = 5,3 T pour M = Ga et $\mu_0 H_c$ = 4,6 T pour M = Al)
- Les champs d'anisotropie ont énormément augmenté dans les composés $SmCo_4Ga$ ($\mu_0 H_a$ = 89 T) et $SmCo_4Al$ ($\mu_0 H_a$ = 83 T) par rapport au composé de départ $SmCo_5$ ($\mu_0 H_a$ = 52 T), à basse température
- Pour le système $ErCo_4M$, un comportement particulier de type "exchange bias" a été révélé par les cycles d'hystérésis autour de la température de compensation
- Les expériences XPS sur les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ ont détecté la réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi par rapport aux composés de type RCo_5

- La substitution des éléments métalloïdes Ga, Al, Si au Co conduit à une bande *3d* du cobalt plus pleine et, en conséquence, à un moment magnétique du cobalt réduit
- Par rapport aux aluminium et gallium, le silicium provoque des effets plus prononcés sur les spectres XPS Co *3s* ainsi qu'un plus fort déplacement chimique comme celui mesuré au niveau Co *4d*

A l'issue de cette étude, il ressort que l'élément métalloïde peut être substitué au cobalt et qu'il est envisageable d'ajuster les propriétés magnétiques des composés RCo_5. Ainsi, en jouant sur la concentration et la nature de l'élément M, toutes les propriétés magnétiques peuvent être affectées: température d'ordre, aimantation, anisotropie, coercitivité, température de compensation.

Les perspectives envisageables à l'issue de ce travail sont nombreuses. D'un point de vue plus fondamental, une étude plus approfondie, sur monocristaux, pourrait apporter des précieuses informations sur l'anisotropie magnétocristalline dans diverses directions. La combinaison des gros monocristaux et des études en neutrons polarisés nous permettrait d'accéder à la répartition de la densité d'aimantation et à étudier comment celle-ci est modifiée par la présence des éléments métalloïdes. Des études de microscopie électronique seraient utiles pour étudier le piégeage des domaines magnétiques au sein de la microstructure et identifier les sites possibles.

La mise en œuvre des spectroscopies atomiques telle que le dichroïsme circulaire magnétique de rayons X serait utile pour accéder à la polarisation magnétique induite sur les éléments *p*, Si, Ga, Al, Ge, résultats expérimentaux qu'il serait intéressant de comparer aux calculs théoriques de structure électronique.

Au delà de la stricte motivation fondamentale, l'anisotropie et la coercitivité importantes obtenues pour certains des composés étudiés nous montrent l'intérêt de l'utilisation de métalloïde et l'importance des recherches futures pour optimiser ses propriétés physiques. Il serait utile de pouvoir préserver ces performances à plus haute température et en particulier au delà de l'ambiante pour ouvrir un champ d'application à ces matériaux magnétiques durs. Ainsi, nous considérons que certaines de ces phases étudiées peuvent présenter un potentiel d'application soit directement comme aimant permanent, soit au travers d'un mélange de deux matériaux magnétiques de nature différente: doux et durs pour former ces aimants hautes performances dit "spring-magnets" aux propriétés renforcées par l'échange. En effet, dans de nombreux travaux, les matériaux nanocomposites durs-doux sont élaborés par broyage mécanique d'intermétalliques

massifs tels que $SmCo_5$, $SmCo_3Cu_2$ ou $Nd_2Fe_{14}B$ (phases dures) avec 20 à 30 % en masse de Fe (phase douce). Cette technique d'élaboration permet d'obtenir des matériaux nanostructurés et ainsi d'obtenir le couplage magnétique de type "spring-magnet" entre la phase douce et la phase dure. Une condition nécessaire sera toutefois que les phases dures présentent une température d'ordre magnétique suffisante.

Bibliographie

[ALA81] J.M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, *J. App. Phys.*, Vol. 52, 2079 (1981)

[ALA81] J.M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, *J. Phys. Colloq.*, C7-43, 133 (1982)

[ASM90] ASM International, Binary Alloy Phase Diagrams on CD, Ed. T.B. Massalski et al. (1990)

[AND85] J. C. Anderson, K. D. Leaver, *Materials science*, Van Nostrand Reinhold, Berkshire (1985)

[BAI88] A. Le Bail, H. Duroy et J.L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of LiSbWO6 by X-ray powder diffraction*, *Materials Research Bulletin*, Vol. 23 (3), 447 (1988)

[BAC66] G. E. Bacon, *X-ray and neutron diffraction*, Pergamon Press-Oxford (1966)

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

[BAR73] B. Barbara, D. Gignoux, D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, Int. J. Magn. 4, 77 (1973)

[BAR91] A. Barlet, J.C. Genna, P. Lethuillier, *Cryogenics*, Vol. 31, 801 (1991)

[BEN91] J. Bénard et al., *Métallurgie générale*, Masson, Paris (1991)

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

[BON95] H. P. Bonzel, C. Client, *Progress in Surface Science*, Vol. 49, 107 (1995)

[BRI83] D. Briggs, M.P.Seah, *Practical Surface Analysis Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Willey and sons (1983)

[BRO91a] M.S.S. Brooks, B. Johansson, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 3, 2357 (1991)

[BRO91b] M.S.S. Brooks, B. Johansson, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 3, 3393 (1991)

[BRO91c] M.S.S. Brooks, B. Johansson, *Physica B*, Vol. 72, 95 (1991)

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

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

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

[BUR11] E. Burzo, P. Vlaic, *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 509, 8289 (2011)

[BUS68] K.H.J. Buschow, A.S. van der Goot, *J. Less Comm. Metals*, Vol. 14, 323 (1968)

[BUS74] K.H.J. Buschow, A.M. Diepen, H.W. de Wijn, *Solid State Commun.*, Vol. 15, 903 (1974)

[BUS77] K.H.J. Buschow, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 40-10, 1179 (1977)

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

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

[CAG70] C. Caglioti, *Thermal Neutron Diffraction*, édité par B. T. M. Willis, Oxford University press, (1970)

[CAM72] I.A. Campbell, *Journal of Physics F*, Vol. 2, L47 (1972)

[CCP14] http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/

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

[CHE62] L.V. Cherry, W.E. Wallace, *J. App. Phys.*, Vol. 33, 1515 (1962)

[CHE95] C.T. Chen et al., *Phys. Rev. Lett*, Vol. 75, 152 (1995)

[CHI03] S. Chiuzbaian, *Electronic structure and magnetism of selected materials*, Thèse de doctorat, Université Osnabrück (2003)

[COE96] J. M. D. Coey, *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, Claredon Press (1996)

[COE10] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press (2010)

[COL11] C.V. Colin, O. Isnard, Z. Arnold, J. Kamarad, *J. Magn. Magn. Mater.*,Vol. 323, 874 (2011)

[COR08] N. Coroian, *Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base des terres rares, cobalt et silicium*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble et Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (2008)

[CRE07] M. Cretu, *Etudes des propriétés structurales et magnétiques des composes* $RCo_{5-x}Ge_x$ *où R =(Sm,Gd)*, Institut Néel, Grenoble, 2007

[DEC82] B. Decrop et al., *J. App. Phys.*, Vol. 53, 1953 (1982)

[DEM01] M. Demeter, *Spectroscopic study of transition metal compounds*, Thèse de doctorat, Université Osnabrück (2001)

[DEP76a] J. Deportes, D. Givord, J. Schweizer, F. Tasset, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 12, 1000 (1976)

[DEP76b] J. Deportes, D. Givord, R. Lemaire, H. Nagai, Y.T. Yang, *J. Less Common Met.*, Vol. 44, 273 (1976)

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

[DIO09] L. Diop, Rapport de Stage de MASTER I, Université de Rennes 1 (2009)

[DIO10] L. Diop, Rapport de Stage de MASTER II, Université Joseph Fourier, Grenoble (2010)

[DUC97] N.H. DUC, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 24, 339 (1997)

[DUD13] R. Dudric et al., *Intermetallics.*, Vol. 38, 150 (2013)

[EBE76] J. P. Eberhart, *Méthodes Physiques d'Etudes des Minéraux et des Matériaux Solides*, (doin éditeurs, 1976).

[EBE00] H. Ebert, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, edited by H. Dreysse, Vol. 535, 191, Springer, Berlin (2000)

[EBE02] H. Ebert, *A spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR)code f or Calculating Solid State Properties – User's guide*, München (2002)

[ESC91] ESCA: Technical Manual - 5600 technique, Perklin – Elmer (1991)

[FAD68] C.S. Fadley, D. A. Shirley, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 21, 980 (1968)

[FAD69] C.S. Fadley et al., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 23, 1397 (1969)

[FAU80] J.S. Faulkner, G.M. Stocks, *Phys. Rev. B*, Vol. 21, 3222 (1980)

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

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

[FUL] http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs.html

[GEL74] U. Gelius, *Physica Scripta*, Vol. 9, 133 (1974)

[GIA02] 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*, Nr. 7, Oxford University Press,(2002)

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

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

[GOL92] J. I. Goldstein, D. E. Newbury et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2eme edition, Plenum, New York (1992)

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

[GRA12] R. Grasin, C. Rusu, A. Laslo, R. Dudric, S. Mican, M. Neumann, R. Tetean *Physica Status Solidi B*, Vol. 249 (9), 1779 (2012)

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

[HAU40] W. Haucke, R.T. Werner, Zeits. F. Anorg. Allq. Chemie, 244, 17 (1940)

[HER68] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, Presse Universitaire de France, Paris (1968)

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

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

[HOC76] H. Höchst.,S. Hüfner, A. Goldmann, *Phys. Letters A*, Vol. 57, 265 (1976)

[HUB60] W. M. Hubbard, E. A. Adams, *J. App. Phys.*, Vol. 31, 368 S (1960)

[HUB62] W. M. Hubbard, E. A. Adams, *J. Phys Soc. Japan.*, Vol. 17 S, 143 (1962)

[HUF95] S. Huffner, *Photoelectron spectroscopy principles and applications*, Springer-Verlag Berlin (1995)

[ILL] http://www.ill.eu/en/instruments-support/instruments-groups/instruments/d1b/more-about-d1b/characteristics/

[ING99] Ingo Karla, *Various energy scales in rare earth compounds: multiplets, band energy gaps and crystal fields in RE nickel antimonides*, Thèse de doctorat, Université Osnabrück et Université Joseph Fourier, Grenoble (1999)

[ITC A] T. Hahn – editeur, *International Tables for Crystallography*, Vol. A, (*Space – group symmetry*), Springer, 594 (2005)

[JOH95] P.D. Johnson et al., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 75, 245 (1995)

[JON89] H.W.H.M. Jongbloets, H.J. Schneider-Muntau, J.C. Picoche, P. Rub et J.C. Vallier, *Physica B*, Vol. 155, 81 (1989)

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

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

[KOR47] J. Korringa, *Physica*, Vol. 13, 392 (1947)

[KRA07] M. Krautz, *Investigation of structural and magnetic properties* $RCo_{5-x}Ge_x$ *(R=Y,Dy,Pr,Nd)*, Institut Néel, Grenoble, 2007

[KÜP05] K. Küpper, *Electronic and magnetic properties of transition metal compounds: An x-ray spectroscopic study*, Thèse de doctorat, Université Osnabrück (2005)

[LAC99] E. Du Trémolet de Lacheisserie (editor), *Magnetisme*, Presses Universitaires de Grenoble, (1999)

[LAS10a] A. Laslo, *Compusi intermetalici binari pe baza de pamanturi rare si metale de tranzitie 3d*, Rapport de Doctorat, Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (2010)

[LAS10b] A.Laslo, C.V.Colin, O.Isnard, *J. App. Phys.*, Vol.107, 09A732 (2010)

[LEC94] E. Lectard, C.H. Allibert, R. Ballou, *J. App. Phys.*, Vol.75, 6277 (1994)

[LEG96] B. Legrand, *Texturation par solidification sous champ magnétique d'alliages samarium - cobalt. Application à l'élaboration d'aimants permanents massifs*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (1996)

[LIU94] J.P. Liu, F.R. de Boer, P.F. de Châtel, R. Coehoorn, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*,Vol. 132**,** 159 (1994)

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

[LNC] http://lncmi-g.grenoble.cnrs.fr/spip.php?rubrique59&lang=fr

[MCC99] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer et P. Scardi, *Rietveld refinement guidelines*, *J. Appl. Crystallogr.*,Vol. 32(1), 36 (1999)

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

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

[MOR98] L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, J. Blasco, B. Garcia-Landa, Z. Arnold, F. Albertini, *Phys. Rev. B*, Vol. 58, R14721 (1998)

[NAS60] K. Nassau, L. V. Cherry, *J. Physics Chem. Solids*, Vol. 16, 123 (1960)

[NÈE48] L. Néel ; *J. Phys. Rad.*, Vol. 9, 184 (1948)

[NÈEL] http://neel.cnrs.fr/spip.php?article2339&lang=fr

[NES59] E. A. Nesbitt, J. H. Wernick, *J. App. Phys.*, Vol. 30, 365 (1959)

[NES61] E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, *J. App. Phys.*, Vol. 32, 342 (1961)

[NES62] E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, *J. App. Phys.*, Vol. 33, 1974 (1962)

[PAC08] R. Păcurariu, Thèse de doctorat, Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (2008)

[PAR88] L. Pareti, O. Moze, M. Solzi, F. Bolzoni, *J. App. Phys.*, Vol. 63, 172 (1988)

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

[PEC97-1] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *App. Phys Lett.*,Vol. 70, 3299 (1997)

[PEC97-2] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, 4494 (1997)

[PEC97-3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*,Vol. 167**,** L179 (1997)

[PEC97-4] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *J. Alloys Compounds*, Vol. 260, 98 (1997)

[PEC05] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer Science+Business Media Inc., New York, (2005)

[PED87] A.T. Pedziwiatr, E. Burzo, V. Pop, *J. Magn. Magn. Mater.*,Vol. 66**,** 69 (1987)

[PIC89] J.C. Picoche, M. Guillot et A. Marchand, *Physica B*, Vol. 155, 407 (1989)

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

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

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

[ROD93] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, Vol. 192(1-2), 55 (1993)

[ROD98] J. Rodríguez-Carvajal et T. Roisnel, *FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction*, Commission For Powder Diffraction, IUCr, Newsletter, Nr. 20 (May-August 1998)

[ROD01-1] J. Rodríguez-Carvajal, *Recent Developments of the Program FULLPROF*, Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter, Nr. 26, 9 (2001)

[ROD01-2] J. Rodríguez-Carvajal, *An introduction to the program Fullprof 2000*, Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, (2001)

[ROI00] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, éd. par R. Delhez et E.J. Mittenmeijer, *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis*, dans Proceeding of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelone, Espagne, 118 (2000)

[RÖM08] L. Römhildt, *Synthesis and characterization of the structural and magnetic properties of intermetallic phases: $RCo_{5-x}Ge_x$ compounds (R = Y, La, Ce, Ho and Er)*, Rapport de stage de Master, Institut Néel, Grenoble, (2008)

[RUD54] M. A. Ruderman, C.Kittel, *Phyical Review*, Vol. 96, 99 (1954)

[SCH69] J. Schweizer, F. Tasset, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 4, 369 (1969)

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

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

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

[SCH09] H.Schwab, Internship Report, Nèel Institute, Grenoble (2009)

[SHI72] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, Vol. 5, 4709 (1972)

[SHI78] D.A. Shirley, *Photoemission in solids*, Vol. 1, Springer, Berlin (1978)

[SKO09] R. Skomski, *Journal of Rare Earths*, Vol. 27, No. 4, 675 (2009)

[SOV67] P. Soven, *Phys. Rev.*, Vol. 156, 809 (1967)

[STE52] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.:A*, Vol. 65, 209 (1952)

[STR67] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, *J. App. Phys.*, Vol. 38, 1001 (1967)

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

[STR98] P. Strange, *Relativistic Quantum Mechanics*, Cambridge Press, Cambridge (1998)

[TAS75] F. Tasset, *Thèse de doctorat*, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, (1975)

[TAY69] K.N.R. Taylor, *Physics Letters*, 29A-7, 372 (1969)

[TEG02] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Nature*, Vol. 415, 150 (2002)

[THA96] C.V. Thang, P. E. Brommer, *J. Alloys Compounds*, Vol. 245, 100 (1996)

[THA99] C.V. Thang, E.Brück, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 196-167, 765 (1999)

[THO87] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 20 (2), 79 (1987)

[TRE00] E. de Trémolet de Lacheisserie, *Magnetism I Fundamentals*, EDP Sciences, Grenoble (2000)

[UNI13] Unifit 2013 trial version http://www.uni-leipzig.de/~unifit

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

[VLE34] J.H.V. Vleck, *Phys. Rev.*, Vol. 45, 405 (1934)

[WEI90] P. Weinberger, *Electron Scattering Theory of Ordered and Disordered Matter*, Oxford University Press, Oxford (1990)

[WU63] C. H. Wu et al., *Zeitschrift fur Metallkunde*, Vol. 84, 170 (1993)

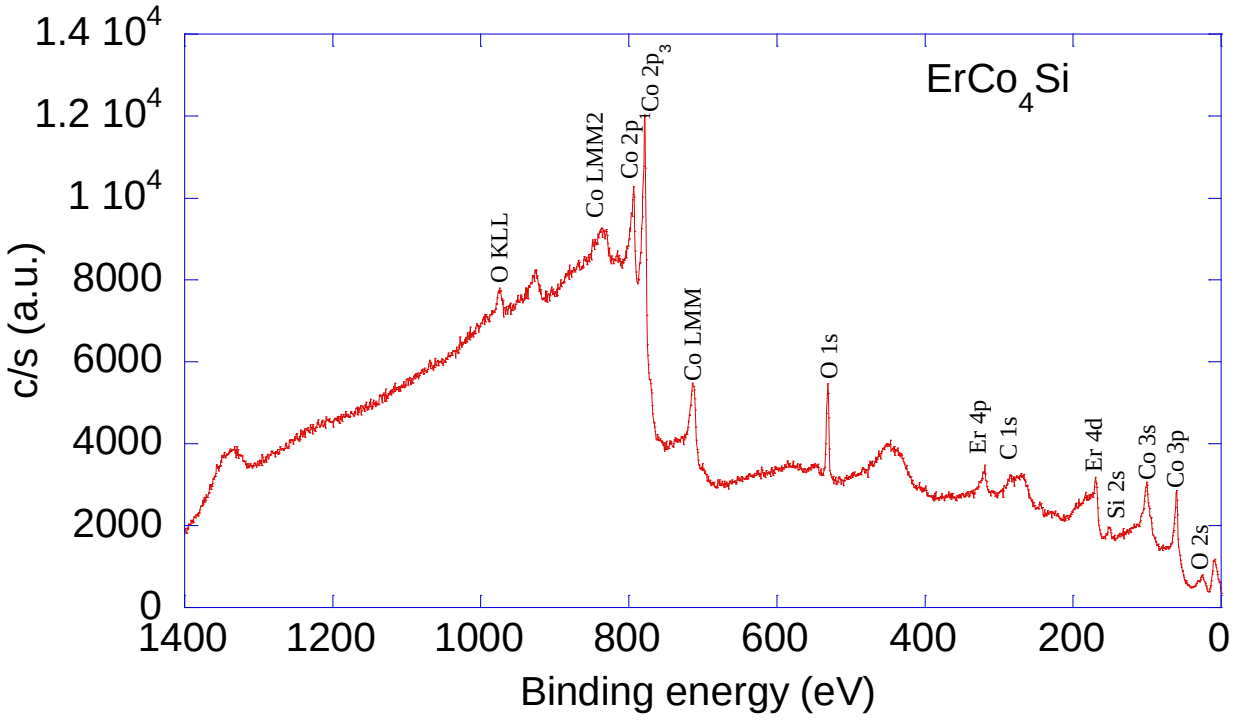
[WUN09] J. Wunderwald, *Synthesis and characterisation of the structural and magnetic properties of intermetallic phases: $RCo_{5-x}M_x$ (M = Ge, Si)*, Rapport de stage de Master, Institut Néel, Grenoble (2009)

[YOS57] K. Yoshida, *Physical Review*, Vol. 9106, 893 (1957)

[ZAN85] J. Zanen, G. A. Sawatzky, J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, 418 (1985)

[ZLO02] C.L. Zlotea, *Etude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques à base des terres rares, cobalt et d'éléments p, dérivant de la structure $CaCu_5$*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble et Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (2002)

Annexe



Spectre XPS complet de composé $ErCo_4Si$

Liste de publications et contributions

Publications

1. *Effect of the M/Co substitution on magnetocrystalline anisotropy and magnetization in $SmCo_{5-x}M_x$ compounds (M=Ga;Al)*
   A. Laslo, C. V. Colin, O. Isnard, M. Guillot
   Journal of Applied Physics, Vol. 107 (9), 09A732 (2010)

2. *Influence of Al on the magnetic properties of $TmCo_4Al$ compound, a magnetic and neutron diffraction study*
   A. Laslo, V. Pop, O. Isnard
   Journal of Alloys and Compounds
   En cours de rédaction

3. *Effects of the M/Co substitution on the electronic properties of RCo_4M compounds as probed by XPS (M=Si, Ga, Al)*
   A. Laslo, R. Dudric, M. Coldea, M. Neumann, V. Pop, O. Isnard
   Journal of Magnetism and Magnetic Materials
   En cours de rédaction

Publications sur des sujets connexes

Electronic and magnetic properties of $NiMn_{1-x}Ho_xSb$ compounds
R. Grasin, C. Rusu, A. Laslo, R. Dudric, S. Mican, M. Neumann, R. Tetean
Physica Status Solidi B, Vol. 249 (9), 1779 (2012)

Contributions aux conférences

1. IEEE Magnetics Society Summer School,
   15 – 21 Août 2010, Dresden, Allemagne
   Effect of the M/Co substitution on magnetocrystalline anisotropy in $SmCo_{5-x}M_x$ compounds (M=Ga; Al)
   A.Laslo, C. V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop

2. Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (HERCULES)
   27 Février - 30 Mars 2011, Grenoble, France
   Effect of the M for Co substitution on the magnetic properties of $RCo_{5-x}M_x$ type hard magnets (R=rare earth, M=metalloid elements)
   N. Coroian, A. Laslo, C.V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop

3. Journées de la diffusion neutronique (JDN)
   6-10 Juin 2011, Batz sur mer, France
   Influence de la substitution du Ga au Co sur les propriétés structurales et magnétiques du composé $ErCo_5$
   A. Laslo, C.V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop

4. European School on Magnetism (ESM)"Time-Dependent Phenomena in Magnetism",
   22 Août - 2 Septembre 2011, Târgovşite, Roumanie
   Effect of the M for Co substitution on the magnetic properties of $RCo_{5-x}M_x$ type hard magnets (R=rare earth, M=metalloid elements)
   N. Coroian, A. Laslo, C.V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop

5. Joint European Magnetic Symposia (JEMS)
   9-14 Septembre 2012, Parma, Italie
   Effect of the Al for Co substitution on the structural and magnetic properties of $TmCo_5$ compound
   A. Laslo, O. Isnard, V. Pop

6. Joint European Magnetic Symposia (JEMS)

   9-14 Septembre 2012, Parma, Italie

   Influence of Ga for Co substitution on the magnetic and electronic structure of $TmCo_5$ compound

   A. Laslo, O. Isnard, V. Pop, M. Neumann

7. European Powder Diffraction International Conference 13 (EPDIC 13)

   28-31 Octobre 2012, Grenoble, France

   Influence of Ga for Co substitution on the magnetic and electronic structure of $TmCo_5$ compound

   A. Laslo, O. Isnard, V. Pop, M. Neumann

Résumé

Dans cette thèse nous avons évalué l'effet de la substitution partielle du cobalt par des éléments non-magnétiques de type *p* (M) sur les propriétés structurales et magnétiques des composés RCo_5. Les échantillons ont été synthétisées par fusion dans un four à induction, puis caractérisés en utilisant des nombreuses techniques expérimentales: diffraction de rayons X et de neutrons, microscopie électronique à balayage, magnétométrie, susceptométrie en courant alternatif et spectroscopie photoélectronique par rayons X.

Tous les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ (R= Pr, Sm, Tb, Er et Tm; M= Si, Ge, Al, Ga; x=0,5 et x=1) étudiés gardent la structure cristalline de type $CaCu_5$ des composés de départ RCo_5, mais les paramètres de la maille cristalline sont modifiés par la présence des éléments M. Le domaine de stabilité thermique des phases $RCo_{5-x}M_x$ est notablement modifié par la présence d'élément métalloïde en substitution sur les sites du cobalt. Il peut être étendu pour Al et Ga et réduit pour Si et Ge. Les atomes de l'élément M sont localisés préférentiellement sur le site cristallographique Co *3g*. La solubilité des éléments Ge et Si dans la structure RCo_5 est trouvée être inférieure à celle des métalloïdes ayant un électron de moins tels que Al et Ga.

La substitution M/Co a une influence importante sur les propriétés magnétiques des composés RCo_5. La température d'ordre et l'aimantation spontanée diminuent significativement après le remplacement partiel du cobalt par l'élément métalloïde. Ces modifications sont induites par l'évolution des interactions d'échange en particulier Co-Co mais aussi par la réduction de l'aimantation du Co liée à sa sensibilité au voisinage atomique et magnétique local. La direction de facile aimantation à la température ambiante est préservée le long de l'axe cristallographique *c* pour tous les échantillons étudiés. Dans quelques composés $RCo_{5-x}M_x$ (R = Sm, Er et Tm) la substitution de M au cobalt change le mécanisme de coercitivité par rapport aux composés de départ RCo_5. Une coercitivité élevée a été détectée à basse température, surtout pour les composés $SmCo_4Al$ et $SmCo_4Ga$, qui présentent aussi des champs d'anisotropie énormes, bien supérieurs à ceux de phase $SmCo_5$.

Les expériences XPS sur les composés de type $RCo_{5-x}M_x$ ont détecté la réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi par rapport aux composés de type RCo_5. La bande *3d* du cobalt est remplie lors de la substitution M/Co et conduit à un moment magnétique du cobalt réduit.

Abstract

In this work we have evaluated the effect of the partial substitution of cobalt with non-magnetic *p*-type elements (M) on the structural and magnetic properties of RCo_5 compounds. The samples were prepared by alloying in an induction furnace and were characterized using various experimental techniques: X-ray and neutron diffraction, scanning electron microscopy, magnetometry, AC susceptometry and X-ray photoelectron spectroscopy.

All of the studied $RCo_{5-x}M_x$ compounds (R=Pr, Sm, Tb, Er and Tm; M=Si, Ge, Al and Ga; x=0.5 and x=1) maintain the $CaCu_5$ crystal structure of the RCo_5 compounds, however the lattice parameters are modified due to the presence of M elements. The thermal stability range of the $RCo_{5-x}M_x$ phases is modified significantly due to the Co substitutions. The thermal stability increases when M is Al or Ga and decreases when M is Si or Ge. The M atoms were found to preferentially occupy the Co 3*g* site. The solubility of Ge and Si in the RCo_5 structure is inferior to that of metalloid elements with one less electron, such as Al and Ga.

The M/Co substitution has an important influence on the magnetic properties of RCo_5 compounds. The ordering temperature and the spontaneous magnetization are significantly reduced after the partial substitution of cobalt by the metalloid elements. These changes are induced by the evolution of the exchange interactions, Co-Co in particular, and also by the reduction of the Co magnetization due to the sensitivity of Co to the local atomic and magnetic vicinity. The easy magnetization direction at room temperature is preserved along the *c*-axis for all of the studied samples. In several $RCo_{5-x}M_x$ (R = Sm, Er and Tm) compounds the substitution of Co with M atoms changes the coercivity mechanism compared to RCo_5. A high coercivity was found at low temperatures, especially for $SmCo_4Al$ and $SmCo_4Ga$ compounds, which also show huge values of the anisotropy field, well above the ones found in $SmCo_5$.

The XPS measurements on $RCo_{5-x}M_x$ compounds show a reduction of the density of states at the Fermi level compared to the RCo_5 compounds. There is a filling of the Co 3*d* band following the M/Co substitution, leading to a lower Co magnetic moment.

Rezumat

În cadrul acestei teze am evaluat efectul substituției parțiale a cobaltului cu elemente nemagnetice de tip *p* (M) asupra proprietăților structurale și magnetice în compuși de tip RCo_5. Probele au fost preparate prin topire în cuptor cu inducție, iar pentru studiul lor au fost utilizate diferite tehnici experimentale: difracție de raze X și de neutroni, microscopie electronică de baleiaj, măsurători magnetice, măsurători de susceptibilitate în curent alternativ și spectroscopie fotoelectronică de raze X.

Toți compușii de tip $RCo_{5-x}M_x$ (R= Pr, Sm, Tb, Er et Tm; M= Si, Ge, Al, Ga; x=0,5 et x=1) studiați păstrează structura cristalină de tip $CaCu_5$ a compușilor de start RCo_5, dar se constată modificarea parametrilor rețelei cristaline datorită prezenței elementelor M. Domeniul de stabilitate termică a fazelor $RCo_{5-x}M_x$ suferă modificări importante induse de elementele metaloide substituente ale cobaltului. În cazul Al și Ga acest domeniu poate fi lărgit, iar pentru Si și Ge se îngustează în raport cu compușii de plecare RCo_5. Atomii elementului M ocupă preferențial poziția cristalografică *3g* a Co. Solubilitatea elementelor Ge și Si în structura RCo_5 a fost găsită inferioară solubilității metaloizilor care au cu un electron mai puțin, precum Al și Ga.

Substituția M/Co influențează puternic proprietățile magnetice ale compușilor RCo_5. Temperatura de ordine și magnetizarea spontană scad semnificativ după înlocuirea parțială a cobaltului cu elementul metaloid. Aceste modificări apar datorită evoluției interacțiunilor de schimb, în special a interacțiunilor Co-Co, dar și din cauza reducerii magnetizării Co legată de sensibilitatea acestuia la vecinătatea atomică și magnetică locală. Pentru toate probele studiate direcția de ușoară magnetizare, la temperatura camerei, se pastrează de-a lungul axei cristalografice *c*. În cazul compușilor $RCo_{5-x}M_x$ (R = Sm, Er et Tm) substituirea cobaltului cu M modifică mecanismul de coercivitate în raport cu compușii de start RCo_5. La temperaturi joase au fost găsite valori ridicate ale coercivității, mai ales pentru compușii $SmCo_4Al$ și $SmCo_4Ga$, care prezintă, de asemenea, cîmpuri de anizotropie enorme, cu mult superioare celor ale fazei $SmCo_5$.

Măsurătorile XPS asupra compușilor de tip $RCo_{5-x}M_x$ au evidențiat reducerea densității de stări electronice la nivelul Fermi comparativ cu compușii de tip RCo_5. În urma substituției M/Co, banda *3d* a cobaltului se umple, acest fapt conducând la diminuarea momentului magnetic al cobaltului.