



**HAL**  
open science

# Étude de la structure et du magnétisme d'électrons itinérants des composés intermétalliques de type RM12B6 (R = Y,La,Pr; M = Fe, Co)

Baptiste Vallet-Simond

► **To cite this version:**

Baptiste Vallet-Simond. Étude de la structure et du magnétisme d'électrons itinérants des composés intermétalliques de type RM12B6 (R = Y,La,Pr; M = Fe, Co). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALY017 . tel-04673060

**HAL Id: tel-04673060**

**<https://theses.hal.science/tel-04673060v1>**

Submitted on 19 Aug 2024

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale: PHYS - Physique

Spécialité: Physique des matériaux

Unité de recherche: Institut Néel

### Étude de la structure et du magnétisme d'électrons itinérants des composés intermétalliques de type $RM_{12}B_6$ ( $R = Y, La, Pr$ ; $M = Fe, Co$ )

### Structural and magnetic properties of itinerant electrons in $RM_{12}B_6$ intermetallic compounds ( $R = Y, La, Pr$ ; $M = Fe, Co$ )

Présentée par :

**Baptiste VALLET-SIMOND**

#### Direction de thèse :

**Olivier ISNARD**

Professeur des universités, UGA, Institut Néel - CNRS

Directeur de thèse

**Léopold V. B. DIOP**

Chargé de recherche, Institut Jean Lamour - CNRS

Co-encadrant de thèse

#### Rapporteurs :

**Sylvie HÉBERT**

Directrice de recherche, CRISMAT - CNRS, Rapporteur

**Mathieu PASTUREL**

Directeur de recherche, Institut des Sciences Chimiques de Rennes - CNRS, Rapporteur

#### Thèse soutenue publiquement le 17 mai 2024, devant le jury composé de :

**Charles SIMON**

Directeur de recherche, LNCMI - CNRS, Président

**Mathieu PASTUREL**

Directeur de recherche, Institut des Sciences Chimiques de Rennes - CNRS, Rapporteur

**Sylvie HÉBERT**

Directrice de recherche, CRISMAT - CNRS, Rapporteur

**Mehdi AMARA**

Maître de conférences, Université Grenoble-Alpes, Examineur

**Michael KUZ'MIN**

Professeur des universités, Aix-Marseille Université, Examineur

**Paulo PUREUR**

Professeur des universités, Université Fédéral de Rio Grande do Sul, Examineur

**Christophe LEPOITTEVIN**

Maître de conférences, Université Grenoble-Alpes, Invité







## Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans l'équipe MRS (Matériaux, Rayonnements, Structure), dans le département PLUM (Physique, Lumière, Matière) de l'Institut Néel. Je remercie le directeur du département, Jean-Phillipe Poizat de m'avoir accepté au sein de cette unité de recherche. Je remercie aussi le chef de l'équipe MRS, Stéphane Grenier.

Je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Olivier Isnard et Léopold Diop. Merci beaucoup à tous les deux pour tout ce que vous avez pu m'apprendre pendant ces trois ans. Olivier, merci pour toutes les discussions, les cours en accéléré et les soirées raclettes/fondues avec les autres thésards : Soufiane, Aziz et Victor. Léopold, merci pour toutes les discussions, les échanges et parfois les cours qui m'ont permis de clarifier beaucoup de choses.

Je remercie les membres du jury de thèse d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie les rapporteurs de thèse, Sylvie Hébert et Mathieu Pasturel, pour avoir accompli la lourde tâche de relire ce manuscrit de thèse. Je remercie Charles Simon d'avoir présidé pour ma soutenance de thèse et je remercie aussi les examinateurs Michael Kuz'min, Paulo Pureur et Mehdi Amara.

J'exprime ma profonde gratitude à tout le personnel de l'Institut Néel pour leur aide précieuse, les échanges enrichissants et la bonne ambiance qui a régné durant toutes ces années. Un merci particulier à Sébastien Pairs, Christophe Bouchard, Richard Haettel, Yves Deschanel, Didier Dufeu, Eric Eyraud, Olivier Leynaud et Frédéric Gay pour leur contribution directe à ce travail de recherche.

Je remercie sincèrement les collaborateurs, Yuri Skourski et Denis Gorbunov (HZDR) pour les mesures en champs intenses, Jiří Pospíšil et Milan Klicpera (MGML) pour leur aide essentielle à la synthèse des monocristaux, Volodymyr Svitlyk et Christopher Hennig (ESRF) pour leur expertise lors des mesures de diffraction de rayons X au synchrotron, Diana Ancuta Benea (UBB) pour ses calculs de structure électronique, Christophe Lepoittevin (Néel) pour son travail en microscopie électronique en transmission et Paulo Pureur et Fabiano Mesquita (UFRGS) pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté pour l'interprétation des propriétés électroniques des systèmes étudiés.

Je remercie tous les post docs, doctorants, stagiaires de l'institut, les DZ (Max et Redhouane) pour le soutien que vous avez pu m'apporter. Enfin, merci à tous mes amis et à ma famille pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements perpétuels.

## Résumé

Les composés R-M (avec R un atome de terre rare et M un métal de transition  $3d$ ) sont à l'origine de nombreuses applications et peuvent présenter des comportements originaux (effet Kondo, métamagnétisme...) motivant des études fondamentales poussées. Parmi ces comportements remarquables, les transitions métamagnétiques d'électrons itinérants (MEI) en sont l'exemple le plus spectaculaire. Nous explorons ici le magnétisme d'électrons itinérants des phases  $RM_{12}B_6$  (B = bore) dont le comportement singulier a attiré l'attention de la communauté. Dans une première partie, nous avons étudié le magnétisme  $3d$  par la substitution du Fe au Co dans  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ . Cette substitution cause une augmentation anisotrope de la maille. Nous avons déterminé la limite de solubilité du Fe. Les propriétés magnétiques de cette série de composés montrent une grande sensibilité à la présence du Fe dans la structure. Celles-ci ont été étudiées à travers différents modèles (champ moléculaire, Kuz'min, Inoue-Shimizu, et la théorie des fluctuations de spins de Takahashi). Il a été montré que la substitution du Fe au Co a pour effet d'augmenter le degré de délocalisation du magnétisme d'électrons itinérants dans cette famille de composés, tout en favorisant la mise en place progressive d'un ordre antiferromagnétique. Des transitions MEI ont été observées pour la première fois pour les composés avec  $x = 1,5$ ; 2 et 2,5. Les diagrammes de phase magnétique de ces compositions ont été construits. Des mesures de diffraction neutronique sur poudres ont permis de déterminer le schéma d'occupation préférentiel du Fe dans  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  et de résoudre les structures magnétiques des composés  $YCo_{12}B_6$  et  $YCo_{10}Fe_2B_6$ . Des monocristaux massifs de ces deux compositions ont aussi été synthétisés pour la première fois, et les mesures d'aimantation ont permis l'identification des différents coefficients d'anisotropie pour  $YCo_{12}B_6$ .

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les effets de substitutions sur le composé  $LaFe_{12}B_6$ , dont le comportement magnétique est très original. L'étude de la substitution du Pr au La dans  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  a permis de déterminer la limite de solubilité du Pr dans cette structure cristalline, et de montrer la forte sensibilité des propriétés magnétiques du système  $LaFe_{12}B_6$  à cette substitution. Les transitions MEI de ce système ont été étudiées en détails, permettant de construire les diagrammes de phases magnétiques de différentes compositions. Les différents effets physiques associés à ces transitions ont aussi été étudiés (effets magnéto-caloriques, effets magnétostrictifs importants et magnéto-résistance géante). Les mesures de diffraction de rayons X à basse température ont permis d'observer une transition structurale associée à la mise en ordre magnétique pour les teneurs en praséodyme avec  $x > 0,05$ . Cet

abaissement de symétrie a été identifié comme le passage de la phase rhomboédrique  $R\bar{3}m$  à la phase monoclinique  $C2/m$ . Des mesures de diffraction neutronique à basse température ont permis d'observer que l'ordre magnétique de la phase monoclinique est celui d'un composé ferromagnétique. La substitution du C au B dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  a été étudiée par diffraction de rayons X synchrotron. La faible diminution des paramètres de maille a pu être quantifiée précisément. L'effet de la substitution du C au B sur le magnétisme du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a été identifié comme analogue à l'application d'une pression externe positive. Les transitions MEI nécessitent donc des champs magnétiques externes plus importants pour s'enclencher. Les diagrammes de phase magnétique ont pu être construits pour différentes compositions en carbone, ceci en combinant les mesures d'aimantation de laboratoire avec des mesures en champs intenses pulsés.

## Abstract

R-M compounds (where R is a rare earth atom and M is a  $3d$  transition metal) have numerous applications and can exhibit original behaviours (Kondo effect, metamagnetism, etc.) that motivate in-depth fundamental studies. Among these remarkable behaviours, the itinerant electron metamagnetic transitions (IEM) are the most spectacular example. Here, we explore the magnetism of itinerant electrons in the  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  (B = boron) phases, whose singular behaviour has attracted the attention of the community. In the first part, we studied  $3d$  magnetism by the substitution of Fe for Co in  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . This substitution causes an anisotropic increase of the lattice. The solubility limit of Fe was determined. The magnetic properties of this series of compounds show great sensitivity to the presence of Fe in the structure. These were studied using various models (molecular field, Kuz'min, Inoue-Shimizu, and Takahashi spin fluctuation theory). It has been shown that the substitution of Fe for Co increases the degree of delocalisation of the magnetism of itinerant electrons in this family of compounds, while promoting the gradual establishment of an antiferromagnetic order. IEM transitions were observed for the first time for compounds with  $x = 1.5, 2$  and  $2.5$ . Magnetic phase diagrams were constructed for these compositions. Neutron powder diffraction measurements were used to determine the preferred Fe occupancy pattern in  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  and to resolve the magnetic structures of the compounds  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . Massive single crystals of these two compositions were also synthesised for the first time, and magnetisation measurements

were used to identify the different anisotropy coefficients for  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . In the second part, we studied the effects of chemical substitutions on the compound  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , whose magnetic behaviour is highly original. The study of the substitution of Pr for La in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  enabled us to determine the solubility limit of Pr in this crystal structure, and to show the strong sensitivity of the magnetic properties of the  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  system to this substitution. The IEM transitions of this system were studied in detail, enabling magnetic phase diagrams of different compositions to be constructed. The various physical effects associated with these transitions were also studied (magnetocaloric effects, significant magnetostrictive effects and giant magnetoresistance). X-ray diffraction measurements at low temperature enabled us to observe a structural transition associated with magnetic ordering for Pr contents with  $x > 0.05$ . This lowering of symmetry was identified as the transition from the rhombohedral  $R\bar{3}m$  phase to the monoclinic  $C2/m$  phase. Low-temperature neutron diffraction measurements showed that the magnetic order of the monoclinic phase is that of a ferromagnetic compound. The substitution of C for B in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  was studied by synchrotron X-ray diffraction, and the small decrease in lattice parameters was quantified precisely. The effect of the substitution of C for B on the magnetism of the  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  compound was identified as analogous to the application of a positive external pressure. IEM transitions therefore require stronger external magnetic fields to initiate. Magnetic phase diagrams were constructed for different carbon compositions by combining laboratory magnetisation measurements with pulsed high-field measurements.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
	Bibliographie . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>7</b>
2.1	Synthèse des matériaux polycristallins : Four à arc électrique et four à induction	8
2.1.1	Four à arc électrique . . . . .	8
2.1.2	Four à induction . . . . .	10
2.1.3	Traitement thermique . . . . .	11
2.2	Synthèse de monocristaux : Four à image et méthode de transport par phase gazeuse . . . . .	12
2.2.1	Transport en phase gazeuse . . . . .	12
2.2.2	Croissance par fusion de zone : le four à image . . . . .	13
2.3	Méthodes de caractérisation microscopique et chimique . . . . .	14
2.3.1	Polissage des échantillons . . . . .	15
2.3.2	Le microscope électronique à balayage et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie . . . . .	16
2.3.3	La microsonde de Castaing et la spectroscopie de rayons X à dispersion de longueurs d'ondes . . . . .	17
2.4	Méthodes de caractérisations structurales . . . . .	18
2.4.1	Diffraction de rayons X sur poudres et affinement des diagrammes selon la méthode de Rietveld . . . . .	18
2.4.2	Diffraction neutronique . . . . .	19
2.4.2.1	Génération de neutrons à l'Institut Laue-Langevin . . . . .	20
2.4.2.2	Diffusion nucléaire . . . . .	20
2.4.2.3	Diffusion magnétique . . . . .	22

2.4.2.4	Diffractomètre D1B de l'Institut Laue-Langevin . . . . .	23
2.4.3	La méthode de Rietveld : Affinement des diagrammes de diffraction de rayons X et de neutrons . . . . .	24
2.4.3.1	Les paramètres expérimentaux . . . . .	24
2.4.3.2	Les fonctions de profil . . . . .	25
2.4.3.3	Facteurs de mérite . . . . .	27
2.4.4	La diffraction de rayons X polychromatique : la méthode de Laue . . .	28
2.5	Mesures magnétiques . . . . .	29
2.5.1	Balance thermomagnétique de type Faraday . . . . .	29
2.5.2	Magnétomètre à extraction . . . . .	29
2.5.3	Magnétométrie en champs intenses (champ pulsé) . . . . .	30
2.6	Mesures de propriétés physiques sous l'application d'un champ magnétique externe . . . . .	31
2.6.1	Mesures de résistivité et magnéto-résistance . . . . .	31
2.6.2	Magnétostriction et dilatométrie thermique . . . . .	32
2.6.3	Mesures de chaleur spécifique . . . . .	32
	Bibliographie . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Étude structurale et magnétique des composés <math>YCo_{12-x}Fe_xB_6</math></b>	<b>39</b>
3.1	Introduction . . . . .	40
3.2	Étude structurale et chimique de la série de composés $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ . . . . .	42
3.2.1	Synthèse des composés polycristallins $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ . . . . .	42
3.2.2	À propos des types structuraux des phases $RM_{12}B_6$ . . . . .	42
3.2.3	$YCo_{12-x}Fe_xB_6$ : Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie . . . . .	44
3.2.4	$YCo_{12-x}Fe_xB_6$ : Diffraction de rayons X, affinements de Rietveld, et évolution structurale . . . . .	46
3.2.5	Limite de solubilité de la série de composés $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ . . . . .	54
3.3	Étude du magnétisme d'électrons itinérants dans la série de composés $YCo_{12-x}Fe_xB_6$	55
3.3.1	Correction du signal de l'impureté ferromagnétique . . . . .	55
3.3.2	Propriétés magnétiques macroscopiques et loi de Curie-Weiss . . . . .	57
3.3.3	Approximation du champ moyen et calculs théoriques de l'aimantation et de l'interaction d'échange . . . . .	66

3.3.4	Dépendance de l'aimantation spontanée en température : le modèle de Kuz'min . . . . .	73
3.3.5	La forme des courbes d'aimantation proche de la température d'ordre : le modèle s-d de Inoue-Shimizu . . . . .	77
3.3.6	Le magnétisme d'électrons itinérants : tracés de Rhodes-Wolfarth revisités (Deguchi-Takahashi) . . . . .	80
3.3.7	Transitions métamagnétiques d'électrons itinérants pour $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ (1,5 - 2 - 2,5) . . . . .	90
3.3.8	Propriétés résistives des composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ( $x = 2$ et $4$ ) . . . . .	98
3.4	Résolution de la structure magnétique par diffraction de neutrons des composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ( $x = 0; 2; 4$ ) . . . . .	100
3.4.1	Structure magnétique de $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . . . . .	101
3.4.2	Structure magnétique de $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . . . . .	106
3.4.3	Structure magnétique de $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ . . . . .	111
3.4.4	Schéma d'occupation préférentielle du Fe . . . . .	114
3.4.5	Bilan des résultats obtenus par diffraction neutronique sur poudres . . . . .	116
3.5	Synthèse et étude des monocristaux de $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ et $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . . . . .	117
3.5.1	Détails sur la synthèse et l'usinage des monocristaux . . . . .	118
3.5.2	Orientation des monocristaux et diffraction polychromatique en réflexion - méthode de Laue . . . . .	118
3.5.3	Anisotropie magnétocristalline et mesures d'aimantation selon les différents axes cristallographiques . . . . .	120
3.5.3.1	Le cas du monocristal $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . . . . .	121
3.5.3.2	Le cas du monocristal $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . . . . .	124
3.6	Conclusion . . . . .	128
	Bibliographie . . . . .	132
<b>4</b>	<b>Étude de substitutions chimiques dans <math>\text{LaFe}_{12}\text{B}_6</math></b> . . . . .	<b>143</b>
4.1	Introduction . . . . .	144
4.2	Synthèse des composés intermétalliques dérivés de $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . . . . .	145
4.3	Étude de la famille de composés $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . . . . .	146



4.3.1	À propos des systèmes de type $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . . . . .	146
4.3.2	Structure cristalline de $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ à température ambiante et composition chimique . . . . .	148
4.3.3	Propriétés magnétiques des composés $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . . . . .	157
4.3.4	Effets physiques liés au métamagnétisme d'électrons itinérants . . . . .	168
4.3.4.1	Effet magnéto-calorique . . . . .	168
4.3.4.2	Mesures de transport et magnéto-transport . . . . .	173
4.3.4.3	Mesures de chaleur spécifique $C_p$ . . . . .	176
4.3.4.4	Magnétostriction . . . . .	184
4.3.5	Diffraction de rayons X et de neutrons en température : transition magnéto-structurale . . . . .	189
4.3.5.1	Diffraction de rayons X en température, transition structurale, et mesure de dilatation thermique . . . . .	190
4.3.5.2	Détails de la structure $C2/m$ . . . . .	197
4.3.5.3	Diffraction neutronique en température : Changement de structure et magnétisme . . . . .	201
4.3.6	Bilan des résultats sur le système $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . . . . .	207
4.4	Étude de la série de composés $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . . . . .	209
4.4.1	Introduction . . . . .	209
4.4.2	Propriétés structurales et chimiques des composés $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . . . . .	211
4.4.3	Propriétés magnétiques des composés $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . . . . .	219
4.4.3.1	Mesures d'aimantation à basses températures . . . . .	219
4.4.3.2	Mesures d'aimantation à hautes températures - Champs Pulsés HZDR . . . . .	225
4.4.3.3	Bilan des résultats sur le système $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . . . . .	227
4.5	Conclusion . . . . .	228
	Bibliographie . . . . .	231
<b>5</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>241</b>
<b>A</b>	<b>Informations complémentaires sur les phases de Nowotny de type <math>\text{R}_{1+\epsilon}\text{M}_4\text{B}_4</math></b>	<b>245</b>
	Bibliographie . . . . .	251

# **Chapitre 1**

## **Introduction générale**

La plus ancienne trace d'utilisation de matériaux magnétiques, connue à ce jour, date de 4000 ans avant notre ère, en Égypte et Sumer, où des bijoux magnétiques ont été découverts dans des tombes. Les informations sur cette époque ne nous permettent pas de connaître la compréhension des propriétés magnétiques des civilisations anciennes peuplant ces terres. En revanche, les premières boussoles de l'histoire ont été découvertes dans des vestiges de civilisation olmèque (700 avant J.C.), environ en même temps que les premières boussoles chinoises ("chariot pointant vers le sud" - écrits du troisième siècle mentionnant l'utilisation des boussoles depuis un millénaire) [1]. La compréhension du magnétisme a beaucoup évolué au cours de l'histoire. Les Grecs anciens avaient plusieurs théories, et Démocrite (460-370 avant J.C.) avait même supposé une origine atomistique à l'aimantation du fer par la magnétite, mais toutes ces théories convergeaient vers la croyance mystique d'une âme présente dans la magnétite [1]. L'indication du pôle Nord par la boussole était perçue comme un message des dieux en Chine (300 avant J.C.), ce qui a amené à une forte utilisation de la boussole pour le Feng Shui. Le premier traité de magnétisme détaillant le concept de "Vrai Nord", son application en navigation et les compas à aiguille magnétique fut rédigé par Sheng Kuo autour de l'an 1064. En Europe, c'est un siècle plus tard que plusieurs scientifiques contribueront chacun leur tour à enrichir la compréhension du magnétisme : Alexandre Neckcam (1180) "De nominibus ustensilium", Pierre de Maricourt (1269), et William Gilbert (1600) "de magnete" [1]. Les XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles ont vu les débuts de l'électromagnétisme (Ampère - Biot & Savart - Faraday - Oersted - Coulomb - Maxwell - Tesla) et la compréhension physique de notre monde subir un changement majeur suite aux équations de Maxwell (1865) décrivant les interactions des champs électromagnétiques avec la matière. C'est quelques dizaines d'années plus tard que Pierre Curie, à travers ses travaux sur la susceptibilité magnétique, a marqué les différences entre diamagnétisme, paramagnétisme (PM) et ferromagnétisme (FM), ouvrant ainsi la porte à une classification des matériaux magnétiques qui sera ensuite complétée par l'état antiferromagnétique dont le concept fut proposé par Louis Néel [2].

Le XX<sup>e</sup> est celui où l'origine purement quantique du magnétisme dans la matière a enfin été comprise. En conséquence, en moins de 100 ans, nous sommes partis du fer et de la magnétite pour évoluer vers les nombreux alliages très différents utilisés de nos jours (ferrites, terfenols, Nd-Fe-B, Sm-Co, Al-Ni-Co, Fe-Si, Fe-Ni, etc) et leurs applications très variées, allant des divers types de mémoires magnétiques, aux nanoparticules magnétiques désormais utilisés en médecine, en passant par tous les différents types de capteurs omniprésents dans nos vies

actuelles.

Un des aspects du magnétisme des matériaux dont notre compréhension est encore incomplète est celui du magnétisme d'électrons itinérants, qui est souvent la source de comportements originaux et inattendus. Le magnétisme d'électrons itinérants désigne, au sens large, le magnétisme présent dans les composés métalliques, où seule la théorie des bandes peut expliquer les propriétés magnétiques des composés. Les études théoriques sur le magnétisme des électrons itinérants ont commencé avec Stoner [3]. Il associait alors le magnétisme dans les métaux avec une séparation des bandes de conduction dans la densité électronique. Cette théorie a permis, à l'époque, de relier des variations de température ou de champ externe à un changement dans le nombre d'occupations des électrons de conduction. Ce modèle, plutôt simple, a permis la prédiction des premières transitions métamagnétiques d'électrons itinérants par Wolfarth et Rhodes [4]. Une transition métamagnétique d'électrons itinérants désignait alors seulement la transition considérée par Rhodes et Wolfarth. Une transition d'un état dans lequel domine un paramagnétisme de Pauli renforcé par l'échange, à un état purement ferromagnétique, et ce, par l'application d'un champ magnétique externe. Cependant, entre-temps, d'autres significations se sont greffées au terme transition métamagnétique d'électrons itinérants, pouvant désigner des transitions d'un état antiferromagnétique (AFM) à FM sous champ appliqué, ou même des transitions plus rares et exotiques. Un remarquable exemple de transition métamagnétique comme défini initialement a été mesurée par Goto et al. [5] lors de mesures sous champs magnétiques intenses (voir Figure 1.1), confirmant une fois de plus la validité du modèle.

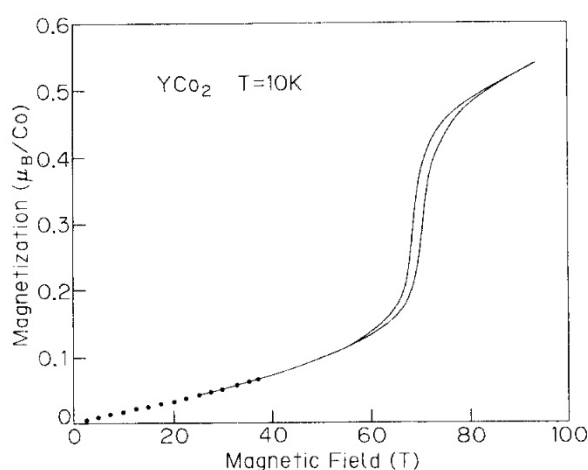


FIGURE 1.1 – Transition métamagnétique du composé intermétallique YCo<sub>2</sub> [5].

Une première classification des aimants itinérants selon le degré de délocalisation de leurs électrons de conduction a vu le jour. De manière plus générale, ce premier modèle est capable

de prédire avec justesse une grande partie des propriétés magnétiques des matériaux tant que seul l'état fondamental est considéré. Le développement de cette théorie a été continué par Mohn, Inoue, Shimizu, tandis que des contributions expérimentales ont été apportés par Goto, Lemaire, Givord, Shah et beaucoup d'autres [6, 7, 8, 9]. C'est en 1973, que les effets des excitations collectives de spins magnétiques, appelées fluctuations de spins, ont été partiellement traités par Moriya et Kawabata [10] [11]. Cette première théorie sur les fluctuations de spin est maintenant connue comme étant la théorie SCR (pour Self-Consistent Renormalization) des fluctuations de spin. Contrairement à la théorie initiale développée par Stoner *et al.*, la théorie SCR (dites de Moriya) met un accent très fort sur l'aspect thermomagnétique des fluctuations de spin, et avait pour but d'expliquer le comportement de type Curie-Weiss de matériaux ferromagnétiques itinérants, inexpliquée par le modèle de Stoner. Le modèle SCR propose que la variation de différentes propriétés magnétiques avec la température est attribuée à des interactions bosoniques entre excitations collectives de spin magnétiques, contrairement à la théorie par Stoner *et al.* qui considère des excitations fermioniques pour les électrons des bandes de conduction. Le couplage non-linéaire entre modes de fluctuations de spins est aussi considéré comme prédominant dans ce modèle SCR pour expliquer l'origine de la dépendance de la susceptibilité magnétique en température selon la loi de Curie-Weiss. Cependant, même si cette théorie s'est avérée être un outil puissant pour prédire de nombreuses propriétés (magnétiques, thermomagnétiques, magnéto-transport, etc), certains défauts étaient limitants pour le traitement de plusieurs cas particuliers (comportement du composé MnSi proche de  $T_c$ , matériaux dans l'état ordonné, etc). Yoshinori Takahashi, étant l'élève de Moriya, a continué les travaux sur les fluctuations de spin et sa théorie nommée "Théorie des fluctuations de spin des électrons itinérants"[12] est la plus aboutie de nos jours et répond à plusieurs points qui avaient été laissés en suspens. C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrivent les différentes études de cette thèse. Cette introduction a été inspirée par les ouvrages de J.M.D. Coey dans "Magnetism and Magnetic Materials" [13], Y. Takahashi dans "Spin fluctuation theory of itinerant electron magnetism" [12], S. Blundell dans "Magnetism in Condensed Matter" [14], et "Itinerant-Electron Metamagnetism" par K. Fukamichi [6].

Le but de cette thèse était initialement d'approfondir et de parfaire notre savoir du magnétisme des électrons itinérants. Cependant, une expérience en menant à une autre, la plupart de nos expériences nous ont mené à étudier le système  $RM_{12}B_6$  en détails, où R désigne un atome de terre rare, M les éléments  $3d$  tels que Mn, Fe, Co, Ni, etc, et B, le bore. Il faut mentionner que

notre équipe a découvert un comportement magnétique inattendu pour le Fe dans le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  [15, 16], qui a attiré l'attention de la communauté scientifique [17, 18, 19]. Après cette partie introductive, dans le second chapitre, les techniques expérimentales diverses, pour la synthèse ou la caractérisation, seront détaillées. La troisième partie de cette thèse portera sur une étude structurale et magnétique de la famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Le changement des paramètres de maille en fonction de la teneur en Fe, associé avec l'évolution des distances interatomiques, a une influence certaine sur le magnétisme d'électrons itinérants dans cette famille d'intermétalliques. Les structures magnétiques déterminées par diffraction neutronique seront mises à jour pour les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . Une étude sur les premiers monocristaux massifs appartenant à cette famille de composés sera présentée.

Dans une quatrième partie, nous étudierons les effets de diverses substitutions chimiques dans le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . L'étude portera d'abord sur le système  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et l'effet du couplage spin-orbite du Pr sur le magnétisme d'électrons itinérants très particulier du composé parent. En effet,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est un composé à la limite entre FM et AFM possédant des propriétés métamagnétiques d'électrons itinérants exotiques et inhabituelles [16]. La deuxième substitution explorée dans ce chapitre est celle du B par le C dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . Nous étudions ses effets sur la structure cristalline ainsi que sur les propriétés magnétiques.

## Bibliographie

- [1] J.-P. Poirier and J. L. L. Mouël, *Une brève histoire du magnétisme : de l'aimant à la terre*. Belin, 2013.
- [2] L. Néel, *Oeuvres scientifiques*. CNRS éditions Paris, 1978.
- [3] E. C. Stoner, "Collective electron ferromagnetism II. energy and specific heat," *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, vol. 169, pp. 0339–0371, 1939.
- [4] P. Rhodes and E. P. Wolfarth, "The effective Curie-Weiss constant of ferromagnetic metals and alloys," *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, vol. 273, pp. 0247–0258, 1963.
- [5] T. Goto, T. Sakakibara, K. Murata, H. Komatsu, and K. Fukamichi, "Itinerant electron metamagnetism in  $\text{YCo}_2$  and  $\text{LuCo}_2$ ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 90-91, pp. 700–702, 1990.

- [6] K. Fukamichi, *Itinerant-Electron Metamagnetism. In : Handbook of Advanced Magnetic Materials*. Springer, Boston, MA, 2006.
- [7] D. Givord, J. Laforest, and R. Lemaire, “Polarized neutron study of the itinerant electron metamagnetism in  $\text{ThCo}_5$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 50, pp. 7489–7491, 1979.
- [8] F. Gautier, *Magnetism of Metals and Alloys - Itinerant Magnetism*. North-Holland Publishing Company, Ed. M. Cyrot, 1982.
- [9] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism (2nd edition)*. Oxford University Press, 2021.
- [10] T. Moriya and A. Kawabata, “Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 34, pp. 639–651, 1973.
- [11] T. Moriya and A. Kawabata, “Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. II,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 35, pp. 669–676, 1973.
- [12] Y. Takahashi, *Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Springer Berlin, Heidelberg, 2013.
- [13] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [14] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [15] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Avalanche-like magnetization process in itinerant-electron system  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, pp. 953–957, 2016.
- [16] L. V. B. Diop, O. Isnard, and J. Rodríguez-Carvajal, “Ultrasharp magnetization steps in the antiferromagnetic itinerant-electron system  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 014440, 2016.
- [17] S. Fujieda, K. Fukamichi, and S. Suzuki, “Itinerant-electron metamagnetic transition in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 421, pp. 403–408, 2017.
- [18] X. Chen, Y. Murdryk, A. Pathak, and V. Pecharsky, “Enhancing ferromagnetism in the kinetically arrested  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  by partial la/nd substitution,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 884, no. 161115, 2021.
- [19] Z. Ma, X. Dong, Z. Zhang, and L. Li, “Achievement of promising cryogenic magnetocaloric performances in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compounds,” *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 92, pp. 138–142, 2021.

# **Chapitre 2**

## **Techniques expérimentales**



## **2.1 Synthèse des matériaux polycristallins : Four à arc électrique et four à induction**

Les échantillons ont tous été préparés par fusion au four à induction ou au four à arc électrique. Les matériaux ont été fondus ensemble à partir d'éléments chimiques de haute pureté (pureté > 99.5 % pour le cobalt, l'yttrium et le bore, pureté > 99.999 % pour le fer, pureté > 99.5 % pour le praséodyme et le lanthane, et pureté > 99,9999 % pour le carbone) suite à une pesée précise de l'ordre du dixième de milligramme. Des précautions ont été prises pour les matériaux sensibles à l'oxydation à l'air libre. Tous les matériaux présentant une couche d'oxyde en surface ont été polis au préalable (Y, La, Pr, et Co) et ce, peu avant la fusion. En prenant en considération les diagrammes de phases binaires de chacun des éléments d'une formule pris deux à deux, l'ordre dans lequel les fusions doivent se faire est décidé. Par exemple, la fusion d'une terre rare et de bore dans notre gamme de concentration (1 atome de terre rare pour 6 atomes de bore) nous amènerait à un composé binaire avec un point de fusion très élevé, aux limites des capacités de nos appareils de fusion. Une fois tous les éléments fondus dans le même lingotin, la fusion est répétée pour assurer l'homogénéité chimique du massif. Tous les échantillons polycristallins ont ensuite subi un traitement thermique à haute température et sous vide primaire.

### **2.1.1 Four à arc électrique**

Un four à arc électrique fonctionne de la manière suivante : une tension relativement faible (et un courant de fort ampérage : entre 100 et 200 A) est appliquée à l'électrode de tungstène thorié, ce qui cause un arc électrique entre celle-ci et la surface des matériaux conducteurs à fondre. Le courant parcourant les échantillons provoque un effet Joule très important (donc une élévation progressive de la température), et amène à la fusion des différents constituants. Les éléments chimiques pesés au préalable sont introduits dans le creuset en cuivre, refroidi par le circuit d'eau industrielle. L'électrode en tungstène du four est montée sur un soufflet permettant de manipuler l'échantillon sous atmosphère contrôlée sans ouvrir l'enceinte comme on peut le voir sur la figure 2.1. Dans ce type de four, le mélange à fondre doit comporter une majorité d'éléments conducteurs, assez pour mouiller les isolants avec du métal fondu jusqu'à assez haute température. La fusion a lieu dans une atmosphère d'argon de haute pureté en légère sous pression ( $P = 0,7 \text{ atm}$ ), dans le but de permettre la génération d'arc électrique et de laisser

une certaine marge au gaz pour monter en pression. L'étanchéité de l'enceinte est vérifiée au préalable en causant une légère surpression d'argon pendant une quinzaine de minutes. Si la pression est stable pendant le test, on procède alors au cycle de 3 rinçages vide primaire-argon pour purifier l'atmosphère et procéder à la fusion de la bille en titane pour piéger les quelques impuretés résiduelles.

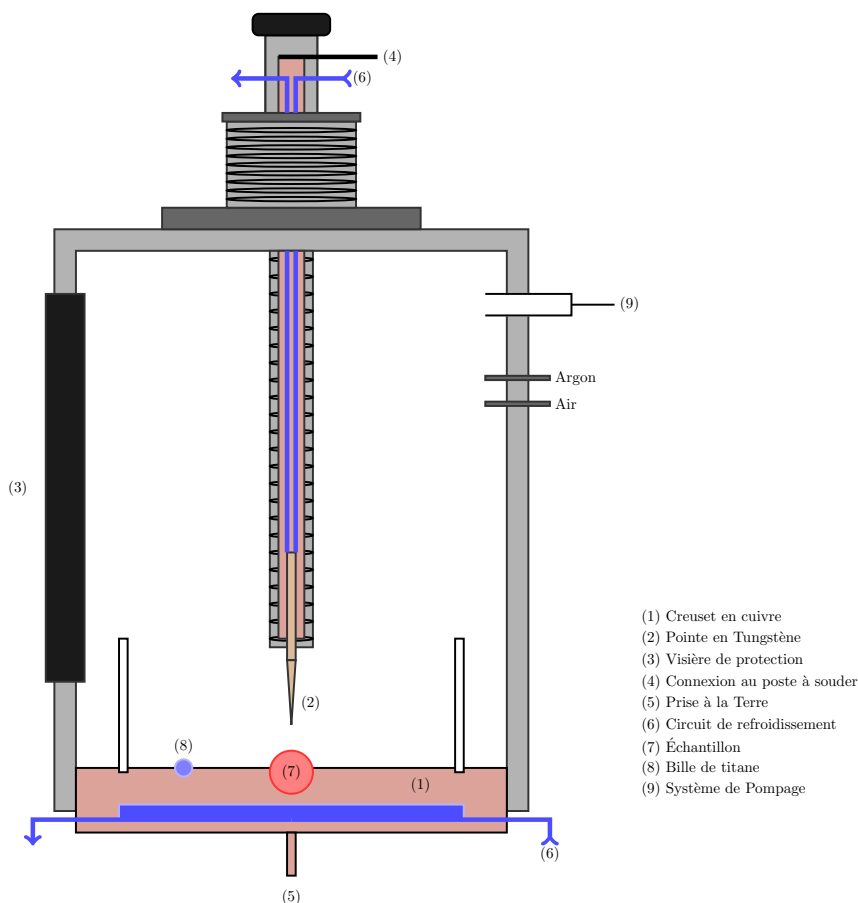


FIGURE 2.1 – Schéma d'un four à arc électrique

Lorsque l'arc électrique s'arrête, l'échantillon est rapidement refroidi par contact avec le creuset en cuivre parcouru par un courant d'eau (voir figure 2.1) et subit donc une trempe. Un avantage de la fusion à arc est qu'elle permet de choisir précisément la zone à chauffer et dans le même temps de doser l'intensité du courant, ce qui permet de fondre ensemble des éléments isolants et réfractaires avec des conducteurs (exemple : fusion du Fe avec le B). Cette méthode de fusion est donc bien adaptée à nos borures.

## 2.1.2 Four à induction

Similairement à la méthode précédente, les éléments chimiques (solides et pas sous forme de poudres) sont introduits dans le creuset en cuivre, sectorisé et refroidi par un circuit d'eau sous pression. Un tube en verre vient ensuite s'emboîter dans un système de joints (presse-étoupe) pour former une enceinte étanche. Un vide primaire est ensuite fait dans l'enceinte jusqu'à atteindre une valeur d'environ  $10^{-3}$  mbar. La pompe turbomoléculaire est alors mise en route et reliée au vide de l'enceinte. Il faut ensuite attendre 20 minutes pour qu'un vide secondaire proche de  $10^{-7}$  mbar se fasse. Une faible puissance est délivrée par le générateur haute fréquence dans le but de désorber les gaz adsorbés en surface de nos matériaux. Les constituants sont ensuite placés sous argon, et une série de trois rinçages à l'argon avec vides secondaires sont faits pour assurer la pureté de l'atmosphère lors de la fusion. Pour vérifier l'étanchéité de l'enceinte, un test en surpression est effectué comme pour le four à arc électrique, pour être sûr qu'aucun air extérieur ne s'introduise lors de la fusion et causer une quelconque oxydation. Les fusions sont faites avec une légère sous-pression d'argon :  $P = 0,8$  atm, pour prendre en compte la montée en pression de l'atmosphère d'argon lors de la fusion. Des lunettes de soudure sont utilisées pour surveiller le matériau tout le long de la fusion. La fréquence de travail du générateur est de 120 kHz et la puissance maximale délivrée est de 50 kW. Le schéma du four à induction est présenté sur la figure 2.2.

Le fonctionnement de la méthode de fusion est la suivante : des courants haute fréquence parcourent les tours du bobinage, ce qui génère un champ magnétique variable sur les éléments chimiques présents au centre du creuset. Ceux-ci étant métalliques, un courant induit est créé en surface (courants de Foucault), et ce courant provoque un effet Joule. Si la puissance délivrée par le générateur est suffisamment élevée, l'effet Joule entraîne la fusion des matériaux. En plaçant différents éléments métalliques dans le creuset, il est possible de les mélanger. Et si une quantité assez faible d'un élément non-conducteur est aussi présente, il est aussi possible de l'incorporer au mélange en ajustant la puissance au cours de la fusion. Si un matériau non-conducteur, est en plus réfractaire (comme le bore), il est nécessaire de le chauffer lentement par conduction thermique, avec les matériaux sensibles à l'effet Joule, jusqu'à atteindre son point de fusion. Dans quelques cas, certains éléments éclatent et causent des projections. La présence des courants induits dans notre mélange en fusion, combiné au champ externe appliqué, cause donc des forces de Laplace. Une partie des forces poussent le métal liquide au centre du creuset, ce qui cause une élongation de la bille en fusion vers le haut et le bas. Un

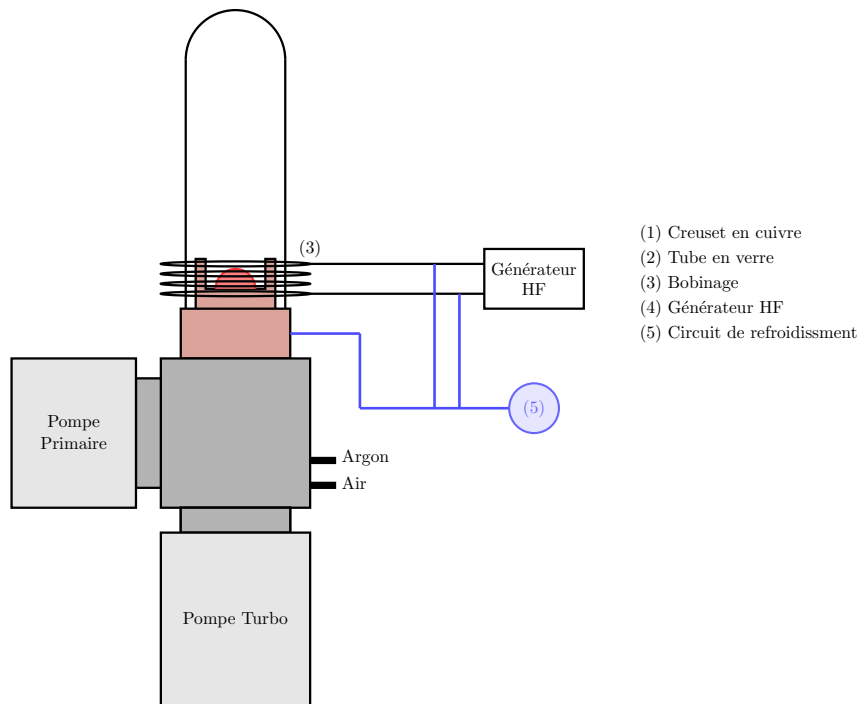


FIGURE 2.2 – Schéma d'un four à induction

autre terme des forces de Laplace participe activement au brassage magnétique et permet le mélange et l'homogénéisation du mélange lors de la fusion. La lévitation magnétique du composé survient aussi lorsque les forces électromagnétiques lors de la fusion parviennent à compenser la force gravitationnelle. Lorsque la fusion est terminée, l'échantillon subit une trempe brutale en tombant dans le creuset en cuivre refroidi par un courant d'eau pressurisé, et passe donc à l'état solide très rapidement. Chaque composé a eu un cycle d'au moins 3 fusions - trempes successives pour assurer son homogénéité.

### 2.1.3 Traitement thermique

Suite à la fusion d'un lingotin par four à arc électrique ou à induction, celui-ci possède la bonne stœchiométrie moyenne, mais des phases parasites sont susceptibles d'être présentes. Leur présence est due à la descente rapide et brutale en température similaire pour les deux méthodes de fusion (conditions hors équilibre). Les échantillons ont donc été recuits dans le but de favoriser la phase cristallographique d'intérêt. Le traitement thermique de chacun des composés s'est déroulé de la manière suivante : le lingotin est placé dans un tube de quartz que l'on scelle sous vide. Les intermétalliques sont isolés des parois en silice par de fines feuilles de tantale, matériau très réfractaire ( $T_f = 3017\text{ }^\circ\text{C}$ ), pour empêcher l'oxydation. Ce

traitement thermique fut effectué à 900 °C, pendant une durée allant de 20 jours à 1 mois selon les composés élaborés.

## **2.2 Synthèse de monocristaux : Four à image et méthode de transport par phase gazeuse**

Jusqu'à présent, aucun monocristal à base de fer ou de cobalt et cristallisant dans le type structurale  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  n'a été rapporté dans la littérature pour une étude de propriétés physiques. Dans le passé, des essais ont été faits pour synthétiser des monocristaux de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  par le procédé de Czochralski mais n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants. C'est dans ce contexte que différentes méthodes de synthèses ont été essayées au cours de cette thèse. La première méthode est celle de la croissance de monocristaux par transport en phase gazeuse. La deuxième est celle de la fusion de zone, par le biais d'un four à image.

### **2.2.1 Transport en phase gazeuse**

La croissance de monocristaux par transport en phase gazeuse repose sur une logique assez simple [1, 2]. L'alliage précurseur de notre monocristal de la bonne stœchiométrie est placé dans une ampoule en quartz avec la quantité adéquate d'halogène solide ( $\text{I}_2$  pour notre cas), qui servira de gaz de transport une fois chauffé. L'ampoule est scellée sous vide puis placée dans un four tubulaire (horizontal) à gradient de température. L'extrémité du tube où est placé le précurseur est chauffée au-delà de la température de cristallisation de notre composé tandis que l'extrémité vide est chauffée à la température de cristallisation. Le gaz  $\text{I}_2$  effectue donc un mouvement de convection de la partie froide à la partie chaude du tube, et ce faisant, le gaz transporte des molécules de la bonne composition de la partie chaude à la partie froide. Les molécules déposées dans la partie froide, amenées exactement à la température de cristallisation de la phase désirée, s'empilent progressivement au cours du temps pour former des monocristaux. C'est une méthode plutôt lente (au moins trois semaines de traitement thermique) et qui est extrêmement sensible aux paramètres expérimentaux. Par exemple, une masse de gaz de transport trop élevée ou trop faible peut donner des cristaux d'une phase très différente de celle attendue. De la même manière, l'intensité du gradient de température, la qualité du précurseur et la pression adéquate dans le tube sont des réglages qui peuvent complètement changer le ré-

sultat d'une croissance [1, 2]. C'est donc une méthode de croissance qui demande de nombreux essais avant de trouver les bons paramètres pour faire croître les cristaux désirés.

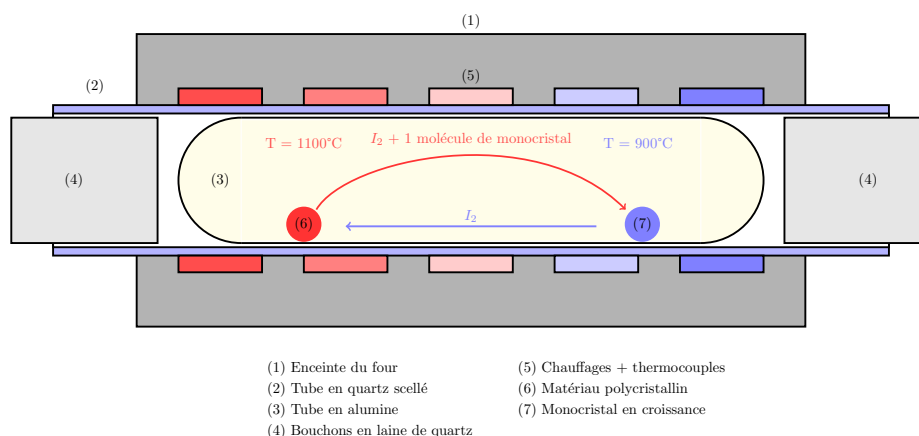


FIGURE 2.3 – Schéma d'une croissance monocristalline par méthode de transport en phase gazeuse

## 2.2.2 Croissance par fusion de zone : le four à image

Dans le cadre de la thèse, une collaboration avec les laboratoires tchèques de l'université Charles de Prague a été mise en place pour me permettre de synthétiser des monocristaux. Le modèle de four (FZ-T-4000-VI-VPM-PC) utilisé au "Material Growth and Measurement Laboratory" (MGML) est le four à fusion de zone fabriqué par l'entreprise japonaise CSC [3].

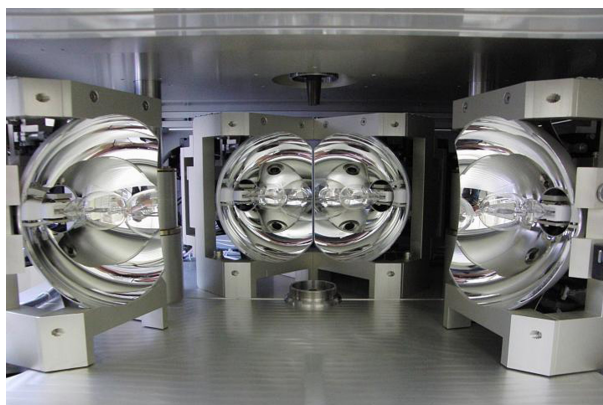


FIGURE 2.4 – Photographie de l'enceinte du four à image. Les quatre miroirs incurvés et les ampoules halogènes associées sont visibles.

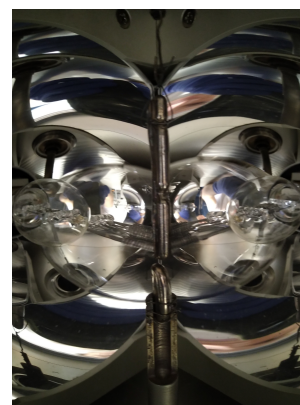


FIGURE 2.5 – Barreau et germe polycristallin placés dans le four à image, pré-fusion.

En amont de la croissance du monocristal, il faut préparer le barreau polycristallin qui servira de précurseur et de germe. Pour cela, nous avons utilisé un four à arc électrique disposant de plusieurs creusets. Le premier sert à fondre plusieurs billes de précurseurs et à s'assurer de

leur homogénéité par des processus de fusions répétés. Le deuxième creuset sert à donner aux billes de précurseurs leur forme de barreau. On attache ensuite le barreau polycristallin à la potence amovible avec un fil de Ta. Le futur germe de la croissance est attaché sur la plateforme amovible désignée, comme montré sur la photographie 2.4 et 2.5. Le point focal des quatre miroirs est centré sur un point du barreau. C'est donc le barreau qui bougera ensuite dans le faisceau au cours de la croissance. On place alors un tube en quartz (transparent à la lumière des ampoules halogènes) autour de l'échantillon pour mettre celui-ci sous vide. On attend que le vide atteigne  $10^{-7}$  mbar, puis on procède à la désorption des gaz piégés en surface du barreau métallique en lui faisant faire des aller-retours dans le point focal du four qui fonctionne à seulement 15% de sa puissance. Le vide est ensuite remplacé par un flux d'argon (de haute pureté) constant dans l'enceinte. Le germe est alors placé au niveau du point focal des miroirs et la puissance du four est augmentée jusqu'à observation de la limite liquide-solide sur le germe. Le germe passe très lentement dans le faisceau pour laisser le temps à la phase désirée de cristalliser. Une fois le sommet du germe à l'état liquide, celui-ci est connecté au barreau et les deux parties se thermalisent. Le barreau passe alors à une vitesse (réglable) d'environ 0,1 mm par heure dans le faisceau lumineux. La croissance de monocristaux selon cette méthode est un long processus, car la vitesse de translation est très faible et le barreau mesure une quinzaine de centimètres. De plus, une fois toute la longueur du barreau passée dans le faisceau, la puissance du four est diminuée très lentement pour laisser au barreau le temps de cristalliser lentement et ainsi optimiser la formation du composé sous forme monocristalline. Un essai de croissance prend donc environ trois jours. La vitesse de déplacement du barreau et sa vitesse de rotation sont variables selon les besoins expérimentaux. Un barreau très polyphasé requiert une croissance et un refroidissement très lents, tandis qu'un composé qui cristallise facilement pourra être formé bien plus rapidement.

## **2.3 Méthodes de caractérisation microscopique et chimique**

Les différentes méthodes de microscopie mises en œuvre pour caractériser les différents échantillons sont détaillées dans cette partie. Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour les études préliminaires sur la composition chimique de nos échantillons. La microsonde de Castaing est utilisée seulement lorsqu'il est nécessaire de quantifier des éléments légers, non quantifiables par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les

techniques de microanalyse grâce aux rayons X imposent trois prérequis. D'abord, l'échantillon doit être massif, c'est-à-dire que la poire d'interaction du faisceau incident dans la matière interagit avec une seule phase chimique, supposée homogène. Deuxièmement, l'échantillon doit être conducteur et bien relié à la terre, si ce n'est pas le cas, l'échantillon sera chargé électriquement et son nombre d'ionisations en surface sera modifié, ce qui posera des problèmes pour la quantification des différents éléments. Et, finalement, l'échantillon doit être poli "miroir", plan, et préférentiellement placé de sorte que la surface polie soit normale au faisceau. Lors de toutes nos microanalyses, une mesure de courant sur un échantillon étalon dans les mêmes conditions que notre mesure était nécessaire pour une quantification correcte. Dans ce but, tous nos plots de résine contiennent une petite bille de cuivre pur (Cu 5N) destiné à servir d'étalon. Des explications plus détaillées pour les deux techniques sont disponibles dans le livre "Microscopie électronique à balayage et Microanalyse", publication du Groupement National de Microscopie Électronique et de microAnalyse. [4]

### **2.3.1 Polissage des échantillons**

Une surface miroir étant nécessaire pour la microanalyse des échantillons, un protocole a été mis en place par les microscopistes de l'institut Néel dans le but d'obtenir les meilleures surfaces. Ce protocole est le suivant : les échantillons massifs sont d'abord enrobés dans une résine époxy, chargée en graphite pour une meilleure conductivité électrique (KM-CO PRESI). L'enrobage est dit "à froid" même si la solidification de la résine est très légèrement exothermique, et est fait dans un moule cylindrique. Les échantillons sont ensuite partiellement mis à découvert de la résine grâce à un tour. Le tour sert aussi à assurer que les deux faces du cylindre soient parfaitement parallèles. La surface des échantillons mise à nu, ceux-ci sont polis avec une polisseuse PRESI programmable. Le liquide de polissage, les vitesses de rotation des différents éléments, et le papier ou feutre de polissage sont facilement modifiables. Pour le premier polissage, un papier P1200 (grains de 14  $\mu\text{m}$ ) est utilisé et le liquide de polissage est l'éthanol absolu pour éviter toute oxydation potentielle en surface. Les dimensions des rayures sur la surface de l'échantillon sont diminuées par un polissage avec un papier possédant une densité de grains encore plus élevé : P4000 (grains de 5.5  $\mu\text{m}$ ). Ensuite, le papier de polissage est remplacé par un feutre de satin de soie plastifié et à une suspension polycristalline de diamant (grains de 3  $\mu\text{m}$ ). Après ce polissage, un rinçage abondant à l'éthanol est requis pour éviter une pollution au carbone lors des mesures EDX. Le dernier polissage est très similaire au précédent, mais



cette fois, on utilise un feutre SUPRA conjointement à une suspension d'alumine (grains de 30 nm). Cette préparation est un pré-requis pour toute microanalyse quantitative. De plus, nos échantillons ont été connectés au porte-échantillon du MEB par de la laque d'argent pour favoriser l'évacuation des charges et ils ont été stockés sous vide pour éviter toute accumulation de poussière en surfaces.

### 2.3.2 Le microscope électronique à balayage et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

Le microscope électronique à balayage à effet de champ ZEISS ULTRA+ de l'institut Néel a été utilisé pour enregistrer des images donnant des informations différentes selon les détecteurs utilisés. Ceux-ci sont illustrés sur le schéma de la Figure 2.6. Pour le principe général de la microscopie électronique à balayage, nous proposons le livre par J. P. Eberhart [5].

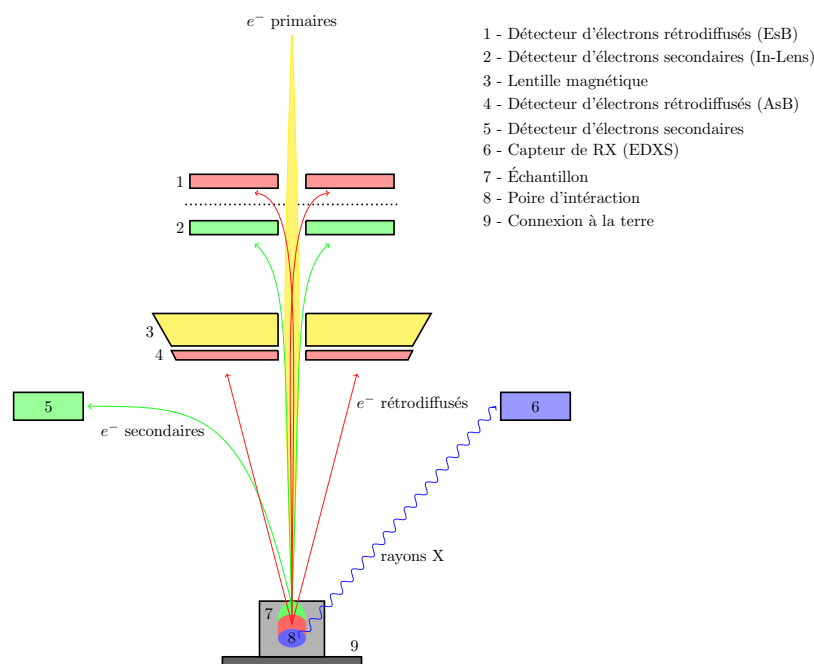


FIGURE 2.6 – Schéma du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Les détecteurs d'électrons secondaires servent à capturer des images en haute définition. Celui situé dans l'axe du faisceau d'électron permet de faire les images avec la plus haute résolution (1nm), mais son positionnement amène une perte de qualité sur le relief/topologie de l'échantillon. C'est le détecteur placé en dehors de l'axe du faisceau d'électrons incidents qui permet d'obtenir les meilleurs reliefs, même si l'on perd en résolution maximale. Ce micro-

spectre possède en plus deux autres détecteurs d'électrons rétrodiffusés, tous deux placés dans l'axe du faisceau d'électrons incidents. Celui placé le plus haut dans la colonne est le détecteur EsB (Energy selective Backscatter detector), qui permet de visualiser les contrastes chimiques pour les éléments légers et les basses tensions d'accélération. Plus bas dans la colonne, on a le détecteur AsB (Angle selective Backscatter detector) qui est sensible aux électrons rétrodiffusés pour des éléments plus lourds et donc à des tensions d'accélération plus grandes. Les techniques d'imagerie utilisant les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique au sein d'un échantillon. Cependant, cette technique est très sensible aux variations du relief et nécessite donc un échantillon extrêmement bien poli (rayures  $< 1\mu\text{m}$ ) et ayant donc une surface parfaitement plane placée perpendiculairement au faisceau d'électrons. Un détecteur de rayons X est aussi placé dans le microscope, ce qui permet de faire de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Selon la phase visée par le faisceau d'électrons, la quantification des différents éléments au sein d'une phase doit être faite suite à une calibration du courant sur un plot en cuivre de haute pureté (5n). Une fois le courant étalonné, on peut procéder à l'acquisition du spectre de fluorescence de la phase cristallographique d'intérêt. Une quantification des divers éléments chimiques est alors possible pour les éléments avec  $Z > 5$  (ce qui correspond au bore), si les standards (matériaux servant d'étalons de référence) adéquats sont utilisés. Dans notre cas, les standards étaient donc des composés intermétalliques de compositions connues, et choisis pour que les effets de matrice et de déplacements chimiques soient très similaires à ceux de l'échantillon [5]. Les trois techniques sont utilisées conjointement pour déterminer la composition chimique des échantillons. Une description plus détaillée de cette méthode peut être trouvée dans la référence [4].

### **2.3.3 La microsonde de Castaing et la spectroscopie de rayons X à dispersion de longueurs d'ondes**

La microsonde de Castaing repose sur le même principe que l'EDX. C'est-à-dire que l'on excite la matière avec un faisceau d'électron et on analyse ensuite le spectre de fluorescence X mesuré lors de la désexcitation des atomes [4]. La différence majeure avec l'EDX est que dans cette méthode, nommée aussi WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry), on analyse la longueur d'onde des rayons X émis par les différents éléments chimiques, par l'utilisation de cristaux analyseurs adaptés aux différents éléments. Par exemple, pour les éléments B et C, il faut utiliser les cristaux LDE2 ( $2d = 78 \text{ \AA}$ ), LDE2H ( $2d = 78 \text{ \AA}$ ) ou LDE3H ( $2d = 204 \text{ \AA}$ ),

combinées avec un compteur proportionnel Ar - CH<sub>4</sub> (10 %). Ces cristaux sont adaptés aux raies d'émission  $K$  de ces éléments chimiques [6]. De la même manière que pour l'EDX, pour que cette méthode donne des résultats quantitatifs, il faut fonctionner avec des standards adaptés à l'échantillon. L'avantage de cette méthode est que celle-ci permet une meilleure sensibilité aux éléments légers ( $Z < 5$ ), et donc leur quantification.

La microsonde utilisée à l'Institut Néel, lors de cette thèse, est une microsonde "tungstène" à courant stabilisé (modèle JEOL 8800 avec spectromètres verticaux). Le canon à électron est un filament de tungstène sous tension (de 200 V à 40 kV). Cet appareil de mesure dispose de cinq spectromètres avec deux cristaux analyseurs différents par spectromètre, et permet une analyse quantitative à partir de  $Z = 4$  (Béryllium).

## 2.4 Méthodes de caractérisations structurales

La diffraction de rayons X (monochromatique ou polychromatique) et de neutrons sur poudres et monocristaux sont des méthodes complémentaires pour l'analyse des structures cristallines. Les différentes techniques de diffraction utilisées au cours de cette thèse seront détaillées dans les paragraphes qui suivent.

### 2.4.1 Diffraction de rayons X sur poudres et affinement des diagrammes selon la méthode de Rietveld

Les mesures de diffraction de rayons X (DRX) sur poudres ont été effectuées avec le diffractomètre D8 Endeavour de Bruker (Figure 2.7). L'alimentation du tube de rayons X se fait avec un générateur haute tension délivrant 25 mA sous une tension de 40 kV (1 kW). Cet appareil utilise la géométrie Bragg-Brentano et les longueurs d'ondes  $K_{\alpha_1}$  ( $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,540562 \text{ \AA}$ ) et  $K_{\alpha_2}$  ( $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,544390 \text{ \AA}$ ) de l'anticathode en cuivre. Un filtre au nickel (seuil d'absorption K :  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ ) est utilisé pour se débarrasser du rayonnement de freinage et de la raie  $K_{\beta}$  du Cu ( $\lambda_{K_{\beta}} = 1,39217 \text{ \AA}$ ). Pour la détection de rayons X, le détecteur LynxEye XE (ouverture angulaire  $3.8^\circ$ , 192 microcanaux Si de  $75 \mu\text{m}$  de largeur) est utilisé. Un filtrage électronique en énergie (fenêtre de discrimination énergétique d'environ 680 eV) est employé dans ce diffractomètre pour minimiser la contribution du rayonnement de fluorescence sur les diagrammes de diffraction mesurés. Le taux de comptage élevé (donc une bonne statistique) et la minimisation de l'orientation préférentielle sont assurés par des mesures lentes (au moins 3 h pour des échan-

tillons avec Fe et Co), l'utilisation d'une poudre broyée finement et tamisée, et une rotation du porte-échantillon lors de la mesure. Le chemin optique avant l'échantillon est composé du filtre  $K_{\beta}$ , puis de fentes de collimation pour avoir un faisceau de rayons X de la bonne dimension et dont les différents rayons sont bien parallèles. Le chemin optique après l'échantillon est fait d'un deuxième collimateur (fentes de Sollers  $2,5^{\circ}$  pour limiter la divergence axiale du faisceau) et d'un couteau à hauteur ajustable, ayant pour but d'éliminer les rayonnements issus de la diffusion des rayons X par l'air.



FIGURE 2.7 – Photographie du diffractomètre D8 Endeavor de l'institut Néel. La chambre de mesure est masquée derrière la plaque métallique.

Les poudres de matériaux polycristallins ont été obtenues en broyant finement les lingotins recuits jusqu'à une taille de grains appropriée. Les diagrammes de diffraction obtenus sont ensuite exploités grâce à la suite de programmes FullProf [7]. Les affinements selon la méthode de Rietveld nous permettent de déterminer les paramètres de maille, les positions atomiques et les proportions massiques de chaque phase présente dans un échantillon.

Grâce à ces mesures, une première indexation pour reconnaître les différentes phases cristallographiques présentes a été faite avec le logiciel EVA et la base de données PDF-4+ (ICDD).

## 2.4.2 Diffraction neutronique

Les neutrons présentent deux avantages très intéressants pour les applications physiques, et qui font d'eux un très bon moyen de sonder la matière. Le premier est que ceux-ci possèdent une charge électrique nulle, ce qui les rend insensibles aux charges du cortège électronique

des atomes, et permet donc aux neutrons d'interagir directement avec les noyaux des atomes. Les différents noyaux interagissent tous différemment avec les neutrons (même entre isotopes d'une même espèce chimique), l'interaction est significative même pour les éléments chimiques les plus légers. Contrairement à la diffraction de rayons X, avec cette méthode, il est possible d'ajuster la position atomique d'un atome d'hydrogène, y compris au voisinage d'un élément lourd. Deuxièmement, le neutron est une particule de spin 1/2, et est donc sensible aux champs magnétiques. Les neutrons sont donc sensibles aux électrons non appariés dans les solides, et ceci permet la détermination de structure magnétique.

#### 2.4.2.1 Génération de neutrons à l'Institut Laue-Langevin

La génération de neutrons libres à l'ILL est effectuée grâce à un réacteur nucléaire à but purement scientifique. Celui-ci produit un flux continu et intense de neutrons grâce à une réaction de fission nucléaire de noyaux d'uranium  $^{235}\text{U}$ . Ce Réacteur à Haut Flux (RHF), de puissance thermique : 58,3 MW, délivre le flux de neutrons thermiques continu le plus intense au monde au niveau des modérateurs :  $1,5 \cdot 10^{15}$  neutrons par centimètre carré et par seconde.

#### 2.4.2.2 Diffusion nucléaire

Par diffraction neutronique, il est possible de différencier deux noyaux atomiques différents à travers leur longueur de diffusion isotrope  $b_{iso}$ , qui est propre à l'interaction entre le neutron incident (d'énergie prédéfinie) et le noyau de l'isotope considéré. Un isotope avec spin nucléaire  $I \neq 0$  verra sa longueur de diffusion isotrope influencée par le spin nucléaire du noyau (spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  selon l'axe de quantification du spin des neutrons incidents).

La longueur de diffusion cohérente (ou longueur de Fermi) propre à chaque élément chimique (voir Table 2.1) est définie comme étant la moyenne de toutes les longueurs de diffusions isotropes au sein d'une espèce chimique. Celle-ci tient compte des teneurs de chacun des isotopes, ainsi que la contribution des spins nucléaires non nuls associés. La section efficace associée à  $b_{coh}$  est :  $\sigma_{coh} = 4\pi b_{coh}^2$  (diffusion cohérente : phénomènes d'interférences entre noyaux). La diffusion incohérente des neutrons, due à la contribution des spins nucléaires des différents noyaux, associée aux teneurs en différents isotopes, permet de définir  $b_{inc}$  (longueur de diffusion incohérente), la variance des longueurs de diffusion. Ainsi, la section efficace incohérente est  $\sigma_{inc} = 4\pi b_{inc}^2$ . On peut alors définir la section efficace de diffusion élastique par  $\sigma_{scatt} = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$ . L'absorption des neutrons par les différents isotopes d'une même espèce

chimique est aussi à prendre en compte. En effet, les neutrons interagissent avec les noyaux différemment selon le numéro atomique  $A$ . Par exemple, le bore peut être présent dans la nature sous forme d'un mélange de deux isotopes ( $^{11}\text{B}$  à 80,1 % et  $^{10}\text{B}$  à 19,9 % [8]), mais l'isotope le moins abondant absorbe fortement les neutrons thermiques, à cause de la large valeur de sa section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$ . Le Tableau 2.1 récapitule les différentes sections efficaces et longueurs de diffusion cohérente utiles à cette thèse.

TABLE 2.1 – Longueur de diffusion cohérente  $b_{coh}$ , sections efficaces incohérentes  $\sigma_{inc}$ , sections efficaces de diffusion élastique  $\sigma_{scatt}$ , et sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$  des éléments chimiques utilisés dans nos travaux [9]. La section efficace d'absorption est donnée pour des neutrons thermiques de vitesse 2200 m/s (équivalent à environ  $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ ).  $1 \text{ fm} = 1.10^{-15} \text{ m}$  et  $1 \text{ barn} = 1.10^{-24} \text{ cm}^2$ .

$\frac{A}{Z}\text{X}$	$b_{coh}$ (fm)	$\sigma_{inc}$ (barn)	$\sigma_{scatt}$ (barn)	$\sigma_{abs}$ (barn)
$^{10}_5\text{B}$	-0,1	3	3,1	3838
$^{11}_5\text{B}$	5,65	0,21	5,77	0,0055
$^{nat}_5\text{B}$	5,30	1,70	5,23	767
$^{nat}_{26}\text{Fe}$	9,45	0,40	11,62	2,56
$^{nat}_{27}\text{Co}$	2,49	4,80	5,58	37,18
$^{nat}_{39}\text{Y}$	7,75	0,15	7,70	1,28
$^{nat}_{57}\text{La}$	8,24	1,13	9,66	8,97
$^{nat}_{59}\text{Pr}$	4,58	0,015	2,65	11,50

L'intensité intégrée pour la diffusion nucléaire est exprimée par :

$$I_{hkl} = \frac{C J_{hkl} V \left( \frac{F_{N_{hkl}}}{V_c} \right)^2}{\sin(\theta) \sin(2\theta)} \quad (2.1)$$

$C$  : facteur d'échelle

$J_{hkl}$  : multiplicité de la raie ( $hkl$ )

$V$  : volume de l'échantillon dans le faisceau

$V_c$  : volume de la maille cristalline

$F_{N_{hkl}}$  : facteur de structure cristallographique (traduit l'arrangement atomique au sein de la maille) :

$$F_{N_{hkl}} = \sum_j b_{coh_j} \exp(-W_j) \exp(i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.2)$$

Le facteur de structure cristallographique est donc obtenu en effectuant la somme sur tous les atomes de la maille. Pour l'atome  $j$  :

$b_{coh_j}$  : longueur de diffusion cohérente de  $j$

$\mathbf{Q}_{hkl}$  : vecteur de l'espace réciproque

$\mathbf{r}_j$  : vecteur position de l'atome diffuseur

$\exp(-W_j)$  : facteur de Debye Waller pour l'atome  $j$

### 2.4.2.3 Diffusion magnétique

Pour  $T < T_c$  (ou  $T_N$ ) et dans le cas où la densité électronique magnétique est localisée sur les atomes magnétiques, on écrit le facteur de structure magnétique  $F_{M_{hkl}}$  de la manière suivante :

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(\mathbf{Q})}{2} \sum_j M_j^\perp \exp(i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.3)$$

avec  $M_j^\perp$ , la projection du moment magnétique issu des électrons non appariés dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}_{hkl}$ ,  $r_0$  le rayon classique de l'électron,  $\gamma$  est la valeur du moment magnétique du neutron (1,913 magnéton de Bohr nucléaire) et  $f_j(\mathbf{Q})$  le facteur de forme magnétique ( $\equiv$  Transformée de Fourier de la densité électronique magnétique).

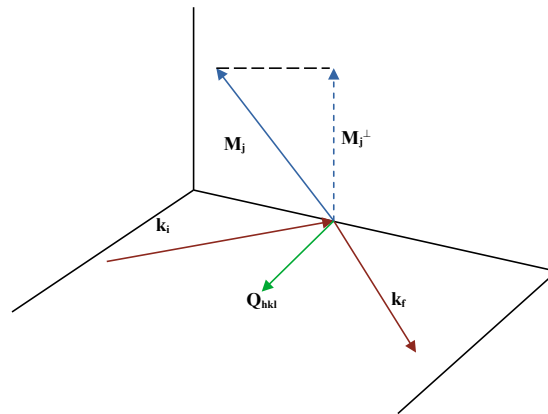


FIGURE 2.8 – Définition de  $M_j^\perp$  : Schéma de la projection de  $M_j$  sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}_{hkl}$

L'intensité diffractée par un faisceau de neutrons non polarisés est alors :

$$I(\mathbf{Q}) \propto |F_N|^2 + |F_M|^2 \quad (2.4)$$

#### 2.4.2.4 Diffractomètre D1B de l'Institut Laue-Langevin

Les mesures de diffraction neutronique sur poudres polycristallines ont été réalisées sur le diffractomètre de poudre, instrument deux axes à haute intensité D1B de l'Institut Laue-Langevin (plage angulaire du détecteur  $5^\circ \leq 2\theta \leq 128^\circ$ ). Cet appareil est particulièrement adapté à la détermination de la structure magnétique et sa représentation schématique est présentée Figure 2.9.

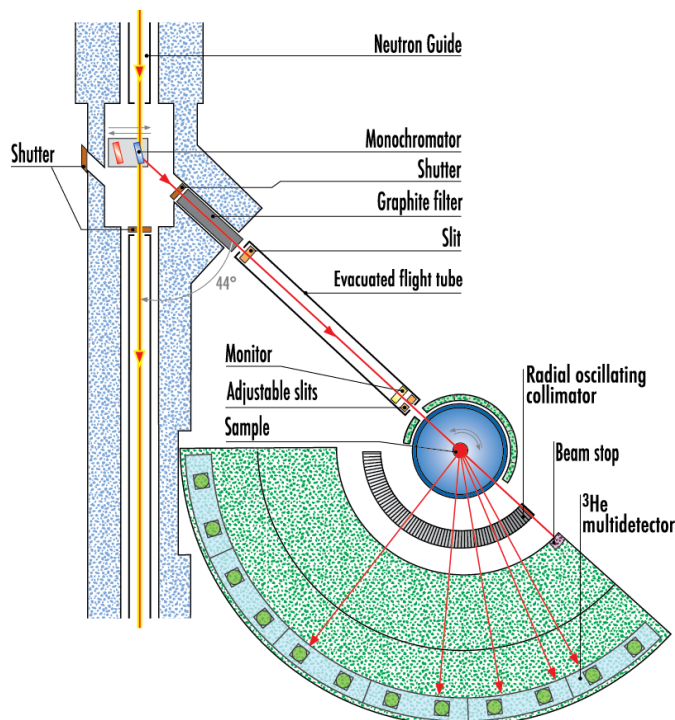


FIGURE 2.9 – Représentation schématique du diffractomètre de neutrons D1B [10]

Environ 3 g de poudre finement broyée ont été introduits dans un porte-échantillon cylindrique en vanadium ( $D = 6$  mm,  $H_{max} = 5$  cm) et monté sur la canne d'un cryostat He, dont la contribution aux diagrammes de diffraction a été éliminée à l'aide d'un collimateur à fentes oscillantes radiales. Plusieurs diffractogrammes ont été recueillis à des températures sélectionnées comprises entre 1,5 et 300 K. Les données ont été enregistrées à l'aide d'un multicompteur  $^3\text{He} / \text{CF}_4$  contenant 1280 cellules de détection avec un pas de  $0,1^\circ$  entre cellules voisines. Une longueur d'onde d'incidence des neutrons de  $2,52 \text{ \AA}$  a été sélectionnée par une réflexion de Bragg (002) d'un monochromateur en graphite pyrolytique (HOPG : highly oriented pyrolytic graphite), l'angle de Bragg étant de  $44,2^\circ$  en  $2\theta$ . L'avantage de cette longueur d'onde est qu'elle permet une très bonne résolution pour les grandes distances inter-réticulaires et donc d'observer les pics magnétiques en détails. Pour pouvoir observer plus loin dans le réseau réciproque de



nos composés, la longueur d'onde d'incidence des neutrons de 1,28 Å a été sélectionnée par un monochromateur en germanium, en utilisant la réflexion de Bragg (311). Pour chaque longueur d'onde, une mesure sur le composé NaC- $\alpha$  ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  [11]) a été faite pour étalonner la longueur d'onde et ajuster le décalage de zéro induit et aussi déterminer les paramètres de résolution instrumentale propres au diffractomètre (le NaC- $\alpha$  bien cristallisé est connu pour avoir une contribution quasi nulle sur la forme de la fonction de profil). Pour plus de renseignements sur l'instrument, voir le site de l'Institut Laue-Langevin [10].

### **2.4.3 La méthode de Rietveld : Affinement des diagrammes de diffraction de rayons X et de neutrons**

Les diagrammes de diffraction de rayons X et de neutrons ont été affinés selon la méthode Rietveld[12] avec le logiciel FullProf Suite[7], et plus particulièrement par l'interface graphique WinPLOTR[13, 14]. Pour ce logiciel, différents fichiers sont nécessaires en entrée. Les fichiers *.pcr* ou *.new* contiennent les consignes d'affinement, les informations structurales de nos composés, et le bruit de fond prélevé manuellement pour chaque diagramme. Le fichier *.dat* est un simple fichier texte contenant les données brutes du diagramme de diffraction, et le fichier *.irf* est celui qui décrit la fonction de résolution instrumentale de l'appareil (pas toujours nécessaire). Certains paramètres expérimentaux, la forme des pics affinés, ainsi que les facteurs de mérite sont détaillés ici.

#### **2.4.3.1 Les paramètres expérimentaux**

Dans un diffractogramme de rayons X et de neutrons, le dispositif expérimental est responsable (ou partiellement responsable) pour le fond continu du diagramme de diffraction, les paramètres décrivant la fonction de profil des pics de diffraction, et le décalage de zéro. L'échantillon contribue aussi au bruit de fond et à la forme des pics, et selon la fonction de profil utilisé, il est possible de séparer les contributions instrumentales de celles de l'échantillon grâce à une mesure sur un échantillon référence possédant une contribution quasi-nulle ( $\text{LaB}_6$  et  $\alpha\text{-NaC}$ ). Le fond continu trouve son origine d'une part dans l'instrument de mesure, à travers le bruit de fond de l'électronique de comptage, et la diffusion par l'air et le porte-échantillon. Le fond continu issu de l'échantillon est originaire de différents phénomènes physiques selon le rayonnement utilisé (diffusion incohérente, absorption de neutrons, fluorescence X, effet Compton,

diffusion anormale, etc). Pour les diffractogrammes que nous avons mesurés, le bruit de fond est une interpolation linéaire passant par des points prélevés manuellement avec beaucoup de précautions pour éviter toutes sous/sur intensités dans la contribution d'un pic. On peut aussi affiner le bruit de fond par un polynôme de degré  $n$ , mais cela nécessite d'affiner  $n + 1$  variables et est nécessaire seulement pour le cas où de nombreux pics se superposent et où les contributions de pieds de chaque pic sont difficiles à déterminer. Le décalage de zéro en géométrie Bragg-Brentano possède plusieurs origines. Le décalage majeur sur le D8 Endeavour est celui dû à la hauteur variable de la poudre dans le porte-échantillon, assimilable à un décentrement de l'échantillon. Cette erreur de zéro cause un décalage des pics proportionnellement à un coefficient en  $\cos(\theta)$ . La méthode de Rietveld prend en compte la structure cristalline de chaque phase et ses positions atomiques, et les coefficients de Debye-Waller, dit aussi paramètres de déplacement atomique (terme en exponentielle décroissante se répercutant sur l'intensité des pics dans le facteur de structure, principalement due à l'agitation thermique). En diffraction neutronique, la méthode de Rietveld permet aussi d'accéder à l'orientation et la valeur du ou des moments magnétiques de chacune des phases. Les affinements avec contribution magnétique nécessitent de décrire le système comme deux phases séparées, une phase de contribution purement nucléaire, intrinsèquement reliée à certaines propriétés atomiques de chacun des isotopes présents dans l'échantillon (longueur de diffusion cohérente, section efficace de diffusion élastique, etc). Toutes ces informations sur les différents isotopes de chaque espèce chimique peuvent être trouvées sur le site du NIST [9] et dans les Tables Internationales de Cristallographie [15], tabulant les informations présentes dans la référence [16]. La phase magnétique est donc généralement décrite séparément dans le fichier présentant le modèle structural, car les deux contributions sont totalement indépendantes (neutrons non polarisés), mais les positions atomiques et les paramètres de maille des deux contributions restent liées.

### 2.4.3.2 Les fonctions de profil

Les contributions de l'instrument et de l'échantillon dans la méthode de Rietveld sont approximées par une convolution de composantes Gaussienne et Lorentzienne, une fonction de profil dites pseudo-Voigt :

$$pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta)G'(x) \quad (2.5)$$

où  $pV(x)$  est une combinaison linéaire d'une Lorentzienne ( $L'(x)$ ) et d'une Gaussienne ( $G'(x)$ )

de mêmes largeurs à mi-hauteur  $H_k$ , et  $\eta$  est la proportion de chacune des composantes. Pour un diffractomètre de laboratoire (RX), une phase bien cristallisée présentera des pics plutôt Lorentzien et donc un coefficient  $\eta$  proche de 0,8. La loi de Cagliotti, Paoletti et Ricci (obtenue à partir de considérations sur l'optique du faisceau)[17], définit la largeur à mi-hauteur et sa variation angulaire de la manière suivante :

$$H^2 = U.tan^2(\theta) + V.tan(\theta) + W \quad (2.6)$$

où  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont des paramètres ajustables permettant d'ajuster l'élargissement des pics de diffraction. Leur signification physique est difficilement interprétable dans le cas où l'on utilise la fonction de profil pseudo-Voigt (Npr = 5 dans le logiciel FullProf). En revanche, la fonction de profil Thompson-Cox-Hastings modifiée (Npr = 7)[18] est utilisée pour approcher une fonction de Voigt de manière plus élaborée et celle-ci prend en compte un paramètre supplémentaire " $Z$ ", pour quantifier la contribution gaussienne due à la taille des cristallites. La largeur à mi-hauteur  $H$  peut alors être séparée en ses deux contributions gaussienne  $H_G$  et lorentzienne  $H_L$ [19] :

$$H_G^2 = (U + \delta).tan^2(\theta) + V.tan(\theta) + W + \frac{Z}{cos^2(\theta)} \quad (2.7)$$

$$H_L = (X + \beta).tan(\theta) + \frac{Y + F(\alpha_Z)}{cos(\theta)} \quad (2.8)$$

où  $\delta$ ,  $\beta$ , et  $F(\alpha_Z)$  sont des fonctions avec des expressions variables selon le modèle utilisé pour décrire la microstructure[19] [20]. Tous les autres paramètres possèdent une signification en termes de contraintes ( $U$ ,  $X$ , et un paramètre commun à  $\delta$  et  $\beta$ ) ou de tailles des cristallites ( $Y$ ,  $Z$ , et  $F(\alpha_Z)$ ). Pour nos composés, le recuit long (plus de 3 semaines) a eu pour effet sur les paramètres de contraintes internes de les faire tendre vers zéro. L'avantage de cette méthode pour nos composés étant qu'elle permet de réduire le nombre de paramètres à affiner. Au lieu d'affiner  $U$ ,  $V$ ,  $W$ , et  $\eta$  pour chaque phase présente, on fournit simplement le fichier de résolution instrumentale et on affine seulement le paramètre  $Y$  pour chacune des phases, ce qui est très utile pour éviter qu'un affinement de diffractogramme polyphasé diverge. Un autre avantage de cette méthode est celui de pouvoir étudier la microstructure des composés, mais nous n'avons pas utilisé cette fonctionnalité, car c'est en dehors du cadre de notre étude. Plus de détails sur les fonctions de profils et certains paramètres expérimentaux ne concernant pas nos expériences peuvent être trouvés dans les références [7, 19, 20].

### 2.4.3.3 Facteurs de mérite

La technique utilisée est la méthode de Rietveld [12] qui consiste à superposer un diagramme calculé grâce à un modèle structural suffisamment proche de la réalité physique au diffractogramme mesuré. Pour ce faire, l'ajustement converge par la méthode des moindres carrés. La quantité minimisée est :

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i,mes} - y_{i,calc})^2 \quad \text{avec} \quad w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (2.9)$$

avec  $i$  correspondant au numéro du pas de mesure, auquel correspond un angle  $2\theta$ .  $y_{i,mes}$  sont donc les intensités mesurées et  $y_{i,calc}$  les intensités calculées. L'inverse de la variance  $w_i$  correspond à la pondération des points de mesures. Les différents critères de confiance sont donc définis de la manière suivante [20, 21, 22] :

$$\text{Le résidu de profil non pondéré :} \quad R_p = \frac{\sum_i |y_{i,mes} - y_{i,calc}|}{\sum_i |y_{i,mes}|} \quad (2.10)$$

$$\text{Le résidu de profil pondéré :} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i,mes} - y_{i,calc})^2}{\sum_i w_i y_{i,mes}^2}} \quad (2.11)$$

$$\text{Le résidu de Bragg :} \quad R_B = \frac{\sum_k |I_{k,mes} - I_{k,calc}|}{\sum_k |I_{k,mes}|} \quad (2.12)$$

où l'indice  $k$  indique les réflexions de Bragg ( $hkl$ ),  $I_{k,mes}$  et  $I_{k,calc}$  les intensités observées et calculées pour la  $k^{\text{ième}}$  réflexion de Bragg. Ce résidu de Bragg est calculé à la fin de l'affinement, lorsque les contributions en chaque point des différentes phases sont établies. Pour le résidu  $R_M$  lors des affinements de structure magnétique, le calcul est similaire à celui du résidu de Bragg  $R_B$ . Le résidu de profil pondéré  $R_{wp}$  est donc proportionnel à la racine carrée de la quantité minimisée  $S_y$ , impliquant une minimisation de ce résidu  $R_{wp}$  par l'affinement selon la méthode des moindres carrés. Dans le cas où les données sont de bonne qualité, et qu'aucune erreur d'interprétation n'est présente dans le calcul du résidu idéal  $R_{exp}$ , le résidu pondéré  $R_{wp}$  doit être supérieur au résidu idéal  $R_{exp}$  (exp pour expected = attendu). Le résidu idéal est dépendant de la qualité des données (statistique, étendue du domaine angulaire) mesurées et du nombre

de paramètres affinés :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{i,mes}^2}} \quad (2.13)$$

avec  $N$  le nombre de points expérimentaux,  $P$  le nombre de paramètres affiné, et  $C$  le nombre de contraintes entre ces paramètres. Le test statistique du  $\chi^2$  est fait de la manière suivante :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.14)$$

Ce test est construit de sorte que le rapport tende vers l'unité si la convergence du modèle est correcte. Si le test donne un résultat largement inférieur à 1, alors on a oublié ou sous-estimé les sources d'erreur, et inversement, si le test  $\chi^2 \gg 1$ , le modèle peut être inadapté ou alors, on a surestimé les erreurs.

#### 2.4.4 La diffraction de rayons X polychromatique : la méthode de Laue

Nous avons eu recours à la diffraction de rayons X polychromatique en réflexion sur monocristaux : la méthode de Laue [23, 24, 25]. C'est une technique utilisée principalement pour orienter les cristaux selon les axes cristallographiques d'intérêt, pour ensuite pouvoir découper, usiner ou mesurer certaines propriétés physiques sur ces mêmes cristaux. Cette méthode peut aussi servir de vérification de la pureté et de la qualité cristalline des composés étudiés. La méthode de Laue est appliquée de la manière suivante : une source de rayons X conventionnels (anticathode en tungstène alimentée par un générateur haute tension) est utilisée pour générer un rayonnement polychromatique qui passe à travers un collimateur dont la taille de l'ouverture est variable selon les besoins de l'expérience. Les rayons X collimatés vont ensuite diffracter sur l'échantillon, et dans cette configuration, on mesure les rayons réfléchis. Le détecteur de rayons X est assimilable à un plan perpendiculaire au faisceau incident à une distance  $D$  bien définie de l'échantillon. Sur ce plan est disposé un quadrillage composé d'un matériau scintilla-teur, convertissant les rayons X en lumière visible. Cette lumière est envoyée dans une boîte noire où sont disposées deux caméras CCD. On peut ainsi récupérer des clichés de diffraction. Sur le cliché, les taches correspondent aux différents plans  $(hkl)$  de l'espace réciproque. Ces clichés traduisent les opérations de symétrie des axes cristallographiques, l'axe au centre de l'image est celui qui est aligné selon le faisceau incident de rayons X. En connaissant les paramètres de la maille et le groupe d'espace du composé, sa distance au détecteur, et l'intervalle

de longueurs d'ondes émis par la source de rayons X, on peut alors indexer les taches de diffraction grâce au logiciel OrientExpress [26]. Lorsque la bonne solution est trouvée, on peut orienter le cristal dans la direction désirée. Une fois les cristaux orientés avec l'axe désiré dans l'axe du faisceau incident, on peut procéder à la découpe et/ou à l'usinage.

## 2.5 Mesures magnétiques

### 2.5.1 Balance thermomagnétique de type Faraday

Pour identifier quelles impuretés magnétiques ordonnées à haute température étaient présentes dans nos échantillons, nous avons utilisé une balance thermomagnétique de Faraday. Cet appareil permet de trouver facilement la température de Curie des impuretés ferromagnétiques et, combiné aux diagrammes de diffraction des rayons X, il permet de les identifier facilement. Le principe de fonctionnement de cet appareil est simple : l'échantillon magnétique est réduit en poudre puis placé dans une ampoule en quartz qui est ensuite scellée. Cette ampoule est placée dans un tube en matériau réfractaire muni d'une résistance pour servir de chauffage. Ces deux éléments simples composent le four, qui permet d'atteindre une température maximale de 1200 °C. Un aimant permanent en forme de "U" tronqué est placé autour de l'échantillon et applique ainsi un gradient de champ magnétique constant à celui-ci. L'échantillon, s'il est ferromagnétique, est donc soumis à une force magnétique suffisante pour être mesuré :  $\vec{F} = \mu_0 M \vec{\nabla} H$  avec  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide,  $M$  l'aimantation du composé, et  $H$  le champ magnétique externe. L'amplitude du champ magnétique externe est d'environ 0,5 T, et peut varier selon la distance à l'entrefer de l'échantillon. La détection du moment se fait à travers la tige verticale sur laquelle est placé l'échantillon : les forces magnétiques causent un déplacement horizontal de la tige qui est enregistré par un capteur magnétique au pied de celle-ci. Le four et le capteur magnétique sont contrôlés par un système de régulateurs, eux-mêmes pilotés par un ordinateur. Le programme de mesure nous permet donc de faire différentes rampes en température, adaptées aux besoins de chaque expérience.

### 2.5.2 Magnétomètre à extraction

Le dispositif de mesure utilisé pour l'aimantation ou la susceptibilité magnétique à température cryogénique (de 2K à 300K) et sous champ appliqué est le magnétomètre BS2, un

dispositif conçu et réalisé à l'institut Néel [27] [28]. La bobine supraconductrice peut générer un champ allant jusqu'à 9 T. La plage de sensibilité pour les bobines de détection va de quelques  $10^{-6} A.m^2$  jusqu'à quelques  $A.m^2$ . Afin d'étudier en détail nos composés dans leur régime paramagnétique, nous avons aussi utilisé le magnétomètre BS1 qui fonctionne de manière identique à BS2, mais celui-ci a été conçu pour les hautes températures (200 K à 850 K) et le champ appliqué maximal est de 7 T. Les porte-échantillons sont en plexiglas ou en cuivre selon la gamme de température considérée, basse et haute, respectivement. Cela a pour but de minimiser le signal diamagnétique du porte-échantillon.

### 2.5.3 Magnétométrie en champs intenses (champ pulsé)

Les mesures sous champs magnétiques intenses à Rossendorf (Dresde), ont été réalisées sur une partie de nos échantillons par notre collaborateur Denys Gorbunov pendant la période où les réglementations liées à la Covid empêchaient tout déplacement. Une autre campagne de mesure a eut lieu au même laboratoire et j'ai eu l'occasion de mesurer une autre série d'échantillons sous champ intense sous la supervision de Yurii Skourski.

La préparation des poudres de nos échantillons est très importante pour ces mesures. Un porte-échantillon mal préparé peut causer de nombreux problèmes différents lors de la mesure (échantillon dispersé dans le cryostat, mesure instable, etc). Ainsi, on utilise une poudre tamisée finement (taille de grains  $< 32 \mu m$ ), que l'on tasse ensuite dans des tubes longs de quelques centimètres. Ces tubes possèdent une épaisseur très fine, pour avoir une plus grande quantité de matière, et donc un signal d'aimantation plus important. Les deux extrémités du tube sont bouchées, pour limiter au mieux le déplacement de l'échantillon, puis celui-ci est placé sur la canne de mesure. Le magnétomètre étant intégré à la canne, celui-ci est composé de deux bobines branchées en opposition et d'une autre bobine externe. La sensibilité du magnétomètre étant de  $10^{-6} A.m^2$  [29, 30], cet appareil est particulièrement adapté aux mesures sur des petites quantités d'échantillons. La bobine résistive que nous avons utilisée permet d'atteindre un champ maximal de 60 T (banc de capacité de 1,44 MJ - 22 kV courant max de 30 kA [29, 31]). Celle-ci est refroidie par un flux/bain d'azote et est alimentée par les bancs de condensateurs stockés dans une salle différente. Il est possible de faire des mesures de 1,4 à 270 K selon le cryostat et la canne utilisée. La durée d'un tir en champ magnétique intense pulsé ("rise time" : 7 ms et "total pulse duration" 25 ms [29]) est trop courte pour que les grains de nos composés aient le temps de s'orienter selon le champ [32]. Il faut mentionner que bien que la température

de l'échantillon soit stabilisée avant un tir en champ pulsé, seule la partie à bas champ de la courbe d'aimantation isotherme ( $\mu_0 H < 10$  T) est vraiment à la température indiquée par la régulation (transition non-isotherme).

## 2.6 Mesures de propriétés physiques sous l'application d'un champ magnétique externe

### 2.6.1 Mesures de résistivité et magnéto-résistance

Le principe de cette mesure est celui de la mesure de la résistivité par la technique des "4 points" (premier article en 1954 par Valdes [33]). Cette technique est simple et adaptée aux mesures de faibles résistances (et donc à nos échantillons métalliques). Comme son nom l'indique, quatre contacts électriques sont faits avec l'échantillon. Les deux contacts les plus éloignés (1 et 4) servent à injecter le courant  $I_{1-4}$ , tandis que les deux contacts centraux (2 et 3) servent à mesurer la tension générée  $U_{2-3}$  par ce courant grâce à un voltmètre. Ce montage permet de prendre en compte la résistance propre à chacun des contacts. En plus de cela, le courant direct injecté dans un sens (de 1 à 4) est systématiquement injecté dans l'autre (de 4 à 1) pour se débarrasser des contributions du signal mesuré issu de l'électronique de mesure et de l'effet thermoélectrique propre à l'échantillon et aux contacts électriques. L'échantillon est un fragment de lingotin massif possédant deux faces polies parallèles. Celui-ci est collé sur une feuille de mica imbriquée dans un circuit imprimé. Le circuit est relié à différents canaux, permettant différents contacts électriques. Des fils de cuivre sont soudés aux différents canaux et ces fils sont ensuite collés à l'échantillon à la laque d'argent. Les mesures se font dans un cryostat permettant d'accéder à des températures allant de 1,5 K à 300 K. La bobine en NbTi ( $\mu_0 H_{max} = 7$  T) permet d'appliquer un champ externe transverse ou longitudinal au plan de l'échantillon selon l'orientation de la canne de mesure. Lorsque les 4 points sont équidistants et que la ligne qu'ils définissent correspond à la plus grande longueur du massif, on peut calculer la résistivité  $\rho$  de la manière suivante [33] :

$$\rho = 2\pi l \frac{V_{2-3}}{I_{1-4}} \quad (2.15)$$

avec  $l$  la distance entre les points 2 et 3. Les mesures que nous avons effectuées n'ont pas pu être quantitatives dues à l'impossibilité de faire des contacts bien alignés et équidistants à main



levée sur des échantillons de petites dimensions (3 mm x 1 mm x 1 mm). Les mesures que nous présenterons seront donc normalisées par rapport à la résistivité à la plus haute température mesurée. Ces mesures serviront donc de point de comparaison pour les autres mesures physiques. Si elles ne sont pas absolues, elles permettent une évaluation quantitative de l'évolution thermique relative.

## 2.6.2 Magnétostriction et dilatométrie thermique

Le dispositif expérimental permettant de mesurer les propriétés de striction d'échantillons massifs est un système de mesure mis en place à l'institut Néel. Les variations de longueurs de l'échantillon sont mesurées avec une résolution de 1 Å grâce à un système de mesures capacitives de très grande sensibilité. Le porte-échantillon est une cellule de mesure en Cu-Be. Il y a possibilité d'appliquer un champ magnétique horizontal ( $\mu_0 H_{max} = 6$  T) sur cette cellule de mesure capacitive, et même d'orienter la cellule selon différentes directions dans le cryostat (2,5 K à 300 K). On peut ainsi faire des mesures avec le champ externe parallèle ou perpendiculaire à la longueur comprise entre les deux parties de la cellule de mesure. L'échantillon est donc placé entre ces deux parties de la cellule Cu-Be (dont une est mobile) et celui-ci doit être de forme allongée et une de ses extrémités doit être une pointe pour un meilleur contact (et signal). Lorsque les dimensions de l'échantillon varient sous l'effet de la température ou du champ externe, la distance entre la partie fixe et la partie mobile de la cellule de mesure change, et on mesure ainsi une variation de capacité. Une variation de la capacité de  $10^{-6}$  pF correspond à une variation de longueur de 1 Å. L'échantillon est collé à la partie fixe de la cellule avec de la colle Stycast, qui résiste très bien aux températures cryogéniques. Les mesures accessibles à partir de ce dispositif expérimentales sont les suivantes :

- Mesures  $\Delta L = f(\mu_0 H)$  à température constante
- Mesures  $\Delta L = f(T)$  sous champ externe constant
- Mesures de variation angulaire  $\Delta L = f(\theta)$  sous température fixe (et  $\mu_0 H = \text{cst}$ )

## 2.6.3 Mesures de chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées en utilisant l'appareil de mesure ( PPMS : Physical Properties Measurement System ) commercial de la marque "Quantum Design" (voir notice d'utilisation de l'appareil). Le cryostat permet d'effectuer des mesures de

chaleur spécifiques de 1,9 K à 400 K en utilisant de l'hélium liquide "standard" (non isotopique). Le boîtier de mesure ("puck") est constitué de plusieurs éléments : la plateforme de mesure (platine-saphir), sur laquelle la graisse (apiézon H ou N selon la température) et l'échantillon sont déposés. La graisse sert à fixer l'échantillon à la plateforme, et a pour but de créer une très bonne conductance thermique entre l'échantillon et la plateforme  $K_2$ . La plateforme est connectée à l'armature du boîtier de mesure à travers les fils de cuivre, servant de contact électrique pour pouvoir chauffer l'échantillon et mesurer sa température. Ces fils servent aussi à limiter au mieux la conductance thermique  $K_1$  entre le puits de température / bain thermique et la plateforme de mesure. Ces composantes sont encapsulées par le bouclier thermique, servant à mieux contrôler la température de l'échantillon. Un schéma de ce système est disponible sur la Figure 2.10.

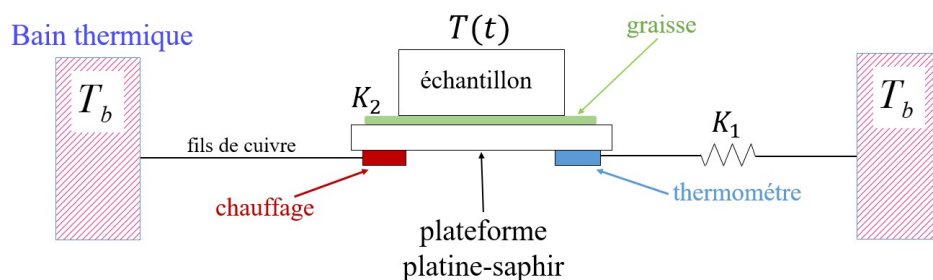


FIGURE 2.10 – Représentation schématique de la plateforme de mesure pour la chaleur spécifique.

Le principe de la mesure de chaleur spécifique est basé sur l'observation de la relaxation temporelle de la température de l'échantillon après une impulsion de chaleur. En effet, la chaleur spécifique d'un matériau peut être définie par :

$$C_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (2.16)$$

où la variation de chaleur appliquée  $dQ$  entraîne une variation de température  $dT$ . On définit  $C_x$  comme la chaleur spécifique de l'échantillon et  $C_{add}$  comme la chaleur spécifique combinée de la plateforme, de la graisse à vide, et de toute la connectique reliant la plateforme au bain thermique. Lorsqu'une puissance  $P$  est délivrée à la plateforme par le chauffage, le système est décrit par ces équations différentielles :

$$P = C_{add} \frac{dT_{add}}{dt} + K_2(T_{add} - T_x) + K_1(T_{add} - T_b) \quad (2.17)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_{add}) \quad (2.18)$$

avec  $T_b$ ,  $T_{add}$ , et  $T_x$ , les températures du cryostat, de l'addenda (plateforme + graisse à vide + connectiques), et de l'échantillon, respectivement. Lors de l'application de la puissance  $P$ , le système passe à  $T_b + \Delta T$  et  $\Delta T = P/K_1$ . Tous les moyens sont mis en œuvre pour maximiser  $K_2$  (couplage entre la plateforme et l'échantillon par le biais de la graisse) et minimiser  $K_1$  (contact avec le bain thermique au travers de quatre fils de cuivre + enceinte sous vide d'au moins  $10^{-4}$  torr). Quand il y a un très bon couplage entre l'échantillon et la plateforme à travers la graisse à vide,  $K_2 \gg K_1$ . Alors  $T_x \approx T_b$  et :

$$P = (C_{add} + C_x) \frac{dT_{add}}{dt} + K_1(T_{add} - T_b) \quad (2.19)$$

Lorsque le chauffage arrête de délivrer de la puissance à  $t = 0$ , le système se thermalise. Il y a donc une relaxation thermique jusqu'à la température du cryostat  $T_b$ .

$$T_{add}(t) = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau} \quad (2.20)$$

avec  $\tau = (C_x + C_{add})/K_1$ . Ici, 2.20 est une solution de l'équation différentielle 2.19 pour  $P = 0$ . On mesure d'abord la conductance  $K_1$  à travers la variation de température mesurée lorsqu'une puissance  $P$  est appliquée. Une première mesure de la chaleur spécifique  $C_{add}$  de l'addenda (plateforme + graisse) est faite initialement. Ensuite, on peut mesurer la chaleur spécifique de l'échantillon  $C_x$  à travers la détermination de  $\tau$  lors des mesures de relaxation. La chaleur spécifique de l'addenda est ensuite soustraite au signal brut pour obtenir seulement l'évolution de  $C_x$  en température. Cette méthode, dites méthode 1- $\tau$  n'est valide que lorsque le couplage thermique entre la plateforme et l'échantillon est supérieur à 98 % (dans la courbe relaxation). Pour une mesure de chaleur spécifique, il y a plusieurs prérequis pour l'échantillon. D'abord, la surface de contact avec le support de mesure doit être polie pour assurer le meilleur couplage thermique possible entre l'échantillon et la plateforme de mesure. Due au principe de mesure, la masse de l'échantillon doit être choisie judicieusement pour éviter un temps de mesure trop long. Typiquement, pour un composé de 5 mg, un point de mesure à 300 K prend environ 15 min. Si la masse de l'échantillon était supérieure, le temps de relaxation nécessaire à la mesure pourrait facilement atteindre une heure par point de mesure. En considérant la forte densité de points nécessaires pour détailler les différentes contributions à la chaleur spécifique

des composés étudiés, une masse trop grande est rédhibitoire.

## Bibliographie

- [1] J. H. E. Jeffes and T. N. R. Marples, “The thermodynamics of chemical transport reactions with special references to the transport of tantalum by iodine,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 17, pp. 46–52, 1972.
- [2] B. Armas, J. H. E. Jeffes, and M. G. Hocking, “The vapour transport of NbB<sub>2</sub> and TaB<sub>2</sub>,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 44, pp. 609–612, 1978.
- [3] Crystal Systems Corporation, “FZ-T-4000-H-VI-VPM-PC.” [http://www.crystalsys.co.jp/english/index\\_e.html](http://www.crystalsys.co.jp/english/index_e.html), 2023. En ligne; accès 16/08/2023.
- [4] F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyse*. EDP Sciences, 2008.
- [5] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*. [Nouvelle édition] Paris : Dunod, 1997.
- [6] Sébastien Pairs, “Microsonde de Castaing - Microanalyse par spectrométrie à sélection de longueur d’onde.” Formation CNRS Entreprises [www.neel.cnrs.fr](http://www.neel.cnrs.fr), 2021. support papiers de la formation.
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 192, pp. 55–69, 1993.
- [8] N. E. Holden, *The Impact of Depleted <sup>6</sup>Li on the Standard Atomic Weight of Lithium*, vol. 32. Chemistry International, ed. Walter de Gruyter GmbH, 2010.
- [9] NIST Center for Neutron Research, “Neutron scattering lengths and cross sections.” <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>, 2023. En ligne; accès 17/08/2023.
- [10] Institut Laue-Langevin, “D1B - CRG - High intensity two-axis powder diffractometer.” <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d1b/description/instrument-layout>, 2023. En ligne; accès 16/08/2023.
- [11] G. Courbion and G. Ferey, “Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub> : A new example of a structure with “independent F<sup>-</sup>” — A new method of comparison between fluorides and oxides of different formula,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 76, pp. 426–431, 1988.

- [12] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 65, 1969.
- [13] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, "a windows tool for powder diffraction patterns analysis materials science forum," *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, no. Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, pp. 118–123, 2000.
- [14] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, "Fullprof.98 and winplotr : New windows 95/NT applications for diffraction commission for powder diffraction," *International Union for Crystallography, Newsletter*, no. 20, 1998.
- [15] M. I. Aroyo, *International Tables for Crystallography - Volume A, Space-group symmetry*. IUCr/Wiley, 2016.
- [16] V. F. Sears, "Special feature section of neutron scattering lengths and cross sections of the elements and their isotopes," *Neutron News*, vol. 3, no. 3, 1992.
- [17] G. Cagliotti, A. Paoletti, and F. P. Ricci, "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction," *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 35, pp. 223–228, 1958.
- [18] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, pp. 79–83, 1987.
- [19] J. Rodriguez-Carvajal, "Study of micro-structural effects by powder diffraction using the program Fullprof."
- [20] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux 1, 2012.
- [21] L. B. M. Cusker, R. B. V. Dreele, D. E. Cox, D. Louer, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, pp. 36–50, 1999.
- [22] J. Rodriguez-Carvajal, "An introduction to the program Fullprof 2000 (version july 2001)."
- [23] E. A. Wood, *Crystal Orientation Manual*. Columbia University Press, New York and London, 1963.
- [24] J. L. Amoros, M. J. Buerger, and M. C. de Amoros, *The Laue Method*. Academic Press Inc. (London) LTD., 1975.
- [25] M. V. Meerssche and J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*. Editions Peeters, 1984.

- [26] J. Laugier and B. Bochu, “LMGP suite for Windows - OrientExpress.” <http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/tutorial/lmgp/orientexpress.htm>, 2023. En ligne; accès 18/09/2023.
- [27] A. Barlet, J. C. Genna, and P. Lethuillier, “Insert for regulating temperatures between 2 and 1000 K in a liquid helium dewar : Description and cryogenic analysis,” *Cryogenics*, vol. 31, pp. 801–805, 1991.
- [28] J. Genna, S. Biston, J. Cotillard, P. Lethuillier, C. Fourin, P. Hostachy, R. Rocca-Valero, and J. Roullier, “An 8-T superconducting quantum interference device magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 62, pp. 1824–1827, 1991.
- [29] EMFL - European Magnetic Field Laboratory (HZDR – Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf), “Compensated Coil Magnetometer.” <https://emfl.eu/find-experiment-old/compensated-coil-magnetometer/>, 2023. En ligne; accès 01/12/2023.
- [30] Y. Skourski, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, A. V. Andreev, and J. Wosnitza, “High-field magnetization of  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 214420, 2011.
- [31] S. Zherlitsyn, A. D. Bianchi, T. Herrmannsdoerfer, F. Pobell, Y. Skourski, A. Sytcheva, S. Zvyagin, and J. Wosnitza, “Coil Design for Non-Destructive Pulsed-Field Magnets Targeting 100 T,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 16, pp. 1660–1663, 2006.
- [32] Y. Skourski, “Communication privée,” 2023.
- [33] L. B. Valdes, “Resistivity measurements on germanium for transistors,” *Proceedings of the I. R. E.*, vol. 42, pp. 420–427, 1954.



## **Chapitre 3**

# **Étude structurale et magnétique des composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$**



## 3.1 Introduction

Les composés intermétalliques de terres rares et de métaux de transition R-M (R = terre rare et M = métal de transition 3d) sont largement étudiés pour leurs propriétés magnétiques "améliorées", ce qui conduit à de nombreuses applications magnétiques tels que les aimants permanents à haute performance, les effets magnétostrictifs utilisés dans les capteurs et les actionneurs, et les effets magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique. L'amélioration de la compréhension des propriétés structurales et/ou physiques de ces composés intermétalliques est donc de la plus haute importance pour optimiser les applications de ces matériaux, en découvrir et en concevoir de nouveaux avec des propriétés optimisées. Notre attention se porte ici sur le système ternaire  $RM_{12}B_6$  (B = bore), rapporté à l'origine par Niihara et Yajima [1], suivi par Kuz'ma et al. [2] et étudié ensuite par d'autres équipes de recherche [3][4]. Cette famille de composés intermétalliques cristallise dans la structure rhomboédrique de type  $SrNi_{12}B_6$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ). Dans ce réseau cristallin, les atomes M sont situés dans deux positions cristallographiques inéquivalentes ( $M_{1-18g}$  et  $M_{2-18h}$ ), les atomes R et B occupant respectivement les sites de Wyckoff R-3a et B-18h. Les intermétalliques  $RCO_{12}B_6$  sont stables tout au long de la série des terres rares avec des paramètres de mailles diminuant avec la contraction des lanthanides. À l'inverse, les composés  $RFe_{12}B_6$ , ne sont stables que pour la terre rare possédant le plus grand rayon métallique (La :  $r_{La} = 1,877 \text{ \AA}$ ) [5]. Des composés avec des terres rares plus petites ont pu être synthétisés, mais ceux-ci se sont révélés être métastables, tels que  $NdFe_{12}B_6$  [6] et  $PrFe_{12}B_6$  [7].

Il est intéressant de noter que des propriétés magnétiques inhabituelles ont été récemment rapportées dans le composé  $LaFe_{12}B_6$  [8], mettant en avant le magnétisme d'électron itinérant du Fe. En effet, la phase  $LaFe_{12}B_6$  présente une transition métamagnétique considérable associée à des effets magnétocaloriques [9] et de magnétostriction importants [10]. Cela a déclenché un regain d'intérêt pour l'étude des propriétés physiques fondamentales des composés  $RM_{12}B_6$  [10, 11, 12, 13, 14]. Les composés de type  $RM_{12}B_6$  à base de Co ont suscité beaucoup d'intérêt et ont été largement étudiés au cours des dernières décennies [12, 15, 16] ( $RCO_{12}B_6$  avec R = Y, Ce, Nd, Gd, Ho) pour leurs comportements ou structures magnétiques remarquables. Le composé  $YCo_{12}B_6$  est un composé ferromagnétique (FM) dont la température de Curie est particulièrement basse ( $T_C = 152 \text{ K}$ ) en dépit de sa forte teneur en Co. Il en va de même pour  $LaCo_{12}B_6$  ( $T_C = 162 \text{ K}$ ). Notre intérêt pour la série de composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  provient donc du comportement remarquable du métamagnétisme d'électrons itinérants de

LaFe<sub>12</sub>B<sub>6</sub> [8, 17], ainsi que des propriétés singulières de la solution solide LaCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub>[4], où la composition chimique joue un rôle majeur sur l'ordre magnétique, et dont le comportement magnétique à haute température reste encore inexpliqué. Si quelques études ont été rapportées pour le système LaCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub>[4, 18], qui présente une solution solide complète, aucune n'a été réalisée pour YCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub> et aucune détermination de la solubilité limite n'a été rapportée dans la littérature. Des études sur des composés similaires (RCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub> avec R = Nd, Gd, et Ho [4, 19, 20]) semblent montrer que la limite de solubilité du Fe dans les composés au Co diminue avec le rayon métallique de l'atome de terre rare ( $r_{Nd} > r_{Gd} > r_{Ho}$  [5] et la limite de solubilité dans RCo<sub>12</sub>B<sub>6</sub>  $x_{Nd} > x_{Gd} > x_{Ho}$ ). Cela démontre l'importance de la taille de l'atome de terre rare sur la solubilité du fer dans la structure. Dans le cas où R = Y ( $r_Y = 1,801 \text{ \AA}$  [21] ou  $1,773 \text{ \AA}$  [5]), on attend une limite de solubilité située entre  $x = 3$  et 5 due aux rayons métalliques proches de l'atome de Gd ( $r_{Gd} = 1,801 \text{ \AA}$ [5, 21]). Dans le but de sonder le comportement des électrons 3d dans la structure RM<sub>12</sub>B<sub>6</sub>, il convient donc de se concentrer sur le cas du composé à l'yttrium, pour lequel nous avons un espoir de substituer une quantité non négligeable de Fe au Co. Notre étude est motivée par le souhait de déterminer les propriétés physiques et le besoin de tester notre compréhension de LaFe<sub>12</sub>B<sub>6</sub> sur les composés isotopes de YCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub>.

Ce travail est donc consacré d'une part à l'étude de la solubilité du Fe dans le composé YCo<sub>12</sub>B<sub>6</sub> et d'autre part aux effets de la substitution du Fe au Co sur les propriétés structurales et magnétiques. Dans une première partie, nous décrivons l'évolution de la structure avec la teneur en Fe croissante et nous déterminerons la limite de solubilité du Fe dans YCo<sub>12</sub>B<sub>6</sub>. Ensuite, nous investiguerons les propriétés magnétiques de cette série de composés dans les états magnétiquement ordonnés et désordonnés à travers divers modèles théoriques (Landau, Kuz'min, Rhodes-Wolfarth, Moriya-Usami et Takahashi). Une autre partie portera sur des expériences de diffraction neutronique sur poudre et la résolution des structures magnétiques de ces composés. Et la dernière partie portera sur l'étude que nous avons pu réaliser sur des monocristaux de YCo<sub>12</sub>B<sub>6</sub> et YCo<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>B<sub>6</sub> grâce à une collaboration avec des chercheurs de l'Université Charles de Prague en République Tchèque.

## 3.2 Étude structurale et chimique de la série de composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

### 3.2.1 Synthèse des composés polycristallins $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

La famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  a été synthétisée selon les compositions nominales :  $x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 7; 8$ . Les échantillons ont été préparés et caractérisés par une étude systématique utilisant la diffraction des rayons X et la technique de microscopie électronique à balayage. Les alliages  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ont été synthétisés par fusion à arc électrique du mélange d'éléments de haute pureté (Y : 99,9 % en masse, Co : 99,95 % en masse, Fe : 99,9999 % en masse et B 99,5 % en masse) sous atmosphère d'argon de haute pureté. Pour garantir l'homogénéité, chaque alliage (masse totale variant typiquement entre 3 et 3,5 g) a été fondu cinq fois, le bouton étant retourné après chaque fusion. Les pertes de masse après la fusion à l'arc étaient faibles (< 0,5 % en masse). Les lingots obtenus ont été enveloppés dans une feuille de tantale, puis scellés dans des tubes de silice sous vide, et recuits à 900 °C dans un four résistif pendant trois semaines.

### 3.2.2 À propos des types structuraux des phases $\text{RM}_{12}\text{B}_6$

TABLE 3.1 – Positions atomiques dans la structure  $R\bar{3}m$  de  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$

Site	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	Nombre de voisins	Type de voisins
R	$3a$	0	0	0	24	12 $M_1$ , 6 $M_2$ , 6 B
$M_1$	$18g$	0,36840	0	0,5	13	3 $M_1$ , 4 $M_2$ , 4 B, 2 R
$M_2$	$18h$	0,42380	0,57620	0,03550	13	4 $M_1$ , 5 $M_2$ , 3 B, 1 R
B	$18h$	0,47547	0,52453	0,29123	8	4 $M_1$ , 3 $M_2$ , 1 R

Les composés de la famille  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  cristallisent selon le type structural  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  (du groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), comme tous les composés  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  [1, 2] avec  $M = \text{Fe}$  ou  $\text{Co}$ . La maille élémentaire correspondante est schématisée sur la Figure 3.1. Certains composés avec  $M = \text{Ni}$  cristallisent selon le type structural  $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$  (du groupe d'espace  $Cmc2_1$ )[3]. La Figure

3.2 illustre l'environnement atomique local de l'atome Y et des deux sites inéquivalents des atomes M. L'atome Y qui occupe le site de Wyckoff  $3a$ , est entouré de 24 proches voisins, dont la moitié sont des atomes  $M_2-18h$ , en plus de 6 atomes de  $M_1-18g$  et de 6 atomes de B. L'environnement local de la position  $M_1-18g$  est constitué de 13 atomes, dont 2 Y, 4  $M_2-18h$ , 4 voisins B et 3 atomes  $M_1-18g$ . Le site  $M_2-18h$  est également entouré de 13 voisins proches, mais on ne trouve ici qu'un atome Y, 5 atomes  $M_2-18h$ , 3 atomes B et 4 voisins  $M_1-18g$ . Des distances interatomiques Co-B remarquablement courtes ont été rapportées dans le cas du composé parent  $YCo_{12}B_6$  ( $\langle d_{Co-B} \rangle = 2,05 \text{ \AA}$ ) [15].

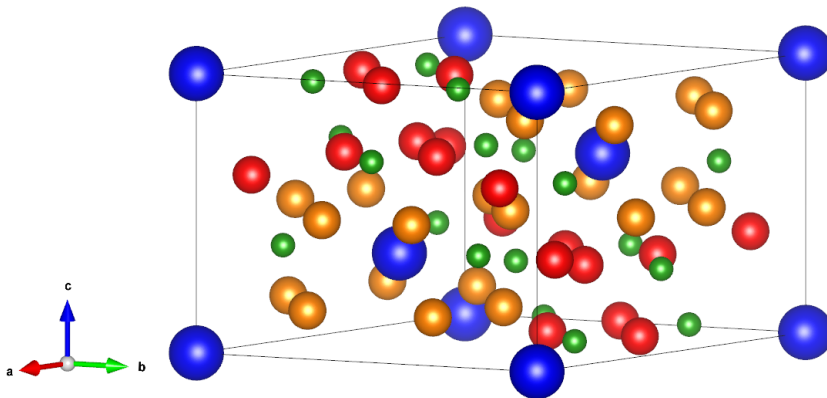


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la maille des composés de type structural  $SrNi_{12}B_6$ . Les éléments de terre rare R ( $3a$ ) sont représentés par des sphères bleues de grand volume. Les atomes  $M_1$  ( $18g$ ) sont en orange. Les atomes  $M_2$  ( $18h$ ) sont représentés en rouge, les atomes de B ( $18h$ ) sont colorés en vert.

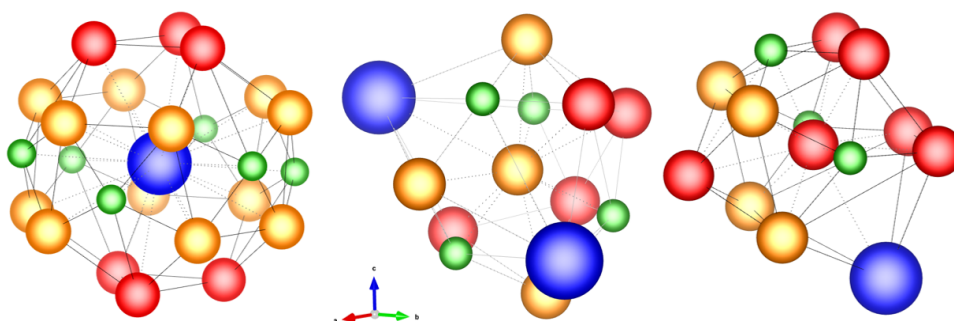


FIGURE 3.2 – Représentation schématique des environnements atomiques des positions R- $3a$ ,  $M_1-18g$ ,  $M_2-18h$  de gauche à droite respectivement. Les atomes  $18g$ -Co/Fe sont représentés en orange. Les atomes de  $18h$ -Co/Fe sont représentés en rouge, les atomes de B sont colorés en vert et les éléments de terre rare par de grosses sphères bleues.

### 3.2.3 $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ : Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'étude de la composition chimique de nos échantillons par MEB/EDX a révélé la présence d'une phase principale majoritaire jusqu'à  $x = 4$ . Le ratio atomique R/M (ici Y/(Co,Fe)) de cette phase correspond au ratio 1/12 attendu pour les phases  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  (voir Table 3.2).

TABLE 3.2 – Résultats des mesures de spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X pour les différentes phases des échantillons de compositions nominales  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

Composition nominale $x$	Ratio Fe/Co mesuré	Ratio Fe/Co idéal	Ratio Y/(Fe,Co) mesuré	Ratio Y/(Fe,Co) idéal
0	0	0	0,069(12)	0,083
1	0,081(9)	0,091	0,071(12)	
2	0,175(18)	0,200	0,070(12)	
3	0,297(27)	0,333	0,070(12)	
4	0,407(36)	0,500	0,074(12)	
5,5	0,515(40)	0,846	0,077(12)	

Les images MEB (Figure 3.3) montrent toutes la présence d'une phase plus légère (gris sombre/noire) qui ne contient pas d'Y et aussi une phase lourde (blanche) et donc riche en Y. Ces images MEB (Figure 3.3) montrent que la phase identifiée comme  $\text{Y}(\text{Co}, \text{Fe})_{12}\text{B}_6$  (en gris "intermédiaire") est présente jusqu'à  $x = 5,5$  mais à cette composition, la phase n'est plus majoritaire. Les résultats de la microanalyse (voir Table 3.2) montrent que le ratio Fe/Co augmente avec la teneur en Fe, mais que pour  $x = 4$ , ce ratio est légèrement inférieur à celui attendu (Table 3.2). Mais, notons que d'une manière générale, il semble y avoir une tendance globale à surestimer la teneur en Co. Le ratio est même largement en dessous de celui attendu pour  $x = 5,5$ . Le rapport Fe/Co est beaucoup plus faible que ce qui est attendu et est plus en accord avec ce qui pourrait être mesuré pour  $x = 4$  ou 4,5. La Figure 3.3-f montre une image de composition chimique  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  pour  $x = 5,5$ . Cette image illustre le mieux toutes les phases secondaires que nous avons pu rencontrer dans cette famille de composés. En blanc ou gris très clair, nous avons toutes les phases riches en terre rare comme  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}(\text{Co}, \text{Fe})_4\text{B}_4$ . En noir et gris sombre, ce sont toutes les phases légères, relativement aux

autres, comme  $(\text{Co, Fe})_2\text{B}$  et  $\alpha\text{-(Co, Fe)}$ . En gris "intermédiaire", nous avons la phase d'intérêt  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_{12}\text{B}_6$ .

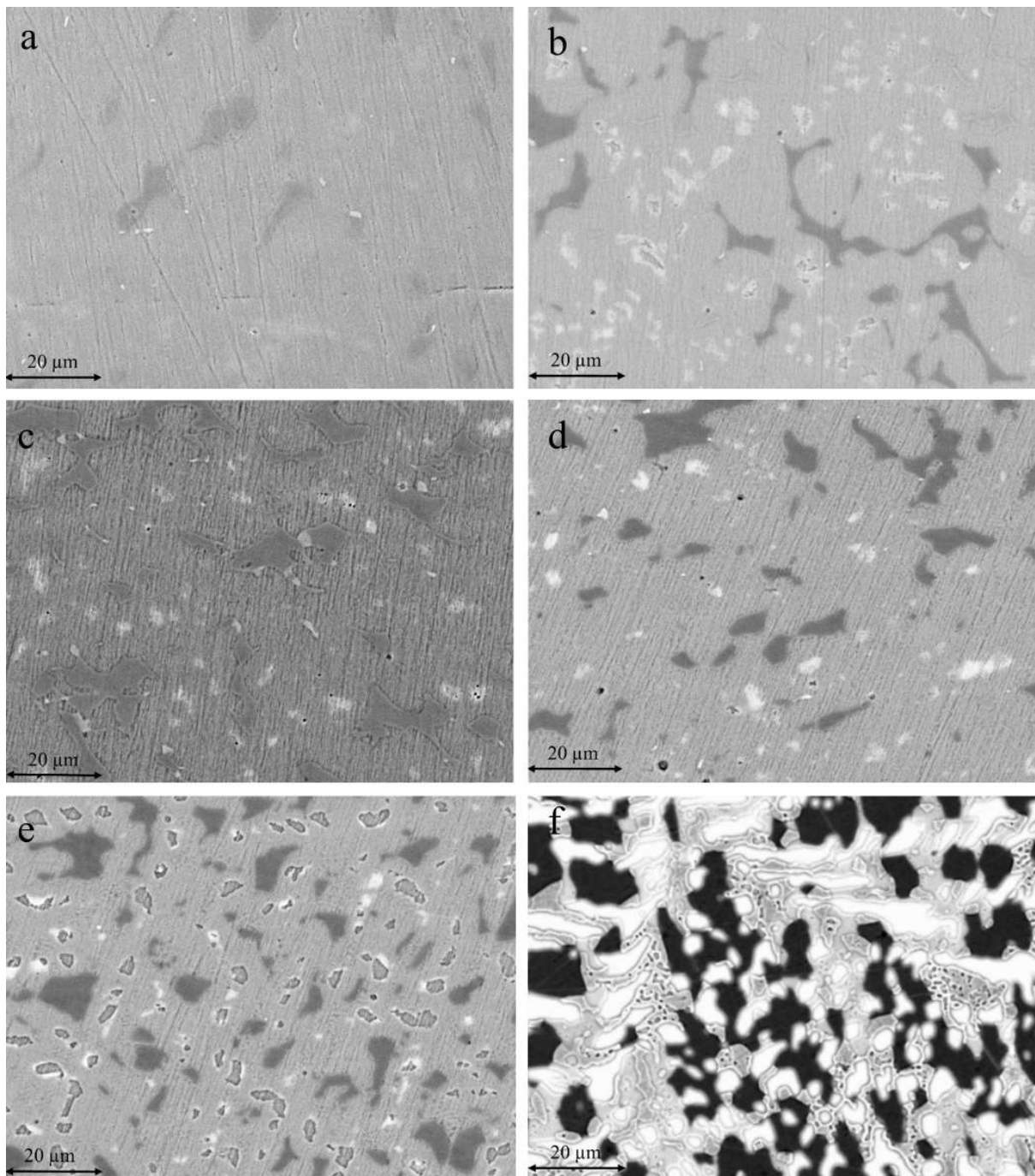


FIGURE 3.3 – Imagerie par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) pour les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les figures a, b, c, d, e, et f correspondent aux compositions  $x= 0, 1, 2, 3, 4,$  et  $5,5$  respectivement. De a à c, la phase blanche est  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , la phase "gris intermédiaire" est  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_{12}\text{B}_6$ , et gris sombre pour les borures de  $(\text{Co, Fe})$ . De d à e, la phase blanche est  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , la phase "gris intermédiaire clair" est  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_4\text{B}_4$ , la phase "gris intermédiaire sombre" est  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_{12}\text{B}_6$ , et le gris sombre pour  $(\text{Co, Fe})_2\text{B} + \alpha\text{-(Co, Fe)}$ . Pour f, la phase blanche est  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_4\text{B}_4$ , la phase "gris intermédiaire" est  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_{12}\text{B}_6$ , et le gris sombre pour  $(\text{Co, Fe})_2\text{B} + \alpha\text{-(Co, Fe)}$ .

### 3.2.4 $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ : Diffraction de rayons X, affinements de Rietveld, et évolution structurale

Un affinement Rietveld du diagramme de diffraction (mesuré avec les raies d'émissions  $K_\alpha$  du Cu) pour l'échantillon de composition nominale  $x = 0,5$  est présenté sur la Figure 3.4. L'analyse du diagramme révèle que la phase principale, identifiée comme  $\text{YCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ , correspond à environ 91(3) % en masse de l'échantillon, ce qui confirme les résultats de la microscopie électronique mentionnés précédemment. Les paramètres de maille obtenus sont  $a = 9,442(6)$  Å et  $c = 7,438(6)$  Å. La phase minoritaire peut être indexée selon le groupe d'espace quadratique  $I4/mcm$  et correspond à la phase de type  $\text{Co}_2\text{B}$ . Sa teneur s'élève à  $9(\pm 3)$  % en masse pour l'échantillon  $\text{YCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ . Un comportement similaire a été observé pour les compositions avec  $x < 2$ .

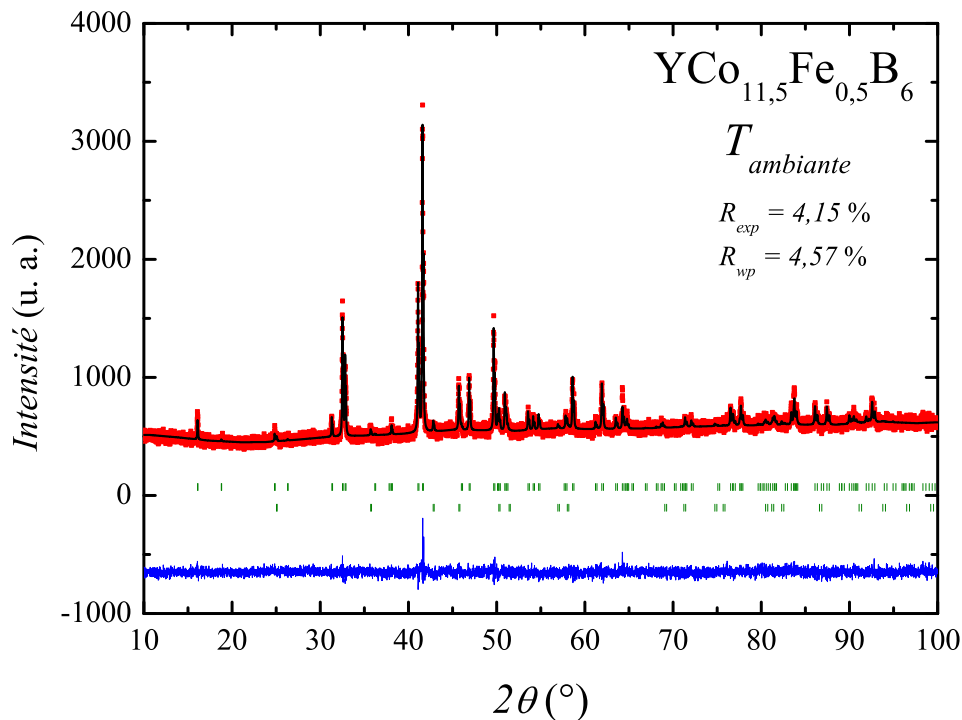


FIGURE 3.4 – Affinement selon la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X mesuré à température ambiante pour  $\text{YCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$ . La première phase est  $\text{YCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$  ( $R_B = 14,6(\%)$ ) et la deuxième est  $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{B}$  ( $R_B = 28,5(\%)$ ).

L'analyse selon la méthode Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X - Figure 3.5 - pour le composé  $x = 2,5$  confirme la présence de la structure  $R\bar{3}m$  comme phase majoritaire avec  $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$  (groupe d'espace  $Pnma$ ) comme impureté et des traces de  $\alpha$ -(Fe, Co). Un comportement similaire a été observé pour les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à  $2 \leq x \leq 3$  (voir Fig. 3.6). Pour  $x = 5,5$ , la phase  $\text{Y}(\text{Co}, \text{Fe})_{12}\text{B}_6$  est toujours

présente, mais minoritaire, et sa quantité diminue de manière significative pour une plus grande teneur en Fe. Il convient de noter que pour  $x \geq 6$ , la phase de type  $RM_{12}B_6$  n'est pas détectée dans les diagrammes de diffraction (Figure 3.6). Les seules phases restantes sont  $(Co, Fe)_2B$   $\alpha$ - $(Fe, Co)$ , et  $Y(Co, Fe)_4B_4$ . La disparition de la phase  $RM_{12}B_6$  à  $x = 6$ , ainsi que la saturation du ratio Fe/Co mesurée pour l'échantillon  $x = 5,5$  (le rapport Fe/Co de la phase  $RM_{12}B_6$  est celui de  $x = 4$  ou 4,5) nous permettent de déduire que la limite de solubilité est atteinte autour de cette valeur de la teneur en Fe.

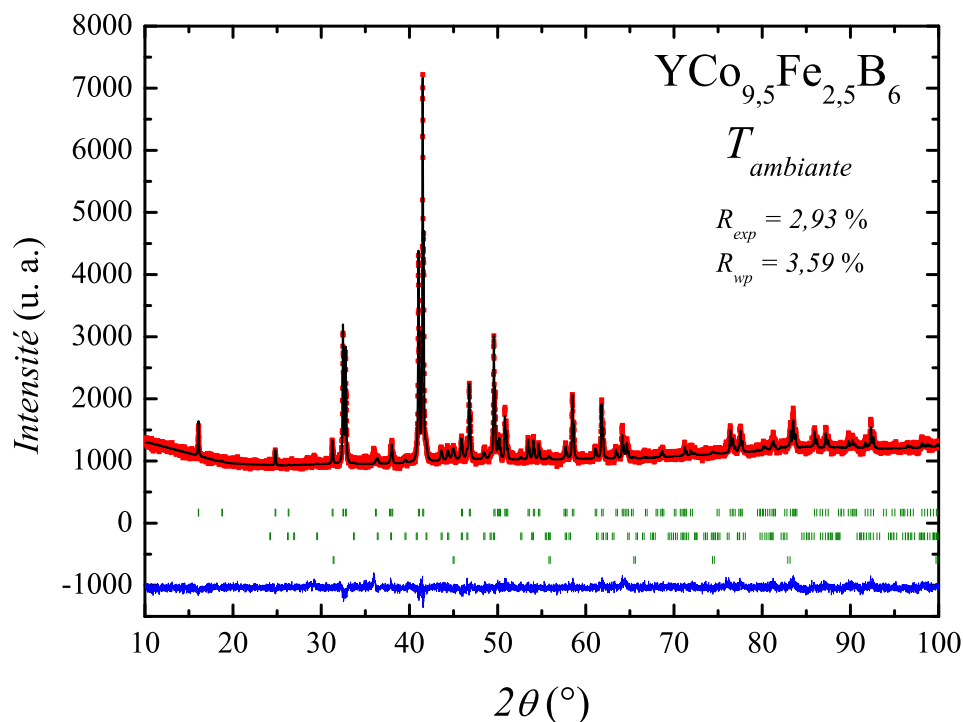


FIGURE 3.5 – Affinement selon la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X mesuré à température ambiante pour  $YCo_{9,5}Fe_{2,5}B_6$ . La première phase est  $YCo_{9,5}Fe_{2,5}B_6$  ( $R_B = 14,2(\%)$ ), la deuxième est  $(Co, Fe)_3B$  ( $R_B = 34,0(\%)$ ), et la troisième est  $\alpha$ - $(Co, Fe)$  ( $R_B = 17,6(\%)$ ).

La concentration de chaque phase a été déterminée à partir de l'analyse de Rietveld et les résultats correspondants sont représentés sur la Figure 3.7. Il apparaît clairement que jusqu'à  $x = 3$ , les échantillons contiennent une phase principale  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  avec des traces de borures de métaux de transition  $(Co, Fe)_2B$  voire de  $(Co, Fe)_3B$  pour  $x = 2$  et 2,5. Pour une plus grande teneur en Fe, la concentration en impuretés augmente de manière significative, la phase principale  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  correspondant à 60% pour  $x = 4,5$ . En outre, on peut noter l'apparition d'une grande quantité de  $Y(Co, Fe)_4B_4$  et de traces d'impuretés  $Y_2O_3$  pour  $x > 3,5$ . Comme le montre la Figure 3.7, la structure  $R\bar{3}m$  de la série  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  est de loin la phase principale jusqu'à  $x = 4,5$ .



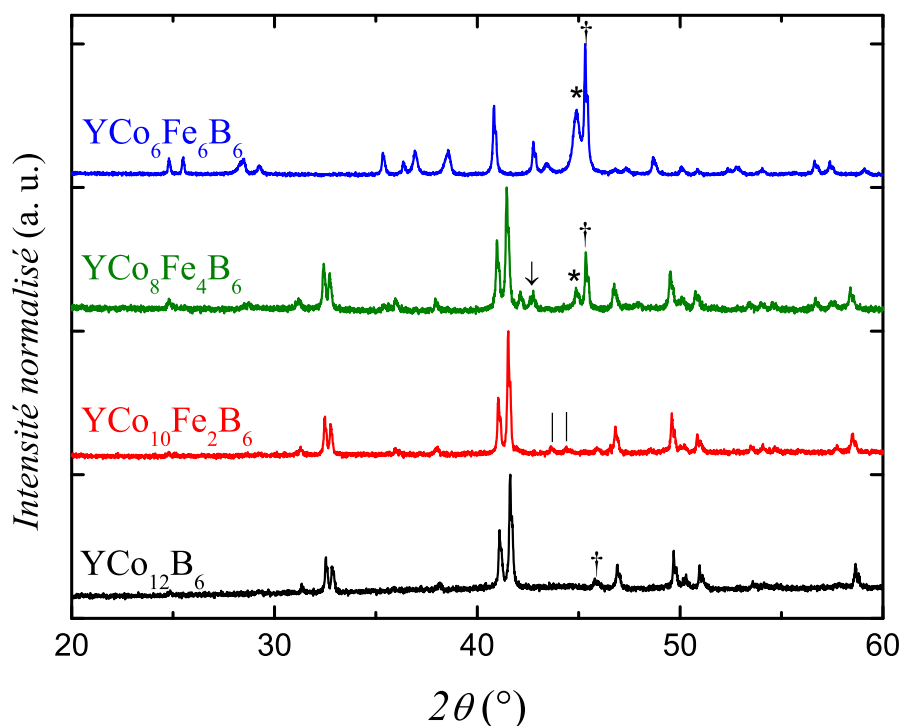


FIGURE 3.6 – Diagrammes de diffraction de rayons X mesurés à température ambiante pour différentes compositions de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Mesure de diffraction effectuée en géométrie Bragg-Brentano avec les longueurs d'onde d'émission de l'anticathode en cuivre  $K_{\alpha_1}$  ( $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,540562 \text{ \AA}$ ) et  $K_{\alpha_2}$  ( $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,544390 \text{ \AA}$ ). Les symboles †, |, \*, et ↓ indiquent le pic le plus intense des phases secondaires  $(\text{Co, Fe})_2\text{B}$ ,  $(\text{Co, Fe})_3\text{B}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ , et  $\text{YCo}_4\text{B}_4$  respectivement.

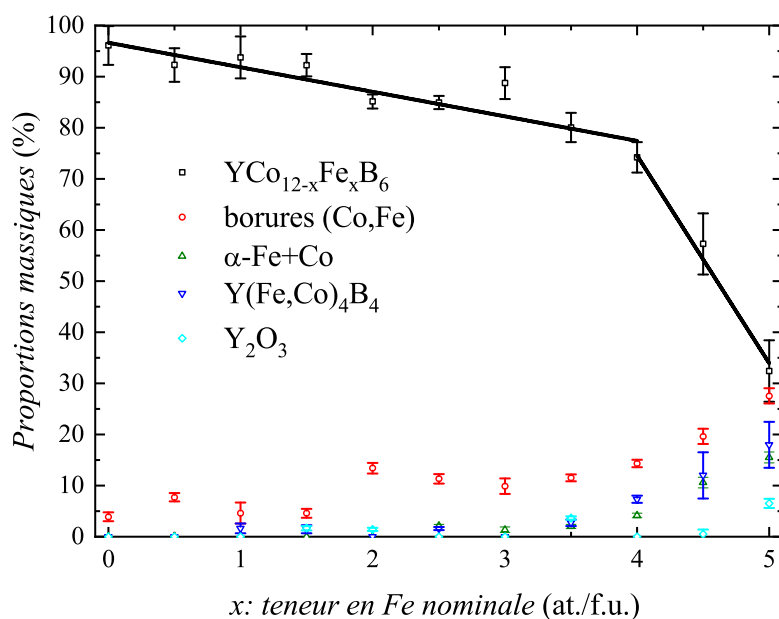


FIGURE 3.7 – Proportion massique des différentes phases présentes en fonction de la teneur nominale en Fe pour la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Résultats obtenus par affinement de diagrammes de diffraction de rayons X selon la méthode Rietveld.

En dessous de cette composition, des traces de borures de (Co,Fe) ((Co, Fe)<sub>2</sub>B ou (Co, Fe)<sub>3</sub>B) sont détectées par diffraction des rayons X. La teneur moyenne en phase de borures de métal de transition est estimée à environ 9 % jusqu'à  $x = 3$ . Elle augmente ensuite continuellement. Au-dessus de  $x = 5$ , la phase (Co, Fe)<sub>2</sub>B devient prédominante avec des traces supplémentaires de  $\alpha$ -(Co, Fe). Une quantité significative de phase Y(Co, Fe)<sub>4</sub>B<sub>4</sub> (type structural CeCo<sub>4</sub>B<sub>4</sub> :  $P4_{2/n}cm$ )[22, 23] est perceptible à partir de  $x = 3,5$ . L'identification des phases par diffraction de rayons X est donc confirmée par la microanalyse (MEB/EDX) au moyen de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. En combinant ces résultats avec les données de diffraction des rayons X discutées ci-dessus, nous concluons que la proportion de la phase YCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub> commence à diminuer de manière significative à l'approche de la limite de solubilité d'environ 4,5 atomes de Fe par formule unité, et qu'elle chute même de manière spectaculaire au-delà de 4,5 atomes de Fe par formule unité.

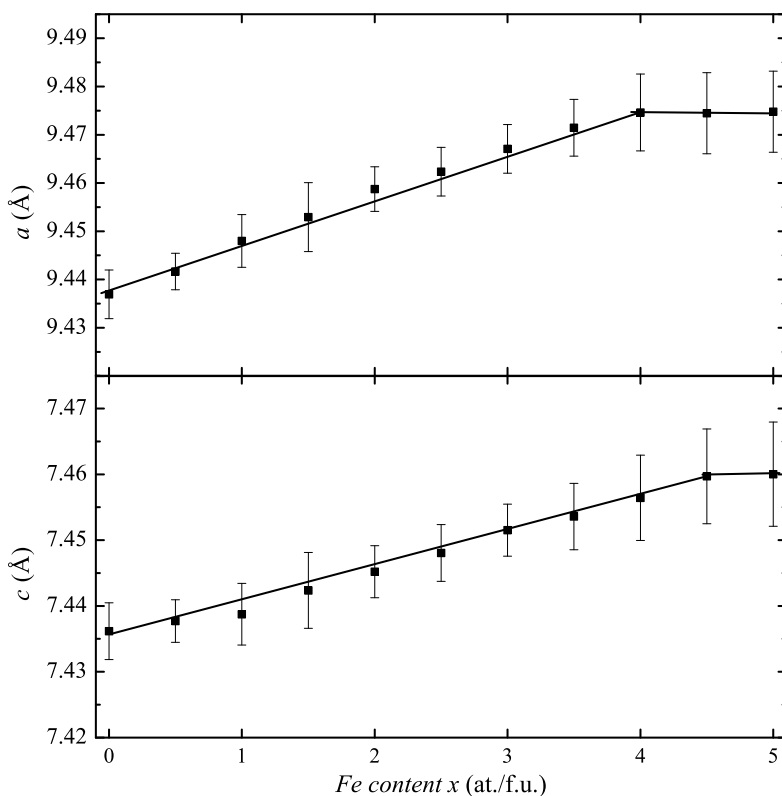


FIGURE 3.8 – Évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  pour la série de composés YCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub> en fonction de la concentration en Fe. Résultats obtenus par affinement de diagrammes de diffraction de rayons X selon la méthode Rietveld.

Les paramètres de maille dérivés des affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X sont représentés sur les Figures 3.8 et 3.9 et les valeurs correspondantes sont indiquées dans le tableau 3.3 pour tous les composés étudiés. Les deux paramètres de réseau,  $a$

et  $c$ , présentent un comportement linéaire et augmentent avec la teneur en Fe. Le taux d'expansion s'élève à  $\Delta a/a = 0,399\%$  et  $\Delta c/c = 0,273\%$  pour  $a$  et  $c$  respectivement, conduisant ainsi à une expansion volumique globale de  $\Delta V/V = 1,07\%$ .

Il est intéressant de noter que le paramètre de réseau  $a$  sature à environ  $9,475 \text{ \AA}$  pour  $x \geq 4$ . Le paramètre  $c$  sature également, mais pour une teneur en Fe de  $x = 4,5$  à une valeur de  $7,460 \text{ \AA}$ . En combinant ces résultats avec ceux discutés ci-dessus, nous concluons que la limite de solubilité du Fe dans la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  est d'environ  $x = 4,5$ . L'expansion de la maille est plus prononcée dans le plan de base hexagonal. Dans l'ensemble, un taux d'expansion de  $1,55 \text{ \AA}^3$  par atome de Fe est obtenu dans la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . L'expansion de la cellule unitaire observée est cohérente avec la différence de taille des atomes de Fe ou de Co,  $r_{\text{Fe}} = 1,27 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Co}} = 1,25 \text{ \AA}$  selon les calculs de Teatum et Gschneidner [5].

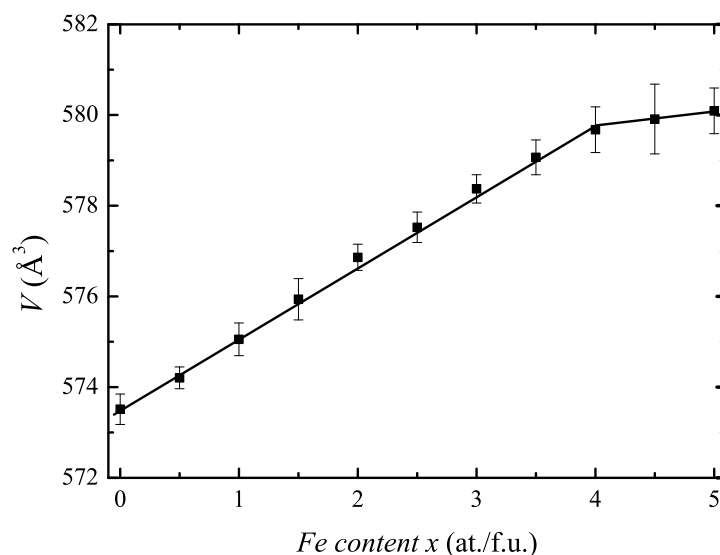


FIGURE 3.9 – Évolution du volume de maille  $V$  pour la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en fonction de la concentration en Fe. Résultats obtenus par affinement de diagrammes de diffraction de rayons X selon la méthode Rietveld.

L'emplacement précis des atomes de Fe dans la structure cristalline n'a pas pu être déterminé ici puisque le Co et le Fe ont une longueur de diffusion similaire pour la diffraction des rayons X (différence d'un seul électron). Le fait que la limite de solubilité des atomes de Fe soit inférieure à  $x = 6$ , c'est-à-dire inférieure à la moitié des positions disponibles pour les métaux de transition M, indique que même dans l'hypothèse d'une localisation préférentielle sur un site, ce site ne pourrait pas être entièrement occupé par les atomes de Fe dans les composés à base de Y. Alors que pour La, la substitution est complète (solution solide de  $x = 0$  jusqu'à  $x = 12$ ); les composés  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont stables. En effet, étant donné que la sub-

stitution du Fe au Co nécessite une expansion significative du réseau, cette substitution devrait être plus difficile dans une cellule unitaire restreinte telle que celle de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . Les études de spectroscopie Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  et de diffraction des neutrons sur les composés pseudo-ternaires de  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  [4] [16] indiquent que le Fe montre une forte occupation préférentielle du site  $18h$ . Il serait intéressant d'effectuer des études similaires sur la présente série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  afin de déterminer précisément le schéma de substitution du Fe dans la structure cristalline rhomboédrique. Il est utile de comparer la limite de solubilité du Fe obtenue ici pour le composé à base de Y à celle rapportée précédemment pour d'autres composés isotypes tels que ceux contenant du La ou du Gd. L'atome de La est le plus grand des lanthanides (rayon métallique  $r_{\text{La}} = 1,877 \text{ \AA}$  [5][21]) et le Gd se situe au milieu de la série des lanthanides ( $r_{\text{Gd}} = 1,801 \text{ \AA}$ , proche de celui de l'yttrium  $r_{\text{Y}} = 1,773 \text{ \AA}$  [5] et  $r_{\text{Y}} = 1,801 \text{ \AA}$  [21]). La substitution du Fe au Co a été bien étudiée dans le  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  [4]. Alors qu'une solution solide complète existe entre  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , les études sur les composés  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ont révélé la formation de la phase 1 :12 :6 jusqu'à  $x = 4$  (le composé est pur jusqu'à  $x = 3$  mais peut être synthétisé au-delà) ainsi qu'une sensibilité extrême du moment magnétique au dopage Fe [19]. Pour les terres rares lourdes comme Ho, la teneur maximale en Fe est encore réduite à  $x \approx 2,5$  [20]. La Figure 3.10 rapporte l'évolution de la limite de solubilité du Fe dans la série  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  et permet de déterminer le rayon métallique de l'yttrium dans cette série de composés.

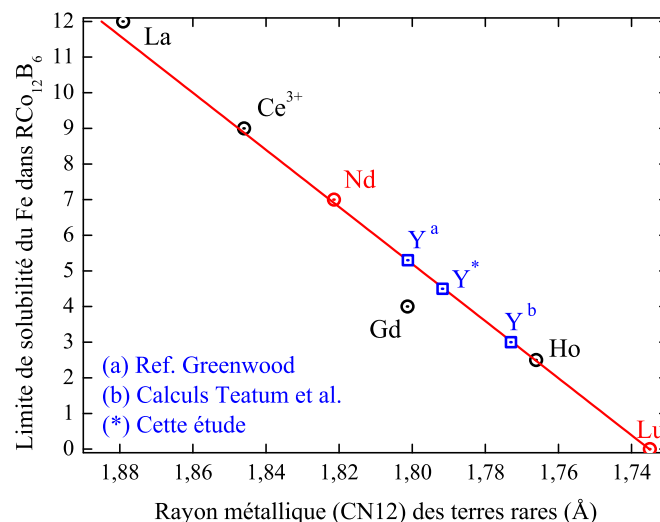


FIGURE 3.10 – Limite de solubilité du Fe dans la formule chimique  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en fonction du rayon métallique des terres rares. En rouge, les terres rares dont les études n'existent pas ou ne sont pas suffisantes pour déterminer la limite. [4][5] [19] [20][24][21]

On obtient ainsi  $r_{\text{Y}} = 1,792 \text{ \AA}$ , un rayon métallique intermédiaire entre celui du Gd ( $r_{\text{Gd}} = 1,801 \text{ \AA}$ ) et du Tb ( $r_{\text{Tb}} = 1,783 \text{ \AA}$ ) [5][21]. Au vu de la cohérence des résultats présentés Figure

3.10, nous pouvons proposer d'utiliser cette évolution pour connaître à priori la solubilité limite du Fe pour tous les éléments de terre rare dans les séries de composés  $\text{RCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . En appliquant ce raisonnement à l'atome Lu, on peut déterminer que la limite de solubilité du Fe dans  $\text{LuCo}_{12}\text{B}_6$  a de fortes probabilités d'être très proche de zéro. Cela justifie notre choix d'étudier la série de composés où la terre rare non magnétique est l'yttrium et non le lutécium.

TABLE 3.3 – Paramètres de maille de la structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$  (décrit en hexagonal) de la famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les distances interatomiques moyennes entre métaux  $3d$  ont été obtenus suite aux affinements selon la méthode Rietveld (Fullprof Suite : Bond Strength).

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\langle d_{M_1-M_1} \rangle$ (Å)	$\langle d_{M_1-M_2} \rangle$ (Å)	$\langle d_{M_2-M_2} \rangle$ (Å)
0	9,437(6)	7,436(5)	573,5(6)	2,520(11)	2,502(9)	2,532(12)
0,5	9,442(6)	7,438(5)	574,2(6)	2,517(11)	2,510(9)	2,516(12)
1	9,448(6)	7,439(5)	575,1(6)	2,531(11)	2,509(9)	2,540(12)
1,5	9,453(6)	7,442(5)	575,9(6)	2,525(11)	2,510(9)	2,530(12)
2	9,459(6)	7,445(5)	576,9(6)	2,527(11)	2,513(9)	2,537(12)
2,5	9,462(6)	7,448(5)	577,5(6)	2,521(11)	2,520(9)	2,536(12)
3	9,467(6)	7,451(5)	578,4(6)	2,527(11)	2,517 (9)	2,533(12)
3,5	9,471(6)	7,453(5)	579,1(6)	2,525(11)	2,524 (9)	2,535(12)
4	9,475(6)	7,456(5)	579,7(6)	2,529(11)	2,516 (9)	2,544(12)
4,5	9,474(6)	7,460(5)	579,9(6)	-	-	-
5	9,475(6)	7,460(5)	580,1(6)	-	-	-

Toutes les distances interatomiques discutées par la suite ont été obtenues à partir des résultats de l'analyse de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X. Les Figures 3.11 à 3.14 montrent l'évolution des distances interatomiques avec la concentration en Fe pour chacune des distances considérées. La multiplicité indiquée pour les distances entre métaux  $3d$  est reliée aux nombres de premiers voisins  $M_1$  ou  $M_2$  pour chaque atome  $M$ . Les distances interatomiques entre les atomes Y et les atomes Fe/Co n'ont pas changé avec l'augmentation

de la concentration en Fe. Cependant, nous avons remarqué que la distance entre Y(R-3a) et Fe/Co(M<sub>1</sub>-18g) était sensiblement plus grande que celle avec Fe/Co du site M<sub>2</sub>-18h (0,17 Å de différence). En ce qui concerne les distances interatomiques Fe/Co entre le site M<sub>1</sub>-18g et le site M<sub>2</sub>-18h, une distance augmente puis sature autour de  $x = 2,5$  où elle atteint une valeur  $> 2r_{Fe} = 2,548$  Å. L'autre distance 18g-18h semble diminuer très lentement avec la concentration en Fe et est aussi la plus petite distance entre métaux 3d du composé ( $\langle d \rangle = 2,475$  Å  $< 2r_{Co} = 2,504$  Å). Les taux d'occupation du Fe ou du Co dans les deux sites 18g et 18h ont été fixés en fonction des valeurs obtenues pour ces deux sites par les études de spectroscopie Mössbauer sur LaFe<sub>12-x</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>6</sub> par Rosenberg et al[4]. On peut voir que les composés avec  $x = 0,5$  et 1 posent problèmes au niveau des distances interatomiques. Celles-ci montrent une dispersion notable.

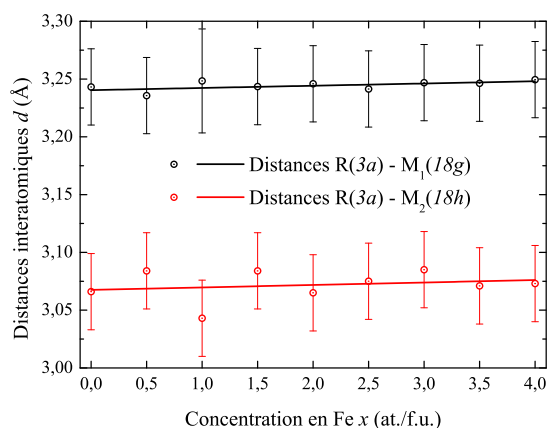


FIGURE 3.11 – Évolution des distances interatomiques entre les atomes de terres rares et les métaux de transition 3d en fonction de la teneur en Fe.

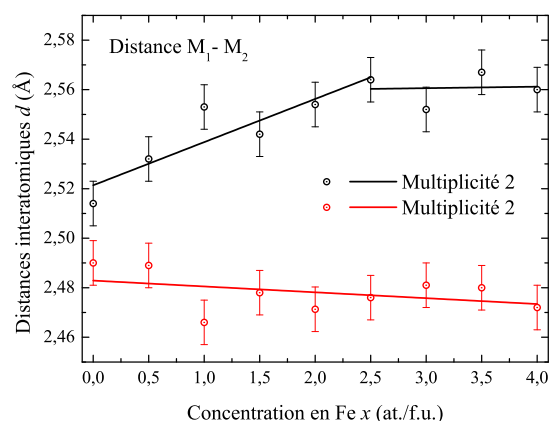


FIGURE 3.12 – Évolution des distances interatomiques entre les deux sites de métaux de transition M<sub>1</sub>-18g et M<sub>2</sub>-18h en fonction de la teneur en Fe.

Les distances entre Fe/Co du même site M<sub>1</sub>-18g se sont avérées être les plus stables dans cette série de composés (Table 3.3 et Figure 3.13), et montrent une très faible évolution avec la composition. Cela peut indiquer que le Co est plus présent dans ce site. Le cas des distances interatomiques des atomes de Fe/Co du site M<sub>2</sub>-18h (Figure 3.14) est le suivant : deux distances de multiplicités 1 et 2 augmentent, tandis qu'une distance de multiplicité 2 diminue. La distance de multiplicité 1 devient même la plus grande distance M-M mesurée dans cette série de composés à partir de  $x = 2$  ( $d = 2,570(11)$  Å). Pour  $x = 4$ , on a même la distance record de 2,585 Å, bien supérieure à deux fois le rayon Fe-Fe ( $> 2r_{Fe} = 2,548$  Å). Une telle distance interatomique peut être de nature à défavoriser la formation de la phase de type structurale SrNi<sub>12</sub>B<sub>6</sub>. La tendance générale indique que la distance interatomique moyenne augmente à mesure que

la concentration en Fe augmente, ce qui signifie que le Fe semble occuper préférentiellement ce site cristallographique (voir Table 3.3).

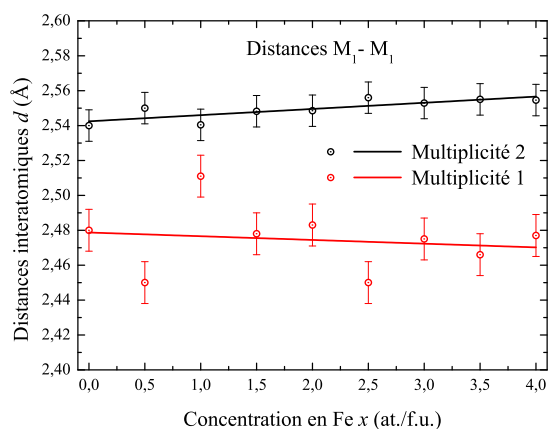


FIGURE 3.13 – Évolution des distances interatomiques entre les métaux de transition  $M_1-18g$  en fonction de la teneur en Fe.

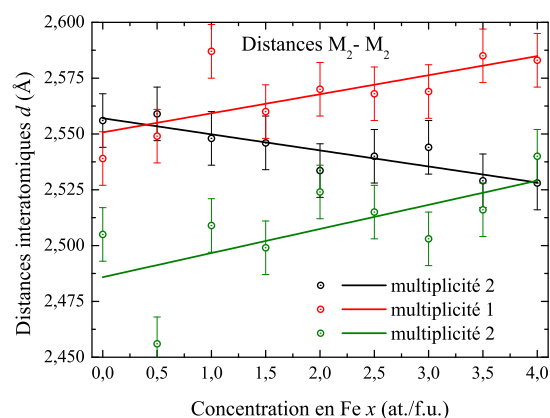


FIGURE 3.14 – Évolution des distances interatomiques entre les métaux de transition  $M_2-18h$  en fonction de la teneur en Fe.

### 3.2.5 Limite de solubilité de la série de composés $YCo_{12-x}Fe_xB_6$

L'analyse chimique et structurale nous a permis d'identifier les différentes impuretés présentes et de déterminer les proportions massiques de chacune des phases à travers deux méthodes complémentaires, la diffraction de rayons X sur poudres et la microscopie électronique à balayage associé à l'EDX. Suite à cela, la limite de solubilité du Fe dans  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  a donc pu être située à  $x = 4,5$  - confirmant ainsi l'importance des effets stériques dans la synthèse et la stabilité de ces composés. Il n'est pas impossible que cette solubilité puisse être étendue par l'emploi de méthodes de synthèse hors équilibre, telle que l'hypertrempe, ou la mécanosynthèse (broyage mécanique). Ceci reste à explorer et n'a pas fait l'objet d'étude dans le cadre de cette thèse. L'évolution des paramètres de maille avec la teneur en Fe croissante est cohérente avec une loi de Vegard, comportement cohérent pour les substitutions Fe/Co dans les composés de type  $RCO_{12}B_6$  [4][19][20]. Pour le plan de base de la structure hexagonale, le paramètre  $a(=b)$  sature à  $x = 4$ , tandis que le paramètre  $c$  sature à  $x = 4,5$ . Grâce aux mesures de diffraction de rayons X, nous avons aussi pu étudier l'évolution des distances interatomiques, voir que les distances entre terres rares et métaux  $3d$  sont très stables et dépendent très peu de la composition. En revanche, les distances entre métaux  $3d$  évoluent de manières très variées. L'analyse de nos résultats expérimentaux pointe un accroissement d'une distance particulière entre atomes Fe- $18h$ , ce qui pourrait être un facteur défavorable et déstabilisant pour la forma-

tion de ce type de structure  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Tout cela sert aussi à établir une base pour la discussion de l'évolution du magnétisme de ces composés avec la teneur en Fe. Enfin, signalons qu'une partie des résultats de cette étude ont été publiés dans la référence [25].

### 3.3 Étude du magnétisme d'électrons itinérants dans la série de composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

#### 3.3.1 Correction du signal de l'impureté ferromagnétique

Dans le but d'identifier précisément chacune des impuretés magnétiques, nous avons combiné les résultats obtenus par diffraction de rayons X à des mesures thermomagnétiques réalisées sur une balance de Faraday (Balmag - mesure de 300 K à 1200 K). Grâce à la diffraction de rayons X, nous avons pu identifier quelle phase de borures de (Fe,Co) était présente dans chaque échantillon. Par exemple, le diffractogramme pour  $x = 1,5$  indique que l'impureté est  $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{B}$ .

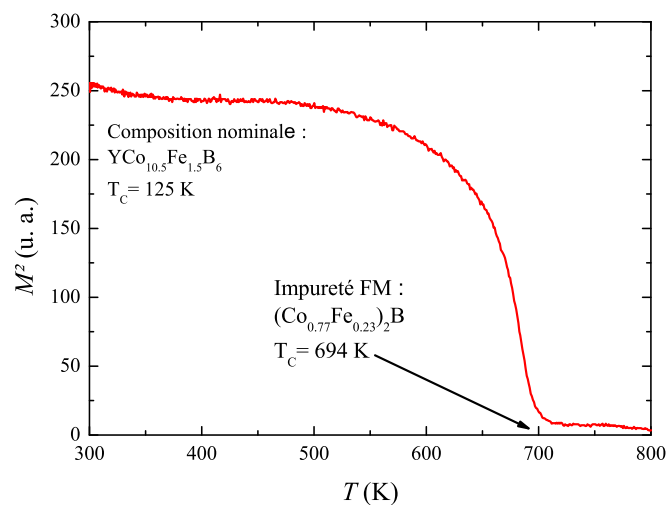


FIGURE 3.15 – Courbe thermomagnétique  $M^2 = f(T)$   $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  mesurée sous champ faible (entrefer d'un aimant permanent). L'axe  $y$  est en unités arbitraires dues aux particularités de la balance de Faraday.

La balance thermomagnétique de Faraday nous a permis de mesurer précisément la température de Curie de l'impureté ferromagnétique et ainsi de déterminer le rapport Fe/Co de l'impureté avec précision. À titre d'exemple, la courbe thermomagnétique  $M^2 = f(T)$  est visible sur la Figure 3.15 pour la composition nominale  $x = 1,5$ . À partir des nombreuses informations présentes dans la littérature[26][27][28], cette mesure nous a permis d'identifier



l'impureté comme étant  $(\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,23})_2\text{B}$ , une phase avec un ratio Fe/Co plus élevé que la phase principale. L'impureté étant plus riche en Fe que la phase  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , cela semble expliquer pourquoi notre étude MEB/EDX a montré que les composés avaient tous un léger déficit en Fe. La correction du signal de l'impureté magnétique est faite de la manière suivante : une mesure de la courbe d'aimantation isotherme à  $T \gg T_c$  de  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  mais  $T < \frac{T_c}{2}$  de l'impureté FM est nécessaire pour avoir seulement la contribution FM de l'impureté combinée à la contribution purement PM de notre phase principale (voir Figure 3.17).

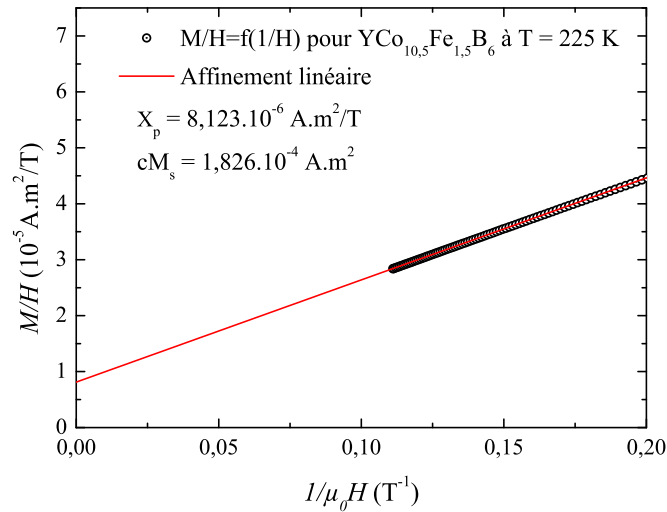


FIGURE 3.16 – Tracé de  $M/H = f(1/H)$  du composé  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  selon la méthode de Honda-Owen.

Ensuite, on utilise la correction de Honda-Owen présentée Figure 3.16 en traçant  $M/H = f(1/H)$  dans le domaine  $H^{-1} \rightarrow 0$  pour déterminer la susceptibilité paramagnétique de la phase principale [29]. La susceptibilité mesurée  $\chi$  résulte alors de la contribution  $\chi_p$  de la phase majoritaire et paramagnétique, et de la contribution de l'impureté ferromagnétique  $cM_s/H$  :

$$\chi = \chi_p + \frac{cM_s}{H} \quad (3.1)$$

La concentration en impureté est représentée par  $c$  tandis que  $M_s$  correspond à l'aimantation à saturation de la phase d'impureté à une température donnée.

On peut ainsi dissocier les différents signaux comme on peut le voir sur la Figure 3.17. L'allure du signal ferromagnétique reste globalement inchangée jusqu'à très basse température. Donc en associant l'allure de ce signal à une valeur de  $M_s$  adaptée à la température considérée, on peut séparer les deux signaux FM et obtenir l'allure exacte de la courbe d'aimantation de notre phase principale.

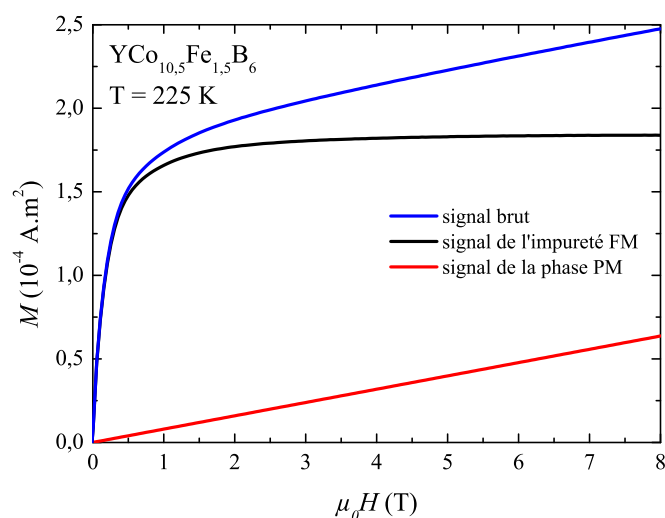


FIGURE 3.17 – Comparaison des différents signaux magnétiques du composé  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  mesurés à 225 K.

Si seule l'impureté FM est présente, on pourrait se contenter de cette méthode pour corriger la masse de l'échantillon. Cependant, la majorité de nos échantillons possèdent plusieurs impuretés magnétiques et certaines impuretés non magnétiques, quantifiables seulement via la méthode Rietveld. Nous avons donc d'abord utilisé la méthode de Honda-Owen pour séparer les signaux PM des signaux FM. Un avantage de cette méthode est qu'il est possible d'extraire le signal magnétique de la phase principale comme si celle-ci était pure. Mais, dû aux limites de la méthode Rietveld, l'erreur sur la masse de la phase principale devient plus importante et nous déterminons donc les propriétés intrinsèques des composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  avec une précision limitée. Les valeurs de susceptibilité intrinsèque de  $\chi_p$ , présentées plus tard dans le manuscrit, ont été obtenues directement à partir de mesures dépendant du champ selon les tracés de Honda-Owen (Figure 3.16).

### 3.3.2 Propriétés magnétiques macroscopiques et loi de Curie-Weiss

Les courbes thermomagnétiques  $M(T)$ , mesurées après refroidissement sous champ nul, sont présentées dans les Figures 3.18a ( $\mu_0 H = 0,1$  T) et 3.18b ( $\mu_0 H = 1$  T) pour les différentes compositions étudiées. La méthode utilisée pour déterminer la température de Curie est celle du tracé des tangentes aux parties linéaires pour la courbe  $M^2 = f(T)$  pour les courbes mesurées sous faible champ appliqué. Notre mesure de la température de Curie ( $T_C = 155(2)$  K) pour le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est en accord avec la littérature ( $T_C = 152$  K)[16].

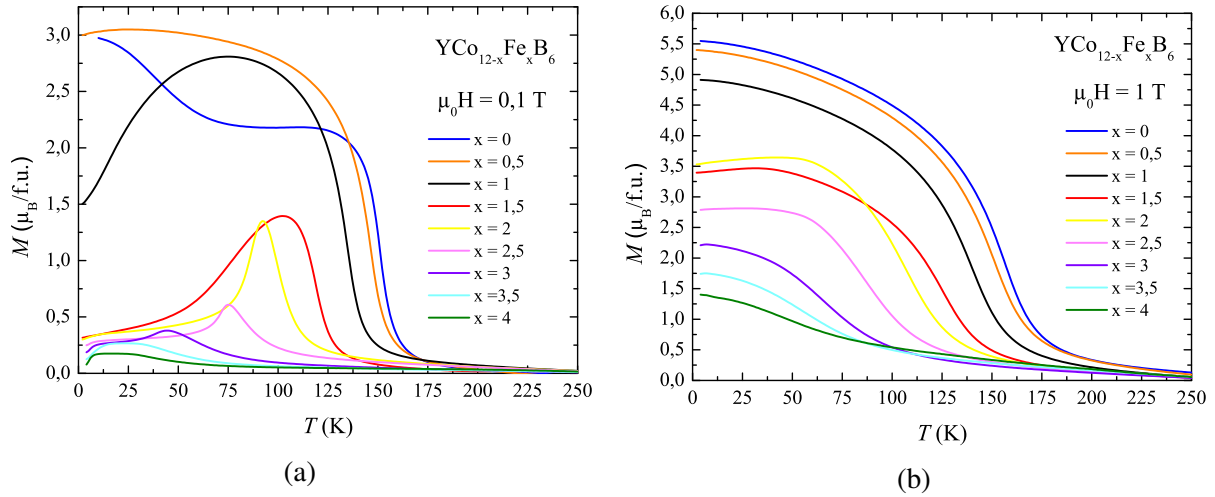


FIGURE 3.18 – Courbes thermomagnétiques de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  mesurées après refroidissement sous champ nul sous champ appliqué de (a)  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$  et (b)  $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ .

On observe sur les Figures 3.18a et 3.18b que la température d'ordre et l'aimantation chutent avec la teneur en Fe croissante. Pour les mesures sous champ de 1 T (Figure 3.18b), l'allure des courbes est celle d'un composé FM, même si pour  $x \leq 3$ , le moment par atome  $3d$  est infime (moins de  $0,19 \mu_B/\text{at.}3d$ ). Les courbes mesurées avec  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$  montrent un comportement assez singulier et une aimantation très faible pour les fortes teneurs en Fe. Cependant, en prenant chaque courbe individuellement, il est toujours possible d'identifier une transition FM-PM même si le reste de la courbe présente une allure plus complexe. La différence majeure entre les courbes sous  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$  et  $\mu_0 H = 1 \text{ T}$  est donc à basse température, en dessous de la transition FM-PM. Cette différence peut être attribuée à une potentielle anisotropie magnétocristalline et/ou à une difficulté d'aligner les moments sous le champ faible de 0,1 T. Une autre explication possible est celle d'un état fondamental différent avec la teneur en Fe croissante. La température de Curie dans les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  est très sensible à la substitution Fe/Co,  $T_c$  diminue linéairement de  $x = 0$  à  $x = 4$  avec une pente moyenne de  $-28,4 \text{ K/at. Fe}$  et les valeurs correspondantes sont listées dans le tableau 3.4 pour toutes les compositions étudiées. Macroscopiquement, tous ces composés se comportent comme des ferromagnétiques, mais comme le montre clairement l'évolution thermique de l'aimantation, pour des concentrations élevées en Fe, le comportement magnétique est plus complexe, en particulier à faible champ et dans le régime des basses températures. Les courbes d'aimantation isothermes enregistrées à 2 K et 50 K pour quelques compositions sélectionnées sont représentées dans les Figures 3.19a et 3.19b. À 2 K, les composés à faible concentration en Fe ( $x = 0$  et 1) atteignent la saturation en dessous de 2 T alors que pour une plus grande teneur en Fe, la

saturation est plus difficile et nécessite un champ magnétique fort d'au moins 3 T pour  $x = 1,5$ . Cette tendance générale est encore plus visible sur les courbes d'aimantation enregistrées pour  $T = 50$  K. L'origine de cet effet vient de la proximité de la température de Curie qui diminue avec l'augmentation de  $x$ . L'évolution de l'anisotropie magnétocristalline peut également jouer un rôle dans ce comportement puisque les atomes de Fe et de Co sont connus pour avoir une contribution magnétocristalline différente dans les composés intermétalliques [27][28][30].

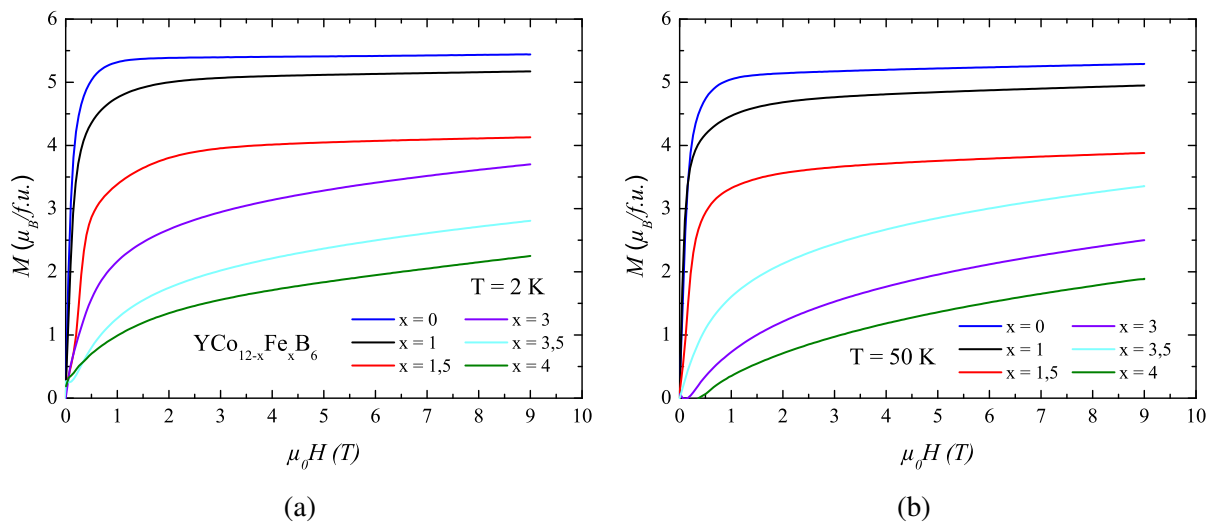


FIGURE 3.19 – Courbes d'aimantation isotherme pour la famille de composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  mesurées à différentes températures : (a)  $T = 2$  K et (b)  $T = 50$  K.

À partir de  $x = 3$ , la courbe d'aimantation à 2 K présente une forte pente, c'est-à-dire que les composés ne saturent pas complètement, et ce caractère s'accroît à mesure que la teneur en Fe augmente. Cela peut indiquer que les interactions AFM deviennent de plus en plus dominantes à mesure que la teneur en Fe augmente, ce qui conduit à un moment magnétique plus faible. Toutes les données extraites de ces mesures sont rapportées Table 3.4. La détermination de l'aimantation spontanée  $M_s$  à basse température a été faite selon la méthode de tangentes aux parties linéaires, comme on peut le voir sur la Figure 3.20a, où l'on prend en compte le facteur de désaimantation (présent, mais très faible) sur nos mesures en champ externe.

Proche de la température de Curie, cette méthode n'est plus valable, on utilise donc la méthode modifiée du tracé d'Arrott développée par Arrott, Belov et Goryaga [31][32]. Cette méthode prend en compte jusqu'au terme de puissance six dans le développement de l'énergie libre (terme ignoré dans la méthode du tracé d'Arrott traditionnel) [33][34]. Cette approche tient compte des effets des fluctuations de spins selon la théorie développée par Takahashi [34]. Cette théorie est présentée plus en détails dans la partie 3.3.6.

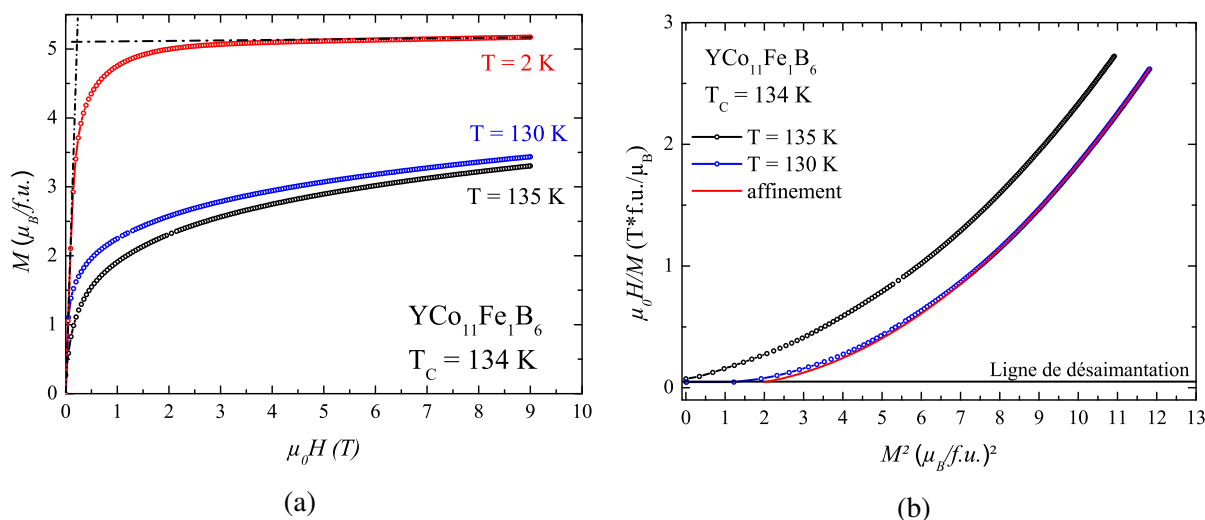


FIGURE 3.20 – Illustration de la détermination de l’aimantation spontanée à basse température selon la méthode (a) des tangentes aux parties linéaires et (b) du tracé d’Arrott pour le composé  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$ .

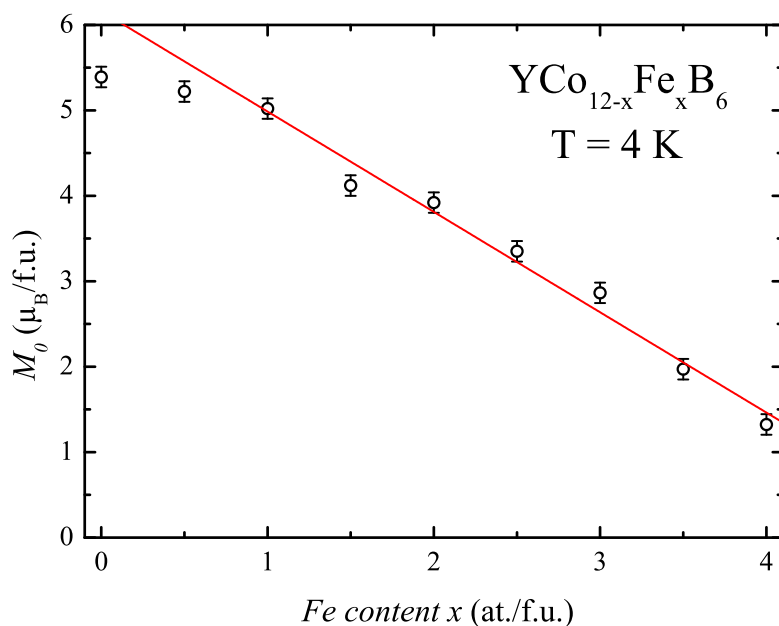


FIGURE 3.21 – Aimantation spontanée à  $T = 4 \text{ K}$  ( $M_0$ ) en fonction de la teneur en Fe pour la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

L’aimantation spontanée est représentée en fonction de la teneur en Fe dans la figure 3.21 pour  $T = 4 \text{ K}$ . Le moment magnétique moyen du Co obtenu pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est en excellent accord avec la valeur rapportée précédemment [15]. Dans les composés de la série  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , l’aimantation spontanée diminue de 5,39 à 1,32  $\mu_B/f.u.$  lorsque l’on augmente la concentration en fer, ce qui correspond à un moment magnétique moyen (Fe/Co) de 0,45 et 0,11  $\mu_B$  par atome pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ , respectivement. De  $x = 0$  à  $x = 1$ , la réduction de

l'aimantation spontanée est modérée et devient de plus en plus importante pour  $x > 1$  avec une diminution presque linéaire d'environ  $1.17 \mu_B/\text{f.u.}$  par atome substitué. Cette évolution de l'aimantation spontanée à 4 K est représentée par la droite rouge sur la Figure 3.21. L'étude des courbes thermomagnétiques a montré que les impuretés FM présentes s'ordonnent à température beaucoup plus élevée que la température de mise en ordre magnétique des composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Nous avons donc pu extraire la susceptibilité paramagnétique pour  $T > 200$  K, comme nous l'avons montré dans la partie décrivant la correction du signal de l'impureté magnétique. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ( $\chi_p^{-1}$ ) a été analysée pour toutes les compositions  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  étudiées. Un ajustement linéaire des données selon une loi de Curie-Weiss (voir Figure 3.22),

$$\chi_p = \frac{C}{T - \theta_{cw}} \quad (3.2)$$

amène aux valeurs reportées dans le Tableau 3.4. Dans l'équation 3.2,  $C$  représente la constante de Curie, et  $\theta_{cw}$  représente la température de Curie-Weiss. Pour  $T > T_c$ , la susceptibilité paramagnétique obéit à la loi de Curie-Weiss, comme on peut le voir sur la Figure 3.22 pour les compositions  $x = 1$  et 4. Pour  $x = 1$ ,  $T_c = 138$  K est associé avec  $\theta_{cw} = 124$  K, valeurs typiques d'un composé ferromagnétique. Ce n'est pas le cas pour le composé  $x = 4$  ( $T_c = 51$  K), pour lequel la température de Curie-Weiss devient même négative  $\theta_{cw} = -41$  K, preuve de la présence d'interactions antiferromagnétiques dominantes.

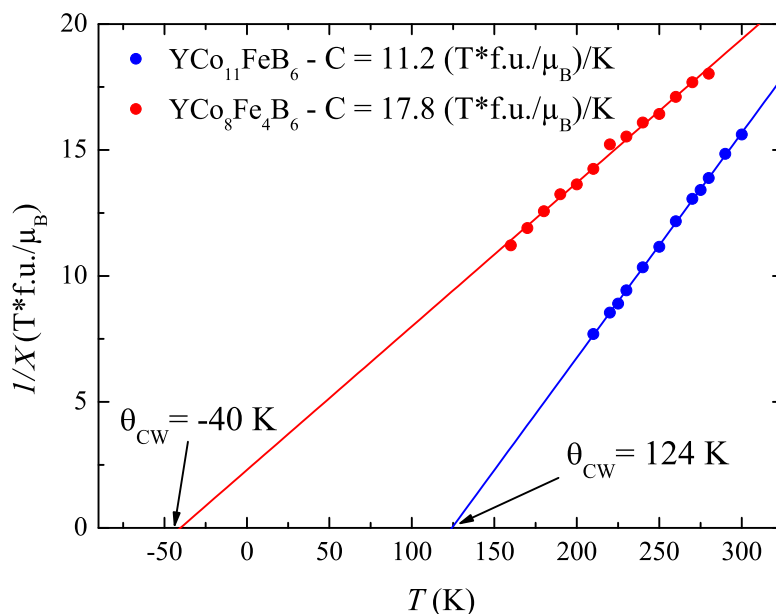


FIGURE 3.22 – Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique et ajustement selon la loi de Curie-Weiss pour la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

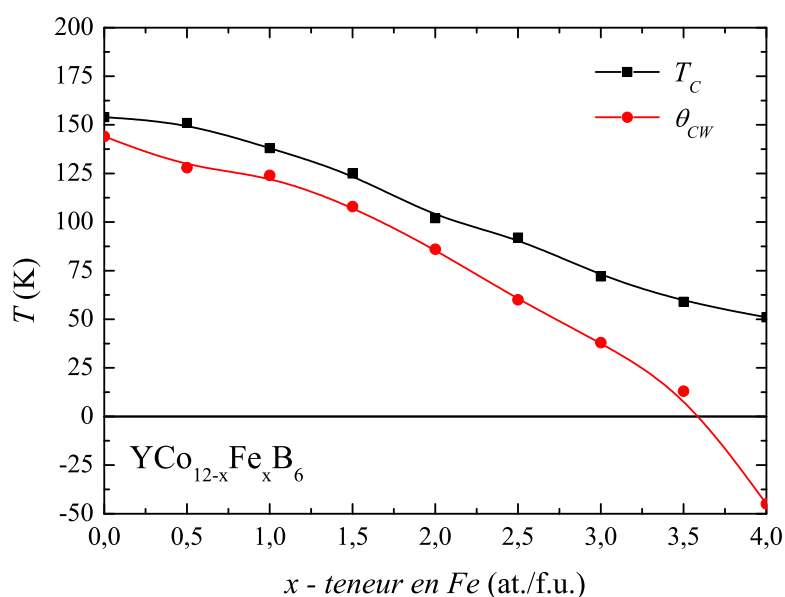


FIGURE 3.23 – Évolution de la température de Curie  $T_c$  et de la température de Curie-Weiss  $\theta_{cw}$  en fonction de la concentration en Fe pour  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

TABLE 3.4 – Propriétés magnétiques de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .  $T_c$  et  $\theta_{cw}$  sont la température de Curie et la température de Curie-Weiss respectivement. Le moment moyen par atome  $3d$  dans l'état ordonné ainsi que la constante de Curie et le moment effectif paramagnétique sont notés  $m_0$ ,  $C$ , et  $m_{eff}$  respectivement.

$x$ (at. Fe/f.u.)	$T_C$ (K)	$\theta_{cw}$ (K)	$m_0$ ( $\mu_B$ /at. $3d$ )	$C$ ( $\text{K} \cdot \mu_B \text{T}^{-1}$ /f.u.)	$m_{eff}$ ( $\mu_B$ /at. $3d$ )
0	155 (3)	144 (3)	0,45(4)	9,9(3)	1,92(5)
0,5	151(3)	128(3)	0,44(4)	11,3(4)	2,04(5)
1	138(3)	124(3)	0,42(5)	11,2(5)	2,04(5)
1,5	125(3)	108(3)	0,34(4)	11,3(5)	2,05(5)
2	102(3)	86(3)	0,33(5)	13,3(6)	2,23(5)
2,5	92(3)	60(3)	0,28(4)	15,4(7)	2,40(5)
3	72(3)	38(3)	0,24(5)	15,7(1,1)	2,42(5)
3,5	59(5)	13(5)	0,16(4)	16,2(1,4)	2,46(5)
4	51(5)	-45(5)	0,11(4)	17,8(2,2)	2,59(5)

La Figure 3.23 montre l'évolution de  $T_c$  et  $\theta_{cw}$  avec la composition pour  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . La température de Curie-Weiss est toujours inférieure à  $T_c$  dans cette série de composés, l'écart entre les deux valeurs est approximativement constant jusqu'à  $x = 2,5$ . Au-delà de cette composition, l'écart entre  $T_c$  et  $\theta_{cw}$  se creuse jusqu'à ce que  $\theta_{cw}$  devienne négative pour  $x = 4$ .

Cette évolution montre donc un renforcement progressif des interactions AFM avec la teneur en Fe croissante pour toute la gamme de composition étudiée dans  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les valeurs exactes sont montrées dans le Tableau 3.4.

Le moment effectif paramagnétique par atome  $3d$  rapporté dans le Tableau 3.4 a été obtenu, grâce à la constante de Curie, par la relation 3.3 :

$$C = n\mu_0 \frac{m_{eff}^2}{3k_B} \quad (3.3)$$

où  $C$  est la constant de Curie en K,  $n$  le nombre d'atomes magnétiques par  $\text{m}^3$ ,  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide en  $\text{T}^2\text{m}^3/\text{J}$ ,  $m_{eff}$  le moment effectif paramagnétique par atome  $3d$  en  $\text{A}\cdot\text{m}^2$ , et  $k_B$  la constante de Boltzmann en  $\text{J}/\text{K}$ . Cette structure présente deux sites de multiplicité 18 portant des atomes  $3d$  magnétiques. On obtient donc  $n$  par le ratio  $36/V_{maille}(\text{m}^3)$ , c'est-à-dire, le nombre d'atomes magnétique divisé par le volume d'une maille. La Figure 3.24 montre l'évolution des moments magnétiques par atomes  $3d$  dans  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  dans les états ordonné et paramagnétique.

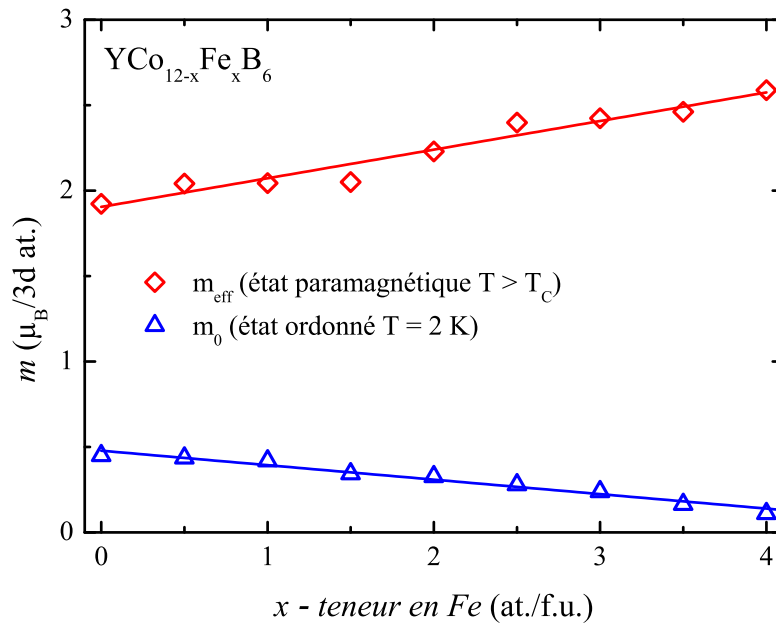


FIGURE 3.24 – Évolution de l'aimantation spontanée par atome  $3d$  ( $m_0$ ) et de l'aimantation effective dans l'état paramagnétique par atome  $3d$  en fonction de la teneur en Fe pour la famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

Pour  $x = 0$ ,  $m_0 = 0,45 \mu_B/\text{at. } 3d$  et  $m_{eff} = 1,92 \mu_B/\text{at. } 3d$ . Cette valeur de moment effectif paramagnétique pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est un peu plus élevée que celle rapportée par l'étude de Diop ( $C = 8,31 \text{ K}\cdot\mu_B\text{T}^{-1}/\text{f.u.}$  et  $m_{eff} = 1,76 \mu_B/\text{at. Co}$ )[18]. Cette différence trouve son origine



dans la combinaison de plusieurs facteurs : le magnétomètre utilisé n'est pas le même, les synthèses sont différentes et les quantités d'impuretés aussi. Tenant compte ces différences, les deux valeurs, 1,8 et 1,9  $\mu_B$ , sont assez proches et peuvent être considérées comme compatibles. On voit dans la Figure 3.24 que la teneur en Fe croissante cause une diminution de l'aimantation dans l'état ordonné d'environ  $-0,09 \mu_B/\text{at. Fe}$  tandis que l'aimantation effective dans l'état paramagnétique augmente de  $+0,17 \mu_B/\text{at. Fe}$ . Cette évolution du moment magnétique peut être interprétée comme résultante d'une augmentation des interactions AFM au détriment des interactions FM, mais aussi comme une délocalisation progressive du magnétisme d'électrons itinérants dans cette série de composés. En effet, Rhodes et Wolfarth ont établi un modèle phénoménologique permettant d'évaluer le degré de délocalisation d'un système magnétique d'électrons itinérants. Pour cela, le degré de délocalisation est défini par le ratio  $r = q_c/q_s$ , avec  $q_s$  le nombre de porteurs magnétiques dans l'état ordonné qui correspond à  $m_0$  dans notre cas, et  $q_c$  est le nombre de porteurs magnétiques dans l'état paramagnétique, selon la relation [35, 36] :

$$m_{eff} = \sqrt{q_c(q_c + 2)}\mu_B \quad (3.4)$$

Selon ce modèle, plus le ratio  $r$  est élevé, plus le magnétisme d'électrons itinérants est délocalisé. Par exemple, le  $\alpha$ -Fe possède un  $r = 1$ , signifiant que le magnétisme d'électron itinérant dans le Fe pur est fortement localisé sur l'atome de Fe. Pour les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , on observe  $r = 2,6$  pour le composé parent ( $x = 0$ ) et un  $r = 16,1$  pour le composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  ( $x = 4$ ). De plus, le degré de délocalisation  $r$  augmente avec la teneur en Fe selon la même loi phénoménologique décrite par Rhodes et Wolfarth [35, 36] :

$$\frac{q_c}{q_s} \propto T_c^{-2/3} \quad (3.5)$$

Cette évolution vers un magnétisme itinérant de plus en plus délocalisé avec la teneur en Fe croissante est illustrée sur le tracé de Rhodes-Wolfarth (Figure 3.25). La courbe en bleu sur la Figure 3.25 a été ajustée pour nos points expérimentaux selon une loi empirique en  $T^{-2/3}$  et illustre relativement bien que cette série de composés suit une évolution typique d'un composé faiblement délocalisé ( $x = 0$ ) à fortement délocalisé ( $x = 4$ ). La ligne noire à  $r = 1$  désigne tous les composés dont le magnétisme est fortement localisé (par exemple, le Gd). Grâce à ce modèle empirique, nous avons pu identifier que les interactions AFM qui se renforcent avec la

teneur en Fe, sont aussi accompagnées par une délocalisation accrue du magnétisme d'électrons itinérants. Cette représentation fonctionne bien pour nos composés, mais le modèle ne prend pas en compte les fluctuations de spins, or, nous avons vu sur le tracé d'Arrott du composé  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$  (Figure 3.20b) que nous avons un polynôme de degré 2 pour le tracé  $\mu_0 H/M = f(M^2)$ , ce qui est un comportement typique lorsque les fluctuations de spins sont importantes [34].

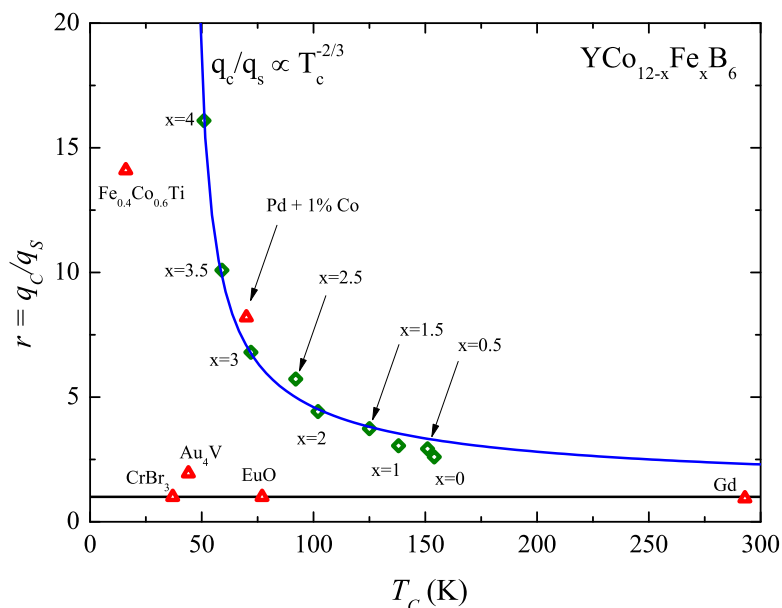


FIGURE 3.25 – Tracé de Rhodes-Wolfarth pour les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

La dépendance du ratio  $r$  en fonction de la composition peut être analysée dans le cadre de la théorie SCR (Self-Consistent Renormalized) des fluctuations de spin développée par Moriya [37, 38]. Pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , le ratio  $r = 2,6$  est le plus faible de la série. Son magnétisme présente un caractère plus localisé ( $r = 1$ ) que les composés contenant du Fe. Dans ce cas relativement localisé, les fluctuations de spins locales (espace réel) sont importantes, et donc les composantes transverses des fluctuations de spin locales doivent être dominantes. À l'inverse, pour la limite des composés très faiblement ferromagnétique (et même antiferromagnétique), les fluctuations de spins locales sont essentiellement issues de leur composante longitudinale (fortement localisé dans l'espace réciproque). En augmentant la teneur en Fe dans les phases  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , le ratio  $r$  augmente fortement ( $r = 16$  pour  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ ). Nous en déduisons que l'amplitude de la fluctuation de spin locale devient faible, et que la composante longitudinale de ces fluctuations de spins locales est renforcée lors de la substitution du Fe au Co [39, 40]. Le système se dirige alors vers le cas des composés faiblement FM ou AFM. Cela

indique les composantes longitudinales des fluctuations de spins locales ou que la dépendance thermique des fluctuations de spins dominant. Le rapport  $r$  augmente fortement lorsque l'on remplace le Co par le Fe, ce qui reflète le caractère plus délocalisé du magnétisme des métaux de transition lorsque l'on augmente  $x$ , ainsi qu'une évolution vers la limite faiblement ferromagnétique puisqu'une divergence de ce rapport est attendue,  $p_s$  tendant vers zéro. La limite faiblement ferromagnétique est atteinte lorsque l'amplitude de la fluctuation locale du spin est faible, c'est-à-dire lorsque les composantes longitudinales de la fluctuation locale du spin ou la variation de température de la fluctuation locale du spin jouent un rôle important. Cela semble correspondre aux composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  à forte teneur en Fe. Dans une prochaine partie, nous traiterons ces données selon des modèles théoriques plus récents prenant compte de toutes ces subtilités. Il serait très intéressant de comparer l'évolution d'autres systèmes de types  $Y - (Co, Fe) - B$ , cependant la bibliographie recense peu d'études sur l'état haute température (paramagnétique) de ce type de composés.

### 3.3.3 Approximation du champ moyen et calculs théoriques de l'aimantation et de l'interaction d'échange

Dans cette partie, nous discutons des propriétés magnétiques intrinsèques de la série de composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  à travers la théorie du champ moléculaire de Weiss, aussi appelée approximation du champ moyen [41, 42]. Dans cette théorie, initialement pensée pour les composés ferromagnétiques, l'aimantation spontanée et donc l'alignement "naturel" des moments magnétiques de chacun des atomes, est expliquée par l'existence d'un champ interne à l'aimant, nommé champ moléculaire  $H_m$ . Ce champ est directement relié aux interactions d'échanges entre les atomes magnétiques du composé. Bien que cette théorie soit limitée, elle reste très utile pour toute étude qualitative de divers composés. La complexité du magnétisme d'un composé (par exemple, compétition entre interactions AFM et FM) n'exclut pas l'utilisation de cette approximation statistique [43]. C'est à travers une version locale de cette théorie que Louis Néel a initialement expliqué le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme [44]. Selon l'approximation du champ moyen, le champ d'échange est défini comme :

$$B_{ex} = \frac{M_s T_c}{C} \quad (3.6)$$

où  $M_s$  est l'aimantation à saturation,  $T_c$  la température de Curie, et  $C$  la constante de Cu-

rie. Nous avons donc calculé l'évolution du champ d'échange pour toutes les compositions de  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . La Figure 3.26 montre l'évolution de ce champ d'échange en fonction de la teneur en fer  $x$ . Le champ d'échange diminue donc selon un polynôme de degré 2 (courbe noire sur la Figure 3.26) avec la teneur croissante en Fe : pour  $x = 0$  -  $B_{ex} = 84$  T et pour  $x = 4$  -  $B_{ex} = 3,7$  T. Le champ moléculaire pour le composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  est donc environ vingt-trois fois plus faible que celui du composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . Une telle diminution peut être expliquée par le renforcement progressif des interactions AFM (partie 3.3.2). En effet, la température de Curie-Weiss allant de 144 K pour  $x = 0$  à -45 K pour  $x = 4$ , est un marqueur important du renforcement des interactions AFM. L'approximation du champ moléculaire conduit aux coefficients d'interaction  $3d - 3d$ ;  $a_{3d-3d}$  et  $J_{3d-3d}$  qui sont donnés par [45] :

$$3k_B T_c = 2a_{3d-3d} = 2Z_{3d}J_{3d-3d}S_{3d}(S_{3d} + 1) \quad (3.7)$$

où  $a_{3d-3d}$  représente le coefficient d'interaction entre les éléments  $3d$ ,  $Z_{3d}$  le nombre moyen d'atomes  $3d$  voisins,  $S_{3d}$  le nombre de spins par élément  $3d$ , et  $J_{3d-3d}$  l'intégrale d'échange entre les éléments  $3d$ .

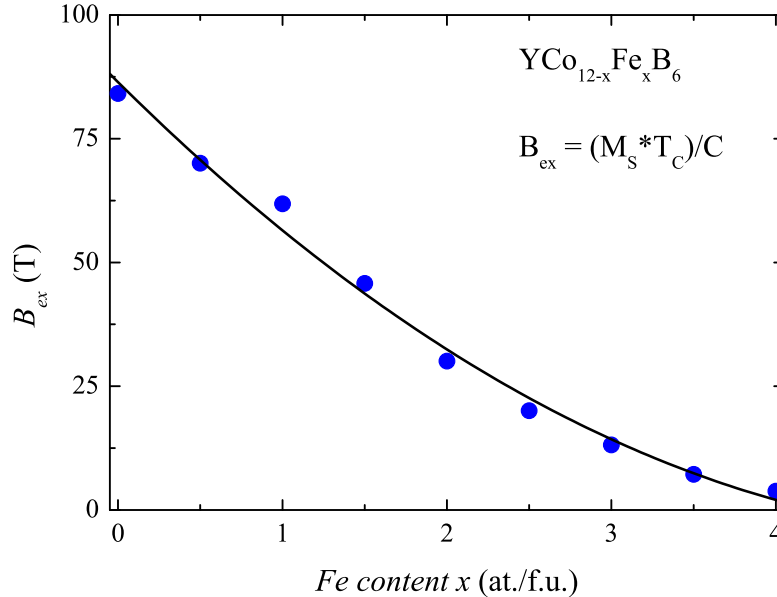


FIGURE 3.26 – Évolution du champ d'échange comme décrit selon l'approximation du champ moyen pour les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

En supposant l'extinction du moment orbital par le champ cristallin dans une structure à symétrie aussi basse, nous avons pris  $S_{3d} = \langle \mu_{3d} \rangle / 2$  pour les calculs. Cette hypothèse pour le nombre de spins est appuyé par l'étude théorique par D. Benea présentée plus loin dans

cette partie. Dans cette étude, les moments orbitaux calculés étaient très proches de zéro et négligeables face aux moments de spins.

Les valeurs obtenues de  $J_{3d-3d}$  sont tracées en fonction de la concentration en Fe dans la Figure 3.27 et le Tableau 3.5. Pour tous les composés, les valeurs sont comprises entre 100 K et 125 K. Dans la gamme de composition de  $x = 0$  à  $x = 3$ ,  $J_{3d-3d}$  est presque constant (avec une valeur moyenne de  $J_{3d-3d}/k_B = 107(5)$  K). Au-dessus de  $x = 3$ , l'intégrale d'échange présente une augmentation rapide qui est une conséquence directe de la forte diminution de l'aimantation spontanée, effet que nous attribuons à la croissance des interactions AFM. Il est important de souligner que les valeurs  $J_{3d-3d}$  pour les composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  sont comparables à celles rapportées dans la littérature pour d'autres borures ternaires Y-Co-B tels que  $Y_2Co_{14}B$  et  $YCo_4B$  [46][45] comme le montre le tableau 3.5. De plus, notre valeur de  $J_{Co-Co}$  pour  $YCo_{12}B_6$  ( $J_{Co-Co} = 105$  K) est en excellent accord avec celle déterminée par Diop et al [18].

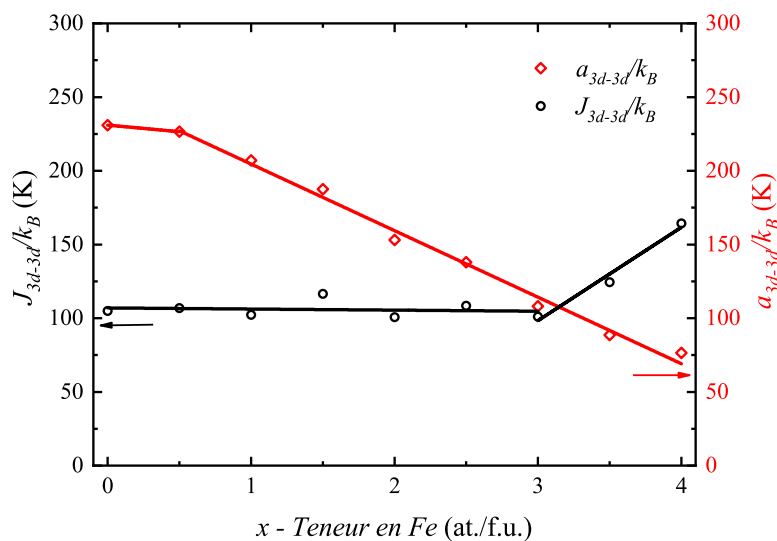


FIGURE 3.27 – Évolution de la constante d'intégrale d'échange  $J_{3d-3d}$  et du coefficient d'interaction entre éléments  $3d$   $a_{3d-3d}$  en fonction de la teneur en Fe pour les différentes compositions de  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$

À des fins de comparaison, nous notons que dans la série de composés  $YCo_{4-x}Fe_xB$ , la substitution du Fe au Co produit une diminution de l'intégrale d'échange de  $J_{Co-Co}/k_B = 154$  K pour  $YCo_4B$  à  $J_{Co-Co}/k_B = 100$  K pour  $YCoFe_3B$  [46]. Les deux systèmes pseudo-ternaires, à savoir  $Y(Co, Fe)_4B$  et  $Y(Co, Fe)_{12}B$ , présentent des similitudes dans le nombre de plus proches voisins  $3d$  entourant chaque atome  $3d$  ( $Z_{3d} = 7,5$  et  $8$ ) et dans les distances interatomiques moyennes pour les composés parents ( $\langle d_{Co-Co} \rangle(YCo_{12}B_6) = 2,52$  Å [25] et

( $\langle d_{Co-Co} \rangle(YCo_4B) = 2,54 \text{ \AA}$  [46]). Cependant, les teneurs relatives en bore et en terres rares sont très différentes ( $YCo_{4-x}Fe_xB_6 : Z_R = 6,5$  et  $Z_B = 2 / YCo_{12-x}Fe_xB_6 : Z_R = 1,5$  et  $Z_B = 3,5$ ). En outre, les dépendances en fonction de la composition de leurs propriétés magnétiques intrinsèques (aimantation spontanée et température de Curie) sont opposées. Dans les phases intermétalliques  $YCo_{4-x}Fe_xB_6$ , le moment spontané et la température d'ordre augmentent avec la teneur en Fe, tandis que le comportement inverse est observé pour la série de composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ .

TABLE 3.5 – Constante d'interactions d'échange  $J_{3d-3d}$  comme déterminée d'après l'équation 3.7 pour les composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  et d'autres intermétalliques à base d'yttrium dans l'approximation du champ moyen.  $S_{3d}$  est le nombre de spins moyen dans l'état ordonné,  $T_c$  la température de Curie, et  $Z_{3d}$  le nombre moyen de premier voisins  $3d$  pour chaque atome  $3d$ . Le symbole \* indique des résultats issus de nos travaux.

<i>Formule Chimique</i>	$S_{3d}$ ( $\mu_B$ )	$T_C$ (K)	$Z_{3d}$ (Nombre moyen de voisins $3d$ )	$J_{3d-3d}$ (K)	<i>Reference</i>
$YCo_{12}B_6$	0,23	155	8	105	*
$YCo_{11}Fe_1B_6$	0,21	138		102	
$YCo_{10}Fe_2B_6$	0,16	102		101	
$YCo_9Fe_3B_6$	0,12	72		101	
$YCo_8Fe_4B_6$	0,06	51		164	
$YCo_4Al$	0,53	473	6,7	132	[47]
$YCo_4B$	0,36	380	7,5	154	[46, 48]
$YCo_2Fe_2B$	0,69	655		113	
$YCoFe_3B$	0,76	674		100	
$Y_2Co_{14}B$	0,70	1015	10	129	[45]
$Y_2Co_{17}$	0,82	1473	10,4	142	[49]
$YCo_5$	0,75	987	8,4	134	
$Y_2Co_7$	0,64	640	7,7	118	

L'évolution des valeurs de la constante d'intégrale d'échange pour les composés Y-Co en fin de la Table 3.5 illustre très bien l'importance du nombre de premiers voisins  $3d$  et sa forte influence sur la température de Curie. Le composé  $Y_2Co_{17}$  ( $Z_{3d} = 10,4$  et  $J_{3d-3d} = 142$  K) possède une  $T_c$  au moins deux fois supérieure à  $Y_2Co_7$  ( $Z_{3d} = 7,7$ ). On observe aussi que

$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_5$  ont un  $Z_{3d}$  très proche ( $Z_{3d} \sim 8$ ), ce qui n'est pas évident à percevoir à travers la formule chimique. Cependant,  $\text{YCo}_5$  est un composé ferromagnétique avec une  $T_c$  élevée et un moment magnétique par atome important, tandis que  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est à l'opposé. La différence notable entre les deux systèmes est évidemment la présence du B.

D'après la littérature [18, 48, 50], lorsque les distances entre les couches électroniques  $3d$  et  $2p$  sont faibles, les orbitales atomiques  $2p$  du B s'hybrident fortement avec les orbitales  $3d$  du Co et provoquent ainsi des moments magnétiques et des températures de Curie plus faibles. Comme le montre clairement la Figure 3.26, la substitution du Fe au Co induit une diminution du champ d'échange  $B_{ex}$ , tandis que l'intégrale d'échange  $J_{3d-3d}$  présente la tendance inverse. Le champ d'échange chute drastiquement de 84 T pour le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  à 3,7 T pour  $x = 4$ . Le champ moléculaire sur un site est composé de tous les champs d'échange agissant sur ce site. Par conséquent, cette diminution de  $B_{ex}$  signifie que le champ moléculaire diminue en intensité alors que l'interaction d'échange reste constante, voire augmente pour les fortes teneurs en Fe de la série  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ( $x = 3,5$  et  $4$ ). Pour ces deux compositions, l'approximation du champ moyen (voir équation 3.6) atteint sa limite, car elle ne peut pas prendre en compte les interactions AFM prédominantes dans ces composés. Il est à noter que le coefficient d'échange  $a_{3d-3d}$  a sa valeur divisée par 3 lorsque  $x$  varie de 0 à 4. La diminution progressive du champ d'échange le long de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  peut être attribuée à la forte réduction de l'aimantation lors de l'augmentation de la teneur en Fe, mais peut également résulter, en partie, de l'apparition d'interactions négatives locales. Cette dernière hypothèse est étayée par l'apparition de valeurs négatives de  $\theta_{cw}$  pour les concentrations de Fe les plus élevées. Les résultats indiquent que le magnétisme des électrons  $3d$  du métal de transition évolue d'un état ferromagnétique dans  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  vers un état fondamental plus complexe pour des teneurs en Fe plus élevées. Cela implique une compétition possible entre les interactions d'échange négatives et positives, rappelant le comportement de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  [17] qui est proche de la limite entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Des calculs théoriques, utilisant le code SPR-KKR dans le cas entièrement relativiste (potentiel d'échange GGA, paramétrisation PBE, mode ASA [51, 52]), ont été faits par une collaboratrice (Diana Ancuta Benea - Université Babes-Bolyai - Cluj-Napoca, Roumanie) sur les interactions d'échanges entre  $n$ -ième voisins dans la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  à partir des paramètres structuraux que nous avons déterminés. Les résultats des calculs pour l'aimantation à température nulle selon différents schémas d'occupation préférentielle sont présentés Figure 3.28.

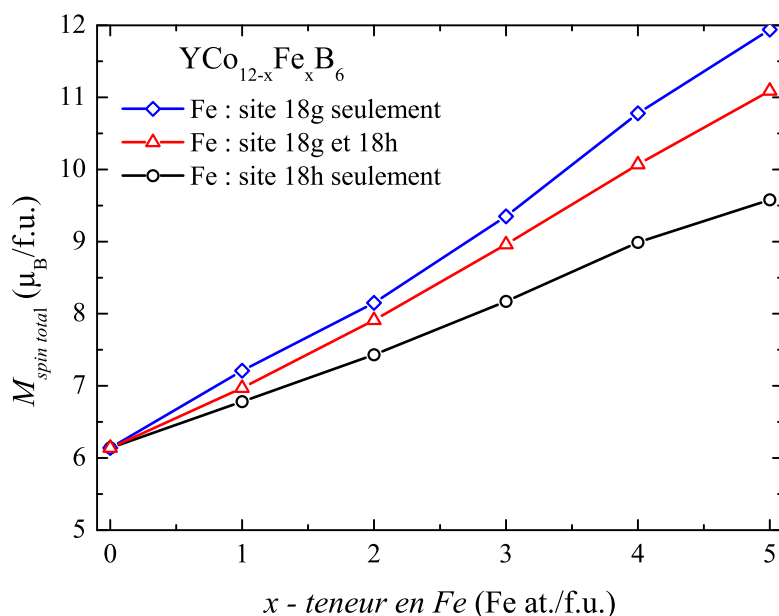


FIGURE 3.28 – Résultats des calculs théoriques de l'évolution de l'aimantation selon la teneur en Fe pour les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Différents schémas d'occupation préférentielle sont présentés. [travaux non publiés, D. A. Benea]

Rosenberg et al. [4], à travers l'étude RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)  $^{59}\text{Co}$  de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et la spectroscopie Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  sur  $\text{YCo}_{11,8}\text{Fe}_{0,2}\text{B}_6$ , ont montré que le site  $18h$  est plus favorable pour former un moment magnétique  $3d$  élevé tandis que le moment magnétique  $3d$  sur le site  $18g$  est nettement plus faible. Les informations sur le schéma d'occupation préférentielle de  $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  [4], un composé chimiquement très proche, nous font émettre l'hypothèse que Fe montre une préférence pour le site  $18h$ . Ce point sera discuté plus en détails dans la partie décrivant la diffraction neutronique réalisée sur cette série de composés (voir partie 3.4.4).

Comme on peut le voir sur la Figure 3.28, le cas où tout le Fe se place dans le site  $18h$  est celui où l'aimantation est la plus faible. Cependant, les trois schémas montrent une très nette augmentation de l'aimantation totale avec la teneur en Fe, mais expérimentalement, nous observons une tendance opposée. Par ailleurs, même le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  a une aimantation (calculée théoriquement) plus élevée que celle qui a été mesurée ( $M_{exp} = 5,39 \mu_B/\text{f.u.}$  et  $M_{th} = 6,14 \mu_B/\text{f.u.}$ ). Le plus étonnant, c'est que le schéma d'occupation préférentiel en théorie le plus stable, car de plus basse énergie, est celui où le Fe se place sur le site  $18g$ , ce qui va encore une fois à l'encontre des résultats expérimentaux. On peut voir le moment magnétique des atomes  $3d$  selon ce schéma d'occupation sur la Figure 3.29. On voit nettement que le moment magnétique des atomes de Co est plus faible que celui du Fe dans tout le domaine



de composition et que le moment magnétique du Fe a tendance à légèrement augmenter. On observe que le moment le plus faible de tous est celui porté par le Co-18g, ce qui est cohérent avec les études RMN ( $YCo_{12}B_6$ ) et Mössbauer ( $YCo_{11,8}Fe_{0,2}B_6$ ) [4].

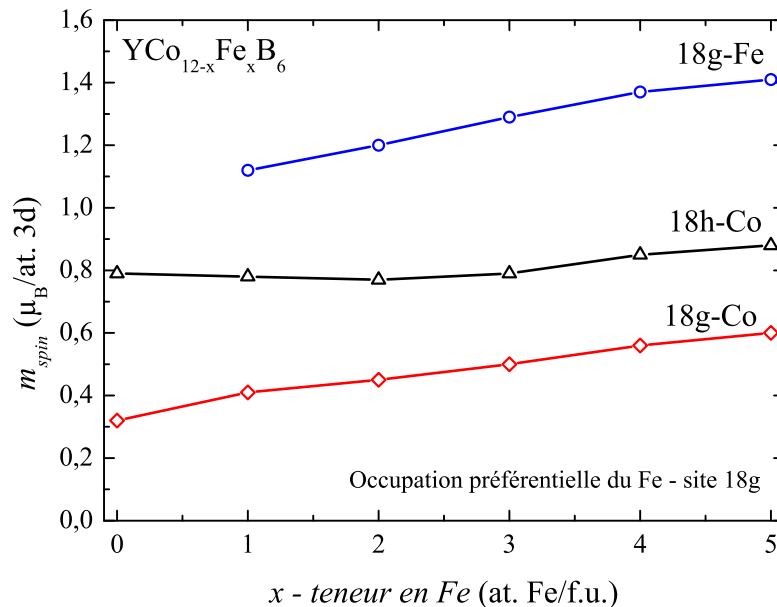


FIGURE 3.29 – Résultats des calculs théoriques de l'évolution de l'aimantation selon la teneur en Fe sur le site 18g pour les composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ . [travaux non publiés, D. A. Benea]

D'après les calculs de D. Benea, dans le cas du schéma d'occupation avec le Fe sur le site 18g, les interactions d'échanges calculées sont significatives et ferromagnétiques jusqu'au troisième plus proche voisin. La seule interaction d'échange négative non négligeable est celle avec le quatrième plus proche voisin à  $R_{ij}/a \sim 0,37$ .

Les interactions entre atomes Fe-18g sont celles qui présentent les valeurs d'intégrale d'échange les plus importantes ( $J_{Fe_{18g}-Fe_{18g}}/k_B$  jusqu'à 197 K à  $R_{ij}/a \sim 0,25$ ), suivi de près par les interactions entre atomes Co-18h ( $J_{Co_{18h}-Fe_{18h}}/k_B$  jusqu'à 116 K à  $R_{ij}/a \sim 0,25$ ). Les interactions avec les Co-18g sont de faibles ampleurs,  $J_{Co_{18g}-Fe_{18g}}/k_B$  jusqu'à 35 K à  $R_{ij}/a \sim 0,25$ . Parmi les interactions entre sites 18g et 18h, seules les interactions entre atomes de Fe et atomes de Co présentent des valeurs importantes ( $\sim 116$  K), les autres sont négligeables ( $< 35$  K). De plus, la teneur en Fe croissante montre une tendance à faire augmenter le moment magnétique sur chacun des sites, peu importe le schéma d'occupation préférentielle. En conclusion, rien dans ces calculs théoriques n'indiquent une tendance au ferrimagnétisme ou à l'antiferromagnétisme, ce qui va à l'encontre des observations expérimentales. Il faut cependant remarquer la présence d'une distance entre atomes 3d particulièrement courte, et d'une autre distance fortement ré-

duite lors de la substitution du Fe au Co. Ces premiers éléments d'analyse nous conduisent d'une part à attendre l'amélioration des calculs théoriques de structure électronique, et d'autre part, de réaliser l'étude magnétique expérimentale à l'échelle microscopique par la réalisation d'expérience de diffusion neutronique.

### 3.3.4 Dépendance de l'aimantation spontanée en température : le modèle de Kuz'min

Nous allons d'abord nous intéresser à l'évolution en température de l'aimantation spontanée de la famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les valeurs d'aimantation spontanée ont été extraites des courbes d'aimantation isothermes selon les deux méthodes décrites précédemment aux paragraphes 3.3.1 et 3.3.2. Si  $T \ll T_c$ , on utilise la méthode des tangentes aux parties linéaires dans le tracé  $M = f(\mu_0 H)$  pour pouvoir extrapoler la valeur de  $M_s$  en champ interne nul. Proche de la température de Curie, nous avons utilisé la méthode du tracé d'Arrott-Belov adaptée à nos échantillons [33] pour prendre en compte les fluctuations de spin dans les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . En utilisant la méthode d'Arrott traditionnelle, il devenait impossible d'ajuster nos courbes par une fonction linéaire.

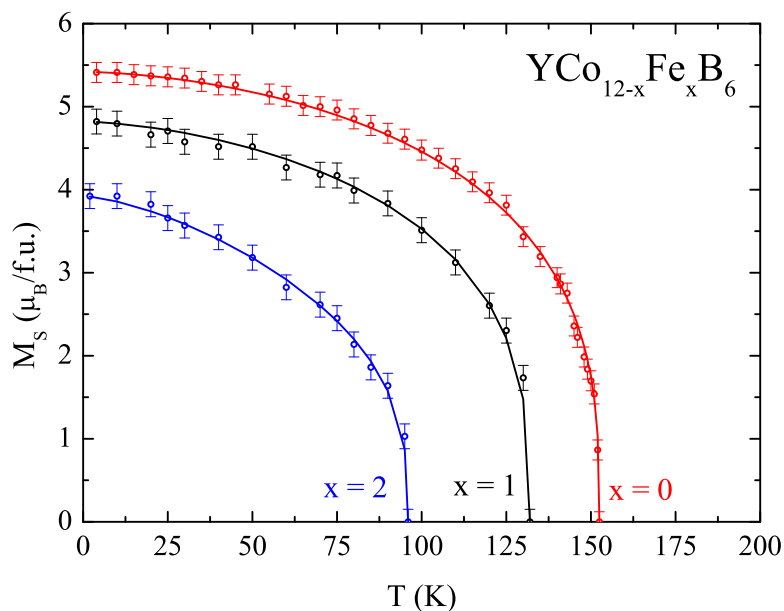


FIGURE 3.30 – Évolution de l'aimantation spontanée en fonction de la température pour les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . L'ajustement des courbes  $M_s(T)$  est fait selon l'équation 3.8.

L'évolution thermique de l'aimantation spontanée est présentée Figure 3.30 pour les compositions  $x = 0, 1$ , et  $2$ . Les compositions avec  $x \geq 2,5$  n'ont pas pu être traitées assez précisément.

ment proche de  $T_c$  car l'aimantation de l'impureté FM devient de plus en plus importante avec la teneur en Fe et noie le très faible signal proche de  $T_c$ , entraînant une incertitude non négligeable sur la détermination de  $M_s$ . Comme on peut le voir sur la dépendance thermique de  $M_s$  pour les différentes compositions (Figure 3.30), la décroissance de  $M_s$  en température est bien plus prononcée lorsque la teneur en Fe est élevée. Les courbes de la Figure 3.30 sont ajustées selon le modèle de Kuz'min [53, 54, 55, 56], développé dans les années 2000. Ce modèle décrit l'évolution de l'aimantation spontanée en température pour des composés macroscopiquement ferromagnétiques. L'intérêt étant qu'il permet d'extraire un paramètre de forme ( $s$ ), fournissant des indications quant aux types d'interactions (entre premiers voisins, longue distance, coexistence AFM-FM, etc) présentes dans le composé FM. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{M_s}{M_0} = \left[ 1 - s \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} - (1 - s) \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{2}} \right]^{\beta} \quad (3.8)$$

où  $M_0$  est l'aimantation spontanée à 0 K,  $M_s$  est l'aimantation spontanée,  $T_c$  la température de Curie, et  $s$  le paramètre de forme. Le coefficient  $\beta$  est un coefficient dépendant légèrement de la description des spins utilisés (Ising 3D :  $\beta = 0,33$  [57, 53], Heisenberg 3D :  $\beta = 0,37$  [58, 54]) et des propriétés isolantes ou métalliques des composés. Due à la très bonne conductivité électrique [11, 12] des composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , nous avons utilisé  $\beta = 0,3269$ , valeur calculée par Camprostrini et al [57].

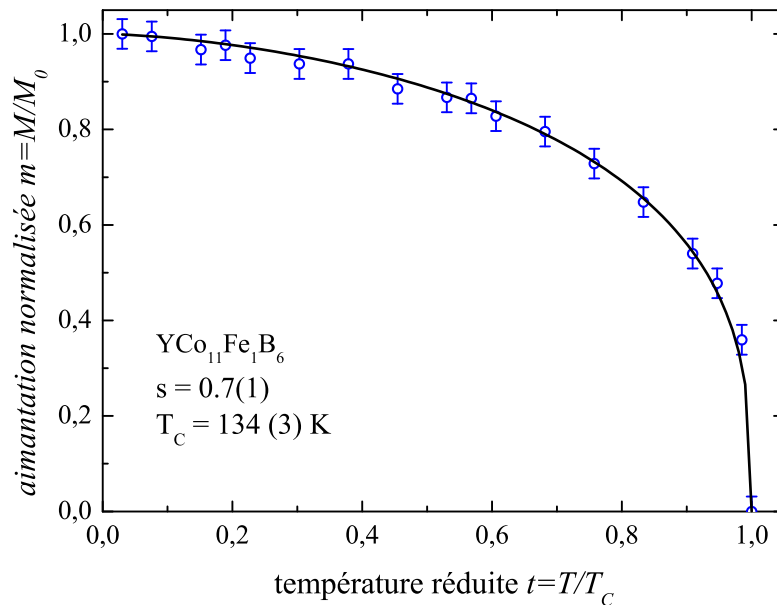


FIGURE 3.31 – Ajustement du paramètre de forme  $s$  selon l'équation 3.8 pour le composé  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$

L'affinement du paramètre  $s$  est présenté pour le composé  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$  sur la Figure 3.31. Une valeur de  $s = 0,7(\pm 0,1)$  est obtenue. Une comparaison de différents paramètres de forme  $s$  avec des composés de référence est disponible dans le Tableau 3.6. Il a été rapporté que, si  $s$  est faible ( $s < 2/3$ ), le modèle indique un composé ferromagnétique avec des interactions à longues distances, et donc une  $T_c$  relativement élevée. Si  $s$  est proche de  $2/3$ , c'est caractéristique du cas où les interactions FM entre premiers voisins dominent. Selon Kuz'min [55], pour  $s > 2/3$ , cela indique la présence d'interactions magnétiques en compétition dans le composé, c'est-à-dire la présence possible d'interactions AFM locales dans le système. La valeur maximale pour  $s$  est 2,5 : au-delà de cette valeur, le composé est considéré comme étant AFM et le modèle développé n'est plus valide. De manière générale, pour un composé dans lequel les interactions magnétiques sont très hétérogènes (variation de la composition inhomogène ou structure magnétique complexe), cela influe fortement sur la détermination du paramètre  $s$ . Notamment à travers l'incertitude induite sur la détermination de  $T_c$ . Une faible variation de  $T_c$  lors de l'ajustement fait fortement varier les valeurs de  $s$ , c'est pour cela qu'une très bonne détermination de  $T_c$  est nécessaire pour l'application de ce modèle. Des explications détaillées du modèle de Kuz'min peuvent être trouvées dans les références [53, 54, 55, 56].

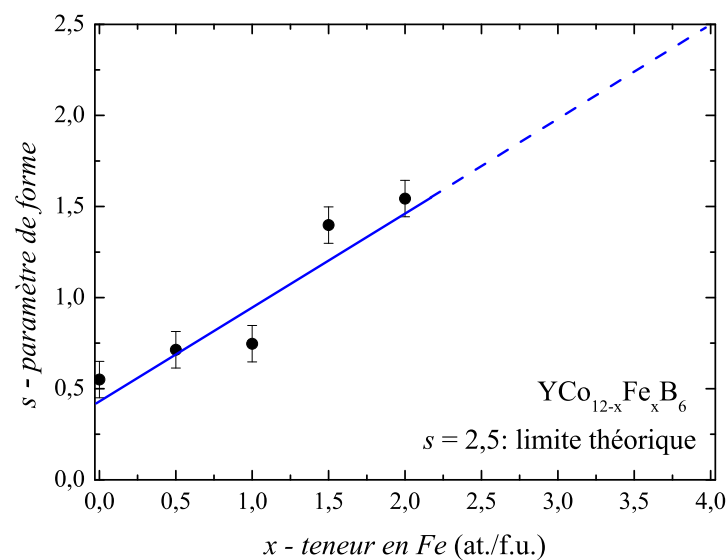


FIGURE 3.32 – Évolution du paramètre de forme  $s$  en fonction de la teneur en Fe pour les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

Comme on peut le voir Figure 3.32, le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est caractérisé par  $s = 0,55$  (proche de  $2/3$ ) et associé à la faible valeur de  $T_c$  (152 K [59]), cela correspond à un système avec des interactions FM prédominantes entre premiers voisins. Sur cette même Figure, on peut voir l'augmentation du paramètre  $s$  avec le teneur en Fe croissante jusqu'à atteindre  $s = 1,5$

pour le composé  $x = 2$ . Dues aux difficultés d'extraction du signal magnétique pour les teneurs en Fe plus élevées, nous n'avons pas pu ajuster de paramètre  $s$  pour celles-ci. Cependant, l'on voit à l'évolution de la droite passant par les compositions  $x = 0$  à  $x = 2$  que la droite devrait atteindre la valeur théorique limite ( $s = 2,5$ ) pour  $x = 3,5$  ou 4. C'est précisément dans ce domaine de composition que nous avons observé le changement de signe de la température de Curie-Weiss. Cette évolution de la dépendance en température de l'aimantation spontanée montre donc une compétition entre interactions FM et AFM de plus en plus importante avec la teneur en Fe croissante. Ceci est en accord avec l'évolution de la température de Curie-Weiss qui devient même négative pour  $x = 4$  ( $T_c = 51$  K et  $\theta_{cw} = -45$  K). On peut donc penser que pour le composé  $\text{YCo}_{8,5}\text{Fe}_{3,5}\text{B}_6$  ( $x = 3,5$ ), on pourrait atteindre la valeur limite de  $s = 2,5$  dans le modèle de Kuz'min.

TABLE 3.6 – Paramètre de forme  $s$  et certaines propriétés magnétiques reliées pour la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  et différents intermétalliques de référence. Le symbole \* indique les résultats issus de nos travaux.

<i>Formule Chimique</i>	$M_0$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$T_C$ (K)	$s$ (sans unité)	<i>Reference</i>
$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	5,39	151	0,55	*
$\text{YCo}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}_6$	5,22	148	0,71	
$\text{YCo}_{11}\text{Fe}_1\text{B}_6$	5,02	133	0,75	
$\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$	4,12	117	1,40	
$\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$	3,92	106	1,54	
$\text{Co}_2\text{B}$	1,55	417	0,5	[27]
$\text{Fe}_2\text{B}$	3,81	1005	0,9	[27]
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	28,02	568	0,7	[60]
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$	34,76	312	0,6	[53]
Fe	2,22	1044	0,35	
Co	1,66	1385	0,11	
Ni	0,58	631	0,15	
GdZn	7,20	270	1,9	

En comparant le paramètre  $s$  de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  aux paramètres  $s$  des composés rapportés dans le Tableau 3.6, on peut voir qu'il est difficile de comparer des com-

posés avec des moments magnétiques par atomes  $3d$  et des  $T_c$  élevés à nos composés. En effet,  $Y_2Fe_{14}B$  montre  $s = 0,7$  - une valeur très proche de  $YCo_{11,5}Fe_{0,5}B_6$  - mais les moments associés par atomes  $3d$  sont environ cinq fois plus grands que pour le composé  $x = 0,5$ , et la même différence est remarquée pour la  $T_c$ . Notre étude sur le système  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  a permis de tester l'approche théorique de Kuz'min sur une série de composés isostructuraux. L'interprétation que nous avons faite précédemment à la lumière des études dans l'état paramagnétique et l'état ordonné est cohérente avec l'analyse selon le modèle de Kuz'min. Cela conforte nos conclusions d'une évolution prononcée du magnétisme des composés  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  avec l'émergence progressive d'interactions à caractère AFM. En retour, notre étude expérimentale a offert un système pour lequel le paramètre  $s$  varie fortement au cours de la substitution du Fe au Co, ce qui a permis de tester le modèle de Kuz'min et sa sensibilité sur une gamme de composition étendue. Ce modèle est donc très intéressant pour déterminer le type d'interactions d'échange présent dans un composé FM à travers la valeur du paramètre  $s$ , paramètre traduisant la forme du tracé de l'aimantation spontanée normalisée ( $m = \frac{M_s}{M_0}$ ) en fonction de la température réduite ( $t = \frac{T}{T_c}$ ). Ce modèle présente l'avantage de pouvoir quantifier l'évolution du magnétisme et donc d'offrir la possibilité d'étude comparative au sein d'une série de composés ou avec d'autres composés.

### 3.3.5 La forme des courbes d'aimantation proche de la température d'ordre : le modèle s-d de Inoue-Shimizu

Dans le cadre du modèle s-d de Inoue-Shimizu [61, 62], l'énergie libre magnétique d'un système  $F(M, T)$  est décrite par un développement de Landau en aimantation  $M$  et un terme de Zeeman ( $-\mu_0 H M$ ) :

$$F(M, T) = \frac{1}{2}a_1(T)M^2 + \frac{1}{4}a_2(T)M^4 + \frac{1}{6}a_3(T)M^6 + \dots - \mu_0 H M \quad (3.9)$$

À partir de la condition d'équilibre  $\left(\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = 0\right)$ , il est possible d'obtenir l'équation d'état reliant le champ magnétique externe  $\mu_0 H$  à l'aimantation  $M$  :

$$\mu_0 H = a_1(T)M + a_2(T)M^3 + a_3(T)M^5 + \dots \quad (3.10)$$

La valeur des coefficients de Landau  $a_1(T)$ ,  $a_2(T)$  et  $a_3(T)$  est obtenue en ajustant les courbes d'aimantations isothermes proches de  $T_c$  par l'équation 3.10, puis on en déduit leur va-

riation thermique. Le coefficient  $a_1(T)$  correspond à l'inverse de la susceptibilité magnétique, et doit donc être positif (pour un composé FM) et présenter un minimum à  $T = T_c$  (dans cette partie,  $T_c = T_c^{a_1}$ ). L'évolution en température de  $a_1(T)$  et  $a_2(T)$  nous permet d'identifier deux températures caractéristiques, et ce faisant, de faire la distinction entre les transitions de phase magnétiques du premier ou du deuxième ordre.

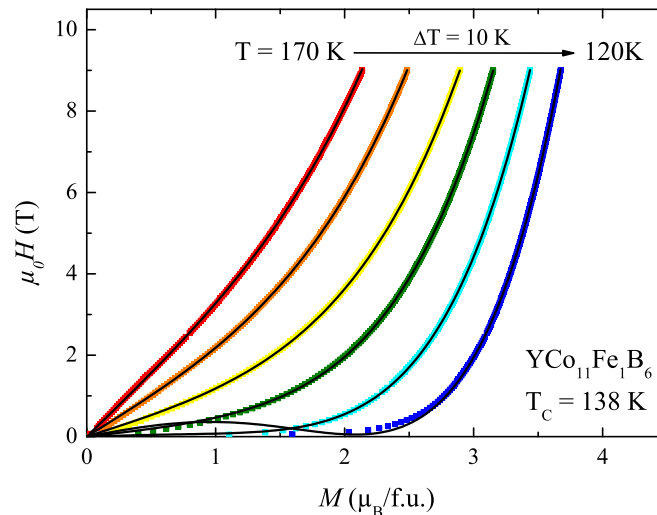


FIGURE 3.33 – Ajustement de Ginzburg-Landau (ligne noire) des courbes d'aimantation isotherme  $\mu_0 H(M)$  pour  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$

Un ajustement selon l'équation 3.10 est montré pour plusieurs isothermes Figure 3.33 du composé  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$ , pris en exemple. La Figure 3.34a montre l'évolution en température du coefficient  $a_1(T)$  pour trois compositions de  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Comme attendu, la susceptibilité réciproque pour chaque intermétallique est bien positive et minimale à  $T = T_c^{a_1}$ , en accord avec les températures de Curie déterminées grâce aux courbes thermomagnétiques. Le coefficient  $a_2(T)$  - Figure 3.34b - diminue avec la température et devient égal à zero à la température  $T_0^{a_2}$ . Le troisième coefficient de Landau s'est avéré être positif dans le domaine de température étudié pour cette famille de composés (voir Figure 3.34c). Les températures caractéristiques issues de l'analyse des coefficients de Landau sont présentées dans le Tableau 3.7. La température  $T_0^{a_2}$  est égale (à la marge d'erreur près) à la température  $T_c^{a_1}$  (jusqu'à  $x = 2,5$ ), démontrant que la transition de phase à  $T = T_c$  sous champ nul est une transition du deuxième ordre. On remarque aussi que pour  $x \geq 2,5$ , un large écart est constaté entre les valeurs de température de Curie déterminées par la méthode  $M^2 = f(T)$  sur les courbes thermomagnétiques en champ faible, et par l'analyse des coefficients de Landau. Cet écart indique potentiellement que l'état fondamental de ces composés n'est pas celui d'un simple composé FM. Cette hypothèse est appuyée par l'observation de la diminution significative de la température de Curie-Weiss avec la

substitution du Fe au Co, ainsi que dans l'évolution continue du paramètre de forme  $s$  (modèle de Kuz'min), qui indiquent tous deux un renforcement progressif des interactions AFM.

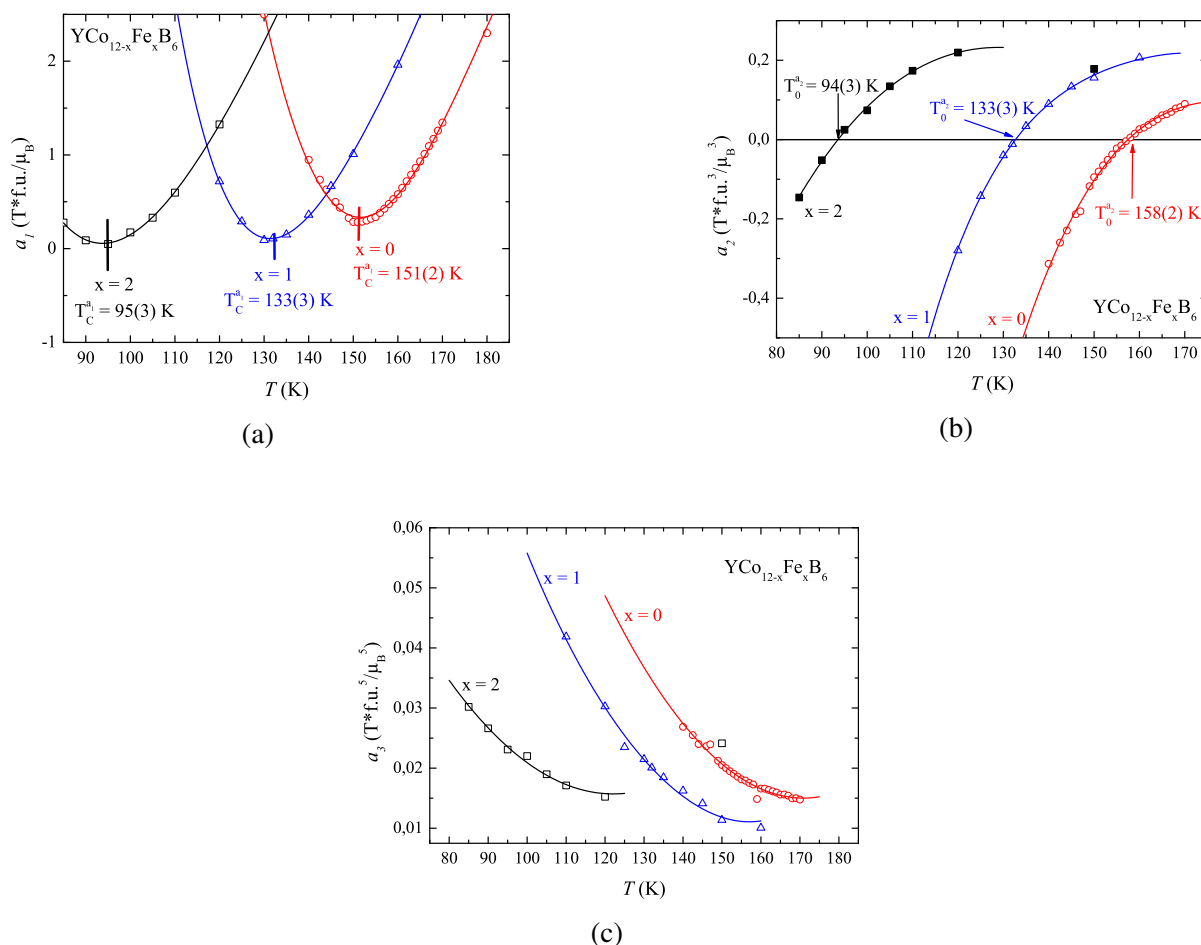


FIGURE 3.34 – Évolution en température des coefficients de Landau  $a_1(T)$ ,  $a_2(T)$ , et  $a_3(T)$  pour différentes compositions :  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  en rouge,  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$  en bleu, et  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  en noir. Les courbes présentées servent seulement de guide visuel.

Comme on l'illustre la Figure 3.34a le coefficient  $a_1$  passe par un minimum tendant vers zéro à la température de Curie tandis que le coefficient  $a_2$  (Figure 3.34b) va lui aussi s'annuler à  $T = T_c$ . Cela laisse donc uniquement le terme en  $a_3$  (Figure 3.34c) dans le domaine de température proche de  $T_c$  ce qui signifie que le terme en  $M^6$  de l'énergie libre est déterminant ici et que ce terme prend en compte les fluctuations de spins thermiques. Nous pouvons en conclure que le magnétisme d'électrons itinérant de ces composés est bien décrit par le modèle théorique des fluctuations de spins de Takahashi. Signalons au passage le caractère parabolique de  $a_1 = f(T)$  observé sur la courbe 3.34a, qui est conforme à l'exposant critique attendu  $\gamma = 2$  ( $X^{-1} \propto (T - T_c)^2$ ) tandis que l'annulation de  $a_1$  traduit la divergence de la susceptibilité magnétique à  $T_c$ . Nous verrons plus loin (paragraphe 3.3.6) que ces résultats conduisent à des exposants critiques cohérents avec la loi d'échelle, validant ainsi l'approche de Takahashi.



TABLE 3.7 – Température d’ordre magnétique dans la famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . La valeur  $T_c^*$  désigne la température de Curie déterminé via les courbes thermomagnétiques sous faible champ appliqué.

$x$ (at. Fe/f.u.)	$T_c^*$ (K)	$T_c^{a1}$ (K)	$T_0^{a2}$ (K)
0	154	151	158
0,5	151	148	149
1	138	133	133
1,5	123	117	120
2	102	95	94
2,5	93	71	71
3	73	30-50	30
3,5	59	-	-
4	51	-	-

Selon la théorie proposée par Yamada et al. [63], la faible différence entre  $T_c^{a1}$  et  $T_0^{a2}$  est caractéristique d’un faible couplage magnéto-volumique dans le cristal. Cette théorie est posée dans le cadre du magnétisme d’électron itinérant et prend en compte l’effet magnéto-volumique. La faible différence  $T_c^{a1} - T_0^{a2}$  dans le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  nous permet donc de dire que le couplage magnéto-volumique est faible dans ce composé. Pour les composés,  $x = 0,5$  à 2,5, la différence est quasi inexistante, on peut donc supposer que s’il y a un couplage magnéto-volumique, celui-ci doit être d’autant plus faible.

Les compositions avec  $x \geq 3,5$  n’ont pas permis la détermination de température d’ordre magnétique associée à des coefficients de Landau. En effet, les coefficients obtenus sont positifs et ne cessent d’augmenter avec la température de manière monotone, empêchant ainsi de déterminer une température de Curie sous champ nul. Ce comportement n’est pas caractéristique de composés FM habituels. On peut donc envisager que l’état fondamental de ces composés soit celui d’un AFM, comme indiqué par l’évolution de  $T_c$ ,  $\theta_{cw}$ , et  $M_0$  discuté dans la partie 3.3.2.

### 3.3.6 Le magnétisme d’électrons itinérants : tracés de Rhodes-Wolfarth revisité (Deguchi-Takahashi)

Le magnétisme d’électrons itinérants est connu pour être complexe, il a souvent surpris, à commencer par la valeur non entière du moment magnétique. Sa compréhension a fait l’objet

de nombreux échanges entre expérimentateurs et théoriciens. Différents modèles tentent d'expliquer le magnétisme complexe des électrons itinérants. Dans cette partie, nous allons faire un bref historique des différents modèles, rappeler leur évolution au cours du temps pour plus de clarté, et enfin, nous comparerons ces différents modèles à travers la théorie des phénomènes critiques.

Le premier modèle s'essayant à expliquer le magnétisme d'électrons itinérants, historiquement parlant, est celui par Stoner, Edwards et Wolfarth (SEW)[64, 35]. Puis un pas important a été franchi par l'apport de la théorie SCR (Self-Consistent Renormalization) développée par Moriya et al. [65, 66], première théorie prenant en compte les fluctuations de spins collectives. Cette théorie est expliquée en détails dans son livre [39]. C'est l'élève de Moriya, Takahashi qui a perfectionné sa théorie, et nous a amené aujourd'hui à la théorie des fluctuations de spins du magnétisme d'électrons itinérants [34]. Il faut mentionner que le modèle de Takahashi possède un atout majeur auprès des expérimentateurs, c'est qu'il permet d'obtenir des propriétés intrinsèques de nos composés à travers de simples mesures d'aimantations, alors que la théorie de Moriya nécessitait l'utilisation de technique plus difficile d'accès (spectroscopie RMN, diffraction neutronique, etc). Une fois chacun des modèles et leurs différences expliquées, nous étudierons la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  selon le modèle de fluctuations de spins du magnétisme itinérant de Takahashi [34]. Le livre de Kübler : "Theory of Itinerant Electron Magnetism" [67] est une bonne introduction aux différentes approches théoriques du magnétisme d'électrons itinérants, même s'il ne traite pas des derniers développements apportés par Takahashi. De même, on peut citer le livre collectif dont Michel Cyrot a été le coordinateur [68].

### **3.3.6.a - Le modèle de Stoner-Edwards-Wolfarth (SEW)**

Une première description du magnétisme d'électrons itinérants a d'abord été faite à partir du modèle de l'électron libre (Sommerfeld). C'est le modèle basé sur les travaux de Slater et Pauling (ferromagnétisme du Ni et règle de Slater-Pauling - 1936) et Stoner (critère de Stoner et ferromagnétisme de Fe, Co, et Ni - 1938) sur le magnétisme d'électrons itinérants des atomes de Fe, de Co, et de Ni. Cette description, adaptée à certains composés faiblement ferromagnétiques, se base sur un développement de Landau de l'énergie libre  $F(V, M, T)$  du système en aimantation. Contrairement au modèle  $s - d$  de Inoue-Shimizu (adapté aux systèmes intermétalliques R-M), celui-ci omet les termes de degré 6 dans le développement, et néglige donc les contributions dues aux fluctuations de spins. Ce modèle a été attribué plus

tard à Stoner, Edwards, et Wolfarth et sera noté modèle SEW. Une description détaillée de ce modèle et de ses applications à différents composés peuvent être trouvées dans les références [68, 69, 70]. Suite à cette première description du magnétisme d'électrons itinérants, Rhodes et Wolfarth [35] ont été les premiers à essayer de quantifier le degré de délocalisation du magnétisme d'électrons itinérants dans différents composés. Dans ce but, le tracé de Rhodes-Wolfarth ( $r = q_c/q_s = f(T_c)$ ), décrit partiellement dans le paragraphe 3.3.2, a vu le jour. La courbe phénoménologique décrite dans le tracé de Rhodes-Wolfarth [35] à la forme suivante :

$$\frac{q_c}{q_s} \propto T_c^{-2/3} \quad (3.11)$$

Cette courbe, introduite dans la partie 3.3.2, est purement empirique. Par ailleurs, selon les auteurs, l'exposant sur la température d'ordre est variable. Mohn, dans son livre "Magnetism in the Solid State" (Chapitre 18)[70], identifie une dépendance de la température de Curie selon une loi en  $T_c^{-1/2}$  tandis que Takahashi et Moriya identifient une dépendance en  $1/T$  [68]. Ce tracé de Rhodes-Wolfarth permet donc de classer les composés au magnétisme itinérant selon leur degré de localisation. Si les électrons sont par nature itinérants dans un métal, leur polarisation magnétique peut avoir un caractère plus ou moins localisé autour de l'atome. Ainsi, le magnétisme du fer pur est classé comme caractéristique du magnétisme localisé, de manière similaire au Co, tandis que les alliages Fe-Pt et Fe-Pd dilués font apparaître un fort degré de délocalisation de leur magnétisme [35]. Le principal défaut de ce modèle est qu'il ne permet pas d'expliquer les propriétés physiques des systèmes magnétiques d'électrons itinérants à haute température. Ceci est dû aux choix des hypothèses initiales dans le modèle SEW et notamment à l'oubli volontaire des fluctuations de spins thermiques.

Nous avons vu précédemment que cette description semble convenir pour illustrer l'évolution du magnétisme d'électrons itinérants pour la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Mais nous savons désormais que cette description est limitée, car elle ne prend pas compte des fluctuations de spins dans la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

### **3.3.6.b - Le modèle SCR (Self-Consistent Renormalization) des fluctuations de spins de Moriya :**

Ce modèle du magnétisme d'électrons itinérants tenant compte des fluctuations de spins collectives et de leurs natures selon les composés par Moriya et al. [65, 66, 71, 39] est une théorie essayant d'unifier les deux extrêmes du magnétisme d'électrons itinérants : le moment

magnétique fortement localisé dans l'espace réel et le moment magnétique fortement localisé dans l'espace réciproque (espace  $\vec{q}$ ), et ainsi de créer un continuum reliant ces deux cas. Pour cela, la théorie de la mécanique statistique quantique de la renormalisation auto-consistante (SCR self-consistent renormalization) est nécessaire pour décrire au plus proche de la réalité physique les interactions entre fluctuations de spins collectives à différentes températures. Selon les cas (métaux FM, faiblement FM, AFM, etc), plusieurs définitions de l'énergie libre magnétique en fonction de l'aimantation et des fluctuations de spins sont possibles. Ici, nous allons présenter un cas simple et adapté à nos composés, permettant de comprendre plus en détails cette théorie complexe. On considère alors un système dans lequel les électrons interagissent sans anisotropie magnétique. De plus, les composantes FM et AFM sont libres de coexister. L'énergie libre magnétique peut alors s'écrire de la manière suivante en fonction des composantes uniforme ( $M_0$ ) et échelonnée ( $M_Q$  : correspond à l'aimantation dépendante du nombre d'onde  $Q$ ) de l'aimantation [39] :

$$\begin{aligned}
F(M_0, M_Q, T) = & \frac{M_0^2}{2\chi_0} + \frac{M_Q^2}{2\chi_Q} + \frac{1}{4}g_u M_0^4 + \frac{1}{4}g_s M_Q^4 \\
& + \frac{1}{2}g_{us} M_0^2 M_Q^2 + \frac{1}{2}\bar{g}_{us} (\mathbf{M}_0^2 \cdot \mathbf{M}_Q^2) - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}_0
\end{aligned} \tag{3.12}$$

où  $\mu_0 \mathbf{H}$  désigne le champ magnétique externe uniforme. Tous les coefficients sont donnés par les équations suivantes en fonction de  $M_{0x}$ ,  $M_{0z}$ ,  $M_{Qx}$ , et  $M_{Qz}$  (composantes de l'aimantation uniforme et échelonnée) :

$$\begin{aligned}
1/\chi_0 &= 1/\chi_0^0 - 2I + \partial^2 \Delta F / \partial M_{0z}^2, \\
1/\chi_Q &= 1/\chi_Q^0 - 2I + \partial^2 \Delta F / \partial M_{Qx}^2, \\
g_u &= g_u^0 + \frac{1}{6} \partial^4 \Delta F / \partial M_{0z}^4, \\
g_s &= g_s^0 + \frac{1}{6} \partial^4 \Delta F / \partial M_{Qx}^4, \\
g_{us} &= g_{us}^0 + \frac{1}{2} \partial^4 \Delta F / \partial M_{0z}^2 \partial M_{Qx}^2, \\
\bar{g}_{us} &= \bar{g}_{us}^0 + \frac{1}{2} \partial^4 \Delta F / \partial M_{0x} \partial M_{0z} \partial M_{Qx} \partial M_{Qz},
\end{aligned} \tag{3.13}$$

avec  $\chi_0^0$  et  $\chi_Q^0$  les susceptibilités magnétiques uniforme et échelonnée des électrons n'interagissant pas entre eux (cas où  $I = 0$ ). Les coefficients  $g$  sont les coefficients du développement de

l'énergie libre dans l'approximation de Hartree-Fock (H-F), et  $\Delta F$  est le terme de correction à l'énergie libre selon l'approximation H-F due aux fluctuations de spins. Le détail des calculs de ces coefficients est présenté dans le livre de Moriya [39] et l'article original par Moriya et Kawabata [72]. Selon les hypothèses initiales, on peut calculer les différents états d'équilibre d'un système à travers les rapports  $\chi_Q/\chi_0$ ,  $g_{us}/g_s$ , et  $g_u/g_{us}$ . C'est grâce à cette théorie que plusieurs diagrammes de phases magnétiques complexes ont pu être expliqués ou même prédits. C'est le cas de plusieurs composés comme MnZn [73] (structure AFM avec une inclinaison du moment donnant une composante FM), Fe-Rh [74, 75] (transition de phase du premier ordre d'un état AFM à FM), et les composés  $V_5S_8$  [76, 76] (composé AFM avec une composante FM non nulle expliquant la température de Curie-Weiss positive).

### 3.3.6.c - Le modèle de fluctuations de spins de Takahashi :

D'après Takahashi, les propriétés magnétiques de composés faiblement ferromagnétiques ou antiferromagnétiques sont déterminées par la nature de leurs fluctuations de spins [77]. Selon sa théorie des fluctuations de spins, Takahashi émet deux hypothèses très importantes [34] :

- "Total spin Amplitude Conservation" (TAC) : L'amplitude du spin total sur chaque site magnétique du cristal est conservée indépendamment de la température. Cette amplitude est insensible à tout champ externe.
- "Global Consistency in the effect of magnetic field" (GC) : Cette condition implique que les isothermes magnétiques ( $H \propto M$ ) sont globalement conformes à la première condition.

Les expressions mathématiques de ces deux conditions ainsi que les détails des calculs sont présentés dans le livre de Takahashi [34]. Notre intérêt pour la théorie de Takahashi est que celle-ci permet de faire le lien entre des mesures d'aimantations isothermes et des grandeurs physiques dérivées théoriquement. On définit donc deux températures,  $T_A$ , une mesure de la dispersion spectrale des amplitudes de fluctuation de spins dans l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{q}$  et  $T_0$ , une mesure de la distribution spectrale des amplitudes de fluctuation de spins dans l'espace des fréquences  $\omega$ . Dans le cas d'un composé ferromagnétique, le terme de couplage entre différents modes  $F_1$  est défini par :

$$F_1 = \frac{2T_A^2}{15cT_0}, \quad \text{avec} \quad c = \frac{1}{2} \quad (3.14)$$

L'utilité de ce paramètre est qu'il est facilement déterminé en utilisant la méthode du tracé

d'Arrott à très basse température (le plus proche possible de  $T = 0$  K). Takahashi définit l'aimantation d'un système FM dans son état fondamental ( $T \ll T_c$ ) de la manière suivante :

$$\frac{H}{M} = \frac{F_1}{N_0^3 (g\mu_B)^4} (M^2 - M_s(T = 0K)^2) \quad (3.15)$$

On détermine donc  $F_1$  (en K) grâce aux mesures isothermes  $M(H)$  à basse température par la formule suivante :

$$F_1 = \frac{N_0^3 (2\mu_B)^4}{k_B \xi} \quad \text{avec} \quad N_0 = \frac{M_s}{p_s \mu_B} \approx 12N_A \quad \text{pour les phase } RM_{12}B_6 \quad (3.16)$$

où  $\xi$  (en  $(\text{emu/mol})^3/\text{Oe}$ ) est la pente à fort champ de la courbe  $M^2 = f(H/M)$  à basse température.

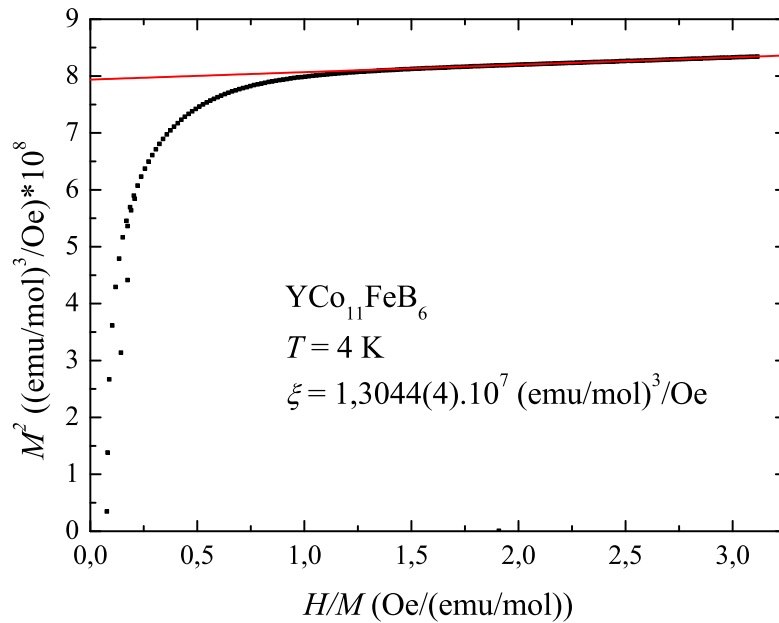


FIGURE 3.35 – Détermination du paramètre  $\xi$  pour le composé  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$  selon l'équation 3.16.

Le nombre d'atomes magnétiques par mole du composé  $N_0$  correspond à une quantité proportionnelle au nombre d'Avogadro. Ici, l'aimantation doit être en  $\text{emu/mol}$ , le champ en  $\text{Oe}$  et les constantes  $\mu_B$  ( $= 9,274009 \cdot 10^{-21}$   $\text{emu}$ ) et  $k_B$  ( $= 1.380649 \cdot 10^{-16}$   $\text{erg/K}$ ) exprimées en unités CGS. Un exemple de la détermination de  $\xi$  pour le composé  $\text{YCo}_{11}\text{FeB}_6$  est présenté sur la Figure 3.35. Une fois le paramètre  $\xi$  déterminé, on obtient alors  $T_0$  et  $T_A$  grâce aux formules suivantes :

$$\left(\frac{T_c}{T_0}\right)^{5/6} = \frac{(p_s/g)^2}{5C_{4/3}} \left(\frac{15cF_1}{2T_c}\right)^{1/2} = \frac{p_s^2}{20C_{4/3}} \left(\frac{15cF_1}{2T_c}\right)^{1/2} \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{T_c}{T_A}\right)^{5/3} = \frac{(p_s/g)^2}{5C_{4/3}} \left(\frac{2T_c}{15cF_1}\right)^{1/3} = \frac{p_s^2}{20C_{4/3}} \left(\frac{2T_c}{15cF_1}\right)^{1/3} \quad (3.18)$$

avec  $C_{4/3} = 1,00608$ ,  $g = 2$ , et  $p_s$  le moment magnétique par atome  $3d$  dans l'état ordonné en magnétons de Bohr. À partir de la loi de Curie-Weiss réécrite dans le système d'unité de la théorie SCR réadapté aux hypothèses de Takahashi, celui-ci redéfinit le tracé de Rhodes-Wolfarth de la manière suivante :

$$\frac{p_{eff}}{p_s} = \left(\frac{1}{10C_{4/3}dy/dt}\right)^{-1/2} \left(\frac{T_c}{T_0}\right)^{-2/3} \simeq 1,4 \left(\frac{T_c}{T_0}\right)^{-2/3} \quad (3.19)$$

Une autre méthode pour déterminer  $T_A$  à partir des courbes d'aimantations isothermes proches de  $T_c$  existe à travers la relation suivante [34] :

$$\left(\frac{M}{M_s}\right)^4 = 1,20 \cdot 10^6 \frac{T_c^2}{T_A^3 p_s^4} \frac{H}{M} \quad (3.20)$$

Cette méthode n'a pas pu être appliquée pour nos composés à cause de la présence d'une impureté ferromagnétique dont la contribution proche des mesures à  $T_c$  est très compliquée à séparer de la phase principale (alors paramagnétique). Dans l'éventualité où une synthèse des composés riches en Fe sans les impuretés est possible, il serait intéressant d'essayer de déterminer le paramètre  $T_A$  de cette manière.

### 3.3.6.d - Exposants critiques et relation d'échelle :

La théorie SEW [64, 35] (approche théorique basée sur la théorie du champ moyen, aussi appelée théorie de Landau) possède les exposants critiques suivants à proximité de la température d'ordre :  $\gamma = 1$  due à la dépendance de la susceptibilité magnétique réciproque en température :  $\chi^{-1} \propto (T - T_c)^{\gamma=1}$ .  $\beta = 1/2$  due à la dépendance de l'aimantation spontanée en température :  $M_s \propto (T_c - T)^{1/2}$ .  $\delta = 3$ , car lors du développement de Landau de l'énergie libre, on néglige les termes de fluctuations de spins (en  $M^6$ ) et le coefficient  $a_1(T_c) = 0$  donc la relation  $H = a_1(T)M + a_2(T)M^3 + \dots$  aboutit à  $H \propto M^3$ . La relation d'échelle est respectée, car la différence vaut bien zéro :  $\gamma - \beta(\delta - 1) = 0$ . Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les fluctuations de spins dont l'existence et le rôle ne peuvent être négligés. Cela

a conduit Moriya à développer une théorie spécifique, dédiée aux comportements d'électrons itinérants et incluant un traitement des fluctuations de spins [65, 66].

Pour la théorie SCR (Self-Consistent Renormalisation) de fluctuations de spins de Moriya  $\gamma = 2$  due à la dépendance de la susceptibilité magnétique réciproque en température :  $\chi^{-1} \propto (T - T_c)^2$ .  $\beta = 1/2$  due à la dépendance de l'aimantation spontanée en température :  $M_s \propto (T_c^{4/3} - T^{4/3})^{1/2}$ .  $\delta = 3$ , car le coefficient  $a_2(T_c)$  étant un nombre fini, on peut tenir le même raisonnement que dans la théorie de Stoner et al. [64, 36, 35] La relation d'échelle n'est cependant pas respectée, car la différence ne vaut pas zéro :  $\gamma - \beta(\delta - 1) = 1$ . Ce défaut du modèle SCR de Moriya vient des hypothèses et du traitement de la courbe d'aimantation isotherme à  $T = T_c$ , qui est le même que pour la théorie de Stoner et al. L'apport de la théorie de Moriya a été important, et même déterminant, pour nombre d'anomalies du comportement de systèmes d'électrons itinérants, en termes de fluctuations de spins. Cette théorie souffre cependant encore de quelques imperfections. Takahashi et Moriya étaient conscients de ces imperfections, ce qui a motivé le premier à améliorer son approche théorique.

Pour la théorie de fluctuations de spins de Takahashi (TAC-GC : Total Amplitude Conservation - Global Consistency) :  $\gamma = 2$  et  $\beta = 1/2$ , car le développement est le même que pour la théorie SCR de Moriya. En revanche,  $\delta = 5$ , car le traitement de l'isotherme  $M(H)$  au point critique prend en compte l'amplitude des fluctuations de spins thermiques et donc  $H \propto M^5$ . La relation d'échelle est donc bien respectée :  $\gamma - \beta(\delta - 1) = 0$  et ce, en prenant en compte les fluctuations de spins proche de  $T_c$ . On peut noter que tous ces modèles supposent des valeurs idéales des différents exposants critiques. Les coefficients critiques "réels" sont dépendants de la description adaptée au modèle (modèle d'Ising, Heisenberg, XY). Selon les trois théories discutées,  $\beta$  est supposé comme égale à  $1/2$ . Cependant, l'expérience ainsi que certains calculs théoriques [57, 58] montrent que les valeurs de  $\beta$  sont plutôt proches de  $1/3$  lors d'une transition de phase magnétique. De la même manière, pour le coefficient  $\gamma$ , les trois théories proposent  $\gamma = 1$  ou  $2$  alors qu'expérimentalement, celui-ci est autour de  $\gamma \approx 1,3 - 1,35$  [70]. On peut souligner que la théorie de Takahashi est la seule ayant un  $\delta = 5$ , valeur assez proche de celles déterminées théoriquement par Campostrini et al. pour les modèles d'Ising et d'Heisenberg 3D [57, 58].

Cette nouvelle approche théorique a été proposée pour rendre compte du comportement magnétique d'électrons itinérants. Elle s'avère adaptée pour les systèmes substitués d'éléments de transition  $3d$  [77, 78, 79, 80, 81] et a plus récemment été utilisé dans le cas du magnétisme



5f [82, 83] des composés à l'uranium. La théorie de fluctuations de spins a aussi permis de trouver l'origine de certains états supraconducteurs non conventionnels avec des fluctuations de spins antiferromagnétiques [84]. De manière générale, le magnétisme d'électrons itinérants reste un sujet complexe, aux comportements originaux, dont la compréhension est perfectible.

### 3.3.6.e - Application de la théorie de Takahashi à la série de composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$

Nous avons donc extrait la pente à fort champ à  $T = 2 \text{ K}$  des tracés  $M^2 = f(H/M)$  pour les différentes compositions de la série  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Cette pente nous a donc permis d'obtenir  $F_1$  (voir équation 3.16), le coefficient de couplage entre modes. En appliquant les formules 3.17 et 3.18, nous avons déterminé une valeur de  $T_A$  et  $T_0$  pour chaque composé, celles-ci sont présentées Table 3.8. Ayant déterminé les ratios  $p_{eff}/p_s$  et  $T_c/T_0$  pour chacun de ces composés, il est désormais possible d'observer l'effet de la substitution du Fe au Co sur le magnétisme d'électrons itinérants selon le modèle de Takahashi. C'est donc ce qui a été tracé Figure 3.36.

TABLE 3.8 – Propriétés magnétiques de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  interprétées selon la théorie de fluctuations de spins de Takahashi. Les paramètres  $F_1$ ,  $T_A$  et  $T_0$  ont été déterminés par la méthode proche de la température nulle.

$x$	$T_c$ (K)	$p_{eff}$ ( $\mu_B/3d$ )	$p_s$ ( $\mu_B/3d$ )	$p_{eff}/p_s$	$F_1$ (K)	$T_0$ (K)	$T_A$ (K)	$T_c/T_0$
0	152	1,92	0,45	4,28	$4,15 \cdot 10^4$	595	9622	0,256
0,5	151	2,04	0,44	4,69	$4,65 \cdot 10^4$	594	10174	0,254
1	138	2,04	0,42	4,89	$2,48 \cdot 10^4$	823	8749	0,168
1,5	125	2,05	0,34	5,97	$2,65 \cdot 10^4$	1084	10386	0,115
2	102	2,23	0,33	6,82	$1,17 \cdot 10^4$	1438	7954	0,071
2,5	92	2,40	0,28	8,59	$0,68 \cdot 10^4$	2478	7924	0,037
3	72	2,42	0,24	10,15	$0,58 \cdot 10^4$	2667	7630	0,027
3,5	59	2,46	0,16	14,98	$0,93 \cdot 10^4$	3603	11180	0,016
4	51	2,59	0,11	23,47	$1,32 \cdot 10^4$	5984	17239	0,009

Le tracé de Deguchi-Takahashi (Figure 3.36) confirme donc l'évolution du magnétisme d'électrons itinérants dans la série  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Sur ce tracé, lorsque les ratios  $p_{eff}/p_s$  et  $T_c/T_0$  tendent vers l'unité, cela signifie que le magnétisme du composé considéré est purement localisé, c'est le cas de certains éléments purs comme le Fe et le Co. Mais si ces deux ratios

sont différents, cela signifie que le système d'électrons itinérants considéré possède un degré de délocalisation non négligeable.

On voit que le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  possède un degré de délocalisation relativement léger, et que la substitution du Fe au Co accentue le caractère délocalisé du magnétisme de cette série de composés. Ainsi,  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  est le composé avec le magnétisme d'électrons itinérants le plus délocalisé que nous avons étudié pour cette série avec un rapport  $p_{\text{eff}}/p_s = 23,47$ . Un tel degré d'itinérance est comparable avec des matériaux fortement itinérants comme  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [85],  $\text{ZrZn}_2$  [86], ou certaines compositions de  $\text{PtNi}$  [87] et des phases  $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$  [88, 89]. Cette étude a permis de montrer la validité du modèle de Takahashi dans le cas de la famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

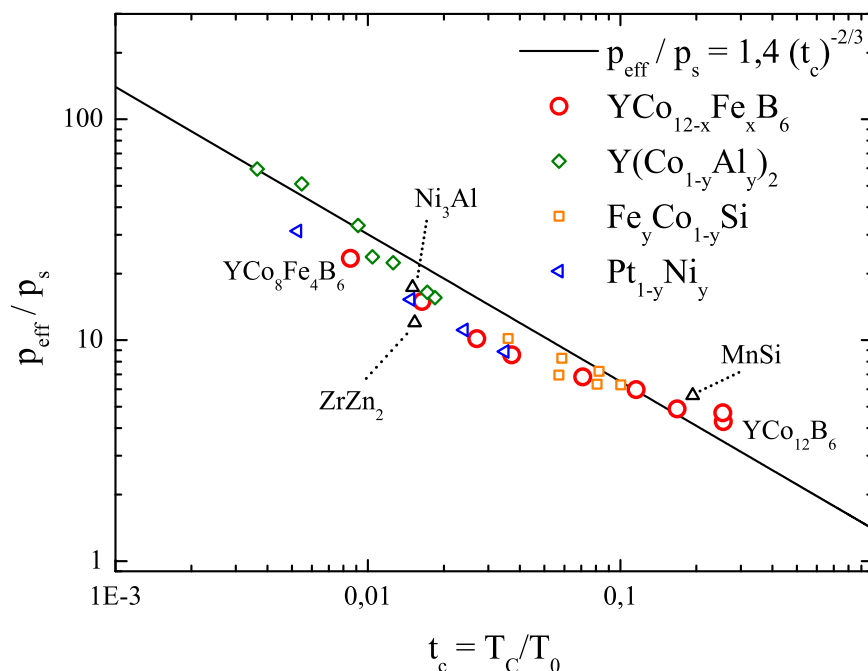


FIGURE 3.36 – Tracé de Deguchi-Takahashi pour différentes séries de composés recensées par Takahashi [34, 90, 91, 92, 87, 93, 89, 88] et la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

Dans la théorie de Takahashi, l'évolution de  $T_A$  est souvent associée à un changement d'un ordre magnétique à un autre. L'évolution de  $F_1$  (et  $T_A$ ) en fonction de la composition présente un minimum pour  $x = 3$ . En effet,  $T_A$  diminue de manière monotone jusqu'à  $x = 3$ , puis augmente fortement de  $x = 3$  à  $x = 4$ . La section abrupte entre  $x = 3$  et  $x = 4$  est expliquée dans la théorie de Takahashi lorsqu'un système approche un état ordonné magnétiquement et que ce système est initialement non magnétique / très faiblement magnétique [34, 80]. Un phénomène similaire a été observé pour les composés  $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$  [88] et plus récemment pour le système  $\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$  [80]. Le composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  est donc très faiblement magnétique et

sa température de Curie-Weiss négative indique qu'il est antiferromagnétique. L'évolution du paramètre de forme  $s$  (modèle de Kuz'min), de la température d'ordre et de  $\theta_{CW}$ , et la diminution du moment magnétique par atome  $3d$  dans l'état ordonné opposé à l'augmentation des moments effectifs dans l'état paramagnétique, indiquent un renforcement progressif des interactions AFM avec la teneur en Fe croissante. Cette compétition entre les interactions AFM et FM est retranscrite ici par une délocalisation progressive du magnétisme d'électrons itinérants du système  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

### 3.3.7 Transitions métamagnétiques d'électrons itinérants pour $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ (1,5 - 2 - 2,5)

Au cours de la progression de ma compréhension du magnétisme de ces composés intermétalliques, j'ai pu réaliser que certaines corrections du signal magnétique dans le domaine des faibles champs (entre 0 et 0,2 T) étaient perfectibles. Ainsi, grâce à l'amélioration du traitement des données brutes et de la perfection du signal de la phase secondaire magnétique, des transitions métamagnétiques d'électrons itinérants se sont révélées. Le domaine de composition concerné par ce métamagnétisme est compris dans la gamme de composition :  $x = 1,5$  à  $x = 2,5$ . Le magnétomètre BS2 présenté dans la partie "méthodes expérimentales" a servi à mesurer toutes les données montrées dans cette partie. Les courbes d'aimantation (isothermes ou thermomagnétiques) présentées ici ont été obtenues après une correction très détaillée à bas champ de la contribution de l'impureté FM minoritaire. Les données présentées dans cette partie sont légèrement différentes de celles de la partie 3.3.2 en termes d'aimantation par unité de masse. Ceci est une conséquence du taux d'impureté légèrement variable dans les échantillons  $x = 1,5$  à 4 selon le morceau de lingot que nous avons broyé.

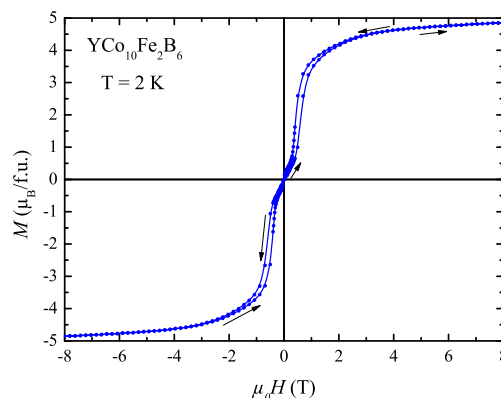


FIGURE 3.37 – Cycle d'hystérésis du composé polycristallin (poudre)  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$

Dans le but de mieux comprendre les différents états magnétiques présents aux différentes températures (et champs magnétiques), les courbes d'aimantations isothermes ont été mesurées après refroidissement sous champ nul pour les compositions avec  $1,5 \leq x \leq 2,5$ . On peut voir le cycle d'hystérésis magnétique du composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  à  $T = 2 \text{ K}$  sur la Figure 3.37, où la transition métamagnétique est visible à champ faible sur un échantillon polycristallin.

Cette transformation métamagnétique passe par une conversion progressive de la phase AFM en domaines entièrement polarisés FM sous l'influence du champ externe. La transformation AFM-FM induite par le champ est complètement réversible et le composé retrouve son état AFM d'origine lorsque le champ magnétique appliqué est réduit à zéro. En d'autres termes, la phase FM induite perd sa stabilité après l'annulation du champ externe. Le cycle d'hystérésis est symétrique, comme le montre clairement la Figure 3.37, la courbe de première aimantation est identique à l'enveloppe du cycle d'hystérésis lors de la montée en champ. Une autre caractéristique marquante est que le cycle d'hystérésis ne présente aucune aimantation rémanente et aucune coercivité. Ce résultat est cohérent avec l'interprétation d'un état fondamental AFM et avec le comportement réversible de la transformation induite par le champ. L'aimantation à saturation de l'état FM forcé est estimée à  $4,71 \mu_B/\text{f.u.}$  à  $2 \text{ K}$ ; ce qui conduit à un moment magnétique moyen de  $0,39 \mu_B$  par atome de métal de transition  $3d$ . Cette transition est donc différente de celle observée pour le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (après transition métamagnétique :  $m_{\text{Fe}} = 1,6 \mu_B$ ) [17]. En effet, la transition observée ici est bien moins abrupte que pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et le moment par atome  $3d$  est loin de celui du Fe ( $2,2 \mu_B$ ) ou Co ( $1,7 \mu_B$ ) métallique [94].

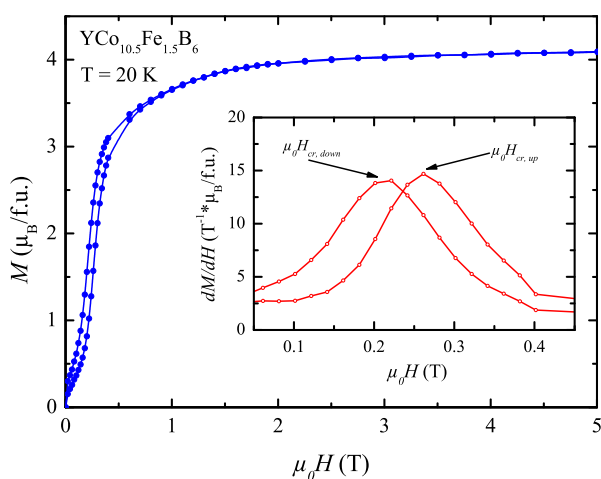


FIGURE 3.38 – Cycle d'hystérésis du composé polycristallin (poudre)  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  et détermination des champs critiques de transition  $\mu_0 H_{crit}$ .

La Figure 3.38 présente la courbe d'aimantation isotherme de  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  mesurée à 20

K. La transition métamagnétique observée dans la Figure 3.38 est remarquable à deux égards : (i) par la grande variation de l'aimantation et (ii) par l'existence d'une hystérésis magnétique notable en fonction du balayage en champ externe, qui témoigne de la nature du premier ordre de cette transition. Le champ critique de la transition métamagnétique est déterminé à partir de la position du pic de la dérivée première de l'aimantation par rapport au champ magnétique :  $dM/dH$  (encadré de la Figure 3.38). À 20 K, les champs critiques de la transition magnétique s'élèvent à 0,26 T et 0,21 T pour la montée et la descente en champ, respectivement. Cela correspond à une largeur d'hystérésis de 0,05 T. Il convient de rappeler que la valeur du champ critique  $\mu_0 H_{crit}$  est reliée à la différence d'énergie libre  $\Delta F$  entre les états FM et AFM comme  $\Delta F \approx M_{crit} \cdot \mu_0 H_{crit}$  [95]. Ici,  $M_{crit}$  représente l'aimantation au champ de transition  $\mu_0 H_{crit}$ . La transition métamagnétique AFM-FM observée implique fortement que l'énergie libre magnétique de  $YCo_{10,5}Fe_{1,5}B_6$  possède un minimum dédoublé associé aux phases AFM et FM. Par conséquent, l'état thermodynamique passe du minimum local de l'état AFM au minimum local de l'état FM (sous champ), séparés par une barrière énergétique dans l'énergie libre magnétique.

Une transition métamagnétique similaire est également observée pour  $x = 2,5$ , comme le montrent les Figures 3.39a et 3.39b, dans lesquelles nous comparons les isothermes d'aimantation enregistrées à des températures de 2 et 20 K pour les trois compositions ( $x = 1,5, 2$  et  $2,5$ ). On remarque que la transformation métamagnétique AFM-FM est décalée vers les champs magnétiques plus élevés lorsque la concentration en Fe augmente.

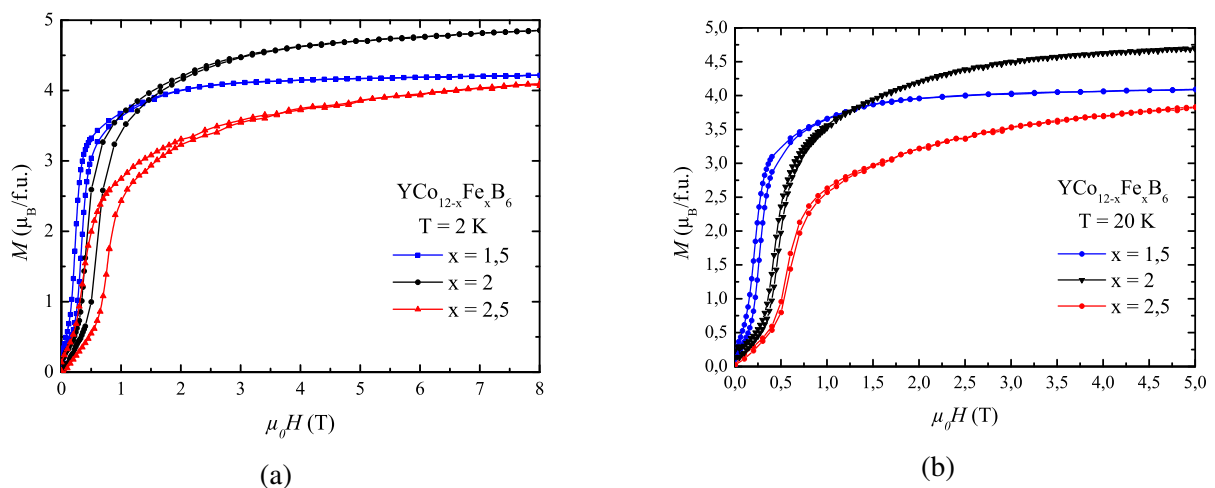


FIGURE 3.39 – Courbes d'aimantation isotherme pour différentes compositions de  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  (a)  $T = 2$  K (b)  $T = 20$  K.

Notons aussi que la largeur de l'hystérésis magnétique diminue progressivement lors du

chauffage. Certaines légères différences peuvent aussi être observées dans le moment magnétique en fonction de la teneur en Fe, notamment le maximum d'aimantation observé pour  $x = 2$  dans cette partie. Dans la partie 3.3.2, une mesure (via PPMS-VSM) sur un autre morceau du même échantillon, ce maximum n'a pas été observé pour  $x = 2$  (voir partie 3.3.2).

Contrairement aux composés avec  $x = 0, 0,5$  et  $1$  (dont nous avons publié les résultats dans les références [25, 96, 97]), qui présentent un comportement conventionnel de type ferromagnétique, les compositions  $x = 1,5, 2$  et  $2,5$  présentent un état fondamental AFM qui peut être converti en un état FM forcé via une transition induite par le champ. Un résultat qui n'a pas été rapporté jusqu'à présent. La raison pour laquelle ce phénomène n'a pas été découvert auparavant est très probablement due à la présence d'impuretés ferromagnétiques (Fe ou  $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ ) masquant le signal de la phase cristalline  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$ . En effet, ces impuretés ferromagnétiques souvent signalées peuvent masquer le signal antiferromagnétique beaucoup plus faible de la phase principale  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . La correction minutieuse de la contribution des impuretés aux courbes d'aimantation effectuée dans la présente étude, ainsi qu'une grande densité de points autour de la transition, permet d'extraire les propriétés magnétiques intrinsèques des composés de la série  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Par conséquent, elle révèle leur état fondamental antiferromagnétique et la transition AFM à FM. Cet état fondamental AFM progressivement renforcé par la teneur en Fe croissante est en accord avec la diminution progressive de la température de Curie-Weiss pour cette famille de composés.

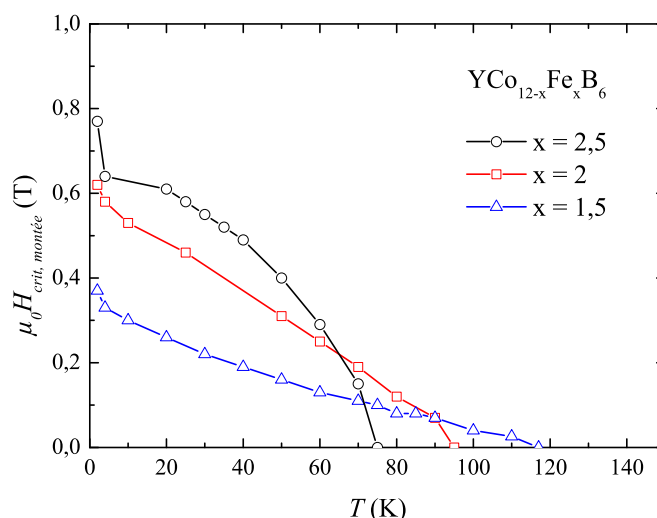


FIGURE 3.40 – Évolution du champ critique mesuré sous champ croissant en fonction de la température pour les compositions  $x = 1,5 - 2 - 2,5$ .

De nombreuses courbes d'aimantation isothermes ont été enregistrées jusqu'à la tempéra-

ture de mise en ordre magnétique pour les trois compositions  $x = 1,5, 2, 2,5$  étudiées dans le présent travail. Le champ de transition a été déduit de ces courbes  $M(H)$  comme décrit précédemment (voir encadré de la Figure 3.38) et toutes les données d'aimantation enregistrées ont été utilisées pour construire leurs diagrammes de phase magnétiques.

Le champ critique de la courbe de première aimantation est représenté Figure 3.40 en fonction de la température pour les trois composés étudiés ( $x = 1,5, 2$  et  $2,5$ ). Le champ critique est maximal à 2 K et diminue progressivement lors du chauffage, puis disparaît à la température de Néel (ou  $T_{AFM-FM}$ ) estimée à environ 127, 95 et 75 K pour  $x = 1,5, 2$  et  $2,5$ , respectivement. À 2 K, le champ critique est beaucoup plus important pour les composés les plus riches en Fe. Ceci démontre clairement le rôle majeur des atomes de Fe dans le réseau cristallin et peut être interprété comme reflétant la tendance des interactions d'échange Fe-Fe (ou Fe-Co) à être de type AFM pour de courtes distances interatomiques telles que celles observées dans les structures cristallines  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ . Le champ critique (pour  $x = 2,5$  à 2 K) est de 0,77 T, donc deux fois plus important pour le composé  $x = 2,5$  que pour le composé  $x = 1,5$ . Ceci témoigne du fait que l'ordre AFM est renforcé et plus stable lorsque la teneur en Fe augmente.

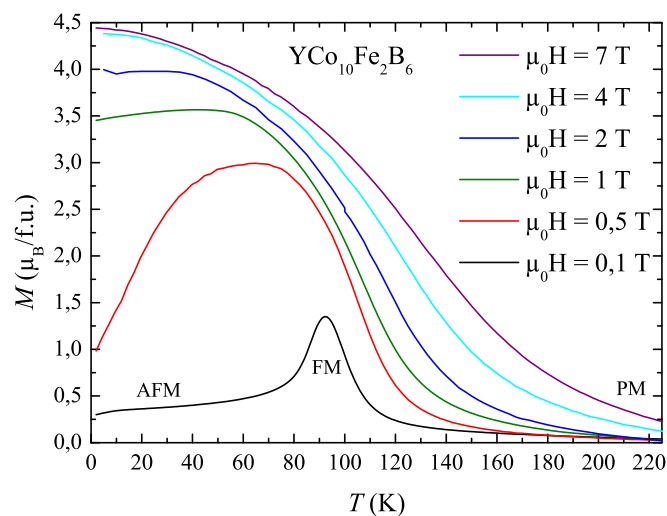


FIGURE 3.41 – Courbes thermomagnétiques enregistrées pour le composé  $YCo_{10}Fe_2B_6$  sous différents champs appliqués.

Les courbes thermomagnétiques  $M(T)$  de  $YCo_{10}Fe_2B_6$ , mesurées sous différents champs appliqués, sont représentées Figure 3.41. Les courbes d'aimantation isochamp collectées à 0,1 et 0,5 T (faible champ) présentent une transition avec une augmentation de l'aimantation lors de l'augmentation de la température, reflétant le passage du comportement AFM (faible aimantation) au comportement FM dans la gamme de température intermédiaire. Ensuite, en augmen-

tant encore la température, une forte diminution de l'aimantation se produit, approchant la transition à la température de Curie vers l'état paramagnétique. Cette forme en cloche des courbes thermomagnétiques à faible champ est similaire à celle rapportée pour le composé isostructural  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  [17, 8, 98] récemment identifié comme un composé antiferromagnétique d'électrons itinérants montrant d'énormes transitions métamagnétiques en marches d'escalier et des propriétés physiques multifonctionnelles remarquables [98, 9, 10]. Cependant, le comportement en forme de cloche se produit à des champs beaucoup plus élevés dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , à savoir dans l'intervalle de champ magnétique de 4,75 à 7 T [8]. Cette similitude peut être considérée comme un indice que des propriétés physiques intéressantes peuvent également être découvertes dans les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les mesures à partir de 1 T (Figure 3.41) montrent le caractère FM du composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  sous relativement fort champ. Comme attendu, lorsque le champ appliqué dépasse la valeur du champ critique,  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  se comporte comme un ferromagnétique pur de la température la plus basse (2 K) jusqu'à la température de Curie (Figure 3.41). Des valeurs de température de Curie de 120 K ( $\mu_0 H = 1$  T), 129 K ( $\mu_0 H = 2$  T), 142 K ( $\mu_0 H = 4$  T), et 156 K ( $\mu_0 H = 7$  T) ont été estimées sous différents champs appliqués. Cela correspond à un  $dT_c/dH$  de 5,9 K/T pour  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . Le composé  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  présente également un comportement similaire, mais avec une sensibilité  $dT_c/dH$  de 6,1 K/T. Des valeurs similaires de  $dT_c/dH$  sont attendues pour  $x = 2,5$  mais aucune courbe thermomagnétique n'a été mesurée au-dessus de  $\mu_0 H = 1$  T. Ces résultats ont été utilisés pour tracer les lignes noires dans les diagrammes de phase magnétique des Figures 3.42a, 3.42b, et 3.42c.

TABLE 3.9 – Propriétés magnétiques de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  dans l'état ordonné. La température  $T_{AFM-FM}$  indique la température de transition AFM-FM sous champ nul,  $T_c$  la température de Curie, et  $\Delta T_{crit}$  la différence entre les deux.

$x$	$p_s$ ( $\mu_B/3d$ )	$T_c$ (K)	$T_{AFM-FM}$ (K)	$\Delta T_{crit} = T_{AFM-FM} - T_c$
1,5	0,34	117(3)	117(3)	0
2	0,39	102(3)	95(3)	7
2,5	0,28	92(3)	75(3)	15

En utilisant le champ critique déterminé à partir des courbes d'aimantation isotherme, nous avons construit le diagramme de phase magnétique représenté dans les Figures 3.42a, 3.42b, et 3.42c. Comme on peut le voir dans le diagramme de phase magnétique du composé



$\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$ , la température  $T = 117$  K peut être considérée comme une température critique où les états AFM, FM et PM coexistent. Il s'agit donc d'un point multicritique. Dans les deux autres composés ( $x = 2$  et  $2,5$ ), la température critique entre l'état AFM et l'état FM ( $T_{AFM-FM}$ ) est séparée de la température de Curie (transition FM-PM). L'écart de température  $\Delta T = T_{AFM-FM} - T_c$  entre les deux températures de transition augmente avec la teneur en Fe. Les valeurs correspondant à chaque composition sont rapportées dans le Tableau 3.9. La transition de l'état AFM à l'état FM est bien du premier ordre avec une hystérésis magnétique mesurable lors des cycles d'aimantation/désaimantation.

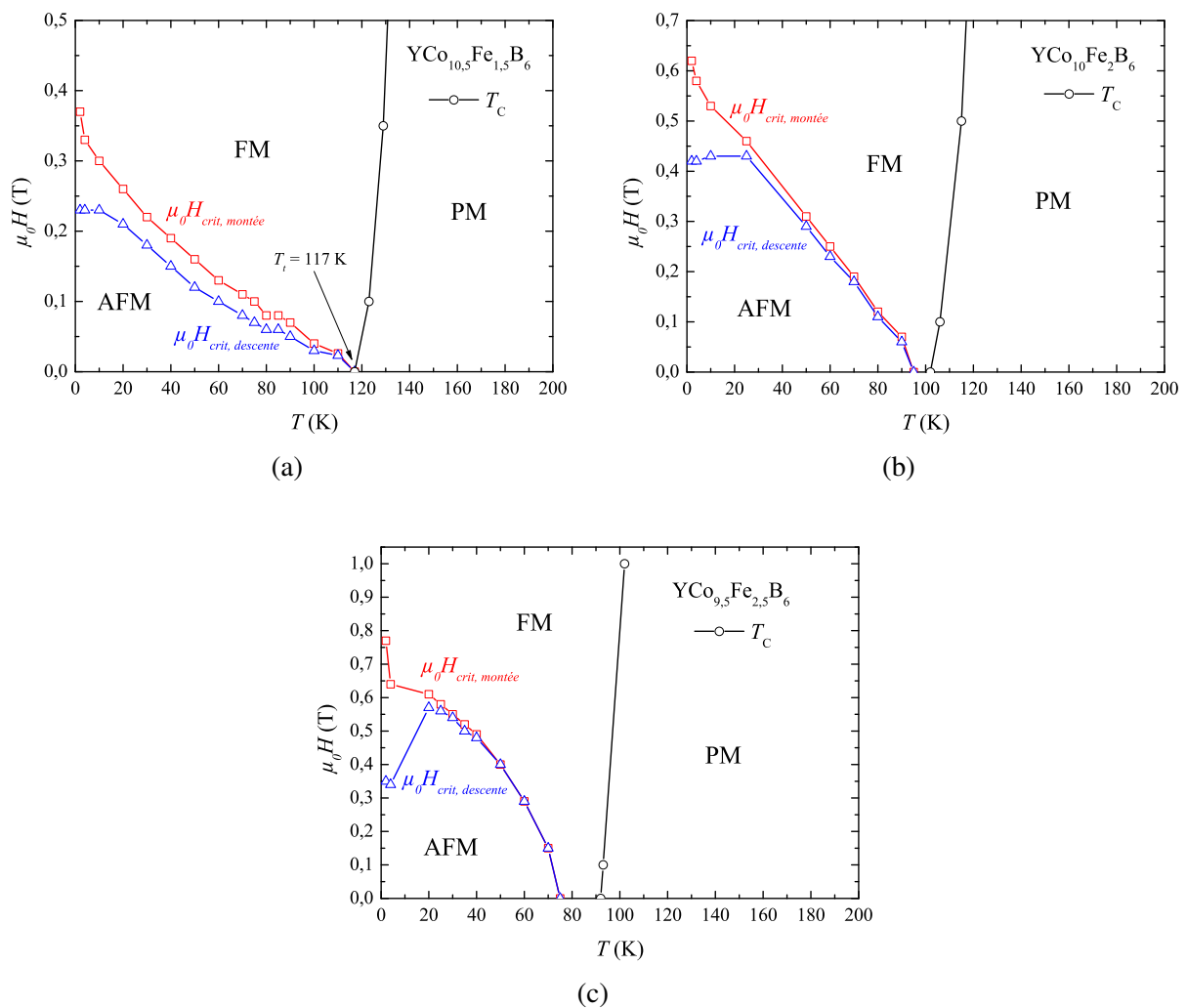


FIGURE 3.42 – Diagramme de phase magnétique des composés  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  (a),  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  (b), et  $\text{YCo}_{9,5}\text{Fe}_{2,5}\text{B}_6$  (c).

Il convient de souligner que la différence entre le champ critique mesuré en montée ( $\mu_0 H_{crit,montee}$ ) et en descente ( $\mu_0 H_{crit,descente}$ ) est beaucoup plus importante en dessous de 20 K. Ceci est facilement visible dans la Figure 3.42a pour  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$  où  $\mu_0 H_{crit,descente} = 0,23$  T et

$\mu_0 H_{crit, montée} = 0,37$  T à 2 K. De manière similaire, le composé  $YCo_{10}Fe_2B_6$  présente une saturation de  $\mu_0 H_{crit, descente} = 0,42$  T à basse température (en dessous de 30 K), alors que  $\mu_0 H_{crit, montée} =$  augmente continuellement lorsque la température est abaissée. La largeur de l'hystérésis accompagnant la transition métamagnétique AFM-FM est maximale pour  $x = 2,5$ , en dessous de  $T = 20$  K (voir Figure 3.42c). Cependant, au-dessus de  $T = 20$  K, la tendance générale est que la teneur en Fe entraîne une réduction de l'hystérésis de  $x = 1,5$  à 2,5. Le champ critique à basse température est très dépendant de la composition, comme le montre la figure 3.43,  $\mu_0 H_{crit, montée}$  augmente de façon monotone avec la concentration en Fe ( $d(\mu_0 H_{crit, montée})/dx = 0,4$  T/at. Fe).

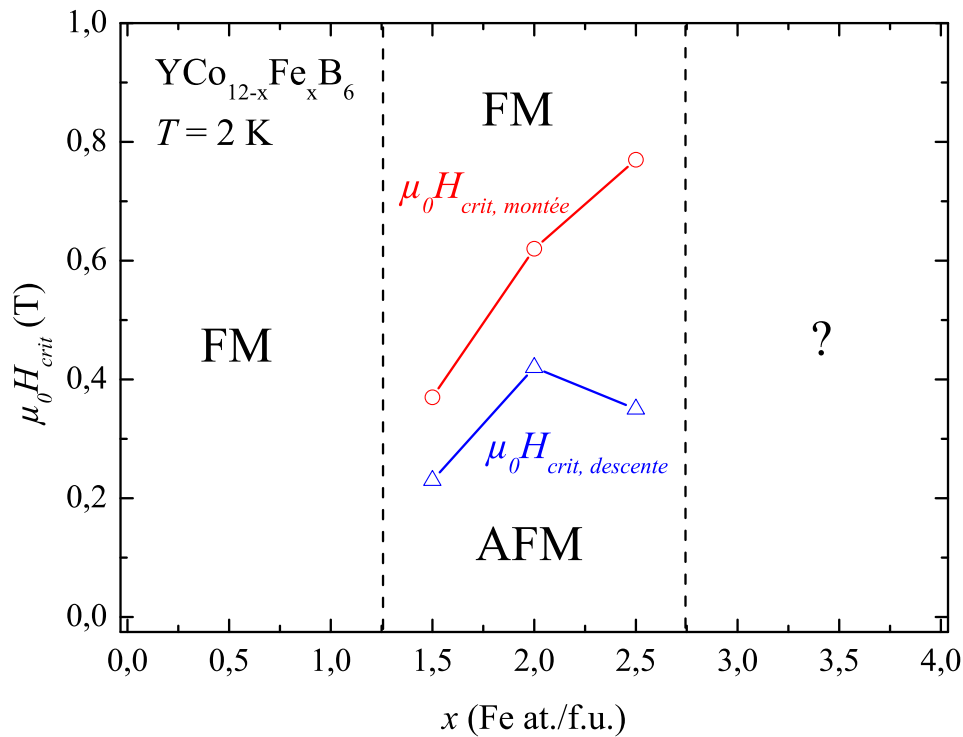


FIGURE 3.43 – Champ critique en fonction de la teneur en Fe pour  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$

En raison de la présence d'une plus grande quantité d'impureté FM et de la proximité de la limite de solubilité ( $x = 4,5$  [25]), les compositions avec  $x \geq 3$  n'ont pas été étudiées avec autant de détails à bas champs. En outre, la faible aimantation de ces compositions à haute teneur en Fe est une autre difficulté rencontrée. Il convient de mentionner qu'une certaine hystérésis a été observée à faible champ et à basse température, mais l'amplitude du moment magnétique était si faible et la contribution des impuretés trop importante que les données finales étaient extrêmement bruitées.

### 3.3.8 Propriétés résistives des composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ( $x = 2$ et $4$ )

Les propriétés résistives des composés  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  ont été mesurées sous champ nul. Le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  n'a pas été étudié ici, car des études nombreuses existent sur ses propriétés magnéto-résistives [11, 99, 100]. Ces études ont démontré que la conductivité électronique du système  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est une propriété issue de la structure de bande polarisée, directement lié au sous-réseau de Co. L'étude par Mesquita et al.[12] a effectivement démontré qu'une contribution magnétique très importante (supérieure à la contribution des phonons), était responsable du comportement de la résistivité dans la gamme de température allant de 150 K à 300 K. Ceci indiquant que les moments de Co au-delà de la température de mise en ordre ( $T_c \approx 150$  K) sont responsables d'une résistivité associée à un désordre de spins significatifs. Nous avons donc fait ces mesures de résistivité dans le but de séparer les contributions magnétiques ( $\rho_{\text{mag}}$ ), des phonons ( $\rho_{\text{pho}}$ ) et des contributions résiduelles ( $\rho_0$ ) dans les mesures de résistivité, similairement à la méthode utilisée par Mesquita et al. [12]. Cependant, ayant plusieurs impuretés magnétiques dans ces composés, la résistivité résiduelle est devenue trop importante et n'est pas constante en fonction de la température. Néanmoins, ces mesures nous ont permis d'identifier différents régimes de résistivité selon les diagrammes de phases ( $T$  versus  $\mu_0 H$ ) sous champ nul. Ces mesures de résistivité sont visibles sur les Figures 3.44a et 3.45a. Pour les deux compositions étudiées dans cette partie ( $x = 2$  et  $4$ ), la résistance mesurée était de l'ordre de  $10^{-6}$  ohms, confirmant le caractère métallique de ces systèmes.

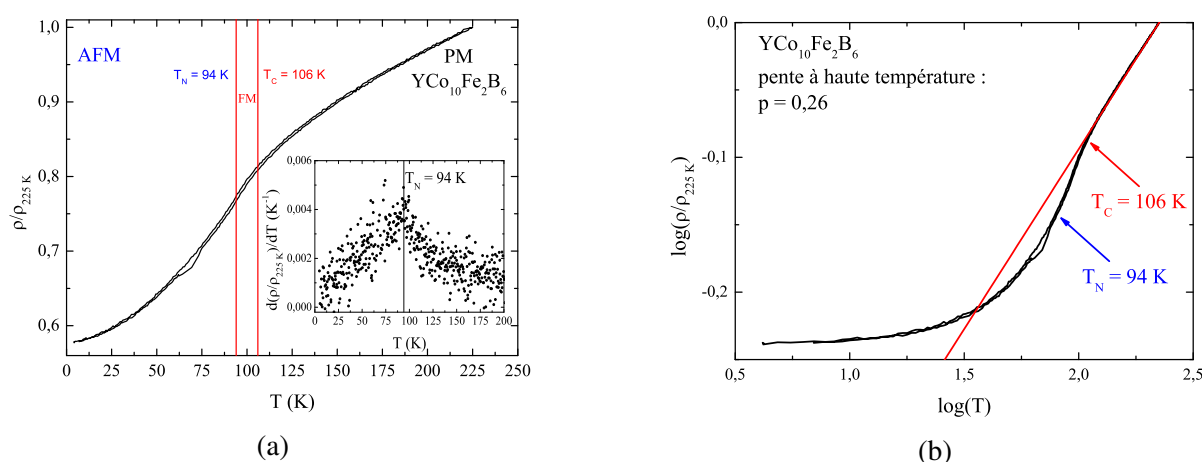


FIGURE 3.44 – Mesure de résistivité sous champ nul pour  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  : (a) Évolution en température de la résistivité normalisée par la résistivité mesurée à  $T = 225$  K. (b) Même tracé que pour (a) mais les données sont en échelle logarithmique.

Pour le composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ , la résistivité du composé semble passer par trois régimes

distincts. Le régime à très basse température, à  $T < T_N$  (déterminée précédemment par les mesures magnétiques), où le composé semble se comporter comme un composé métallique conventionnel. Cependant, dans cette partie à basse température, une faible hystérésis est visible entre 60 et 75 K. Pour l'instant, l'origine de cette variation n'a pas encore été attribuée, mais on peut soupçonner un faible changement dans la structure ou dans l'ordre magnétique. En regardant la dérivée  $d\rho/dT$ , on voit que la  $T_N$  déterminée par les mesures magnétiques correspond avec le maximum de la dérivée de la résistivité. Entre 94 K et 106 K, les mesures magnétiques indiquent que le composé est dans un ordre FM, c'est ce qui est représenté sur la Figure 3.44a. Cet intervalle de température où l'ordre FM domine est marqué par un changement de pente lors de la transition FM-PM (voir Figure 3.44b). Le domaine paramagnétique ( $T > 106$  K) montre un aspect linéaire de l'évolution thermique de la résistivité seulement à partir de 200 K, laissant présager une contribution importante du magnétisme du sous-réseau de métaux  $3d$  à la résistivité, comme pour le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

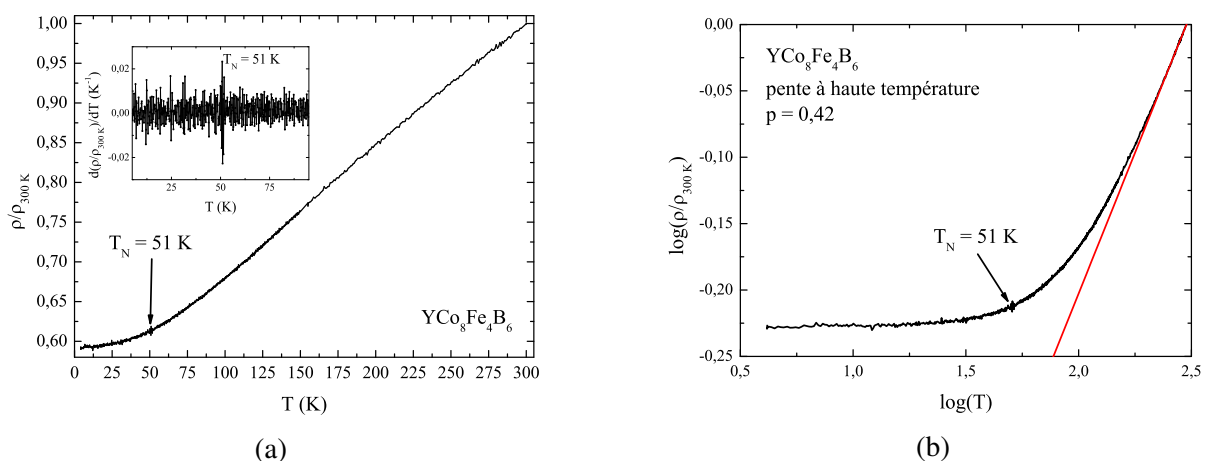


FIGURE 3.45 – Mesure de résistivité sous champ nul pour  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  : (a) Évolution en température de la résistivité normalisée par la résistivité mesurée à  $T = 300$  K. (b) Même tracé que pour (a) mais les valeurs sont en échelle logarithmique.

L'évolution de la résistivité en température du composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  montre un comportement vraiment inhabituel. Les valeurs de résistivité de l'ordre de  $10^{-6}$  ohms en font un composé métallique, mais l'allure de la courbe avec une inflexion à basse température proche de la  $T_N$ , associée à une évolution quasiment linéaire de la résistivité de 75 K à 300 K, font la particularité de ce composé. Un tel comportement peut être partiellement dû à la contribution non négligeable des impuretés magnétiques présentes ( $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{B}$ ,  $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$  et  $\alpha\text{-Fe}$ ). Mais en considérant le comportement singulier des excitations magnétiques dans le domaine paramagnétique du composé parent ( $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ), on ne peut pas exclure que ce comportement

soit une potentielle conséquence du désordre magnétique de ce composé. Une synthèse de ce composé de meilleure pureté est nécessaire pour mieux comprendre le comportement singulier du système  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ .

Dans le but de déterminer la contribution des phonons à la courbe de résistivité, et, dans le même temps, les températures de Debye de chacun des composés, nous avons tracé  $\log(\rho) = f(\log(T))$  et ajusté la partie à haute température par une fonction affine (voir Figure 3.44b et 3.45b). Les pentes obtenues étant loin de la valeur attendue pour une contribution purement phononique ( $p = 1$ ), nous n'avons pas pu décorréler les différents signaux, ni extraire une température de Debye. Ceci est très probablement la cause des signaux issus des différentes impuretés présentes dans ces composés. Certaines phases d'impuretés étant magnétiques, celles-ci influencent la résistivité à haute température de manière non négligeable, expliquant ainsi les valeurs d'exposants inadéquates à une contribution purement attribuable aux phonons des systèmes  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ . Cependant, on ne peut pas exclure la possibilité que ces comportements à haute température soient caractéristiques des composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ( $x = 2$  et  $4$ ). En résumé, les deux compositions présentées ici ( $x = 2$  et  $4$ ) possèdent des propriétés résistives complexes qui méritent une étude plus détaillée sur des échantillons chimiquement plus purs.

### **3.4 Résolution de la structure magnétique par diffraction de neutrons des composés $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ( $x = 0; 2; 4$ )**

Dans le but de dévoiler l'ordre magnétique et de comprendre plus en profondeur le magnétisme des composés de la famille  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , nous avons décidé d'entreprendre une étude de diffraction neutronique sur les composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ ,  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ , et  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ . Les objectifs étaient de confirmer et préciser les informations structurales obtenues par diffraction de rayons X, de déterminer le schéma d'occupation préférentielle du Fe dans  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , et de déterminer la structure magnétique de ces composés. Pour améliorer le signal lors des expériences de diffraction de neutrons, nous avons minimisé le coefficient d'absorption de chacun des composés en utilisant du bore isotopique ( $^{11}\text{B}$ ), dont la section efficace d'absorption des neutrons est nettement réduite (voir partie 2.4.2). Les impuretés rencontrées lors de la synthèse au  $^{11}\text{B}$  se sont avérées être en moindre quantité et donc bien plus facile à affiner selon la méthode de Rietveld.

### 3.4.1 Structure magnétique de $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

Les clichés de diffraction neutronique ajustés selon la méthode de Rietveld sont présentés sur les Figures 3.46 et 3.47 pour le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  à 300 K et 1,5 K, respectivement. Pour ce diagramme à  $T = 300$  K, seuls les pics nucléaires ont été indexés, les contributions nucléaires et magnétiques de l'impureté étant si faible que nous avons seulement pu ajuster la position et l'intensité des pics nucléaires. Nous avons donc ignoré la contribution magnétique de l'impureté à haute température, mais même sans cela, le diagramme s'indexe parfaitement.

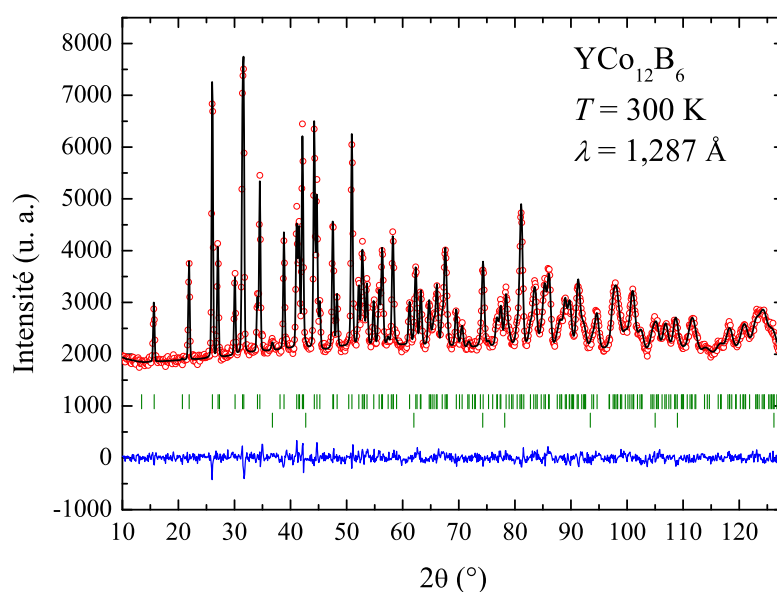


FIGURE 3.46 – Cliché de diffraction neutronique mesuré à  $T = 300$  K et  $\lambda = 1,287$  Å pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et ajustement de Rietveld correspondant.

Les paramètres de maille, positions atomiques et facteurs de confiance des affinements sont répertoriés dans le tableau 3.10. Le diagramme à haute température (300 K) et faible longueur d'onde (1,28 Å) nous a permis de vérifier nos résultats de diffraction de rayons X et l'absence d'une contribution magnétique de la phase  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  à haute température. La seule impureté détectée pour cette composition est le  $\gamma$ -Co (cubique à  $T > 690$  K [101]), non détecté par diffraction de rayons X due à son infime concentration (moins de 4 % massiques). Ce qui est remarquable ici est l'absence de la phase d'impureté habituellement présente :  $\text{Co}_2\text{B}$ . Ces échantillons ont été synthétisés de manière identique aux autres, donc ce changement d'impureté reste une question en suspens. Notons cependant que le bore isotopique était sous forme non massive (poudre), ce qui a pu faciliter son incorporation lors de la synthèse.

En revanche, à basse température, pour les mesures avec de long temps d'acquisition, comme la Figure 3.47, nous avons du prendre en compte la contribution magnétique de l'impu-

reté (pic le plus intense du Co-cubique à  $2\theta = 76,4^\circ$ ). Nous l'avons donc fixé selon les valeurs de la littérature (proche de  $1,65 \mu_B/\text{Co}$  [102]). Nous avons aussi pris en compte la faible contribution du porte-échantillon en vanadium proche de  $2\theta = 72^\circ$ . Le pourcentage massique de l'impureté  $\gamma$ -Co obtenu par Rietveld à basse température est de  $3,5 \pm 0,7 \%$ . Ce diagramme à basse température (1,5 K) et grande longueur d'onde (2,52 Å) nous a permis d'observer une contribution magnétique à  $2\theta = 26,56^\circ$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , où le pic de diffraction nucléaire (101) est accompagné de deux pics satellites d'origine magnétique. Ces deux satellites correspondent à un vecteur de propagation  $\vec{k}$  selon l'axe  $c$  :  $\vec{k} = (0; 0; \pm 0,043)$ . Différentes configurations ont été essayées, avec différentes orientations pour le moment magnétique selon les sites cristallographiques.

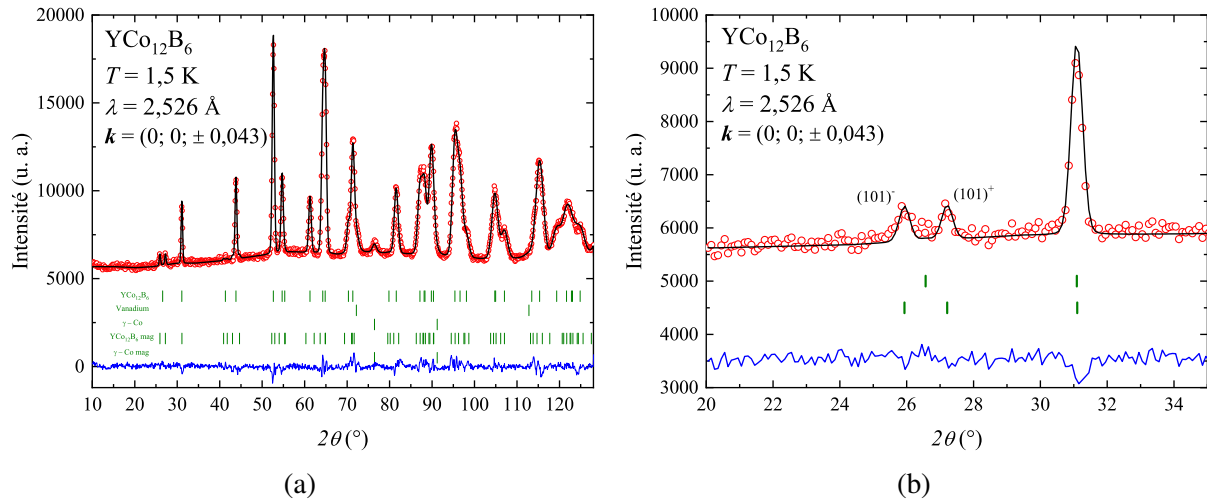


FIGURE 3.47 – Cliché de diffraction neutronique mesuré à  $T = 1,5 \text{ K}$  et  $\lambda = 2,526 \text{ \AA}$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . (a) Ajustement du diagramme complet (b) Agrandissement de la partie du diagramme où la contribution magnétique de la phase  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est visible.

Le moment magnétique des deux sites selon l'axe  $c$ , et plusieurs variations dans le plan ( $a, b$ ) ont donné des facteurs de mérite très grands ou des moments magnétiques physiquement impossibles. La solution donnant les meilleurs facteurs de mérite est celle d'une structure magnétique incommensurable de type conique selon l'axe  $c$ . Ce comportement rappelle celui de  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , nous avons donc pris une approche similaire dans l'affinement. Les moments magnétiques des sites  $18g$  et  $18h$  ont été affinés séparément. L'angle du cône a été déterminé à  $\theta = 57 \pm 6^\circ$  et les moments couplés ferromagnétiques ont une amplitude de  $0,52 \pm 0,07 \mu_B$  pour les atomes du site  $18g$  et  $0,84 \pm 0,09 \mu_B$  pour les atomes du site  $18h$ . En effectuant la projection des différentes composantes du cône, on retrouve les  $0,45 \mu_B$  mesurés par magnétométrie sur poudre de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

Sur la base de la structure cristalline étudiée aux rayons X de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , nous avons pu étudier la diffraction neutronique effectuée à haute température qui est caractérisée par un état paramagnétique de groupe gris  $R\bar{3}m.1'$ . Lors de la mise en ordre magnétique du composé  $YCo_{12}B_6$  en dessous de  $T_c$ , divers groupes d'espace magnétique (groupes bicolores) sont susceptibles de représenter la structure magnétique du composé :  $R\bar{3}'m$ ,  $R\bar{3}m$ ,  $R\bar{3}m'$  et  $R\bar{3}'m'$ . En y regardant de plus près, il ressort que  $R\bar{3}'m$  et  $R\bar{3}'m'$  sont exclus, car incompatibles avec la composante ferromagnétique que nous avons observée sur les mesures macroscopiques d'aimantation. Dit autrement, la conservation de la symétrie  $\bar{3}$  est cruciale pour avoir une composante ferromagnétique selon  $c$  alors que le passage à  $\bar{3}'$  avec renversement du temps donne une aimantation globale nulle car on a à chaque fois trois atomes avec  $+m$  selon  $Oz$  et trois autres équivalents, mais avec  $-m$  selon  $Oz$ . La solution retenue est celle  $R\bar{3}m'$  qui est compatible avec l'existence d'une contribution ferromagnétique selon l'axe  $c$  de la structure. Par ailleurs, l'affinement du diagramme de diffraction neutronique nécessite une composante du moment magnétique dans le plan de base  $(a, b)$  ce que permet la description avec le groupe d'espace  $R\bar{3}m'$ . Ainsi le site de cobalt  $18h$  se trouve sur une position de symétrie locale  $m'$  tandis que celui de  $18g$  est de symétrie locale  $2'$ . Ces considérations générales basées sur l'effet de symétrie spatiale et spatio-temporelle sur le vecteur axial qu'est le moment magnétique [103, 104, 105] permettent de voir qu'une structure conique d'axe  $c$ , donc ayant une composante AFM dans le plan et une composante FM selon  $c$ , est conforme à cette symétrie  $R\bar{3}m'$ . Par ailleurs, nous verrons plus loin qu'une étude sur monocristal a permis, a posteriori, de vérifier que les mesures magnétiques sont en accord avec le groupe d'espace magnétique  $R\bar{3}m'$  retenu ( $R\bar{3}2'/m'$  en notation étendue). Le groupe magnétique  $R\bar{3}m'$  est aussi noté #166.101 dans la notation BNS [106, 107] et #166.5.1331 selon la classification OG (Opechowski et Guccione). [104, 105, 108, 109]

La structure magnétique du composé  $YCo_{12}B_6$  est donc très proche de celle du composé isotype  $LaCo_{12}B_6$  [18]. On retrouve des moments magnétiques similaires selon les atomes de Co des différents sites cristallographiques :

- $LaCo_{12}B_6$  :  $m_{18g} = 0,55(8) \mu_B/Co$  et  $m_{18h} = 0,84(4) \mu_B/Co$
- $YCo_{12}B_6$  :  $m_{18g} = 0,52(7) \mu_B/Co$  et  $m_{18h} = 0,84(9) \mu_B/Co$

Ces deux structures sont aussi décrites selon un angle conique d'environ  $60^\circ$ , et leurs vecteurs de propagations sont de type  $(00k_z)$  ( $LaCo_{12}B_6$  :  $\vec{k} = (0;0;\pm 0,0643)$  et  $YCo_{12}B_6$   $\vec{k} = (0;0;\pm 0,0432)$ ). Ces valeurs de moments magnétiques par atomes de Co sont cohérentes d'une



part avec l'étude sur  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , mais aussi avec les moments rapportés récemment pour d'autres composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  avec  $\text{R} = \text{Gd}$  et  $\text{Ho}$  [19, 110]. Cela indique l'importance de l'environnement atomique du cobalt dans cette structure, la nature de l'élément R allié n'intervenant qu'au second ordre. En d'autres termes, l'amplitude des moments magnétiques sur chaque site de cobalt est essentiellement dictée par le site et son environnement atomique. Ceci conduit à deux moments magnétiques nettement différents pour le site  $18g$  et le site  $18h$ .

TABLE 3.10 – Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K ( $\lambda = 2,526 \text{ \AA}$ ) et 300 K ( $\lambda = 1,287 \text{ \AA}$ ) pour le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

Température (K)	300	1,5
$a$ (Å)	9,4381(6)	9,4265(6)
$c$ (Å)	7,4379(6)	7,4372(6)
Co <sub>1</sub> (18 <i>g</i> )		
$x$	0,3673(12)	0,3670(6)
Co <sub>2</sub> (18 <i>h</i> )		
$x$	0,4227(6)	0,4241(12)
$z$	0,0311(15)	0,0298(15)
B (18 <i>h</i> )		
$x$	0,4830(2)	0,4829(2)
$z$	0,2848(6)	0,2850(6)
Angle du cône selon $c$ (°)	-	57(6)°
Co <sub>1</sub> (18 <i>g</i> ) moment ( $\mu_B$ )	-	0,52(7)
Co <sub>2</sub> (18 <i>h</i> ) moment ( $\mu_B$ )	-	0,84(9)
Vecteur de propagation	-	0; 0; $\pm 0,0432(18)$
$\chi^2$	1,48	2,66
$R_B$ (%)	2,82	2,44
$R_{mag}$ (%)	-	13,6
$R_{wp}$ (%)	12,5	8,01
$R_p$ (%)	11,1	9,61
$R_{exp}$ (%)	10,3	4,91

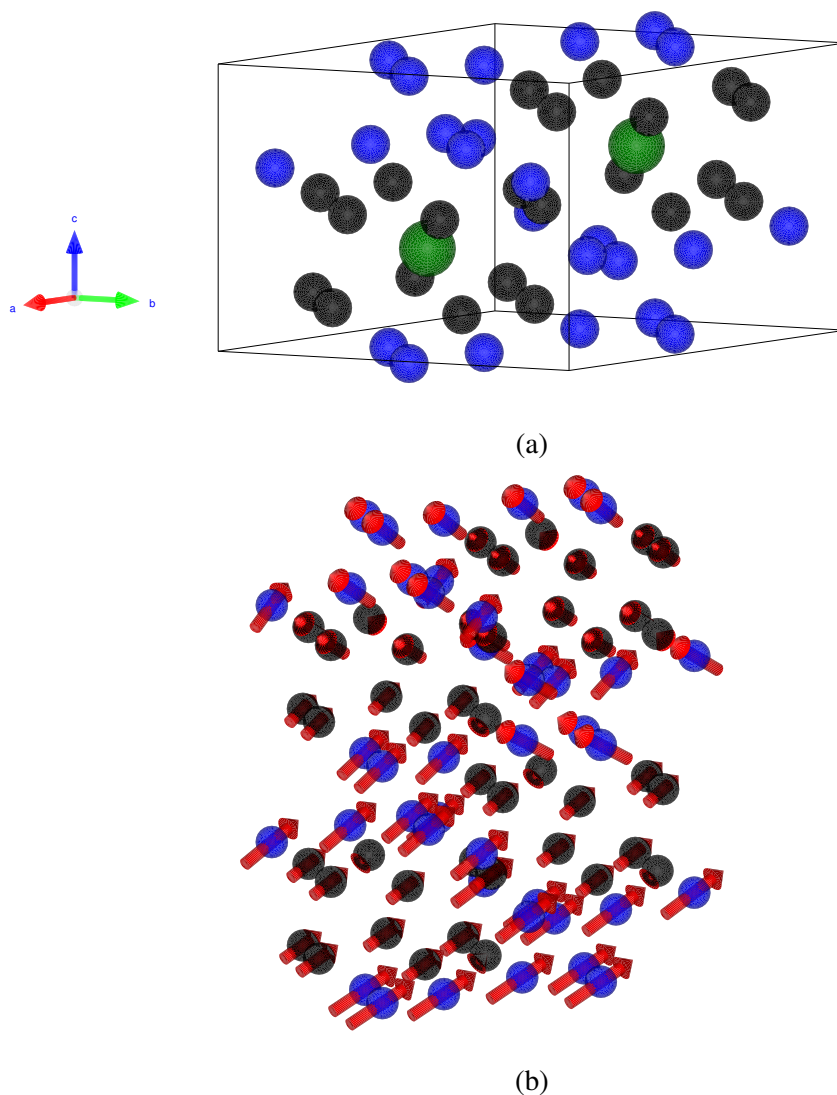


FIGURE 3.48 – Schémas de la structure du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  : (a) Environnement atomique des atomes de métal de transition  $3d$  des sites  $18g$  (en noir) et  $18h$  (en bleu). Les atomes Y (en vert) aux quatre sommets de la maille unitaire, ainsi que tous les atomes B ont été retirés pour une meilleure visualisation. (b) Représentation d'une fraction de la structure magnétique correspondant à deux cellules unitaires cristallographiques selon l'axe  $c$ . Seuls les atomes magnétiques ont été représentés ici (flèche rouge pour schématiser le moment magnétique).

Signalons que de manière indépendante, les études RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) sont aussi en accord avec les moments magnétiques trouvés [111, 112, 16]. En effet, toutes ces études montrent que le moment magnétique sur le site  $18h$  est approximativement 1,3 fois plus élevé que le moment magnétique sur le site  $18g$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , ceci est à mettre en relation avec les environnements atomiques différents pour chacun des sites. Dans notre cas, le moment sur le site  $18h$  est 1,6 fois plus élevé que le moment magnétique sur le site  $18g$ , ce qui confirme la différence de moment magnétique entre les deux sites. Cette différence entre les moments magnétiques des deux sites peut donc être expliquée par les environnements ato-

miques différents de chacun et est appuyée par différentes études théoriques, celle de Miletic et Blazina [113], et celle de D. A. Benea (dont l'étude est détaillée dans la partie 3.3.3).

Une représentation schématique de la structure magnétique déterminée est présentée Figure 3.48, conjointement à la représentation simplifiée d'une cellule unitaire de ce cristal. On voit que les atomes de Co des sites  $18g$  (en noir - 12 atomes de Co- $18g$ ) forment une "cage" autour de la terre rare. Les atomes des sites  $18h$  (en bleu - 6 atomes de Co- $18h$ ) forment les deux sommets de la "cage". On remarque que tous les moments magnétiques de ces atomes (flèches rouges) ont une composante positive selon l'axe  $c$ , d'où le comportement FM de ce composé. Cependant, en observant la structure magnétique en se concentrant sur ces cages, on visualise bien comment la rotation des moments magnétiques s'effectue, "cage par cage". Et cette Figure 3.48 souligne d'autant plus le moment magnétique fort porté par les atomes de Co du site  $18h$  comparé à ceux du site  $18g$ . Cette structure magnétique conique atteste de l'existence d'interactions de signes opposés entre plans le long de la direction  $c$ . Il est intéressant de noter que la structure magnétique mise à jour ici pour  $YCo_{12}B_6$  permet d'expliquer l'existence d'un terme dû à la chiralité dans l'évolution de la magnéto-résistance en température [11, 12]. En effet, un maximum de magnéto-résistance, ainsi que le comportement de la résistivité de Hall, a conduit Mesquita et al. [11, 12] à émettre l'hypothèse d'une non-colinéarité entre les moments de Co dans  $YCo_{12}B_6$ . Cette interprétation est donc confortée par la structure magnétique conique et incommensurable que nous avons obtenue ici par diffraction des neutrons. En outre, cette structure magnétique permet aussi d'expliquer le comportement singulier observé pour la chaleur spécifique  $C_p$  du composé  $YCo_{12}B_6$  [99].

### 3.4.2 Structure magnétique de $YCo_{10}Fe_2B_6$

Pour le composé  $YCo_{10}Fe_2B_6$ , nous avons fonctionné de la même manière que pour le composé parent. Les clichés de diffraction neutronique ajustés selon la méthode Rietveld sont présentés Figures 3.49 et 3.50. Toutes les informations issues de ces affinements (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation, etc) sont répertoriées dans le tableau 3.11. Comme pour  $YCo_{12}B_6$ , le diagramme à haute température (300 K) et faible longueur d'onde (1,28 Å) nous a permis de vérifier nos résultats en diffraction de rayons X et l'absence d'une contribution magnétique de la phase  $YCo_{10}Fe_2B_6$  à haute température.

Nous avons vu l'apparition d'une bosse/pic de diffusion diffuse de faible intensité à  $T > T_c$ , lors de la descente en température (l'échantillon n'avait pas le temps de se thermaliser).

Celle-ci étant impossible à analyser à cause du domaine angulaire concerné ( $2\theta < 2^\circ$ ), car ce pic est très large et faiblement intense, en plus d'être tronqué par le puits de neutrons. Ce type de phénomène est typique d'interactions magnétiques à courtes distances [114, 115], dans notre cas, au-delà de  $T_c$ . Lors de la rampe (montée) en température, nous avons observé une disparition des pics magnétiques à  $T = 94 \pm 5$  K, température correspondant très bien à la température de transition AFM-FM identifié dans la partie 3.3.7.

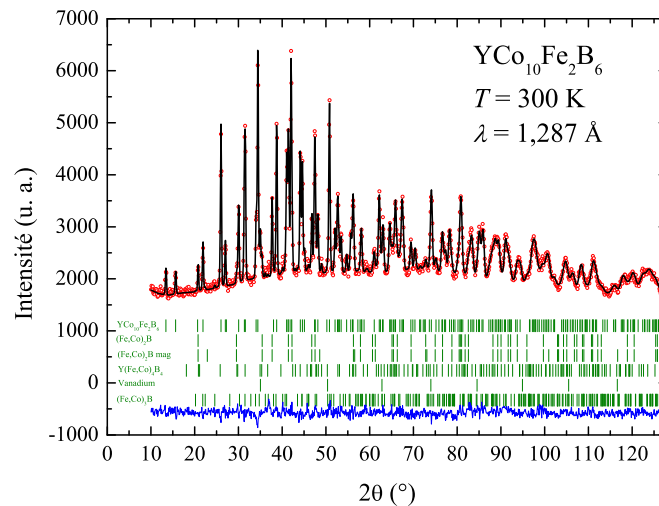


FIGURE 3.49 – Cliché de diffraction neutronique mesuré à  $T = 300$  K et  $\lambda = 1,287$  Å pour  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . Les facteurs de confiance sont présentés dans le Tableau 3.11.

Les phases affinées dans le diffractogramme neutronique à haute température (Figure 3.49) sont les mêmes que celles identifiées lors de l'étude par diffraction de rayons X, dans des proportions similaires (87% en masse de la phase principale). La première phase affinée est la contribution nucléaire de la phase  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  à haute température. Ensuite, les contributions nucléaires et magnétiques de la phase secondaire  $(\text{Fe, Co})_2\text{B}$  ont été ajustées. Pour la contribution magnétique, nous avons fixé le moment par atome  $3d$  selon les valeurs bien connues rapportées dans la littérature sur la solution solide  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$  [27, 28] et ses réorientations de spins en température différentes selon les compositions. Une très faible fraction (moins de 2% en masse) du composé  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_4\text{B}_4$  non magnétique [23, 16] était présente dans nos échantillons. Il est utile de mentionner que Jurczyk [116] et al. ont rapporté que les composés  $\text{RCo}_4\text{B}_4$  avec  $\text{R} = \text{Pr, Nd, et Sm}$  sont ferromagnétiques avec des températures de Curie de l'ordre de 160 K. Ces températures de mise en ordre magnétique sont plus élevées que pour les composés dans lesquels la terre rare "lourde" se couple de manière antiferromagnétique avec le sous-réseau  $3d$  ( $\text{R} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, et Tm}$  [23]). Les  $T_c$  rapportées pour ces composés ( $\text{R} = \text{Pr, Nd, et Sm}$ ) sont autour de 160 K, tandis que les  $T_N$  pour les terres rares lourdes

sont autour de 3 K. De plus, nous avons appris lors de nos synthèses que la phase  $RM_4B_4$  est chimiquement et thermodynamiquement proche de la phase  $RM_{12}B_6$ . Jurczyk et al. observent d'eux-mêmes que ces températures sont très proches des phases  $RCO_{12}B_6$ , nous concluons que leurs échantillons contenaient probablement la phase  $RCO_{12}B_6$  en impureté, et que ce ne sont pas les propriétés magnétiques intrinsèques des phases  $RCO_4B_4$  qui ont été présentées, mais la  $T_C$  des phases  $RCO_{12}B_6$ . Pour appuyer cela, nous pouvons mentionner l'absence d'une contribution magnétique de la phase  $Y(Co, Fe)_4B_4$  dans les diffractogrammes, peu importe la température considérée. De plus, un début d'étude sur ces phases nous a amené à faire de la microscopie électronique en transmission (collaboration avec Christophe Lepoittevin) sur des monocristaux micrométriques de cette phase. Contrairement aux phases avec une forte susceptibilité magnétique, les grains de celle-ci ne se sont pas envolés dans la colonne du TEM (microscope électronique en transmission) malgré les champs magnétiques intenses présents dans l'appareillage servant à focaliser le faisceau d'électrons, ce qui témoigne de la faible susceptibilité magnétique de ces composés à température ambiante. Ceci exclut l'hypothèse d'un magnétisme  $3d$  pouvant favoriser une  $T_c$  élevée pour les phases  $Y(Co, Fe)_4B_4$ . La quatrième contribution indexée sur le diagramme neutronique est celle du porte-échantillon en vanadium, due à notre mesure relativement longue (3h25). La cinquième contribution présente, elle aussi, en très faible quantité (moins de 1,5% en masse) est celle de la phase cémentite  $(Fe, Co)_3B$ . Sa contribution magnétique n'a pas été prise en compte, de par son infime teneur. C'est à travers ce diagramme que le schéma d'occupation préférentielle a pu être déterminé pour le composé  $x = 2$ . Le taux d'occupation sur chacun des sites est présenté dans le Tableau 3.11. Notre analyse par diffraction neutronique établit ainsi que la majorité des atomes de Fe ont tendance à s'insérer dans le site  $18h$  de  $YCo_{10}Fe_2B_6$ , celui favorisant le moment le plus élevé, d'après les études Mössbauer [4], RMN [111, 112] et théoriques [113].

Les mesures à basse température sur  $YCo_{10}Fe_2B_6$  ont permis l'identification de pics magnétiques satellites autour de la raie (101), comportement similaire au composé  $YCo_{12}B_6$ . En supplément, nous avons aussi observé un pic magnétique très intense, étant un satellite de la raie (000), que l'on notera  $(000)^+$ . Le vecteur de propagation utilisé pour décrire ces satellites est encore une fois selon l'axe  $c$  :  $\vec{k} = (0;0;\pm 0,1283)$ . Les facteurs de confiance pour le test du  $\chi^2$  à basse température sont aberrants dus à la statistique de comptage élevée pour ce diagramme de diffraction, nous amenant à un  $R_{exp}$  anormalement faible, et donc à un  $\chi^2$  très élevé. Cependant, tous les autres facteurs de mérite ( $R_{Bragg}$  notamment) valident notre ajustement sur

la base du groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

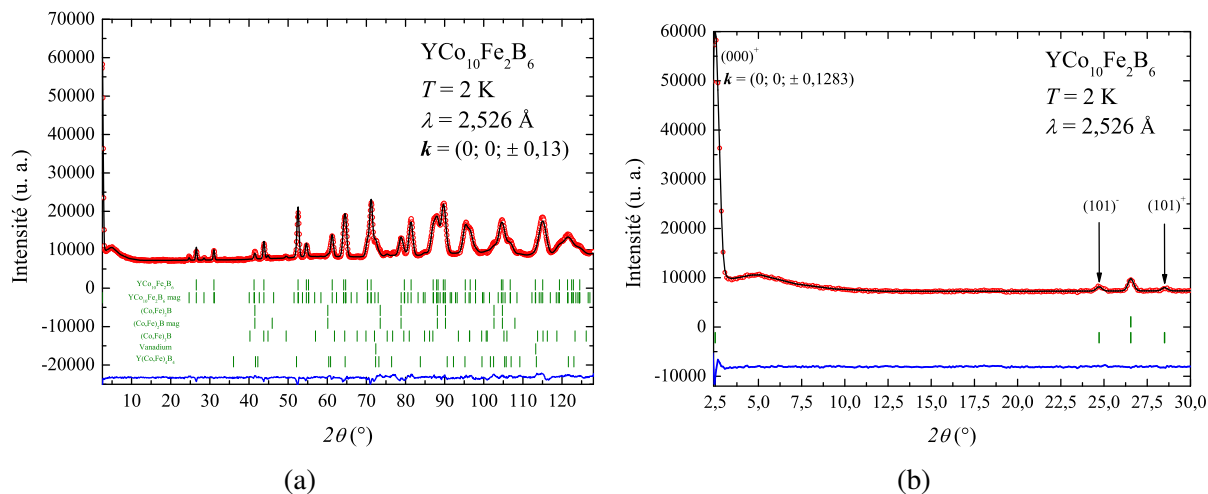


FIGURE 3.50 – Cliché de diffraction neutronique mesuré à  $T = 2$  K et  $\lambda = 2,52$  Å pour  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . (a) présente le diagramme affiné sur le domaine angulaire complet. (b) montre le zoom de l’affinement sur le pic magnétique très intense à bas angles. Les facteurs de confiance sont présentés dans le Tableau 3.11.

Pour ce qui est de la structure magnétique, nous avons essayé d’affiner la contribution magnétique du composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  selon une structure incommensurable de type conique, avec un couplage FM entre atomes  $3d$ , comme pour le composé parent. Cependant, les intensités sur les pics magnétiques s’en retrouvaient mal ajustées et donc les  $R_B$  bien trop élevés. Par ailleurs, l’état fondamental du composé est antiferromagnétique, comme mentionné précédemment, or ce modèle converge vers un système de moments coniques ferromagnétiques, en contradiction avec les mesures de magnétométrie.

La structure qui a finalement été retenue est celle d’une structure magnétique de vecteur de propagation  $(0; 0; k_z)$ , que nous avons décrit dans nos affinements comme une structure conique incommensurable avec un angle d’ouverture de quasiment  $90^\circ$  (aimantation dans le plan  $(a, b)$ ). C’est de fait cette structure conique (avec  $\theta = 90^\circ$ ) qui est affinée dans les diagrammes neutroniques de la Figure 3.50 et dont les détails de l’affinement sont rapportés Tableau 3.11. On voit ici que les moments affinés sur chacun des sites sont plus faibles que pour le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , et que ceux-ci sont couplés de manière antiferromagnétique. Cela signifie que l’angle du cône définissant la structure magnétique passe de  $57^\circ$  pour  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  à  $90^\circ$  pour  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . Cela s’accompagne d’un changement du couplage majoritaire de FM à AFM entre les moments sur les sites  $18g$  et  $18h$ . Cette influence de la substitution Fe/Co est en accord avec nos mesures magnétiques macroscopiques.

La Figure 3.51 illustre l'évolution des moments magnétiques propres à chacun des sites cristallographiques. On visualise ainsi facilement le couplage AFM entre sites de Fe  $18g$  et  $18h$  dans la même tranche du plan ( $a, b$ ). On peut faire remarquer que cette structure magnétique est un cas typique illustrant un équilibre entre interactions FM et AFM antagonistes. Ceci se voit à travers les interactions en moyenne FM dans un plan et dont l'alignement tourne d'un plan à l'autre.

TABLE 3.11 – Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K ( $\lambda = 2,526 \text{ \AA}$ ) et 300 K ( $\lambda = 1,287 \text{ \AA}$ ) pour le composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$

Température (K)	300	1,5
$a$ (Å)	9,4669(3)	9,4443(6)
$c$ (Å)	7,4501(6)	7,4370(6)
Co <sub>1</sub> et Fe <sub>1</sub> (18 <i>g</i> )		
$x$	0,3669(15)	0,3710(30)
Co <sub>2</sub> et Fe <sub>2</sub> (18 <i>h</i> )		
$x$	0,4224(6)	0,4214(12)
$z$	0,0287(12)	0,0297(21)
B (18 <i>h</i> )		
$x$	0,4839(3)	0,4845(5)
$z$	0,2841(9)	0,2864(18)
Taux d'occupation 18 <i>g</i>		
Co	94(1)	non ajusté
Fe	6(1)	non ajusté
Taux d'occupation 18 <i>h</i>		
Co	74(1)	non ajusté
Fe	26(1)	non ajusté
Co <sub>1</sub> et Fe <sub>1</sub> (18 <i>g</i> ) moment ( $\mu_B$ )	-	-0,19(5)
Co <sub>2</sub> et Fe <sub>2</sub> (18 <i>h</i> ) moment ( $\mu_B$ )	-	0,56(5)
Vecteur de propagation	-	0; 0; $\pm 0,1283(15)$
$\chi^2$	1,75	150
$R_B$ (%)	4,62	1,80
$R_{mag}$ (%)	-	1,96
$R_{wp}$ (%)	11,8	7,47
$R_p$ (%)	12,2	12,3
$R_{exp}$ (%)	8,90	0,15

L'ajustement des taux d'occupation préférentielle du Fe sur les deux sites  $18g$  et  $18h$  nous montrent que le Fe se place presque exclusivement sur le site  $18h$ , celui qui porte le plus grand moment magnétique. Cette observation est en accord avec les mesures Mössbauer sur  $\text{YCo}_{11,8}\text{Fe}_{0,2}\text{B}_6$ [4] alors que les teneurs en Fe considérées dans notre étude sont beaucoup plus élevées. En outre, on peut noter que même dans l'état antiferromagnétique de  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  le moment magnétique ordonné porté par le site  $18h$  est supérieur à celui de  $18g$ . Ceci conforte notre analyse qui attribuait la différence de moment magnétique aux spécificités de l'environnement atomique local de chacun des sites cristallographiques.

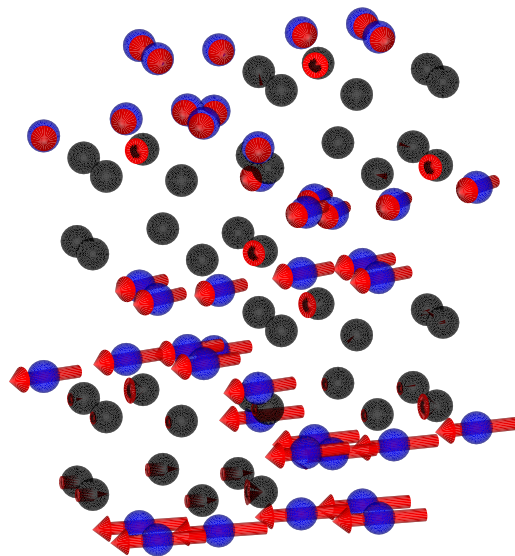


FIGURE 3.51 – Représentation d'une fraction de la structure magnétique du composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  correspondant à deux cellules unitaires cristallographiques empilées selon l'axe  $c$ . Dans cette représentation, les atomes R et B ont été masqués pour mieux visualiser la structure magnétique. En noir, on visualise les atomes  $M_1$ - $18g$  et en bleu les atomes  $M_2$ - $18h$ . Les vecteurs rouges représentent le moment magnétique propre à chaque atome et l'amplitude des vecteurs est proportionnel à l'aimantation. Selon les taux d'occupation déterminés, 95% des atomes  $M_1$  sont des atomes de cobalt, les 5% restants étant du fer. De la même manière 25% des atomes  $M_2$  sont du fer, les 75% restants étant du cobalt.

### 3.4.3 Structure magnétique de $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$

Malgré les difficultés de synthèse pour les hautes teneurs en Fe, nous avons choisi de synthétiser avec du  $^{11}\text{B}$  le composé à la limite de la solubilité du Fe dans cette structure, le composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ . L'objectif est ainsi d'observer une contribution de pics magnétiques de la phase principale à basse température, et de déterminer le schéma d'occupation préférentielle du Fe dans cette structure. La Figure 3.52a présente un diagramme de diffraction de cet échantillon à



$T = 300$  K. On voit que l'échantillon est polyphasé, et le résultat de l'affinement selon la méthode Rietveld annonce que 70 % de la masse de l'échantillon proviennent du composé nominal  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ . Les trois autres phases indexées sont toutes présentes à environ 10 % massiques, et ce sont : la phase  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ , le composé  $(\text{Co, Fe})_2\text{B}$  et la phase  $\text{Y}(\text{Co, Fe})_4\text{B}_4$ . Ici, le composé  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$  est responsable du pic le plus intense du diagramme (à  $2\theta = 37,17^\circ$ ), de par son fort moment par atome  $3d$  ( $2,4 \mu_B$ ) et sa haute symétrie. Ce diagramme nous a permis d'affiner des paramètres de maille cohérents avec ceux mesurés pour la synthèse au B naturel.

Les résultats de l'affinement, ainsi que les facteurs de mérite de cet affinement sont présentés dans le Tableau 3.12. Les paramètres de maille déterminés pour la phase  $(\text{Co, Fe})_2\text{B}$  ( $a = 5,06 \text{ \AA}$  et  $c = 4,22 \text{ \AA}$ ) correspondent à la composition  $(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$  selon Lamichhane et al. [28]. Pour cette composition, le coefficient d'anisotropie magnétocristalline  $K_1$  est négatif, et le plan  $(a,b)$  est de facile aimantation avec un moment par atome  $3d$  d'environ  $1,4 \mu_B$ . Ces informations ont été prises en compte dans l'affinement de la contribution magnétique de  $(\text{Co, Fe})_2\text{B}$ .

Le diffractogramme de neutrons à basse température (Figure 3.52b) a été affiné de manière similaire à ce qui a été expliqué précédemment. Les résultats de l'affinement sont répertoriés dans le Tableau 3.12. La  $T_c$  du composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  a été déterminée à  $T = 54$  K. Cependant, en dessous de cette température, nous n'avons observé aucun pic de diffraction due à une contribution magnétique de la phase principale.

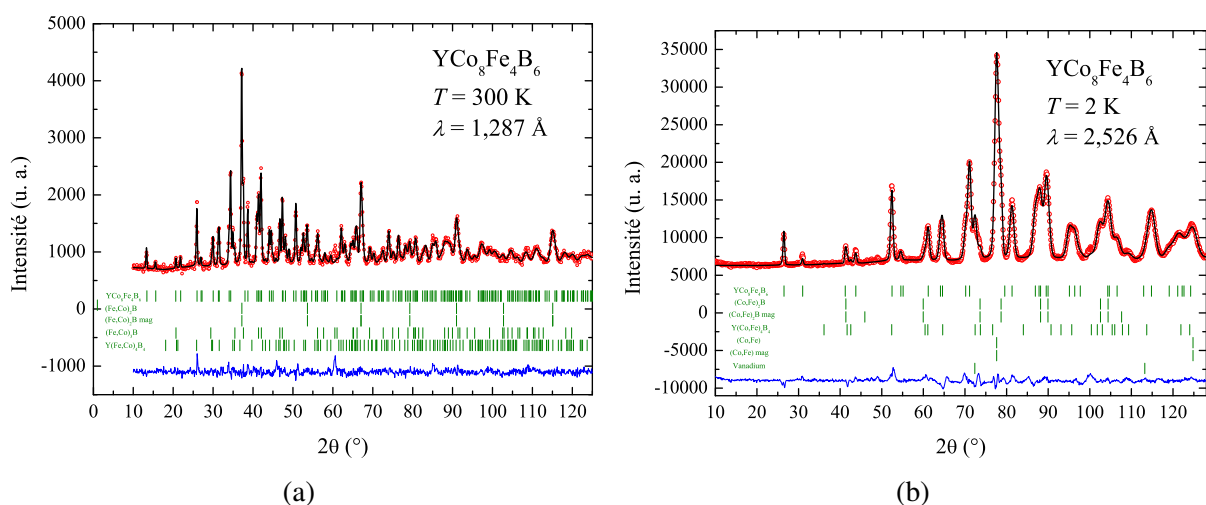


FIGURE 3.52 – Clichés de diffraction neutronique mesuré pour  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  sous différentes conditions expérimentales (a)  $T = 300$  K et  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$  (b)  $T = 2$  K et  $\lambda = 2,526 \text{ \AA}$ . Les facteurs de confiance sont présentés dans le Tableau 3.11.

TABLE 3.12 – Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes neutroniques réalisés à 1,5 K ( $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ) et 300 K ( $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ) pour le composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$

Température (K)	300	1,5
$a$ (Å)	9,4794(9)	9,4553(9)
$c$ (Å)	7,4572(15)	7,4471(15)
Co <sub>1</sub> et Fe <sub>1</sub> (18 <i>g</i> )		
$x$	0,3667(30)	0,3659(21)
Co <sub>2</sub> et Fe <sub>2</sub> (18 <i>h</i> )		
$x$	0,4216(12)	0,4213(6)
$z$	0,0288(24)	0,0269(15)
B (18 <i>h</i> )		
$x$	0,4834(9)	0,4833(6)
$z$	0,2826(21)	0,2852(15)
Taux d'occupation 18 <i>g</i>		
% Co	85(3)	87(1)
% Fe	15(3)	13(1)
Taux d'occupation 18 <i>h</i>		
% Co	60(3)	54(1)
% Fe	40(3)	46(1)
$\chi^2$	2,55	8,73
$R_B$ (%)	9,14	4,44
$R_{wp}$ (%)	19,7	9,81
$R_p$ (%)	20,5	9,72
$R_{exp}$ (%)	12,32	3,32

Grâce à nos mesures d'aimantation dans l'état ordonné, nous savons que la composition  $x = 4$  possède un moment magnétique par atomes  $3d$  remarquablement faible dans l'état ordonné, mais nous avons aussi vu que le moment effectif dans l'état paramagnétique est le plus élevé de cette série de composés. Nous nous attendions à une structure magnétique présentant des moments magnétiques potentiellement significatifs, mais alignés de manière antiferromagnétique, et même en prenant soin d'étudier le diagramme de diffraction de la différence entre l'état ordonné ( $T = 1,5 \text{ K}$ ) et l'état paramagnétique ( $T > T_c$ ). C'est donc surprenant d'observer l'absence de contribution magnétique même à très basse température. Indirectement, ceci

s'explique par la faiblesse du moment magnétique ordonné dans ce composé.

Par là même, cette faiblesse du moment magnétique dans l'état ordonné valide l'interprétation de nos mesures selon le modèle de Takahashi, indiquant que le magnétisme d'électrons itinérants du composé  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  est typique des composés très faiblement ferromagnétiques. L'origine exacte de ce comportement est encore difficile à attribuer, mais la température de Curie-Weiss négative associée à cette composition semble indiquer que la majorité des interactions sont AFM, on peut donc faire l'hypothèse d'une structure antiferromagnétique avec une inclinaison des moments. Il semble que seules des mesures de neutrons polarisés, plus sensibles à de faibles moments magnétiques, permettraient de mettre à jour la structure magnétique de  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ .

### 3.4.4 Schéma d'occupation préférentielle du Fe

Pour déterminer avec précision les schémas d'occupation préférentielle pour les composés substitués au Fe, nous avons exploité les diagrammes de diffraction neutronique à haute température (300 K), où la phase  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  n'a aucune contribution magnétique. Ici, nous tirons parti de la large différence de longueur de diffusion cohérente des neutrons pour les éléments Fe ( $9,45 \cdot 10^{-15}$  m) et Co ( $2,49 \cdot 10^{-15}$  m) pour extraire le schéma d'occupation préférentielle du Fe dans cette structure.

Pour le composé avec  $x = 2$ , l'accord entre les affinements à 300 K pour  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$  et  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$  est correct. Les deux ajustements prédisent une occupation préférentielle du Fe sur le site  $18h$ . De plus, ces deux affinements concluent sur une stœchiométrie très proche de celle visée lors de la synthèse :

— Pour  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ , on trouve  $x = 1,8 \pm 0,1$

— Pour  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ , on trouve  $x = 2,0 \pm 0,1$

De la même manière, pour le composé  $x = 4$ , on arrive aux résultats suivants :

— Pour  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ , on trouve  $x = 3,4 \pm 0,1$

— Pour  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ , on trouve  $x = 3,8 \pm 0,1$

On voit que l'affinement à  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$  pour  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  semble montrer une sous-stœchiométrie en Fe dans ce composé. Celle-ci est moins marquée pour l'affinement à  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ . Cette différence peut être expliquée par la difficulté d'affiner les pics fortement superposés des quatre différentes phases dont deux possèdent une contribution magnétique dans le diagramme à  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ . En effet, la plus grande longueur d'onde nous permet une meilleure résolution et donc

de mieux séparer les différents pics des différentes phases. En prenant en compte ces circonstances, nous retenons donc les valeurs obtenues grâce au diffractogramme neutronique à plus grande longueur d'onde, lequel bénéficie aussi d'une meilleure statistique de comptage. L'évolution du taux d'occupation des sites 18g et 18h en fonction de la teneur en Fe est présentée Figure 3.53, récapitulant ainsi les résultats précédents.

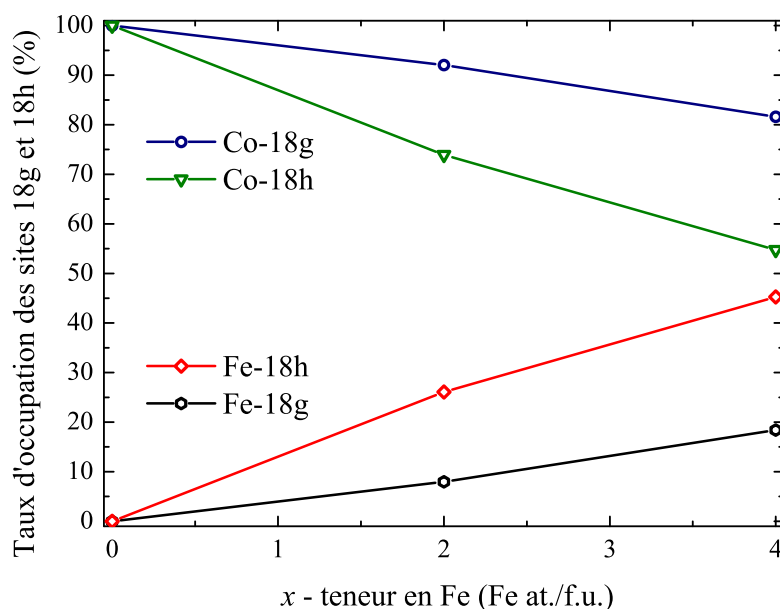


FIGURE 3.53 – Schéma d'occupation préférentielle du Fe dans la structure de type SrNi<sub>12</sub>B<sub>6</sub> de la série de composés YCo<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>6</sub>.

En comparant cette préférence des atomes Fe pour le site 18h avec l'évolution des distances interatomiques, on constate que le Fe se place préférentiellement dans le site ayant la distance R-M la plus courte ( $\approx 3,06 \text{ \AA}$ ) et le plus de voisins métalliques 3d. Le composé parent YCo<sub>12</sub>B<sub>6</sub> (ainsi que tous les composés RCo<sub>12</sub>B<sub>6</sub>) montre un volume de Voronoi plus élevé pour le site 18g que pour le site 18h. Cependant, la substitution Fe/Co cause une variation des distances M<sub>1</sub>(18g)-M<sub>1</sub>(18g) quasi-nulle, ce qui semble indiquer que ce site possède déjà son volume maximal. De plus, ce site est celui qui compose la cage autour de l'atome R, comme montré dans la Figure 3.48a. Ceci semble indiquer que le Fe se place dans les sites formant les jonctions entre les "cages" de terre rare.

On peut noter que les paramètres de maille obtenus par diffraction neutronique sont en accord avec ceux déterminés dans la section 3.2.4 par diffraction de rayons X :

- $T = 300 \text{ K} - \text{Cu} : = \lambda_{k_{\alpha_1 \text{ et } 2}} - \text{YCo}_{12}\text{B}_6 : a = 9,437(6) \text{ \AA}$  et  $c = 7,436(5) \text{ \AA}$
- $T = 300 \text{ K} - \text{Cu} : = \lambda_{k_{\alpha_1 \text{ et } 2}} - \text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6 : a = 9,459(6) \text{ \AA}$  et  $c = 7,445(5) \text{ \AA}$
- $T = 300 \text{ K} - \text{Cu} : = \lambda_{k_{\alpha_1 \text{ et } 2}} - \text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6 : a = 9,475(6) \text{ \AA}$  et  $c = 7,456(5) \text{ \AA}$

Par diffraction de neutrons :

- $T = 300 \text{ K} - \lambda = 2,52 \text{ \AA} - \text{YCo}_{12}\text{B}_6$  :  $a = 9,4381(6) \text{ \AA}$  et  $c = 7,4379(6) \text{ \AA}$
- $T = 300 \text{ K} - \lambda = 2,52 \text{ \AA} - \text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  :  $a = 9,4567(9) \text{ \AA}$  et  $c = 7,4396(9) \text{ \AA}$
- $T = 300 \text{ K} - \lambda = 1,28 \text{ \AA} - \text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$  :  $a = 9,4794(9) \text{ \AA}$  et  $c = 7,4572(15) \text{ \AA}$

Les taux d'occupation obtenus corroborent ce que l'on a observé à partir de l'analyse MEB/EDX sur  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  dans la partie 3.2.3. En effet, les fortes teneurs en Fe semblent être plus difficiles à former, et cela se retrouve dans le taux d'occupation légèrement inférieur à celui attendu pour  $x = 4$ . Nos affinements selon la méthode de Rietveld sur les phases d'impuretés ont aussi montré que celles-ci étaient enrichies en Fe, expliquant en partie l'appauvrissement en Fe de la phase principale  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .

### 3.4.5 Bilan des résultats obtenus par diffraction neutronique sur poudres

Les structures magnétiques des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  ont été résolues. Le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  présente une structure magnétique conique très similaire à celle du composé  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , avec un vecteur de propagation incommensurable selon  $c$  relativement faible  $\vec{k} = (0; 0; 0, 043)$ . Ceci expliquant la valeur importante du paramètre  $c_{mag}$  ( $= 89,3 \text{ \AA}$ ) pour la structure magnétique. Le composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ , plus riche en Fe, a montré que les atomes de Fe ont tendance à se placer sur le site cristallographique favorisant le moment magnétique le plus élevé (site  $18h$ ), probablement due à une distance  $M_1(18g)-M_1(18g)$  très faible et diminuant avec l'augmentation de la teneur en Fe ( $d = 2,49 \text{ \AA}$  pour  $x = 0$  à  $d = 2,47 \text{ \AA}$  pour  $x = 4$ ). Cette faible distance, comparé au rayon métallique du Fe explique pourquoi celui-ci se place préférentiellement sur le site  $18h$ . Les atomes  $3d$  du site  $18h$  ont tendance à se coupler de manière antiferromagnétique avec les atomes  $3d$  du site  $18g$ , la structure magnétique formant cette fois un système hélicoïdal (conique avec  $\theta \approx 90^\circ$ ), encore une fois modulé selon l'axe  $c$  ( $\vec{k} = (0; 0; 0, 128)$ ). Cet état fondamental antiferromagnétique est en accord avec la transition métamagnétique d'antiferromagnétique à ferromagnétique observée dans les courbes d'aimantations isothermes. Le composé le plus riche en Fe étudié,  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ , a confirmé le schéma d'occupation préférentielle du Fe dans cette structure cristalline, avec la grande majorité des atomes de Fe se plaçant sur le site  $M_2-18h$ . On remarque aussi que la limite de solubilité du Fe dans cette structure coïncide avec le site  $18h$  occupé à 50 % par des atomes de Fe et avec la distance  $18h - 18h$  la plus grande du cristal (à  $x = 4$ , la distance maximale  $d_{M_2-M_2} \approx 2,58 \text{ \AA}$ ). Cette distance étant considérée comme critique, car remarquablement grande pour

une distance Fe-Fe ou Fe-Co (rappel des rayons  $3d$  de Fe et Co :  $r_{Fe} = 1,274 \text{ \AA}$  et  $r_{Co} = 1,252 \text{ \AA}$ ). La structure magnétique du composé  $YCo_8Fe_4B_6$  n'a pas pu être déterminée, car aucune contribution magnétique n'a été détectée même à très basse température avec un très long temps de comptage et un flux de neutrons très intense. Ceci est attribué au moment magnétique remarquablement faible porté par les atomes  $3d$  dans cette structure. Dues à l'évolution des propriétés physiques (obtenues par des méthodes de mesures complémentaires) du système  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ , nous supposons un état fondamental antiferromagnétique pour ce composé  $YCo_8Fe_4B_6$ . Une méthode de mesure sensible à des moments magnétiques très faibles, telles que la spectroscopie de résonance de spin des muons ou la résonance magnétique nucléaire, sont donc nécessaires pour étudier la structure magnétique. Cependant, ces méthodes nécessitent des composés très purs, et il est donc nécessaire de trouver une manière d'améliorer la synthèse des composés à fortes teneurs en Fe pour étudier tout cela plus en détails. Une étude en neutrons polarisés sur monocristal permettrait aussi d'obtenir une grande sensibilité et de quantifier le moment magnétique des atomes  $3d$  (Fe et Co) avec précision.

### **3.5 Synthèse et étude des monocristaux de $YCo_{12}B_6$ et $YCo_{10}Fe_2B_6$**

Suite à une proposition d'expérience au laboratoire "Materials Growth and Measurement Laboratory" (MGML à Prague), nous avons eu l'occasion de lancer une campagne de synthèse de monocristaux par four à image. Cette méthode de synthèse étant déjà décrite dans la partie méthode expérimentale, les détails sur la synthèse de ces monocristaux massifs seront succincts. Ensuite, une étude préliminaire sur la structure des monocristaux obtenus et leur orientation (et découpe ou polissage) selon les différents axes cristallographiques sera présentée. Enfin, les premières mesures d'aimantation sur monocristaux massifs de ces phases  $YCo_{12}B_6$  et  $YCo_{10}Fe_2B_6$  seront présentées et exploitées. Les constantes d'anisotropie du composé  $YCo_{12}B_6$  seront étudiées et une compréhension approfondie du caractère métamagnétique de  $YCo_{10}Fe_2B_6$  est attendue.

### 3.5.1 Détails sur la synthèse et l'usinage des monocristaux

Les cristaux ont été synthétisés grâce à un four à image (voir les méthodes expérimentales). La synthèse a été surveillée tout du long par une caméra, un film de la synthèse existe donc. Le barreau métallique a ensuite été coupé en différents morceaux. La cristallinité et la pureté des différents morceaux ont été vérifiées par diffraction polychromatique selon la méthode de Laue en réflexion et par diffraction de rayons X sur poudre. Nous avons ainsi pu confirmer la qualité des différents morceaux du barreau métallique. Des traces d'impuretés  $\text{Co}_2\text{B}$  ont été identifiées pour le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  en diffraction de rayons X sur poudre, mais en très faible quantité. Cette impureté est invisible en diffraction polychromatique. Nous avons choisi d'effectuer nos mesures d'aimantation sur le meilleur cristal, montrant une cristallinité similaire sur une distance d'environ 2 cm. L'échantillon a ensuite été collé sur un goniomètre, puis l'axe cristallographique choisi ( $a$ ,  $b^*$ , ou  $c$ ) a été orienté de sorte qu'il soit parallèle au faisceau incident de rayons X. Nous avons ensuite découpé ou poli le morceau massif selon les nécessités de l'expérience. Le même protocole a été suivi pour le composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ , et nous avons trouvé un morceau massif de très bonne cristallinité montrant une quantité d'impureté indétectable par diffraction de rayons X sur poudres. C'est donc sur des monocristaux taillés dans la forme d'un parallélépipède rectangle dont la grande longueur est selon un axe cristallographique majeur que nous avons réalisé nos mesures d'aimantation. Ceci a été fait dans le but de minimiser le plus possible l'effet du champ démagnétisant, en mesurant l'aimantation de nos cristaux avec leur plus grande dimension parallèle au champ externe.

### 3.5.2 Orientation des monocristaux et diffraction polychromatique en réflexion - méthode de Laue

Dans le but de mieux comprendre les propriétés magnétiques des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ , il est nécessaire d'orienter nos cristaux selon leurs principaux axes cristallographiques. Ces cristaux adoptant la structure rhomboédrique de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), nous avons fait le choix de les décrire dans leur maille hexagonale (de multiplicité 3) pour simplifier. Ainsi, les cristaux seront orientés selon les axes  $a$ ,  $b^*$ , et  $c$ .

On peut voir les clichés de diffraction mesurés pour le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ , ainsi que les indexations pour les différents axes grâce au logiciel OrientExpress sur les Figures 3.54b, 3.55b, et 3.56b. Les clichés de diffraction polychromatique non indexés (Figures 3.54a, 3.55a,

et 3.56a) sont mis à disposition pour vérifier de la qualité des indexations.

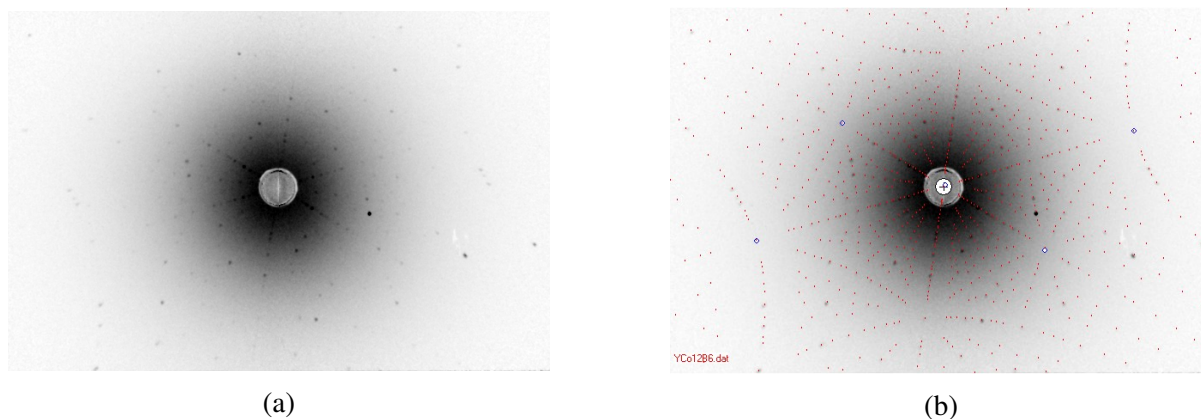


FIGURE 3.54 – Clichés de diffraction polychromatique du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  : orientation selon l'axe  $a$  parallèle au faisceau incident. (a) Cliché mesuré (b) Cliché ajusté selon la structure  $R\bar{3}m$  avec le logiciel OrientExpress

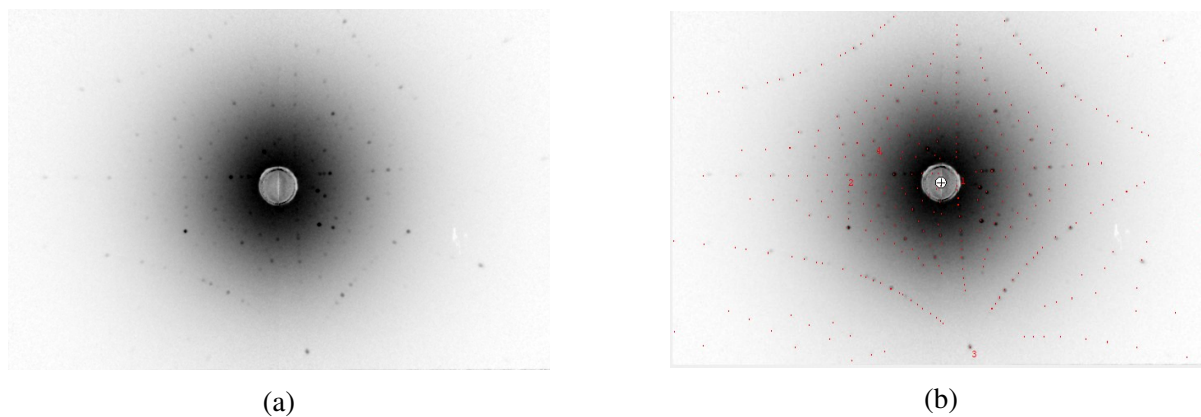


FIGURE 3.55 – Clichés de diffraction polychromatique du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  : orientation selon l'axe  $b^*$  parallèle au faisceau incident. (a) Cliché mesuré (b) Cliché ajusté selon la structure  $R\bar{3}m$  avec le logiciel OrientExpress

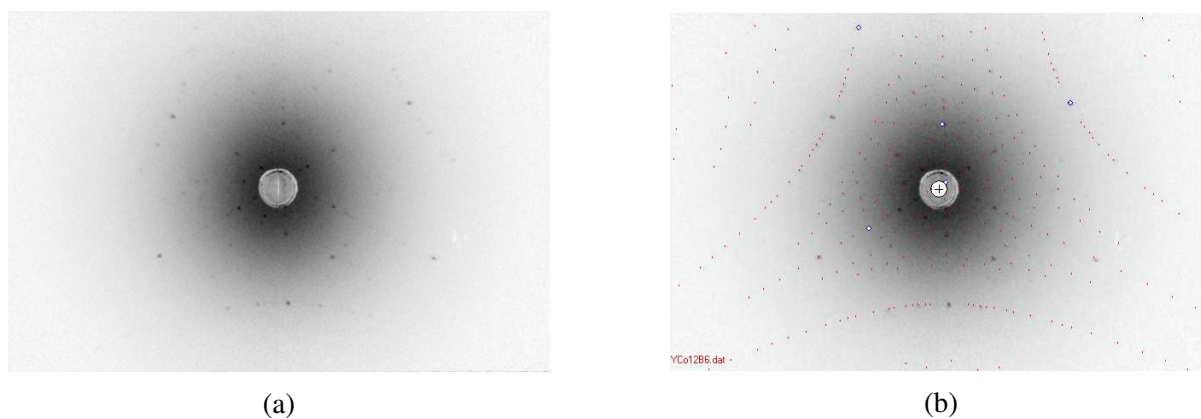


FIGURE 3.56 – Clichés de diffraction polychromatique du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  : orientation selon l'axe  $c$  parallèle au faisceau incident. (a) Cliché mesuré (b) Cliché ajusté selon la structure  $R\bar{3}m$  avec le logiciel OrientExpress



Ces clichés, constitués de taches fixes, attestent donc de la bonne cristallinité de nos composés. Pour le cliché 3.55b, on voit que la direction correspondant à l'axe  $b^*$  montre un défaut d'alignement selon l'axe du faisceau de rayons X. Cette direction a été mesurée approximativement après la découpe du cristal selon les faces  $a$  et  $c$ , dans le but de confirmer les différentes orientations. Ce cliché n'a pas pour but de garantir la bonne orientation selon  $b^*$ . De la même manière, nous avons mesuré les clichés de diffraction polychromatique du composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . Les clichés disponibles Figure 3.57a et 3.57b attestent de la bonne cristallinité et orientation des monocristaux de  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ .

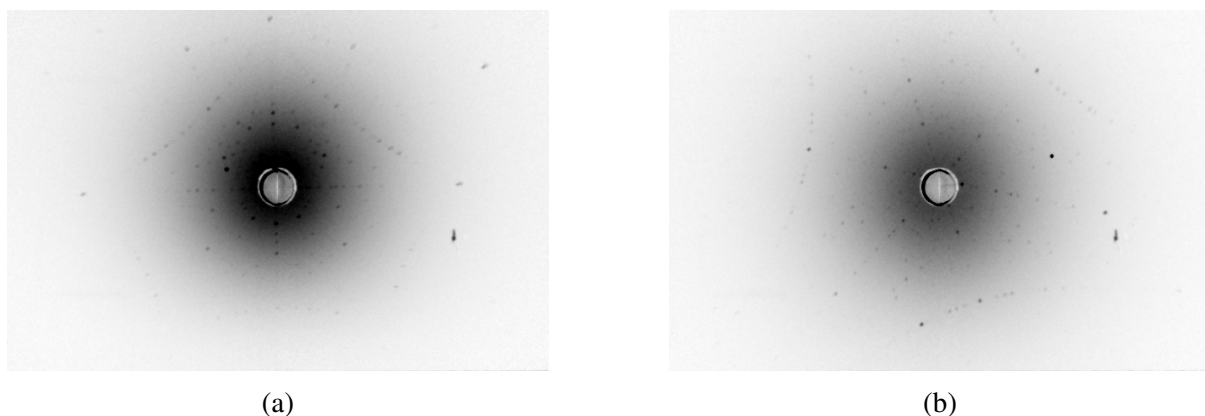


FIGURE 3.57 – Clichés de diffraction polychromatique du composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  : (a) Cliché mesuré avec l'axe  $b^*$  parallèle au faisceau de rayons X (b) Cliché mesuré avec l'axe  $c$  parallèle au faisceau de rayons X

### 3.5.3 Anisotropie magnétocristalline et mesures d'aimantation selon les différents axes cristallographiques

Dans le but de déterminer l'anisotropie magnétocristalline d'une phase, des mesures d'aimantation selon certains axes cristallographiques d'intérêt sont nécessaires. Les mesures peuvent être réalisées sur poudres (très fine : grain = monodomaine) orientées sous champ ou sur monocristaux. La première méthode nécessite une température d'ordre plus élevée que la température ambiante, ainsi que des mesures complémentaires (DRX) pour identifier l'axe de facile aimantation. De plus, si l'anisotropie du composé est planaire, nous n'aurons pas accès à tous les coefficients d'anisotropie. Les mesures sur monocristaux nécessitent seulement une orientation selon les axes d'intérêt. On exprime l'énergie associée à l'anisotropie magnétocristalline pour une maille de symétrie trigonale de la manière suivante [117, 118] :

$$\begin{aligned}
E_a = & K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K'_2 \sin^3 \theta \cos \theta \sin 3\phi \\
& + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^3 \theta \cos \theta (11 \cos^2 \theta - 3) \sin 3\phi + K''_3 \sin^6 \theta \sin 6\phi
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Avec  $K_1$ ,  $K_2$ , et  $K_3$  les constantes d'anisotropie que l'on retrouve pour toutes les symétries possédant un axe principal. Les termes  $K'_2$ ,  $K'_3$ , et  $K''_3$  sont propres à la symétrie du groupe ponctuel  $D_{3d} (\bar{3}m)$  [117]. Des informations complémentaires sur ces définitions peuvent être trouvées dans la référence [119]. Un modèle simple existe pour extraire les constantes d'anisotropie, c'est la méthode de Sucksmith-Thompson [120]. Cependant, celle-ci nécessite que le cristal soit uniaxial et que la direction de facile aimantation (DFA), soit selon l'axe principal ( $c$ ) ou dans le plan ( $a, b$ ). Or, la diffraction de neutrons nous a permis de comprendre que nos composés ne correspondent à aucun des deux cas.  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est un composé ferromagnétique avec une structure magnétique conique selon l'axe  $c$  (angle du cône avec l'axe  $c \approx 60^\circ$ ). Dans ce système, il est difficile de déterminer avec exactitude les constantes d'anisotropie à cause des limites du modèle de Sucksmith-Thompson. Nous pouvons tout de même essayer de traiter ce système comme étant dans le cas où la majorité de l'aimantation est dans le plan ( $a, b$ ). De cette manière, on peut estimer les constantes d'anisotropie pour ce composé. Pour  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ , le composé n'est pas FM, mais AFM. Les moments sont dans le plan ( $a, b$ ) et modulé selon l'axe  $c$  de manière hélicoïdale. De plus, des transitions métamagnétiques d'électrons itinérants ont été observées sur ce composé sous forme de poudres. Les moments étant, eux aussi, dans le plan ( $a, b$ ), on s'attend à ce que  $c$  soit un axe de difficile aimantation.

### 3.5.3.1 Le cas du monocristal $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

Les mesures thermomagnétiques sous faible champ externe ( $\mu_0 H = 0,1$  T) selon les deux axes cristallographiques d'importance sont présentées sur les Figures 3.58a et 3.58b. On identifie facilement que la direction  $a$  est la direction de facile aimantation grâce à l'allure de ces courbes. On retrouve aussi  $T_C = 153$  K selon l'axe  $a$  - direction [100] (156 K selon  $c$  - direction [001]). Nous avons aussi vu qu'aucune différence n'est présente entre les différentes directions du plan ( $a, b$ ) (directions [100] et [120]). Comme attendu, la direction  $c$  est la direction de difficile aimantation. La mesure selon l'axe  $c$  (Figure 3.58b) montre un faible pic d'aimantation proche de la température de mise en ordre ferromagnétique, en température montante ou descendante, qui est complètement absent pour les mesures dans le plan ( $a, b$ ).

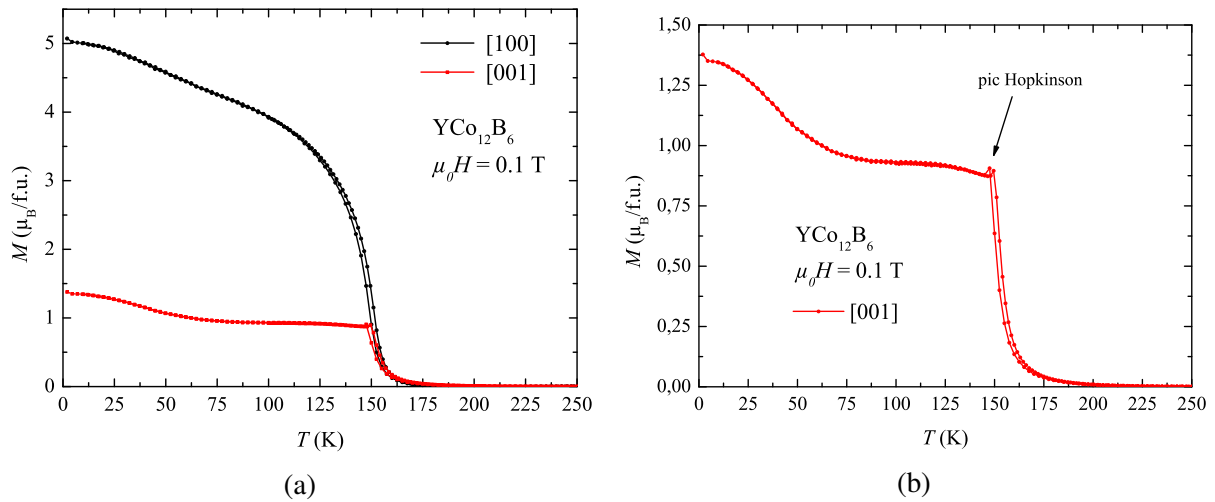


FIGURE 3.58 – Courbes thermomagnétiques sous faible champ appliqué ( $\mu_0 H = 0,1$  T) selon les différents axes cristallographiques pour le composé  $YCo_{12}B_6$ . (a) Superposition des courbes selon les deux directions cristallographiques [100] (axe  $a$ ), et [001] (axe  $c$ ). (b) Agrandissement des courbes mesurées pour  $c$ .

Ce pic a initialement été attribué à l'effet Hopkinson [121, 122] par Rosenberg et al. [59] à partir de mesures sur des poudres polycristallines sous champ statique très faible (10 mT). Plus tard, ce phénomène a été rapporté par Diop en mesure sous champs alternatifs [18], et ensuite étudié en détails par Mesquita et al. [11] (conjointement à des mesures de magnéto-impédance). Ce pic de susceptibilité magnétique (ou d'aimantation) juste avant la température de Curie, est donc appelé l'effet Hopkinson. Celui-ci trouve son origine dans la compétition entre l'énergie de Zeeman et l'énergie d'anisotropie. En effet, l'anisotropie est très faible proche de  $T_c$ , donc l'aimantation s'oriente plus facilement selon le champ externe, expliquant l'origine de ce pic (à  $T$  très légèrement inférieur à  $T_c$ ). Il serait intéressant de mesurer ce phénomène sous des champs statiques bien plus faibles pour accentuer l'effet Hopkinson (si le champ magnétique externe est trop important, l'énergie d'anisotropie est négligeable devant l'énergie de Zeeman, et aucun pic n'est observé). On peut aussi faire remarquer que les deux courbes thermomagnétiques de la Figure 3.58a montrent un comportement original entre 25 K et 100 K. Selon la direction [100] (courbe noire), l'aimantation montre une évolution linéaire inhabituelle dans cette gamme de température. Pour la direction [001] (courbe rouge), on observe une courbure suite à un plateau d'aimantation (plateau 2 : 100 K - 125 K). Il serait donc intéressant d'observer ce qu'il se passe au niveau microscopique à travers des mesures de diffraction neutroniques dans cette gamme de température (pour l'instant seule la structure magnétique à 2 K a été résolue : voir partie 3.4). On peut aussi faire remarquer l'absence d'hystérésis thermique excepté un effet très faible proche de  $T_c$ .

Les mesures d'aimantation isotherme selon les trois axes majeurs à  $T = 2$  K et 150 K sont présentées sur les Figures 3.59a et 3.59b. On distingue une fois encore que la direction de facile aimantation est selon l'axe  $a$  et que la direction  $[001]$  est celle de difficile aimantation. Les deux courbes mesurées selon les axes  $[100]$  et  $[120]$  (courbes noire et bleue sur la Figure 3.59a) sont identiques, reflétant l'absence d'anisotropie magnétique dans le plan de base pour ce composé à cette température. On observe aussi l'absence d'anisotropie du moment magnétique selon les différentes directions à basse température.

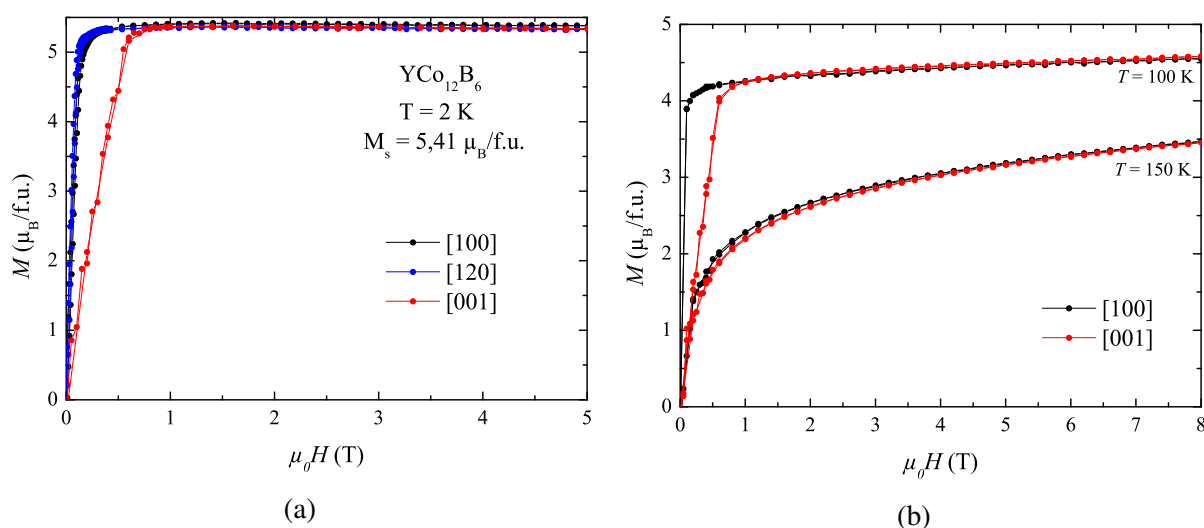


FIGURE 3.59 – Courbes d'aimantation isotherme du composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  selon les trois axes majeurs de la symétrie hexagonale à différentes températures. (a)  $T = 2$  K (b)  $T = 100$  K et 150 K ( $\mu_0 H$  représente ici le champ magnétique externe).

La pente à bas champ étant quasiment linéaire pour la courbe  $M(H)$  à 2 K selon l'axe  $c$  (direction de plus haute symétrie dans la structure rhomboédrique), on peut déterminer certaines informations sur les constantes d'anisotropie. La valeur de  $K_1$  est donc négative, car l'axe  $c$  est une direction de difficile aimantation (voir Figure 3.59a). La linéarité à bas champ de la courbe mesurée selon l'axe  $c$  indique aussi que  $K_2$  est négligeable devant  $K_1$ . Il est alors raisonnable de considérer que le terme du développement à l'ordre 4 ( $K_2$ ) est négligeable, on suppose qu'il en va de même pour le terme d'ordre 6, c'est-à-dire que  $K_3$  est nul. Due à la structure magnétique conique de ce composé, il est actuellement impossible d'extraire les coefficients d'anisotropie magnétocristalline, car aucun modèle n'existe pour de tels composés. De plus, M. D. Kuz'min a fait remarquer que la différence observée entre les mesures d'aimantation dans le plan  $(a, b)$  et selon l'axe  $c$  ne serait pas la conséquence d'une anisotropie magnétocristalline mais des interactions d'échange AFM déjà présentes dans le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . Il a expliqué cela par

l'absence de dépendance en température de la pente à bas champ pour toutes les courbes d'aimantation isothermes sur cristal orienté, comme on peut clairement l'observer sur les courbes d'aimantation de la Figure 3.60.

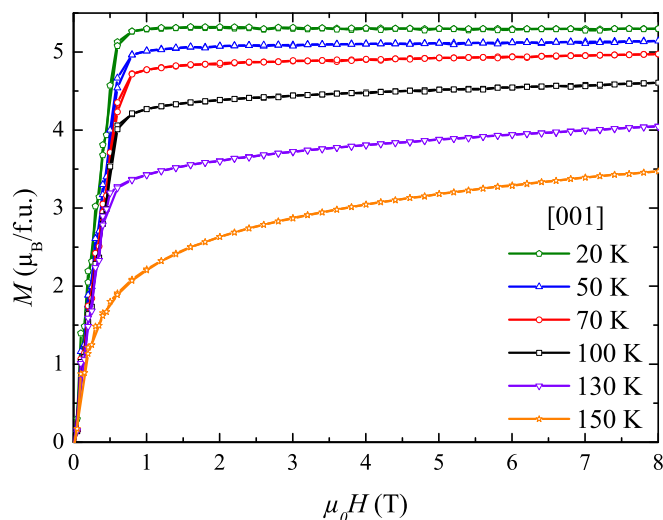


FIGURE 3.60 – Courbes d'aimantation isotherme du composé monocristallin  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  selon l'axe  $c$  à différentes températures ( $\mu_0 H$  représente ici le champ magnétique externe).

Il est notable que le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  (comme  $\text{YCo}_4\text{B}$  d'ailleurs) présente deux sites cristallographiques inéquivalents avec des moments magnétiques nettement différents. La dépendance en température de l'anisotropie est donc probablement complexe, car résultant de l'évolution thermique de ces deux sous réseaux magnétiques notablement différents, et de surcroît, nécessite une description selon une structure magnétique conique et incommensurable. On considèrera donc que les constantes d'anisotropie obtenues à partir de mesure selon les directions de difficile ou facile aimantation (avec la méthode de Sucksmith-Thompson [120]) sont invalides. Un modèle plus poussé est nécessaire pour décrire plus précisément l'anisotropie magnétocristalline de ce système, et à notre connaissance, ce modèle théorique n'existe pas encore. Il faudrait donc envisager de travailler sur un modèle expliquant plus en détails l'anisotropie magnétocristalline de ce système de structure magnétique conique et incommensurable et prenant aussi en compte les interactions d'échange AFM présente dans le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

### 3.5.3.2 Le cas du monocristal $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$

Les mesures sur poudres ont dévoilé les transitions métamagnétiques d'électrons itinérants d'un état AFM à un état FM à basse température. Le diagramme de phase magnétique sur poudres a été construit et a permis d'identifier une gamme de température restreinte dans la-

quelle le composé est purement ferromagnétique (de 94 K à 106 K). Grâce aux mesures de diffraction neutronique, nous avons pu identifier qu'à basse température, les moments magnétiques sont orientés dans le plan  $(a, b)$ , couplés AFM entre sites  $18g$  et  $18h$ , et modulés de manière hélicoïdale selon l'axe  $c$ . Les courbes thermomagnétiques ont donc été mesurées selon les directions cristallographiques  $[100]$ ,  $[120]$ , et  $[001]$ .

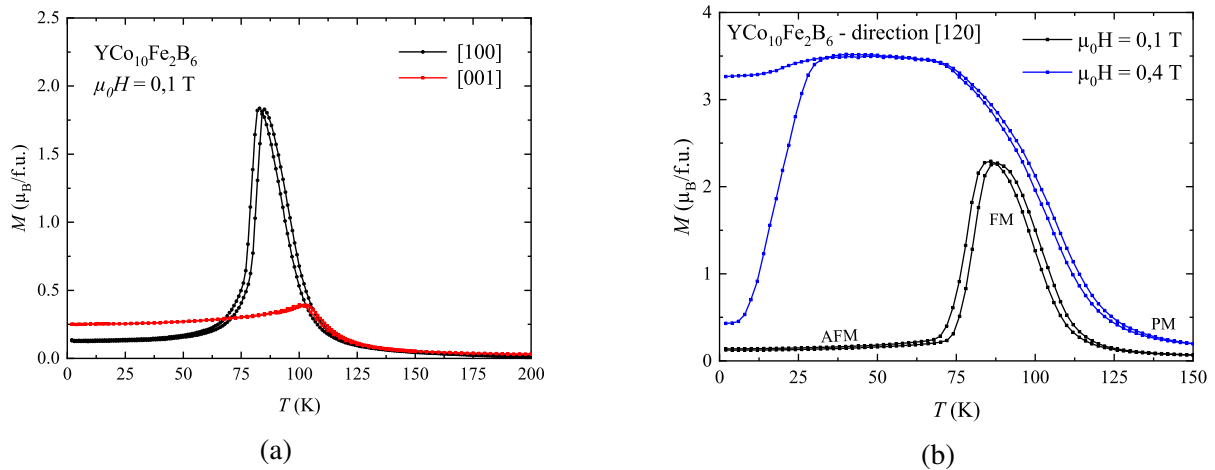


FIGURE 3.61 – Courbes thermomagnétiques sous faible champ appliqué ( $\mu_0 H = 0,1$  T) et selon les différents axes cristallographiques pour le composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . (a) Comparaison des courbes selon les trois directions cristallographiques  $a$ ,  $a^*$ , et  $c$ . (b) Courbe mesurée selon la direction  $a^*$  sous différents champs externes.

On identifie sur la Figure 3.61a que les courbes thermomagnétiques mesurées à 0,1 T selon l'axe  $c$  ne montrent pas de transition PM à FM aussi marquée que les directions appartenant au plan  $(a, b)$ . De plus, la température de Curie mesurée selon  $c$  ( $T_c = 117$  K) est anormalement élevée par rapport à la température de Curie dans le plan  $(a, b)$  :  $T_c = 107$  K. Une très faible différence est observée entre les directions  $[100]$  et  $[120]$  (Figure 3.61a), et celle-ci est probablement due à la composition légèrement différente du cristal taillé avec sa longueur selon l'axe  $[120]$ . En effet, le moment magnétique mesuré selon l'axe  $a$  est légèrement plus faible que selon  $b^*$ , et la  $T_c$  est aussi moindre :  $T_c = 101$  K. Une quantité non négligeable de  $(\text{Co, Fe})_2\text{B}$  (contribution FM) a aussi été mesuré pour ce monocristal. Comme pour les mesures sur poudres, ce pic d'aimantation mesuré dans le plan est dû au passage de l'état AFM à FM, puis de FM à PM. En appliquant un champ plus élevé (Figure 3.61b), on peut voir que la transition AFM à FM est décalée à plus basse température. C'est cohérent avec les courbes thermomagnétiques mesurées sur poudres. Cela soulève pourtant quelques questions sur l'ordre ferromagnétique dans la gamme de température restreinte entre 94 K et 106 K. On peut se demander si une structure magnétique conique similaire au composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est présente.

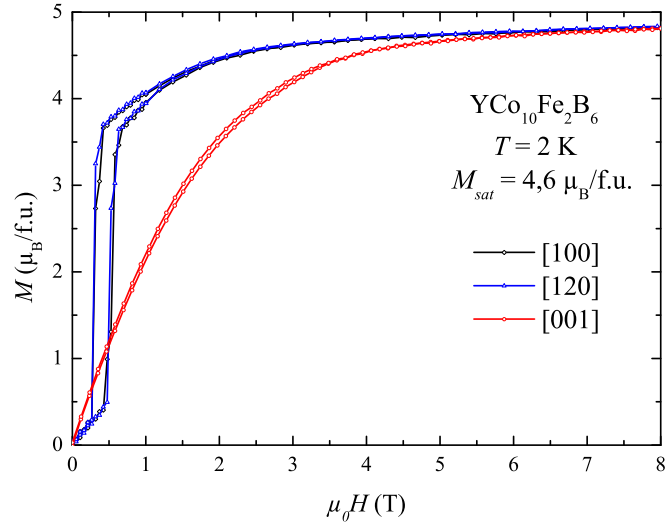


FIGURE 3.62 – Courbe d’aimantation isotherme du composé  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  à  $T = 2 \text{ K}$  selon différentes directions cristallographiques ( $\mu_0 H$  représente ici le champ magnétique externe).

Nous avons donc mesuré les courbes d’aimantation isotherme selon les différents axes cristallographiques. On peut voir sur les isothermes à 2 K (Figure 3.62) que les transitions métamagnétiques se produisent seulement dans le plan  $(a, b)$ , et qu’aucune différence n’existe entre les directions des axes [100] ou [120] (ou équivalent). Pour cette mesure à 2 K (Figure 3.62), nous avons mesuré l’aimantation du même monocristal dans les trois directions principales ([100], [120] et [001]). Ce monocristal est un parallélépipède rectangle dont la plus grande longueur est selon  $c$ . On pourrait penser que le champ de désaimantation pourrait fortement influencer les mesures selon  $a$  ou  $b$  mais une mesure sur un cristal dont la grande longueur est selon  $b$  donne une courbe d’aimantation identique. Ceci a été fait pour lever le doute suites aux mesures thermomagnétiques. Ainsi, on sait qu’il n’y a pas de différences notables du point de vue magnétique entre les directions [100] et [120]. Ceci montre que le Fe n’a pas d’influence sur l’anisotropie planaire absente mesurée pour le composé parent  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ . Sur la Figure 3.62, la mesure selon l’axe  $c$  ne montre aucune transition du premier ordre, mais celle-ci semble être une direction de difficile aimantation. Ces mesures valident nos résultats obtenus par diffraction neutronique, l’aimantation est donc bien contenue dans le plan  $(a, b)$ . La transition difficile observée selon l’axe  $c$  est similaire aux transitions "spin-flip" observées le plus souvent dans les composés R-M. On peut donc penser que la partie linéaire à bas champ est due à une constante de couplage magnétique  $n_{3d-3d}$ , de sorte que l’aimantation dans la gamme de champ inférieur à 1 T est de la forme  $M = (n_{3d-3d})^{-1} \mu_0 H$ . On a donc déterminé  $n_{3d-3d} = 0,44 \pm 0,05 \text{ T} * \mu_B^{-1} * \text{f.u.}$  de 2 K à 50 K. Le moment magnétique par atome  $3d$  a été déterminé à

0,38  $\mu_B/3d$  at., valeur proche des 0,39 déterminés dans la partie métamagnétisme sur poudres (partie 3.3.7). Ces valeurs sont toutefois légèrement supérieures aux 0,33  $\mu_B/at.3d$  déterminés par mesure sur poudres d'un autre morceau d'échantillon dans la partie 3.3.2. Ceci est expliqué par les légères variations massiques d'impuretés dans le lingotin polycristallin du composé  $YCo_{10}Fe_2B_6$ .

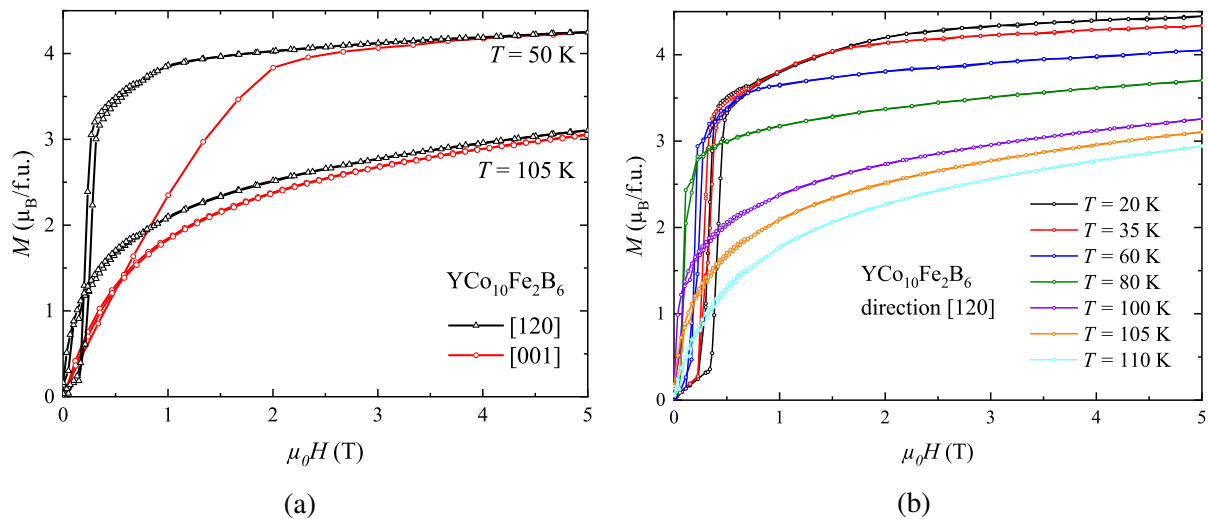


FIGURE 3.63 – Courbes d'aimantation isothermes du composé  $YCo_{10}Fe_2B_6$  (a) selon les directions [120] et [001] à  $T = 50$  K et 105 K (b) selon la direction [120] entre 20 K et 110 K ( $\mu_0 H$  représente ici le champ magnétique externe).

La Figure 3.63a présente les courbes d'aimantation isothermes pour  $YCo_{10}Fe_2B_6$  selon les directions [120] et [001] à 50 K et 105 K. Pour les mesures à 50 K, on voit clairement que l'allure de la courbe enregistrée selon l'axe  $c$  est similaire à celle mesurée à 2 K. L'anisotropie magnétique mesurée à 2 K selon  $c$  (courbe rouge de la Figure 3.62) varie donc peu sous l'effet de la température. Le champ pour lequel les courbes d'aimantation selon  $c$  rejoignent celles mesurées dans le plan de base est réduit d'environ 4 T à 2 T pour 2 K et 50 K, respectivement. À l'inverse, la mesure dans le plan de base montre des différences notables par rapport à celle à 2 K. D'abord à travers la largeur de l'hystérésis qui est fortement réduite avec la température croissante. Et aussi avec la diminution du champ critique de la transition métamagnétique sous l'effet de la température. Cette diminution progressive du champ critique selon l'axe  $b^*$  est visible sur la Figure 3.63b. Le champ critique disparaît d'ailleurs complètement au-delà de 90 K (en accord avec le diagramme de phase magnétique que nous avons établi dans la partie 3.3.7). Cependant, un phénomène intéressant est observé très proche de  $T_c$  ( $T_c = 107$  K). En effet, à cette température, les courbes selon les différentes orientations cristallographiques devraient toutes se superposer, ce qui n'est pas le cas ( $T = 105$  K sur la Figure 3.63a). Dans ce



domaine de température (96 à 106 K, identifié partie 3.3.7), le composé a été identifié comme purement FM. On voit donc ici qu'une anisotropie magnétocristalline est présente, même très proche de  $T_c$ , et que celle-ci reste importante. Ce comportement est encore inexpliqué, mais est sûrement lié à la  $T_c$  de 117 K mesurée selon l'axe  $c$  (Figure 3.61a). De manière générale, quelques points nous échappent encore pour cette composition  $x = 2$ , et celle-ci mérite d'être étudiée de manière plus détaillée.

### 3.6 Conclusion

La structure et la composition chimique de la famille de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ont été étudiées en détails. Les différentes impuretés présentes ont été identifiées et quantifiées par la combinaison de différentes méthodes (diffraction de rayons X et mesures MEB/EDX). L'effet de la substitution du Fe au Co sur la structure cristallographique des composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  a été étudié en détails. Dû au rayon plus important de l'atome Fe métallique, une augmentation du volume a été observée jusqu'à la limite de solubilité que nous avons déterminé à :  $x \approx 4,5$ . La maille rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) a montré une expansion anisotrope, avec un accroissement plus important dans le plan  $(a, b)$  :  $\Delta a/a = 0,399\%$  mais saturant à  $x = 4$ , là où l'expansion selon l'axe  $c$  sature à  $x = 4,5$  :  $\Delta c/c = 0,273\%$ . Pour résumer, l'expansion volumique de la maille de  $x = 0$  à  $x = 4,5$  est de  $\Delta V/V = 1,07\%$ . Ces changements de paramètres de maille sont accompagnés de nombreuses modifications des distances interatomiques dans les composés intermétalliques  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les atomes des deux sites inéquivalents occupés par les métaux  $3d$  (sites  $18g$  ou  $18h$ ) ont vu leurs distances interatomiques fortement modifiées. En identifiant les différentes variations selon les différents sites, un schéma d'occupation préférentielle du Fe sur le site  $18h$  a été identifié. Suites aux mesures d'aimantation macroscopiques, l'action du Fe sur le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  est de causer une diminution du moment magnétique dans l'état ordonné par atome  $3d$  et une réduction de la température de Curie. En contrepartie, on observe une augmentation du moment effectif par atome  $3d$  mesuré dans l'état paramagnétique. L'évolution des propriétés magnétiques de la série de composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  en dessous et au-dessus des températures de mise en ordre magnétique, traitée à travers différents modèles physiques (Champ moyen, Kuz'min, Inoue-Shimizu, Rhodes-Wolfarth, Fluctuations de spins de Moriya et Takahashi), nous a permis d'arriver aux conclusions suivantes : la théorie du champ moyen indique une intégrale d'échange  $J_{3d-3d}$  constante jusqu'à  $x = 3$  et une dimi-

nution continu du champ d'échange jusqu'à  $x = 4$ . Le tracé de Rhodes-Wolfarth appliqué au système  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  montre que le Fe a pour effet d'amplifier le caractère délocalisé du magnétisme d'électrons itinérants des atomes Fe et Co. Selon la théorie de fluctuations de spins de Moriya, on obtient que les fluctuations de spins locales transverses soient prédominantes pour le composé sans Fe,  $YCo_{12}B_6$ . La substitution du Fe au Co dans le système  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  entraîne une diminution du moment magnétique dans l'état ordonné et une amplification progressive des fluctuations de spins locales longitudinales, au détriment des fluctuations de spins transverses. Ainsi, pour le composé  $YCo_8Fe_4B_6$ , les fluctuations de spins locales longitudinales sont prédominantes, par son magnétisme fortement délocalisé. L'évolution de l'aimantation spontanée en température jusqu'à  $x = 2,5$  indique un renforcement progressif des interactions d'échange AFM au sein de cette série de composés (modèle de Kuz'min). Ceci a été confirmé par l'observation de transitions métamagnétiques sous champs externes d'un état AFM à un état FM en dessous de la température de mise en ordre magnétique (point multicritique ou  $T_c$ ) sur les compositions  $x = 1,5$ ; 2 et 2,5 (poudres). Des diagrammes de phases magnétiques ( $\mu_0 H_{crit} - T$ ) ont été construits pour ces trois compositions. La diffraction de neutrons sur  $YCo_{10}Fe_2B_6$  a permis de confirmer cet état AFM à très basse température. En effet, la structure magnétique ajustée est une structure où les moments de Fe et de Co sont exclusivement compris dans le plan  $(a, b)$ . De plus, les moments des sites  $18g$  et  $18h$  sont couplés de manière antiferromagnétique entre les deux sites, avec une amplitude des moments plus importante sur le site  $18h$ . De la même manière, la diffraction de neutrons sur  $YCo_{12}B_6$  a permis de déterminer la structure magnétique conique, présentant une composante ferromagnétique non nulle selon  $c$ , presque identique à celle de  $LaCo_{12}B_6$  (encore une fois, le moment magnétique est plus faible sur le site  $18g$  que sur le site  $18h$ ). Cette structure conique appartient au groupe d'espace magnétique  $R\bar{3}m'$ .

Dans la continuité des interprétations selon les modèles de Rhodes-Wolfarth et Moriya, le modèle des fluctuations de spins de Takahashi a été utilisé pour réinterpréter les propriétés magnétiques. Ainsi, cette série de composés s'inscrit pleinement dans cette théorie. Celle-ci a d'ailleurs permis de comprendre que les teneurs riches en Fe ( $x = 3,5$  et 4) correspondent à des composés très faiblement ferromagnétiques selon le modèle de Takahashi (divergence de  $T_A$ ). La diffraction de neutrons sur  $YCo_8Fe_4B_6$  a permis de vérifier l'absence d'une contribution magnétique visible sur les diagrammes de diffraction à très basse température, confirmant le caractère très faiblement ferromagnétique de ce composé déterminé selon le modèle de Taka-

hashi. De plus, la diffraction de neutrons sur  $x = 0; 2$  et  $4$  a permis de résoudre le schéma d'occupation préférentielle du Fe dans  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  (le Fe occupe préférentiellement le site  $18h$ ).

Enfin, la première synthèse de monocristaux massifs des composés  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  est rapportée dans cette thèse. Une étude préliminaire sur l'anisotropie magnétique de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  a permis de déterminer l'absence d'anisotropie magnétocristalline dans le plan  $(a, b)$ , et de définir l'axe  $c$  comme la direction de difficile aimantation. Les constantes d'anisotropie de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  ne respectent pas l'évolution en température prévue selon le modèle de Callen & Callen, ceci pourrait indiquer une compétition entre les anisotropies des sites  $18g$  et  $18h$ . Les mesures d'aimantation sur les monocristaux de  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  ont permis de confirmer la structure magnétique déterminée par diffraction de neutrons (structure en hélice selon l'axe  $c$  avec sites  $18g$  et  $18h$  couplés AFM), et d'observer que les sauts d'aimantation (de type IEM) ne se produisent que lorsque le champ est appliqué selon une direction appartenant au plan  $(a, b)$ .

### **Bilan des résultats**

Pour conclure, nous résumons ici les principaux résultats obtenus par une étude approfondie du système  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  :

Structure :

- Détermination de la solubilité limite du fer dans la série à 4,5 atomes par formule chimique.
- Expansion de la maille plus forte selon le plan de base que selon l'axe  $c$  de la structure.
- Cette limite de solubilité est attribuée à : i) la taille de l'yttrium qui réduit la maille, notamment par rapport au lanthane qui présente une solution solide complète ( $\text{LaCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ), ii) l'apparition de grandes distances M-M (2,6 à 2,8 Å) nettement supérieures à la somme des rayons métalliques qui deviennent critiques pour la stabilité de la structure cristalline de type  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ .
- Le fer se localise préférentiellement sur le site  $18h$ , évitant ainsi le site  $18g$  qui présente certaines distances très (trop) courtes  $18g-18g$ .

Magnétisme :

- Détermination des propriétés magnétiques intrinsèques des phases  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ .
- La substitution du Fe au Co induit : i) une large réduction de la température d'ordre, ii) Une diminution de l'aimantation dans l'état ordonné.
- À l'inverse, une augmentation du moment effectif tandis que la température de Curie-

- Weiss diminue et devient négative.
- Passage d'une interaction dominante ferromagnétique (FM) à une interaction majoritairement antiferromagnétique (AFM).
  - Le caractère localisé du magnétisme  $3d$  est renforcé lorsque la concentration en Fe augmente et on note une évolution progressive vers la limite faiblement ferromagnétique pour les fortes teneurs en Fe.
  - Cette conclusion est attestée par le comportement de Curie Weiss observé, mais aussi renforcée par l'étude de l'évolution thermique de l'aimantation dans l'état ordonné selon le modèle de Kuz'min qui suggère que l'état FM n'est plus l'état fondamental lorsque la teneur en fer augmente s'approchant de  $x = 2$  à  $2,5$ .
  - Dans l'approximation du champ moyen, le coefficient d'interaction d'échange  $J_{3d-3d}$  a été déterminé est proche de  $107(5)$  K de  $x = 0$  à  $x = 3$  pour la série  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ . Pour les compositions plus riches, le moment devient très faible, et cette approche n'est plus adaptée pour les teneurs riches en Fe ( $x \geq 3,5$ ). Dans le même temps, une réduction du champ d'échange  $B_{ex}$  est observée, celle-ci résultant de la forte diminution du moment magnétique moyen Fe/Co.
  - Le composé  $YCo_{12}B_6$  doit être le siège de fluctuations de spin locales transverses dominantes. L'augmentation de la teneur en Fe cause la diminution du moment par atome de Fe, ainsi qu'un renforcement progressif de la composante longitudinale des fluctuations de spins locales (celles-ci sont dominantes pour  $x = 4$ ).
  - L'étude selon le modèle d'Inoue-Shimizu, basé sur la théorie de Landau, a montré que le faible couplage magnéto-volumique mesuré pour  $YCo_{12}B_6$  est encore moins important dans l'état FM (proche de  $T_c$  pour  $x = 1,5$  à  $2,5$ ) des composés plus riches en Fe.
  - Par ailleurs, le comportement de la série  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  est conforme aux prédictions du modèle de la théorie de fluctuations de spins de Takahashi, confirmant la délocalisation progressive du magnétisme  $3d$  au cours de la substitution Fe/Co.
  - Découverte de l'existence d'une transition métamagnétique d'électrons itinérants pour les compositions autour de  $x = 2$ . Transition dont le champ critique s'avère augmenté avec la teneur en fer, ce qui démontre le rôle majeur de celui-ci dans les interactions d'échanges AFM entre atomes  $3d$  dans ce type de composé.
  - Le diagramme de phase magnétique de différentes compositions de  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$  a pu être établi en fonction de la température et du champ magnétique, permettant la

découverte d'un point multicritique à  $T = 117$  K pour  $\text{YCo}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{B}_6$ . Pour les teneurs riches en Fe avec  $x \geq 3$ , des études approfondies sont nécessaires pour en établir un diagramme de transitions de phases magnétiques.

Structure magnétique :

- Mise à jour de la structure magnétique de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  par diffraction neutronique décrite comme une structure conique à caractère incommensurable de vecteur d'onde  $(0; 0; k_z)$  de moment magnétique modeste pour un composé riche en élément  $3d$ , celui du site  $18h$  étant supérieur à celui du site  $18g$ .
- La localisation préférentielle du fer a été établie sur les sites  $18h$  qui forment les jonctions entre les cages entourant la terre rare, soit précisément là où se fait la rotation des moments magnétiques, témoigne ici du rôle important du fer dans l'apparition des interactions AFM pour les distances les plus courtes  $18h-18h$ .

Croissance cristalline :

- La synthèse de monocristaux  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$  a pu être réalisée pour la première fois.
- Elle a permis de préciser la structure magnétique de  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  et l'orientation préférentielle des moments magnétiques selon les axes hexagonaux majeurs ( $a$ ,  $b^*$ , et équivalents), la direction de difficile aimantation étant la direction  $c$ .
- Les propriétés anisotropes de l'aimantation ont été mises à jour sur  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  ainsi que sur  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ . L'anisotropie magnétocristalline et sa dépendance thermique ont été étudiées sur le monocristal  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ .

## Bibliographie

- [1] K. Niihara and S. Yajima, "A New Ternary Compound in Rare Earth-Cobalt-Boron System," *Chemistry Letters*, vol. 1, no. 10, pp. 875–876, 1972.
- [2] Y. B. Kuz'ma, G. V. Chernyak, and N. F. Chaban, "New borides of rare-earth-metals with a structure of the  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  type," *Dopovidi Akademii Nauk Ukrainian USSR*, vol. 12, no. 1981, 80-83.
- [3] N. F. Chaban, Y. K. Val'chuk, and Y. B. Kuz'ma, "Refinement of the Y-Ni-B equilibrium phase diagram," *Inorganic Materials*, vol. 31, pp. 923–924, 1995.

- [4] M. Rosenberg, T. Sinnernann, M. Mittag, and K. H. J. Buschow, "Magnetic properties and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy of rare earth compounds of the type  $\text{RFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 182, pp. 145–156, 1992.
- [5] E. T. Teatum, K. A. Gschneider Jr., and J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems*. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968.
- [6] Y. J. Huang, Z. L. Shi, C. L. Zhang, S. Z. Li, N. Chen, Z. Han, and Y. F. Hsia, "Structural properties and Mössbauer spectra of metastable  $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$ ," *Material Letters*, vol. 62, pp. 85–87, 2008.
- [7] W. Fang, S. Bao-Gen, Z. Jian, S. Ji-Rong, M. Fan-Bin, and L. Yang-Xian, "Magnetic properties and magnetocaloric effect in compound  $\text{PrFe}_{12}\text{B}_6$ ," *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 067501, 2010.
- [8] L. V. B. Diop, O. Isnard, and J. Rodríguez-Carvajal, "Ultrasharp magnetization steps in the antiferromagnetic itinerant-electron system  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ," *Physical Review B*, vol. 93, no. 014440, 2016.
- [9] L. V. B. Diop and O. Isnard, "Inverse and normal magnetocaloric effects in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 213904, 2016.
- [10] L. V. B. Diop, J. Prokelska, and O. Isnard, "Giant magnetostriction effect in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  metamagnet," *Applied Physics Letters*, vol. 122, no. 192402, 2023.
- [11] F. Mesquita, L. V. B. Diop, G. Fraga, O. Isnard, and P. Pureur, "Spontaneous magneto-impedance in  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallic compounds," *IEEE Magnetic Letters*, vol. 6, no. 3800304, 2015.
- [12] F. Mesquita, S. G. Magalhaes, P. Pureur, L. V. B. Diop, and O. Isnard, "Electrical magnetotransport properties in  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  compounds (R = Y, Gd, and Ho)," *Physical Review B*, vol. 101, no. 224414, 2020.
- [13] Z. Ma, X. Dong, Z. Zhang, and L. Li, "Achievement of promising cryogenic magnetocaloric performances in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compounds," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 92, pp. 138–142, 2021.
- [14] X. Chen, Y. Murdryk, A. Pathak, and V. Pecharsky, "Enhancing ferromagnetism in the kinetically arrested  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  by partial La/Nd substitution," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 884, no. 161115, 2021.

- [15] M. Mittag, M. Rosenberg, and K. H. J. Buschow, “A magnetization study of  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 82, no. 1989, 109–117.
- [16] E. Burzo, *Rare Earths-Transition Metals-Boron Compounds : Basic Properties to Technical Applications*. Springer Nature Switzerland 2023, 2023.
- [17] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Avalanche-like magnetization process in itinerant-electron system  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, pp. 953–957, 2016.
- [18] L. V. B. Diop, *Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  et  $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{Fe}_2$  et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique) ( $R = \text{élément de terre rare et } T = \text{élément de transition } 3d$ )*. Thèse de doctorat - Université de Grenoble, 2014.
- [19] L. V. B. Diop, O. Isnard, N. R. Lee-Hone, D. H. Ryan, and J. M. Cadogan, “Ferrimagnetism in  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 316001 (10pp), 2013.
- [20] L. V. B. Diop and O. Isnard, “A magnetic study of the  $\text{HoCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ferrimagnetic compounds,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 804, p. 392–395, 2019.
- [21] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements 2nd edition*. Elsevier : Butterworth-Heinemann, 1997.
- [22] K. Oesterreicher and H. Oesterreicher, “Nowotny chimney ladder compounds in  $\text{R}_{1+E}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{B}_4$ ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 70, no. 1987, 313–317.
- [23] H. C. Ku, M. F. Tai, P. Klavins, and R. N. Shelton, “Antiferromagnetic ordering in the ternary rare earth cobalt borides  $\text{RCO}_4\text{B}_4$  ( $R = \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ),” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 26, pp. 827–828, 1987.
- [24] J. C. Slater, “Atomic radii in crystals,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 3199, 1964.
- [25] B. Vallet-Simond, S. Giron, L. V. B. Diop, and O. Isnard, “A structural study and some magnetic properties of  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ( $x = 0 - 4.5$ ) solid solution,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 926, no. 166700, 2022.
- [26] J. G. Booth and ed. H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals d-Elements, Alloys and Compounds - Landolt-Börnstein New Series III/19b*. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 1987.

- [27] A. Edström, M. Werwiński, D. Iuşan, J. Ruzs, O. Eriksson, K. P. Skokov, I. A. Radulov, S. Ener, M. D. Kuz'min, J. Hong, M. Fries, D. Y. Karpenkov, O. Gutfleisch, P. Toson, and J. Fidler, "Magnetic properties of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  alloys and the effect of doping by 5d elements," *Physical Review B*, vol. 92, no. 174413, 2015.
- [28] T. N. Lamichhane, O. Palasyuk, V. P. Antropov, I. A. Zhuravlev, K. D. Belashchenko, I. C. Nlebedim, K. W. Dennis, A. Jesche, M. J. Krammer, S. L. Bud'ko, R. W. McCallum, P. C. Canfield, and V. Taufour, "Reinvestigation of the intrinsic magnetic properties of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  alloys and crystallization behavior of ribbons," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 513, no. 167214, 2020.
- [29] L. F. Bates, *Modern Magnetism*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1951.
- [30] D. Fruchart, P. Chaudouet, R. Fruchart, A. Rouault, and J. P. Sénateur, "Études structurales de composés de type cémentite : Effet de l'hydrogène sur  $\text{Fe}_3\text{C}$  suivi par diffraction neutronique. Spectrométrie Mössbauer sur  $\text{FeCo}_2\text{B}$  et  $\text{Co}_3\text{B}$  dopés au  $5^{57}\text{Fe}$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 51, pp. 246–252, 1984.
- [31] A. Arrott, "Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 1394, 1957.
- [32] K. P. Belov and A. N. Goryaga, " " *Fizika metallov i metallovedenie : Physics of Metal and Metallography*, vol. 2, no. 3, 1956.
- [33] Y. Zhang, Y. Takahashi, M. Imai, G. Wang, M. A. Avila, T. Takabatake, C. Michioka, H. Ueda, K. Yoshimura, and J. Ma, "Arrott plots,  $m^4$  plots and the critical temperature of the weak ferromagnet  $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ ," *AIP Advances*, vol. 8, no. 101429, 2018.
- [34] Y. Takahashi, *Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Springer Berlin, Heidelberg, 2013.
- [35] P. Rhodes and E. P. Wolfarth, "The effective Curie-Weiss constant of ferromagnetic metals and alloys," *Proceedings of the Royal Society of London Series A1353*, vol. 273, pp. 0247–0258, 1963.
- [36] E. P. Wolfarth, "Magnetic properties of crystalline and amorphous alloys : a systematic discussion based on rhodes-wolfarth plot," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 7, pp. 113–120, 1978.



- [37] T. Moriya, “Recent progress in the theory of itinerant electron magnetism,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 14, pp. 1–46, 1979.
- [38] T. Moriya, “Theory of itinerant electron magnetism,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 100, pp. 261–271, 1991.
- [39] T. Moriya, *Spin Fluctuation in Itinerant Electron Magnetism*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Ed. P. Fulde, M. Cardonna, and H.-J. Queisser, 1985.
- [40] T. Moriya and Y. Takahashi, “Spin fluctuations theory of itinerant electron ferromagnetism - a unified picture,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 45, no. 2, pp. 397–408, 1978.
- [41] P. Weiss, “L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique,” *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 6 (1), pp. 661–690, 1907.
- [42] A. Herpin, “Le champ moléculaire,” *Journal de Physique Colloques*, vol. 32 (C1), pp. 4–10, 1971.
- [43] E. Stryjewski and N. Giordano, “Metamagnetism,” *Advances in Physics*, vol. 26 (5), pp. 487–650, 1977.
- [44] L. Néel, “Le champ moléculaire de weiss et le champ moléculaire local,” *Colloque National de Magnétisme, Édition du CNRS*, vol. p. 1957.
- [45] K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij, S. Sinnema, R. J. Radwanski, and J. J. M. Franse, “Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type  $R_2Co_{14}B$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 51, pp. 211–217, 1985.
- [46] C. Chacon and O. Isnard, “Crystal and magnetic structure of  $YCo_{4-x}Fe_xB$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 71–75, 2001.
- [47] C. Zlotea and O. Isnard, “Structural and magnetic properties of  $RCO_4Al$  compounds,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 242-245, pp. 832–835, 2002.
- [48] C. Chacon and O. Isnard, “The structural and magnetic properties of  $Y_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$  compounds investigated by neutron diffraction,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, pp. 5841–5851, 2001.
- [49] E. Burzo, A. Chelkowski, and H. R. Kirchmayr, *Magnetic Properties of Metals, Vol. 19, in : Landolt-Bornstein (Ed.)*. Springer, Berlin, 1990.

- [50] H. Mayot, *Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R-Co-B et R-Fe-B (R = élément de terres rares)*. Thèse de doctorat - Université Joseph Fourier, 2008.
- [51] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, "Calculating Condensed Matter Properties Using the KKR-Green's Function Method—Recent Developments and Applications," *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, no. 096501, 2011.
- [52] H. Ebert, *SPRKKR : A spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR) code for Calculating Solid State Physics - User's Guide*. Universität München - Dept. Chemie – Phys. Chemie Butenandtstr. 5-13 D-81377 München, 2017.
- [53] M. D. Kuz'min, "Shape of temperature dependence of spontaneous magnetization of ferromagnets : Quantitative analysis," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 107204, 2005.
- [54] M. D. Kuz'min and A. Tishin, "Temperature dependence of the spontaneous magnetization of ferromagnetic insulators : Does it obey the law?," *Physics Letters A*, vol. 341, pp. 240–243, 2005.
- [55] M. D. Kuz'min, M. Richter, and A. N. Yaresko, "Factors determining the shape of the temperature dependence of the spontaneous magnetization of a ferromagnet," *Physical Review B*, vol. 73, no. 100401 (R), 2006.
- [56] M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, L. V. B. Diop, I. A. Radulov, and O. Gutfleisch, "Exchange stiffness of ferromagnets," *European Physical Journal Plus*, vol. 135, no. 301, 2020.
- [57] M. Campostrini, A. Pelisseto, P. Rossi, and E. Vicari, "25th-order high-temperature expansion results for three-dimensional ising-like systems on the simple-cubic lattice," *Physical Review E*, vol. 65, no. 066127, 2002.
- [58] M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelisseto, P. Rossi, and E. Vicari, "Critical exponents and equation of state of the three-dimensional heisenberg universality class," *Physical Review B*, vol. 65, no. 144520, 2002.
- [59] M. Rosenberg, M. Mittag, and K. H. J. Buschow, "Magnetic properties of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, no. 1988, 3586-3588.
- [60] M. D. Kuz'min, D. Givord, and V. Skumryev, "Why the iron magnetization in  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and the spontaneous magnetization of  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  depend on temperature differently," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 113924, 2010.

- [61] J. Inoue and M. Shimizu, “Volume dependence of the first-order transition temperature for  $\text{RCO}_2$  compounds,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 12, no. 1811-19, 1982.
- [62] P. E. Brommer, “A generalization of the inoue-shimizu model,” *Physica B*, vol. 154, pp. 197–202, 1989.
- [63] H. Yamada, K. Fukamichi, and T. Goto, “Itinerant-electron metamagnetism and strong pressure dependence of the curie temperature,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 179901, 2002.
- [64] E. C. Stoner, “Collective electron ferromagnetism ii. energy and specific heat,” *Proceedings of the Royal Society of London Series A938*, vol. 169, pp. 339–371, 1939.
- [65] T. Moriya and A. Kawabata, “Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 34, pp. 639–651, 1973.
- [66] T. Moriya and A. Kawabata, “Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. ii,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 35, pp. 669–676, 1973.
- [67] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism (2nd edition)*. Oxford University Press, 2021.
- [68] F. Gautier, *Magnetism of Metals and Alloys - Itinerant Magnetism*. North-Holland Publishing Company, Ed. M. Cyrot, 1982.
- [69] P. E. Brommer and J. J. M. Franse, *Ferromagnetic Materials - Vol. 5 - Chapter 4 - STRONGLY ENHANCED ITINERANT INTERMETALLICS AND ALLOYS*. Elsevier Science Publishers B.V. - Ed. K. H. J. Buschow and E. P. Wolfarth, 1990.
- [70] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [71] T. Moriya and Y. Takahashi, “Spin fluctuations in itinerant electron magnetism,” *Journal de Physique*, vol. 39, no. C6-1466, 1978.
- [72] T. Moriya and A. Kawabata, “Coexistence of ferro- and antiferromagnetism and phase transition in itinerant electron systems,” *Solid States Communications*, vol. 23, pp. 935–938, 1977.
- [73] Y. Nakagawa and T. Hori, “Neutron diffraction studies of Mn-Zn alloys,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 19, pp. 2082–2087, 1964.
- [74] J. S. Kouvel and C. C. Hartelius, “Anomalous magnetic moments and transformations in the ordered alloy FeRh,” *Journal of Applied Physics*, vol. 33, pp. 1343–1344, 1962.

- [75] J. S. Kouvel, “Unusual nature of the abrupt magnetic transition in FeRh and its pseudo-binary variants,” *Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 1257–1258, 1966.
- [76] H. Nishihara, H. Yasuoka, Y. Oka, K. Kosuge, and S. Kachi, “NMR of  $^{51}\text{V}$  in the antiferromagnetic state of  $\text{V}_5\text{S}_8$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 42, pp. 787–790, 1977.
- [77] Y. Takahashi, “Spin fluctuations theory of nearly ferromagnetic metals,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, pp. 7063–7073, 1994.
- [78] Y. Takahashi, “Spin fluctuations theory of quasi-two-dimensional itinerant-electron ferromagnets,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 9, pp. 10359–10372, 1997.
- [79] M. A. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, and H. Nakamura, “Quasi-Two-Dimensional Magnetism in Co-Based Shandites,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 85, no. 064706, 2016.
- [80] N. Tsuji, “Magnetic study of  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  across the nonmagnetic-ferromagnetic transition,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 868, no. 012009, 2017.
- [81] Y. Zhang, Y. Takahashi, M. Imai, G. Wang, M. A. Avila, T. Takabatake, C. Michioka, H. Ueda, K. Yoshimura, and J. Ma, “Arrott plots,  $M^4$  plots and the critical temperature of the weak ferromagnet  $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ ,” *AIP Advances*, vol. 8, no. 101429, 2018.
- [82] N. Tateiwa, J. Pospisil, Y. Haga, H. Sakai, T. D. Matsuda, and E. Yamamoto, “Itinerant ferromagnetism in actinide 5f -electron systems : Phenomenological analysis with spin fluctuation theory,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 035125, 2017.
- [83] P. Opletal, J. Valenta, P. Proschek, V. Sechovsky, and J. Prokleska, “Effect of localization of 5f-electrons and pressure on magnetism in uranium intermetallics in spin-fluctuation theory,” *Physical Review B*, vol. 102, no. 094409, 2020.
- [84] T. Moriya and K. Ueda, “Antiferromagnetic spin fluctuation and superconductivity,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 66, p. 1299–1341, 2003.
- [85] N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, P. W. Mitchell, and D. M. Paul, “Magnetic excitations in  $\text{Ni}_3\text{Al}$  at low energies and long wavelengths,” *Physical Review B*, vol. 28, no. 422, 1983.
- [86] S. Ogawa, “Electrical Resistivity of Weak Itinerant Ferromagnet  $\text{ZrZn}_2$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 40, no. 1007-1009, 1976.

- [87] J. Beille, D. Bloch, and M. J. Besnus, “Itinerant ferromagnetism and susceptibility of nickel-platinum alloys,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 4, pp. 1275–1284, 1974.
- [88] K. Yoshimura, M. Takigawa, Y. Takahashi, H. Yasuoka, and Y. Nakamura, “NMR study of weakly itinerant ferromagnetic  $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 56, pp. 1138–1155, 1987.
- [89] K. Yoshimura, M. Mekata, M. Takigawa, Y. Takahashi, and H. Yasuoka, “Spin fluctuations in  $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  : A transition system from nearly to weakly itinerant ferromagnetism,” *Physical Review B*, vol. 37, p. 3593, 1988.
- [90] D. Bloch, J. Voiron, V. Jaccarino, and J. H. Wernick, “The high field-high pressure magnetic properties of MnSi,” *Physics Letters A*, vol. 51, pp. 259–261, 1975.
- [91] N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, P. W. Mitchell, and D. M. Paul, “NMR and Susceptibility Studies of MnSi above,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 44, no. 842-849, 1978.
- [92] Y. Ishikawa, Y. Noda, Y. J. Uemura, C. F. Majkrzak, and G. Shirane, “Paramagnetic spin fluctuations in the weak itinerant-electron ferromagnet MnSi,” *Physic Review B*, vol. 31, no. 5884, 1985.
- [93] K. Shimizu, H. Maruyama, H. Yamazaki, and H. Watanabe, “Effect of Spin Fluctuations on Magnetic Properties and Thermal Expansion in Pseudobinary System  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 59, pp. 305–318, 1990.
- [94] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [95] K. Irisawa, A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada, H. Mitamura, T. Goto, and K. Koyama, “Transition between antiferromagnetic and ferromagnetic states in itinerant-electron  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  compounds,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 214405, 2004.
- [96] B. Vallet-Simond, L. V. B. Diop, and O. Isnard, “(submitted as) Intrinsic magnetic properties and exchange interactions in  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ( $x = 0 - 4$ ) intermetallic compounds,” *Solid State Communications*, vol. x, no. x, 2024.
- [97] B. Vallet-Simond, L. V. B. Diop, and O. Isnard, “Magnetism of 3d electrons in  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  compounds,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 587, no. 171307, 2023.

- [98] S. Fujieda, K. Fukamichi, and S. Suzuki, “Itinerant-electron metamagnetic transition in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 421, pp. 403–408, 2017.
- [99] F. Mesquita, *Estudo das Propriedades de Magnetotransporte nos Sistemas Magnéticos  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  e  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Y, Gd, e Ho}$ )*. Thèse de doctorat - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Física, 2016.
- [100] S. P. Lee, C. K. Kim, K. Nahm, M. Mittag, Y. H. Jeong, and C.-M. Ryu, “Critical behavior of the resistivity in  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 2454–2456, 1997.
- [101] C.-S. Yoo, P. Söderlind, and H. Cynn, “The phase diagram of cobalt at high pressure and temperature : the stability of  $\gamma$ (fcc)-cobalt and new  $\epsilon'$ (dhcp)-cobalt,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 10, pp. L311–L318, 1998.
- [102] Y. Nakamura, M. Shiga, and S. Santa, “Invar behavior of f.c.c. FeCo alloys precipitated from copper,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 26, no. 210, 1969.
- [103] E. Bertaut, “Representation Analysis of Magnetic Structures,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 24, no. 217, 1968.
- [104] D. Litvin, “,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 57, pp. 729–730, 2001.
- [105] D. Litvin, *Magnetic Group Tables Part 1. Introduction and Part 2. Tables of Magnetic Groups*. INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY, 2013.
- [106] A. V. Shubnikov, N. V. Belov, *et al.*, *Colored Symmetry*. London : Pergamon Press, 1964.
- [107] N. V. Belov, N. N. Neronova, and T. S. Smirnova, “Shubnikov groups,” *Soviet Physics Crystallography*, vol. 1, no. 1651, p. 487–488, 1957.
- [108] W. Opechowski and R. Guccione, *Magnetism (Rado and Suhl, editors), Vol. II, Ch. 3*. Academic Press, 1965.
- [109] W. Opechowski and T. Dreyfus, “Classifications of Magnetic Structures,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 27, no. 470, 1971.
- [110] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Spin reorientation and magnetic structure of  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  ferrimagnetic compound,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, no. 026004 (6pp), 2015.
- [111] K. Erdmann, M. Rosenberg, and K. Buschow, “A NMR study of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallic compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 63, pp. 4113–4115, 1988.

- [112] M. Kawakami and S. Satohira, “NMR study of the intermetallic compounds  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  (R-Ce, Pr, Gd),” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 104-107, pp. 1313–1314, 1992.
- [113] G. I. Miletic and Z. Blazina, “Theoretical study of magnetism in  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  compounds (R = Y, La or Ce; M = Fe, Co),” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, p. 2340–2347, 2011.
- [114] E. Berthaut and P. Burlet, “Ordre magnétique à courte distance dans les solutions solides  $\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$ ,” *Solid State Communications*, vol. 5, pp. 279–283, 1967.
- [115] I. Mirebeau, A. Apetrei, J. Rodríguez-Carvajal, P. Bonville, A. Forget, D. Colson, V. Glazkov, J. P. Sanchez, O. Isnard, and E. Suard, “Ordered spin ice state and magnetic fluctuations in  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,” *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 246402, 2005.
- [116] M. Jurczyk, A. T. Pedziwiatr, S. G. Sankar, and W. E. Wallace, “Magnetic properties of some  $\text{RCO}_2\text{B}_2$  and  $\text{RCO}_4\text{B}_4$  compounds,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 68, pp. 257–260, 1987.
- [117] edited by T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Vol. A*. Springer, Dordrecht, 2005.
- [118] L. V. B. Diop, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, D. Y. Karpenkov, and O. Gutfleisch, “Origin of field-induced discontinuous phase transitions in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ,” *Physical Review B*, vol. 97, p. 054406, 2018.
- [119] M. D. Kuz'min, A. M. Tishin, and edited by K.H.J. Buschow, *Theory of Crystal-Field Effects in 3d-4f Intermetallic Compounds, Handbook of Magnetic Materials Vol. 17*. Amsterdam Heidelberg : Elsevier, 2008.
- [120] W. Sucksmith and J. E. Thompson, “The magnetic anisotropy of cobalt,” *Proceedings of the Royal Society of London series A*, vol. 225, p. 362, 1954.
- [121] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism, Second Edition*, p. 486. Oxford Press Publication, New York, 1997.
- [122] J. Hopkinson, “XIV. Magnetic and other physical properties of iron at a high temperature,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 180, pp. 443–465, 1889.

## **Chapitre 4**

# **Étude de substitutions chimiques dans LaFe<sub>12</sub>B<sub>6</sub>**



## 4.1 Introduction

$\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a la particularité d'être l'unique composé  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$  stable thermodynamiquement [1, 2]. Des synthèses avec d'autres terres rares n'ont pas permis l'obtention de la phase  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$ , à part pour le Pr et le Nd, mais les composés se sont révélés être métastables [3, 4, 5, 6]. Ces phases  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$  sont du type structurale  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), la même structure que celle des composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  présentés dans le chapitre précédent (voir Section 3.3.7). Pour rappel, dans cette structure cristalline, la terre rare (R) occupe le site  $3a$ , les atomes de Fe résident sur les sites  $18g$  et  $18h$ , tandis que le B occupe lui aussi un seul site  $18h$  [7]. Cette phase cristallographique a montré à plusieurs reprises être un cas remarquable présentant des transitions métamagnétiques d'électrons itinérants exceptionnelles. Tout d'abord, avec les découvertes sur le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , qui montre des transitions métamagnétiques d'électrons itinérants aussi bien dans son état ordonné à basse température, que dans son état désordonné au-delà de sa température de Néel ( $T_N = 36$  K [8]). Et, d'autre part, avec les transitions discutées au chapitre précédent (voir section 3.3.7) pour les composés similaires à  $\text{YCo}_{10}\text{Fe}_2\text{B}_6$ , possédant une structure magnétique complexe où les interactions FM et AFM sont en compétition. Les transitions métamagnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont accompagnées par de forts effets magnéto-calorique, magnétostrictif, et magnéto-résistif [9, 10, 11]. Il est remarquable que si le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a été rapporté dès l'année 1992 [1], ce n'est que très récemment que notre équipe a mis à jour sa structure magnétique d'une part et ses propriétés magnétiques remarquables d'autre part [8, 12, 7, 9, 10]. Le métamagnétisme de ces phases au Fe avait déjà été partiellement mis à jour par Li et al. [2] à travers des études magnétiques sous champs intenses réalisées sur les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Cependant, cette étude est passée quasiment inaperçue jusqu'à ces dernières années. Comme mentionné précédemment, les composés  $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$  [3, 4] et  $\text{PrFe}_{12}\text{B}_6$  [6] ont été rapportés, mais ceux-ci sont métastables. En conséquence, seules de petites quantités de terres rares peuvent être substituées au La dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  [11]. Suite à ces informations sur le seul composé stable de la famille  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$ , il y eut un regain d'intérêt pour ce système et les phases voisines chimiquement [13, 14, 15, 16, 17, 5]. De la même manière, les substitutions sur le site d'atome de B sont, elles aussi, très peu étudiées. À notre connaissance, aucune étude n'existe sur les substitutions de type  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{Z}_x$ , où l'atome Z est un atome possédant un rayon métallique assez proche de celui du bore.

Dans ce chapitre, afin d'approfondir notre compréhension du magnétisme  $3d$  du Fe dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous proposons d'étudier l'effet de la substitution chimique sur le site de La dans un

premier temps. Dans un second temps, nous explorerons la possibilité de substituer le carbone au bore. Cette démarche permet ainsi de préserver le sous-réseau d'atomes de fer tout en apportant des modifications structurales pour en observer les effets sur les propriétés physiques. Les objectifs de cette étude incluent la détermination : des limites de solubilité de Pr et C dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , des effets sur la structure cristalline et sur la structure magnétique et des modifications engendrées sur les propriétés physiques (magnétique, thermique, transport électronique et de magnétostriction).

La substitution du Pr au La a donc, d'une part, un intérêt purement fondamental, celui d'approfondir notre compréhension du magnétisme d'électrons itinérants dans ces composés. D'autre part, de potentielles applications existent pour ces composés en réfrigération magnétique [17]. Les gammes de températures concernées sont entre 100 K et 200 K. Accessoirement, les effets magnétostrictifs pourraient aussi être considérés pour de potentiels actionneurs dans cette même gamme de températures. La substitution du C au B est à but purement exploratoire afin d'enrichir nos connaissances sur ces systèmes complexes et exotiques.

## 4.2 Synthèse des composés intermétalliques dérivés de $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$

Cette phase est connue pour être difficile à synthétiser à l'état pur [1, 17, 8]. Pour minimiser la formation de phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  en impureté, nous avons choisi de travailler avec un excès de lanthane. L'objectif est de compenser la forte oxydation à l'air libre des terres rares La et Pr, les synthèses ont été effectuées avec un léger excès de celles-ci. Rappelons aussi que les fusions sont effectuées sous atmosphère contrôlée d'argon. La stœchiométrie était de 1,2 en terre rare au lieu de 1 pour compenser l'évaporation et l'oxydation :  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1,2}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{La}_{1,2}\text{Fe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . Nous attendions donc une fraction d'oxyde de terre rare en sortie de la fusion du four à arc et du recuit. Il est en effet préférable de synthétiser un excès d'oxyde ou hydroxyde de terre rare pour limiter la formation de l'impureté magnétique, bien connu dans ces systèmes,  $\text{Fe}_2\text{B}$ [18]. De plus, une grosse fraction de cet oxyde tend à se retrouver en surface du lingotin et peut donc être enlevée par polissage. Pour les composés  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ , le recuit fût relativement long (3 à 4 semaines) par nécessité. La température de recuit était de 890 °C par précaution pour les composés au Pr, car celui-ci passe à l'état liquide à  $T = 930.8$  °C. Des recuits plus courts ont donné des échantillons fortement polypha-

sés. Cette hypothèse est corroborée par une étude de Chen et al [13], où un composé similaire  $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est recuit pendant 7 semaines, mais pas plus de 91% massique de phase  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  a été obtenue. Une étude issue d'une équipe chinoise travaillant sur les matériaux magnéto-caloriques  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  [17] illustre aussi la forte difficulté rencontrée pour synthétiser ces échantillons purs.

## 4.3 Étude de la famille de composés $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

### 4.3.1 À propos des systèmes de type $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

Comme vu précédemment, le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  ne permet la substitution que d'une faible proportion de La. Les composés  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$ , avec  $\text{R} = \text{Nd}$  ou  $\text{Pr}$ , sont métastables, comme les composés  $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$ [3] et  $\text{PrFe}_{12}\text{B}_6$ [6]. Jusqu'à récemment, parmi les systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (avec  $\text{R} =$  terre rare), seuls les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ont été étudiés en détails[14, 15, 16, 19, 20]. Comme pour le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , les composés substitués au Ce présentent un état fondamental AFM en dessous de  $T_N = 36$  K [19] dans la gamme de composition  $0 \leq x \leq 0,175$ . Des transitions métamagnétiques d'électrons itinérants d'un état AFM ou PM à un état FM forcé ont été observées lors de l'application d'un champ magnétique d'amplitude suffisante. Ces transitions peuvent être extrêmement abruptes, mais seulement à très basses températures ( $T < 8$  K). On observe alors un changement brusque du moment magnétique porté par les atomes de Fe. Celui-ci passe d'environ  $0,45 \mu_B/\text{at. Fe}$  dans l'état AFM à  $1,5 \mu_B/\text{at. Fe}$  dans l'état FM forcé. La substitution du Ce au La dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  entraîne une forte diminution du champ critique de la transition de phase métamagnétique. Cette réduction du champ de transition avec la teneur de Ce démontre que l'ajout de Ce a tendance à renforcer l'état FM [20]. Il a été montré par Diop et al.[14, 15] que la transition métamagnétique a lieu simultanément avec un changement de la symétrie cristalline et donc une transformation magnéto-structurale du premier ordre. Cette transition de phase couplée magnétiquement et cristallographiquement est déclenchée par le champ magnétique externe appliqué. Les états AFM et PM adoptent une structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ), tandis que l'ordre FM se développe dans une maille monoclinique ( $C2/m$ ). Des transitions similaires (transition de phase martensitique, associée à une forte variation des moments magnétiques, et à un fort effet magnéto-calorique) ont été observées dans les composés  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [21],  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [22], ainsi que pour certains alliages  $\text{MnCoGe}$  [23] ou  $\text{NiMn}(\text{Sn}, \text{In}, \text{Co})$ [24, 25].

Le composé substitué avec  $R = \text{Nd}$  a récemment fait l'objet d'une étude préliminaire [13]. Cette étude montre que la substitution du Nd au La renforce les interactions FM dans ce composé. On peut attribuer l'origine de ce phénomène à ce qui a été observé pour les systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}, \text{Si}, \text{A})_{13}$  (avec  $R = \text{Pr}$  ou  $\text{Ce}$  et  $A = \text{Mn}$  ou  $\text{Co}$ ) [26, 27, 28], bien que la transition observée dans ces composés soit magnéto-élastique. Dans le cas de ces composés, remplacer le lanthane par une terre rare légère modifie les paramètres de maille et module la densité d'état de la bande  $3d$  proche du niveau de Fermi. Et cet aspect est combiné avec l'introduction d'un couplage FM entre le sous-réseau  $3d$  et l'atome de terre rare légère.  $\text{La}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  possède un état fondamental dans lequel il y a coexistence entre AFM et FM à basse température, très différent du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  [13].

Une étude d'une équipe différente [17], sortie presque 7 mois après le commencement de cette thèse, a porté sur les propriétés magnétocaloriques du système  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et montre que les composés au Pr présentent un comportement globalement similaire aux composés avec  $R = \text{Nd}$ , une information encore inconnue au début de cette thèse. De manière générale, la substitution du Ce au La change peu l'état fondamental du système  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , contrairement à la substitution Nd/La qui renforce les interactions FM et induit un état fondamental plus complexe dans lequel AFM et FM cohabitent [13]. Il est utile de mentionner que les limites de solubilité de Pr et de Nd dans  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont encore inconnues.

La limite de solubilité du Pr dans  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , ainsi que la qualité chimique de ces composés sont les premiers aspects que nous allons étudier à travers des mesures de diffraction de rayons X sur poudres (associées à des affinements de diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld) et de mesures MEB/EDX. Nous ferons ensuite une étude détaillée des propriétés magnétiques de cette série de composés, ainsi que de toutes les propriétés physiques sensibles à l'application d'un champ magnétique externe (résistivité, effets magnétocaloriques, propriétés de magnétostriction, etc). La combinaison de différentes mesures d'aimantation (mesures sous champs intenses pulsés + mesures conventionnelles) serviront pour construire les diagrammes de phases magnétiques pour chaque composé. Dans une dernière partie, nous présenterons les résultats obtenus par diffraction de rayons X en température. Dans le but de résoudre la structure magnétique des composés de type  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1,2}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , nous présenterons différents clichés de diffraction neutronique ainsi que les affinements associés.

### 4.3.2 Structure cristalline de $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ à température ambiante et composition chimique

Comme pour le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nos études de diffraction indiquent que les dérivés de type  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  cristallisent dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , et sont du type structural  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ . Les diagrammes de diffraction sont visibles pour les différentes compositions nominales jusqu'à  $x = 0,30$  (voir Figure 4.1). Ces échantillons sont fortement polyphasés, on observe en effet au moins quatre phases parasites par échantillon sauf pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (trois impuretés sous formes de traces). Ces phases parasites sont  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{OH})_3$  et  $(\text{La}, \text{Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . La présence de l'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$  et de traces de  $\alpha\text{-Fe}$  étaient attendues, car celles-ci sont présentes même en faibles pourcentages dans les divers échantillons de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  rapportés dans la littérature [29][8]. Ces phases cristallographiques, très bien connues, servent d'étalon pour fixer le décalage de zéro lors des affinements selon la méthode Rietveld. La présence de l'hydroxyde de terres rares  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{OH})_3$  est expliquée par le léger surplus de terre rare mis en place pour compenser l'oxydation de celles-ci lors de la synthèse. Alternativement, d'autres synthèses ont été réalisées avec une sur-stœchiométrie moindre, mais cela a conduit à la formation d'une plus grande quantité de l'impureté  $\text{Fe}_2\text{B}$ , composé ferromagnétique avec une  $T_c$  élevée ( $T_c = 1015 \text{ K}$ ) et un moment magnétique par atomes de Fe non négligeable ( $m_{\text{Fe}} = 1,91 \mu_B$ ). Cette impureté étant donc particulièrement gênante pour nos mesures d'aimantation. L'hydroxyde de terres rares  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{OH})_3$  est marqué sur la Figure 4.1 par une flèche, à noter que sa teneur reste plutôt faible ( $< 8\%$ ). La phase  $(\text{La}, \text{Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (symbole de dague sur la Figure 4.1) a été identifiée, mais sa structure cristalline n'est pas encore répertoriée selon la concentration en Pr. Ces composés possèdent une structure cristalline particulière similaire à ce que l'on appelle les phases de Nowotny ("Nowotny Chimney Ladder compounds" [30][31]), nommé d'après le Dr. Hans Nowotny. Généralement, les phases de Nowotny possèdent une structure quadratique ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma$ ), et sont composés de deux sous-réseaux différents. Les deux sous-réseaux diffèrent dans leur périodicité spatiale selon l'axe  $c$ . En conséquence, une modulation de la maille selon l'axe  $c$  est présente dans ces phases, dû au désaccord entre le sous-réseau d'atomes de terres rares et le sous-réseau d'atomes de transitions. Ainsi, les composés  $(\text{La}, \text{Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  peuvent avoir un paramètre  $c$  allant de  $30 \text{ \AA}$  à  $120 \text{ \AA}$  [32][33]. Dans la formule  $(\text{La}, \text{Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ , la valeur de  $\epsilon$ , assimilable à une limite de solubilité, est généralement proche de 0,11, mais un continuum de structures possibles existe entre  $\epsilon = 0$  et  $\epsilon = 0,17$ . Cette particularité rend l'affinement de diagramme sur poudre relativement com-

plexe. Dans le but d'affiner cette phase parasite dans nos diagrammes de DRX, nous avons effectué un tri magnétique sur la poudre pour en extraire la phase non magnétique à température ambiante  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . Un collaborateur de l'institut Néel (Christophe Lepoittevin) a ensuite déposé des monocristaux de petites tailles (poudre tamisée  $d < 32 \mu\text{m}$ ) sur une grille en cuivre et a effectué de la diffraction électronique pour déterminer des paramètres de mailles initiaux et une structure. Ces informations, combinées à celles de l'article de Conner et al [34], nous ont permis d'affiner cette phase complexe jusqu'à  $x = 0,15$ .  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  n'est pas la priorité de cette thèse, ce composé étant très complexe structuralement et encore non répertorié, nous avons choisi, par manque de temps, de ne pas continuer son étude même s'il est très intéressant. Une étude préliminaire sur ces phases (par Christophe Lepoittevin), ainsi qu'une rapide explication de ces phases sont présentées en annexe.

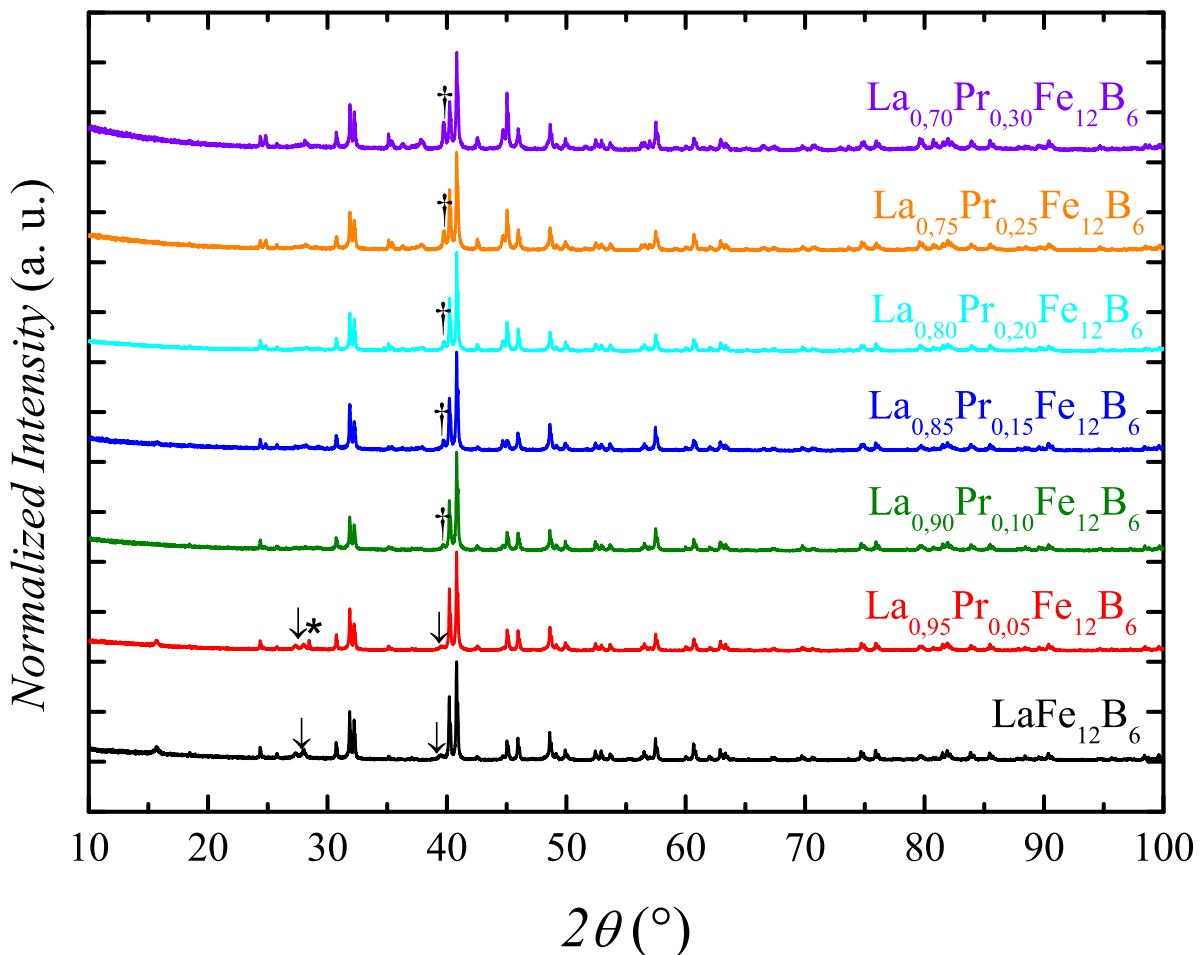


FIGURE 4.1 – Diagrammes de diffraction de rayons X pour les différentes compositions nominales de  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1,2}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les différents symboles indiquent différentes impuretés : la flèche pointant vers le bas pour  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{OH})_3$ , l'étoile pour une phase non identifiée, et la dague pour la phase de Nowotny  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ .

En comparant tous les diagrammes, on voit que la teneur croissante de Pr dans la famille de

composés  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  semble favoriser la formation de l'impureté  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . En effet, pour le composé  $x = 0,30$ , le pic de cette phase devient plus prononcé (Figure 4.1). Des affinements quantitatifs des diagrammes de diffraction de rayons X ont été possibles jusqu'à  $x=0,15$  comme on peut le voir sur les différentes Figures (4.2, 4.3, 4.4, et 4.5). Les longueurs d'onde utilisées pour mesurer ces diagrammes sont celles des deux raies  $K_\alpha$  du cuivre. Pour les composés  $x = 0,10$  et  $x = 0,15$  où la phase  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  commence à apparaître, la structure utilisée a été celle de  $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  [34][33] (groupe d'espace  $Pccn$ ), qui possède une structure entièrement résolue, suffisamment proche de notre cas. Cependant, l'utilisation de cette structure n'est pas optimale, car même si les positions des pics correspondent, la forme des pics, leur intensité, et les pics de surstructure ne correspondent pas parfaitement.

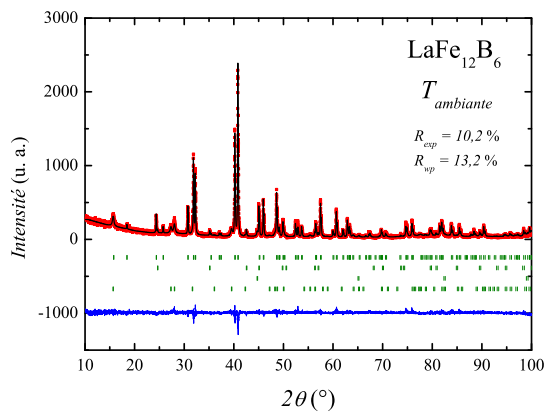


FIGURE 4.2 – Affinement du cliché de diffraction de rayons X selon la méthode Rietveld de l'échantillon de composition nominale  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

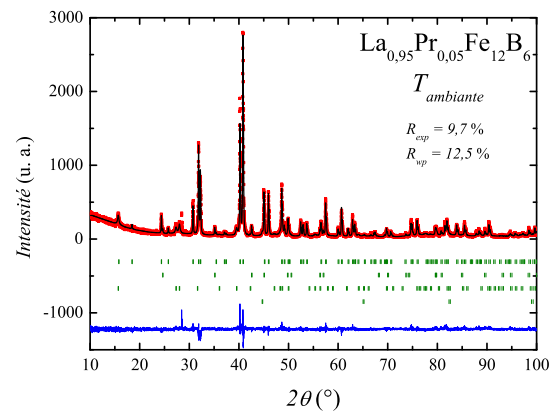


FIGURE 4.3 – Affinement du cliché de diffraction de rayons X selon la méthode Rietveld de l'échantillon de composition nominale  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

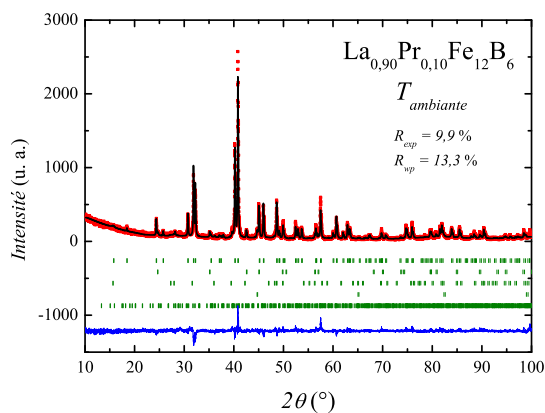


FIGURE 4.4 – Affinement du cliché de diffraction de rayons X selon la méthode Rietveld de l'échantillon de composition nominale  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

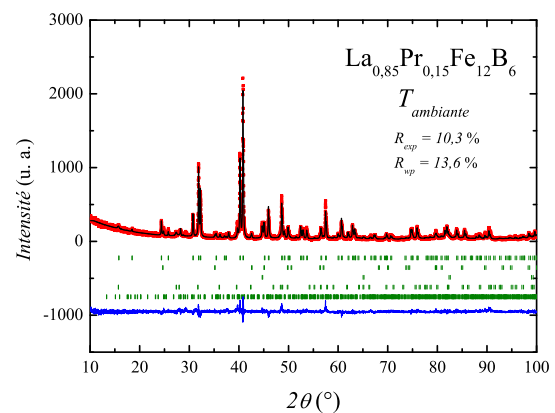


FIGURE 4.5 – Affinement du cliché de diffraction de rayons X selon la méthode Rietveld de l'échantillon de composition nominale  $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

TABLE 4.1 – Résultats et facteurs de confiance des affinements (Rietveld) des diffractogrammes de rayons X à température ambiante pour les différentes phases des échantillons de compositions nominales  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les échantillons synthétisés au  $^{11}\text{B}$  sont aussi inclus.

Composition nominale	Phase	% massique	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	$R_B$ (%)
$x = 0$	$\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$	83,1	608,6(1)	9,6
	$\text{Fe}_2\text{B}$	7,8	110,8	13,7
	$\alpha\text{-Fe}$	1,4	23,5	17,2
	$\text{La}(\text{OH})_3$	7,7	142,2(2)	19,0
$x = 0,05$	$\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$	82,6(9)	608,2(1)	6,9
	$\text{Fe}_2\text{B}$	10,5(4)	110,7	7,3
	$\alpha\text{-Fe}$	1,0(2)	23,5	28,9
	$\text{La}(\text{OH})_3$	6,0(2)	142,2(2)	20,6
$x = 0,10$	$\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$	85,0	608,1(1)	11,1
	$\text{Fe}_2\text{B}$	9,4	110,7	9,3
	$\alpha\text{-Fe}$	2,0	23,5	12,9
	$\text{La}(\text{OH})_3$	1,8	143,0(2)	51,2
	$(\text{La}, \text{Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	1,8	1817,8(1,5)	34,4
$x = 0,15$	$\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$	86,1	608,2(1)	10,2
	$\text{Fe}_2\text{B}$	5,1	110,7	10,7
	$\alpha\text{-Fe}$	3,4	23,5	11,5
	$\text{La}(\text{OH})_3$	1,6	142,4(2)	45,4
	$(\text{La}, \text{Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	4,0	1811,4(1,5)	79,1
$x = 0,10$ $^{11}\text{B}$	$\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$	73,5	608,2(1)	11,6
	$\text{Fe}_2\text{B}$	22,7	110,7	23,2
	$\alpha\text{-Fe}$	1,8	23,5	8,3
	$\text{La}(\text{OH})_3$	2,0	140,7(2)	54,3
$x = 0,15$ $^{11}\text{B}$	$\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$	75,2	607,9(1)	10,5
	$\text{Fe}_2\text{B}$	19,1	110,7	10,3
	$\alpha\text{-Fe}$	1,9	23,5	7,4
	$\text{La}(\text{OH})_3$	3,8	141,6(2)	33,8



À partir de ces affinements, le pourcentage massique des phases présentes a pu être déterminé jusqu'à  $x = 0,15$ . Nous avons pu déterminer que même après un recuit de plus de trois semaines, le pourcentage massique de la phase  $RM_{12}B_6$  ne dépasse jamais les 85%, comme on peut le voir dans la Table 4.1. Une particularité à noter de ces synthèses est que le surplus de terre rare, le protocole de recuit, ainsi que la trempe en fin de recuit, jouent beaucoup sur les impuretés présentes finalement, comme on peut le voir pour les deux synthèses différentes de  $x = 0,10$  et  $x = 0,15$ . Pour les synthèses au  $^{11}B$ , le protocole de recuit a été différent ce qui donne des pourcentages massiques différents et a aussi fait disparaître l'impureté  $(La, Pr)_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ . Ces échantillons au  $^{11}B$  seront détaillés plus tard dans la partie traitant de la diffraction de neutrons.

Le volume de maille des différentes phases obtenu après affinement dans la Table 4.1, qui reste constant pour  $\alpha$ -Fe et  $Fe_2B$  montre que leur rôle d'étalon a été rempli correctement. On peut donc considérer que les paramètres de maille obtenus pour  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  sont valides. On voit ainsi dans les Figures 4.6 et 4.7 que l'évolution de  $a$  et  $c$  suit une loi de Vegard et que le praséodyme cause bien une diminution des paramètres de maille. Le paramètre  $c$  ( $\Delta c/c = -0,108\%$ ) présente une diminution plus prononcée que le paramètre  $a$  ( $\Delta a/a = -0,069\%$ ). Les variations observées (équivalente à  $\Delta V/V = -0,218\%$ ) sur le domaine de composition étudiée ( $x = 0,05$  à  $0,30$ ) sont moins importantes comparées à ce qui a été observé pour le système  $La_{1-x}Ce_xFe_{12}B_6$ . En effet, pour ce système avec  $R = Ce$ , pour  $x$  allant de  $0,10$  à  $0,175$ , on a  $\Delta a/a = -0,104\%$  et  $\Delta c/c = -0,4\%$ [19]. La diminution de la maille est encore une fois anisotrope, mais dans le cas du Ce, les variations sont quatre fois plus importantes selon l'axe  $c$ .

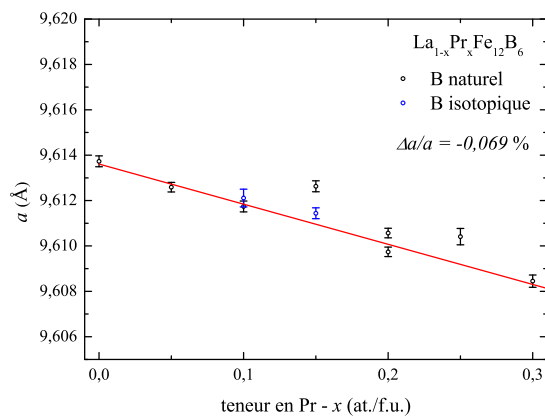


FIGURE 4.6 – Évolution du paramètre de maille  $a$  en fonction de la teneur en Pr nominale.

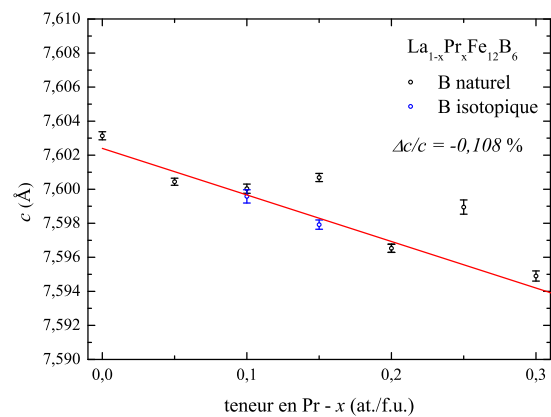


FIGURE 4.7 – Évolution du paramètre de maille  $c$  en fonction de la teneur en Pr nominale.

Les paramètres de maille obtenus pour le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sont  $a = 9.614(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7.603(3) \text{ \AA}$ , en accord avec les paramètres déterminé par Rosenberg et al. ( $a = 9.610 \text{ \AA}$  et  $c = 7.604 \text{ \AA}$ )[1] et Fujieda et al ( $a = 9.618 \text{ \AA}$  et  $c = 7.607 \text{ \AA}$ )[29]. En revanche, une disparité existe avec les paramètres mesurés par Diop et al. ( $a = 9.631(5) \text{ \AA}$  et  $c = 7.612(3) \text{ \AA}$ )[8]. Cette différence de paramètres de maille entre les différentes études est encore inexpliquée, mais une hypothèse probable est celle d'une éventuelle sur- ou sous-stœchiométrie en B.

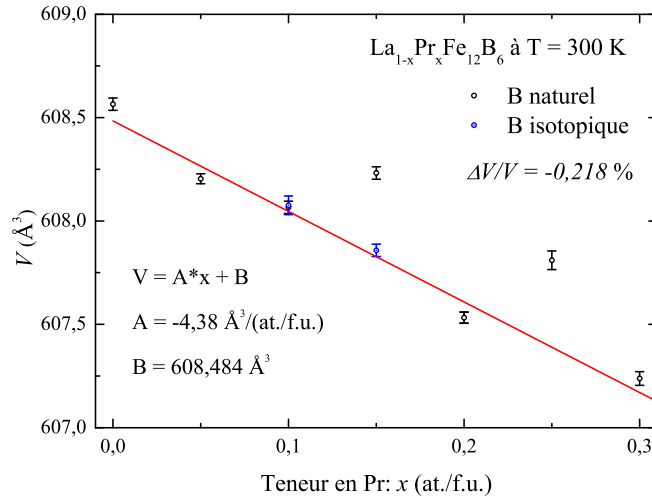


FIGURE 4.8 – Évolution du volume de maille  $V$  en fonction de la teneur en Pr.

Pour les compositions allant de  $x = 0,15$  à  $x = 0,30$ , selon les morceaux du même lingotin utilisé, nous ne retrouvons pas forcément les mêmes paramètres de maille. Pour  $x = 0,25$ , aucune mesure n'a donné de résultat s'inscrivant dans la loi de Vegard alors que pour  $x = 0,30$ , des paramètres de maille cohérent ont été déterminés. Ce type de comportement est potentiellement lié à une inhomogénéité chimique à l'intérieur des composés massifs de  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Par exemple, dans le composé  $x = 0,30$ , la phase  $\text{La}_{0,70}\text{Pr}_{0,30}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est présente, mais elle coexiste avec des phases plus faibles en Pr comme  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . C'est pour vérifier la composition et l'homogénéité chimique de ces composés que des mesures MEB/EDX ont été faites sur les échantillons massifs. Des images MEB obtenus en électrons rétrodiffusés sont présentés sur les Figures 4.9 et 4.10. Ces images montrent clairement que ces échantillons sont fortement polyphasés. On voit même que pour  $x = 0,30$  (Figure 4.9), que les deux photographies du même lingotin montrent que certaines zones sont plus riches en impuretés lourdes ( $(\text{La}, \text{Pr})(\text{OH})_3$  et  $(\text{La}, \text{Pr})_{1+c}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ), tandis que d'autres sont plus riches en impuretés légères ( $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\alpha\text{-Fe}$ ). Les images de la Figure 4.10 ont été faites avec un grossissement plus fort et montre plusieurs phases présentes. La matrice (gris) est la phase principale  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$ . Pour

$x = 0,05$  et  $0,15$  (Figure 4.10), les formes en relief sont des poussières. La phase qui ressort en blanc est forcément la plus lourde, et donc la plus riche en terre rare, c'est  $(La, Pr)(OH)_3$ , comme identifiée en diffraction de rayons X. En noir, ce sont les phases plus légères, riches en Fe, qu'on ne peut pas différencier par EDX,  $Fe_2B$  et  $\alpha-Fe$ . La phase  $(La, Pr)_{1+\epsilon}Fe_4B_4$  ressort en un gris plus clair que la matrice, car celle-ci est plus riche en terres rares.

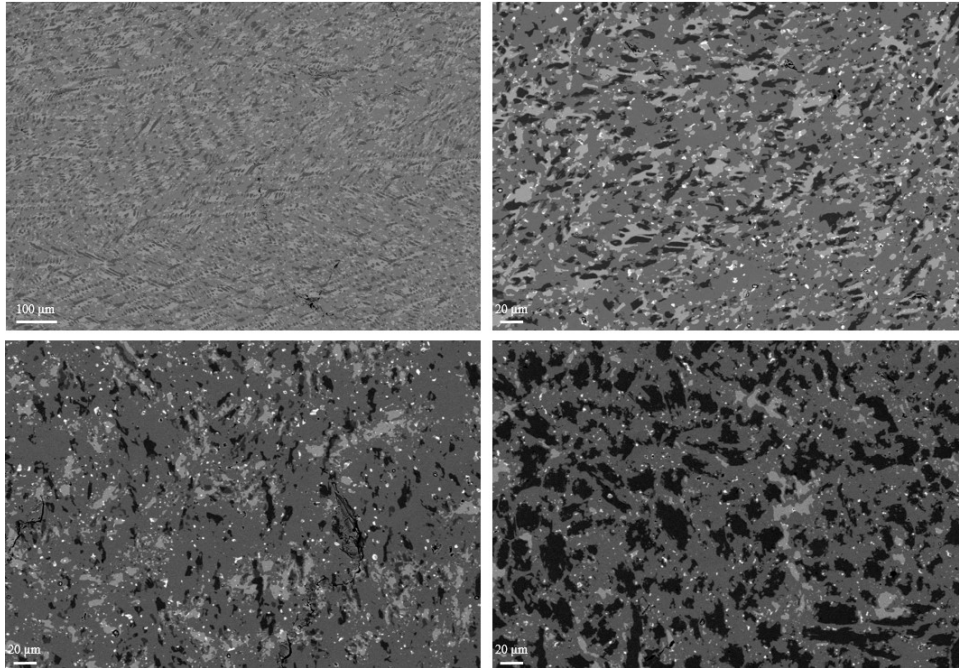


FIGURE 4.9 – Imagerie par microscope électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) pour les composés  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  avec  $x = 0, 10$  (en haut à gauche),  $0, 20$  (en haut à droite) et  $0, 30$  (les deux images du bas).

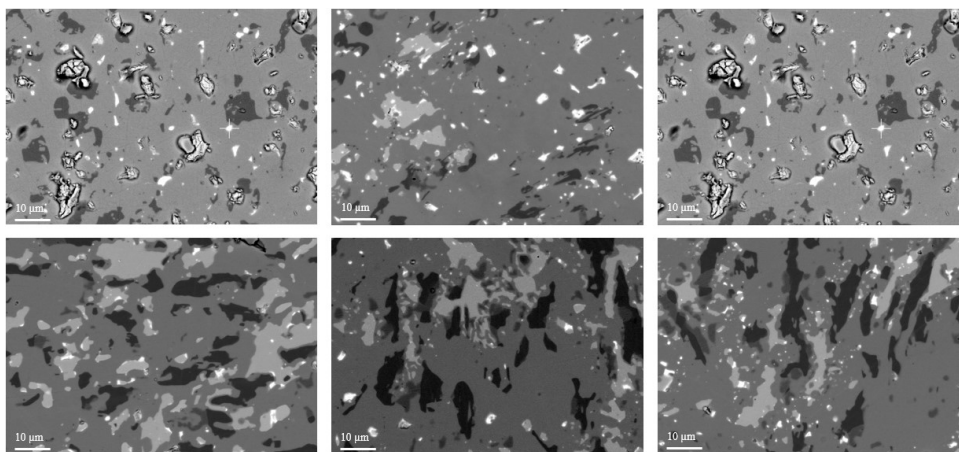


FIGURE 4.10 – Imagerie par microscope électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) pour les composés  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$ . La teneur en Pr augmente de gauche à droite et de haut en bas de  $x = 0,05$  (en haut à gauche) à  $0,30$  (en bas à droite).

Les résultats de quantification par méthode EDX sont rassemblés dans la Table 4.2. Pour

chaque valeur de ce tableau, au moins trois acquisitions via la sonde EDX ont été moyennées pour obtenir les différents ratios. L'impureté présente dans le tableau 4.2 est la phase  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . Les autres impuretés ne sont pas représentées ici, car celles-ci sont toutes relativement stables sur le domaine de composition. On peut d'ailleurs mentionner ici que la phase d'hydroxyde de terre rare est de manière générale très riche en La, et possède une très faible teneur en Pr.

TABLE 4.2 – Résultats des mesures EDX pour les différentes phases des échantillons de compositions nominales  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . La distance de travail était de 8 mm et la tension d'accélération de 20 kV.

Composition nominale	Phase x	Ratio Pr/La mesuré	Ratio Pr/La idéal	Ratio (La,Pr)/Fe mesuré	Ratio (La,Pr)/Fe idéal
$x = 0,05$	matrice	0,057(4)	0,053	0,084(5)	0,083
	-	-	-	-	-
$x = 0,10$	matrice	0,088(4)	0,111	0,078(5)	0,083
	impureté	0,610(4)	-	0,245(5)	-
$x = 0,15$	matrice	0,072(4)	0,177	0,083(5)	0,083
	impureté	0,934(4)	-	0,279(5)	-
$x = 0,20$	matrice	0,257(4)	0,250	0,084(5)	0,083
	impureté	0,851(4)	-	0,279(5)	-
$x = 0,25$	matrice	0,095(4)	0,333	0,083(5)	0,083
	impureté	1,105(4)	-	0,281(5)	-
$x = 0,30$	matrice	0,079(4)	0,429	0,083(5)	0,083
	impureté	1,237(4)	-	0,284(5)	-

Pour le composé possédant la plus faible teneur en Pr :  $x = 0,05$ , on voit que celui-

ci possède bien la stœchiométrie visée, ainsi que l'absence de la phase d'impureté de type  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . On peut noter que pour le composé  $x = 0,10$ , le rapport  $(\text{La,Pr})/\text{Fe}$  indique une sous-stœchiométrie significative en terre rare, ou un surplus en Fe. Cette sous-stœchiométrie en terre rare est attribuée à une erreur présente dans les mesures sur standard servant à la calibration. Cette composition a été mesurée séparément des autres, au commencement de la thèse. Cette sur-estimation de la quantité de fer se retrouve d'ailleurs aussi dans les autres phases au Fe pour cette même composition :  $x = 0,10$ . Les compositions  $x = 0,15$  et  $x = 0,25$ , qui possèdent des paramètres de maille aberrants, montrent que leurs compositions ne sont pas celles visées. Étonnamment, la composition  $x = 0,20$  possède la stœchiométrie recherchée. C'est aussi à partir de cette composition que la teneur en Pr diminue dans la phase  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  tandis que celle-ci augmente fortement dans la phase plus riche en terres rares  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . En effet, les mesures par diffraction de rayons X indiquent que les compositions avec  $x > 0,20$  existent, mais que celles-ci sont très difficiles à former et cohabitent avec d'autres teneurs en Pr de la phase  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Ceci a été confirmé par mesure thermomagnétique sur ces mêmes compositions (Identification de plusieurs températures d'ordre différentes des impuretés). Par ailleurs, grâce aux pourcentages atomiques déterminés, cette phase est identifiée comme étant bien  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ .

Pour  $x = 0,10$ , la stœchiométrie est  $\text{La}_{0,6093}\text{Pr}_{0,3712}\text{Fe}_4\text{B}_4 = (\text{La}_{0,62}\text{Pr}_{0,38})_{0,981}\text{Fe}_4\text{B}_4$

Pour  $x = 0,15$ , la stœchiométrie est  $\text{La}_{0,5786}\text{Pr}_{0,5414}\text{Fe}_4\text{B}_4 = (\text{La}_{0,52}\text{Pr}_{0,48})_{1,120}\text{Fe}_4\text{B}_4$

Pour  $x = 0,20$ , la stœchiométrie est  $\text{La}_{0,6029}\text{Pr}_{0,5131}\text{Fe}_4\text{B}_4 = (\text{La}_{0,54}\text{Pr}_{0,46})_{1,116}\text{Fe}_4\text{B}_4$

Pour  $x = 0,25$ , la stœchiométrie est  $\text{La}_{0,5349}\text{Pr}_{0,5911}\text{Fe}_4\text{B}_4 = (\text{La}_{0,475}\text{Pr}_{0,525})_{1,126}\text{Fe}_4\text{B}_4$

Pour  $x = 0,30$ , la stœchiométrie est  $\text{La}_{0,5075}\text{Pr}_{0,6275}\text{Fe}_4\text{B}_4 = (\text{La}_{0,45}\text{Pr}_{0,55})_{1,135}\text{Fe}_4\text{B}_4$

Ayant déterminé, parmi les différentes synthèses, quelles sont les stœchiométries des différentes phases et quels échantillons possèdent une phase de type  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  en majorité, nous allons maintenant voir l'effet de la substitution du Pr au La dans le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sur les distances interatomiques. L'évolution des distances entre atomes de terres rares (R) et les atomes de Fe sont différentes selon le site considéré. Les distances  $R(3a)-\text{Fe}_1(18g)$  diminuent ( $-0,31 \text{ \AA/at. Pr}$ ) tandis que les distances  $R(3a)-\text{Fe}_2(18h)$  restent globalement constantes ( $+0,004 \text{ \AA/at. Pr}$ ). Les distances entre atomes de Fe, du même site ou de différents sites sont plus difficiles à interpréter. En moyenne, les distances entre atomes de Fe du site  $18g$  diminuent. Cette distance moyenne  $\langle d_{\text{Fe}_1-\text{Fe}_1} \rangle = 2,58 \text{ \AA}$  pour le composé  $x = 0$ , et  $\langle d_{\text{Fe}_1-\text{Fe}_1} \rangle = 2,57 \text{ \AA}$  pour le composé  $x = 0,15$ . Pour les sites  $18h$  (atome  $\text{Fe}_2$ ), la distance moyenne semble

rester constante (de  $x = 0$  à  $x = 0,15$ ,  $\langle d_{Fe_2-Fe_2} \rangle = 2,57 \text{ \AA}$ ). Et de la même manière, les distances entre atomes de Fe des sites  $18g$  et  $18h$  varient très peu :  $\langle d_{Fe_1-Fe_2} \rangle = 2,55 \text{ \AA}$ . Sachant que le composé  $LaFe_{12}B_6$  possède un état fondamental AFM, ces distances sont bien supérieures à la distance critique  $d = 2,45 \text{ \AA}$ , marquant la séparation entre intégrale d'échange positive et négative dans la courbe de Bethe-Néel-Slater pour les phases  $R_2Fe_{17}$  cristallisant aussi dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  [35].

En conclusion, les impuretés ont été clairement identifiées à travers la diffraction de rayons X et la microanalyse. Nous avons déterminé quels échantillons possédaient bien la stœchiométrie voulue pour approfondir l'étude pour la prochaine partie sur les propriétés magnétiques. Les paramètres de maille des composés intermétalliques  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  diminuent avec la teneur en Pr, conformément à une loi de Vegard. Nous nous limiterons donc à l'étude du magnétisme des composés  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  avec  $x$  allant de 0,05 à 0,15. La limite de solubilité de ces composés n'est pas encore déterminée, mais l'on peut dire qu'à partir de  $x > 0,20$ , les échantillons ne possèdent plus la bonne composition, et que la concentration en Pr est variable dans l'échantillon, même après un recuit de trois semaines.

### 4.3.3 Propriétés magnétiques des composés $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$

Suite aux conclusions de l'étude structurale et chimique, l'étude des propriétés magnétiques de la série de composés  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  portera donc sur les compositions  $x = 0,05 - 0,10 - 0,15$  qui ont été validées. Les mesures magnétiques pour l'échantillon  $x = 0,15$  sont celles sur l'échantillon au  $^{11}B$ , car celui-ci possède les bons paramètres de maille. Toutes les mesures d'aimantation présentées sont corrigées des différents signaux magnétiques issus des phases parasites ( $Fe_2B$  pour l'essentiel).  $Fe_2B$  est un composé ferromagnétique avec une température de Curie largement supérieure à l'ambiante ( $T_C = 1015 \text{ K}$  [18]) et  $\alpha$ -Fe aussi ( $T_C = 1043 \text{ K}$  [18]). La correction selon la méthode d'Honda-Owen est donc possible pour ces deux composés puisque les phases  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  s'ordonnent magnétiquement en dessous de  $T = 200 \text{ K}$ . Toutes les mesures d'aimantation présentées dans cette partie sont donc corrigées du mieux possible des signaux ferromagnétiques issus des différentes impuretés magnétiques.

Des mesures thermomagnétiques (Figure 4.11) ont été faites sur ces composés sous faible champ appliqué ( $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ ) après refroidissement sous champ nul afin d'assurer un état de départ vierge. Les courbes thermomagnétiques présentées sur la Figure 4.11 montrent que le comportement magnétique des composés  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  est très sensible à la teneur en Pr.

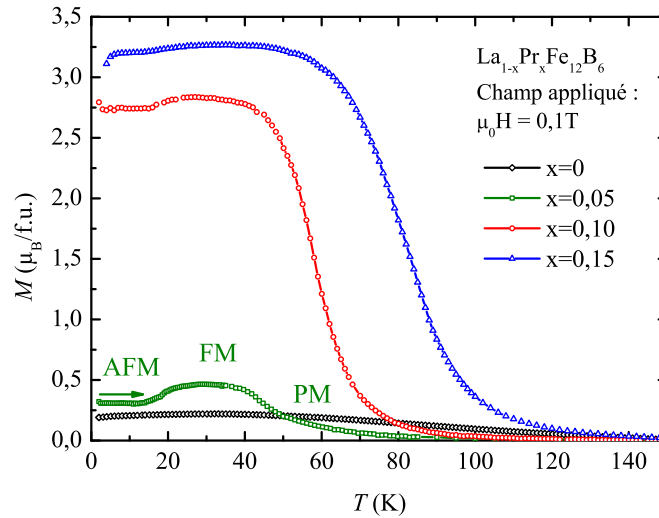


FIGURE 4.11 – Courbes thermomagnétiques de la famille de composés  $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$  après refroidissement sous champ nul.

On voit que plus celle-ci augmente, plus le moment mesuré est élevé. De la même manière, cette teneur croissante en Pr augmente aussi la température de Curie déterminée à partir des courbes d'aimantation sous faible champ magnétique ( $\mu_0 H = 0,1 T$ ). Le composé  $x = 0,05$  possède un état fondamental très proche du composé parent  $LaFe_{12}B_6$ , c'est un système anti-ferromagnétique sous champ nul. Cependant, un champ même très faible permet la détermination d'une température de Curie (voir Figure 4.11). C'est d'ailleurs cette courbe en cloche qui illustre très bien le passage d'un état AFM à basse température à un état partiellement FM à plus haute température, et finalement à un état PM à températures plus élevées.

Les températures de Curie  $T_c$  rapportées sur la Figure 4.12 ont été obtenues par la méthode des tangentes en  $M^2 = f(T)$  sous faible champ magnétique externe. L'analyse démontre que cette température d'ordre augmente donc fortement de  $x = 0,05$  à  $x = 0,15$ , selon une pente de 369 K par atome de Pr. Il faut remarquer que pour les compositions les plus riches en Pr,  $x = 0,20$  à  $0,30$ , les courbes thermomagnétiques montraient de nombreuses contributions ferromagnétiques semblant indiquer plusieurs  $T_C$ . Ceci confirme l'inhomogénéité chimique et structurale de ces compositions mise en lumière dans l'étude par diffraction de rayons X et MEB/EDX (voir section 4.3.2). Les températures de transition de l'état AFM à l'état FM indiquées sur la Figure 4.12 n'ont pas pu être déterminées à cause de la grande difficulté à mesurer un signal AFM très faible au sein d'un signal FM très fort (des mesures de susceptibilité alternative ont été faites en complément, mais celles-ci n'ont pas donné un résultat exploitable).



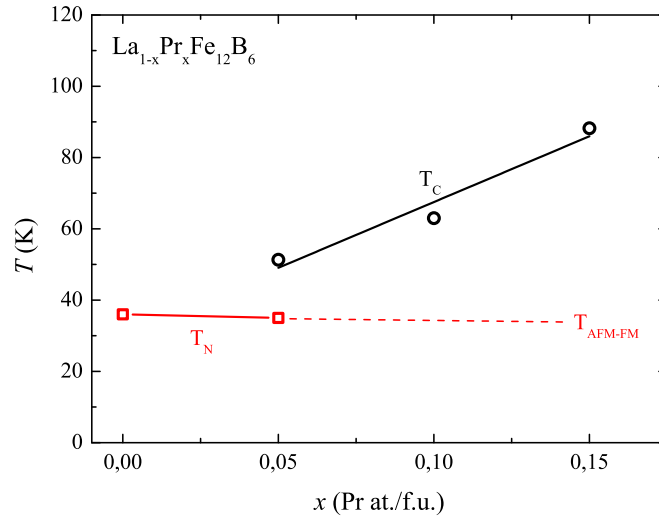


FIGURE 4.12 – Évolution des températures d'ordre en fonction de la composition pour la série de composés  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les températures ont été déterminées à partir des courbes thermomagnétiques de la Figure 4.11. La température de Néel de la composition  $x = 0,05$  a été déterminée par mesure de résistivité sous champ nul, dont le détail est présenté dans la partie suivante.

Des courbes thermomagnétiques sous plusieurs champs différents ont été mesurées pour le composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , comme on peut le voir sur la Figure 4.13b. L'allure des courbes "en cloche" pour les champs de 0,5 T et 2 T est très similaire à ce qui peut être mesuré sur  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  pour des champs de 5,5 T et 6,5 T [8].

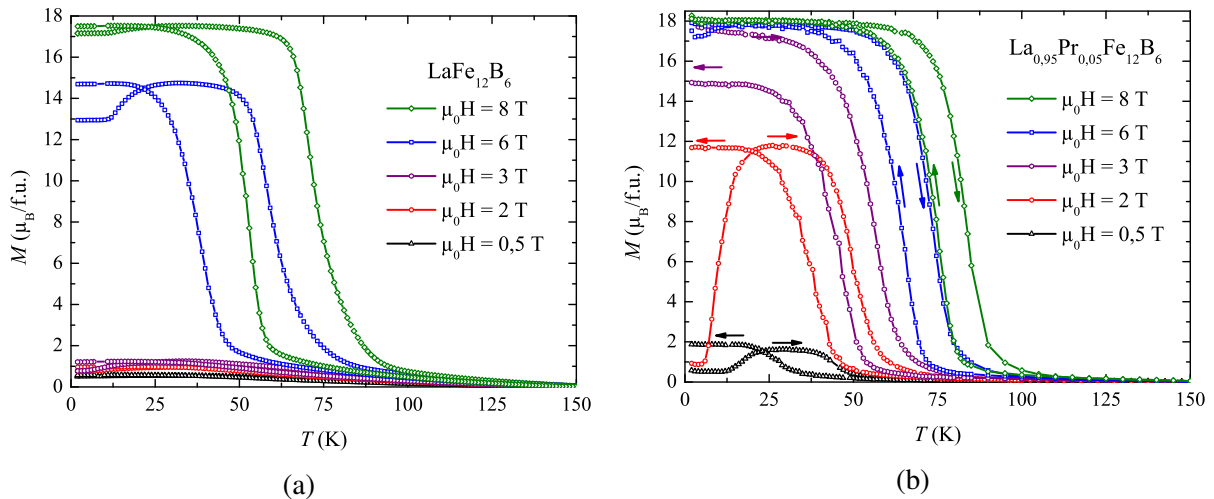


FIGURE 4.13 – Courbes thermomagnétiques sous différents champs appliqués pour les composés (a)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et (b)  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurées après refroidissement sous champ nul.

Les courbes thermomagnétiques présentent une forte hystérésis thermique à proximité de la transition FM-PM confirmant son caractère du premier ordre. La raison pour laquelle la courbe présentée pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sous un champ externe de 6 T (Figure 4.13a) montre seule-



ment une fraction de la courbe "en cloche" est due au fait que l'échantillon, sous 6 T, présente une fraction non négligeable de phase FM à basse température. En augmentant la température, on observe donc qu'une fraction supplémentaire de phase AFM est transformée en phase FM sous l'action du champ et de la température. Ces courbes en cloche sont caractéristiques de transitions métamagnétiques d'électrons itinérants dans ces composés et rappellent le comportement magnétique observé sur les composés  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ( $x = 1,5; 2; 2,5$ ) dans le chapitre précédent. Cette forme particulière est due au fait que sous ce champ de 2 T, le composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ne peut que partiellement passer de son état fondamental AFM à son état FM stabilisé sous champ. L'augmentation spectaculaire de l'aimantation à basses températures, observée lors du chauffage sous 2 T, est associée à l'apparition d'un ordre ferromagnétique. Durant cette transformation, les deux phases AFM et FM coexistent dans  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , formant ainsi un état magnétiquement hétérogène. En connaissant l'aimantation à saturation de nos composés, on peut donc quantifier le pourcentage de phase FM ou AFM présente sous différents champs. Une différence notable entre les courbes thermomagnétiques de  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est que le champ requis pour amorcer la transition métamagnétique est bien plus faible pour le composé enrichi en Pr. On observe une courbe en cloche même pour  $\mu_0 H = 0,5$  T, signe qu'une partie du composé est FM alors que le composé parent montre ce comportement à partir de  $\mu_0 H = 4$  T seulement.

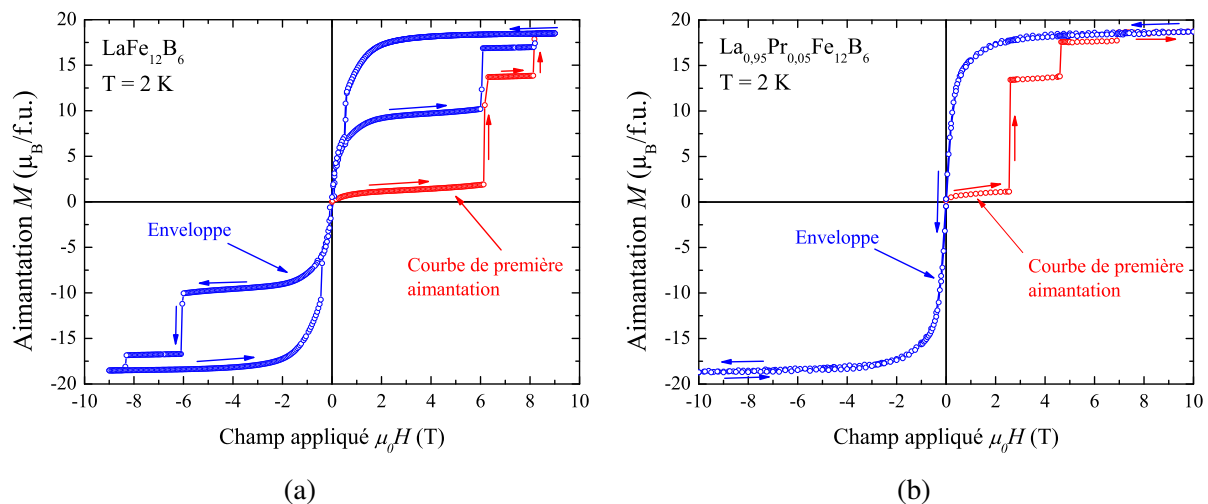


FIGURE 4.14 – Cycles d'hystérésis magnétique mesurés pour les composés (a)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et (b)  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  après refroidissement sous champ nul.

Similairement à ce qui a été vu pour les courbes thermomagnétiques, les cycles d'hystérésis magnétique à basse température de ces composés montrent, eux aussi, l'effet du Pr qui est d'abaisser la différence d'énergie entre l'état AFM et l'état FM. On peut voir ces cycles

sur les Figures 4.14a et 4.14b. Ces deux cycles (Figure 4.14a et 4.14b) montrent tous deux des transitions métamagnétiques. On voit des sauts abrupts d'aimantation se produire pour des valeurs très précises de champ appliqué. Ces sauts sont suivis par des plateaux donnant lieu à une transition métamagnétique en marches d'aimantation. Ce processus d'aimantation discontinu (avalanches) et inhabituel résulte de la transformation d'une fraction du composé de l'état AFM à l'état FM. Le premier plateau d'aimantation représente un état magnétiquement hétérogène correspondant à un mélange des phases AFM initiale et FM induite par le champ magnétique. La substitution du Pr au La dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  cause la diminution de ce champ critique. On peut clairement voir que le premier saut d'aimantation de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est à  $\mu_0 H = 6,2$  T tandis que pour  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , le premier saut observé est à  $\mu_0 H = 2,6$  T. Le composé  $x = 0,05$  montre une autre différence majeure par rapport au composé parent : la transformation AFM-FM est complètement irréversible à 2 K ; la totalité du composé est restée dans l'état FM après l'annulation du champ magnétique. Ceci est clairement visible sur le troisième quadrant du cycle d'hystérésis. Une fois induite, la phase FM est alors stable à 2 K. Quant à  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , la transition de phase AFM-FM n'est que partiellement réversible à 2 K, une proportion de l'échantillon revient à l'état AFM lorsque le champ magnétique est réduit à zéro (on observe même des sauts lors de la désaimantation). Pour retrouver l'état fondamental AFM, il est nécessaire d'effectuer un cycle en température sous champ nul en passant largement au-dessus de  $T_c$ . On peut remarquer que le composé  $x = 0,05$  se comporte comme un ferromagnétique doux une fois son champ critique maximal dépassé. Sa coercivité est minime, celle-ci a été estimée à moins 10 mT.

Des transitions métamagnétiques sont aussi observées à plus hautes températures, de l'état PM à un état FM forcé, comme on peut le voir sur les Figures 4.15a et 4.15b pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . À 50 K, on voit que la transition métamagnétique PM à FM (et inversement) est bien moins abrupte que la transition AFM-FM mesurée à très basses températures. Cette transition PM-FM est entièrement réversible sous l'action du champ magnétique (mais présente tout de même une hystérèse). Ce comportement est à l'opposé de ce qui a été observé à basse température pour les transitions AFM-FM (voir Figure 4.14b) de  $x = 0,05$  - entièrement irréversibles.

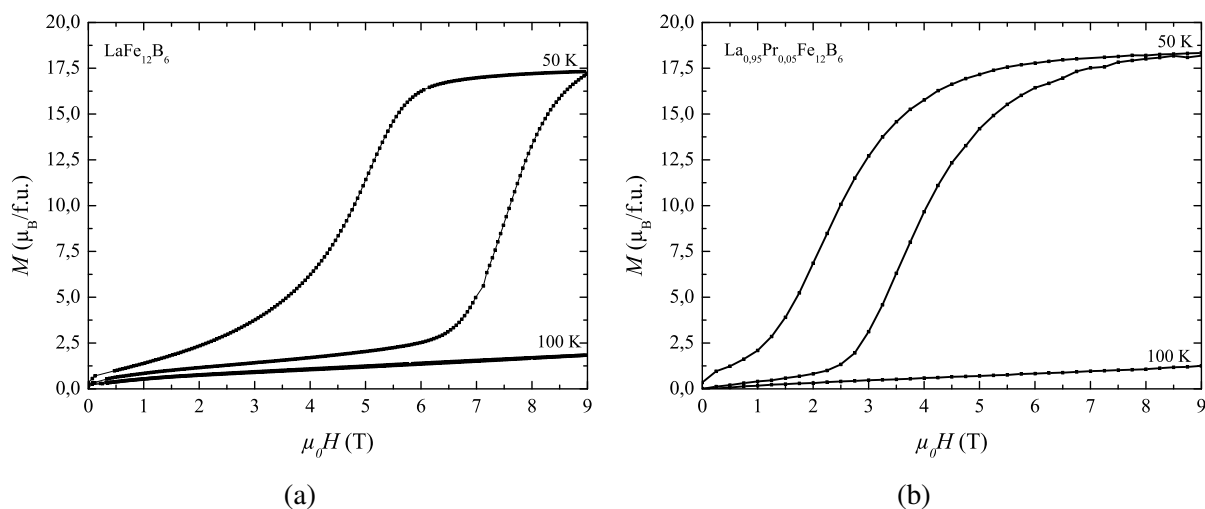


FIGURE 4.15 – Isothermes magnétiques à 50 et 100 K des composés (a)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et (b)  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  après refroidissement sous champ nul.

Le point d'inflexion de ces courbes d'aimantation définit donc le champ critique de transition  $\mu_0 H_{crit}$  en montée ou descente en champ. On remarque aussi que l'aire contenue dans le cycle d'hystérésis est beaucoup plus faible dès que du Pr est présent dans le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . La mesure à  $T = 50$  K pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  montre en réalité un cycle d'hystérésis partiel, car les 9 T appliqués ne suffisent pas à saturer l'aimantation. Pour les mesures à  $T = 100$  K, aucune transition n'est observée en dessous de 9 T, cependant, une très légère hystérèse est perceptible en agrandissant beaucoup l'image. On devine donc que des transitions PM à FM sont possibles, mais impossible à mesurer sans champs intenses. C'est donc ce que nous avons voulu explorer grâce à une bobine de champ pulsé du laboratoire de champs magnétiques intenses de Dresde (HZDR).

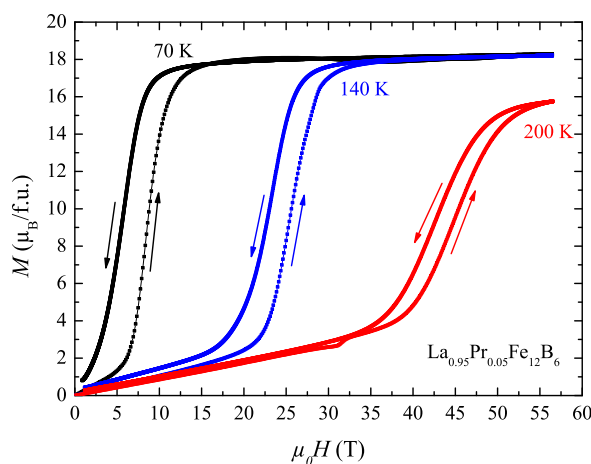


FIGURE 4.16 – Courbes d'aimantation mesurées sous champs pulsés jusqu'à 58 T et à différentes températures pour  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (Laboratoire HZDR)

Les données mesurées sur le composé  $x = 0,05$  sont présentées Figure 4.16. Ces mesures sous champs pulsés ont été très utiles pour déterminer les champs critiques de transitions à plus hautes températures. Comme on peut le voir sur ces mesures en champs intenses, les transitions métamagnétiques PM-FM restent possibles même jusqu'à relativement hautes températures. Les quelques anomalies sur les courbes de la Figure 4.16 sont propres au système de mesure sous champs intenses pulsés et non reproductibles (courbe rouge : bosse autour de 33 T - courbe noire : saturation légèrement différente pour la montée ou la descente en champ). Ces anomalies peuvent être attribuées à la poudre qui a pu bouger légèrement lors de la pulsation du champ magnétique.

Grâce aux mesures d'aimantations isothermes et aux mesures thermomagnétiques, nous avons pu déterminer les diagrammes de phase magnétiques des différents composés de la famille  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Le diagramme  $(T - \mu_0 H)$  du composé  $x = 0,05$  est présenté Figure 4.17a. On visualise ainsi plus aisément les domaines dans lesquels peuvent coexister les phases AFM et FM, représentées par I et II sur le diagramme de phase  $(T - \mu_0 H)$ . Les composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  possèdent tous deux des diagrammes de phases magnétiques très similaires (Figure 4.17a). La différence majeure entre ces deux composés étant la forte diminution des valeurs de champs critiques avec l'introduction de Pr dans le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Nous verrons par la suite que ça n'est pas le cas pour les plus fortes teneurs en Pr.

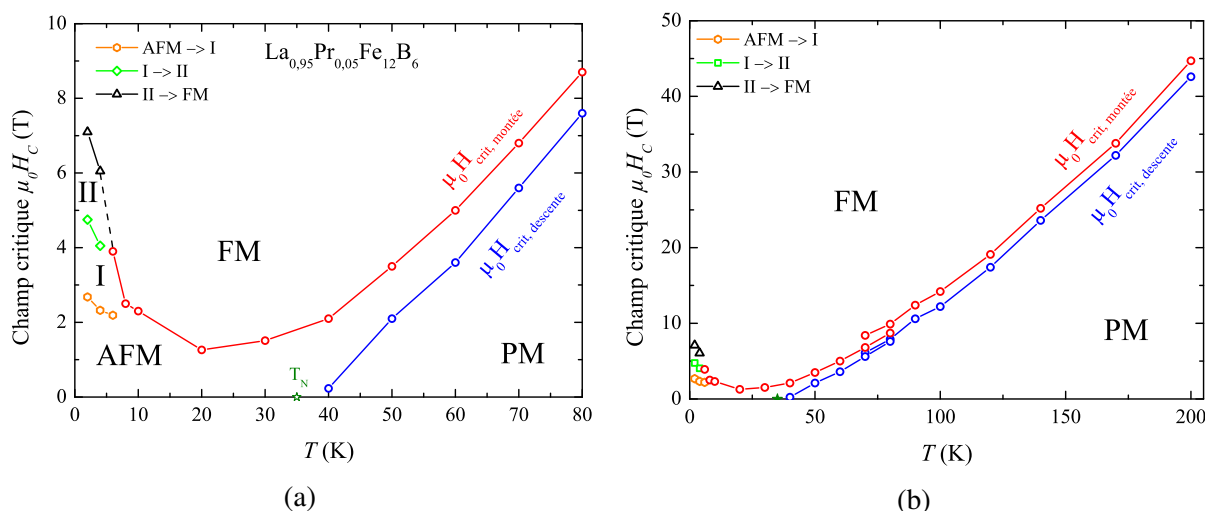


FIGURE 4.17 – Diagramme de phase magnétique de  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . La température de Néel indiquée a été déterminée grâce aux mesures de résistivité (sous champ nul), les champs critiques par des mesures d'aimantations isothermes. (a) Diagramme  $\mu_0 H - T$  en dessous de 80 K issu de mesures à l'Institut Néel (b) Diagramme  $\mu_0 H - T$  jusqu'à  $T = 200$  K complété par des mesures sous champs magnétiques intenses (HZDR).

Le comportement magnétique du composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ayant été étudié, nous allons désormais nous intéresser aux concentrations plus élevées en Pr,  $x = 0,10 - 0,15$ . Pour cela, nous allons analyser les courbes thermomagnétiques de ces deux compositions plus riches en Pr. On peut voir ces courbes sous différents champs magnétiques externes sur la Figure 4.18. On observe ainsi que l'allure de courbe en cloche après refroidissement sous champ nul, caractéristique d'un passage  $\text{AFM} \rightarrow \text{FM} \rightarrow \text{PM}$ , est fortement réduite pour le composé  $x = 0,10$  et quasiment inexistante pour  $x = 0,15$ . L'augmentation de la température de Curie avec la teneur en Pr est aussi visible ici, ainsi que l'effet du champ magnétique à décaler la  $T_c$  vers des valeurs plus élevées.

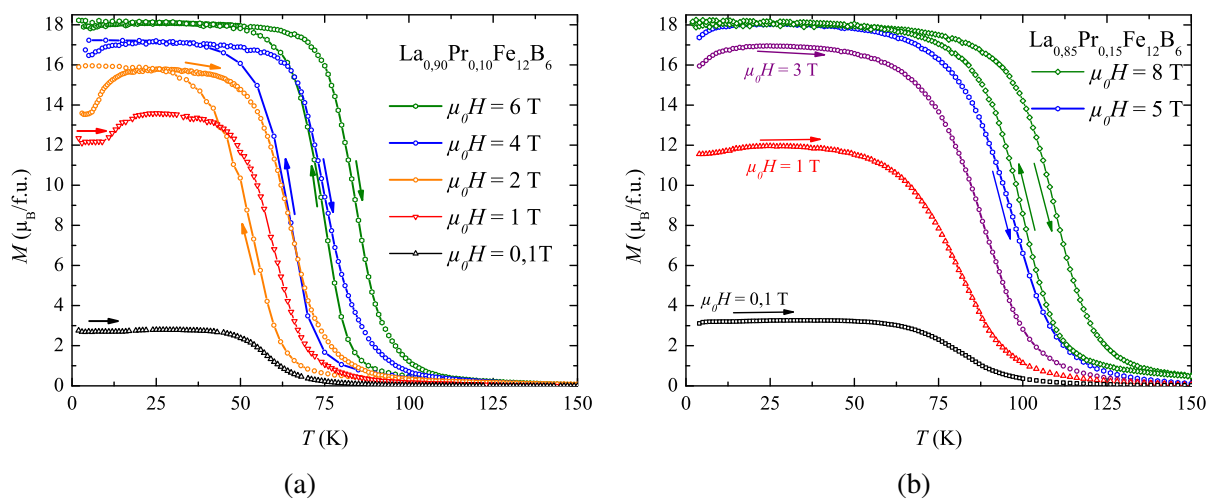


FIGURE 4.18 – Courbes thermomagnétiques enregistrées sous différents champs appliqués pour les composés (a)  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et (b)  $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  mesurées après refroidissement sous champ nul.

On peut aussi observer les différences majeures entre les courbes d'aimantation isothermes à  $T = 2 \text{ K}$  mesurées pour  $x = 0,05 - 0,10 - 0,15$  (voir Figure 4.19a). La stabilisation d'un état FM par le Pr et/ou la réduction de la barrière d'énergie entre les états AFM et FM sont encore plus fortement marquées pour les fortes teneurs en Pr ( $x = 0,10$  et  $0,15$ ). Ceci se voit à travers la fraction FM initiale à  $T = 2 \text{ K}$ , de plus en plus importante lorsque la teneur en Pr augmente, ainsi que dans les températures de Curie de plus en plus grandes.

En effet, les champs critiques diffèrent peu entre les compositions  $x = 0,05$  et  $0,10$  mais on remarque que la fraction de la phase ferromagnétique change drastiquement avant le premier saut d'aimantation. Celle-ci est nulle pour le composé  $x = 0,05$  mais est majoritaire pour  $x = 0,10$  (avant le premier saut, à  $T = 2 \text{ K}$ , la fraction FM compose 73,7 % du signal, indiquant la proportion de phase FM). Cette fraction monte même jusqu'à 89,5 % pour le composé  $x =$

0,15. Ce dernier présente d'ailleurs un seul saut d'aimantation à  $\mu_0 H = 3,9$  T.

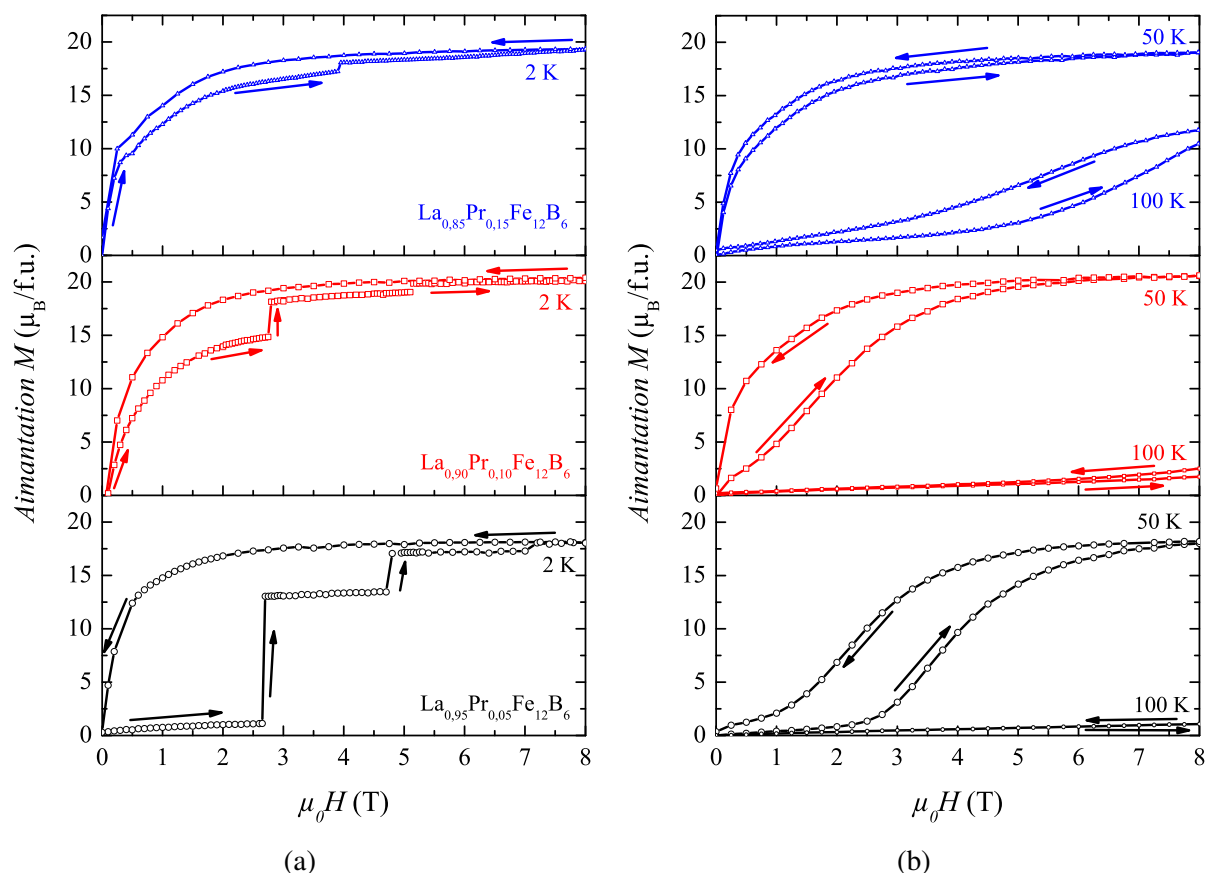


FIGURE 4.19 – Courbes de première aimantation et de désaimantation à différentes températures et pour différentes compositions (de bas en haut  $x = 0,05 - 0,10 - 0,15$ ) de  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . (a) Isothermes magnétiques à  $T = 2$  K (b) Isothermes magnétiques à  $T = 50$  et  $100$  K.

On observe que pour ces basses températures, plus la fraction FM initiale est élevée, plus le premier saut d'aimantation est décalé à des valeurs de champ élevées. L'hypothèse la plus vraisemblable expliquant ce phénomène est celle d'une contrainte interne induite par les domaines FM sur les domaines AFM. Lorsque la fraction de domaines FM augmente brutalement (saut d'aimantation), ceci accroît la contrainte sur les domaines AFM restants, et les stabilise. Ces domaines AFM résiduels nécessitent donc une énergie plus grande pour effectuer une transition AFM-FM, et donc ces transitions s'effectuent à des champs critiques plus élevés. Des mesures par technique d'imagerie magnétique à basse température (microscopie par effet Kerr magnéto-optique ou MFM ("Magnetic Force Microscopy")) par exemple) sont cependant nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Pour le domaine des plus hautes températures, là où les composés transitent d'un état PM à FM forcé, le constat est différent. En effet, pour une température donnée, le champ critique

est moindre pour les composés ayant la plus forte teneur en Pr. Ceci peut être visualisé sur les différentes isothermes magnétiques mesurées à 100 K sur la Figure 4.19b.

Nous avons pu déterminer les champs critiques à haute température jusqu'à 200 K pour la composition  $x = 0,10$  grâce à des mesures sous champs pulsés jusqu'à 60 T. Ces mesures sont présentées sur la Figure 4.20.

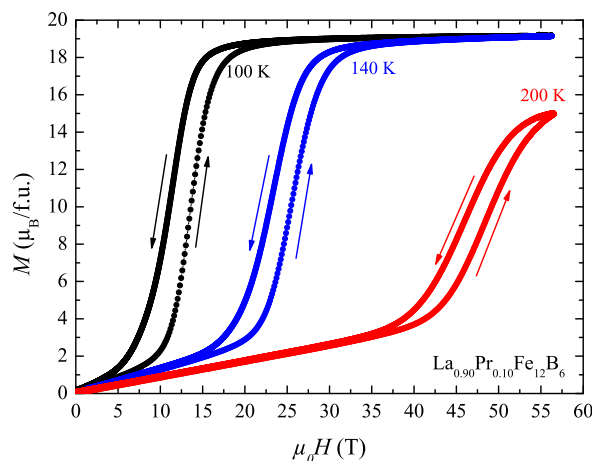


FIGURE 4.20 – Courbes d'aimantation mesurées sous champs pulsés jusqu'à 58 T et à différentes températures pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Pour le composé  $x = 0,15$ , on mesure une transition métamagnétique d'un état FM + AFM à un état purement FM seulement pour  $T = 2$  K (voir Figure 4.19a). Ce composé est donc presque exclusivement ferromagnétique à basse température, et présente des transitions métamagnétiques PM-FM au-delà de sa température d'ordre.

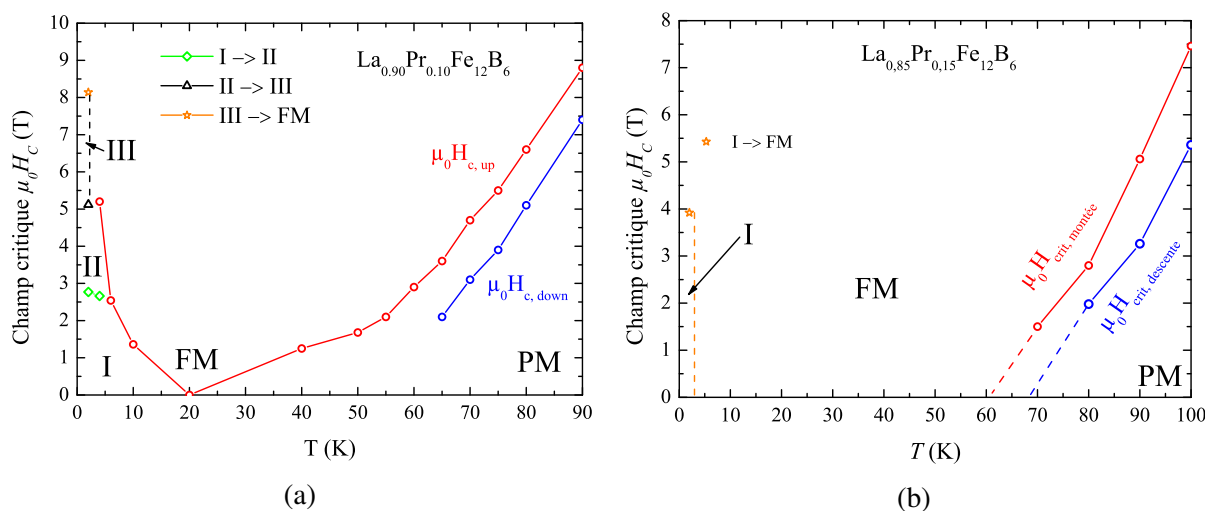


FIGURE 4.21 – Diagramme de phase magnétique pour (a)  $x = 0,10$  et (b)  $x = 0,15$ . Les champs critiques ont été déterminés par des mesures d'aimantations isothermes, et les températures de Curie à travers les courbes thermomagnétiques sous différents champs appliqués.

Sur les Figures 4.21a et 4.21b, les portions du diagramme indiquées par I, II et III indiquent les domaines  $(\mu_0 H_c, T)$  où les phases AFM et FM coexistent. Les proportions de phase FM et AFM dans ces états I, II, ou III ne sont pas les mêmes selon la teneur en Pr.

Pour les compositions enrichies en Pr ( $x \geq 0,05$ ), l'évolution thermique de la largeur de l'hystérésis montre une différence notable pour les courbes d'aimantation isothermes (champ montant, puis décroissant) en comparaison au composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , celle-ci est définie par  $\Delta\mu_0 H_{crit} = \mu_0 H_{crit, montée} - \mu_0 H_{crit, descente}$ . De 8 à 60 K, cette hystérésis diminue de 5,4 T à 1,5 T [11]. Dans le cas des composés enrichis au Pr, aucun champ critique n'est mesuré lors de la descente en champ, car l'état FM est stabilisé par l'application du champ externe. Ainsi, on ne mesure des champs critiques que lors de la descente en champ à partir de  $T > T_c$ . Cependant, l'hystérésis qui existe entre la mesure en champ croissant et celle en champ décroissant confirme le caractère du premier ordre de la transition métamagnétique pour tous les composés de la famille  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , peu importe la nature exacte (AFM→FM, AFM+FM→FM, FM→PM, etc) de la transition métamagnétique.

Pour  $x = 0,05$ , les mesures sous champ statique exposent une diminution de la largeur de l'hystérésis magnétique de 40 K à 80 K de 1,9 T à 1,1 T. Les mesures sous champs intenses du composé  $x = 0,05$  (voir Figure 4.16) montrent une évolution similaire : de 70 K à 170 K, la largeur de l'hystérésis magnétique passe de 2,3 T à 1,6 T. La différence entre ces deux résultats (champ statique versus champ pulsé) trouve son origine dans les différences entre les deux méthodes (mesure à l'équilibre thermodynamique versus mesure dynamique).

Pour nos composés  $x = 0,10$  et  $0,15$ , des champs critiques en champ décroissant sont observés seulement à partir de 65 K pour  $x = 0,10$  et 80 K pour  $x = 0,15$ . De plus, la largeur de l'hystérésis accompagnant les transitions PM-FM semblent relativement constante :  $x = 0,10$  -  $\Delta\mu_0 H_{crit} = 1,5$  T à 65 K et 1,4 T à 90 K. Les mesures sous champs intenses pulsés pour  $x = 0,10$  amènent à  $\Delta\mu_0 H_{crit} \approx 1,9$  T de 100 K à 200 K, cependant, comme on peut le voir sur la Figure 4.20, l'aire entre la montée et la descente en champ diminue lorsque la température augmente. Pour  $x = 0,15$ , la largeur de l'hystérésis évolue très peu dans la gamme de température considérée :  $\Delta\mu_0 H_{crit} \approx 2$  T entre 80 et 100 K.

Rappel : Compte tenu de la présence de plusieurs impuretés ferromagnétiques ( $\text{Fe}_2\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ ) et de faibles traces d'impuretés non magnétiques (oxyde et hydroxyde de terres rares et phase  $(\text{La, Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ), la correction sur la masse de l'échantillon est délicate et de très grande importance. Les valeurs d'aimantations présentées sur ces Figures 4.20 sont issues d'un



traitement de données fait au mieux. La qualité des échantillons riches en Pr étant moins bonne, nous ne discuterons pas très en détails l'évolution de l'aimantation. On peut cependant souligner que dans l'état FM, la présence de praséodyme (qui se couple de manière ferromagnétique avec le sous-réseau de fer) conduit à une augmentation de l'aimantation le long de la série  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . On rappelle aussi que de nombreux essais ont été faits pour ces synthèses, mais que le Pr, comme le La, sont problématiques à cause de leur oxydation très rapide à l'air libre. Pour obtenir de meilleurs échantillons, il serait utile d'effectuer chaque étape sous atmosphère contrôlée et idéalement de synthétiser des monocristaux.

### 4.3.4 Effets physiques liés au métamagnétisme d'électrons itinérants

#### 4.3.4.1 Effet magnétocalorique

Les effets magnétocaloriques des différentes compositions de  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ont été évalués à partir des courbes d'aimantations isothermes. Pour cela, il faut d'abord considérer les relations de Maxwell, plus particulièrement celle qui relie la variation d'entropie magnétique par rapport au champ à la variation d'aimantation par rapport à la température :

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (4.1)$$

Pour obtenir la variation d'entropie magnétique, on utilise donc [11, 36, 37, 38] :

$$\Delta S_M(T) \Delta_H = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (4.2)$$

Cette formule (plus particulièrement sa version discrétisée) nous permet donc de déterminer la variation d'entropie magnétique à partir des mesures d'aimantations des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

En considérant simplement l'évolution de  $dM/dT$  en température, obtenue par mesures thermomagnétiques isochamps, il est possible de savoir si des effets magnétocaloriques sont présents et de déterminer leurs natures. Pour  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , cette évolution de  $dM/dT$  est tracée pour trois champs différents (0,1 T - 2 T - 6 T) sur la Figure 4.22. Pour la mesure sous  $\mu_0 H = 0,1$  T, on ne distingue aucune variation significative de  $dM/dT$ , car le champ est trop faible pour provoquer un quelconque effet magnétocalorique. En revanche, pour  $\mu_0 H = 2$  T et 6 T, des effets magnétocaloriques direct et inverse sont mesurés. La mesure sous 2 T montre un pic positif en  $dM/dT$  très intense, celui-ci correspond à la transition AFM-FM, et à l'effet

magnétocalorique inverse. On voit que ce même pic est fortement réduit pour la mesure sous 6 T, c'est parce que l'application du champ de 6 T à 2 K force directement une majorité du composé à transiter dans son état FM.

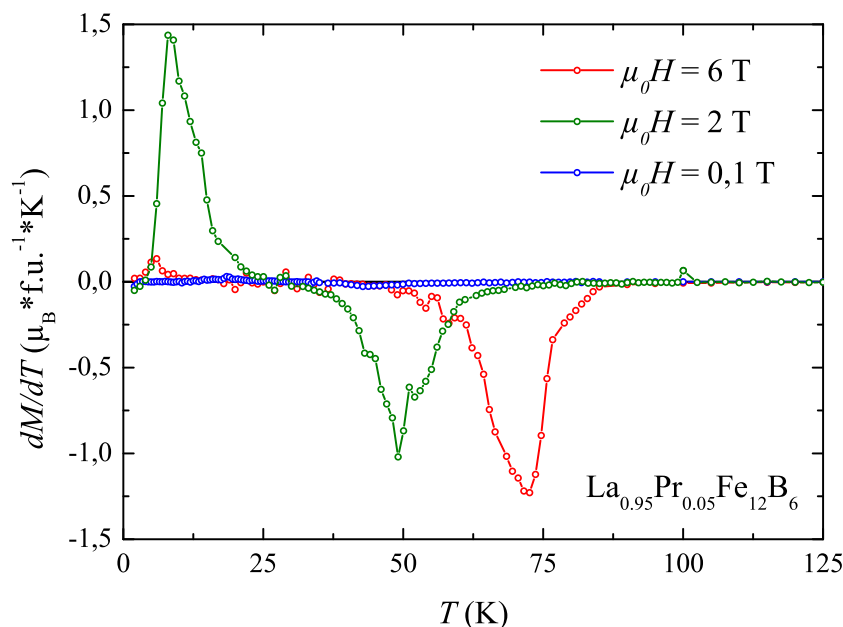


FIGURE 4.22 – Variation de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température  $dM/dT$  en fonction de la température pour le composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sous différents champs magnétiques externes. (Application du champ après refroidissement sous champ nul.)

La bosse associée à la transition AFM-FM est donc bien plus faible que sous 2 T. On remarque sur la courbe verte (2T - Figure 4.22) que le pic associé à l'effet magnétocalorique direct (maximum à  $T = 50$  K) est décalé à plus haute température, comme la température de Curie, sous l'action d'un champ magnétique externe plus important. Cette variation autour de  $T_c$  est donc associée avec un effet magnétocalorique direct lors de la transition FM-PM.

La variation d'entropie magnétique du composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est tracée Figure 4.23. Les valeurs de variation d'entropie magnétique recensées ici ont été obtenues à partir des courbes de premières aimantations aux températures où la transition n'est pas abrupte. Une forte variation positive de  $-\Delta S_M$  est observée autour de la température de mise en ordre ferromagnétique  $T_c$ , et atteste d'un effet magnétocalorique important autour de la  $T_c$  (sous champ). Un effet magnétocalorique inverse, due à la transition AFM-FM, est aussi observé autour de  $T = 10$  K. Celui-ci est à relier avec les fortes variations d'aimantation observées en dessous de 20 K. Pour un champ appliqué de 5 T, l'effet magnétocalorique inverse montre une valeur de  $-\Delta S_M = -17,9 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (dans la thèse de Léopold Diop [11] :  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  :  $-\Delta S_M^{max} = -19 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), là où l'effet magnétocalorique direct montre une valeur de  $-\Delta S_M$  positive, de

11,4 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Cette valeur est plus élevée que celle rapportée par Ma et al. ( $-\Delta S_M = 9,4$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour  $\Delta\mu_0 H = 0 - 5$  T) [17] dans leur étude sur les propriétés magnétocaloriques du système La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>6</sub>.

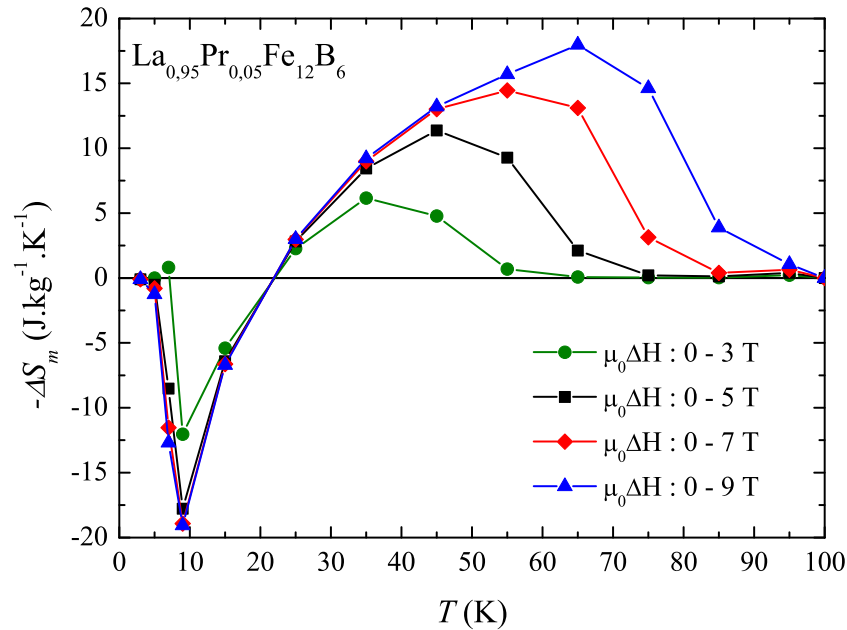


FIGURE 4.23 – Variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S_m$  en fonction de la température pour le composé La<sub>0,95</sub>Pr<sub>0,05</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>6</sub> sous différents champs magnétiques externes.

En appliquant un champ plus fort, l'effet inverse est quasiment inchangé. Ceci est la conséquence de la transition AFM-FM qui est déjà complète. En revanche, la transition FM-PM voit sa valeur de  $-\Delta S_M$  fortement augmentée par l'application d'un champ plus intense, jusqu'à une valeur maximale de 18 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ( $\mu_0 H = 9$  T et  $T = 65$  K). L'étude par Ma et al. [17] n'a pas considéré un  $\Delta\mu_0 H$  aussi élevé, mais pour  $\Delta\mu_0 H = 0 - 7$  T, nous avons obtenu une valeur légèrement plus élevée  $-\Delta S_M = 14,6$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> contre  $-\Delta S_M = 13,4$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [17] dans leur étude.

De la même manière, nous avons aussi déterminé la variation d'entropie magnétique pour les compositions  $x = 0,10$  et  $0,15$ , à partir des mesures d'aimantation isothermes (Pour la composition La<sub>0,90</sub>Pr<sub>0,10</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>6</sub> : voir Figure 4.24). On remarque pour  $x = 0,10$  que l'effet magnétocalorique inverse est environ trois fois plus faible que pour la composition  $x = 0,05$  (-6,2 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> contre -17,8 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour  $\Delta\mu_0 H = 0 - 5$  T). Ceci est cohérent avec la fraction AFM plus faible pour cette composition ( $x = 0,10$ ) plus riche en Pr. Pour l'effet magnétocalorique direct observé à la transition FM-PM, celui-ci montre un comportement remarquable. On observe un comportement en dents de scie pour la variation de  $-\Delta S_M$  en température. Ce

phénomène a déjà été observé pour le composé  $\text{Hf}_{0,825}\text{Ta}_{0,175}\text{Fe}_2$  [11], bien que la nature de la transition magnétique soit différente.

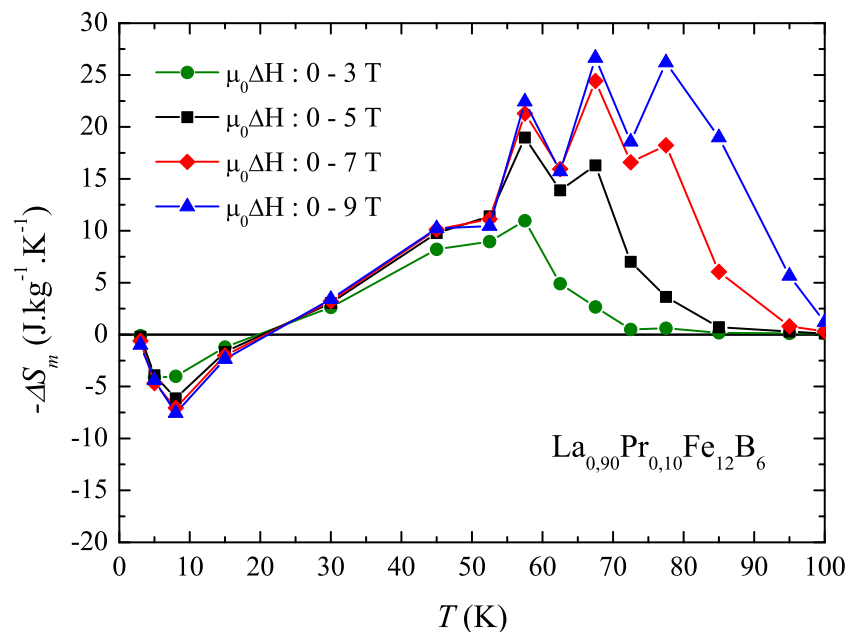


FIGURE 4.24 – Variation de l’entropie magnétique  $-\Delta S_m$  en fonction de la température pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sous différents champs magnétiques externes.

On remarque que l’application d’un champ plus important cause un élargissement important du pic de  $-\Delta S_m$  associé à la transition FM-PM (idem pour  $x = 0,05$ ). Ce type d’évolution sous champ est propre aux transitions FM-PM du premier ordre [36, 37]. Les valeurs  $-\Delta S_M^{max}$  pour  $x = 0,10$  sont les valeurs les plus élevées de ce système de composé. En effet, pour  $\Delta\mu_0H = 0 - 9 \text{ T}$ , on a  $-\Delta S_M^{max} = 26,6 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $T = 67 \text{ K}$ ) contre  $-\Delta S_M^{max} = 20,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $T = 75 \text{ K}$ ) pour  $x = 0,15$ . Un comportement similaire a été observé par Ma et al. [17] ( $x = 0,10$  montre la plus grande valeur de variation d’entropie magnétique), cependant les valeurs de  $-\Delta S_M^{max}$  rapportées dans leur étude sont bien inférieures aux nôtres. La variation d’entropie magnétique pour  $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est présentée sur la Figure 4.25. Un pic intense issu de l’effet magnéto-calorique inverse (transition AFM-FM) est observé autour de 5 K. Ce pic est le plus étroit et le plus intense de tous les systèmes  $(\text{La}, \text{Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  discutés jusqu’à présent. Avec  $\Delta\mu_0H = 7 \text{ T}$ ,  $-\Delta S_M^{max} = -25,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , valeur supérieure au composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  ( $19 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [11]). À titre de comparaison, certains alliages d’Heusler, tel  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37+x}\text{Sb}_{13-x}$  [39] ou  $\text{Mn}_{1,82}\text{V}_{0,18}\text{Sb}$  [40], ainsi que certains composés dérivés de la phase de Laves  $\text{CeFe}_2$  [41, 42], présentent aussi des effets magnéto-caloriques inverses. Pour tous ces composés, ces effets inverses sont attribués à la transition du premier ordre d’un état

antiferromagnétique à un état ferro- ou ferrimagnétique, similairement à ce que nous observons dans le système  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

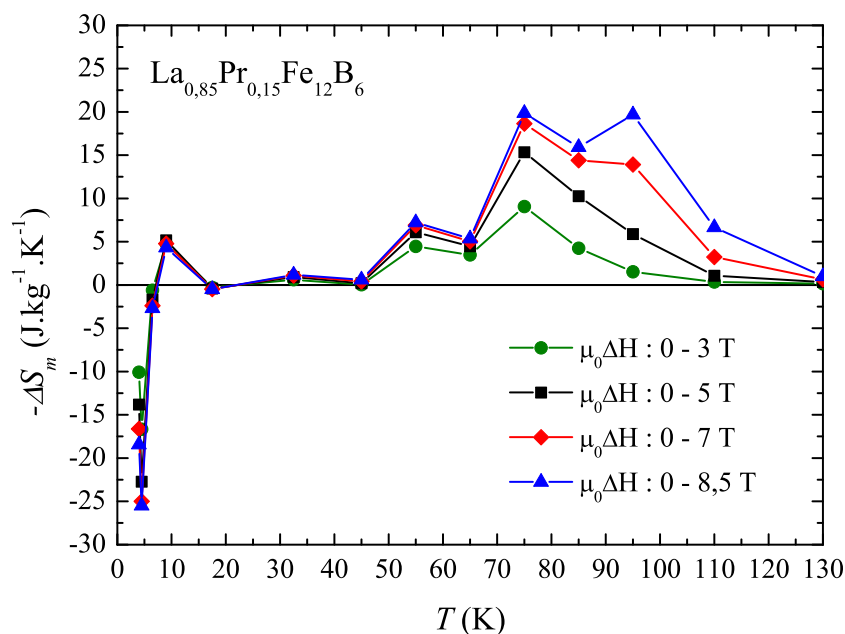


FIGURE 4.25 – Variation de l’entropie magnétique  $-\Delta S_m$  en fonction de la température pour le composé  $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sous différents champs magnétiques externes.

Comme pour les composés moins riches en Pr, la transition FM-PM est accompagnée d’un effet magnétocalorique direct. Sous l’action du champ magnétique, la bosse de variation de  $-\Delta S_M$  s’élargit et le maximum est décalé à des températures plus élevées. On voit que ce composé plus riche en Pr est celui qui montre un effet magnétocalorique à plus haute température. C’est une conséquence directe de l’augmentation de la température de Curie avec la teneur croissante en Pr. Des transitions similaires à ce que l’on observe lors du passage de PM à FM pour  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (transition de phase martensitique, associée à une forte variation des moments magnétiques, et à un fort effet magnétocalorique) ont été observées dans divers composés. On peut citer  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [21],  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [22], ainsi que certains alliages  $\text{MnCoGe}$  [23] ou  $\text{NiMn}(\text{Sn}, \text{In}, \text{Co})$ [24, 25].

Notes : Comparaison de notre étude de  $(\text{La}, \text{Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  avec l’étude par Ma et al.

Les valeurs déterminées dans cette étude sont plus élevées que celles obtenues (en aimantation et variation d’entropie magnétique) par Ma et al., mais on voit aussi que de nombreux paramètres de leurs composés  $(\text{La}, \text{Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  diffèrent de ce que nous avons déterminé pour ces phases. On peut citer le volume de maille ( $608,2 \text{ \AA}^3$  dans notre étude contre  $603,5 \text{ \AA}^3$  dans [17]), les impuretés présentes, ainsi que la faible qualité des diffractogrammes (une partie des

données du diffractogramme pour  $x = 0,05$  est lissée dans [17]). De plus, aucune méthode de correction de la masse de l'impureté magnétique n'est mentionnée dans la référence [17]. La piètre qualité des diffractogrammes de rayons X, l'absence de correction des masses d'impuretés et du signal de l'impureté FM dans leur étude nous conduit à avoir une confiance plus forte en nos résultats expérimentaux. La comparaison entre ces deux études est donc limitée.

#### 4.3.4.2 Mesures de transport et magnétotransport

Les courbes de résistivité normalisée par rapport à la résistivité mesurée à 150 K sont tracées avec et sans champs magnétiques externes sur les Figures 4.26a et 4.26b pour les composés  $x = 0,05$  et  $0,10$ , respectivement.

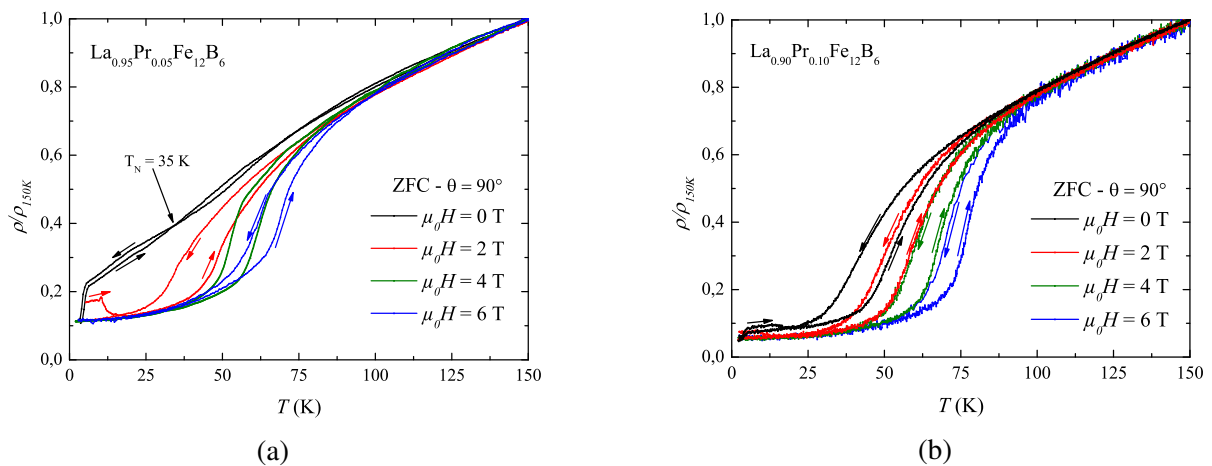


FIGURE 4.26 – Mesure de résistivité sous différents champs appliqués perpendiculairement au plan de l'échantillon pour  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  : (a) Composé  $x = 0,05$  (b) Composé  $x = 0,10$ . Les résistivités ont été normalisées par rapport à la résistivité à 150 K.

Les mesures sous champ nul présentent des différences très importantes selon la teneur en Pr. Pour la composition  $x = 0,05$ , une hystérèse de  $\rho(T)$  mesurée sous champ nul est présente, mais très faible. On voit aussi qu'une singularité est présente à 35 K (Figure 4.26a), celle-ci est attribuable à une mise en ordre AFM et donc à la température de Néel  $T_N$ , phénomène identique à ce qui a été mesuré pour les composés  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  avec  $\text{R} = \text{Ce}$  [16]. La chute abrupte de résistivité à 5 K est, elle aussi, remarquable pour la composition  $x = 0,05$ . Comme le système semble rejoindre le point de départ des courbes sous champ (stabilisées dans un état FM), on pourrait penser qu'une transition AFM à FM se produit en dessous de 5 K. Cependant, aucune contribution FM initiale sur les courbes d'aimantation isotherme à  $T < 5$  K n'a été mesurée. Toujours pour cette même composition ( $x = 0,05$ ), on constate que l'application

d'un champ magnétique externe induit un fort changement de la résistivité de par la mise en ordre ferromagnétique. En effet, une hystérèse conséquente et une forte chute (augmentation) de résistivité accompagne la transition PM-FM (FM-PM).

Pour  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (Figure 4.26a), la courbe sous champ de 2 T présente une particularité lors de la montée en température. Ce comportement singulier de la résistivité électrique est due à la présence d'une transition AFM-FM à basses températures et d'une transition FM-PM à hautes températures. Un phénomène similaire à basse température est observé pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (Figure 4.26b), mais cette fois-ci, sous champ nul. Ceci témoigne encore une fois de l'effet puissant du Pr qui tend à renforcer les interactions FM dans cette série de composés. Dans la gamme de température 25 K - 100 K, sous champ magnétique externe, on observe (pour les deux compositions : Figures 4.26a et 4.26b) les transitions FM-PM en chauffage (après ZFC), et en refroidissement. Ces transitions ont été identifiées par la chute de résistivité accompagnant la mise en ordre ferromagnétique. Pour le composé  $x = 0,10$ , cette transition est observée même sous champ nul, ce qui est en accord avec les diagrammes de phases magnétiques identifiés dans la partie précédente (voir 4.3.3).

Pour les deux compositions, il est clairement visible que l'application d'un champ plus intense décale les transitions PM-FM (ou FM-PM) à plus hautes températures. Le point d'inflexion de ces transitions FM-PM correspond à une autre manière de mesurer la température de Curie. En effet, les températures de Curie déterminées sous champ magnétique externe lors des mesures thermomagnétiques ( $M^2(T)$ ) correspondent très bien avec les points d'inflexion sur les mesures de résistivité des Figures 4.26a ( $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ ) et 4.26b ( $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ ). De tels changements de résistivité, accompagnés d'une hystérésis thermique aussi importante (transition du premier ordre), laissent à penser qu'une transition structurale pourrait être impliquée lors de la mise en ordre magnétique.

Pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons aussi mesuré la résistivité en fonction du champ magnétique externe à température fixée, plus communément appelée la magnéto-résistance. Pour une température fixe, celle-ci est définie comme  $MR = (\rho_{\mu_0 H} - \rho_0)/\rho_0$ . Ces mesures sont visibles pour les deux cas de figures rencontrées dans ce composé :

- Une transition abrupte à 3 K d'un état AFM+FM à un état avec une fraction FM encore plus conséquente (Figure 4.27a), puis le cycle d'hystérésis associé.
- Une transition relativement douce mesurée à 60 K de PM à FM (Figure 4.27b), et le cycle d'hystérésis associé.

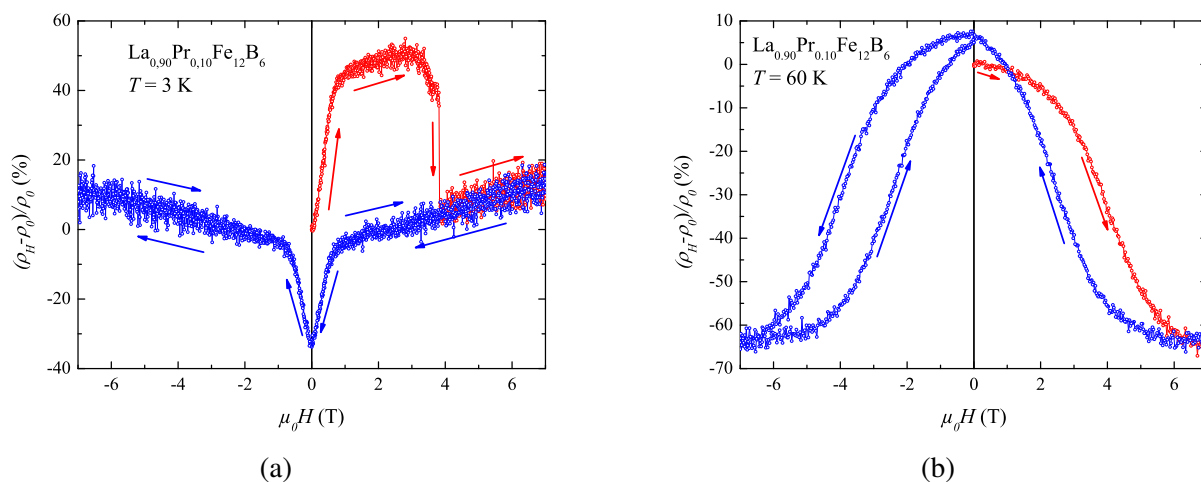


FIGURE 4.27 – Mesure de magnétorésistance isotherme pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . En rouge, la courbe de première aimantation, et en bleu, le cycle d’hystérésis. (a)  $T = 3 \text{ K}$  (b)  $T = 60 \text{ K}$

Pour la mesure à 3 K (Figure 4.27a), la courbe de résistivité obtenue lors de la première aimantation suite à un refroidissement sous champ nul a une allure très particulière. La résistivité augmente d’abord fortement à bas champ ( $\mu_0 H < 1 \text{ T}$ ), puis augmente faiblement jusqu’à atteindre la valeur du premier champ critique de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  à 3 K ( $\mu_0 H_{crit} = 3,8 \text{ T}$ ). Le composé est alors dans un état dans lequel une fraction plus importante de phase FM est présente. Le champ magnétique maximal étant de 7 T sur cette bobine, nous n’avons pas pu mesurer la transition suivante (proche de 7,5 T). On observe aussi dans le cycle d’hystérésis (Figure 4.27a) que la magnétorésistance à champ nul (après stabilisation d’une fraction FM plus grande) est de -33 % par rapport à l’état initial AFM ( $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ ). Ceci est attribué à la résistance plus grande de la phase AFM par rapport à la phase FM, déjà observé dans le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  [16]. On remarque aussi l’absence d’une hystérésis en champ magnétique dans l’enveloppe de ce cycle de magnétorésistance ( $T = 3 \text{ K}$ ). Ceci témoigne encore une fois de la capacité de ce matériau à être stabilisé dans son état FM après aimantation, et du caractère irréversible de cette transition AFM-FM à basse température. Pour retrouver l’état fondamental ( $\mu_0 H = 0$ , courbe rouge de la Figure 4.27a), il est nécessaire de chauffer l’échantillon bien au-delà de sa température d’ordre ( $T_c = 61 \text{ K}$ ), et de le refroidir sous champ nul.

Venons-en à la Figure 4.27b. La mesure de magnétorésistance à 60 K proche de la température de Curie ( $T_c = 63 \text{ K}$ ) montre un résultat qui peut être surprenant de premier abord. La résistivité initiale (à champ nul, après ZFC) est légèrement plus faible que la résistivité à champ nul après un cycle d’aimantation. À 7 T, on voit que la courbe rouge est légèrement en dessous de la bleue, ce qui permet d’identifier une légère dérive de la magnétorésistance mesurée. La



qualité des contacts au cours de la mesure est aussi à prendre en considération, celle-ci peut facilement varier lors d'une mesure sous champ (d'autant plus que des effets magnétostrictifs importants se produisent dans ces composés : voir section 4.3.4.4), et peut donc fortement influencer la résistivité résiduelle. La Figure 4.27b montre un autre résultat très intéressant, celui de la magnétorésistance observée pour cette composition  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  à 60 K. En effet, pour la mesure à 60 K (Figure 4.27b), on atteint une magnétorésistance géante de -63 %. Cette valeur est très proche de celle mesurée pour  $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (MR = -59 % à  $T = 65$  K et  $\mu_0 H = 8$  T)[16]. Ces deux systèmes montrent de grosses similitudes autour de  $T = 60$  K, en revanche, en dessous de la  $T_N$  ou  $T_{AFM-FM}$ , leurs magnétorésistances ont des comportements très différents.

#### 4.3.4.3 Mesures de chaleur spécifique $C_p$

Dus à différents problèmes techniques, des mesures de chaleur spécifique ont pu être effectuées seulement en fin de thèse et sur le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Ces mesures seront comparées à celles effectuées par Léopold Diop sur  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . La chaleur spécifique  $C_p$  d'un métal ferromagnétique dans le domaine des basses températures peut s'écrire de la manière suivante [43, 44] :

$$C_p = \gamma T + \delta T^{3/2} + \beta T^3 \quad (4.3)$$

où le terme linéaire  $\gamma T$  décrit la contribution des électrons de conduction à la chaleur spécifique,  $\delta T^{3/2}$  sert à décrire la contribution des excitations magnétiques dans le cas d'un composé ferromagnétique, et  $\beta T^3$  est utilisé pour décrire les contributions phononiques, issues des vibrations du réseau cristallin. Par convention, on trace  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$  pour extraire  $\gamma$  à l'ordonnée à l'origine,  $\beta$  à travers la pente de la pseudo-droite, et  $\delta$  à travers la faible courbure concave de la pseudo-droite :

$$C_p/T = \gamma + \delta T^{1/2} + \beta T^2 \quad (4.4)$$

Nous avons donc déterminé ces constantes à travers ce type de tracé. L'évolution de la chaleur spécifique en température est visible sur la Figure 4.28a pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et sur la Figure 4.29a pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . L'ajustement des paramètres associés pour  $x = 0,10$  selon l'équation 4.4 est présenté sur la Figure 4.29b.

Pour un composé métallique AFM, le comportement de la chaleur spécifique est différent. Les différentes contributions à la chaleur spécifique s'écrivent alors de la manière suivante :

$$C_p = \gamma T + \delta T^3 + \beta T^3 = \gamma T + \alpha T^3 \quad (4.5)$$

Ici, les contributions dues aux excitations magnétiques collectives AFM sont dépendantes d'un terme en  $T^3$  [44]. Ce comportement est problématique, car il empêche la séparation des contributions des excitations magnétiques et structurales à très basse température. On ajuste alors un paramètre moyen  $\alpha$  qui contient ces deux contributions. La détermination des constantes  $\gamma$  et  $\alpha$  à travers le tracé  $C_p/T = f(T^2)$  est illustrée sur la Figure 4.28b pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Les coefficients du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  ont été ajustés selon l'équation 4.5. Ce composé s'est avéré avoir un comportement plus complexe qu'un métal AFM commun. En effet, le domaine dans lequel le comportement en  $T^3$  est observé est très restreint ( $T < 5$  K). On peut voir dans l'insert de la Figure 4.28b qu'une courbure non négligeable est présente entre 1,85 et 10 K dans le tracé  $C_p/T = f(T^2)$ . Les courbures de ce type laissent initialement penser à des excitations magnétiques dans un composé FM ( $\propto \delta T^{1/2}$ ).

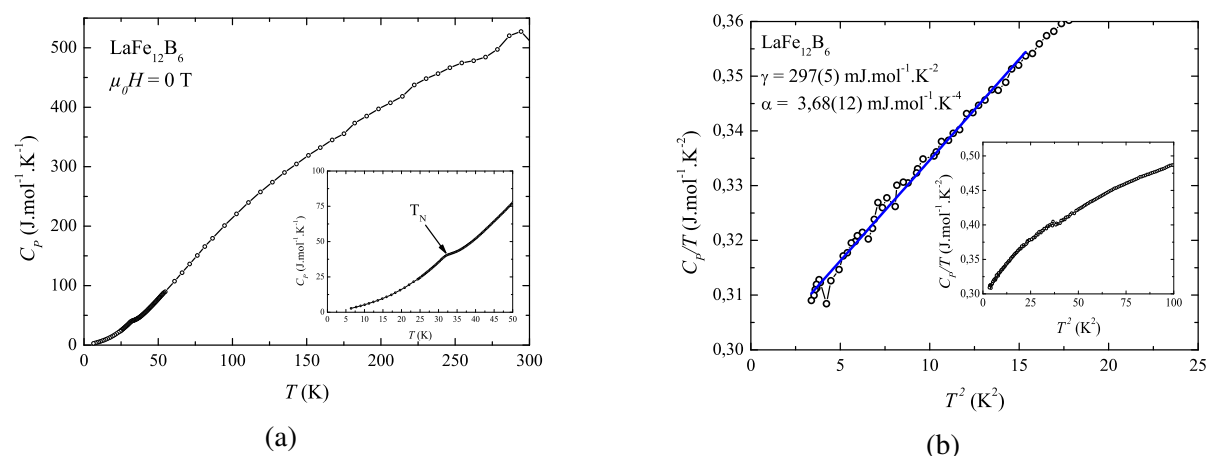


FIGURE 4.28 – Mesure de chaleur spécifique en température pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (a) Tracé de  $C_p = f(T)$  avec un agrandissement sur la partie 2 K - 50 K où la température de Néel est associée à un pic de chaleur spécifique. (b) Tracé de  $C_p/T = f(T^2)$ , avec en noir, les points expérimentaux, et en bleu, l'ajustement selon l'équation 4.5.

Pour le composé  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  avec  $x = 0,10$ , les mesures de chaleur spécifique ont été ajustées selon l'équation 4.4. Ceci a permis la détermination du coefficient  $\gamma$ , un indicateur très utile sur le comportement des électrons dans un système métallique. Ainsi, on a trouvé  $\gamma = 122,8 \pm 0,3 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , une valeur remarquablement élevée pour un système riche en fer.

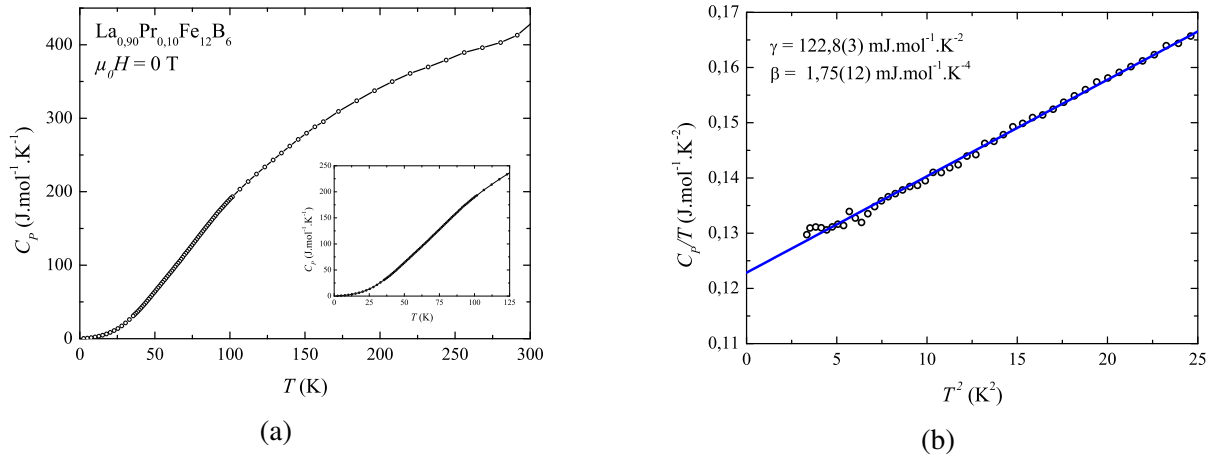


FIGURE 4.29 – Mesure de chaleur spécifique en température pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (a) Tracé de  $C_p = f(T)$  avec un agrandissement sur la partie 2 K - 125 K où la transition FM est attendue. (b) Tracé de  $C_p/T = f(T^2)$ , avec en noir, les points expérimentaux, et en bleu, l'ajustement selon l'équation 4.4.

En effet, les composés métalliques possèdent habituellement des valeurs de  $\gamma$  relativement proches de  $1 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  (exemples : Ag -  $\gamma = 0,64 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , Fe -  $\gamma = 4,9 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , Co -  $\gamma = 4,4 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , La(fcc) -  $\gamma = 9,45 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  [44]). Une valeur si élevée de  $\gamma$  s'approche de la limite basse des composés dits "à fermions lourds" [45] et indique une forte densité d'état proche du niveau de Fermi. La valeur de  $\beta$  pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ( $1,75 \pm 0,12 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ ) est du même ordre de grandeur (2,5 fois plus importante) que celles rapportées par Mesquita et Diop [43, 11] pour le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  ( $\beta = 0,69 \pm 0,02 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ ). On peut remarquer que le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  possède une valeur de  $\gamma$  relativement proche :  $\gamma = 83,2 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  [43]. En considérant que les électrons de conduction des atomes de Fe de  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sont responsables de la quasi-totalité de la valeur de  $\gamma$  pour ces composés, on peut comparer la valeur de  $\gamma/12$  à la valeur déterminée pour le Fe dans le cas de l'électron libre :  $\gamma_0 = 0,63 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  [46]. On obtient ainsi  $m^* = 16,2 m_{e^-}$  pour  $x = 0,10$ .

Le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  montre une valeur de  $\gamma$  extrême : sur la Figure 4.28b, on a déterminé  $\gamma = 297 \pm 5 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , indiquant ainsi une densité d'état encore plus importante proche du niveau de Fermi. En utilisant le même raisonnement que précédemment, ceci correspond à une masse effective d'environ 39,4 fois la masse d'un électron libre (Fe pur). Des valeurs si élevées indiquent donc que les systèmes de type  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  avec  $M = \text{Co}$  ou  $\text{Fe}$ , sont des systèmes dans lesquels les électrons présentent un degré de corrélation conséquent.

Une différence notable sur les courbes de chaleur spécifique en température, comme on peut le voir sur les Figures 4.28a et 4.29a, est l'absence d'un pic ou d'une bosse marquant une transition magnétique d'un état PM à FM ou même la formation de la phase AFM pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . La mise en ordre AFM est cependant visible pour le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Les mesures de chaleur spécifique dans le domaine des hautes températures étant assez détaillées, il a été possible d'extraire la température de Debye à partir de celles-ci. Pour cela, nous avons dû calculer numériquement diverses valeurs de l'intégrale de Debye : celle-ci est définie de la manière suivante [44] :

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx \quad (4.6)$$

Avec  $x_D = \theta_D/T$ . La chaleur spécifique (pour un solide) est donc :

$$C_p \approx C_v = 9Rs \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx = A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (4.7)$$

Dans cette expression,  $A$  est une constante :  $A = 9Rs$ , où  $R$  correspond à la constante des gaz parfaits et  $s$  représente le nombre d'atomes par formule unité, donc pour les composés  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$ ,  $s = 19$ . Pour obtenir  $\theta_D$ , nous avons donc essayé différentes solutions de  $\theta_D$  et de constante d'intégration, jusqu'à obtenir le meilleur ajustement de la contribution des phonons à la chaleur spécifique à haute température. Ainsi, on a pu déterminer  $\theta_D$  pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  ( $\theta_D = 650$  K) et  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ( $\theta_D = 580$  K). La valeur de  $\theta_D$  pour  $x = 0,10$  est identique à celle rapportée par Nahm et al. pour le composé  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ [47]. Ces valeurs sont typiques de matériaux métalliques durs [48, 49]. Mesquita et al. ont très récemment déterminé les températures de Debye des composés de type  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm}$ ) [48]. Celles-ci sont toutes du même ordre de grandeur ( $590 \text{ K} < \theta_D < 625 \text{ K}$ ) que ce qui a été mesuré pour les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les différentes contributions ont ainsi pu être séparées de la chaleur spécifique mesurée. Les Figures 4.30a et 4.30b présentent donc les chaleurs spécifiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , ainsi que les différentes contributions qui les composent.

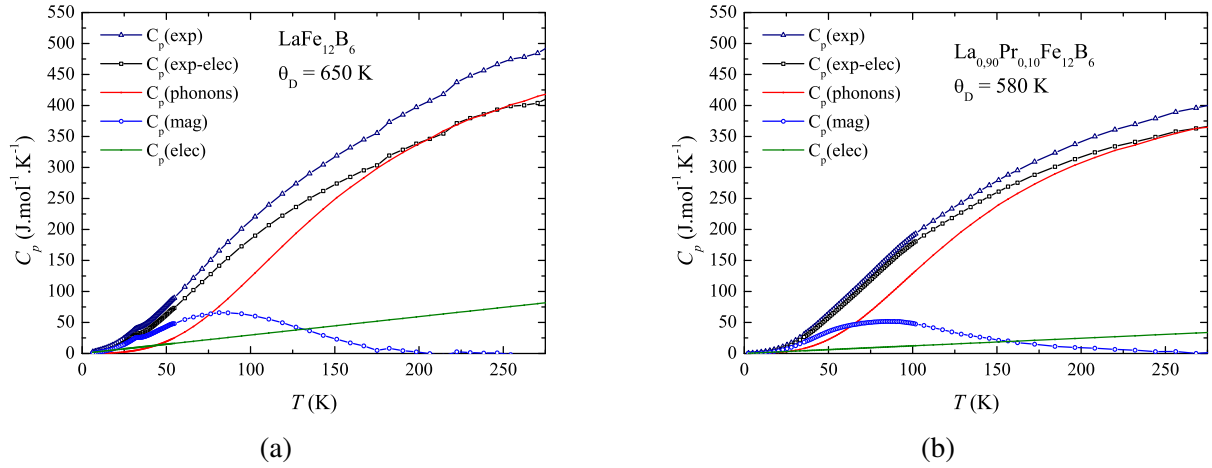


FIGURE 4.30 – Contributions des différentes composantes de la chaleur spécifique des composés (a)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et (b)  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . En noir, les points expérimentaux. En rouge, la contribution des phonons. En vert, celles des électrons et en bleu, la contribution issue des excitations magnétiques.

La contribution des excitations magnétiques dans le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  s'étend largement au-delà de la température de Néel ( $T_N = 36$  K). En effet, ces excitations semblent disparaître proche de  $T = 175$  K. Étonnamment,  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  possède une température de mise en ordre magnétique à  $T_c = 61$  K, mais aucun signal caractéristique n'est mesuré en  $C_p$ . De plus, la composition  $x = 0,10$  voit la contribution due aux excitations magnétiques disparaître proche de 200 K. La modification de la température de mise en ordre magnétique avec la substitution du Pr au La semble être à l'origine de ce décalage de 175 K à 200 K. Il est nécessaire de mentionner que la contribution magnétique de  $C_p$  (en bleu sur les Figures 4.30a et 4.30b) possède une bosse très large centrée autour de  $T = 80$  K. La position de celle-ci semble peu affectée par la substitution du praséodyme au lanthane. Ce comportement rappelle les anomalies de Schottky observées pour les composés  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$  [48]. Ces anomalies étant attribuées aux structures magnétiques incommensurables de type conique des phases de type  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$  (avec  $R = \text{Y, La, Gd, Ho, and Nd}$ ). [11, 50, 51, 52].

En effet, pour des structures magnétiques chirales de ce type, un terme de type  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \times \vec{S}_k$  est attendu dans le processus de diffusion des électrons, ce qui entraîne aussi un effet Hall chiral intrinsèque [53, 54, 55]. Ceci implique donc un terme dû à cette interaction anisotrope dans l'expression de l'énergie interne du système. Les interactions de type Heisenberg (réseau magnétique 3D) et Dzyaloshinsky-Moriya (due à la chiralité de la structure magnétique) sont donc à prendre en compte pour décrire le couplage entre les moments de Co dans ces systèmes. L'allure de la contribution magnétique à la chaleur spécifique  $C_p$  des composés de type

$\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (Figures 4.30a et 4.30b) étant extrêmement similaire à ce qui a été observé pour les systèmes  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$ , on suppose donc que cette bosse de  $C_{mag}$  centrée autour de  $T = 80$  K possède une origine similaire. Notre hypothèse est que celle-ci est composée de deux anomalies de Schottky, attribuées aux environnements atomiques différents des sites  $18g$  et  $18h$ , et aux moments magnétiques différents selon le site considéré. Contrairement aux composés au Co, les composés au Fe étudiés ici exhibent cette anomalie bien au-delà de leur température de mise en ordre magnétique, ce qui semble indiquer que ce comportement est typique de la phase  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$ , indépendamment de l'espèce chimique M considérée. Ceci mérite d'être étudié en plus de détails. L'origine des anomalies de Schottky dans ces systèmes est donc attribuée aux deux sites cristallographiques différents pour les métaux  $3d$  :  $18g$  et  $18h$ , similairement à ce qui a été observé pour les  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$  [48]. Chacun de ces sites se comportant comme un système à deux niveaux (exemple : une particule de spin  $1/2$  placé dans un champ magnétique). Deux niveaux d'énergie sont donc possibles  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_1$ , séparés de  $\Delta = (\epsilon_0 - \epsilon_1)/k_B$ . En considérant la fonction de partition d'un tel système, puis en calculant la moyenne de l'énergie thermique à température finie, il est possible de différencier cette équation pour obtenir la chaleur spécifique associée à l'anomalie de Schottky pour un système aux niveaux d'énergie non dégénérés[44]. La chaleur spécifique d'une anomalie de Schottky en température, pour un système avec des niveaux d'énergie dégénérés, est donnée par la relation suivante [44, 49] :

$$C_{Sch} = R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{(g_0/g_1) \exp(\Delta/T)}{[1 + (g_0/g_1) \exp(\Delta/T)]^2} \quad (4.8)$$

Le ratio  $g_0/g_1$  représente le degré de dégénérescence de l'état fondamental  $E_0$  par rapport à l'état excité  $E_1$ . Pour un ratio de 1, les deux niveaux d'énergie possèdent le même nombre d'états, et pour un ratio inférieur (supérieur) à 1, l'état excité  $E_1$  (fondamental  $E_0$ ) possède un plus grand degré de dégénérescence.

La contribution magnétique de la chaleur spécifique a donc été ajustée selon deux anomalies de Schottky avec dégénérescence des niveaux d'énergie sur les Figures 4.31a et 4.31b, pour les compositions  $x = 0$  et  $x = 0,10$ , respectivement. La contribution purement magnétique de ces systèmes  $(\text{La, Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est donc remarquablement faible comparée à la contribution majeure issue des anomalies de Schottky qui s'ajuste très bien pour les deux compositions. Les températures de Schottky  $\Delta$  observées sont largement supérieures aux températures de mise en ordre magnétique pour cette série de composés. Le maximum des anomalies de Schottky

à deux niveaux sont habituellement situés à  $T \approx 0,45\Delta$  [49]. Les valeurs de température de Schottky déterminées pour ces composés au Fe ( $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  :  $\Delta_a = 289(16)$  K et  $\Delta_b = 532(17)$  K et  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  :  $\Delta_c = 241(3)$  K et  $\Delta_d = 466(4)$  K) sont supérieures d'approximativement 100 K à celles déterminées pour les composés au Co [48]. Les ratios ( $g_0/g_1$ ) des différentes anomalies indiquent une forte dégénérescence relativement à l'état fondamental des états excités dans ces systèmes, peu importe le métal 3d considéré (Fe ou Co).

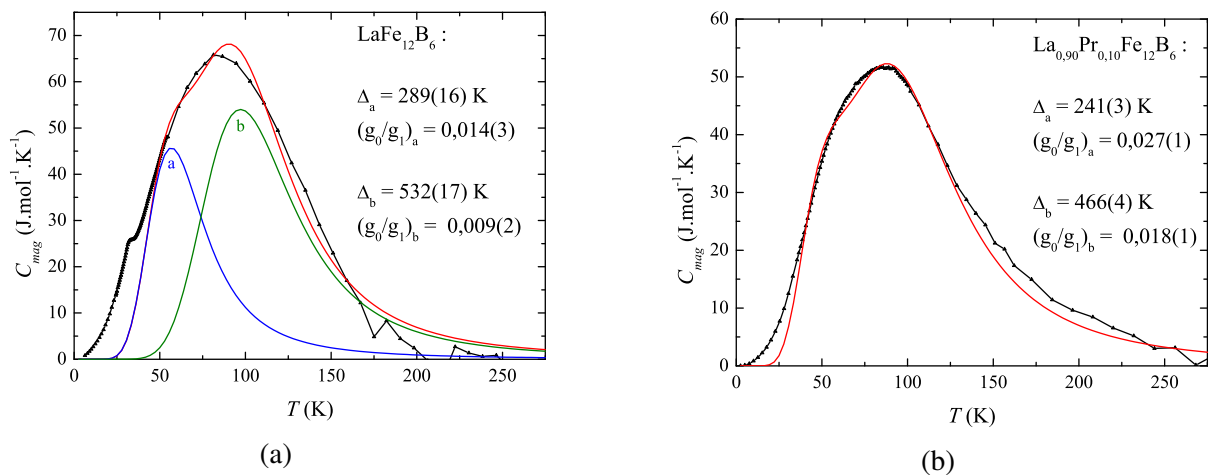


FIGURE 4.31 – Ajustement des anomalies de Schottky des composés (a)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et (b)  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

La variation de chaleur spécifique en température étant directement reliée à l'entropie magnétique, nous avons pu extraire celle-ci par voie numérique en utilisant la loi suivante :

$$S_{mag} = \int_0^T \frac{C_{mag}(T)}{T} dT \quad (4.9)$$

Les résultats de cette intégration sont présentés sur les Figures 4.32a et 4.32b. On se serait attendu à observer la saturation de l'entropie magnétique légèrement au-dessus de la température de mise en ordre magnétique, or, à cause des anomalies de Schottky, l'entropie magnétique de ces systèmes sature autour de 200 K.

Considérons d'abord le cas du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  : pour  $T > 200$  K, on a obtenu  $S_{mag} = 87 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur d'entropie magnétique possède deux composantes : la première est attribuable aux anomalies de Schottky, dont la contribution est prédominante. La deuxième composante est due aux excitations collectives de spins très présentes proche de la température de mise en ordre magnétique. Pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , la partie de l'entropie magnétique propre aux magnons est donc de  $S_{magnons} = 15 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et la partie due à l'anomalie de Schottky :  $S_{magnons} = 72 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ces valeurs d'entropie associée aux ondes de spins sont

très proches de ce qui a été mesuré pour  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  ( $17 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [48]).

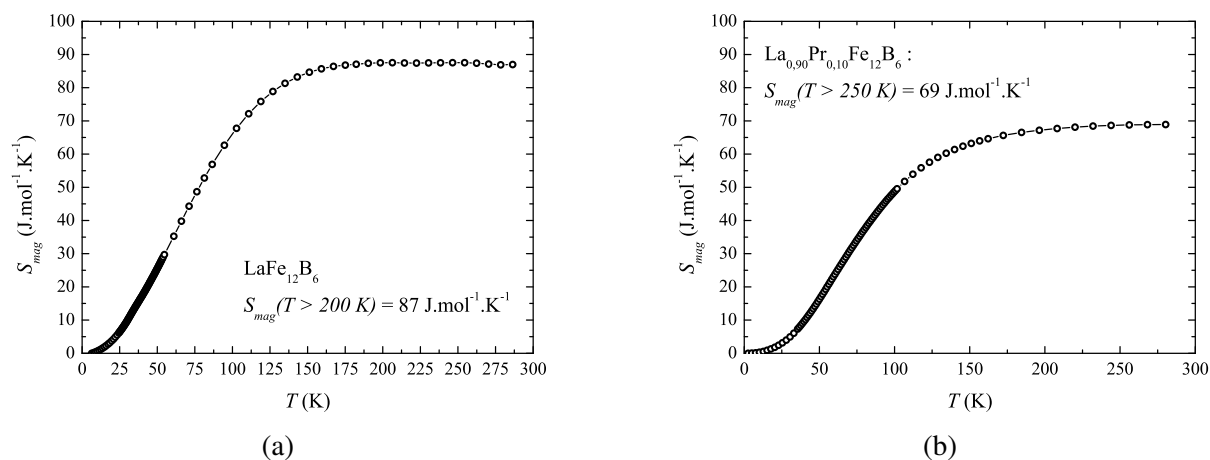


FIGURE 4.32 – Entropie magnétique en fonction de la température pour les composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (a) et  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (b). Les anomalies de Schottky n'ont pas été séparées de la contribution magnétique classique.

En revanche, la contribution des anomalies de Schottky est plus importante, la valeur de  $S_{mag}$  ( $87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) du  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est donc plus proche du composé  $\text{PrCo}_{12}\text{B}_6$  ( $S_{mag} = 93 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [48]). De plus, grâce à l'entropie associée aux ondes de spins  $S_{magnons}$ , on peut remonter à la valeur de spin "classique" :  $S_{magnons} = 12N_A k_B \ln(2S + 1)$  [49]. Ceci permet l'estimation du moment moyen par atome de Fe à travers l'expression :  $\langle m_{Fe} \rangle = g\sqrt{S(S + 1)}\mu_B$  avec  $g \approx 2$ . On obtient alors un moment moyen par atome de Fe de  $0,59 \mu_B$  : valeur légèrement plus importante que les  $0,45 \mu_B$  mesurés par diffraction de neutronique à  $T = 1,5 \text{ K}$  [11], mais tout de même compatible.

Pour le composé  $x = 0,10$ , l'anomalie de Schottky compose presque l'intégralité de la chaleur spécifique magnétique, car aucun pic magnétique n'a été observé. L'entropie magnétique du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sature à  $S_{mag} = 69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  au-delà de  $250 \text{ K}$ . On souligne ici que cette valeur est presque sûrement sous-estimée, car aucun pic n'a été observé autour de  $T_c$ . En considérant que pour cette mesure,  $S_{mag}$  est équivalent à  $S_{Schottky}$ , on remarque que cette valeur de  $69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour  $x = 0,10$  est très proche de  $72 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La contribution propre aux anomalies de Schottky semble être très sensible à la taille de la terre rare pour tous les composés au Co [48]. Pour les composés au Fe, il est nécessaire de faire une étude sur les chaleurs spécifiques des autres composés de type  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  pour pouvoir observer une évolution claire de cette contribution de Schottky.



#### 4.3.4.4 Magnétostriction

Une série de mesures de magnétostriction sur le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  a été effectuée lors d'une campagne de mesure, dirigée par Mehdi Amara (Institut Néel). Le dispositif expérimental utilisé a été détaillé précédemment (voir partie 2.6). Nous avons ainsi pu mesurer l'évolution de l'élongation d'un morceau massif de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , avec ou sans champ magnétique externe, en fonction de la température de l'échantillon.

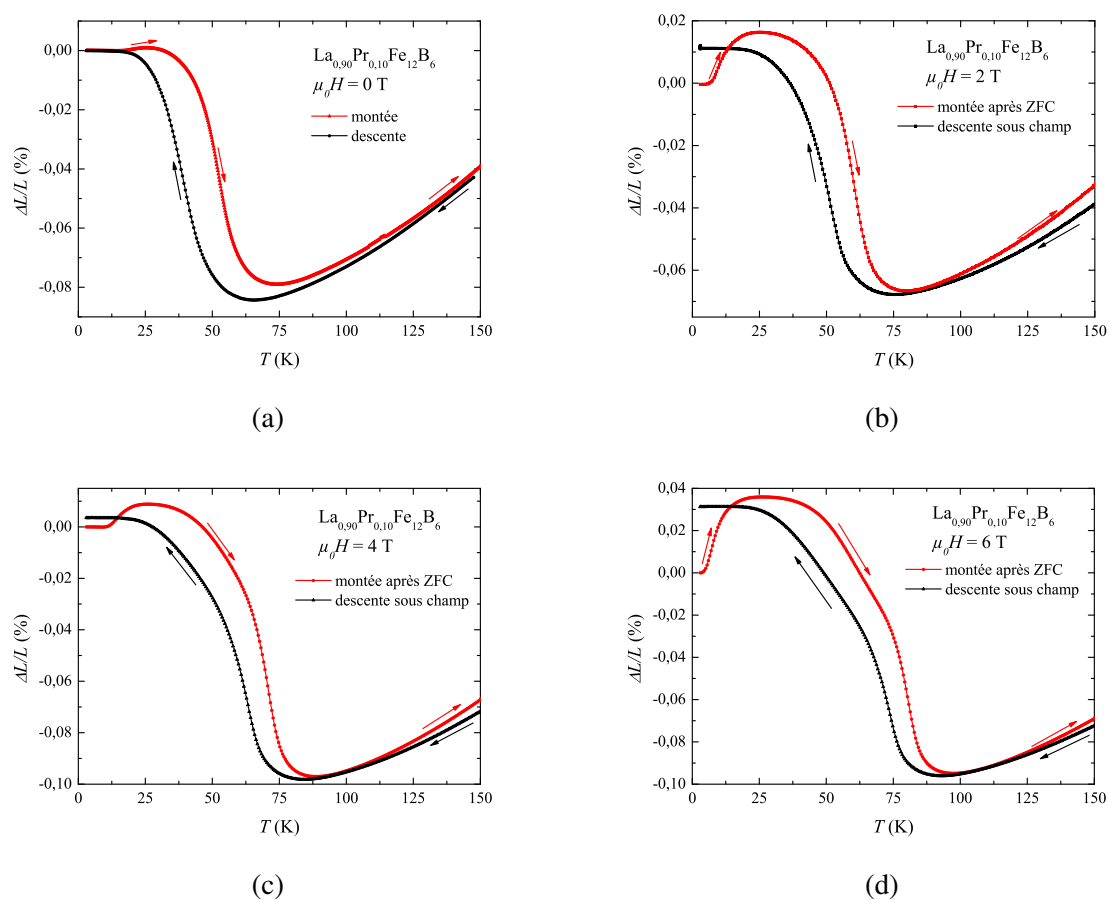


FIGURE 4.33 – Élongation longitudinale du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  en température sous différents champs appliqués.

Pour ces premières mesures, le choix a été fait d'observer les effets de striction avec ou sans champ appliqué, dans la gamme de température 2 K - 150 K, afin de pouvoir englober la totalité de la transition magnétique et/ou métamagnétique. Pour ces mesures de dilatation, l'échantillon est initialement refroidi jusqu'à basse température en absence de champ magnétique externe. Les courbes en rouge correspondent aux mesures en température croissante (ZFC) et en noires, ce sont les données expérimentales enregistrées lors du refroidissement sous champ magnétique. Pour les mesures sous champ, on observe une légère différence entre la montée et la

descente en température dans l'intervalle de température 75 - 150 K. Ceci s'explique par la correction de l'hystérésis thermique de la cellule de mesure en Cu-Be qui n'est pas optimale. En se référant au diagramme de phase magnétique détaillé du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (voir partie 4.3.3), nous avons choisi d'effectuer ces mesures sous différents champs pour observer les effets magnétostrictifs associés aux transitions magnétiques. Les résultats de ces mesures sont présentés sur les Figures 4.33a, 4.33b, 4.33c et 4.33d.

On observe une très faible élongation du matériau jusqu'à 13 K lors de la montée en température sous champ nul (courbe rouge de la Figure 4.33a). Une contraction de l'échantillon entre 27 et 75 K, conduit à  $\alpha_L = -14,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . On observe, lors de la mesure sous champ nul (Figure 4.33a) et pendant la descente en température (courbe noire), que l'échantillon se contracte de manière quasi-linéaire de 150 à 75 K. Une fois proche de la température d'ordre ( $T_c = 64 \text{ K}$ ), la contraction est maximale. On rappelle que le coefficient de dilatation/contraction thermique est défini de la manière suivante :

$$\alpha_L = \frac{\Delta L}{L} \frac{1}{\Delta T} \quad (4.10)$$

avec  $\Delta T$ , la gamme de température dans laquelle la contraction/dilatation est observée.

Ces deux variations de la longueur de l'échantillon sans application de champ externe sont associées à la transition magnétique FM-PM. Ensuite, lors de la montée en température de 75 à 150 K, l'échantillon retourne dans son état initial à haute température.

Pour la mesure sous champ de 2 T, l'évolution thermique de la variation relative de longueur montre une évolution quasiment identique à ce qui a été mesuré pour la variation thermique de l'aimantation (sous 2 T après ZFC) : une forme de courbe en cloche est centrée autour de  $T = 30 \text{ K}$  pour les deux mesures. On rappelle qu'en dessous de 10 K, sous un champ de 2 T, le composé est encore dans son état fondamental où coexistent les états FM et AFM. Ainsi, l'augmentation de longueur observée de 7 K à 24 K (courbe rouge de la Figure 4.33b) est à associer au passage d'un état partiellement FM à un état possédant une fraction FM plus importante. Ensuite, la partie allant de 26 K à 80 K, où l'échantillon se contracte fortement, est à relier avec la disparition de l'ordre ferromagnétique autour de  $T_c$ , et donc au volume de maille de la phase paramagnétique, très différent du volume de la phase ordonnée magnétiquement. Similairement aux courbes d'aimantation  $M(T)$ , une forme de courbe en cloche est observée lors des transitions  $(1-x_1)\text{AFM} + x_1\text{FM} \longrightarrow (1-x_2)\text{AFM} + x_2\text{FM} \longrightarrow \text{PM}$  ( $x_1 < x_2$ ). Lors de la descente en température sous champ, les transitions observées sont à plus basses températures (identiques au  $M(T)$ ), et il y a disparition de l'allure de la courbe en cloche. Les mesures sous champs plus

élevés donnent des résultats similaires. Pour 4 T et 6 T, on observe indirectement l'évolution de la fraction FM initiale différente sous l'action du champ magnétique externe. Pour  $\mu_0 H = 4$  T (Figure 4.33c - courbe rouge), le composé est dans un état entre deux sauts d'aimantation ( $T < 10$  K), ce qui est retranscrit à travers la faible dilatation initiale entre 11 et 25 K (associée à une transformation partielle de AFM à FM). Ce n'est pas le cas pour la montée en température sous un champ de 6 T (courbe rouge de la Figure 4.33d), la dilatation s'amorce dès 4 K. Celle-ci est étonnante, car sous ce champ de 6 T, la courbe thermomagnétique (Figure 4.18a) ne montre qu'une très faible augmentation de la fraction FM après refroidissement sous champ nul. Outre ces particularités à basse température ( $T < 25$  K), les courbes sous champ externe montrent une contraction proportionnelle à l'amplitude du champ lors de la montée en température dans le domaine correspondant à la transition FM-PM. Les valeurs de  $\alpha_L$  associées, ainsi que les intervalles de températures considérés, sont rapportés dans la Table 4.3.

$\mu_0 H$ (T)	$T_i$ (K)	$T_f$ (K)	$\Delta T$ (K)	$\alpha_L$ ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )
0	27	75	48	-14,1
2	26	80	54	-15,6
4	27	88	61	-17,3
6	30	98	68	-19,3

TABLE 4.3 – Évolution du coefficient d'expansion thermique  $\alpha_L$  en fonction du champ magnétique externe, ainsi que les informations nécessaires pour leur détermination pour le composé avec  $x = 0,10$ . Ces valeurs ont été extraites des mesures lors de la montée en température après refroidissement sous champ nul (courbes rouges des Figures 4.33a, 4.33b, 4.33c et 4.33d).

De manière générale, ces effets magnétostrictifs sont à associer aux volumes de la maille selon les différents états magnétiques. Un tel phénomène est dû à une transition magnétostructurale étant donné que ces effets sont présents même à champ nul. Cette transition sera détaillée dans la partie 4.3.5, à travers des expériences de diffraction de rayons X et de neutrons en température. Des mesures de magnétostriction isothermes (variation relative du volume sous champ magnétique externe à température fixée) de 2,5 K à 50 K ont aussi été effectuées sur cette composition ( $x = 0,10$ ). Ces mesures sont présentées sur les Figures 4.34a et 4.34b. On définit  $\Delta V/V = 2\Delta L_{\perp}/L_{\perp} + \Delta L_{\parallel}/L_{\parallel}$ , avec  $\Delta L_{\perp}/L_{\perp}$  la variation de longueur perpendiculaire à la direction du champ magnétique et  $\Delta L_{\parallel}/L_{\parallel}$ , l'élongation selon la direction du champ magnétique. On observe ainsi la variation relative du volume de l'échantillon à différentes températures. Sur la Figure 4.34a, pour les courbes avec  $T < 10$  K (Figure 4.34a), des

augmentations discontinues de la magnétostriction sont présentes. Ces augmentations du volume de l'échantillon se produisent en plusieurs sauts, à des champs légèrement différents. La variation relative du volume étant composée de la somme des élongations transverses et longitudinales, ceci témoigne d'une anisotropie de la magnétostriction à basse température. De plus, ces sauts se produisent à des champs presque identiques aux champs où l'on observe des sauts d'aimantation pour  $x = 0,10$ . L'augmentation du volume sous champ associée aux sauts est donc attribuable à une transition  $(1-x_1)AFM + x_1FM \rightarrow (1-x_2)AFM + x_2FM$ .

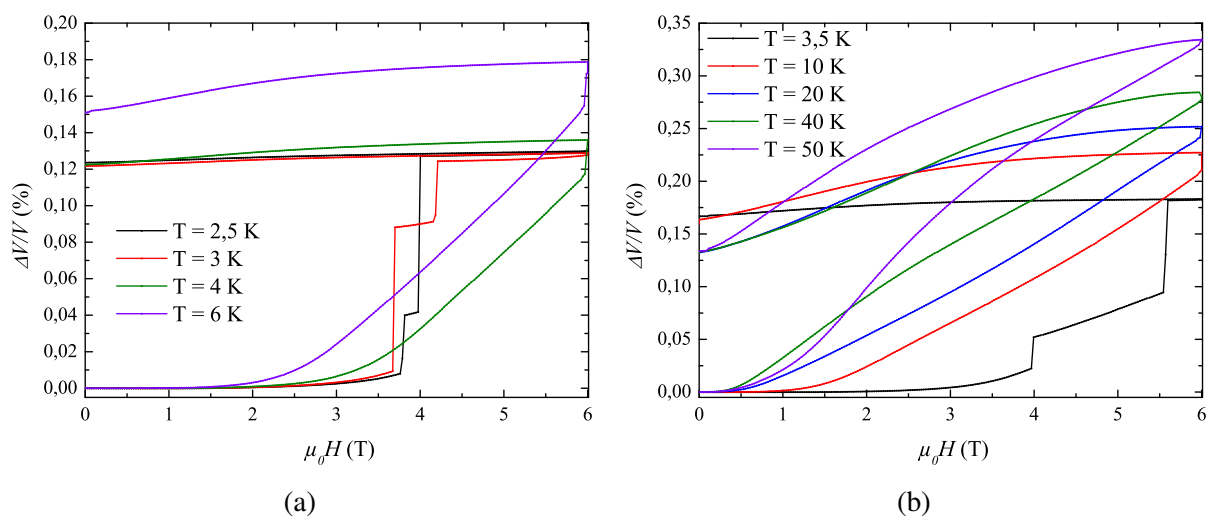


FIGURE 4.34 – Variation relative du volume du composé  $La_{0,90}Pr_{0,10}Fe_{12}B_6$  à différentes températures sous l'effet du champ magnétique.

La mesure à 3,5 K (Figure 4.34b) est d'ailleurs remarquable pour son deuxième saut observé à 5,5 T, là où le premier se produit proche de 4 T. Au-delà de 3,5 K, les variations de volume sont continues et progressives, comme ce qui a été observé dans les mesures d'aimantations isothermes. Par contre, les variations de longueur sont plus importantes (excepté pour la mesure à 3,5 K qui montre un saut tardif et une augmentation de volume importante). Les mesures au-delà de 10 K montrent une augmentation régulière du maximum de  $\Delta V/V$  (sous champ maximal de 6 T - Figure 4.34b). L'évolution générale de cette augmentation relative du volume est présentée sur la Figure 4.35.

On voit que la variation de volume sous champ de 6 T est minimale à basse température. En dessous de 10 K et à 6 T, une majorité du composé est dans la phase FM (un champ de 6 T n'est pas suffisant pour saturer l'aimantation de ce composé). La faible valeur de  $\Delta V/V$  pour ces basses températures est attribuée à une transition AFM-FM de faible amplitude. Cet aspect sera détaillé dans la partie suivante (partie 4.3.5). Lorsque la température augmente, on

observe un effet opposé : la variation de volume devient plus importante, car la fraction FM est plus faible, donc l'application d'un champ magnétique externe permet d'observer une transition AFM-FM plus importante.

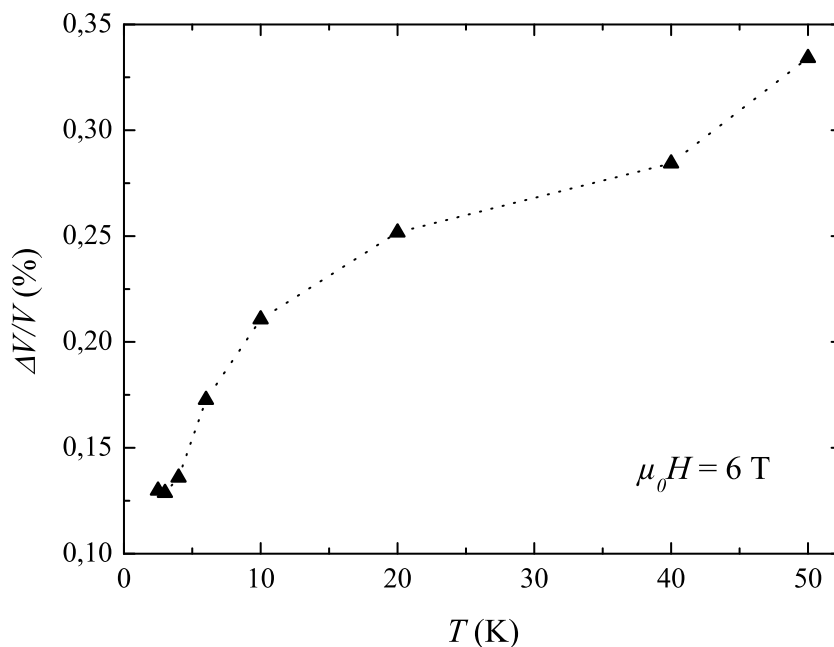


FIGURE 4.35 – Variation relative du volume du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sous un champ de 6 T entre 2,5 K et 50 K.

De manière générale, les effets magnétostrictifs mesurés sous 6 T sont plus faibles que ceux mesurés sur le composé  $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  [20]. Par exemple, à 40 K, le composé au cérium présente un  $\Delta V/V$  de 0,73 %, une valeur environ deux fois plus grande que celle observée pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  de  $\Delta V/V = 0,28$  %. Cependant, ces différences majeures entre ces deux systèmes peuvent s'expliquer par leur état fondamental sous champ nul très différent.  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  présente un état fondamental magnétiquement hétérogène où les deux phases AFM et FM coexistent. De son côté  $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est un composé qui montre un état fondamental purement AFM en dessous de  $T_N = 34$  K [20]. Une étude de magnétostriction sur  $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  [14] a aussi été réalisée et montre un comportement similaire à notre composé enrichi au Pr, cependant les valeurs de variation relative de volume sont beaucoup plus grandes : à 30 K, on atteint  $\Delta V/V = 1,08$  % sous 6 T.

### 4.3.5 Diffraction de rayons X et de neutrons en température : transition magnéto-structurale

De nombreux composés chimiquement très différents exhibent des transitions structurales reliées ou non à la mise en ordre magnétique. On peut citer différents composés appartenant aux phases de Laves ( $\text{CeFe}_2$  [42] ou  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  [56] par exemple) et certaines compositions de la série de composés  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  [22], ainsi que pour d'autres familles de composés ( $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  [21],  $\text{MnCoGe}$  [23] ou même  $\text{NiMn}(\text{Sn}, \text{In}, \text{Co})$  [24, 25]).

Plus récemment, les composés  $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , voisins de la série  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , ont montré que les transitions magnétiques observées sous champ étaient accompagnées d'une transition structurale [14, 15]. La transition observée est un abaissement de symétrie de la structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$  à une structure monoclinique appartenant au groupe d'espace  $C2/m$ . Cette structure est résolue dans les références [14, 15]. Au cours de cette transition structurale sous champ, la multiplicité de la maille est modifiée ( $R\bar{3}m : Z = 3$  contre  $C2/m : Z = 2$ ), et les distances interatomiques subissent de nombreuses modifications. Les deux sites servant à décrire les atomes de Fe dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  ( $\text{Fe}_{1-18g}$  et  $\text{Fe}_{2-18h}$ ), se retrouvent répartis en quatre sites distincts sous champ externe :  $\text{Fe}_{1A-4g}$ ,  $\text{Fe}_{1B-8j}$ ,  $\text{Fe}_{2A-4i}$ , et  $\text{Fe}_{2B-8j}$ . Les deux sites ( $4i$  et  $8j$ ) étant originellement les sites  $18h$ . La terre rare est toujours décrite selon un seul site (passage de  $3a$  à  $2c$ ) et possède toujours les mêmes 24 premiers voisins. Les atomes B sont eux décrits par deux sites de multiplicité 4 et 8 (passage de  $18h$  à  $4i + 8j$ ). Les études sur les composés substitués au Ce ont montré que la phase monoclinique est celle qui est ferromagnétique, tandis que la phase rhomboédrique est antiferromagnétique ou paramagnétique selon la température [19]. Suite aux mesures d'aimantation sur la série de composés  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , présentant de fortes similarités avec les phases au Ce, un comportement similaire aux composés substitués au Ce est attendu. Nous présentons d'abord les résultats obtenus par diffraction de rayons X sur le composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Ensuite, le comportement de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  sous champ nul sera étudié et comparé aux mesures de dilatation thermique. La partie suivante servira à détailler les changements observés pour les différents atomes de  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  lors des modifications de la structure en fonction de la température. La dernière partie portera sur la diffraction neutronique de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et exposera la structure magnétique de la phase cristallographique  $C2/m$ .

Pour éviter une redondance avec la partie portant sur la diffraction neutronique (partie 4.3.5.3). Les résultats des affinements de Rietveld pour la partie diffraction de rayons X se-

ront tout de même rapportés directement dans un tableau, sans donner l'ensemble des Figures des ajustements.

#### 4.3.5.1 Diffraction de rayons X en température, transition structurale, et mesure de dilatation thermique

Dans le but d'observer une transition structurale dans ces composés, nous avons mesuré des clichés de diffraction de rayons X jusqu'à  $T = 25$  K pour les composés  $x = 0,05$  et  $x = 0,10$ . Un agrandissement des clichés de diffraction sous champ nul pour le composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est montré Figure 4.36. On observe sur ces clichés à 25 et 300 K qu'aucune transition structurale ne s'est produite. Comme attendu, les pics se décalent vers les plus grands angles avec la température décroissante, indiquant une contraction de la maille.

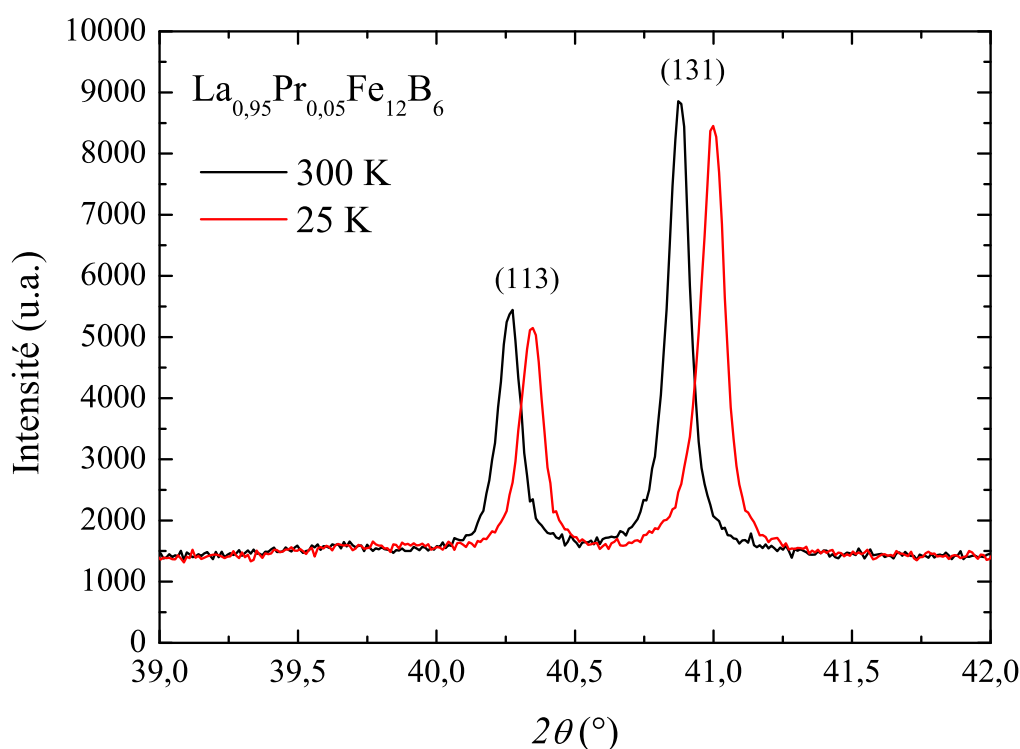


FIGURE 4.36 – Agrandissement de diffractogrammes de rayons X à différentes températures pour le composé  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Appareil de mesure : D8 Advance, rayonnement  $K_{\alpha_1}$  du Cu (monochromateur)

Cette diminution des paramètres de maille est constante dans la gamme de température 300 K - 25 K. On peut le voir sur la Figure 4.37, montrant l'évolution thermique du volume de la maille. Le volume diminue donc quasi-linéairement selon une pente  $dV/dT = 0,017 \text{ \AA}^3/\text{K}$ .

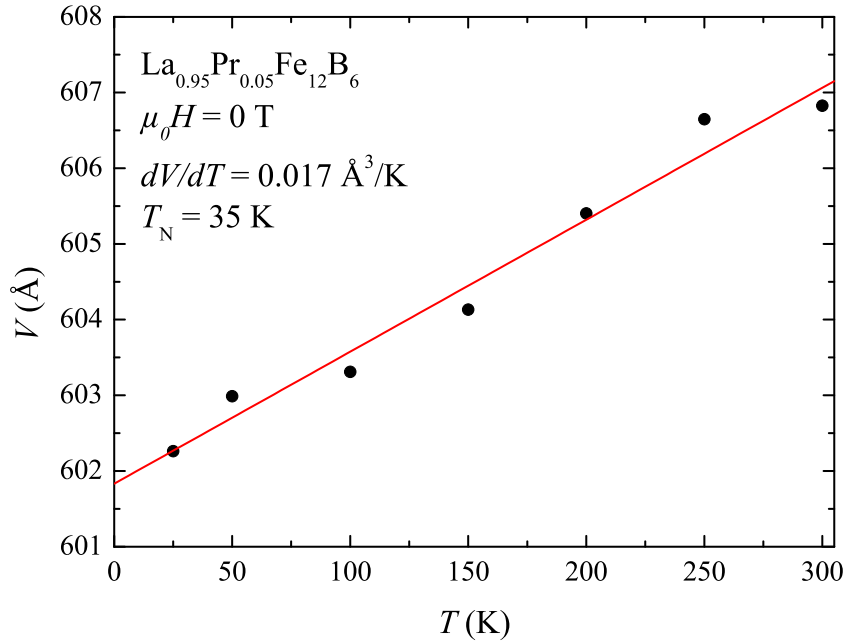


FIGURE 4.37 – Évolution thermique du volume de la maille de  $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

Nous avons effectué la même expérience pour le composé  $x = 0, 10$ , mais dans ce cas-ci, une transition structurale en absence de champ a été observée, ce qui est surprenant, en considérant qu'un champ externe d'au moins 2 T était nécessaire pour déclencher la transition magnéto-structurale dans le cas des composés  $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Comme on a pu le voir dans la partie sur les propriétés magnétiques, la substitution du Pr au La (et le couplage ferromagnétique des atomes Pr avec le sous-réseau 3d associé) cause d'importants changements sur l'énergie de l'état fondamental du système. Pour  $x = 0,05$ , l'état AFM est le plus stable, mais dès  $x = 0,10$ , un état avec coexistence entre phases AFM et FM est le plus favorable. Ceci est directement retranscrit dans la transition structurale sous champ nul. On peut voir ce changement structural à travers les clichés de diffraction de rayons X sur la Figure 4.38. Sur le cliché mesuré à 25 K, on observe clairement le changement de structure à travers les pics de diffraction les plus intenses. Les pics (113) et (131) de la phase  $R\bar{3}m$  se dissocient chacun en trois pics, et les intensités mesurées deviennent bien moindres pour un même temps de comptage. La matrice de transformation reliant les deux structures est présentée dans l'article par Diop et al [14] sur la structure du composé  $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . C'est d'ailleurs la structure décrite dans cet article qui a été utilisée dans nos affinements selon la méthode de Rietveld. Les résultats des affinements à 300 K et 25 K, ainsi que les facteurs de mérite sont rapportés sur les Figures 4.4. Les diagrammes affinés ne sont pas présentés ici par souci de redondance avec les résultats de diffraction neutronique.



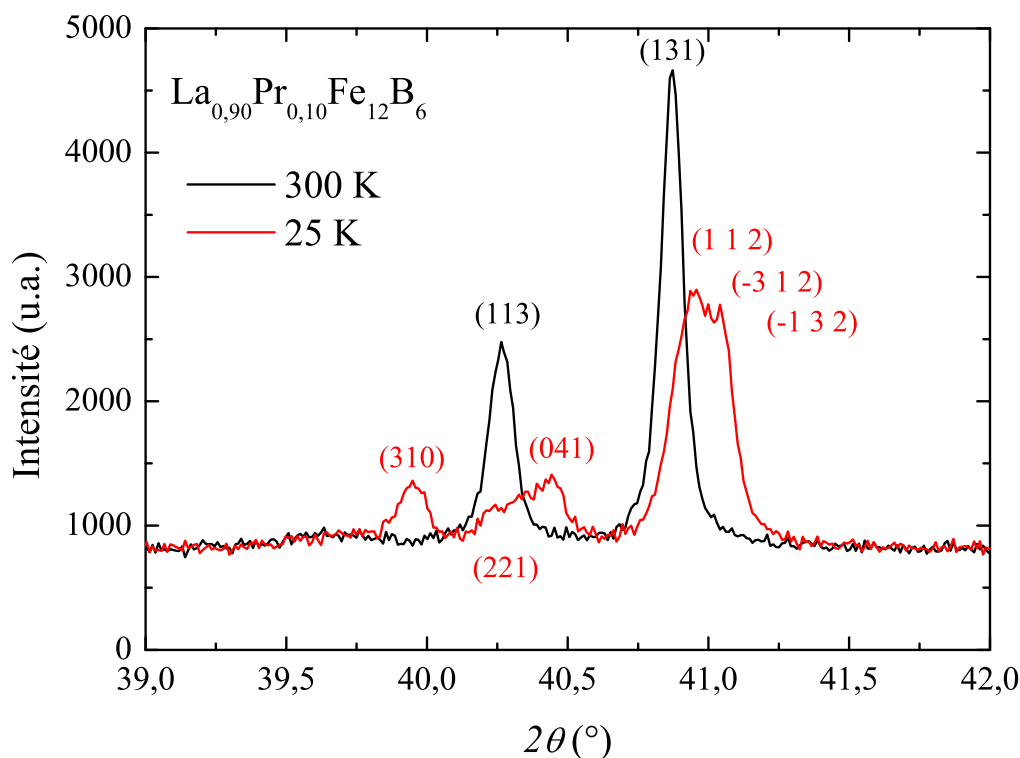


FIGURE 4.38 – Agrandissement sur les pics les plus intenses des diffractogrammes de rayons X à différentes températures pour le composé  $\text{La}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Appareil de mesure : D8 Advance, rayonnement  $K_{\alpha_1}$  du Cu (monochromateur)

On peut voir dans le Tableau 4.4 que les positions atomiques pour les atomes de B n'ont pas été ajustées, en effet, celles-ci ont été fixées selon les positions données par Diop et al.[15] à cause de la faible contribution électronique de ces atomes B et des limites du diffractomètre. On observe que les facteurs de mérite  $R$  sont tous relativement élevés. Plusieurs phénomènes expliquent ceci, le premier étant le faible flux de rayons X, dont l'intensité se retrouve fortement diminuée par le monochromateur. En plus de cela, nos échantillons sont riches en Fe, or, nous utilisons le rayonnement  $K_{\alpha_1}$  du Cu, parfait pour exciter la couche électronique K du Fe (seuil d'absorption du Fe à  $\lambda = 1,743 \text{ \AA}$ ) et provoquer de la fluorescence. Ces diagrammes ont été mesurés sur de longues durées (environ 12 h d'acquisition pour un diffractogramme isotherme pour obtenir une statistique convenable). En contrepartie, nous pouvons assurer l'absence totale de problèmes liés à la transparence de l'échantillon, étant donné que celui-ci est quasiment opaque à la longueur d'onde  $K_{\alpha_1}$  du cuivre. Un autre défaut à considérer de ce diffractomètre (qui ne concerne pas la qualité des diagrammes) est celui de la régulation en température par un doigt froid. La thermalisation de l'échantillon prend un temps considérable, et la calibration de la température étant approximative, l'erreur sur la température des diffractogrammes est d'environ 15 K.

TABLE 4.4 – Résultats et facteurs de confiance des affinements de Rietveld des diffractogrammes à 300 K et 25 K (Cu  $K_{\alpha 1}$  :  $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$ ) pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Le symbole \* indique que les valeurs ont été fixées lors de l’affinement.

Groupe d’espace	$R\bar{3}m$		$C2/m$	
Température (K)	300	25	25	
$a$ (Å)	9,611(5)	9,585(12)	7,574(5)	
$b$ (Å)	9,611(5)	9,585(12)	9,772(8)	
$c$ (Å)	7,599(5)	7,591(14)	5,967(5)	
$\beta$ (°)	90	90	113,13(2)	
$V/Z$ (Å <sup>3</sup> /f.u.)	202,7(3)	201,3(3)	203,1(3)	
Site de Wyckoff	La/Pr (3 <i>a</i> )		La/Pr (2 <i>c</i> )	
$x$	0	0	0	
$y$	0	0	0	
$z$	0	0	1/2	
Site de Wyckoff	Fe <sub>1</sub> (18 <i>g</i> )		Fe <sub>1A</sub> (4 <i>g</i> )	Fe <sub>1B</sub> (8 <i>j</i> )
$x$	0,3710(12)	0,3642(22)	0	0,3105(12)
$y$	0	0	0,1260(11)	0,1643(7)
$z$	1/2	1/2	0	0,3914(24)
Site de Wyckoff	Fe <sub>2</sub> (18 <i>h</i> )		Fe <sub>2A</sub> (4 <i>i</i> )	Fe <sub>2B</sub> (8 <i>j</i> )
$x$	0,4245(6)	0,4227(12)	0,5258(18)	0,1947(13)
$y$	-0,4245(6)	-0,4227(12)	0	0,3564(7)
$z$	0,0347(18)	0,0323(36)	0,2780(24)	0,0762(26)
Site de Wyckoff	B (18 <i>h</i> )		B <sub>1</sub> (4 <i>i</i> )	B <sub>2</sub> (8 <i>j</i> )
$x$	0,4956(60)	0,4957(*)	0,2476(*)	0,0535(*)
$y$	-0,4956(60)	-0,4957(*)	0	0,2868(*)
$z$	0,2967(120)	0,2993(*)	0,1598(*)	0,2667(*)
$\chi^2$	1,78	1,66	-	
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	13,0	19,9	15,5	
$R_{\text{wp}}$ (%)	28,2	30,2	-	
$R_p$ (%)	46,7	49,4	-	
$R_{\text{exp}}$ (%)	21,56	24,1	-	

À 25 K, le composé de formule  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est composé à 85 % de phase monoclinique et 15 % de rhomboédrique, et ce, sous champ nul. Nous avons déterminé l'évolution des fractions massiques en température des deux phases cristallographiques (voir Figure 4.39). Lorsque la température diminue, on remarque une croissance de la composante monoclinique au détriment de la phase rhomboédrique. On peut voir sur cette Figure que la transition structurale commence autour de  $T = 75$  K et semble "saturer" proche de 40 K. On fait remarquer ici que la  $T_C$  mesurée sous  $\mu_0 H = 0,1$  T est de 63 K pour ce composé, température où la transition structurale est déjà bien enclenchée. Cet écart notable est à considérer en prenant en compte l'incertitude d'environ 15 K sur la température déterminée sur le diffractomètre. En effet, on s'attend à ce que les phénomènes magnétiques et structuraux soient fortement couplés suite aux études par Diop et al. [14, 15]. La phase  $C2/m$  est ferromagnétique avec une  $T_c$  plus élevée que la  $T_N$  de la phase  $R\bar{3}m$ , antiferromagnétique ou paramagnétique.

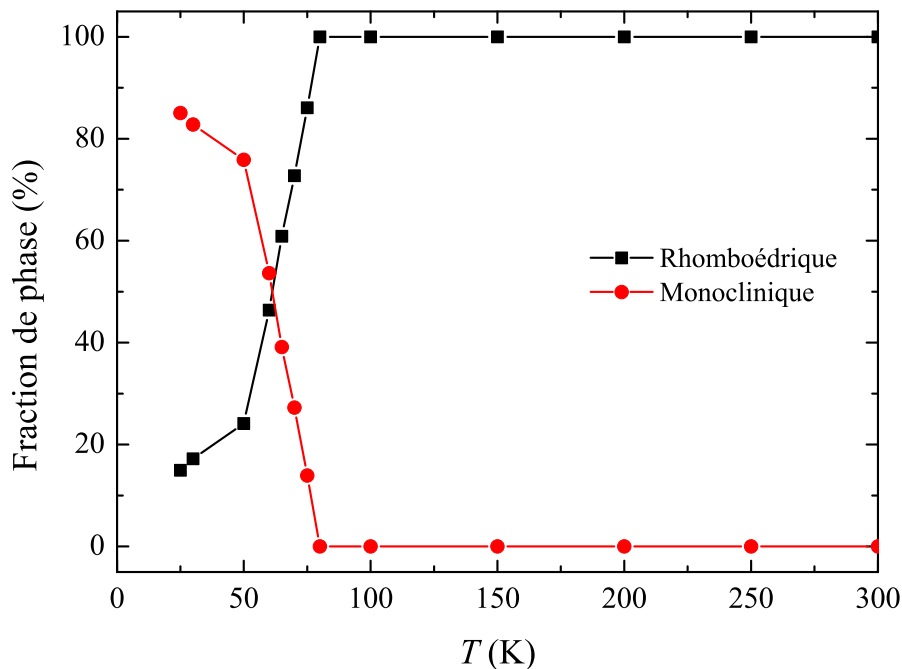


FIGURE 4.39 – Fraction de phase monoclinique et rhomboédrique du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  en fonction de la température.

La variation thermique des paramètres de maille des deux phases cristallines de formule chimique  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est montrée sur les Figures 4.40 et 4.41. On observe une diminution quasi linéaire des paramètres de maille de la phase rhomboédrique  $R\bar{3}m$  jusqu'à atteindre la saturation autour de la température de transition structurale ( $T \approx 75$  K). Les paramètres de réseau de la phase monoclinique  $C2/m$  saturent aux environs de  $T = 50$  K, c'est-à-dire en dessous de la température de Curie. L'évolution de l'angle  $\beta$  n'est pas tracée ici, mais celui-ci

augmente avec la température décroissante de  $\beta = 113,01^\circ$  à  $T = 75$  K jusqu'à  $\beta = 113,13^\circ$  à  $T = 25$  K.

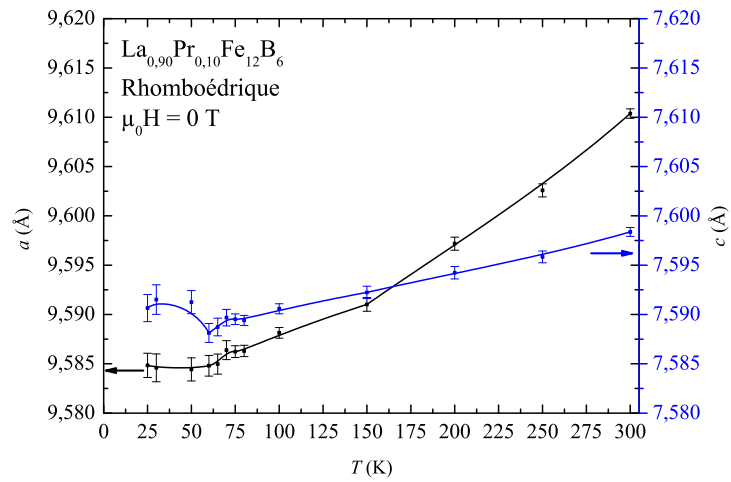


FIGURE 4.40 – Évolution des paramètres de maille en fonction de la température de la phase cristallographique  $R\bar{3}m$  du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

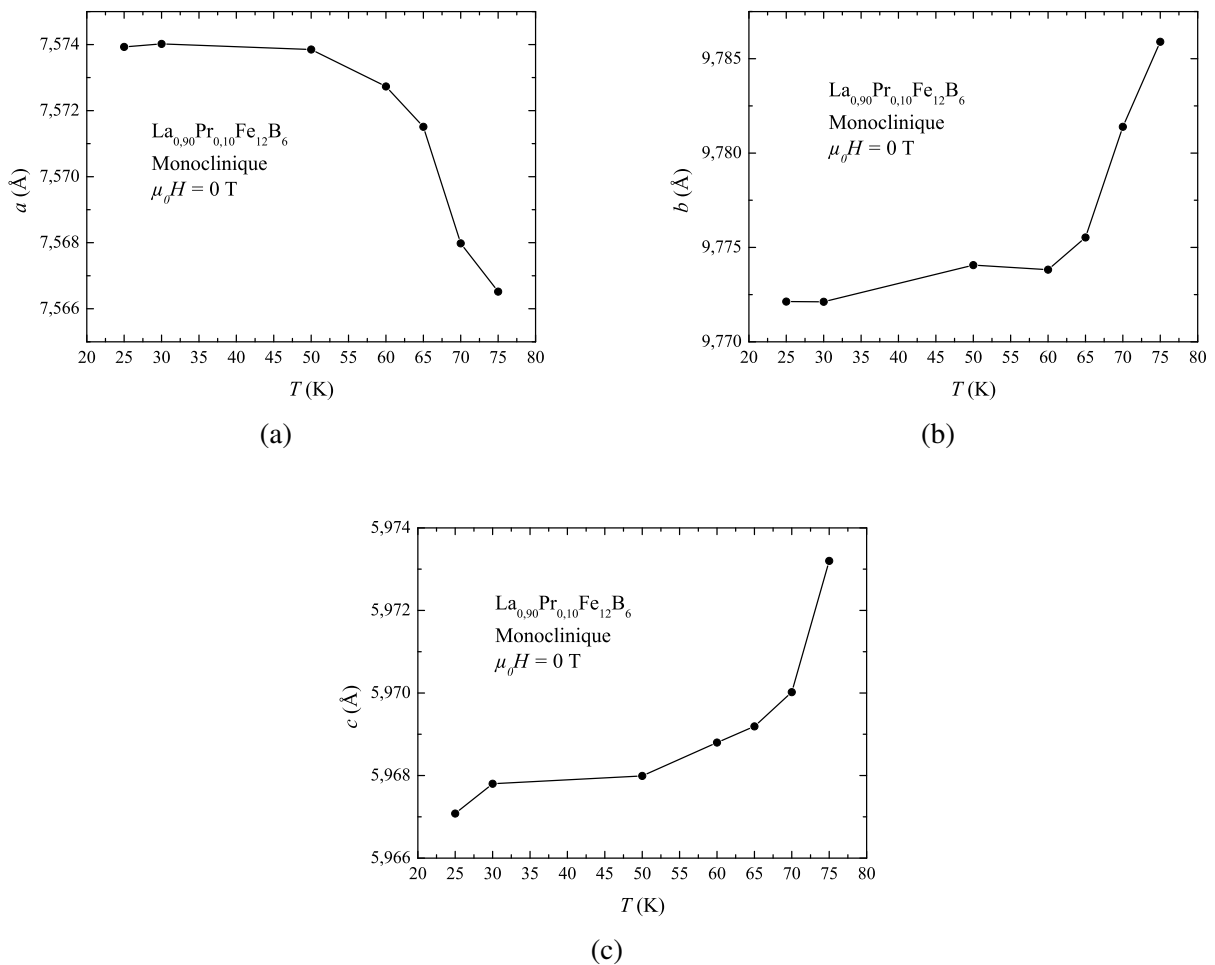


FIGURE 4.41 – Évolution des paramètres de maille de la phase cristallographique  $C2/m$  du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

Les paramètres de réseau  $b$  et  $c$  semblent diminuer tandis que le paramètre  $a$  augmente, mais de manière générale, le volume de la maille monoclinique diminue légèrement dans la gamme de température considérée. Cependant, les évolutions très différentes de ces paramètres de maille illustrent l'anisotropie cristalline de la phase monoclinique  $C2/m$ .

L'évolution des volumes des deux mailles divisées par la multiplicité de chacune ( $V/Z$ ) a aussi été extraite des affinements de Rietveld de ces clichés de diffraction de rayons X. Celle-ci est présentée Figure 4.42, dans laquelle on distingue aisément que le volume de la phase de plus basse symétrie est plus grand que celui de la phase  $R\bar{3}m$  ( $\approx 1\%$  plus grand). On souligne encore une fois l'importance du couplage magnétovolumique pour expliquer les propriétés physiques de cette série de composés  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ .

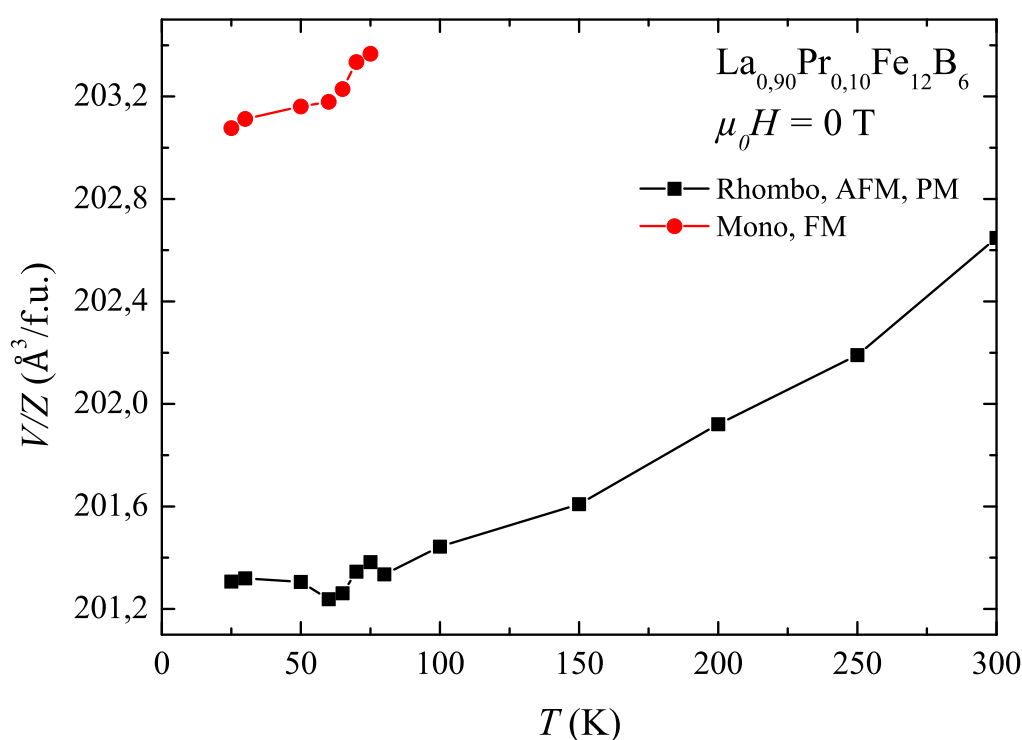


FIGURE 4.42 – Dépendance en température du volume d'une maille cristalline par formule unité pour les deux phases cristallographiques de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

L'évolution thermique du volume de maille moyen ( $C2/m$  et  $R\bar{3}m$ ) de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (poudre) est tracée sur la Figure 4.43a en comparaison avec la dépendance thermique de l'élongation (Figure 4.43b -  $\mu_0 H = 0$  T) mesurée pour un morceau massif de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  par dilatométrie. Ces deux courbes montrent des allures très similaires, confirmant que les changements de volumes observés en magnétostriction sont majoritairement attribuables à la mise en ordre FM de la phase monoclinique  $C2/m$ .

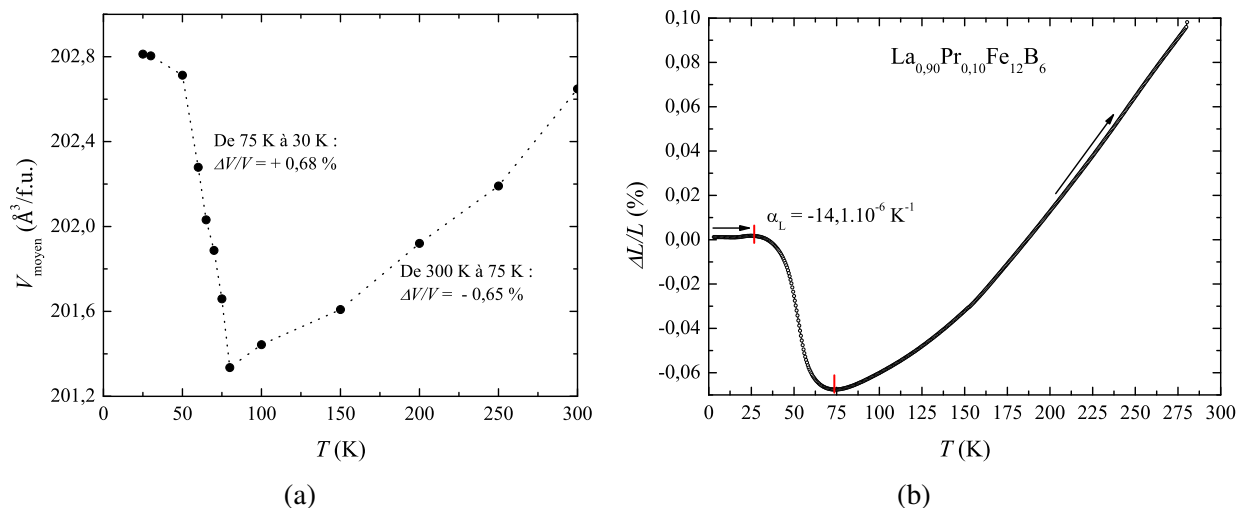


FIGURE 4.43 – (a) Dépendance en température du volume d’une maille moyenne par formule unité pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (b) Évolution en température de l’élargissement longitudinal du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

#### 4.3.5.2 Détails de la structure $C2/m$

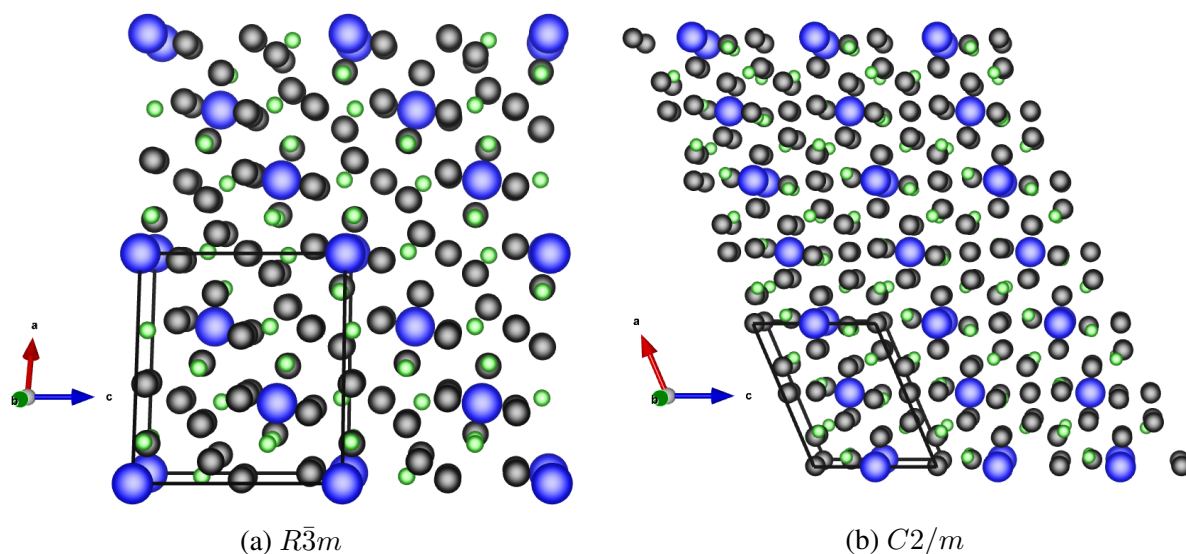


FIGURE 4.44 – Représentation des structures cristallines du système  $\text{RM}_{12}\text{B}_6$  suite à la transition structurale, de rhomboédrique  $R\bar{3}m$  à monoclinique  $C2/m$ . Les atomes bleus représentent les atomes de terres rares R, les noirs pour les métaux de transition  $3d$  notés M et les atomes verts pour le bore. L’axe  $b$  ayant été peu affecté par la transition, le choix a été fait de projeter les deux structures selon cet axe pour mieux observer les différences.

Ces mesures de diffraction ont aussi permis de déterminer l’effet de l’abaissement de symétrie sur les sites cristallographiques de Fe, originellement  $18g$  et  $18h$  dans la structure  $R\bar{3}m$  et R, sites  $3a$ . Une image plus large de cette transition structurale est présentée sur la Figure

4.44, montrant les mailles des deux structures (rhomboédrique et monoclinique). On voit que la structure monoclinique correspond très bien avec la structure rhomboédrique suite à une rotation de  $45^\circ$  autour de l'axe  $b$ .

En considérant les paramètres de maille et positions atomiques à 25 K présentés dans le Tableau 4.4, nous avons comparé l'évolution des volumes de chacun des sites d'atomes Fe et R (R = La ou Pr) à cette température. On a donc déterminé que les atomes R voient leur environnement atomique quasiment inchangé : mêmes premiers voisins. Les 6 atomes Fe anciennement  $18h$  sont encore présents, même si leurs sites respectifs sont altérés. De la même manière, les atomes anciennement  $18g$  composent toujours une cage de 12 atomes de Fe autour de la terre rare, avec les 6 atomes B intercalés entre deux couches de  $18g$ . L'environnement atomique du site de R- $2c$  est représenté sur la Figure 4.45. La seule différence notable est que la terre rare se retrouve confinée par l'abaissement de symétrie : le volume du site R- $3a$  est  $V = 34.67 \text{ \AA}^3$  tandis que le site R- $2c$  possède un volume plus faible  $V = 34.09 \text{ \AA}^3$ . Le volume du site a diminué de 1,7 % en passant de  $R\bar{3}m$  à  $C2/m$ . Les quatre nouveaux sites d'atomes Fe suite à l'abaissement de symétrie sont représentés sur les Figures 4.46a, 4.46b, 4.47a, et 4.47b. À  $T = 25 \text{ K}$ , nous avons observé que les deux sites de Fe  $18g$  et  $18h$  dans la structure  $R\bar{3}m$  possédaient un volume très proche :  $V = 11,33 \text{ \AA}^3$ .

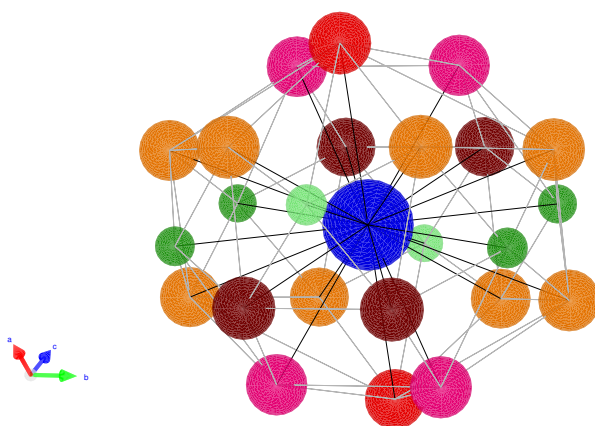


FIGURE 4.45 – Représentation schématique de l'environnement atomique de l'atome de terre rare R dans la structure  $C2/m$ . En bleu, l'atome de terre rare R- $2c$ , En orange et en marron, les atomes de Fe issus de la position  $18g$ ,  $Fe_{1A-4g}$  et  $Fe_{1B-8j}$  respectivement. En rouge et rose, les atomes de Fe issus du site précédemment  $18h$ ,  $Fe_{2A-4i}$  et  $Fe_{2B-8j}$ , respectivement.

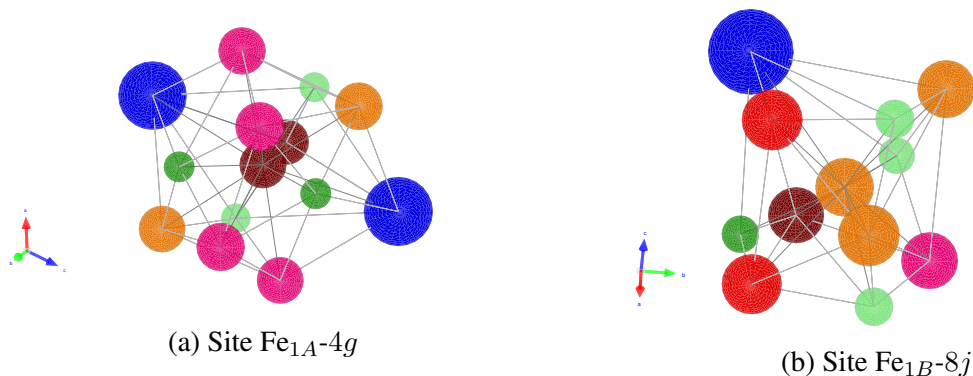


FIGURE 4.46 – Représentation schématique de l’environnement atomique des atomes de Fe, anciennement 18g, dans la structure  $C2/m$ .

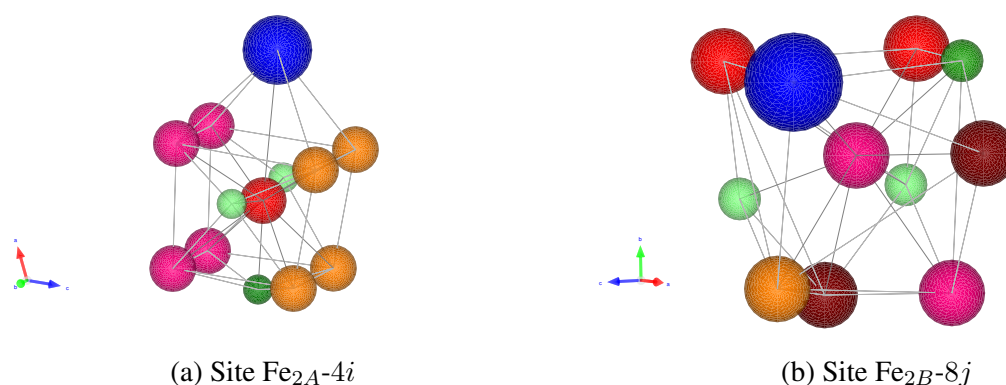


FIGURE 4.47 – Représentation schématique de l’environnement atomique des atomes de Fe, anciennement 18h, dans la structure  $C2/m$ .

En revanche, les sites de Fe de la structure  $C2/m$  montrent des volumes, ainsi que des nombres de premiers voisins bien différents :

- $Fe_{1A-4g}$  : ancien site 18g -  $V = 11,37 \text{ \AA}^3$  - Le volume est presque inchangé par rapport à la structure  $R\bar{3}m$  et il y a conservation du nombre et de la nature des premiers voisins (13 voisins). Cependant, les distances  $Fe_{1A-B}$  sont augmentées et la distance unique  $Fe_{1A}-Fe_{1A}$  est très faible :  $d = 2,46 \text{ \AA}$ . Ce site est le seul à côtoyer deux terres rares en premiers voisins.
- $Fe_{1B-8j}$  : ancien site 18g -  $V = 11,45 \text{ \AA}^3$  - Le volume du site  $Fe_{1B-8j}$  a été considérablement augmenté (+ 1,05 %) par le changement de symétrie. Sur les 13 premiers voisins en  $R\bar{3}m$ , un atome Fe s’est fait éjecter du voisinage direct (distance Fe-Fe supérieure à  $d = 3 \text{ \AA}$ ). Une distance  $Fe_{1B}-La$  est raccourcie tandis qu’une autre est augmentée au point de ne plus être dans le voisinage direct. Les distances  $Fe_{1B}-Fe_{2A}$  sont toutes très courtes. Le site possède donc 11 voisins directs (dont 1 atome  $Fe_{1B}$  à une distance limite de  $2,65 \text{ \AA}$ ).



- $\text{Fe}_{2A-4i}$  : ancien site  $18h$  -  $V = 11,08 \text{ \AA}^3$  - Ce site est le seul qui montre une diminution de son volume suite à l'abaissement de symétrie (- 2,26 %). Sur les 13 voisins originels, un voisin Fe est au-delà du voisinage direct ( $d = 2,825 \text{ \AA}$  contre  $2,6 \text{ \AA}$  maximum en  $R\bar{3}m$ ). Une distance  $\text{Fe}_{2A}\text{-B}$  est devenue très courte ( $d = 1,9 \text{ \AA}$ ). Les distances  $\text{Fe}_{2A}\text{-Fe}_{1B}$  sont très courtes, tandis que les distances  $\text{Fe}_{2A}\text{-Fe}$  restantes sont peu modifiées. Ce site possède donc 12 premiers voisins.
- $\text{Fe}_{2B-8j}$  : ancien site  $18h$  -  $V = 11,48 \text{ \AA}^3$  - Ce site est celui qui a rencontré la plus grande augmentation du volume suite à l'abaissement de symétrie (+ 1,31 %). Sur les 13 voisins en  $R\bar{3}m$ , trois atomes Fe se sont faits éjecter du voisinage direct ( $d > 2,7 \text{ \AA}$ ). Les distances  $\text{Fe}_{2B}\text{-B}$  se retrouvent fortement modifiées (une distance  $\text{Fe}_{2B}\text{-B}$  très courte, une agrandie, et une très grande). Les distances  $\text{Fe}_{2B}\text{-Fe}$  restantes sont peu modifiées. Ce site comporte donc 10 premiers voisins.

En moyenne, le volume du cristal de  $(\text{La}, \text{Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  augmente lors de l'abaissement de symétrie. Cependant, on observe localement que les variations de distances interatomiques sont toutes très différentes selon le site cristallographique considéré. Une tendance générale est de voir une forte variation des distances R-B et Fe-B (augmentation ou diminution). Ceci a très probablement une incidence sur les moments magnétiques portés par les atomes de Fe sur chacun de ces sites (Figures 4.46a, 4.46b, 4.47a et 4.47b). Cet aspect est ce que nous allons détailler dans la partie suivante.

### 4.3.5.3 Diffraction neutronique en température : Changement de structure et magnétisme

Des mesures de diffraction neutronique sur poudres de  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  (synthétisées avec du  $^{11}\text{B}$ ) ont été réalisées à l’Institut Laue-Langevin en période de confinement (programme ILL - Fast measurement). Les échantillons que nous avons pu mesurer sont  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les résultats observés pour les deux systèmes sont très similaires, donc nous détaillerons seulement le cas de  $x = 0,10$ . Comme ce qui a été vérifié par diffraction de rayons X sur poudres, on remarque que la seule impureté présente est la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Les contributions nucléaires et magnétiques de  $\text{Fe}_2\text{B}$  (Aimantation dans le plan  $(a, b)$  pour  $T < T_{SR} = 593 \text{ K}$  [57]) ont été ajustées pour chacun des affinements présentés dans cette partie. L’ajustement du diagramme de  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  à température ambiante est présenté sur la Figure 4.48.

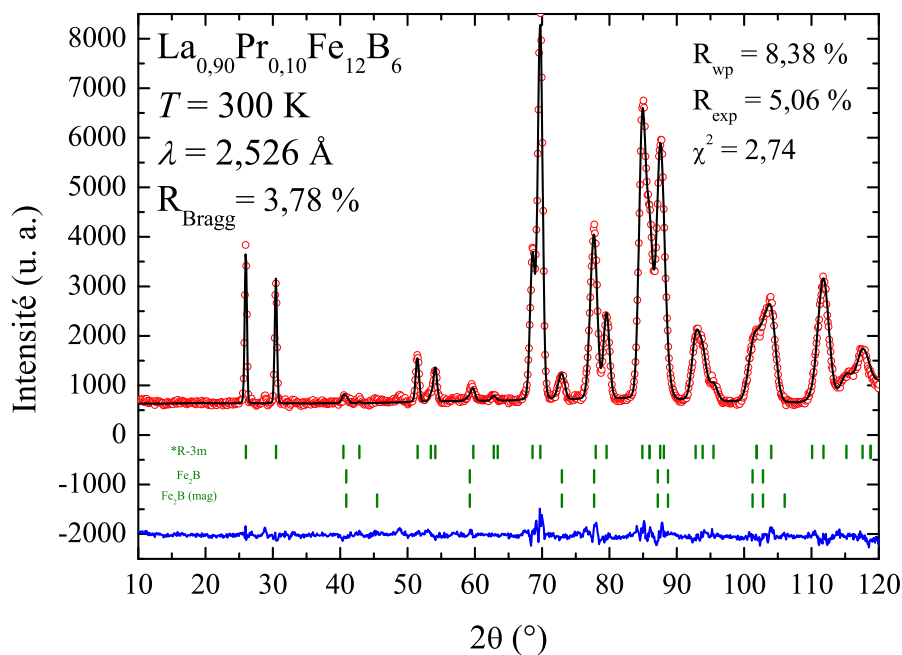


FIGURE 4.48 – Ajustement selon la méthode de Rietveld (noir) du diagramme de diffraction neutronique (rouge) du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  à température ambiante. En vert : l’indexation des pics de Bragg des différentes phases. En bleu : la différence entre l’ajustement et les points expérimentaux.

La structure  $R\bar{3}m$  est donc bien présente à haute température. Les paramètres de maille obtenus sont supérieurs à ceux mesurés par diffraction de rayons X :  $a = 9,615(2) \text{ \AA}$  et  $c = 7,604(2)$  pour le composé  $x = 0,10$  synthétisé au B naturel. Les paramètres de maille de ce  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  au  $^{11}\text{B}$  sont même supérieurs à ceux du composé parent présenté précédem-

ment ( $x = 0$ , voir partie 4.3.2). Ce phénomène a déjà été observé par notre équipe plusieurs fois, lors de différentes synthèses de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , où les paramètres de maille peuvent être significativement différents. L'explication exacte de ce phénomène est encore inconnue, mais l'on suppose que la teneur en B peut en être la cause (sur ou sous-stœchiométrie en B). Le taux d'occupation du Pr a aussi été ajusté, et le résultat indique que le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  au  $^{11}\text{B}$  est plus riche en Pr que ce qui était prévu : la teneur estimée correspond plutôt à  $x = 0,16$ . Les différents résultats (paramètres de maille et positions atomiques) de l'affinement à haute température sont indiqués dans le Tableau 4.5. On voit aussi que les positions atomiques des atomes de B sont légèrement différentes que celles ajustées à partir des diffractogrammes de rayons X présentés précédemment. Les neutrons permettant un contraste chimique à travers la longueur de diffusion cohérente (différente pour chacun des isotopes), les positions obtenues pour les atomes de B sont probablement plus proches de la réalité physique. Une transition structurale a bien été observée entre  $T = 81 \text{ K}$  et  $66 \text{ K}$ , comme on peut le voir à travers les différences majeures entre ces deux diagrammes sur la Figure 4.49. De nombreux pics se voient dédoublés, ainsi que leurs intensités fortement modifiées. L'analyse montre que le changement de structure correspond bien à celui détaillé par diffraction de rayons X (dans la partie précédente), du groupe d'espace  $R\bar{3}m$  au groupe  $C2/m$ . Le pic le plus intense de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , situé à  $2\theta = 73^\circ$ , reste bien inchangé, et ce même jusqu'à très basse température.

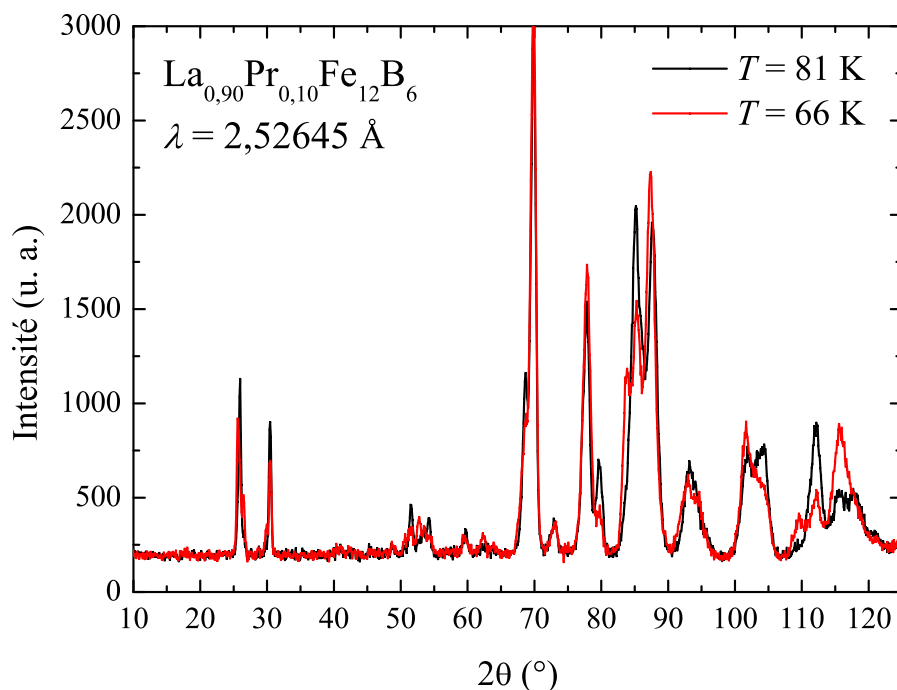


FIGURE 4.49 – Diagramme de diffraction neutronique du composé  $\text{La}_{0,905}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  à différentes températures.

TABLE 4.5 – Résultats des affinements de Rietveld ( $\lambda = 2,526 \text{ \AA}$ ) des diagrammes de diffraction neutronique mesurés à  $T = 1,5 \text{ K}$  et  $T = 300 \text{ K}$  pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Les incertitudes marquées par \* indiquent que les valeurs n’ont pas été ajustées, mais fixées.

Température (K)	300	1,5	1,5	
Groupe d’espace	$R\bar{3}m$		$C2/m$	
$a$ (Å)	9,615(2)	9,578(6)	7,580(3)	
$b$ (Å)	9,615(2)	9,578(6)	9,776(2)	
$c$ (Å)	7,604(3)	7,600(12)	5,973(1)	
$\beta$ (°)	90	90	113,21(5)	
$V/Z$ (Å <sup>3</sup> /f.u.)	202,9(2)	201,3(9)	203,4(1)	
Site de Wyckoff	La/Pr ( $3a$ )		La/Pr ( $2c$ )	
$x$	0	0	0	
$y$	0	0	0	
$z$	0	0	1/2	
Site de Wyckoff	Fe <sub>1</sub> ( $18g$ )		Fe <sub>1A</sub> ( $4g$ )	Fe <sub>1B</sub> ( $8j$ )
$x$	0,3678(7)	0,3672(*)	0	0,3109(24)
$y$	0	0	0,1268(20)	0,1644(10)
$z$	1/2	1/2	0	0,3919(64)
Site de Wyckoff	Fe <sub>2</sub> ( $18h$ )		Fe <sub>2A</sub> ( $4i$ )	Fe <sub>2B</sub> ( $8j$ )
$x$	0,4237(3)	0,4233(*)	0,5292(36)	0,1897(24)
$y$	-0,4237(3)	-0,4233(*)	0	0,3523(12)
$z$	0,0326(9)	0,0245(*)	0,2779(36)	0,0761(62)
Site de Wyckoff	B ( $18h$ )		B <sub>1</sub> ( $4i$ )	B <sub>2</sub> ( $8j$ )
$x$	0,4849(6)	0,4768(*)	0,2267(35)	0,0193(36)
$y$	-0,4849(6)	-0,4768(*)	0	0,2607(18)
$z$	0,2860(12)	0,2860(*)	0,1037(68)	0,2709(49)
moment ( $\mu_B$ )	PM	AFM	FM	
Pr	-	-	2,13±0,57	
Fe <sub>1A</sub>	-	-	0,98±0,06	
Fe <sub>1B</sub>	-	-	1,37±0,05	
Fe <sub>2A</sub>	-	-	1,44±0,04	
Fe <sub>2B</sub>	-	-	1,43±0,05	

Les facteurs de mérite en lien avec les résultats des affinements répertoriés dans le Tableau 4.5 sont présentés sur les Figures 4.48 et 4.50. Grâce au diagramme de diffraction à basse température, il a été possible d'étudier la structure magnétique et de confirmer le caractère FM de la phase cristallographique  $C2/m$  des composés  $(La, Pr)Fe_{12}B_6$ . L'affinement associé, ainsi que toutes les informations nécessaires, sont présentés Figure 4.50. Les résultats de cet affinement et de celui à haute température sont listés dans le Tableau 4.5.

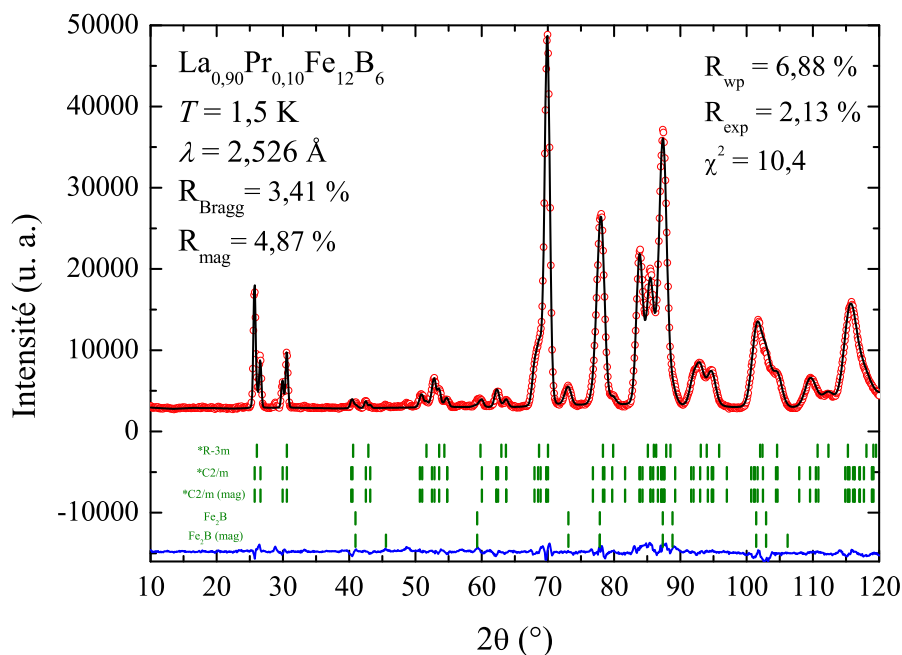


FIGURE 4.50 – Ajustement selon la méthode de Rietveld (noir) du diagramme de diffraction neutronique (rouge) du composé  $La_{0,90}Pr_{0,10}Fe_{12}B_6$  à très basse température. En vert : l'indexation des pics de Bragg des différentes phases. En bleu : la différence entre l'ajustement et les points expérimentaux.

Les mesures à 1,5 K nous ont permis d'obtenir les premières positions atomiques "précises" pour les atomes de bore dans la structure  $C2/m$ . En effet, les études de diffraction neutronique sous champ magnétique externe sur les composés  $(La, Ce)Fe_{12}B_6$  [14, 15] n'ont pas permis d'ajuster les positions atomiques des atomes B. La structure magnétique obtenue pour  $La_{0,90}Pr_{0,10}Fe_{12}B_6$  est celle d'un composé FM avec tous les moments orientés presque perpendiculairement ( $\theta = 88,3 \pm 3,5$ ) au plan  $(a, b)$ . Une structure avec les moments selon l'axe  $c$  de la structure  $C2/m$  a aussi été ajustée, et celle-ci aboutit à un résultat équivalent, mais avec des moments magnétiques plus faibles. Nous avons donc choisi de conserver la solution amenant à un moment magnétique moyen le plus proche possible des mesures macroscopiques. Cependant, même dans cette configuration magnétique, le moment moyen par atome de Fe est plus faible que pour les mesures macroscopiques ( $1,55 \mu_B$  par atome de Fe attendu). On a ici, en

moyenne, un moment par atome de Fe de  $1,3 \mu_B$ , partiellement expliqué par le moment remarquablement faible du site  $Fe_{1A}$ . Il faut aussi mentionner que la phase  $La_{0,90}Pr_{0,10}Fe_{12}B_6$  est encore constituée à 11% (en masse) de la phase cristallographique  $R\bar{3}m$ , le composé se trouve donc encore dans le domaine dans lequel les phases FM et AFM coexistent. On rappelle que  $LaFe_{12}B_6$  possède une structure magnétique de vecteur de propagation :  $\vec{k} = (\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$  avec une modulation de l'amplitude des moments magnétiques couplés de manière antiferromagnétique. La coexistence de ces deux signaux a probablement une influence sur les moments obtenus pour la phase FM.

Un moment magnétique par atome de Pr a pu être ajusté et possède une valeur de  $2,13 \pm 0,57 \mu_B$ , inférieure à la valeur théorique de l'ion  $Pr^{3+}$  ( $3,20 \mu_B$ ). Une explication de ce phénomène a été proposée par Givord et Courtois [58] : les états  $4f$  de Nd ou Pr sont relativement proches du niveau de Fermi comparé aux terres rares plus lourdes. Dans la structure de bandes des composés R-M (R = Nd ou Pr), des états  $d$  sont présents sur les sites R avec des énergies correspondant à celles des bandes des métaux  $3d$ . Ces mêmes états  $d$  sont plus proches en énergie du niveau  $4f$  que les états  $5d$  dans la terre rare R (Nd ou Pr) pure. Les états  $3d$  des métaux M s'hybrident donc avec les états  $4f$  de la terre rare légère, et cela conduit à une diminution du moment magnétique porté par celle-ci. Ce phénomène a été observé dans de nombreux composés intermétalliques R-M (avec R = Pr ou Nd) tels que  $PrCo_5$ ,  $NdCo_5$  [59, 60, 61] ou même  $Nd_2Fe_{14}B$  [62, 63, 64]. Dans l'état ferromagnétique, le moment magnétique moyen ( $1,44 \mu_B$ ) porté par les sites de fer  $4i$  et  $8j$  (issus des positions  $18h$ ) est supérieur à celui mesuré ( $1,2 \mu_B$ ) sur les sites issus des positions  $18g$  ( $4g$  et  $8j$ ). Cette caractéristique avait été déjà observée dans les composés isotypes à base de cobalt  $RCO_{12}B_6$ . Cela n'est donc pas un hasard, mais une tendance générale qui reflète bien un environnement atomique et des hybridations différentes avec les atomes premiers voisins.

Les moments ajustés pour chacun des atomes de Fe appartenant aux quatre différents sites cristallographiques (voir Table 4.5) sont à mettre en lien avec les variations de volume déterminées précédemment (voir partie 4.3.5.2). Intéressons-nous d'abord aux sites de Fe anciennement  $18g$ . Nous avons vu précédemment que le site  $Fe_{1A}$  voit son volume, le nombre de premiers voisins et leur nature inchangés lors de l'abaissement de symétrie de  $R\bar{3}m$  à  $C2/m$ . C'est aussi le seul site de Fe qui côtoie deux atomes R au lieu d'un. Il est intéressant de noter que la distance unique  $Fe_{1A}-Fe_{1A}$  est remarquablement faible. En gardant tout cela à l'esprit, c'est aussi le site de Fe où les atomes portent le moment magnétique le plus faible ( $0,98 \mu_B$ ).

Ce faible moment magnétique déterminé pour les atomes des sites  $Fe_{1A}$  est attribué (en partie) à sa spécificité d'avoir le plus d'atomes R (essentiellement La non magnétique) à proximité.

Dans le cas du site  $Fe_{1B}$ , on a observé une augmentation significative du volume de ce site (en comparaison avec le volume du site  $18g$  dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), ainsi que l'éjection du voisinage direct d'un atome de Fe et d'un atome R (total de 11 premiers voisins). En parallèle, les atomes de Fe sur ce site portent un moment magnétique plus élevé ( $1,37 \mu_B$ ) que ceux du site  $Fe_{1A}$ , possédant pourtant la même origine  $18g$ .

Venons-en maintenant aux sites anciennement  $18h$ . Le cas du  $Fe_{2A}$  (12 premiers voisins) montre un comportement singulier au sein de cette structure cristalline. On observe le moment magnétique le plus élevé ( $1,44 \mu_B$ , très proche du moment déterminé pour  $Fe_{2B}$ ), cependant, on observe une diminution significative du volume de ce site suite à l'abaissement de symétrie. De plus, les distances  $Fe_{2A}-Fe_{1B}$  sont très courtes, cela a potentiellement un rôle sur le moment des atomes des sites  $Fe_{1B}$ .

Les valeurs très proches de moments magnétiques sur les sites  $4i$  ( $Fe_{2A}$ ) et  $8j$  ( $Fe_{2B}$ ) attestent de l'importance de la présence de métalloïde (trois atomes de bore) [65]. La légère différence de volume de Wigner-Seitz n'étant pas déterminante sur l'amplitude du moment du fer. Cela s'explique par la sensibilité du magnétisme du fer à son environnement atomique local comme discuté dans la référence [65].

Pour le site  $Fe_{2B}$  (10 premiers voisins), on observe une évolution différente. En effet, comme pour le  $Fe_{2A}$ , les atomes appartenant au site  $Fe_{2B}$  montrent un moment plus élevé ( $1,43 \mu_B$ ), mais accompagné d'une augmentation significative du volume de ce site.

En résumé, pour mieux comprendre le moment magnétique propre à chacun des sites suite à l'abaissement de symétrie, il faut prendre en compte les deux facteurs déterminants identifiés pour ce composé :

- i) le plus faible nombre d'atomes magnétiques autour du site Fe- $18g$  (7 Fe proches voisins autour du site Fe- $18g$  contre 9 Fe pour l'autre site Fe- $18h$ ) favorisant un moment magnétique plus bas pour le site Fe- $18g$ .
- ii) La présence de quatre atomes métalloïdes (bore) tend à réduire le moment magnétique du Fe sur les sites originellement  $18g$ , à travers la forte hybridation des orbitales  $2p$  du B aux orbitales  $3d$  du Fe. En effet, les sites anciennement  $18h$  ont moins d'atomes B en proches voisins.

### 4.3.6 Bilan des résultats sur le système $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$

Nous avons d'abord vu, en combinant mesure par diffraction de rayons X et microscopie électronique (+ EDX), que la substitution du Pr au La dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est possible. Celle-ci cause une diminution significative des paramètres de maille ( $\Delta V/V = -0,218\%$ ), et que la limite de solubilité du Pr dans  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  est située proche de  $x = 0,20$ . Il a aussi été montré que les compositions plus riches en Pr peuvent se former, mais celles-ci coexistent avec des teneurs moins riches au sein d'une matrice fortement hétérogène. Les phases d'impuretés rencontrées lors de ces synthèses ont été identifiées et quantifiées jusqu'à  $x = 0,15$ . La structure de l'impureté  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  s'est révélée être très intéressante de par sa complexité. Une étude des propriétés physiques de ces phases pures serait intéressante, car l'état des connaissances actuelles sur ces systèmes est encore incomplet.

L'étude des propriétés magnétiques du système  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ( $x = 0$  à  $0,15$ ) a permis de mettre à jour plusieurs éléments. Le premier effet notable qu'a montré cette substitution est l'apparition d'une température de mise ordre ferromagnétique sans champ magnétique externe pour une teneur en Pr comprise entre  $x = 0,05$  et  $0,10$ . En effet, le composé  $x = 0,05$  possède un état fondamental AFM. Cependant, les transitions métamagnétiques observées (AFM-FM+AFM ou PM-FM) se produisent sous l'action d'un champ magnétique bien inférieur au champ requis pour le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Ceci indique un renforcement des interactions d'échange FM au sein de ce composé par l'action des atomes Pr sur ce système. Ce phénomène est accentué pour les teneurs en Pr plus importantes ( $x \geq 0,10$ ), confirmant l'action du Pr sur le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Il est nécessaire de mentionner que pour des compositions nominales comme  $x = 0,30$ , le composé se trouve dans un état fondamental purement FM avec une  $T_c$  proche de 120 K. Les propriétés de ces composés très riches en Pr n'ont pas pu être déterminées à cause de leur trop grande hétérogénéité chimique. Grâce aux mesures thermomagnétiques sous champs magnétiques externes et aux courbes d'aimantations entre 2 K et 200 K, il a été possible de détailler les diagrammes de phases magnétiques des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  avec  $x$  allant de  $0,05$  à  $0,15$ . L'introduction d'une terre rare magnétique légère (Pr) dans le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  cause donc un renforcement important des interactions d'échange ferromagnétiques. Ce renforcement des interactions FM est responsable d'une diminution significative des valeurs de champs critiques, et même de l'apparition d'une température de mise en ordre FM sous champ nul pour les plus fortes teneurs en Pr. Ce phénomène est principalement attribué à l'effet du Pr sur le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . En effet, le moment des terres rares légères issues



de la couche  $4f$  se couple de manière ferromagnétique avec le moment  $3d$  des métaux de transitions Fe, Co et Ni à travers une interaction  $3d-5d-4f$  [66, 67, 68, 69, 70].

Il a ensuite été montré que les propriétés physiques de ces composés sont intimement liées aux transitions métamagnétiques observées. En effet, les mesures d'aimantations isothermes ont permis de mettre à jour des effets magnétocaloriques direct (proche de  $T_c$ ) et inverse (autour de  $T_{AFM-FM}$ ). La gamme de température accessible par la substitution chimique, ainsi que l'amplitude de l'effet magnétocalorique direct font de ce système un candidat possible pour la réfrigération magnétique à basse température ( $40\text{ K} < T < 120\text{ K}$ ). Par ailleurs, la résistivité dans ces composés est fortement dépendante de l'ordre magnétique. Une forte baisse de la résistivité est observée lorsque l'ordre FM est forcé sous l'action du champ ou de la température (magnétorésistance géante). Les mesures de dilatométrie et de magnétostriction sur le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  ont mis en lumière les variations d'élongation et de volume associées aux différentes transitions métamagnétiques et laissaient présager d'un changement important des paramètres de maille et/ou de la structure. De plus, lors de mesures de dilatométrie sous champ nul, une dilatation de l'échantillon a été observée lors de la descente en température à partir de  $75\text{ K}$ . L'étude de la chaleur spécifique du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  a révélé leurs caractères particuliers. La contribution propre aux électrons de conduction de ces deux systèmes est assez importante pour être apparentée aux systèmes à fermions lourds. Ceci traduit une forte densité d'état proche du niveau de Fermi pour cette série de composés, même si celle-ci semble diminuer sous l'action du Pr. Les températures de Debye ont pu être déterminées (proche de  $580\text{ K}$ ) et sont typiques de composés intermétalliques. La contribution magnétique à la chaleur spécifique s'est révélée être composée de deux parties. Une attribuable aux excitations collectives de spins autour de  $T_c$  et une autre attribuable à des anomalies de Schottky largement au-dessus de  $T_c$ . L'explication exacte derrière ce phénomène est encore inconnue pour les composés de type  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$ . Pour les composés de type  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$ , ces anomalies de Schottky à haute température, sont attribuées à la structure magnétique chirale de ces composés (structures coniques pour les sites de métaux  $3d$ ).

Pour finir, l'étude en diffraction de rayons X et de neutrons en température sous champ nul a révélé une transition structurale sous champ nul à partir de  $x = 0,10$ . La transition est la même que celle qui a été observée pour le système  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , un abaissement de symétrie d'une structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$  à une structure monoclinique  $C2/m$  à partir de  $T \approx 75\text{ K}$ . Nous avons détaillé l'évolution du volume de ces deux mailles en fonction de la tem-

pérature pour parvenir à la conclusion suivante : bien que les deux mailles voient leur volume diminuer avec la température décroissante, le volume de la maille monoclinique ( $V/Z$ , avec  $Z = 2$ ) est environ 1% plus important que celui de la maille rhomboédrique ( $V/Z$ , avec  $Z = 3$ ), ce qui explique les effets de dilatation et de magnétostriction anormaux observés précédemment. Les environnements atomiques des différents sites de la structure monoclinique ont été détaillés et mis en lien avec la structure magnétique observée par diffraction neutronique. En effet, la diffraction de neutrons a permis de mettre en évidence que cette transition structurale est accompagnée d'une mise en ordre FM sous champ nul des moments portés par les atomes de Fe pour  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . Il apparait aussi que la faible quantité de Pr présente est, elle aussi, couplée de manière ferromagnétique avec le sous-réseau de Fe. C'est une différence notable par rapport au système  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , qui montre cette transition magnéto-structurale seulement sous l'action d'un champ externe et de la température.

## 4.4 Étude de la série de composés $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$

### 4.4.1 Introduction

Le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  et les différentes substitutions chimiques possibles ont été étudiés de manière très détaillée par notre équipe lors de la thèse de Léopold Diop [11, 71], mais ces résultats ne sont pas tous publiés. On peut mentionner la substitution d'un élément M ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{ou Cu}$ ) au Fe. Dans le cas du système  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ , la solution solide est complète, et les compositions extrêmes sont bien comprises. Contrairement au ferromagnétisme plutôt simple du composé isotype  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  montre un comportement magnétique plus complexe caractérisé par une structure AFM modulée en amplitude en dessous de  $T_N = 36 \text{ K}$  ce qui est une température de mise en ordre particulièrement basse et inhabituelle pour un composé si riche en Fe. Prenons le système  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ , pour une teneur de Co  $x < 0,75$  - le composé se comporte de manière identique au composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , mais avec des valeurs de champs critiques de transitions décalées à très hautes valeurs (Co :  $x = 0,5$  à  $4 \text{ K} - \mu_0 H_{crit} \approx 46 \text{ T}$ ) [11]. L'autre extrémité est  $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ , un composé FM avec une structure magnétique incommensurable ( $\vec{k} = (0,0,z)$  conique ( $\theta = 60^\circ$ ) [11]. Pour les teneurs moins riches en Co  $x = 11$  à  $8$ , le système voit son aimantation et sa température de Curie diminuer linéairement, de manière similaire à ce qui a été observé pour le système  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ . Les propriétés magnétiques du système  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$  entre ces deux extrêmes AFM et FM, c'est-

à-dire avec  $1 < x < 8$ , sont interprétées comme un état AFM très stable à basse température et ne montrant aucune transition métamagnétique sous champ appliqué jusqu'à 60 T. On peut mentionner que l'évolution de la susceptibilité paramagnétique dans ce domaine de compositions ( $x = 1$  à 8) ne semble pas suivre la loi de Curie-Weiss, ni même une loi de Curie-Weiss modifiée. Ce comportement est remarquable et mérite d'être étudié plus en détails.

Les systèmes  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{B}_6$  et  $\text{LaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{B}_6$  ont aussi été étudiés par notre équipe [11]. Dans le cas du Mn, la limite de solubilité se situe autour de  $x = 1$ , tandis que pour le Cu, celle-ci est encore moindre ( $x < 0,15$ ). La substitution du Mn au Fe entraîne une forte augmentation du champ critique de la transition métamagnétique. Inversement, la substitution du Cu au Fe, quant à elle, diminue le champ de transition.

La substitution du Ni au Fe est possible en considérant le rayon métallique du Ni ( $r_{\text{Ni}} = 1,246 \text{ \AA}$  [72]) et les synthèses réalisées par Léopold Diop lors de sa thèse (résultats non publiés). Cependant,  $\text{LaNi}_{12}\text{B}_6$  [73] est un composé paramagnétique de Pauli renforcé par l'échange et cristallise dans un groupe d'espace différent ( $Cc/mmm$  [74] ou  $Cmc2_1$  [75] selon les sources). De plus, le composé  $\text{LaFe}_{11}\text{NiB}_6$  avait pour propriétés de ne montrer aucune transition métamagnétique à basse température même sous l'application d'un champ de 60 T, bien que la structure cristallographique soit toujours la même. Ces modifications très importantes des propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  suite à la substitution du nickel au fer n'ont pas été étudiées au-delà de  $x = 1$ . Si les études sur les systèmes  $\text{LaFe}_{12-x}\text{M}_x\text{B}_6$  sont utiles et contribuent à une meilleure compréhension de ceux-ci, elles ont le défaut de modifier le sous-réseau magnétique.

Un autre type de substitution qui n'a pas encore été exploré est la substitution d'un élément léger au B conduisant à la formule  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{Z}_x$  (avec Z, un élément métalloïde de taille similaire au B). Cette approche que nous proposons permet d'agir sur la structure cristalline tout en conservant la symétrie cristalline et en préservant intact le sous-réseau magnétique de Fe. Aucune substitution de ce type n'est rapportée dans la littérature, signalons cependant que certaines sources tentent d'expliquer les différents groupes d'espaces des phases  $\text{RNi}_{12}\text{B}_6$  par un possible déficit en B favorisant la formation de la phase  $R\bar{3}m$  [75]. À notre connaissance, l'existence des phases de type  $\text{RFe}_{12}\text{C}_6$  n'a jamais été recensée à ce jour. Les phases binaires, de ratio fer sur métalloïde ( $\text{Fe}/(\text{B,C})$ ) proche, telles que  $\text{Fe}_2\text{C}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$  (ainsi que  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_3\text{B}$  [76]) existent et sont thermodynamiquement stables [77, 78], ceci nous a donc poussé à envisager la possibilité de la substitution du C au B,  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ .

Notre premier objectif est donc de savoir si le carbone peut être substitué au bore, et, le cas

échéant, déterminer la limite de solubilité du C dans le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . Ensuite, nous étudierons l'influence de cette substitution sur les propriétés magnétiques de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Pour cela, nous commencerons par l'étude de ces composés (enrichis en C) avec diffraction de rayons X de laboratoire. En complément, nous vérifierons le ratio La/Fe par microscopie électronique à balayage combinée à de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDX). En plus de ces techniques, nous avons pu mesurer ces borocarbures en diffraction de rayons X (haute résolution) sur une ligne du synchrotron de l'ESRF. Ces résultats serviront donc à conclure sur l'étendue de la solubilité du carbone dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . Enfin, nous pourrions nous intéresser aux propriétés magnétiques de ces composés grâce aux mesures d'aimantation à basses températures jusqu'à 14 T et aux mesures à plus hautes températures réalisées au laboratoire HZDR pour bénéficier de champs intenses pulsés jusqu'à 60 T.

#### 4.4.2 Propriétés structurales et chimiques des composés $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$

La vérification de la structure cristalline des composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  a été effectuée par diffraction de rayons X.

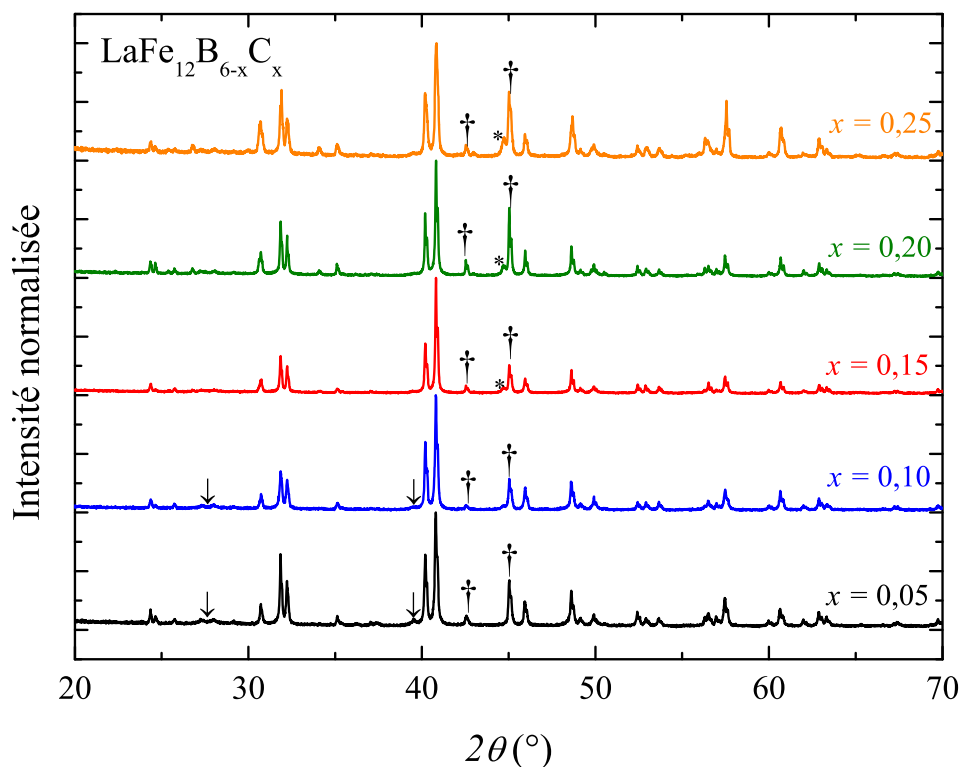


FIGURE 4.51 – Diagrammes de diffraction de rayons X, mesurés avec le rayonnement  $K_{\alpha_{1,2}}$  du cuivre, de différentes compositions nominales de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  à température ambiante. Le symbole † correspond à la phase  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$ , le symbole ‡ à  $\text{La}(\text{OH})_3$  et le symbole \* à la phase  $\alpha\text{-Fe}$ .

Les clichés de diffraction réalisés sur les compositions nominales  $x = 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,20$  et  $0,25$  sont comparés sur la Figure 4.51. On observe que ces composés enrichis au carbone semblent cristalliser dans le même groupe d'espace ( $R\bar{3}m$ ) que le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

Les impuretés rencontrées pour les plus faibles teneurs en C ( $x = 0,05$  et  $0,10$ ) sont l'hydroxyde de lanthane  $\text{La}(\text{OH})_3$  et le composé  $\text{Fe}_2\text{B}$  très faiblement enrichi au carbone :  $\text{Fe}_2(\text{B}_{1-\epsilon}, \text{C}_\epsilon)$ . Sa teneur en carbone est inconnue pour le moment. On observe à partir de  $x = 0,15$  (Figure 4.51) qu'une impureté supplémentaire se forme, c'est le  $\alpha\text{-Fe}$ . Sa proportion augmente progressivement avec la teneur en C à partir de  $x = 0,15$ . Une augmentation de la fraction de  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$  est aussi observée lorsque la teneur en C croît. Pour la composition  $x = 0,25$ , le diagramme ne peut plus être ajusté selon la méthode Rietveld en utilisant les phases cristallographiques utilisées précédemment. En effet, plusieurs pics de la phase  $R\bar{3}m$  deviennent très larges et impossibles à indexer. Ceci laisse présager une possible distorsion structurale. Cependant, par manque de temps, cet aspect n'a pas pu être étudié, mais mérite d'être approfondi. Pour toutes les compositions jusqu'à  $x = 0,20$  comprise, il a été possible d'ajuster les diagrammes présentés sur la Figure 4.51 selon la méthode de Rietveld. Les affinements pour les compositions de  $x = 0,05$  à  $0,15$  sont très similaires, nous ne présenterons donc que les affinements  $x = 0,05$  et  $0,20$ . Ceux-ci sont illustrés sur les Figures 4.52a et 4.52b, respectivement.

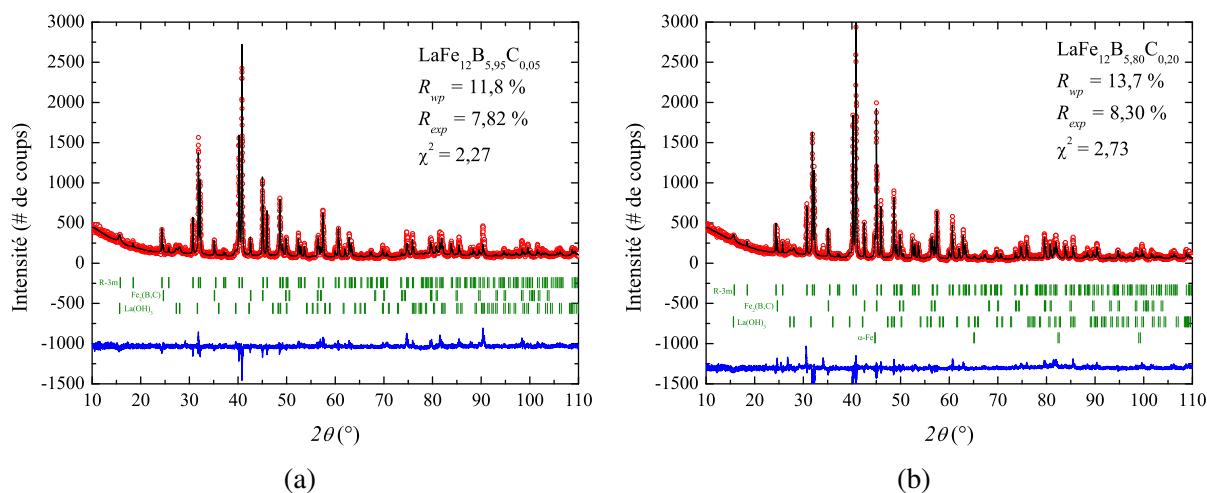


FIGURE 4.52 – Ajustement selon la méthode de Rietveld (en noir) des diagrammes de diffraction de rayons X mesurés avec le rayonnement  $K_{\alpha_{1,2}}$  du cuivre (en rouge) pour les composés (a)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,95}\text{C}_{0,05}$  (b)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,80}\text{C}_{0,20}$ . En bleu : la différence entre l'ajustement et les données expérimentales. En vert : les positions des pics de Bragg des différentes phases cristallographiques.

Pour les compositions avec  $x$  allant de  $0,05$  à  $0,15$ , la fraction de phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  est

relativement constante, environ 81 % massiques pour ces trois compositions. Une différence notable est observée pour  $x = 0,20$  : la proportion de phase  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$  augmente jusqu'à 22 % massiques au détriment de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  (73 %). Pour chacune de ces compositions, la quantité d'hydroxyde de lanthane était à la limite du seuil de détection et les affinements ont tous donné des quantités inférieures à 2 % en masse. Les proportions en  $\alpha\text{-Fe}$  ajustées pour  $x = 0,15$  et  $0,20$  sont autour de 3 %. Pour ces mêmes compositions, une phase cristallographique supplémentaire (visible sur la Figure 4.51 proche de  $2\theta = 25^\circ$ ) est présente, mais celle-ci est en trop faible quantité pour être ajustée. Plus de détails sont présents sur cette impureté en fin de partie (voir mesures EDX).

Il est assez difficile d'étudier l'évolution des paramètres de maille avec la teneur en carbone par de la diffraction de rayons X de laboratoire. En effet, les changements apportés par de si petites quantités de carbone sont à la limite du seuil de "différentiation" de nos diffractomètres. De plus, il persiste actuellement une certaine dispersion des paramètres de maille du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , comme on peut le voir sur les Figures 4.53a et 4.53b.

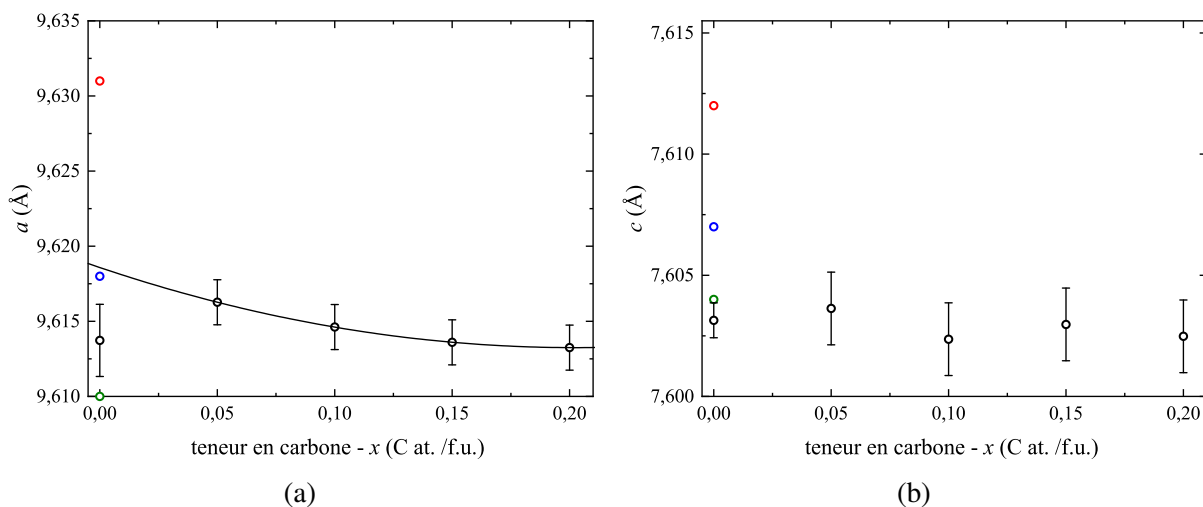


FIGURE 4.53 – Évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la composition nominale en carbone de la série de composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . En rouge, les paramètres de maille pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  selon différentes études de la littérature. Le symbole  $\circ$  indique les paramètres de maille dans l'étude [8], le symbole  $\circ$  indique l'étude par Fujieda et al. [29], et le symbole  $\circ$  fait référence à l'étude par Rosenberg et al. [1].

Cette particularité du système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  mérite d'être étudiée plus en détails (notamment l'influence des sur/sous stœchiométrie en bore sur les paramètres de maille). En dépit de cela, on observe que le paramètre  $a$  semble diminuer très légèrement avec la teneur en carbone croissante, mais le changement est de l'ordre du millièbre d'Ångström. La variation la plus

importante de  $a$  est observée lors du passage de  $x = 0,05$  à  $0,10$ . Pour les compositions plus riches en carbone, les variations de  $a$  (de proche en proche) sont très faibles, voire presque inexistantes entre  $x = 0,15$  et  $0,20$ . Le paramètre  $c$  (Figure 4.53b) reste constant sur tout le domaine de composition considéré ( $0,05$  à  $0,20$ ). La substitution du carbone au bore semble donc avoir un effet plus prononcé dans le plan de base ( $a, b$ ) de la structure rhomboédrique. L'évolution du volume de la maille en fonction de la teneur en carbone est représentée sur la Figure 4.54. On distingue très bien la diminution plus importante de volume de  $x = 0,05$  à  $0,10$ , principalement attribuée aux changements dans le plan ( $a, b$ ). Une faible diminution du volume est ensuite observée de  $x = 0,10$  à  $0,20$ .

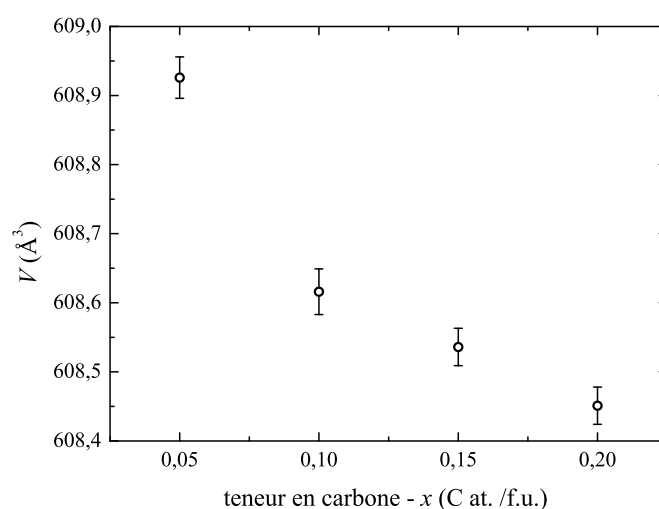


FIGURE 4.54 – Évolution du volume de maille  $V$  en fonction de la composition nominale en carbone de la série de composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$

En complément de la diffraction de rayons X sur poudres, ces composés ont été étudiés par MEB/EDX jusqu'à  $x = 0,15$  (valeur à partir de laquelle les changements sur la maille sont encore plus faibles). Ceci nous a permis de confirmer le ratio La/Fe des différentes phases présentes. Le Tableau 4.6 récapitule les résultats de cette étude. Les ratios La/Fe mesurés pour la matrice de chacun de ces composés sont en accord avec la présence majoritaire de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ .

Pour le composé  $x = 0,05$ , on a détecté une phase dont le ratio atomique La/Fe est d'environ un quart. Cette phase est très probablement de type  $\text{LaFe}_4(\text{B}, \text{C})_4$ . Rappelons que ce type d'impureté a aussi été trouvé dans des ternaires à proximité des phases  $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$  et  $\text{RFe}_{12}\text{B}_6$ . Pour tous ces composés, la phase la plus riche en élément lourd (ici le lanthane), est l'hydroxyde de terre rare  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Cet hydroxyde n'est présent qu'en très faibles quantités dans ces composés. La phase d'impureté la plus pauvre en éléments lourds est soit le  $\alpha\text{-Fe}$ , soit le  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$ .

L'analyse de la diffraction de rayons X permet de conclure que c'est essentiellement la phase  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$ .

TABLE 4.6 – Résultats des mesures EDX pour les différentes phases des échantillons de compositions nominales  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . La distance de travail était de 8 mm et la tension d'accélération de 20 kV.

Composition nominale	Phase	Ratio La/Fe mesuré	Formule chimique
$x = 0,05$	matrice	0,081(7)	$\text{LaFe}_{12}(\text{B}, \text{C})_6$
	phase 1 (noir)	0	$\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$
	phase 2 (gris)	0,246(4)	$\text{LaFe}_4(\text{B}, \text{C})_4$
	phase 3 (blanc)	$\gg 1$	$\text{La}(\text{OH})_3$
$x = 0,10$	matrice	0,080(7)	$\text{LaFe}_{12}(\text{B}, \text{C})_6$
	phase 1 (noir)	0	$\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$
	phase 2 (gris)	-	-
	phase 3 (blanc)	$\gg 1$	$\text{La}(\text{OH})_3$
$x = 0,15$	matrice	0,082(7)	$\text{LaFe}_{12}(\text{B}, \text{C})_6$
	phase 1 (noir)	0	$\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$ ou $\alpha\text{-Fe}$
	phase 2 (gris)	1,933(6)	$\text{La}_2\text{Fe}(\text{B}, \text{C})_x$
	phase 3 (blanc)	$\gg 1$	$\text{La}(\text{OH})_3$

Pour le composé  $x = 0,15$ , nous avons identifié une impureté composée d'un mélange de Fe et La selon un ratio atomique La/Fe égal à deux. Il n'existe pas de phase  $\text{La}_2\text{Fe}$  dans le diagramme de phases binaires [79]. Les seuls composés de la littérature rappelant un ratio similaire sont  $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  ( $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  est le seul composé stable de la série  $\text{R}_2\text{FeB}_6$  [5, 80] et cristallise selon le type structural de  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$ ) et  $\text{Nd}_2\text{FeB}_3$  (structure cristalline rhomboédrique  $R\bar{3}m$  [81]). On en déduit que le système  $\text{La}_2\text{Fe}(\text{B}, \text{C})_3$  est très probablement celui qui s'est formé, à cause de la température de recuit choisit lors de la synthèse de nos échantillons (proche de  $900^\circ\text{C}$ ). Dans les phases  $\text{R}_2\text{FeB}_3$ , le Fe est non magnétique [81], et la  $T_c$  est inférieure à 70 K (pour  $\text{R} = \text{Nd}$  et  $\text{Gd}$ ). De plus, le seul moment mesuré est attribué à la terre rare, donc pour  $\text{R} = \text{La}$ , le composé devrait être non magnétique. Ces composés en proportions infimes et au signal magnétique quasi inexistant ne poseront pas de problème lors du traitement du signal magné-



tique. À notre connaissance, aucune étude antérieure n'a montré la formation d'une de ces deux phases à partir du lanthane. L'existence possible de  $\text{La}_2\text{FeB}_3$  et  $\text{LaFe}_4(\text{B}, \text{C})_4$  est un premier résultat de notre étude. La présence du carbone lors de cette synthèse a potentiellement favorisé la formation de cette phase peu étudiée. Une étude sur ce sujet est nécessaire pour vérifier cette hypothèse.

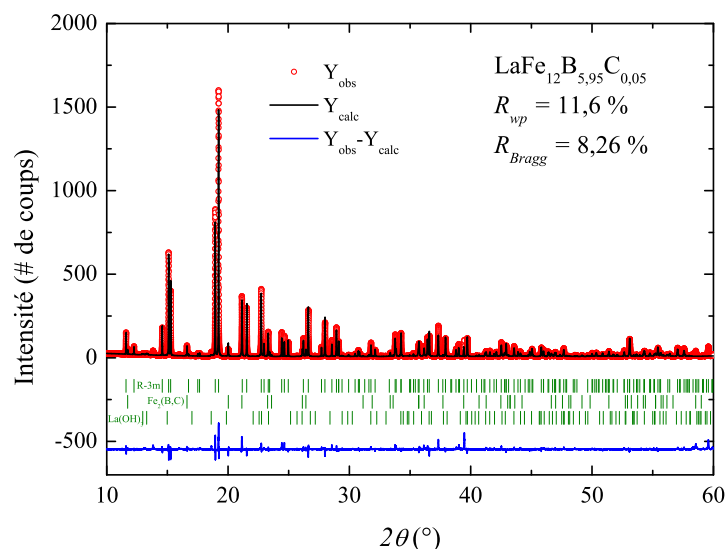


FIGURE 4.55 – Ajustement selon la méthode de Rietveld (en noir) des diagrammes de diffraction de rayons X ( $\lambda = 0,738012 \text{ \AA}$ ) (en rouge) pour le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,95}\text{C}_{0,05}$ . En bleu : la différence entre l'ajustement et les données expérimentales. En vert : les positions des pics de Bragg des différentes phases cristallographiques.

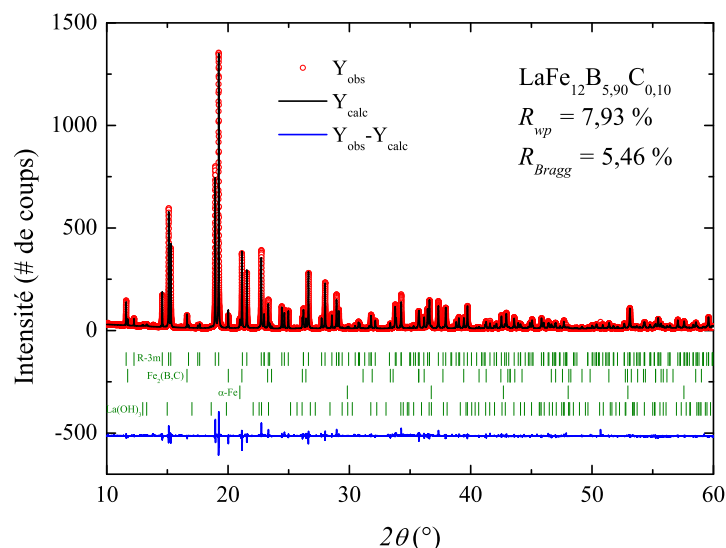


FIGURE 4.56 – Ajustement selon la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X ( $\lambda = 0,738012 \text{ \AA}$ ) (en rouge) pour le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,90}\text{C}_{0,10}$ . En bleu : la différence entre l'ajustement et les données expérimentales. En vert : les positions des pics de Bragg des différentes phases cristallographiques.

Des mesures de diffraction de rayons X avec le rayonnement synchrotron ont été réalisées à l'ESRF (ligne BM20 - ROBL - The Rossendorf Beamline [82]). Celles-ci ont été faites dans le but de déterminer les paramètres de maille de cette série de composés avec une très bonne précision. Les affinements de Rietveld de ces diagrammes sont présentés sur les Figures 4.55 et 4.56. Les phases rencontrées sur ces diagrammes sont les mêmes que celles identifiées par mesures MEB/EDX.

Ces affinements permettent (pour la phase principale  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ ) d'extraire des paramètres de maille de haute précision, ainsi que des positions atomiques très fines et les facteurs d'agitation thermique associés à chaque site cristallographique. Une partie de ces résultats est rapportée dans la Table 4.7.

TABLE 4.7 – Résultats des affinements de Rietveld des diffractogrammes Synchrotron à température ambiante des composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  avec  $x = 0,05$  et  $0,10$  ( $\lambda = 0,738012 \text{ \AA}$ ).

Composition nominale	$\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,95}\text{C}_{0,05}$	$\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,90}\text{C}_{0,10}$
$a$ (Å)	9,6179(2)	9,6146(2)
$c$ (Å)	7,6046(4)	7,6041(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	609,21(4)	608,75(3)
$\text{Fe}_1$ (18g)		
$x$	0,3687(5)	0,3688(5)
$\text{Fe}_2$ (18h)		
$x$	0,4243(3)	0,4242(3)
$z$	0,0354(7)	0,0341(6)
B et C (18h)		
$x$	0,4904(31)	0,4848(26)
$z$	0,2821(62)	0,2904(56)

Les facteurs de mérite présentés sur les Figures 4.55 et 4.56 ( $R_{wp}$  et  $R_{Bragg}$ ) attestent de la qualité de ces affinements. Il convient d'aborder ces affinements sous un regard critique, car bien que le modèle structural soit adapté pour la phase principale  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ , l'impureté  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$  montre un continuum de pics (pic carré sur le diagramme) visible seulement à travers la résolution expérimentale de cette ligne synchrotron. Ceci est attribué à la coexistence de phases de différentes teneurs en carbone au sein de  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{C})$ . Signalons aussi que les pics de diffraction présentent tous une asymétrie rendant l'affinement plus difficile à réaliser avec les formes de pics disponibles dans FullProf\_Suite. De plus, certaines phases d'impuretés sont en très faibles quantités et seuls leurs paramètres de maille sont ajustables.

Ces ajustements mériteraient donc d'être encore perfectionnés, car plusieurs aspects du modèle laissent à désirer. On peut mentionner la forme des pics de diffraction, qui montre une asymétrie très difficile à modéliser avec la suite de logiciel FullProf\_Suite, et les détails structuraux encore inexplorés des phases d'impuretés (en très faibles quantités).

Les paramètres de déplacement atomique isotrope  $B_{iso}$  ont pu être affinés pour chaque site cristallographique dans le cas du composé  $x = 0,05$  :

- La :  $B_{iso} = 0,3(1) \text{ \AA}^2$
- Fe<sub>1</sub> et Fe<sub>2</sub> :  $B_{iso} = 0,40(7) \text{ \AA}^2$
- B/C :  $B_{iso} = 1,3(9) \text{ \AA}^2$

Ces valeurs ont été fixées pour les plus hautes teneurs en carbone. Il est aussi notable que la quantité d'impuretés augmente sensiblement lorsque la teneur en carbone est plus élevée. Les paramètres de maille de la composition nominale  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,85}\text{C}_{0,15}$  ont aussi pu être ajustés :  $a = 9,6142(2) \text{ \AA}$  et  $c = 7,6023(3) \text{ \AA}$  ont donc été déterminés. Ces valeurs de  $a$  et  $c$  sont très légèrement inférieures à celles du composé  $x = 0,10$  (voir Tableau 4.7). À travers les résultats rapportés dans le Tableau 4.7, on observe avec précision l'évolution anisotrope de la maille cristalline. En effet, le paramètre  $a$  diminue faiblement de  $x = 0,05$  à  $0,10$  ( $\Delta a/a = -0,03 \%$ ), tandis que le paramètre  $c$  diminue de manière encore plus faible ( $\Delta c/c = -0,007 \%$ ). Ceci confirme donc ce que l'on avait partiellement mis à jour grâce à la diffraction de rayons X de laboratoire. La diminution de  $a$  observée entre  $x = 0,10$  et  $0,15$  est bien moindre que celle observée entre  $x = 0,05$  et  $0,10$  : on a  $\Delta a/a = -0,004 \%$ . Cependant, la diminution du paramètre  $c$  devient plus prononcée  $\Delta c/c = -0,02 \%$ . Ceci explique la faible diminution du volume de la maille observée pour  $x > 0,10$ . Ces variations très faibles des paramètres de maille proche de  $x = 0,15$ , ainsi que l'augmentation significative des quantités d'impuretés pour  $x > 0,15$  nous indiquent que la limite de solubilité du carbone dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est proche de  $x = 0,15$ .

La diffraction de rayons X a permis de montrer une très faible évolution anisotrope de la maille cristalline avec la teneur en carbone croissante. Une saturation des paramètres de maille semble être atteinte proche de  $x = 0,15$ . La microscopie électronique, combinée à l'EDX, a permis de vérifier les ratios atomiques La/Fe des différentes phases et d'identifier les composés chimiques impossibles à identifier par diffraction de rayons X de laboratoire à cause de leur présence en quantité négligeable. Les données de DRX Synchrotron sont récentes, ces résultats sont donc perfectibles (notamment pour la forme des pics de diffraction) et pourraient

bénéficier d'études complémentaires par microsonde de Castaing ou microscopie électronique à transmission. La prochaine partie portera sur les propriétés magnétiques de cette série de composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . Suites aux résultats de cette étude structurale et chimique, nous nous concentrerons sur les compositions  $x = 0,05 - 0,10$  et  $0,15$ .

### 4.4.3 Propriétés magnétiques des composés $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$

#### 4.4.3.1 Mesures d'aimantation à basses températures

Le comportement magnétique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  ayant déjà été détaillé précédemment pour l'étude sur la série de composés  $(\text{La}, \text{Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ , nous rappelons seulement que celui-ci est antiferromagnétique, avec une  $T_N = 36$  K [8]. Ce composé présente des transitions métamagnétiques sous champ externe, dont le processus d'aimantation varie avec la température. Pour comprendre l'effet de la substitution du C au B dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , nous avons d'abord effectué des mesures thermomagnétiques sur le composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (Figure 4.57a), puis comparé celles-ci avec les mesures obtenues pour les compositions  $x = 0,05$  et  $0,10$  (Figures 4.57b et 4.58) du système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ .

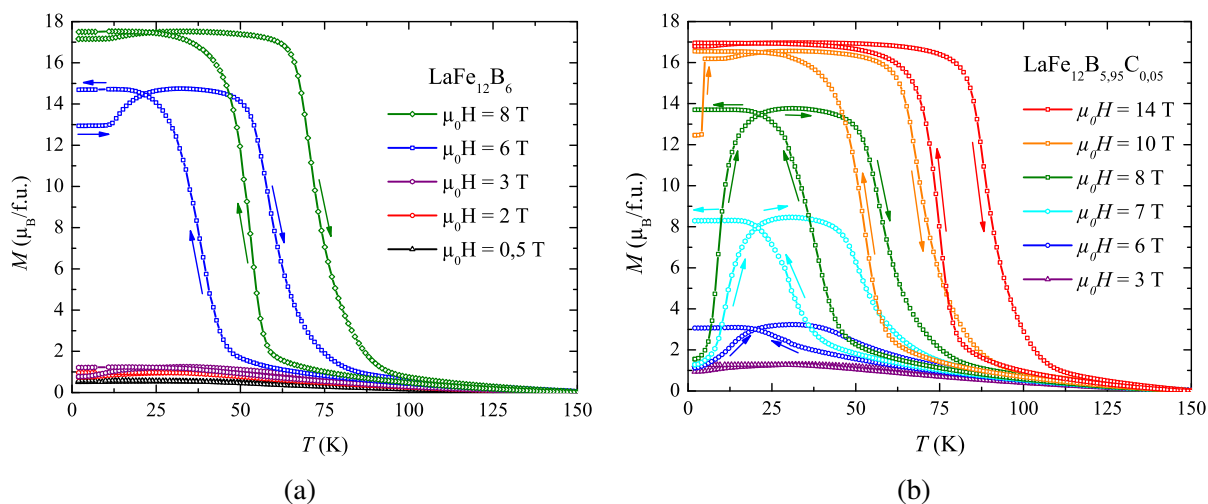


FIGURE 4.57 – Courbes thermomagnétiques pour différentes compositions nominales de la série de composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . (a)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  en montée en température après refroidissement sous champ nul puis en descente sous champ magnétique externe non nul. (b)  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,95}\text{C}_{0,05}$  mesuré en montée en température après refroidissement sous champ nul.

Les courbes d'aimantation isochamps mesurées sur  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  jusqu'à 3 T sont caractéristiques du comportement antiferromagnétique dans l'état fondamental. Pour les champs forts, un comportement de type ferromagnétique est clairement illustré par la courbe enregistrée sous

8 T. Pour les valeurs de champs intermédiaires, le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  peut présenter un comportement plus complexe, conséquence de la coexistence, à basse température, d'une fraction ferromagnétique et d'une autre antiferromagnétique dans l'échantillon. Une illustration est donnée par la courbe isochamp mesurée à 6 T - Figure 4.57a - pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ .

Pour  $x = 0,05$  (Figure 4.57b), l'allure de courbe en cloche, typique des transitions magnétiques AFM $\rightarrow$ FM $\rightarrow$ PM après refroidissement sous champ nul, peut être retrouvée pour  $\mu_0 H = 6 - 7 - 8$  et 10 T. Pour la courbe sous champ externe de 10 T, on observe même un saut abrupt d'aimantation lors de la montée en température (Figure 4.57b - courbe orange). À basse température et pour  $\mu_0 H = 14$  T, le composé est déjà dans l'état FM et, par conséquent, la courbe thermomagnétique ne reflète que la transition magnétique de l'état FM à l'état PM. Une autre observation dans les courbes thermomagnétiques de la Figure 4.57b est la forte hystérésis thermique près du point de Curie, qui atteste du caractère du premier ordre de la transition de phase magnétique.

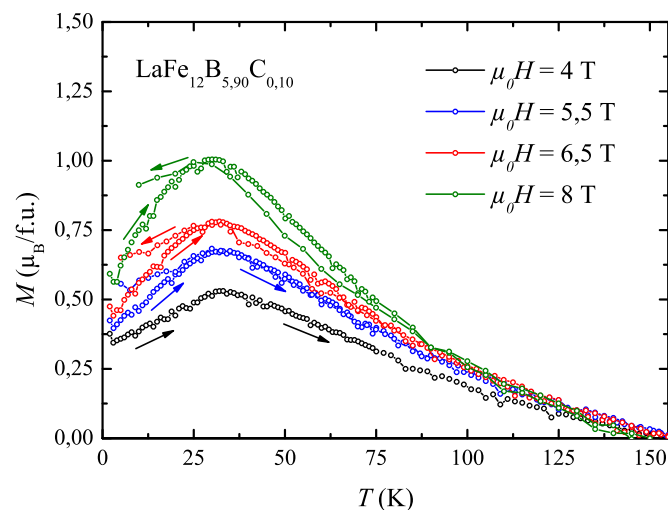


FIGURE 4.58 – Courbes thermomagnétiques du composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,90}\text{C}_{0,10}$  mesurées en montée en température après refroidissement sous champ nul, puis en redescente sous champ externe. Ces courbes sont bruitées dû à l'appareil de mesure différent qui a été utilisé pour ces mesures (magnétomètre à extraction).

Pour des champs externes plus faibles :  $\mu_0 H < 6$  T, l'aimantation du système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5,95}\text{C}_{0,05}$  ne dépasse pas les  $1,2 \mu_B/\text{f.u.}$  sur toute la gamme de température considérée (3 K à 150 K). De plus, ces courbes thermomagnétiques à bas champs présentent une allure typique de composés antiferromagnétiques, avec un pic d'aimantation très faible à  $T_N = 36$  K sous champ de 0,1 T. De plus,  $T_N$  diminue lorsque le champ devient important : pour  $\mu_0 H = 5,5$  T, on a  $T_N = 32$  K. Ce comportement est très similaire à ce qui a été observé pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  pour  $\mu_0 H \leq$

3 T (Figure 4.57a). On remarque que des champs magnétiques externes plus importants sont nécessaires pour  $x = 0,05$  pour observer les transitions AFM→FM→PM. On le voit particulièrement bien entre les mesures sous 8 T des deux compositions (courbes vertes des Figures 4.57a et 4.57b), où la saturation de l'aimantation est presque atteinte pour le composé parent, là où la faible teneur en carbone rend bien plus difficile cette même saturation. Ceci peut être perçu comme une stabilisation de l'état AFM fondamental de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  par la substitution de C à B. Notons que cet effet est très net en dépit d'une faible concentration en carbone (seul 0,8 % du bore a été remplacée).

Cette stabilisation de l'état AFM est encore plus importante pour le composé  $x = 0,10$  (voir Figure 4.58). Comme on peut le voir, le pic d'aimantation sous 8 T est celui d'un composé AFM, et celui-ci peine à atteindre la valeur de  $1 \mu_B/\text{f.u.}$ , ce qui semble confirmer en présence du carbone dans la structure et l'influence du carbone sur le magnétisme de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Les courbes thermomagnétiques pour  $x = 0,15$  ne sont pas présentées ici, car celles-ci se superposent presque parfaitement avec  $x = 0,10$ . Ceci peut indiquer que la concentration en carbone est similaire, voir que l'on s'approche de la limite de solubilité. Cela semble conforter notre analyse structurale.

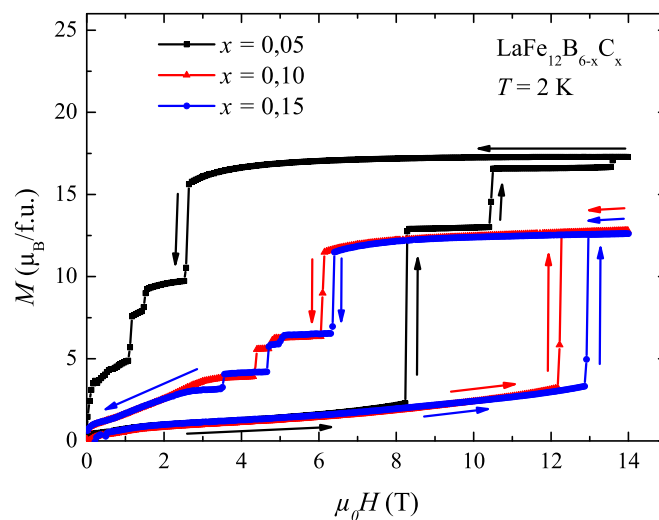


FIGURE 4.59 – Courbes d'aimantation isotherme des composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  à  $T = 2 \text{ K}$ .

Les mesures d'aimantation isothermes à  $T = 2 \text{ K}$  pour  $x = 0,05 - 0,10$  et  $0,15$  sont présentées sur la Figure 4.59. Des différences importantes dans la valeur des champs critiques sont observées. Lors de la montée en champ après ZFC, le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  (celui de la partie précédente 4.3.3) a son premier champ critique à  $\mu_0 H_{crit} = 6,2 \text{ T}$ . Ce n'est pas le cas des compositions plus riches en carbone :  $x = 0,05$  montre son premier saut d'aimantation à  $\mu_0 H_{crit} =$

8,1 T seulement. Pour  $x = 0,10$  et  $0,15$ , on obtient un champ de transition encore plus élevé de  $\mu_0 H_{crit} = 12,2$  T et  $12,9$  T, respectivement. Cette augmentation significative des valeurs de champs critiques de transition AFM→AFM+FM corrobore ce que l'on a déduit des mesures thermomagnétiques : la substitution du carbone au bore renforce l'état fondamental AFM. La transition métamagnétique est accompagnée d'une hystérésis magnétique très large, attestant d'une transition de phase du premier ordre.

Cependant, la faible différence entre les composés  $x = 0,10$  et  $0,15$  (courbes rouge et bleu de la Figure 4.59) est un indicateur supplémentaire sur la limite de solubilité de C dans ce système. En effet, une très faible différence de paramètres de maille a été observée entre ces deux compositions et les différences de champs critiques sont, elles aussi, faibles, mais significatives. Cela montre que la solubilité du carbone dans la phase s'étend au-delà de  $x = 0,10$ , même si elle doit être proche de  $x = 0,15$ . Par la suite, nous nous concentrerons donc sur les compositions  $x = 0,05$  et  $0,10$  pour éviter de mentionner les propriétés quasi identiques entre  $x = 0,10$  et  $0,15$ . Les cycles d'hystérésis mesurés à 2 K pour  $x = 0,05$  et  $0,10$  sont présentés sur les Figures 4.60a et 4.60b.

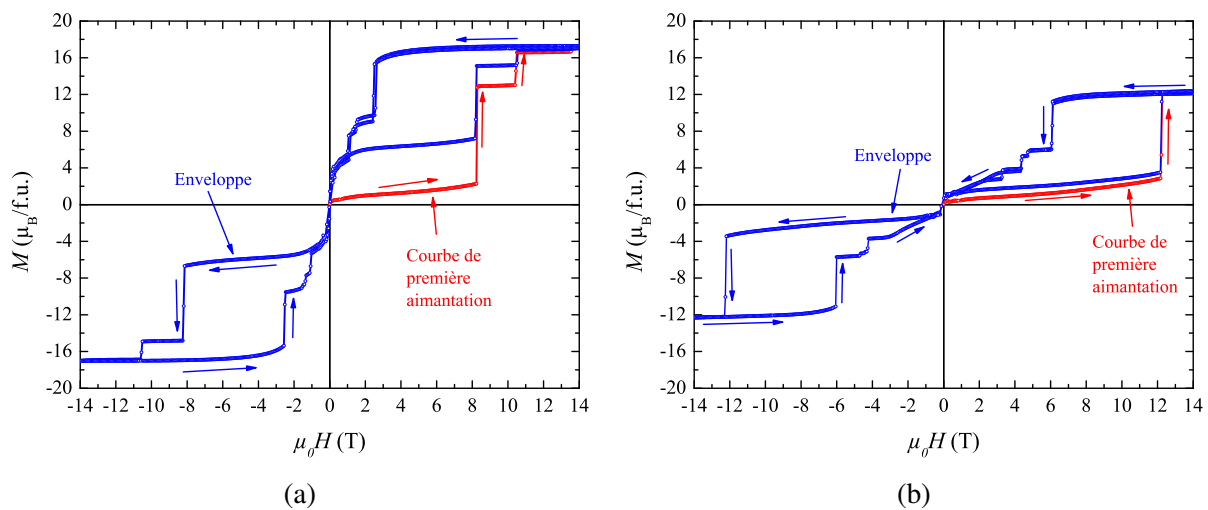


FIGURE 4.60 – Cycles d'hystérésis magnétique pour deux composés de la série  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . (a) Composition  $x = 0,05$  (b) Composition  $x = 0,10$

Il existe une très grande similarité entre les cycles d'hystérésis de ces composés enrichis au carbone, et le cycle d'hystérésis du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . À  $T = 2$  K, on observe des sauts d'aimantation, en montée et en descente en champ, pour tous les borocarbures que nous avons synthétisés. Comme vu précédemment, la teneur en carbone cause une augmentation de la valeur du champ critique, où se produisent les transitions AFM→AFM+FM. On peut aussi

remarquer que le composé  $x = 0,10$  est loin d'avoir atteint la saturation de son aimantation. En effet, des champs magnétiques plus intenses sont nécessaires pour observer les sauts au-delà de 14 T. Ce n'est donc qu'un cycle d'hystérésis partiel qui a été mesuré pour  $x = 0,10$ . Les courbes d'aimantation typiques de transitions AFM→FM (20 K - courbes bleues) et PM→FM (50 K - courbes noires) pour ces deux compositions ( $x = 0,05$  et 0,10) sont présentées sur les Figures 4.61a et 4.61b. Pour ces compositions, la courbe à 20 K (en bleu) montre une transition AFM-FM. Dans le cas de  $x = 0,05$ , cette transition est complète, tandis que pour  $x = 0,10$ , un champ magnétique légèrement plus fort est requis pour mieux distinguer la saturation. De plus, la valeur de champ critique observée à 20 K pour la composition  $x = 0,10$  (Figure 4.61b -  $\mu_0 H_{crit,montée} = 11,5$  T) est bien plus importante que pour le composé de teneur en carbone  $x = 0,05$  (Figure 4.61a -  $\mu_0 H_{crit,montée} = 7,2$  T). C'est à cette température que l'on observe le champ critique minimal lors de la montée du champ magnétique externe pour ces deux compositions de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ . Pour ces deux transitions métamagnétiques ( $x = 0,05$  et 0,10) observées à 20 K, la largeur de l'hystérésis est la même, indépendamment de la composition :  $\Delta\mu_0 H_{crit} = 3,8$  T. Cette hystérésis atteste à nouveau de la nature du premier ordre de cette transition.

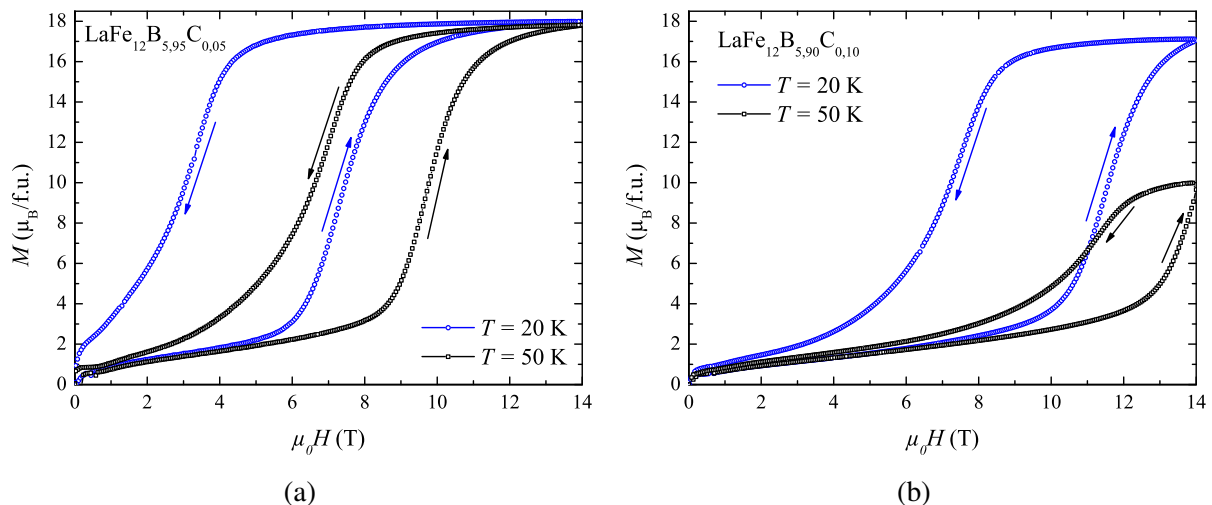


FIGURE 4.61 – Courbes d'aimantation isothermes pour les composés  $x = 0,05$  (a) et  $x = 0,10$  (b) de la série  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$ .

Pour les mesures à  $T = 50$  K (courbes noires des Figures 4.61a et 4.61b), on observe une transition PM→FM complète pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5.95}\text{C}_{0.05}$ , tandis que pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{5.90}\text{C}_{0.10}$ , comme on peut le constater sur la Figure 4.61b, l'isotherme à 50 K montre un début de transition magnétique à fort champ. Il semble que l'aimantation des phases  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  soit sensible à la teneur en carbone, ainsi l'aimantation mesurée à 20 K sous 14 T est réduite lors du pas-



sage de  $x = 0$  à  $0,05$  comme l'illustre les Figure 4.57a et 4.57b. Ainsi, l'aimantation passe d'environ  $18,7 \mu_B/f.u.$  à  $18 \mu_B/f.u.$  et  $17 \mu_B/f.u.$  lorsque  $x = 0 - 0,05$  et  $0,10$ , respectivement. Ce qui correspond à un moment magnétique par atome de fer de  $1,56 \mu_B$ ,  $1,5 \mu_B$  et  $1,42 \mu_B$ , respectivement. Cela atteste d'une réduction du moment magnétique du fer plus importante par l'hybridation avec le carbone qu'avec le bore. Cette tendance semble être confirmée par des mesures comparatives de  $LaFe_{12}B_{5,95}C_{0,05}$  et  $LaFe_{12}B_{5,90}C_{0,10}$  en champs pulsés (cf partie 4.4.3.2).

Encore une fois, le composé plus riche en carbone montre des valeurs de champs critiques plus élevées. Toutes ces différentes mesures d'aimantation nous ont permis de construire les diagrammes de phases magnétiques ( $\mu_0 H_{crit} - T$ ) des composés  $LaFe_{12}B_{5,95}C_{0,05}$  (Figure 4.62a) et  $LaFe_{12}B_{5,90}C_{0,10}$  (Figure 4.62b).

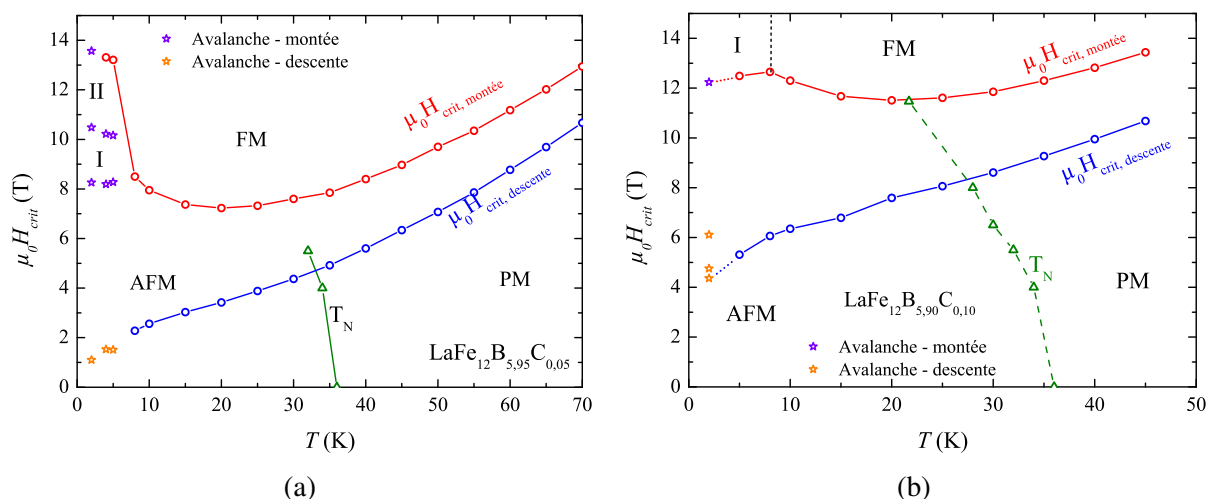


FIGURE 4.62 – Diagrammes de phase magnétique pour deux composés de la série  $LaFe_{12}B_{6-x}C_x$ . (a) Composition  $x = 0,05$  - le champ maximal de 14 T est suffisant pour détailler le diagramme à très basse température (b) Composition  $x = 0,10$  - le champ maximal de 14 T n'est pas suffisant pour détailler le diagramme à très basse température.

Sur ces deux diagrammes de phase magnétique, les domaines I et II indiquent des états dans lesquels coexistent des phases FM et AFM en différentes proportions. L'évolution de la largeur de l'hystérésis magnétique associée à ces transitions métamagnétiques est clairement visible sur ces diagrammes. Pour les très basses températures, il n'est pas possible de définir une largeur d'hystérésis, car il y a plusieurs sauts d'aimantation en montée et en descente. En revanche, à partir de  $T = 8$  K pour les deux compositions, les transitions sont complètes et relativement douces lors de l'aimantation et de la désaimantation. Il est donc possible de voir la largeur de l'hystérésis magnétique diminuer lors de l'accroissement de la température. Pour

$x = 0,05$ , la largeur de l'hystérésis magnétique  $\Delta\mu_0 H_{crit}$  diminue de 6,2 T ( $T = 8$  K) à 2,3 T ( $T = 70$  K). Pour  $x = 0,10$ , cette largeur de l'hystérésis  $\Delta\mu_0 H_{crit}$  diminue de 6,6 T ( $T = 8$  K) à 2,8 T ( $T = 45$  K). Pour la composition  $x = 0,10$ , l'état I n'est pas détaillé et l'état II n'est pas indiqué sur le diagramme (Figure 4.62b) en raison d'une limitation instrumentale (Champ maximal de 14 T pour la bobine supra du PPMS-VSM). Afin d'étudier cette transition métamagnétique, des expériences en champs magnétiques intenses pulsés ont été réalisées au laboratoire des champs intenses de Rössendorf (HZDR).

En conclusion, la substitution de C à B dans  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  a un effet très restreint sur la structure cristallographique, mais on voit que les propriétés magnétiques sont fortement modifiées par cette substitution du C au B. Bien que la température de Néel soit inchangée pour toutes les compositions de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  ( $T_N = 36$  K), on observe une augmentation des champs critiques de transition. Cet effet du carbone est confirmé pour toutes les gammes de températures étudiées. Cette augmentation est proportionnelle à la teneur en carbone : pour les compositions plus riches en carbone, un champ externe plus important est nécessaire pour induire la transition métamagnétique (d'électrons itinérants), qu'elle soit AFM-FM ou PM-FM. On peut donc conclure que le carbone cause un renforcement des interactions AFM au sein de ces composés, mais que la température d'ordre est propre aux échanges entre atomes de Fe, expliquant pourquoi celle-ci reste inchangée. Les variations de la maille cristalline dans ces composés, suite à la substitution de B à C sont très faibles vis-à-vis du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Il est donc difficile d'estimer la pression externe équivalente à la teneur en carbone substituée à partir d'une étude de la dépendance en pression de la structure cristalline. Les études sous pression de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  portent sur un composé avec des paramètres de maille sensiblement plus grand [11]. La conclusion de cette étude de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sous pression hydrostatique est que la température de Néel est modérément affectée par la pression externe ( $dT_N/dP = -4,5$  K/GPa), tandis que le champ critique montre une très forte sensibilité à celle-ci :  $d\mu_0 H_{crit}/dP = 24$  T/GPa pour une isotherme d'aimantation à 20 K [11]. Ainsi, en considérant les champs critiques à 20 K, la substitution de C à B, de  $x = 0,05$  à 0,10, est équivalente à l'application d'une pression d'environ 0,18 GPa.

#### 4.4.3.2 Mesures d'aimantation à hautes températures - Champs Pulsés HZDR

Des mesures sous champs magnétiques intenses ont donc été faites pour détailler le diagramme de phase magnétique. Celles-ci sont présentées sur les Figures 4.63a et 4.63b. Ces

courbes d'aimantation ont été corrigées du signal de l'impureté FM. Comme attendu, le champ critique de la transition métamagnétique PM-FM augmente en fonction de la température croissante. Le même phénomène se produit lors de l'augmentation de la teneur en carbone.

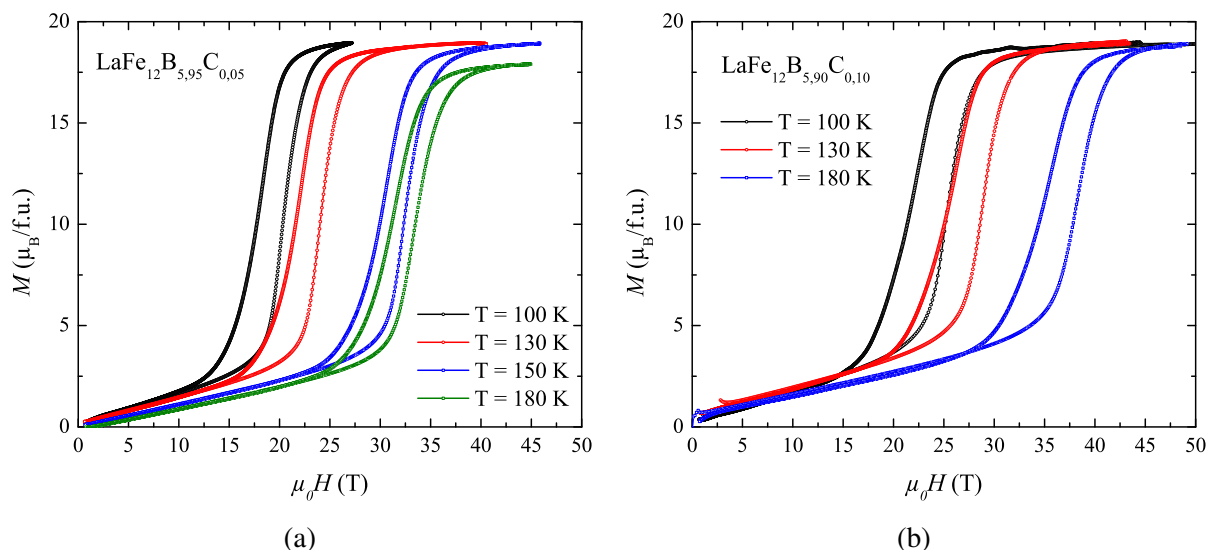


FIGURE 4.63 – Courbes d'aimantation mesurées sous champs pulsés des composés (a)  $LaFe_{12}B_{5.95}C_{0.05}$  et (b)  $LaFe_{12}B_{5.90}C_{0.10}$ .

En combinant ces mesures sous champs intenses aux mesures de la partie précédente en champs statiques, il a été possible d'étendre les diagrammes de phase magnétique de 0 à 60 T et de 2 K à 180 K. Les diagrammes de phase magnétique des composés  $LaFe_{12}B_{5.95}C_{0.05}$  et  $LaFe_{12}B_{5.90}C_{0.10}$  sont présentés sur les Figures 4.64a et 4.64a, respectivement.

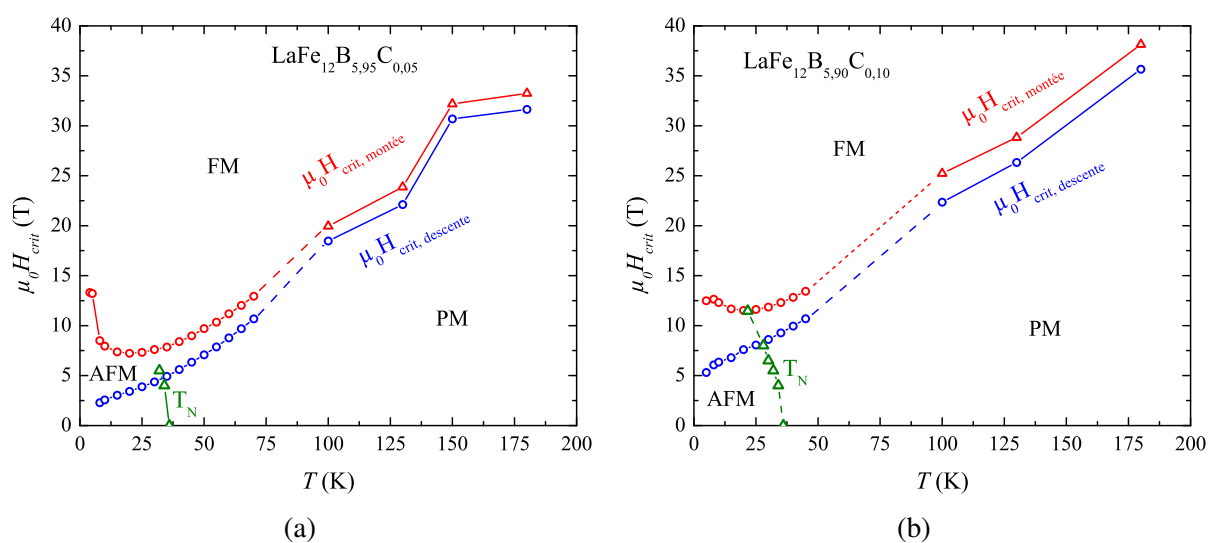


FIGURE 4.64 – Diagrammes de phase magnétique détaillés dans le domaine des hautes températures et champs intenses pour deux composés de la série  $LaFe_{12}B_{6-x}C_x$ . (a) Composition  $x = 0,05$  (b) Composition  $x = 0,10$

Les détails de ces diagrammes à très basses températures (moins de 8 K) ont été présentés sur les Figures 4.62a et 4.62b. Pour les Figures 4.64a et 4.64b, on observe clairement l'augmentation des champs critiques avec la température jusqu'à atteindre une valeur de 31,6 T lors de l'aimantation pour  $x = 0,05$  et de 35,7 T pour  $x = 0,10$ . Une faible différence est observée entre les champs critiques à 150 K et 180 K de la composition  $x = 0,05$ , mais la saturation de l'aimantation est bien plus faible pour l'isotherme à 180 K (voir Figure 4.63a). Ces données nous ont aussi permis de déterminer la quantité  $d\mu_0 H_{crit}/dT$  (pour  $T > T_N$ ). Ainsi, les deux compositions  $x = 0,05$  et  $0,10$  montrent une évolution du champ critique en fonction de la température définie par :  $d\mu_0 H_{crit}/dT \approx 0,18$  T/K (0,184(5) T/K pour  $x = 0,05$  et 0,182(6) pour  $x = 0,10$ ). Ces valeurs sont proches de celle déterminée à partir des mesures de Léopold Diop (LaFe<sub>12</sub>B<sub>6</sub> -  $d\mu_0 H_{crit}/dT \approx 0,19$  T/K [11]).

Pour rappel, les résultats des mesures de diffraction de rayons X semblaient indiquer une saturation des paramètres de maille entre les compositions  $x = 0,10$  et  $0,15$ . Dans le but de vérifier notre hypothèse sur la limite de solubilité de C dans LaFe<sub>12</sub>B<sub>6-x</sub>C<sub>x</sub>, nous avons souhaité comparer les valeurs de champs critiques (à  $T = 65$  K) des compositions nominales allant de  $x = 0,15$  à  $0,25$ . En effet, le champ critique du système LaFe<sub>12</sub>B<sub>6</sub> est extrêmement sensible à de faibles variations du volume, assimilables à une pression externe [11]. Pour ces trois compositions (0,15 - 0,20 - 0,25), le champ critique lors de l'aimantation mesuré à 65 K est le même, celui-ci vaut  $\mu_0 H_{crit, montée} = 18,2$  T. Le champ critique pour  $x = 0,10$  est de 17,4 T, valeur légèrement plus faible. On a ici un élément supplémentaire indiquant que la limite de solubilité de C dans LaFe<sub>12</sub>B<sub>6-x</sub>C<sub>x</sub> est atteinte proche de  $x = 0,15$ .

#### 4.4.3.3 Bilan des résultats sur le système LaFe<sub>12</sub>B<sub>6-x</sub>C<sub>x</sub>

Cette substitution du C au B dans LaFe<sub>12</sub>B<sub>6-x</sub>C<sub>x</sub> conduit à une contraction, significative, mais vraiment très faible, de la maille cristalline. Cependant, on observe que cette substitution possède un effet très fort sur les propriétés magnétiques du système LaFe<sub>12</sub>B<sub>6-x</sub>C<sub>x</sub>, et cela prouve l'extrême sensibilité du magnétisme de ces phases. Ce que l'on observe en aimantation avec cette substitution est comparable à l'application d'une pression externe sur le système LaFe<sub>12</sub>B<sub>6</sub>, et donc à une augmentation de la valeur du champ critique. L'étude structurale, comme l'étude magnétique, concordent et nous permettent d'estimer la limite de solubilité du carbone à une concentration nominale d'environ  $x = 0,15$  atome par formule.

## 4.5 Conclusion

Nous avons montré que si  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  est la seule phase au fer connue pour être stable, la substitution partielle est possible à la fois sur le site de la terre rare La et sur celui du bore. Le lanthane peut être substitué au moins jusqu'à 0,3 atome par formule, ce qui induit une réduction régulière des paramètres de maille  $a$  et  $c$ . La présence d'une impureté identifiée comme  $(\text{La}, \text{Pr})_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  a été mise à jour. Cette phase minoritaire étant non magnétique (car trop peu de Pr), elle n'affecte pas les propriétés magnétiques de  $(\text{La}, \text{Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  de manière sensible. L'étude du magnétisme des composés  $(\text{La}, \text{Pr})\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  montre que l'ordre AFM domine pour les faibles teneurs en Pr, tandis qu'apparaît un ordre FM lorsque la concentration en Pr augmente. La température de Curie augmente linéairement avec la concentration de Pr de  $x = 0,05$  à  $0,15$ . Les diagrammes de phase magnétique ont été mis à jour pour chacune des compositions étudiées et ceci dans un large domaine de température (jusqu'à 1,5 K) et de champs magnétiques appliqués (jusqu'à 60 T). Ces diagrammes de phases complexes sont caractérisés par des transitions métamagnétiques qui sont spectaculaires tant dans l'état ordonné que dans l'état paramagnétique. Cela se manifeste aussi sur la résistivité et sur les mesures de magnétorésistance. L'analyse de la chaleur spécifique indique un comportement électronique proche de la limite basse des fermions lourds et qui semble correspondre au comportement observé dans les métaux de Hund. Un important effet magnétostrictif a été mis en évidence à basse température pour le composé  $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ . La diffraction des rayons X à basse température nous a permis de révéler un changement spontané de symétrie cristalline de  $R\bar{3}m$  à  $C2/m$  accompagné d'un accroissement important d'un pourcent en volume. Grâce à la diffraction des neutrons, nous avons aussi déterminé la structure magnétique correspondant à cette nouvelle forme cristalline.

Nous avons démontré pour la première fois la possibilité de substituer du carbone au bore dans la structure  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Si cette substitution reste limitée à  $x \approx 0,15$  par formule et a un effet modeste sur la maille cristalline, elle provoque des effets importants sur les propriétés magnétiques. Ce chapitre a donc permis de détailler l'effet de la substitution du praséodyme et du carbone dans le système  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ . Ces deux substitutions entraînent de très différents effets. Celles-ci sont résumées de la manière suivante :

### **Cas de la série de composés $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ :**

Effet de la substitution du Pr au La sur la structure cristallographique à température ambiante et l'homogénéité chimique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  :

- Diminution linéaire des paramètres de maille avec la teneur en Pr croissante.
- Évolution anisotrope des paramètres de maille : la diminution est plus importante selon l'axe  $c$  que dans le plan  $(a, b)$
- Pour les teneurs en Pr importantes ( $x > 0,15$ ), les quantités de phases d'impuretés deviennent de plus en plus importantes et l'homogénéité chimique des phases  $RFe_{12}B_6$  est même altérée à partir de  $x = 0,25$  (la teneur en Pr n'est pas la même de partout dans l'échantillon).
- Malgré l'absence d'une saturation claire des paramètres de maille jusqu'à  $x = 0,30$ , on devine que la limite de solubilité du Pr dans  $LaFe_{12}B_6$  se situe à proximité de cette concentration à cause de la forte variation de concentration en Pr au sein des échantillons  $x = 0,25$  et  $0,30$ .
- La difficulté de synthèse de ces phases pures est attribuée à la forte réactivité du Pr (et aussi du lanthane, mais moins) avec l'eau et le dioxygène présents dans l'air.

Effet de la substitution du Pr au La sur le magnétisme de  $LaFe_{12}B_6$  :

- Apparition d'une température de mise en ordre FM ( $T_c$ ) sous champ nul à partir de  $x = 0,10$  : indication d'un renforcement des interactions d'échange FM à travers l'interaction de Pr et du sous-réseau de Fe.
- Coexistence de phases AFM et FM à basses températures et sous plusieurs valeurs de champs magnétiques externes pour les différentes compositions.
- Transitions métamagnétiques à basses températures :  $y_1AFM + (1 - y_1)FM \rightarrow y_2AFM + (1 - y_2)FM$ . Variations brutales des propriétés physiques de ces systèmes lors de ces transitions (saut d'aimantation, saut de la magnétorésistance, effet magnétostrictif abrupt, etc)
- Transitions PM-FM : des effets magnétocaloriques importants, de magnétorésistance géante, et des variations de volume conséquentes sont associés à la transition.
- Les diagrammes de phase magnétique de ces différents composés ont été établis. Pour tous ces composés, on distingue un champ critique minimal pour une température d'environ 20 K.

Effet de la substitution du Pr au La sur la structure cristallographique de  $LaFe_{12}B_6$  :

- Un changement de structure en l'absence de champ magnétique externe est identifié à partir de  $x = 0,10$ .
- Celui-ci est un abaissement de symétrie de la structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$  à une struc-

ture monoclinique  $C2/m$ .

- La structure monoclinique (à basse température), voit sa proportion augmenter avec la diminution de la température et l'application d'un champ magnétique externe.
- Cette maille monoclinique est plus volumineuse (une fois les deux mailles divisées par leurs multiplicités respectives) que la maille rhomboédrique présente à haute température. Cependant, l'évolution de ses paramètres de maille en fonction de la température est anisotrope (lorsque  $T$  diminue,  $b$  et  $c$  diminuent différemment et  $a$  augmente).
- L'abaissement de symétrie scinde les deux sites de Fe  $18g$  et  $18h$  ( $R\bar{3}m$ ) en quatre sites de Fe de multiplicités plus faibles ( $C2/m$ ).
- Les environnements atomiques directs des atomes de Fe se retrouvent modifiés : les distances entre premiers voisins Fe sont fortement modifiées en moyenne.
- Les atomes de terres rares ont des premiers voisins de même nature, mais toutes les distances interatomiques sont altérées. Les terres rares se retrouvent confinées par l'abaissement de symétrie. Les atomes de B voient leurs positions fortement modifiées. Dans l'état FM, les moments portés par les sites de fer  $4i$  et  $8j$  (issus des positions  $18h$ ) sont supérieurs à ceux mesurés sur les sites issus des positions  $18g$  ( $4g$  et  $8j$ ).

Effet de la substitution du Pr au La sur la structure magnétique de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  :

- Les mesures par diffraction de neutrons ont montré que ce changement de symétrie est directement lié à l'apparition d'un ordre ferromagnétique porté par les atomes Fe de la phase monoclinique  $C2/m$ .
- Les transitions métamagnétiques sous champs magnétiques externes s'avèrent être des transitions magnétostructurales : l'abaissement de symétrie de la structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$  à une structure monoclinique  $C2/m$  se produit en même temps qu'une mise en ordre FM sur les atomes de Fe.

**Cas de la série de composés  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_{6-x}\text{C}_x$  :**

Effet de la substitution du carbone au bore sur la structure de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  :

- Faible diminution anisotrope des paramètres de maille avec la teneur en carbone croissante.
- L'évolution des paramètres de maille est différente au-delà de  $x = 0,10$  : l'évolution selon le paramètre  $c$  devient plus prononcée tandis que l'évolution selon le plan  $(a, b)$  devient extrêmement faible.
- La diminution de volume observée est de  $x = 0,05$  à  $0,10$  est la plus importante et est

tout de même une variation de faible ampleur :  $\Delta V/V = -0,076 \%$ . de  $x = 0,10$  à  $0,15$ , on a  $\Delta V/V = -0,032 \%$ .

- La limite de solubilité du carbone est située proche de la composition nominale  $x = 0,15$ .

Effet de la substitution du C au B sur le magnétisme de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  :

- Augmentation des valeurs de champs critiques mesurés par l'action du carbone sur le système. Plus la teneur en carbone est élevée, plus les champs magnétiques externes nécessaires aux transitions AFM $\rightarrow$ FM+AFM ou PM $\rightarrow$ FM sont forts.
- La température de Néel  $T_N$  reste inchangée lors de la substitution.
- Ces changements de propriétés sont fortement similaires à ce qui a été observé lors de l'étude de  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  sous pression hydrostatique. Le changement de champs critiques lors de l'augmentation de la teneur en carbone de  $x = 0,05$  à  $0,10$  est équivalent à l'application d'une pression externe de  $0,18$  GPa.
- Les diagrammes de phase magnétique des compositions  $x = 0,05$  et  $0,10$  ont été réalisés de  $0$  T à  $14$  T (ou  $58$  T selon la température considérée) et de  $2$  K à  $180$  K.
- Tous ces éléments semblent indiquer un renforcement modéré des interactions AFM sous l'action de la substitution du C au B.

## Bibliographie

- [1] M. Rosenberg, T. Sinnemann, M. Mittag, and K. H. J. Buschow, "Magnetic properties and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy rare earth compounds of the type  $\text{RFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ ," *J. Alloys Compd.*, vol. 182, pp. 145–156, 1992.
- [2] Q. A. Li, C. H. de Groot, F. R. de Boer, and K. H. J. Buschow, "Metamagnetic behaviour of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 256, pp. 82–85, 1997.
- [3] K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij, and H. M. V. Noort, "Properties of metastable ternary compounds and amorphous alloys in the Nd-Fe-B system," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 125, pp. 135–146, 1986.
- [4] Y. J. Huang, Z. L. Shi, C. L. Zhang, S. Z. Li, N. Chen, Z. Han, and Y. F. Hsia, "Structural properties and Mössbauer spectra of metastable  $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$ ," *Material Letters*, vol. 62, pp. 85–87, 2008.



- [5] E. Burzo, *Rare Earths-Transition Metals-Boron Compounds : Basic Properties to Technical Applications*. Springer Nature Switzerland 2023, 2023.
- [6] W. Fang, S. Bao-Gen, Z. Jian, S. Ji-Rong, M. Fan-Bin, and L. Yang-Xian, “Magnetic properties and magnetocaloric effect in compound  $\text{PrFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 067501, 2010.
- [7] L. V. B. Diop, O. Isnard, and J. Rodríguez-Carvajal, “Ultrasharp magnetization steps in the antiferromagnetic itinerant-electron system  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 014440, 2016.
- [8] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Avalanche-like magnetization process in itinerant-electron system  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, pp. 953–957, 2016.
- [9] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Inverse and normal magnetocaloric effects in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 213904, 2016.
- [10] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Giant magnetostriction effect in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  metamagnet,” *Applied Physics Letter*, vol. 122, no. 192402, 2023.
- [11] L. V. B. Diop, *Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type  $\text{RT}_{12}\text{B}_6$  et  $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{Fe}_2$  et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique) ( $R = \text{élément de terre rare et } T = \text{élément de transition } 3d$ )*. Thèse de doctorat - Université de Grenoble, 2014.
- [12] L. V. B. Diop, O. Isnard, Z. Arnold, J. P. Itié, J. Kastil, and J. Kamarad, “High pressure structural and magnetic studies of  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Solid State Communications*, vol. 252, pp. 29–32, 2017.
- [13] X. Chen, Y. Murdryk, A. Pathak, and V. Pecharsky, “Enhancing ferromagnetism in the kinetically arrested  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  by partial la/nd substitution,” *J. Alloys Compd.*, vol. 884, no. 161115, 2021.
- [14] L. V. B. Diop, T. Faske, M. Amara, D. Koch, O. Isnard, and W. Donner, “Evidence for a coupled magnetic-crystallographic transition in  $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 134412, 2021.
- [15] L. V. B. Diop, T. Faske, O. Isnard, and W. Donner, “Magnetic-field-induced structural phase transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Physical Review Materials*, vol. 5, no. 104401, 2021.

- [16] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Magnetic-field-induced avalanches in magnetization and magnetoresistance of  $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compound,” *European Physical Journal Plus*, vol. 136, no. 840, 2021.
- [17] Z. Ma, X. Dong, Z. Zhang, and L. Li, “Achievement of promising cryogenic magnetocaloric performances in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compounds,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 92, pp. 138–142, 2021.
- [18] J. G. Booth and ed. H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals d-Elements, Alloys and Compounds - Landolt-Börnstein New Series III/19b*. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 1987.
- [19] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Multiple magnetization steps and plateaus across the anti-ferromagnetic to ferromagnetic transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  : Time delay of the metamagnetic transitions,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 014436, 2018.
- [20] L. V. B. Diop, M. Amara, and O. Isnard, “Giant volume magnetostriction in  $\text{La}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  compound,” *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 262409, 2021.
- [21] H. Wada and Y. Tanabe, “Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3302–3304, 2001.
- [22] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneider Jr., “Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ ,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 4494, 1997.
- [23] N. T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Brück, “Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 172504, 2010.
- [24] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wasserman, X. Moya, L. Manosa, and A. Planes, “Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys,” *Nature Materials*, vol. 4, pp. 450–454, 2005.
- [25] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, “Giant magnetocaloric effect driven by structural transition,” *Nature Materials*, vol. 11, pp. 620–626, 2012.
- [26] F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao, and X. Zhang, “Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 3675–3677, 2001.

- [27] F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao, and X. Zhang, “Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$  compounds near room temperature,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, no. 245005, 2008.
- [28] J. Lai, H. Sepheri-Amin, X. Tang, J. Li, Y. Matsushita, T. Ohkubo, A. T. Saito, and K. Hono, “Reduction of hysteresis in  $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_y(\text{Mn}_z\text{Fe}_{11.4-z})\text{Si}_{1.6}$  magnetocaloric compounds for cryogenic magnetic refrigeration,” *Acta Materialia*, vol. 220, no. 117286, 2021.
- [29] S. Fujieda, K. Fukamichi, and S. Suzuki, “Itinerant-electron metamagnetic transition in  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 421, pp. 403–408, 2017.
- [30] K. Oesterreicher and H. Oesterreicher, “Nowotny chimney ladder compounds in  $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{B}_4$ ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 70, pp. 313–317, 1987.
- [31] D. Givord and P. Tenaud, “Modulation of the iron tetrahedra driven by interactions with r atoms in  $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  compounds,” *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 115, pp. L7–L10, 1986.
- [32] A. Bezingue, H. F. Braun, J. Muller, and K. Yvon, “Tetragonal rare earth (r) iron borides,  $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ , with incommensurate rare earth and iron substructures,” *Solid State Communications*, vol. 55, no. 2, pp. 131–135, 1985.
- [33] D. Givord, J. M. Moreau, and P. Tenaud, “ $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$  ( $\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ), a new nowotny-like phase. structural and magnetic properties,” *Solid State Communications*, vol. 55, no. 4, pp. 303–306, 1985.
- [34] B. S. Conner, M. A. Susner, P. Lampen-Kelley, A. F. May, M. A. McGuire, J.-Q. Yan, and B. C. Sales, “Heat capacity, resistivity, and angular dependent magnetization studies of single crystal  $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  for  $\epsilon \approx \frac{1}{7}$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 435, pp. 100–106, 2017.
- [35] J. Kamarád, M. Míšek, K. Prokeš, S. Mat’áš, and Z. Arnold, “Effect of uniaxial pressure on helimagnetic structure in  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ ,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 340, no. 012067, 2012.
- [36] V. K. . Pecharsky and K. A. Gschneider Jr., “Advanced magnetocaloric materials : What does the future hold?,” *International Journal of Refrigeration*, vol. 29, pp. 1239–1249, 2006.

- [37] V. Franco, J. Blazquez, B. Ingale, and A. Conde, “The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature : Materials and models,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 42, p. 305–342, 2012.
- [38] N. R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N. S. Kumar, T. S. Sarmash, T. Subbarao, R. J. Kumar, G. R. Kumar, and K. C. B. Naidu, “Review on magnetocaloric effect and materials,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, p. 1971–1979, 2018.
- [39] M. Khan, N. Ali, and S. Stadler, “Inverse magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37+x}\text{Sb}_{13-x}$  ferromagnetic heusler alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 053919, 2007.
- [40] Y. Q. Zhang and Z. D. Zhang, “Giant magnetoresistance and magnetocaloric effects of the  $\text{Mn}_{1.82}\text{V}_{0.18}\text{Sb}$  compound,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 365, pp. 35–38, 2004.
- [41] S. B. Roy, G. K. Perkins, M. K. Chattopadhyay, A. K. Nigam, K. J. S. Sokhey, P. Chaddah, A. D. Caplin, and L. F. Cohen, “First order magnetic transition in doped  $\text{CeFe}_2$  alloys : Phase coexistence and metastability,” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 147203, 2004.
- [42] S. B. Roy and S. Chaddah, “First order magneto-structural phase transition in various functional materials,” *Current Science*, vol. 88, no. 1, 2005.
- [43] F. Mesquita, *Estudo das Propriedades de Magnetotransporte nos Sistemas Magnéticos  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  e  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  ( $R = \text{Y, Gd, e Ho}$ )*. Thèse de doctorat - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Física, 2016.
- [44] A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*. Imperial College Press, 2003.
- [45] G. R. Stewart, “Heavy-fermion systems,” *Review of Modern Physics*, vol. 56, pp. 755–787, 1984.
- [46] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing - Harcourt College Publishers, 1976.
- [47] K. Nahm, C. K. Kim, M. Mittag, and Y. H. Jeong, “Specific heat of  $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$  and  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$  intermetallics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 3980–3982, 1995.
- [48] F. Mesquita, P. Pureur, L. V. B. Diop, and O. Isnard, “Specific heat, magnetic properties and spin canting in  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$  compounds,” *Physical Review B (submitted)*.
- [49] C. Janot, M. Gerl, J. Grilhé, and J. Caissot, *Propriétés électroniques des métaux et alliages, Chapitre 7 - Yves Queré*. école d’été de Royan - éd. Masson et cie, Paris, 1971.

- [50] L. V. B. Diop, O. Isnard, N. R. Lee-Hone, D. H. Ryan, and J. M. Cadogan, “Ferrimagnetism in  $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 316001 (10pp), 2013.
- [51] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Spin reorientation and magnetic structure of  $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$  ferrimagnetic compound,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, no. 026004 (6pp), 2015.
- [52] L. V. B. Diop and O. Isnard, “Spin reorientation and magnetic structure of  $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$  ferromagnetic compound,” *unpublished*.
- [53] V. K. Dugaev, P. Bruno, M. Taillefumier, B. Canals, and C. Lacroix, “Anomalous hall effect in a two-dimensional electron gas with spin-orbit interaction,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 224423, 2005.
- [54] M. Taillefumier, V. K. Dugaev, B. Canals, C. Lacroix, and P. Bruno, “Chiral two-dimensional electron gas in a periodic magnetic field : Persistent current and quantized anomalous hall effect,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 155330, 2008.
- [55] M. Taillefumier, *Quelques mécanismes non conventionnels de l'effet Hall anormal*. Thèse de doctorat - Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2006.
- [56] A. Murtaza, W. Zuo, M. Yaseen, A. Ghani, A. Saeed, C. Hao, J. Mi, Y. Li, T. Chang, L. Wang, C. Zhou, Y. Wang, Y. Zhang, S. Yang, and Y. Ren, “Magnetocaloric effect in the vicinity of the magnetic phase transition in  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  compounds,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 214427, 2020.
- [57] T. N. Lamichhane, O. Palasyuk, V. P. Antropov, I. A. Zhuravlev, K. D. Belashchenko, I. C. Nlebedim, K. W. Dennis, A. Jesche, M. J. Krammer, S. L. Bud’ko, R. W. McCallum, P. C. Canfield, and V. Taufour, “Reinvestigation of the intrinsic magnetic properties of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  alloys and crystallization behavior of ribbons,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 513, no. 167214, 2020.
- [58] D. Givord and D. Courtois, “Exchange interaction in r-m intermetallics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 196-197, pp. 684–688, 1999.
- [59] D. Givord, J. Laforest, R. Lemaire, and Q. Lu, “Cobalt magnetism in  $\text{RCo}_5$ -intermetallics : Onset of 3d magnetism and magnetocrystalline anisotropy (R = rare earth or Th),” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 31-34, pp. 191–196, 1983.

- [60] N. Coroian, V. Klosek, and O. Isnard, “The influence of substituting Si for Co on the magnetic properties of  $\text{PrCo}_5$ ,” *Journal of Alloys and compounds*, vol. 427, pp. 5–10, 2007.
- [61] N. Coroian, *Propriétés Structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et silicium*. Thèse de doctorat - Université Joseph Fourier, Grenoble - Université Babes Bolyai, Cluj-Napoca, 2008.
- [62] D. Givord, H. S. Li, and F. Tasset, “Polarized neutron study of the compounds  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 57, pp. 4100–4102, 1985.
- [63] O. Isnard, *Rôle des éléments interstitiels sur les alliages pour aimants permanents à base de terres rares et de fer*. Thèse de doctorat - Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1993.
- [64] O. Isnard, W. B. Yelon, S. Miraglia, and D. Fruchart, “Neutron-diffraction study of the insertion scheme of hydrogen in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 1892–1898, 1995.
- [65] O. Isnard and D. Fruchart, “Magnetism in Fe-based intermetallics : relationships between local environments and local magnetic moments,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 205, pp. 1–15, 1994.
- [66] M. D. Kuz'min, A. M. Tishin, and edited by K.H.J. Buschow, *Theory of Crystal-Field Effects in 3d-4f Intermetallic Compounds, Handbook of Magnetic Materials Vol. 17*. Amsterdam Heidelberg : Elsevier, 2008.
- [67] I. A. Campbell, “Indirect exchange for rare earths in metals,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 2, pp. L47–L50, 1972.
- [68] M. S. S. Brooks, L. Nordström, and B. Johansson, “3d-5d band magnetism in rare earth-transition metal intermetallics : total and partial magnetic moments of the  $\text{RFe}_2$  (R = Gd - Yb) Laves phase compounds,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 3, pp. 2357–2371, 1991.
- [69] M. S. S. Brooks, L. Nordström, and B. Johansson, “Rare earth transition metal intermetallics,” *Physica B*, vol. 172, pp. 95–100, 1991.
- [70] M. S. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, L. Nordström, L. Severin, J. Trygg, and B. Johansson, “Density functional theory of molecular fields in R-M systems,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 104-107 Part 2, pp. 1381–1382, 1992.
- [71] L. V. B. Diop, “Communication privée.”

- [72] E. T. Teatum, K. A. Gschneider Jr., and J. T. Waber, *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems*. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968.
- [73] H. Michor, T. Markota, I. M. Messner, S. Özcan, F. Schwarzböck, L. Salamakha, Z. S. Tako, E. Bauer, and O. Sologub, “Ground state properties of  $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$ ,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 592, no. 012043, 2015.
- [74] Y. B. Kuz'ma and N. S. Bilonizhko, “New borides of rare-earth-metals with a structure of the  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$  type,” *Soviet Physics Crystallography*, vol. 16, no. 897, 1972.
- [75] O. M. Dub and Y. B. Kuz'ma, “Ternary borides of the  $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$ -type structure,” *Inorganic Materials*, vol. 23, no. 42, 1987.
- [76] D. Fruchart, P. Chaudouet, R. Fruchart, A. Rouault, and J. P. Sénateur, “Études structurales de composés de type cémentite : Effet de l'hydrogène sur  $\text{Fe}_3\text{C}$  suivi par diffraction neutronique. Spectrométrie Mössbauer sur  $\text{FeCo}_2\text{B}$  et  $\text{Co}_3\text{B}$  dopés au  $^{57}\text{Fe}$ ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 51, pp. 246–252, 1984.
- [77] Y. Hirotsu and S. Nagakura, “Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering,” *Acta Metallurgica*, vol. 20, pp. 645–655, 1972.
- [78] C. Kapfenberger, B. Albert, R. Pöttgen, and H. Huppertz, “Structure refinements of iron borides  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{FeB}$ ,” *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 221, pp. 477–481, 2006.
- [79] M. Mardani, I. Fartushna, A. Khvan, V. Cheverikin, and A. Dinsdale, “Experimental investigation of phase transformations in the La-Fe and La-Fe-C systems,” *Calphad*, vol. 65, pp. 370–384, 2019.
- [80] O. M. Dub, Y. B. Kuzma, and M. I. David, “ ” *Poroshk. Metall. : Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 7, no. 56, 1987.
- [81] K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij, J. L. C. Daams, and H. M. V. Noort, “Phase relationships, magnetic and crystallographic properties of Nd-Fe-B alloys,” *Journal of the Less Common Metals*, vol. 115, pp. 357–366, 1986.
- [82] A. C. Scheinost, J. Claussner, J. Exner, M. Feig, S. Findeisen, C. Hennig, K. O. Kva-shnina, D. Naudet, D. Prieur, A. Rossberg, M. Schmidt, C. Qiu, P. Colomp, C. Cohen,

E. Dettona, V. Dyadkin, and T. Stumpf, “ROBL-II at ESRF : a synchrotron toolbox for actinide research,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 28, pp. 333–349, 2021.





# **Chapitre 5**

## **Conclusions et perspectives**

Les travaux de cette thèse ont permis d'enrichir l'état des connaissances sur le système complexe que représentent les composés  $RM_{12}B_6$ , à travers l'étude détaillée de trois substitutions : la substitution du fer au cobalt dans  $YCo_{12}B_6$  - la substitution du praséodyme au lanthane dans  $LaFe_{12}B_6$  - et la substitution du carbone au bore dans  $LaFe_{12}B_6$ .

Pour le système  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ , nos études expérimentales montrent, en accord avec l'approche théorique de Moriya et Takahashi, que la substitution du fer au cobalt induit une forte évolution d'un magnétisme essentiellement localisé à un magnétisme fortement itinérant et même à la limite de l'antiferromagnétisme. Ces conclusions sont cohérentes avec l'analyse de la dépendance thermique de l'aimantation par le modèle de Kuz'min. Ce type d'approche pourra donc être étendu pour l'étude d'autres systèmes à électrons itinérants. Ces phases réputées pour être difficiles à synthétiser à l'état pur ont pu être étudiées de manière détaillée, tant d'un point de vue structural que magnétique, grâce à la forme polycristalline de ces composés. La structure magnétique de  $YCo_{12}B_6$  a été déterminée pour la première fois par diffraction de neutrons sur poudres. Pour les composés dérivant de  $LaFe_{12}B_6$ , grâce à une faible substitution du praséodyme au lanthane, nous avons démontré que la mise en ordre ferromagnétique s'accompagne d'une transition structurale avec abaissement de symétrie. La structure cristalline obtenue dans le groupe  $C2/m$  a été affinée et la structure magnétique déterminée aussi. En outre, nous avons montré qu'il est possible de réaliser une substitution partielle de carbone au bore et que, bien que limitée, cette substitution induit d'importantes modifications des propriétés magnétiques. Cette thèse a aussi permis de montrer la possibilité de substituer le carbone au bore dans  $LaFe_{12}B_6$  et de démontrer que cela a un effet important sur le comportement magnétique. Cela ouvre un champ possible d'étude qui reste à explorer. L'avantage est ici de ne pas jouer sur un réseau magnétique : ni celui de l'élément R, ni celui du Fe. Bien que le carbone montre un effet très modeste sur les paramètres de maille (très légère diminution des paramètres de maille), les propriétés magnétiques se sont révélées être très sensibles à la teneur en carbone. L'évolution des propriétés magnétiques suite à l'introduction du carbone dans  $LaFe_{12}B_6$  s'est révélée être très similaire à l'application d'une pression externe.

Au terme de cette thèse, il convient de dresser quelques perspectives. Puisque la substitution du fer au cobalt reste limitée dans la série  $YCo_{12-x}Fe_xB_6$ , il est tentant de chercher à étendre notre étude par l'utilisation de la haute pression qui, en modifiant le volume du composé, devrait permettre de tester l'effet de volume sur les propriétés physiques. Pour cela, nous envisageons des études de diffraction de rayons X sous pression en enclume diamant, ainsi que des me-

sures d'aimantation sous haute pression pour suivre l'évolution du magnétisme. Maintenant que nous disposons de monocristaux des phases  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$  ( $x = 0$  et  $2$ ), nous souhaitons appréhender les effets anisotropes et ainsi déterminer les coefficients tensoriels via des mesures de magnétostriction. Il serait intéressant d'élaborer un monocristal de  $\text{YCo}_8\text{Fe}_4\text{B}_6$ , ce qui permettrait de s'affranchir des impuretés et de déterminer plus précisément son comportement magnétique. Le moment magnétique étant particulièrement petit, on pourrait alors recourir à des techniques telles que la diffusion de neutrons polarisés, la spectroscopie de muons ou la RMN. La substitution du bore au carbone ayant été vérifiée comme possible en faibles quantités pour  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , cette approche substitution C/B est-elle applicable aux composés  $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ? Et en particulier à la série  $\text{YCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ , dont le comportement s'est révélé si riche? Cela permet-il d'étendre la plage sur laquelle le comportement magnétique de ces composés varie de degré de localisation?

Les différentes substitutions (Pr/La et C/B) explorées pour le composé  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  ont permis l'observation d'un large éventail de propriétés magnétiques différentes. Plus particulièrement, l'étude de la substitution du praséodyme au lanthane a révélé des particularités encore difficiles à expliquer pour la chaleur spécifique de ces composés (l'origine des anomalies de Schottky n'est pas complètement comprise). Une meilleure compréhension théorique de ces systèmes, et surtout du composé parent  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ , est nécessaire pour pouvoir expliquer avec plus de justesse ce qui a été observé dans cette thèse.

L'obtention de monocristaux avec  $\text{R} = \text{Y}$  nous redonne espoir de réussir à obtenir des monocristaux de la phase  $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$  qu'il serait vraiment intéressant d'étudier en détail pour compléter notre connaissance de son comportement hors du commun. De plus, l'étude de monocristaux de  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$  pourrait permettre d'exclure les phases d'impuretés non négligeables pour les fortes teneurs en Pr, et d'observer tous les effets anisotropes reliés au métamagnétisme de ces phases, et par là même, à l'abaissement de symétrie.

Le magnétisme d'électrons itinérants de ces composés, bien que très intéressant, reste complexe. Il serait donc bon de pouvoir disposer de calculs de structure électronique pour éclairer le comportement magnétique à l'échelle microscopique. Nous avons noué des collaborations à ce sujet, mais les calculs semblent difficiles et il reste du travail et des perspectives d'amélioration à ce niveau pour s'approcher des résultats expérimentaux.



## **Annexe A**

### **Informations complémentaires sur les phases de Nowotny de type $R_{1+\epsilon} M_4B_4$**

Les phases de Nowotny  $R_{1+\epsilon}M_4B_4$  ont été beaucoup étudiées pour leurs particularités cristallographiques dans le passé [1, 2, 3, 4]. Plus récemment [5], les propriétés physiques de monocristaux massifs de  $Nd_{1,143}Fe_4B_4$  ont été étudiées en détails. Il a été montré par comparaison avec  $(Nd_{0,5}Ce_{0,5})_{1,143}Fe_4B_4$  que la mise en ordre ferromagnétique à très basse température ( $T_c = 7$  K) du composé  $Nd_{1,143}Fe_4B_4$  est due presque exclusivement aux atomes de néodyme.

Au cours de cette thèse, des phases de type  $Y_{1+\epsilon}Fe_{4-x}Co_xB_4$  et  $(La, Pr)_{1+\epsilon}Fe_4B_4$  ont été rencontrées. Les structures cristallographiques de phases très similaires ont été résolues par différentes équipes [1, 2, 3, 4]. Ces phases (généralement quadratiques) sont constituées de deux sous-réseaux R et M, imbriqués l'un dans l'autre. Les deux sous-réseaux diffèrent dans leur périodicité spatiale selon l'axe  $c$ . En conséquence, une modulation de la maille selon l'axe  $c$  est présente dans ces phases, due au désaccord entre le sous-réseau d'atomes de terres rares et le sous-réseau d'atomes de transitions. Ceci amène à des valeurs du paramètre  $c$  remarquablement élevées, pouvant aller de quelques Ångström pour les composés avec  $\epsilon = 0$  à plus d'une centaine d'Ångström pour les cas les plus extrêmes [1].

Cette thèse a aussi permis de montrer qu'un processus de tri magnétique rudimentaire peut être utilisé sur nos poudres de compositions nominales  $(La, Pr)Fe_{12}B_6$  et  $YCo_6Fe_6B_6$  pour séparer les phases magnétiques des phases non magnétiques. Le processus était le suivant : la poudre était broyée finement (assez pour qu'un grain de poudre soit considéré comme un monocristal), puis placée dans un récipient. Ensuite, de l'éthanol est versé dans ce même récipient et le tout est mélangé pour former une suspension homogène. On utilise ensuite un aimant permanent quelconque pour récupérer la majorité de la poudre en suspension (l'impureté FM en compose la majorité). En laissant l'éthanol s'évaporer, on retrouve à la fin une poudre très fine aux grains transparents. C'est cette même poudre que nous avons observée au microscope électronique en transmission (MET).

Les mesures de diffraction électronique effectuées au MET par Christophe Lepoittevin sur ces grains monocristallins (très faiblement magnétiques) ont révélé que ce tri magnétique rudimentaire était efficace. En effet, ces grains monocristallins ont révélé le bon ratio La/Fe (1 pour 4) et une structure cristalline très similaire à celle rapportée dans la littérature [1, 2, 3, 4]. La Figure A.1 présente différents clichés de diffraction électronique sur des grains monocristallins de  $La_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ . L'analyse de ces clichés a montré que la structure cristalline est bien celle d'un composé quadratique. La modulation de la maille était peu perceptible pour ce composé : les taches satellites selon  $c^*$  étant de très faible intensité. Les paramètres de maille obtenus à partir

de ces trois clichés (Figure A.1) sont  $a \approx b \approx 7,4 \text{ \AA}$  et  $c \approx 3,9 \text{ \AA}$ . Ici, le paramètre  $c$  est celui d'une phase non (ou très faiblement) modulée selon l'axe  $c$ .

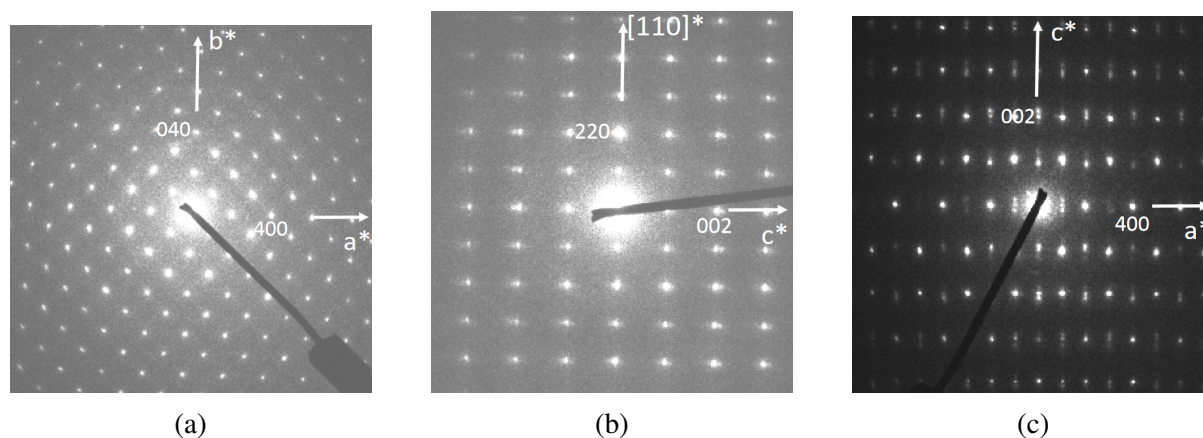


FIGURE A.1 – Clichés de diffraction électronique sur un grain monocristallin de la phase  $\text{La}_{1+c}\text{Fe}_4\text{B}_4$ .

Les conditions d'extinction identifiées sont :

- $hk0 : h + k = 2n$
- $00l : l = 2n$

Ceci nous a permis d'identifier un groupe d'espace compatible avec ces règles d'extinction : le groupe  $P4_2/n$ . Ces paramètres de maille, ainsi que le groupe d'espace, correspondent très bien avec ce qui a été déterminé pour les sous-réseaux de métaux de transitions (Fe ou Co) dans ces composés [1, 2]. Cette solution est très proche du type structurale de  $\text{NdCo}_4\text{B}_4$  [1].

Sur le cliché de diffraction électronique  $[010]$  de la phase  $\text{YCo}_6\text{Fe}_6\text{B}_6$  en composition nominale (Figure A.2a), deux types de réflexions sont observables. Le premier jeu de réflexion est de forte intensité et se rapporte à une sous-maille de paramètres de maille  $7,4 \text{ \AA} \times 7,4 \text{ \AA} \times 4,3 \text{ \AA}$ . Cependant, le réseau formé par ces taches intenses, mis en évidence par les rectangles rouges sur le cliché de la Figure A.2a, n'est pas périodique ; ce qui laisserait penser à une décorrélation de blocs structuraux le long de l'axe  $c$  d'empilement. Ce type de structure, appelée "misfit", a déjà été étudié de nombreuses fois auparavant et donnait lieu à des clichés de diffraction électronique ou de rayons X analogues à celui de cette phase Y/Fe/Co/B [6, 7]. À côté de ces réflexions intenses, d'autres de bien plus faible intensité apparaissent le long de l'axe  $c^*$  de la sous-maille, et sont caractéristiques d'une modulation structurale. L'analyse des clichés de diffraction en axe de zone  $[010]$  (Figure A.2a) et  $[\bar{1}20]$  (Figure A.2b) permettent de déterminer le vecteur de modulation suivant :  $q = 0,108 c^*$ . Celui-ci traduit une modulation incommensurable, toutefois proche de la commensurabilité, ce qui permet de définir une super-maille moyenne de



paramètre  $c$  autour de 40 Å. L'analyse spectroscopique EDX, réalisée sur 24 cristallites de la phase, conduit à une composition moyenne normalisée à un atome Y :  $Y_1Co_{2,0\pm 0,2}Fe_{1,1\pm 0,2}B_?$ . Le bore n'a pas pu être quantifié puisque cet élément est trop léger pour être détecté par analyse EDX. En considérant les résultats de cette étude TEM, ceci correspondrait à une phase de Nowotny de type  $Y_{1+\epsilon}Co_{4-x}Fe_xB_4$  avec  $\epsilon = 0,29\pm 0,21$ , valeur en accord avec la littérature, même si elle mérite d'être mesurée de manière plus précise.

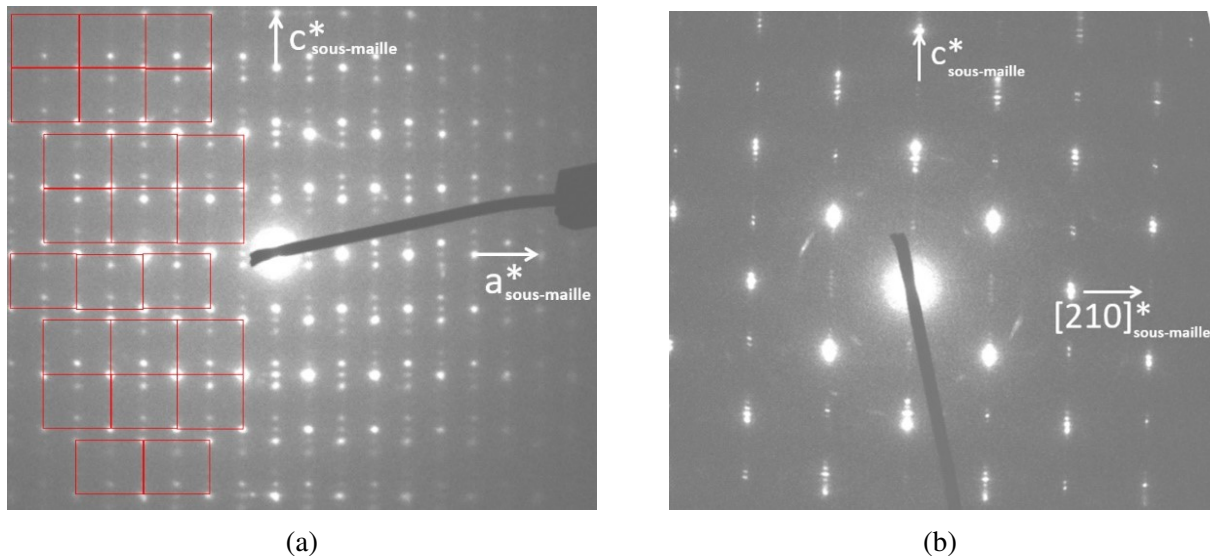


FIGURE A.2 – Clichés de diffraction électronique en axe de zone orientés (a)  $[010]$  et (b)  $[1\bar{2}0]$  sur un grain monocristallin de la phase  $Y_{1+\epsilon}Co_{4-x}Fe_xB_4$ .

La Figure A.3 présente une image enregistrée en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) à l'aide d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field). Sur une telle image, le contraste est environ proportionnel au  $Z^2$  des éléments. Nous y observons une structure dont la maille moyenne identifiée en diffraction électronique correspond à un empilement de 10 couches de 4 Å d'épaisseur environ. Elles sont constituées de deux types de motifs : soit de 5 taches réparties en quinconce formant une croix (motif 1 sur la figure A.3), soit de 2 taches l'une au-dessus de l'autre et à leur droite trois autres alignées verticalement (motif 2 sur la Figure A.3). Les deux types de motifs (1) et (2) ne sont pas réparties de façon périodique sur l'ensemble de l'image, ce qui peut expliquer le caractère incommensurable de la modulation identifiée en diffraction électronique. À ce stade de l'étude, nous ne pouvons décrire davantage la structure de cette nouvelle phase Y/Fe/Co/B. La prochaine étape de ce travail consistera à résoudre ab initio la structure sur des données de diffraction électronique 3D en appliquant un formalisme de super-espace en  $(3 + n)$  dimensions.

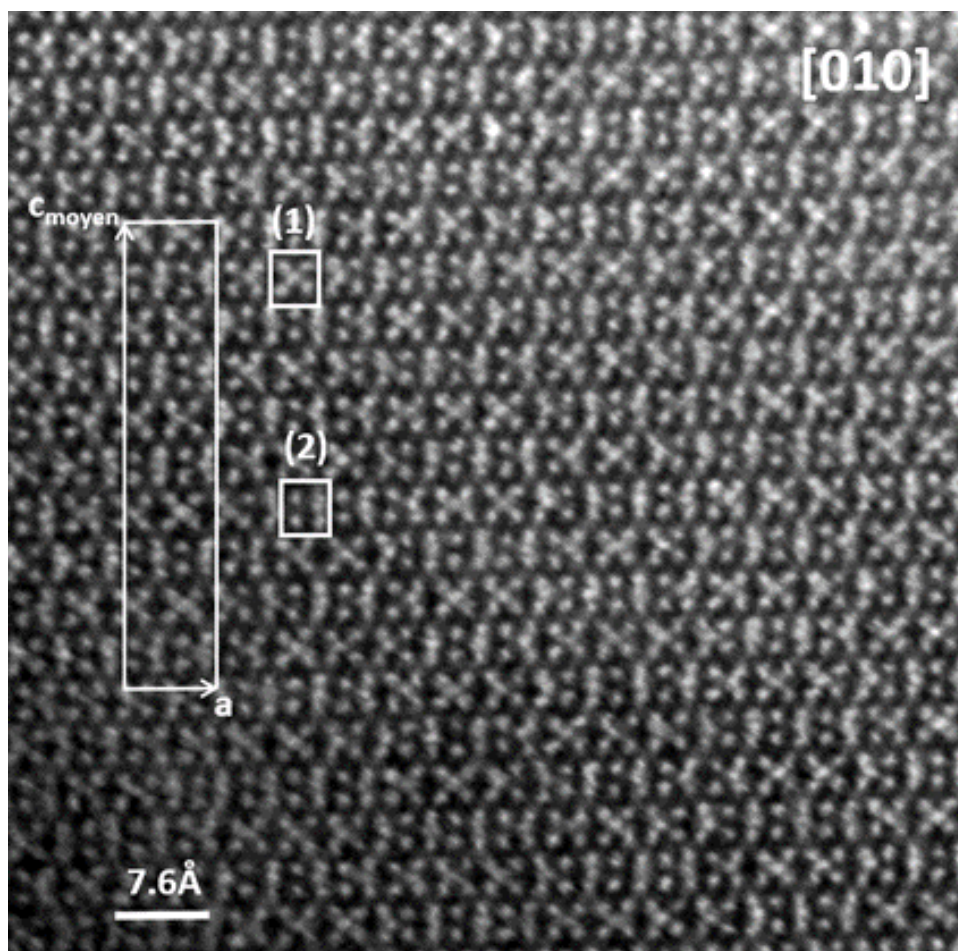


FIGURE A.3 – Image STEM - HAADF orientée [010] de la phase  $Y_{1+\epsilon}Co_{4-x}Fe_xB_4$ .

Les mesures de diffraction électronique ont donc permis de mettre partiellement à jour la structure d'une phase appartenant au système  $Y_{1+\epsilon}Co_{4-x}Fe_xB_4$  sur les grains non magnétiques issus de la poudre de composition nominale  $YCo_6Fe_6B_6$ .

La Figure A.4a présente le diagramme de diffraction de rayons X (rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre) mesuré sur une poudre de composition nominale  $YCo_6Fe_6B_6$ . Les phases majoritaires  $(Fe, Co)_2B$  et  $\alpha-(Fe, Co)$  ont été ajustées selon la méthode de Rietveld. La différence entre l'intensité observée et calculée est fortement représentative du diagramme de diffraction sur poudres de la phase  $Y_{1+\epsilon}(Co, Fe)_4B_4$ .

Le tri magnétique sur cet échantillon nous a permis de séparer les phases ferromagnétiques des phases faiblement magnétiques (para ou diamagnétique). On voit sur la Figure A.4b que la contribution issue des phases  $(Fe, Co)_2B$  et  $\alpha-(Fe, Co)$  a presque complètement disparu suite au tri magnétique. Sur la Figure A.4b, l'affinement de Le Bail nous a permis d'indexer les pics associés au sous-réseau  $3d$  (convergence proche de  $c \approx 3,9 \text{ \AA}$ ).

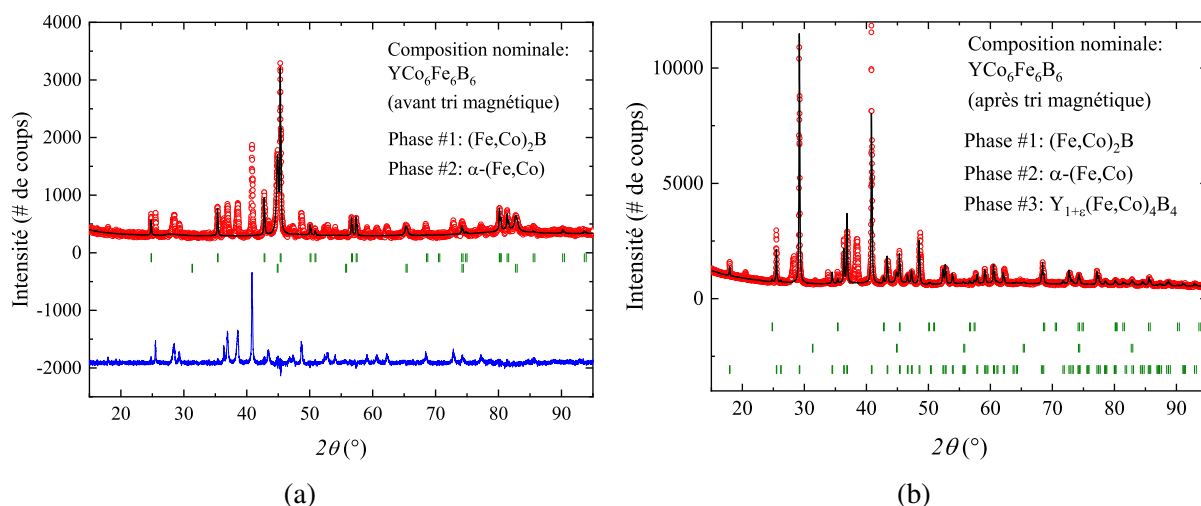


FIGURE A.4 – Affinement selon la méthode de Rietveld des différentes phases cristallographiques de l'échantillon de composition nominale  $\text{YCo}_6\text{Fe}_6\text{B}_6$ , (a) avant tri magnétique et (b) après tri magnétique. En rouge, les points expérimentaux, en noir l'affinement selon la méthode de Rietveld, en vert les pics de Bragg des phases connues, et en bleu la différence entre les intensités observée et calculée. Sur (a), la courbe bleue représente donc le signal propre à la phase  $\text{Y}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ .

On remarque que certaines intensités sont encore inexplicées, même après l'ajustement selon la méthode de Le Bail. C'est très probablement parce qu'il est nécessaire d'ajuster le sous-réseau de terres rares selon un groupe d'espace légèrement différent et avec un paramètre  $c$  plus faible que celui du sous-réseau de métaux de transition [1, 2]. On peut donc considérer que bien que le modèle structural choisi pour ces composés ne soit pas encore complet, les premiers éléments sont tout de même en accord avec nos observations et la littérature.

Des mesures à faible angle d'incidence ont permis l'observation d'un pic très intense à très bas angles ( $2\theta = 2,3^\circ$ ). Cependant, le pic étant très élargi, très intense et trop proche du puits de rayons X, il est difficile d'ajuster les intensités relativement aux autres pics de diffraction. En revanche, on retrouve le paramètre  $c$  total d'environ 39 Å. Cette valeur est en accord avec ce qui a été déterminé à partir des clichés de diffraction électronique.

Il est utile de mentionner que les auteurs Oesterreicher and Oesterreicher [2] ont rapporté l'existence de différentes phases de type  $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{B}_4$ , comme on peut le voir sur la Figure A.5. Nous supposons donc que les phases  $\text{Y}_{1+\epsilon}\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  que nous avons rencontrées peuvent être placées sur ce diagramme de compositions. Ces phases cristallographiques sont des systèmes très complexes et permettant une assez grande diversité de substitutions chimiques, il serait donc très intéressant d'étudier ces phases plus en détails, aussi bien pour leurs propriétés structurales que pour les propriétés physiques.

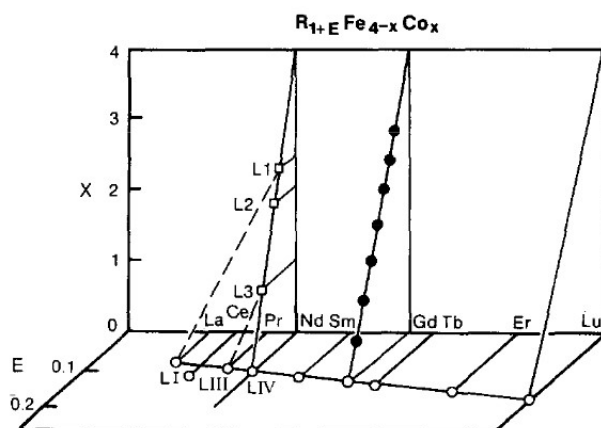


FIG. 1. Occurrence of ladder compounds in  $R_{1+E}Fe_{4-x}Co_x$ . Phases occurring in  $Nd_{1.1}Fe_{4-x}Co_x$  are designated by Arabic symbols, phases occurring in  $R_{1+E}Fe_4B_4$  are designated by Roman symbols. The dashed lines indicate the relationship between those phases (e.g.,  $La_{1.06}Fe_4B_4 = L1$  has similar  $n$  and  $m$  as  $Nd_{1+E}Fe_{1.5}Co_{2.5}B_4 = L1$ ). The bold symbols indicate schematically our expectation of new ladder compounds in  $Gd_{1+E}Fe_{4-x}Co_x$ .

FIGURE A.5 – Figure extraite de la référence [2].

## Bibliographie

- [1] A. Bezingue, H. F. Braun, J. Muller, and K. Yvon, "Tetragonal rare earth (r) iron borides,  $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ , with incommensurate rare earth and iron substructures," *Solid State Communications*, vol. 55, no. 2, pp. 131–135, 1985.
- [2] K. Oesterreicher and H. Oesterreicher, "Nowotny chimney ladder compounds in  $Nd_{1+\epsilon}Fe_{4-x}Co_xB_4$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 70, pp. 313–317, 1987.
- [3] D. Givord and P. Tenaud, "Modulation of the iron tetrahedra driven by interactions with r atoms in  $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$  compounds," *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 115, pp. L7–L10, 1986.
- [4] D. Givord, J. M. Moreau, and P. Tenaud, " $Nd_5Fe_{18}B_{18}$  ( $Nd_{1.11}Fe_4B_4$ ), a new nowotny-like phase. structural and magnetic properties," *Solid State Communications*, vol. 55, no. 4, pp. 303–306, 1985.
- [5] B. S. Conner, M. A. Susner, P. Lampen-Kelley, A. F. May, M. A. McGuire, J.-Q. Yan, and B. C. Sales, "Heat capacity, resistivity, and angular dependent magnetization studies

- of single crystal  $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  for  $\epsilon \approx \frac{1}{7}$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 435, pp. 100–106, 2017.
- [6] D. Pelloquin, A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, M. Hervieu, C. Michel, L. B. Wang, and B. Raveau, “New misfit cobaltites  $[\text{Pb}_{0.7}\text{A}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{O}_3][\text{CoO}_2]_{1.8}$  (A = Hg, Co) with large thermopower,” *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 3100–3105, 2002.
- [7] A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, and L. C. Otero-Díaz, “TEM study of the  $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ , (n=1, 2, 3;  $\delta \approx 1.14, 1.20$ ) misfit layer phases,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 230, pp. 357–368, 2015.