

T H E S E
présentée à la
FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE GRENOBLE
pour obtenir le titre de

Docteur du 3ème Cycle
de Magnétisme et Physique du Solide

par

Henri BARTHOLIN

---§---

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES DE FORMULE TCO_5 DANS
LAQUELLE T DESIGNE L' YTTRIUM OU UN ELEMENT TERRE RARE

---§---

Soutenue le 1966, devant la Commission d'Examen

MM. R. PAUTHENET	Président du Jury
E.F. BERTAUT J.C. BARBIER	Examineurs

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur L. NEEL, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire.

Monsieur le Professeur R. PAUTHENET a dirigé mon travail ; je le remercie sincèrement pour ses conseils avisés ; je tiens à lui témoigner ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour ses encouragements et l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail ; la collaboration avec R. LEMAIRE et J. SCHWEIZER du Laboratoire de Diffraction Neutronique dirigé par Monsieur E.F. BERTAUT, a permis de mener à bien ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur J.C. BARBIER qui a bien voulu accepter de faire partie du Jury.

Je suis heureux de remercier tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire qui ont contribué par leur aide à la réalisation de ce travail.

DOYENS HONORAIRES

M. FORTRAT P., M. MORET L.

DOYEN

M. WEIL L.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Magnetisme et Physique du Solide	BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire
HEILMANN R.	Chimie Organique	LLIBOUTRY L.	Géophysique
KRAVTCHEKNO J.	Mécanique Rationnelle	MICHEL R.	Géologie et Minéralogie
CHABAUTY C.	Calcul Différentiel et Intégral	BONNIER E.	Electrochimie
PARDE M.	Potamologie	DESSAUX G.	Physiologie Animale
BENOIT J.	Radioelectricité	PILLET E.	Electrotechnique
CHENE M.	Chimie Papetière	DEBELMAS J.	Géologie
BESSON J.	Electrochimie	GERBER R.	Mathématiques
WEIL L.	Thermodynamique	PAUTHENET R.	Electrotechnique
FELICI N.	Electrostatique	VAUQUOIS B.	Mathématiques Appliquées
KUNTZMANN J.	Mathématiques Appliquées	BUYLE-BODIN M.	Electronique
BARBIER R.	Géologie Appliquée	KOSZUL J.L.	Mathématiques
SANTON L.	Mécanique des Fluides	SILBER R.	Mécanique des Fluides
OZENDA P.	Botanique	DREYFUS B.	Thermodynamique
FALLOT M.	Physique Industrielle	VAILLANT F.	Zoologie
GALVANI O.	Mathématiques	MOUSSIEGT J.	Electronique
MOUSSA A.	Chimie Nucléaire	BARBIER J.C.	Physique
TRAYNARD P.	Chimie	Mme. LUMER L.	Mathématiques
SOUTIF M.	Physique	KLEIN J.	Mathématiques
CRAYA A.	Hydrodynamique	BARJON	Physique Nucléaire
REULOS R.	Théorie des Champs	ARNAUD P.	Chimie
AYANT Y.	Physique Approfondie	SENGEL	Zoologie
GALLISSOT F.	Mathématiques Appliquées	BRISSENEAU P.	Physique
Mlle. LUTZ E.	Mathématiques	Mme. KOFLER L.	Botanique
BLAMBERT M.	Mathématiques		

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GIRAUD P.	Géologie	DEPASSEL R.	Mécanique
GIDON P.	Géologie et Mineralogie	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
PERRET R.	Servomécanismes	LACAZE A.	Thermodynamique
Mme. BARBIER M.J.	Electrochimie	GLENAT R.	Chimie
Mme. SOUTIF J.	Physique	DUKROS P.	Minéralogie et Cristallographie
COHEN J.	Electrotechnique		
		ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIÉS

MM. LUMER G.	Mathématiques	WAGNER	Botanique
NAPP ZINN	Botanique		

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ROBERT A.	Chimie Papetière	DOLIQUE J.	Electronique
BIAREZ J.P.	Mécanique Physique	PERRIAUX J.	Géologie
COUMES A.	Electronique	SARROT REYNAUD J.	Géologie
DODU J.	Mécanique des Fluides	CAUQUIS G.	Chimie
HACQUES G.	Calcul numérique	BONNET G.	Physique
LANCIA R.	Physique Automatique	BARNOUD F.	Biosynthèse de la Cellulose
PEBAY PEROULA	Physique	Mme. BONNIER M.J.	Chimie
Mme. KAHANE	Physique	KAHANE	Physique
DEGRANGE C.	Zoologie	COLOBERT L.	Physiologie Animale
GAGNAIRE D.	Chimie Papetière	PAYAN J.	Mathématiques
RASSAT A.	Chimie Systematique	DESRE	Chimie
BETHOUX P.	Mathématiques Appliquées	LAJZEROWICZ J.	Physique
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique	LAURENT	Mathématiques Appliquées
DEPOMMIER P.	Physique Nucléaire	BRIERE G.	Physique
DEPORTES C.	Chimie	VALENTIN	Physique
BARRA J.	Mathématiques Appliquées	BERTRANDIAS	Mathématiques Appliquées
Mme. BOUCL L.	Mathématiques	BONNETAIN	Chimie
		CAUBERT	Mathématiques

. C H A P I T R E I .

I.A - INTRODUCTION ET HISTORIQUE.

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés magnétiques, sous champs forts continus, des alliages de formule TCo_5 , dans laquelle T désigne l'yttrium ou un élément terre rare.

En 1959, E.A. NESBITT, J.H. WERNICK et E. CORENZWIT [1] ont publié les premiers résultats relatifs aux propriétés magnétiques de ces substances. Ils mirent au point une méthode de préparation des alliages des systèmes Gd-Co et Gd-Fe ; ils étudièrent les propriétés magnétiques des composés intermétalliques formés, notamment celles de $GdCo_5$; ils proposèrent alors d'interpréter le moment à saturation absolue de cet alliage sur la base d'un couplage ferrimagnétique.

En 1960, W.M. HUBBARD, E.A. ADAMS et J.V. GILFRICH [2] [3] ont confirmé les résultats précédents sur $GdCo_5$; ils ont indiqué des valeurs très importantes du champ coercitif, de l'ordre de 8000 Oe et ont conclu à l'existence d'une forte anisotropie magnétocristalline. La même année, K. NASSAU, L.V. CHERRY et W.E. WALLACE [4], puis W.E. WALLACE et L.V. CHERRY [5] ont préparé par la technique de la lévitation différents composés TCo_5 (avec T = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho et Er), ainsi que des alliages du type $Gd_xY_{1-x}Co_5$;

les mesures des variations thermiques de l'aimantation ont été réalisées dans des champs ne dépassant pas 7900 Oe et à des températures comprises entre 77 et 1400°K. La détermination des aimantations à saturation absolue, par extrapolations successives, était imprécise ; les points de Curie, déterminés en champs faibles étaient compris entre 685 et 1125°K. R.C. VICKERY, W.C. SEXTON, V. NOVY et L.V. KLEBER [6] ont déterminé les paramètres cristallins et les propriétés magnétiques de certains alliages du système Gd-Fe ; ils ont comparé leurs résultats avec ceux obtenus sur Gd-Co et Gd-Ni.

En 1961, E.A. NESBITT, L.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK, et R.C. SHERWOOD [7] ont publié sur les composés TCo_5 , les propriétés magnétiques, entre 1,4 et 300°K et dans des champs jusqu'à 14000 Oe.

En 1962, la même étude était entreprise par L.V. CHERRY et W.E. WALLACE [8] mais dans des champs jusqu'à 7200 Oe ; ces auteurs ont signalé quelques anomalies des variations thermiques des aimantations de PrCo_5 et NdCo_5 . E.A. NESBITT et al. [9] étudièrent les propriétés magnétiques à basse température de certains alliages de terres rares avec le fer, le cobalt, le nickel. W. JAMES, R. LEMAIRE et F. BERTAUT [10] ont interprété les structures magnétiques de YCo_5 et HoCo_5 . En 1964, nous avons déterminé la structure magnétique de NdCo_5 par la diffraction des neutrons et des rayons X [11], et montré qu'une anomalie sur la courbe de variation thermique de l'aimantation correspondait à un changement d'axe de facile aimantation. J.W. ROSS et J. CRANGLE [12] ont publié les résultats des mesures magnétiques sur certains composés TCo_2 .

Les études antérieures ont été effectuées dans des intervalles discontinus de températures, ainsi que dans

des champs magnétiques trop faibles pour fournir une valeur précise de la variation thermique des aimantations spontanées et par suite, de la valeur des aimantations à saturation absolue. Ils nous a paru intéressant de reprendre l'étude magnétique complète de ces composés dans des champs plus forts et dans un intervalle de températures continu et plus étendu.

Notre étude est relative à la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température d'échantillons polycristallins d'alliages de formule TCo_5 . Nous avons entrepris, également, les mesures de susceptibilité de ces alliages dans le domaine paramagnétique ; à des températures supérieures à 950°K , des transformations métallurgiques apparaissent ; les mesures ne sont ni reproductibles, ni réversibles ; nous n'avons pu donner de conclusion à cette étude ; par suite, nous n'exposerons pas les résultats correspondants. Pour confirmer et interpréter certains résultats de magnétisme et de diffraction neutronique [11], nous avons étudié les variations thermiques des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 relatives à l'alliage NdCo_5 .

I. B - PREPARATION DES ALLIAGES.

La préparation de ces alliages a été assurée par le Laboratoire de diffraction neutronique du C. E. N. G. [13]. Initialement, cette préparation était réalisée par fusion de la terre rare et du cobalt au four à induction, dans des creusets d'alumine et sous atmosphère d'argon purifié. Après avoir atteint la température d'équilibre de la phase TCo_5 , l'alliage était trempé dans un bain d'huile. Or, il s'est avéré que les métaux de terres rares réagissent avec les oxydes réfractaires à haute température [13] ; une étude systématique de l'action des métaux de terres rares sur différents oxydes réfractaires a conduit à abandonner la préparation des alliages en creuset.

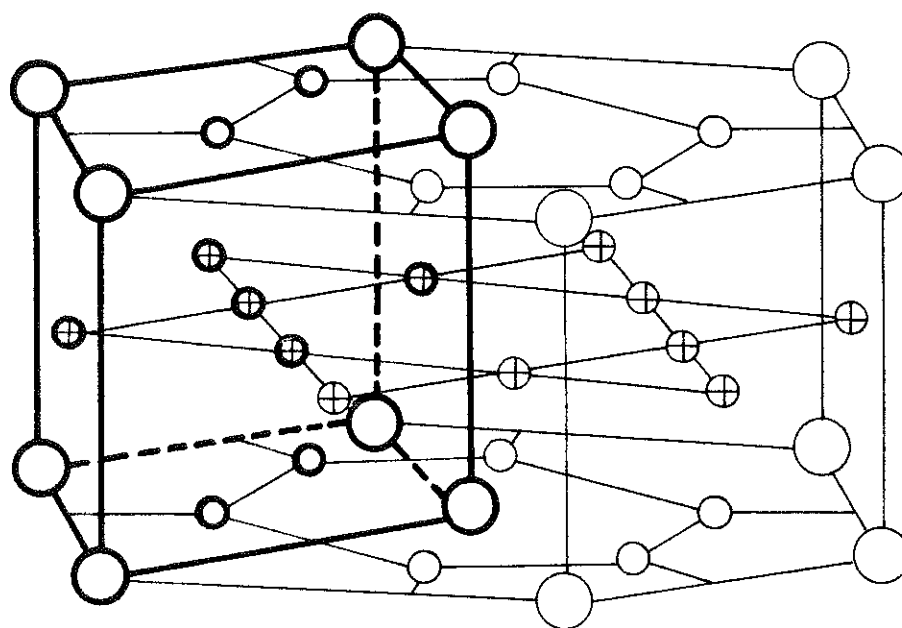
Le laboratoire de diffraction neutronique du C. E. N. G. [13] a mis alors au point une méthode de préparation de ces alliages utilisant le four à lévitation ; l'alliage en fusion est en équilibre sous l'effet de forces électromagnétiques créées par une bobine d'induction cônica ; pour éviter l'évaporation et l'oxydation, il est nécessaire d'effectuer la fusion sous une pression d'argon ou d'hélium, purifiés par passage dans un four à 900°C contenant des vapeurs de magnésium. D'après le diagramme d'équilibre [6] il est nécessaire de porter l'alliage fondu à des températures de l'ordre de 1800°C et de le tremper brutalement dans une lingotière en cuivre refroidie à l'eau, en raison des transformations péritectiques.

La pureté des échantillons a été contrôlée aux rayons X ; nous pouvons assurer qu'il n'existe aucune fraction d'impureté supérieure à 3 %.

I.C - STRUCTURE CRISTALLINE.

La structure cristalline de ces alliages est hexagonale ; elle a été déterminée par J.H. WERNICK et S. GELLER [14] et S.E. HASZKO [15]. Ces composés appartiennent au groupe d'espace $P6/mmm$ et sont isomorphes de $CaCu_5$ (figure 1).

Les paramètres de la maille des composés TCo_5 ont été mesurés par différents auteurs [16], nous avons reporté (tableau 1) les mesures des paramètres des échantillons que nous avons étudiés [13]. Ils suivent la contraction des lanthanides sauf $CeCo_5$.

Fig:1STRUCTURE DE TCo_5 

- Terre rare dans les sites 1a
- Cobalt dans les sites 2c
- ⊕ Cobalt dans les sites 3g

Positions des atomes dans la maille

Atomes	Positions
T_I	en 1a $0,0,0$
$2Co_I$	en 2c $\pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$
$3Co_{II}$	en 3g $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

. Tableau I .

Paramètres de la maille hexagonale des composés TCo_5 [13]

Composés	a Å	c Å
YCo_5	4,937	3,978
$CeCo_5$	4,926 <i>4,92</i>	4,020
$PrCo_5$	5,024 <i>5,02</i>	3,988 <i>3,97</i>
$NdCo_5$	5,012	3,978
$SmCo_5$	4,989	3,981
$GdCo_5$	4,976	3,973
$TbCo_5$	4,946	3,980
$DyCo_5$	4,933	3,983
$HoCo_5$	4,911	3,993
$ErCo_5$	4,883	4,007
$TmCo_5$	4,863 <i>4,863</i>	4,017 <i>4,017</i>

4,017
3,988
3,925
4,020
4,017
4,017

. C H A P I T R E I I .

II.A - METHODE ET APPAREILLAGE DE MESURE DES AIMANTATIONS.

La méthode de mesure des aimantations est du type par extraction axiale de P. WEISS [17] [18]. L'échantillon est initialement dans un champ uniforme et à une température donnée ; il est extrait brusquement d'un système de bobines induites, placé dans l'entrefer d'un électroaimant et relié à un galvanomètre balistique ; le spot du galvanomètre dévie d'une quantité proportionnelle au moment magnétique ; à partir d'étalonnages préalables (valeur absolue, images magnétiques, etc ...) on détermine le moment magnétique en u.é.m par gramme.

a) - Champ magnétique et température.

Les mesures ont été effectuées au-dessus de l'ambiante sur un électroaimant d'une puissance de 150 kW [19], permettant d'obtenir des variations de champs jusqu'à 30000 Oe. Pour des raisons pratiques, les mesures à basse température ont été effectuées au moyen d'un électroaimant donnant au maximum des champs de 20 000 Oe. Dans les pièces polaires percées axialement peuvent être introduits un vase Dewar ou un four. L'échangeur de température (Vase Dewar), nous permet de travailler entre 2°K et l'ambiante à partir d'un bain d'hélium,

d'hydrogène ou d'azote liquide. Pour les températures comprises entre l'ambiante et 1200°K , un four est utilisé, l'échantillon est alors sous vide, dans une ampoule de quartz scellée.

b) - Précision des mesures.

Avec cet appareillage, les aimantations sont connues avec une précision de l'ordre de 0,5 % [19], en tenant compte des incertitudes de lecture et de la précision des appareils de mesure.

Pour les mesures de température entre $4,2^{\circ}\text{K}$ et l'ambiante, nous avons utilisé un thermo-couple cuivre-constantan ; la sensibilité de celui-ci varie de $3\text{ }\mu\text{V/deg}$ à l'hélium liquide à $38\text{ }\mu\text{V/deg}$ à l'ambiante ; au-dessus de 300°K , nous avons utilisé un thermo-couple platine rhodié 10 %-platine, dont la sensibilité est de $6,4\text{ }\mu\text{V/deg}$ à l'ambiante et de $11,4\text{ }\mu\text{V/deg}$ à 1200°K ; les forces électromotrices sont mesurées avec un pont MECT à $3\text{ }\mu\text{V/deg}$ près. Nous estimons notre incertitude moyenne sur les températures, compte tenu des autres erreurs, à 1 ou 2 degrés. Le champ magnétique étant mieux défini par valeurs décroissantes sur la branche descendante du cycle d'hystérésis des pièces polaires, il est nécessaire avant chaque mesure de saturer ces dernières ; la précision sur le champ est alors de $5\text{ }^{\circ}/\infty$.

c) - Mesures.

Nous avons mesuré à chaque température l'aimantation en fonction du champ magnétique. En raison des conditions expérimentales décrites précédemment, la variation obtenue est relative à la branche descendante du cycle d'hystérésis de l'échantillon. De ces résultats, nous avons pu déduire sur

chaque échantillon :

- . La variation thermique de l'aimantation σ à champ constant égal à 20 000 Oe,
- . Le point de Curie,
- . L'aimantation à saturation à la température de l'hélium liquide.

Pour certains composés une étude de la variation thermique de l'aimantation en champ nul a été entreprise pour la mesure des points de compensation.

II.B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a) - Variation thermique de l'aimantation.

Expérimentalement, nous avons obtenu les courbes $\sigma(H)$ à différentes températures (exemple $TbCo_5$ - figure 2). A partir de ces résultats, nous avons tracé une loi d'approche à la saturation en $\frac{1}{H}$ (figure 3) ou en $\frac{1}{H^2}$ (figure 4) ; par extrapolation en champ infini, nous avons essayé de déterminer l'aimantation spontanée σ_s ; les figures 3 et 4 montrent qu'il est difficile d'adopter l'une ou l'autre de ces lois d'approche dans tout l'intervalle de température. Nous avons cependant déterminé une valeur approchée de σ_s avec une erreur importante principalement aux températures supérieures à 400°K pour laquelle nous avons tracé les variations thermiques (figure 5). Il est préférable de connaître la variation thermique de σ_s pour chacun de ces composés. Cependant, en raison de l'imprécision sur la détermi-

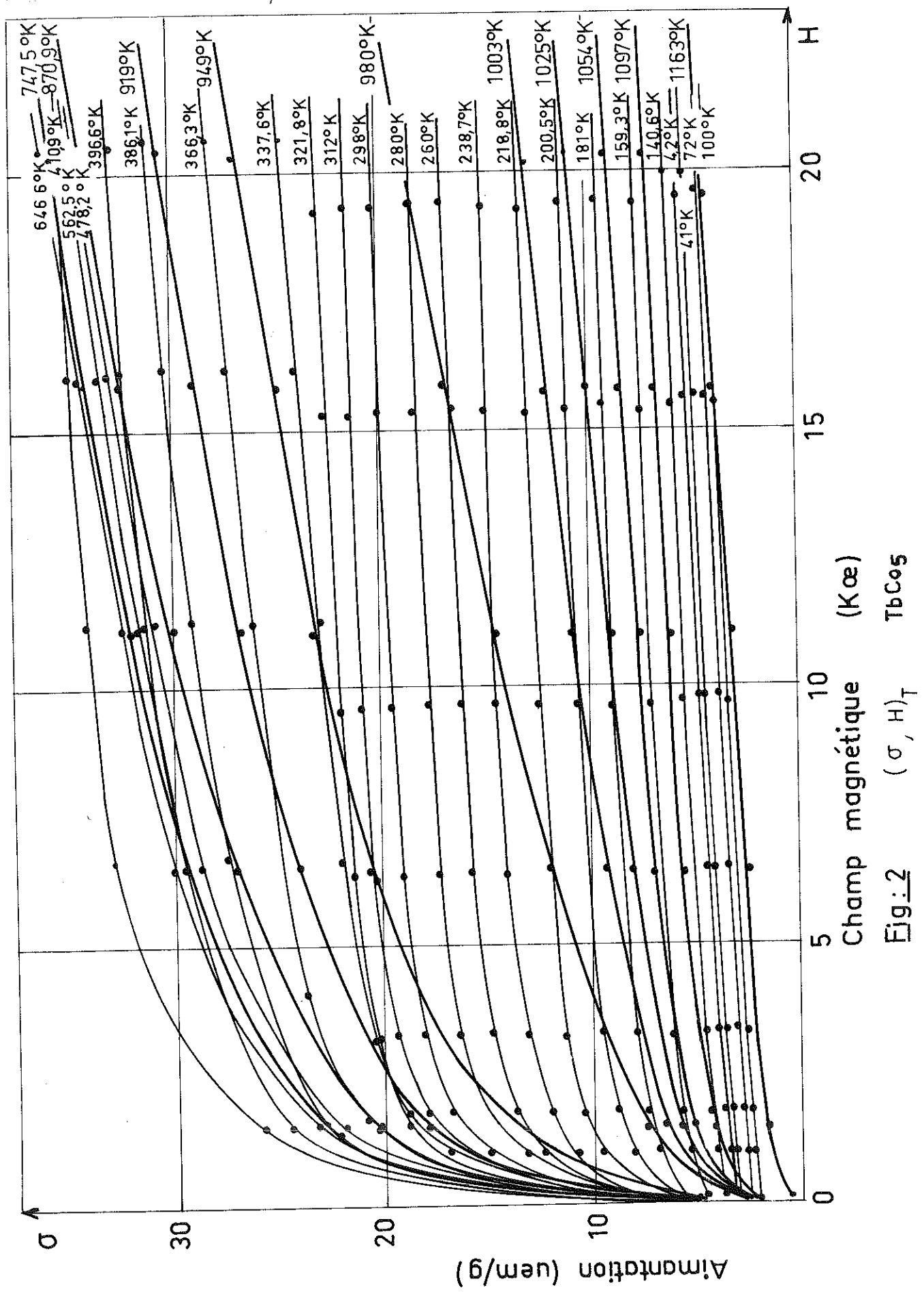


Fig:2 $(\sigma, H)_T$ TbCo_5

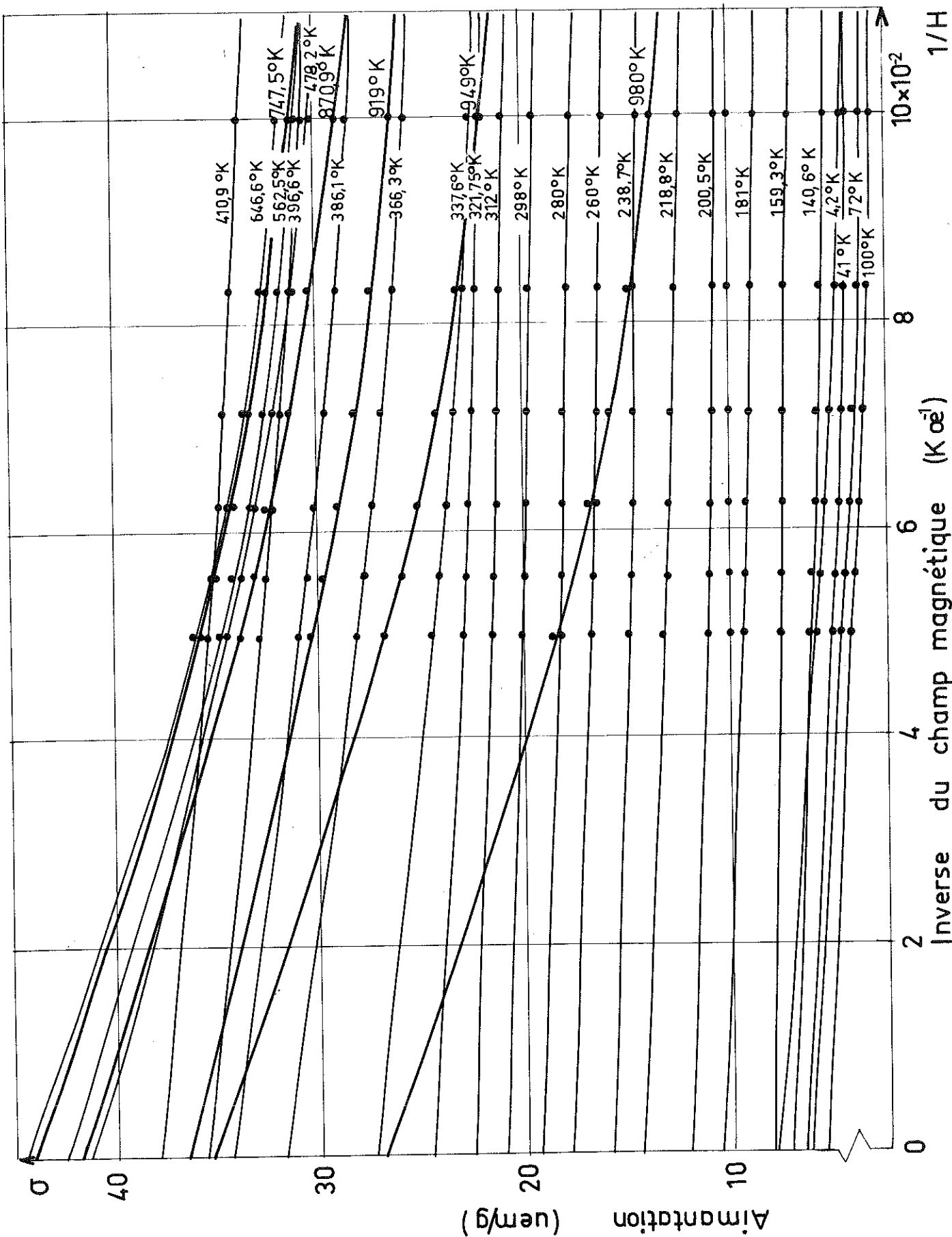
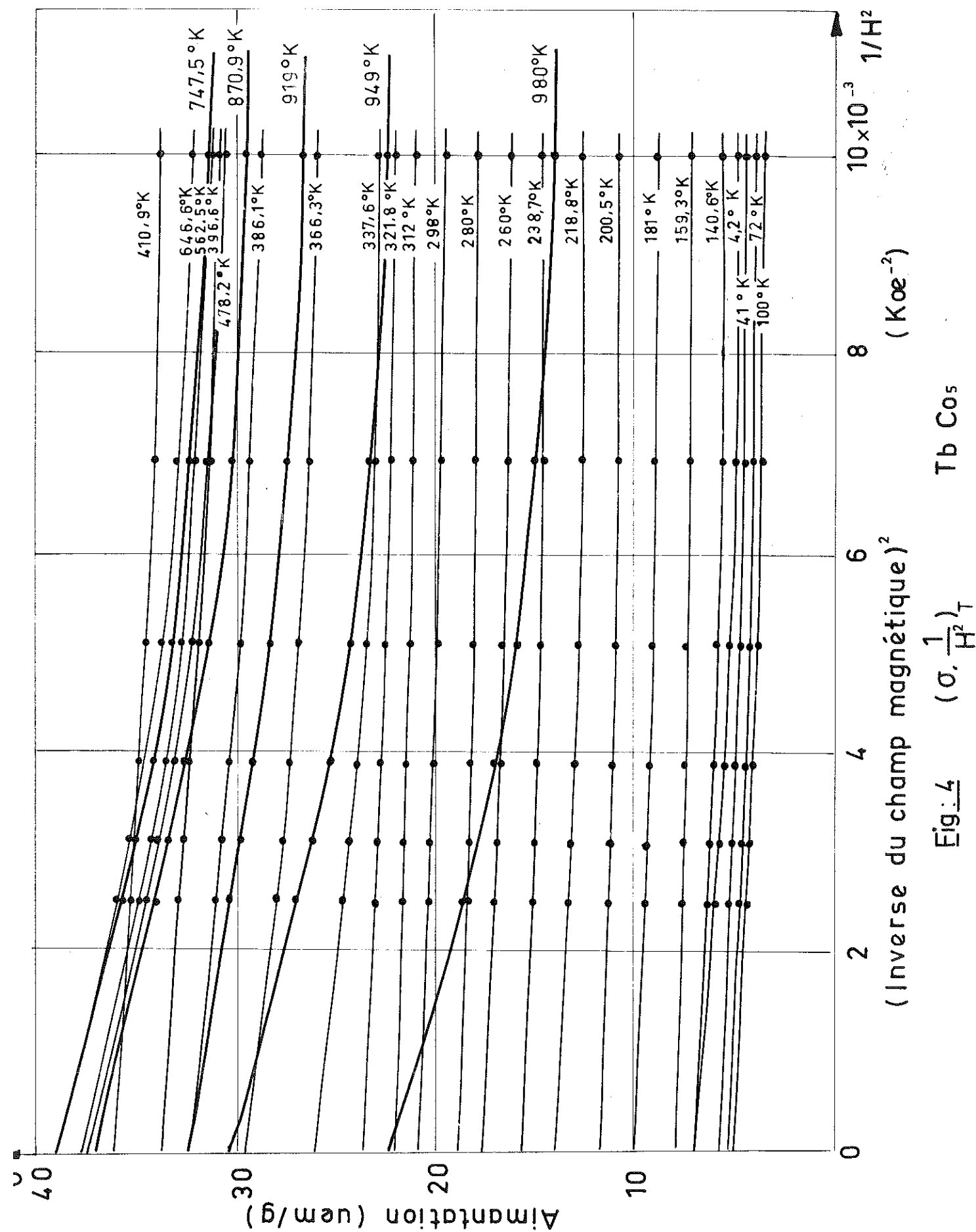


Fig:3 $(\sigma, \frac{1}{H})_T$ $TbCo_5$

Tb Co₅Fig. 4 $(\sigma, \frac{1}{H^2})_T$ $(\text{Inverse du champ magnétique})^2$ (Koe^{-2}) 10×10^{-3} $1/H^2$

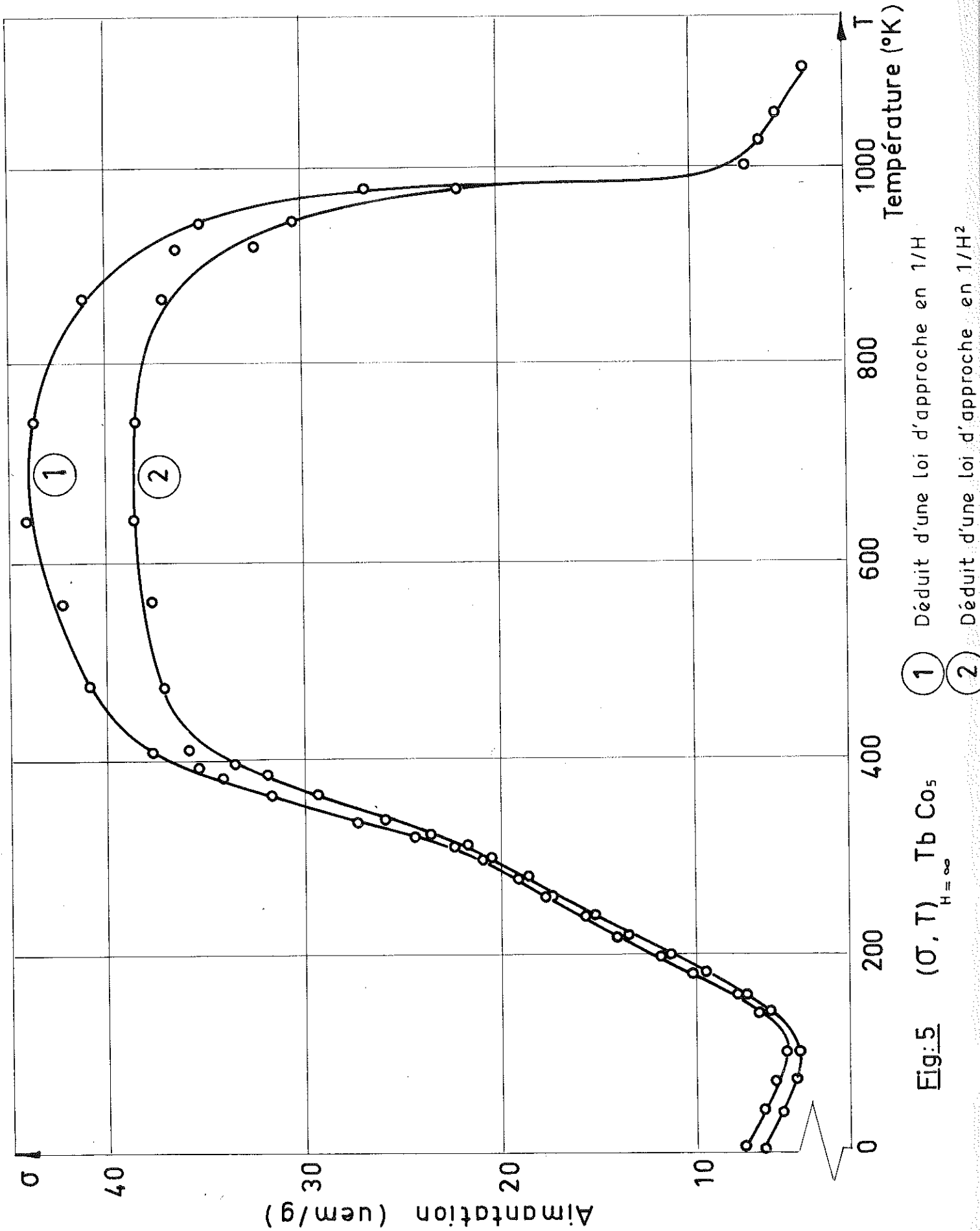


Fig: 5 $(\sigma, T)_{H=\infty}$ Tb Co₅

1

Déduit d'une loi d'approche en $1/H$

2

Déduit d'une loi d'approche en $1/H^2$

nation de σ_s , nous nous sommes résolus à ne tracer que la variation thermique de l'aimantation pour un champ magnétique de 20000 Oe. (tableaux 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, et 12 - figure 6).

b) - Aimantation à saturation à 4,2°K.

(Tableaux 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12)

On remarque qu'à basse température, les lois d'approche en $1/H$ et $1/H^2$ permettent une meilleure détermination de σ_s qu'aux températures plus élevées (figure 5). Nous avons pu ainsi déterminer l'aimantation spontanée à 4,2°K, et nous avons convenu qu'elle représente l'aimantation à saturation absolue ; nous donnons dans les tableaux de résultats (tableaux 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12) l'incertitude due à la méthode d'extrapolation.

c) - Détermination de la température de Curie.

Près du point de Curie, σ_s peut être déterminée par extrapolation en champ nul des courbes $\sigma(H)$. L'intersection de l'axe des températures avec la tangente d'inflexion à la courbe (σ_s^2, T) (figure 7) définit la température de Curie du composé (tableaux 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12).

d) - Température de compensation (figure 8).

(Tableaux 7, 8, 9).

Les composés $TbCo_5$, $DyCo_5$ et $HoCo_5$ présentent une température de compensation ; celles-ci sont déterminées par la température à laquelle l'aimantation rémanente de la substance change de signe (Figure 8).

. TABLEAU 2 .

CeCo ₅	
$\sigma_{0\mu_b} = 5,70 \pm 0,03$	$\theta_f = 737^\circ\text{K}$
T°K	$\sigma_{20000\text{ Oe en } \mu_b}$
4,2	5,62
20,4	2,57
42	5,57
83,75	5,51
100	5,45
119	5,45
140,7	5,43
159,6	5,39
181	5,32
205	5,31
218,75	5,26
238,6	5,20
260	5,12
293	4,94
326	4,55
381	4,36
425	4,20
467,5	4,00
509	3,78
557	3,49
595	3,18
637	2,93
686	2,25
713	1,97
760	1,59
807,5	1,26
856	0,996
908,5	0,78
955,5	0,58
1022	0,226
1066	0,125

. TABLEAU 3 .

PrCo ₅			
$\sigma_{O\mu_b} = 9,87 \pm 0,04$		$\theta_f = 912^\circ K$	
T°K	$\sigma_{20000} Oe \text{ en } \mu_b$	T°K	$\sigma_{20000} Oe \text{ en } \mu_b$
4,2	9,80	242,75	7,67
16,8	9,75	252	7,64
20,4	9,73	268	7,58
49	9,63	295	7,37
73,5	9,48		
77	9,44	289	6,21
89	9,32	323	6,12
91,5	9,23	368,5	5,95
100	9,16	422,4	5,74
110	8,99	472,3	5,54
120	8,77	516,4	5,36
132,75	8,58	569	5,13
144,6	8,38	618	4,85
153,25	8,20	676	4,56
157,5	8,09	716,6	4,32
170,75	8,06	782	3,90
175	8,03	829,2	3,47
183,25	7,95	871,7	2,78
193,75	7,92	907,7	1,87
197,5	7,86	936	1,24
213,7	7,78	976	0,72
220,25	7,72	1019,3	0,48

. TABLEAU 4 .

NdCo ₅			
$\sigma_{0\mu_b} = 9,5 \pm 0,1$		$\theta_f = 910^\circ\text{K}$	
T°K	$\sigma_{20000\text{ Oe}}^{\text{en } \mu_b}$	T°K	$\sigma_{20000\text{ Oe}}^{\text{en } \mu_b}$
4,2	9,35	421	6,29
15,62	9,367	470	5,97
20,4	9,35	490	5,82
33	9,47	505	5,74
43,75	9,43	546,7	5,52
46,75	9,47	635,4	4,95
66,5	9,42	638	5,05
80,2	9,47	657	4,83
104,5	9,37	703	4,64
116	9,38	761	4,27
126	9,37	796	4,05
141,5	9,3	841	3,62
152,5	9,29	845	3,56
162,5	9,23	867,6	3,19
182,75	9,19	878	2,93
198,5	9,23	889	2,75
201,25	9,33	891,2	2,48
220,25	9,26	905	2,01
250	9,27	919,6	1,59
263,5	9,27	923	1,48
271,25	9,26	949	1,02
293	9,05	950	1,17
288	9,04	953,5	0,950
317	8,05	996,3	0,550
331	7,55	1050	0,354
341,3	7,47	1103,4	0,236
365,7	6,93		

. TABLEAU 5 .

SmCo ₅			
$\sigma_{O\mu_b} = 6,03 \pm 0,06$		$\theta_f = 1\ 020^\circ\text{K}$	
T°K	$\sigma_{20000\ 0e^{en\ \mu_b}}$	T°K	$\sigma_{20000\ 0e^{en\ \mu_b}}$
4,2	5,897	346	5,626
20	5,89	389	5,56
42	5,88	440	5,48
60,5	5,85	494,4	5,39
67,5	5,85	558	5,29
77	5,83	613	5,13
89,5	5,87	667,7	4,97
102,75	5,83	703	4,87
119	5,83	751,5	4,65
136,6	5,83	810	4,34
152	5,83	866	4,04
170,5	5,83	911	3,71
187,25	5,83	960	2,99
203	5,84	997,5	2,20
219,25	5,82	1020	1,85
239,2	5,77	1044	1,618
259,5	5,79	1076	1,339
273	5,74	1118	0,956
289	5,706	1160	0,542
293	5,71	1186	0,335

. TABLEAU 6 .

GdCo ₅	
$\sigma_{O\mu_b} = 1,21 \pm 0,01$	$\theta_f = 1\ 008^\circ\text{K}$
T°K	$\sigma_{20000\ 0e}$ en μ_b
4,2	1,20
20,4	1,197
41,5	1,14
59,75	1,12
71	1,095
77	1,099
84	1,11
96,5	1,13
115	1,17
132,5	1,21
150,5	1,27
167,1	1,32
184,5	1,37
200,5	1,42
215	1,47
233	1,53
246,6	1,55
290	1,67
289	1,67
314	1,76
363	1,87
415	2,02
472,3	2,19
477	2,22
519,6	2,31
577	2,44
633	2,54
683	2,57
733	2,57
799	2,47
863,8	2,33
926	2,04
962,5	1,73
992	1,19
1014,5	0,776
1032,3	0,534
1089	0,198

. TABLEAU 7 .

TbCo ₅			
$\sigma_{0\mu b} = 0,57 \pm 0,04$		$\theta_f = 980^\circ K$ $\theta_c = 99^\circ K$	
T°K	$\sigma_{20000} \text{ Oe}^{\text{en}} \mu_b$	T°K	$\sigma_{20000} \text{ Oe}^{\text{en}} \mu_b$
4,2	0,475	305	1,77
15,6	0,460	321,75	1,88
20,4	0,450	295	1,63
41	0,430	337,6	2,02
56,5	0,410	366,3	2,30
72	0,382	386,07	2,54
77	0,362	396,63	2,69
89,5	0,354	410,88	2,89
100	0,356	432,3	2,89
110,75	0,366	447	2,89
121,5	0,406	478,2	2,82
140,6	0,505	515,23	2,83
159,25	0,626	562,5	2,84
181	0,773	605	2,89
200,5	0,920	646,6	2,95
218,75	1,08	694,8	2,93
238,7	1,23	747,5	2,93
247	1,235	788,1	2,89
252	1,27	835	2,80
257,5	1,32	870,9	2,78
262	1,36	919,3	2,49
270,25	1,42	979,95	1,52
276	1,47	1003	1,06
280	1,50	1025	0,890
285,75	1,54	1054,6	0,756
290,7	1,59	1097	0,590
298	1,715	1163	0,374

. TABLEAU 8 .

DyCo ₅			
$\sigma_{0\mu_b} = 0,70 \pm 0,02$		$\theta_f = 966^\circ\text{K}$	
		$\theta_C = 93^\circ\text{K}$	
T°K	$\sigma_{20000} 0e^{en \mu_b}$	T°K	$\sigma_{20000} 0e^{en \mu_b}$
4,2	0,624	273	2,47
20,4	0,602	289	2,68
27	0,590	315,3	3,10
38,5	0,597	358,64	3,63
45,5	0,591	395,4	3,765
52,25	0,591	419,9	3,77
66,25	0,581	443,47	3,806
72,25	0,575	469,98	3,81
78,25	0,593	512	3,84
89,5	0,618	548,08	3,846
94,6	0,626	571,3	3,86
100	0,638	618,98	3,846
107,5	0,680	663,5	3,83
123,75	0,798	707,42	3,81
138,6	0,925	763,96	3,68
152,25	1,07	807,4	3,57
170,5	1,29	848,13	3,36
188	1,49	890,4	2,95
203,5	1,68	938,7	2,16
218,75	1,87	979,65	1,52
233	2,01	1023,9	1,027
246,6	2,18	1061	0,724
260	2,32	1079	0,593
		1089,51	0,524

. TABLEAU 9 .

HoCo ₅			
$\sigma_{0\mu_b} = 1,12 \pm 0,04$		$\theta_f = 1000^\circ\text{K}$	
		$\theta_c = 71^\circ\text{K}$	
T°K	$\sigma_{20000} \text{ Oe}^{\text{en}} \mu_b$	T°K	$\sigma_{20000} \text{ Oe}^{\text{en}} \mu_b$
4,2	0,992	315,3	3,72
16,7	0,987	323	3,81
20,4	0,975	337	3,70
36,5	0,959	360	3,96
44,5	0,930	421	4,07
51,5	0,905	469	4,21
58,5	0,877	520,5	4,31
63	0,871	582	4,35
67	0,867	633,5	4,345
71,5	0,874	679	4,28
74,5	0,889	716	4,18
78	0,901	767	4,07
91	1,00	821	3,85
114	1,34	887,5	3,47
131,5	1,65	930	2,86
150	2,12	974	2,106
174	2,69	999	1,73
202	2,98	1039	1,22
220,25	3,26	1075	0,864
246	3,49	1126	0,395
275	3,54	1170	0,197
293	3,75		

. TABLEAU 10 .

ErCo ₅			
$\sigma_{O\mu_b} = 0,46 \pm 0,02$		$\Theta_f = 986^\circ K$	
T°K	$\sigma_{20000 Oe}^{en \mu_b}$	T°K	$\sigma_{20000 Oe}^{en \mu_b}$
4,2	0,406	293	4,25
15,7	0,413	289	4,27
20,4	0,449	334	4,57
31	0,515	367	4,73
43	0,628	405,7	4,88
52,25	0,753	451	4,99
59,75	0,886	505	5,09
66	1,03	552,5	5,11
72,3	1,13	621	5,00
77	1,24	696,5	4,84
89,5	1,50	743	4,697
105,6	1,82	795	4,45
128,5	2,32	854	4,04
144,7	2,63	902,5	3,531
159,7	2,95	922,5	3,21
174	3,21	947	2,75
188	3,37	965,5	2,39
203,5	3,49	989,5	2,03
218,6	3,65	1017,5	1,65
233	3,85	1067,5	1,08
249,3	3,94	1108,5	0,678
268	4,10	1146	0,397

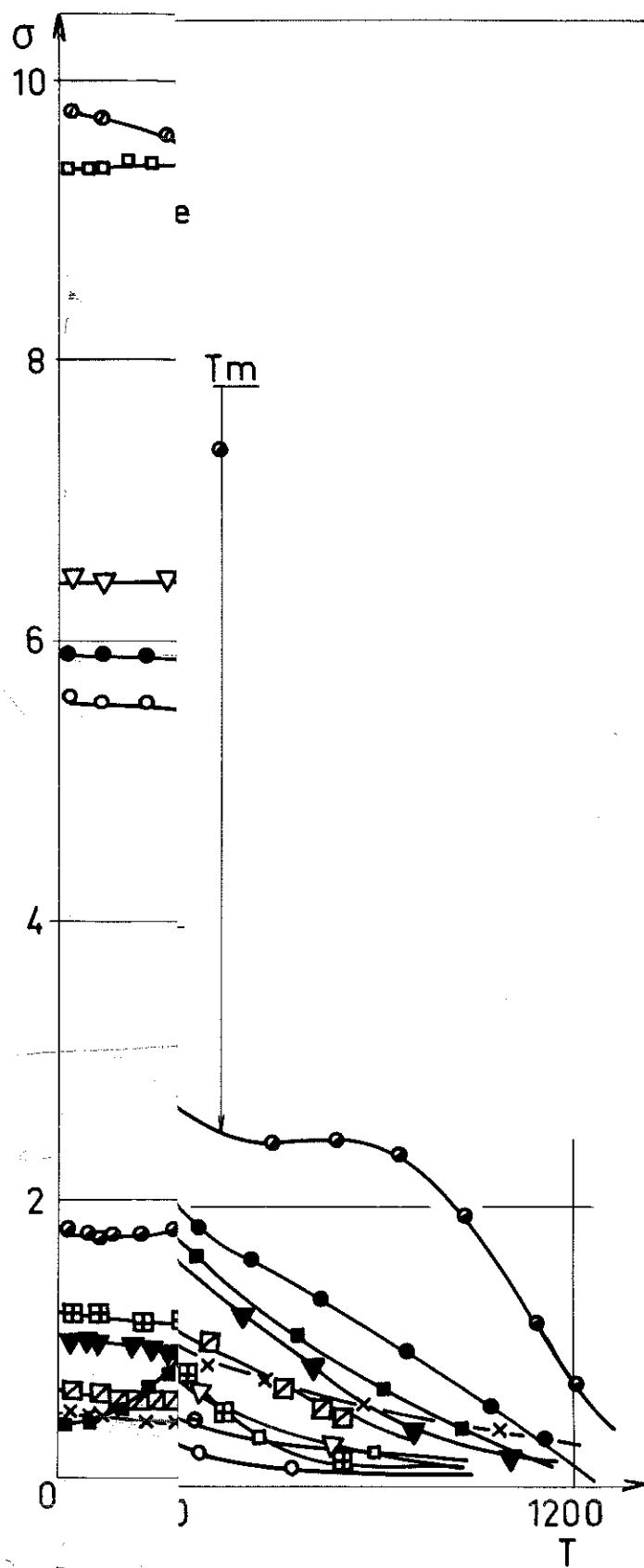
. TABLEAU 11.

TmCo ₅			
$\sigma_0 \mu_b = 1,85 \pm 0,04$		$\theta_f \approx 1020^\circ K$	
T°K	$\sigma_{20000} Oe^{en} \mu_b$	T°K	$\sigma_{20000} Oe^{en} \mu_b$
4,2	1,795	367	4,85
15,6	1,75	415	4,96
20,4	1,74	471	5,02
40	1,75	514,3	5,05
56	1,79	567	5,04
72,25	1,89	622,1	4,96
89,5	2,13	679	4,79
104,5	2,44	729	4,62
120	2,73	786	4,47
140,6	3,11	846	4,25
156,4	3,36	872,5	4,11
170,5	3,57	904	3,905
184,5	3,77	930	3,69
204	3,99	966,4	3,25
218,75	4,15	994	2,91
236	4,25	1056,5	2,46
249,3	4,35	1086	2,46
262,5	4,45	1115	2,38
296,5	4,68	1148	1,944
289	4,58	1181	1,163
326	4,74	1200,4	0,731

. TABLEAU 12 .

YCo ₅	
$\sigma_0 \mu_b = 6,8 \pm 0,1$	$\theta_f = 977^\circ\text{K}$
T°K	$\sigma_{20000\text{ Oe}} \text{ en } \mu_b$
4,2	6,43
20	6,428
49	6,428
64,25	6,46
83,3	6,46
96,5	6,48
113,5	6,49
134,25	6,47
148,5	6,48
177,1	6,49
200	6,48
224,5	6,48
254,2	6,48
273	6,47
289	6,04
326,2	6,04
369	5,98
429	5,92
480,5	5,81
539	5,71
582,1	5,597
623,2	5,46
667,6	5,3
719,7	5,09
771	4,81
829	4,395
905,8	3,39
943,4	2,51
983,5	1,38
1021	0,697
1084	0,309

Aimantation par atome de terre rare dans $T\text{Co}_5$ (μ_B)



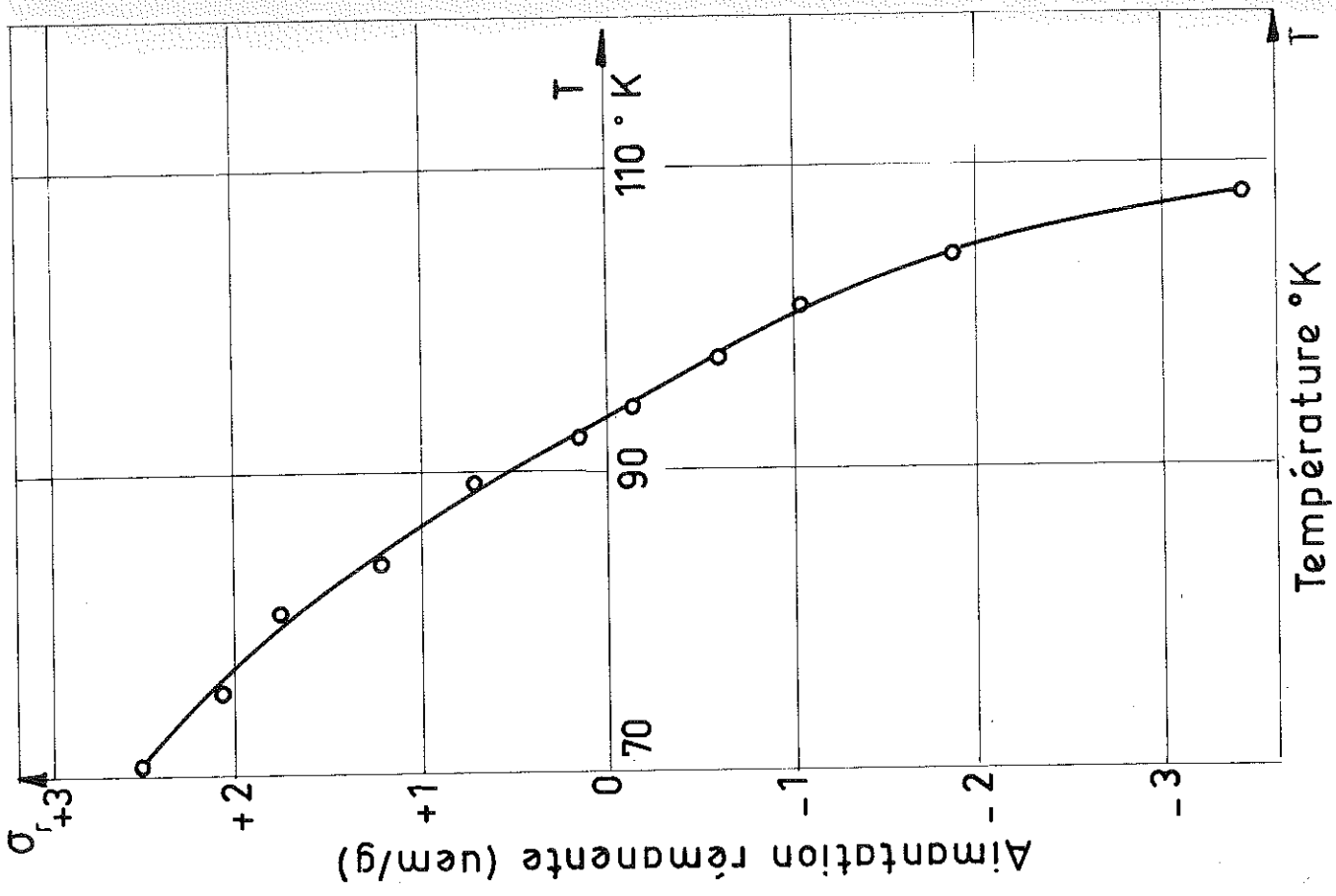


Fig: 8 Point de compensation de Dy Co₅
 $\sigma_r(T)$ $\theta_c = 93^\circ K$

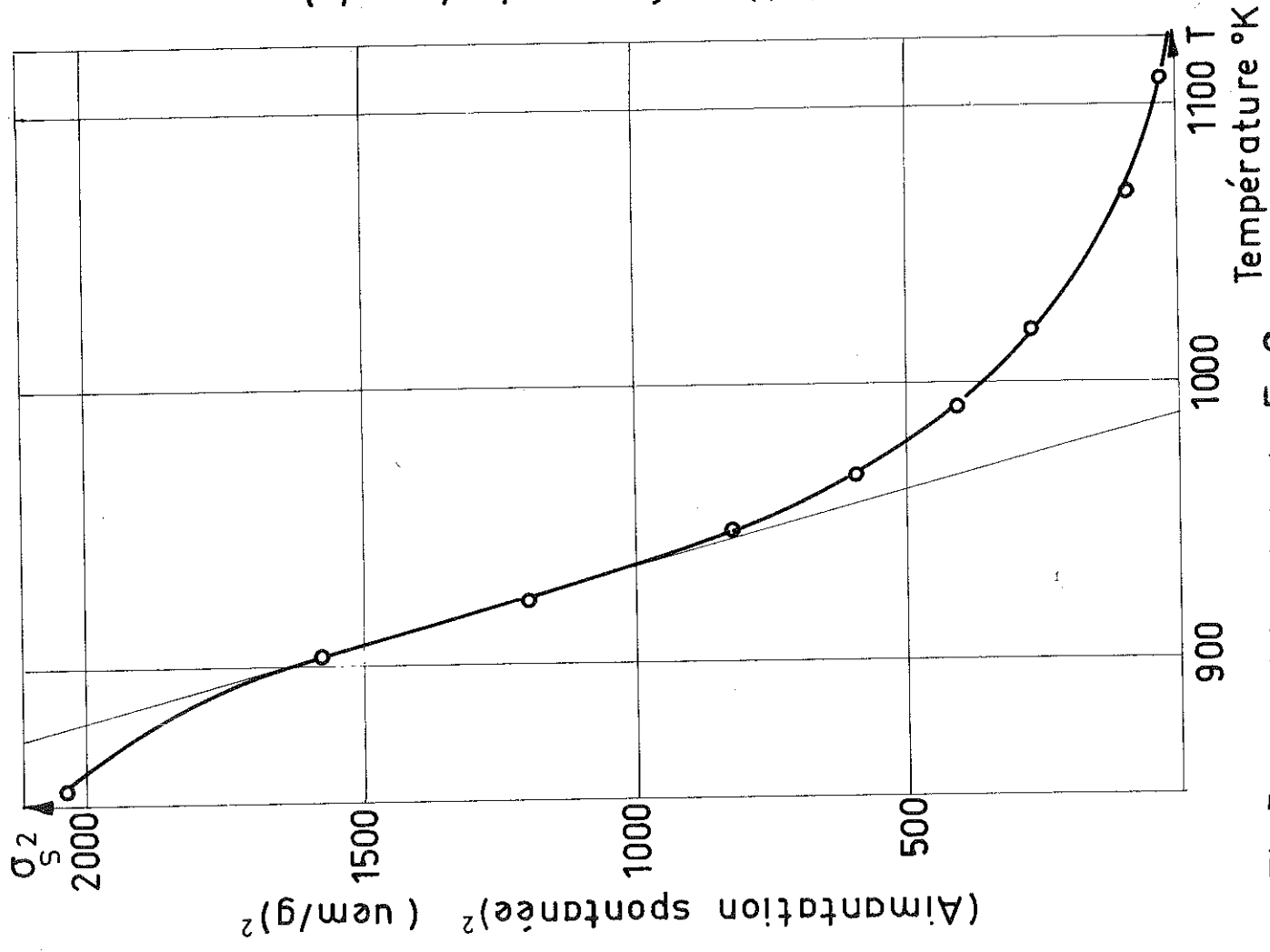


Fig: 7 Point de Curie de Er Co₅
 $\sigma_s^2(T)$ $\theta_f = 986^\circ K$

Pour GdCo_5 , ErCo_5 et TmCo_5 , l'aimantation rémanente en fonction de la température ne change pas de signe, nous avons conclu qu'il n'existait pas de températures de compensation pour ces composés.

e) - Remarques générales sur les résultats expérimentaux.

On remarque sur les courbes $\sigma(H)$ (TbCo_5 , figure 2) que la saturation est loin d'être atteinte, et l'utilisation de champs beaucoup plus forts serait nécessaire pour une bonne détermination de l'aimantation à saturation.

Les courbes de variation thermique de l'aimantation des divers composés (figure 6) se divisent en deux groupes, suivant que la terre rare dans le composé provient de la première ou de la seconde série. En effet, pour la première série de composés, du cérium au gadolinium exclu, on observe aux basses températures les moments magnétiques les plus forts, entre 5,5 et 10 μ_B environ rapporté à un atome de terre rare dans la formule TCo_5 . Pour l'autre série, du gadolinium au thulium, les moments sont au contraire fortement réduits aux très basses températures ; ils décroissent d'abord lorsque la température croît ; puis passent par un minimum, croissent ensuite, passent par un maximum et s'annulent enfin au point de Curie de l'ordre de 950°K. De plus, des anomalies sont observées sur NdCo_5 , PrCo_5 , DyCo_5 et TbCo_5 , qui seront étudiées plus tard. Pour PrCo_5 et YCo_5 , on observe deux décrochements à l'ambiante. Ceci reflète les difficultés que nous avons rencontrées au cours des manipulations ; nous verrons que les grains s'orientent sous l'effet du champ magnétique, par suite d'une forte anisotropie magnétocristalline. Ces difficultés nous ont conduits à reprendre plusieurs fois les mesures.

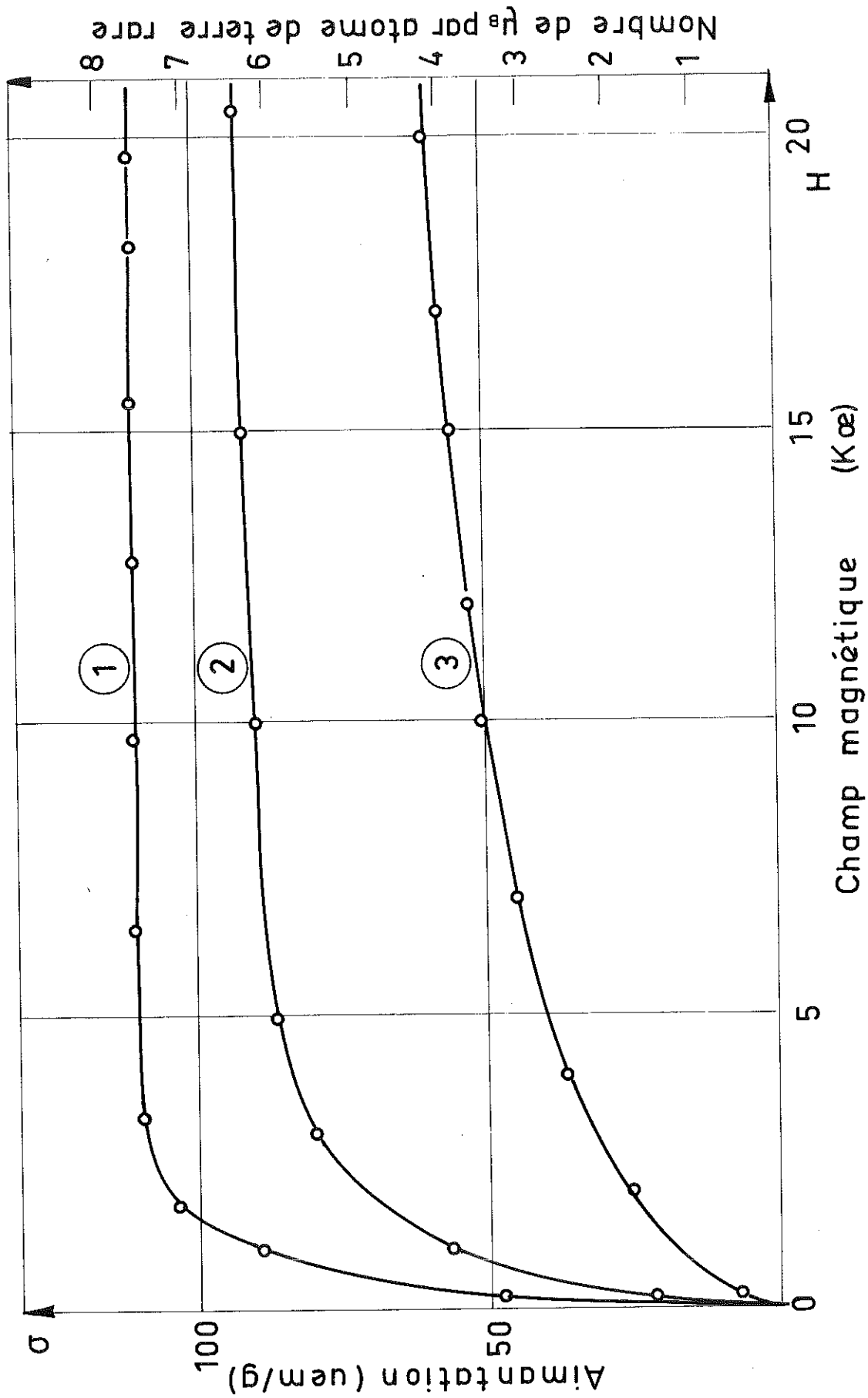
II.C - ECART A LA STOECHIOMETRIE DE LA PHASE TCo_5 ET SON INFLUENCE SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES.

Nous avons regroupé (tableau 13) nos résultats et ceux publiés jusqu'à ce jour. Les différences observées sont dues aux méthodes de préparation.

K. NASSAU, L.V. CHERRY et W.E. WALLACE [4] utilisèrent la méthode de lévitation, mais leurs moments à saturation absolue déduits de mesures à 78°K sont imprécis. E.A. NESBITT et ses collaborateurs [1] employèrent un four à induction ; leurs composés sont pratiquement saturés à 14 000 Oe et leurs moments sont plus forts que les nôtres. W.H. HUBBARD, E. ADAMS et J.V. GILFRICH [3] préparèrent GdCo_5 par fusion à l'arc dans une atmosphère d'hélium sous pression. Nous avons étudié deux composés de YCo_5 ; l'un ① préparé au four à induction, l'autre ② par lévitation ; l'analyse aux rayons X ne montre aucunes différences entre les deux composés ; avec les mesures magnétiques, on remarque (figure 9) que le composé numéro ① se sature plus facilement, son moment à saturation à 20,4°K est 7,7 μ_B alors que celui de ② est 6,8 μ_B . Au cours de la préparation au four à induction, l'alliage est dans un creuset d'alumine ; il est porté à des températures auxquelles les métaux de terres rares et l'yttrium réagissent avec les oxydes réfractaires [20] (voir préparation des alliages) ; l'alliage obtenu est de ce fait plus riche en cobalt et les aimantations sont plus fortes.

Il a été constaté au cours de la préparation des échantillons que le domaine d'existence de la phase TCo_5 est large ; les composés intermétalliques formés ne présentent aucunes différences aux rayons X pour des pourcentages atomiques.

Nombre de μ_B par atome de terre rare dans TCO_5 à saturation absolue		Températures de Curie	
Nos résultats	Résultats d'autres auteurs	Mos résultats	Résultats d'autres auteurs
COMPOSÉS			
	A 78°K : extrapolé en : $\frac{1}{H}$ [5]	A 1,4°K : extrapolé à partir de 77°K [3]	[9]
CeCo ₅	5,2	7,4	737 683
PrCo ₅	10,0	9,9	912 908
NdCo ₅	9,7	10,5	910 923
SmCo ₅	8,0	8,5	1020 1013
GdCo ₅	2,0	1,4	1008 973 1083
TbCo ₅	0,5	0,8	980 983
DyCo ₅	1,1	1,5	966 1123
HoCo ₅	1,3	1,9	1000 1023
ErCo ₅	0,2	1,3	986 1173
TmCo ₅	-	1,5	- =1020
YCo ₅	7,6	8,1	977 973



YCo_5 à 20.4°K

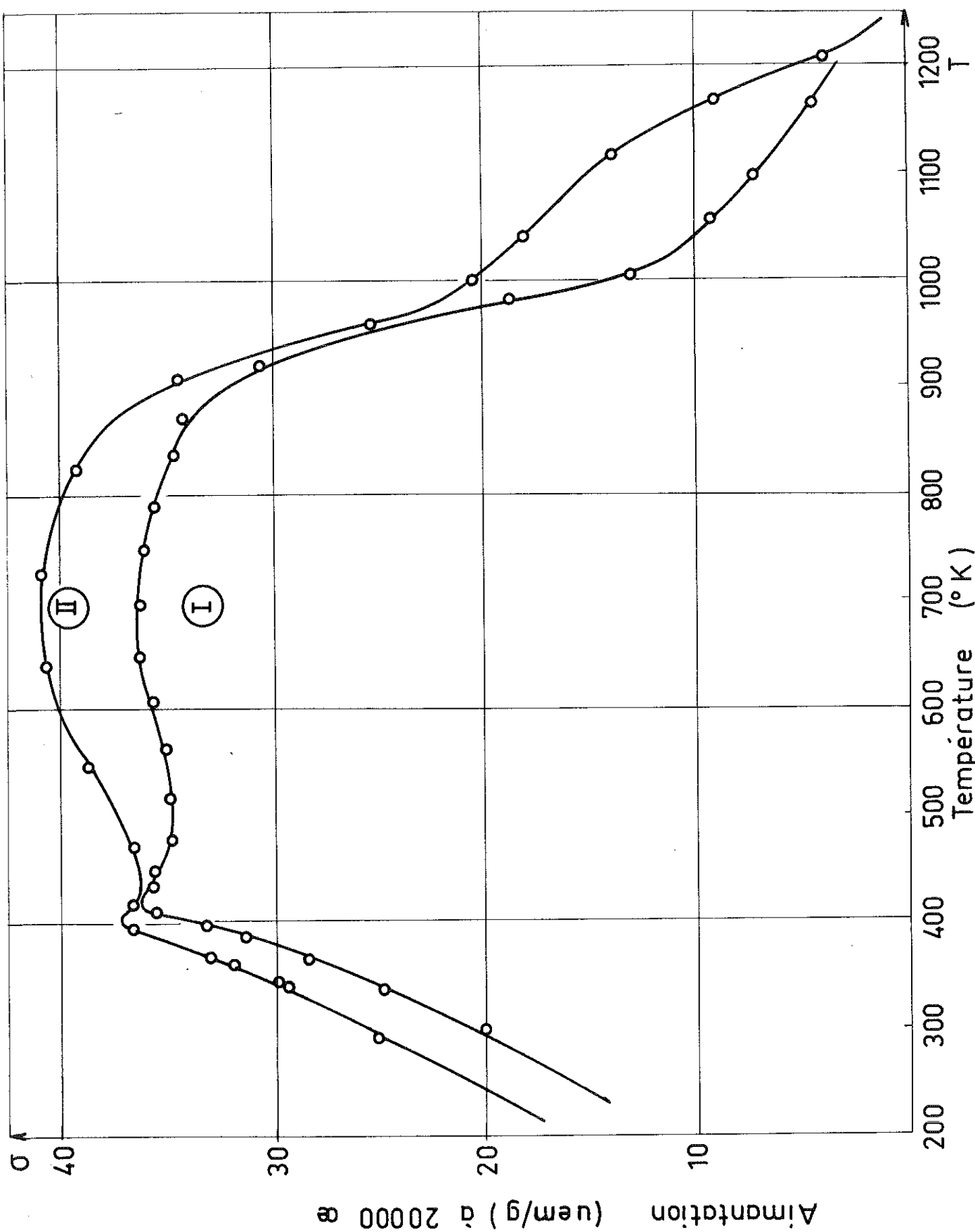
Fig: 9

de cobalt voisins de 5/6 et surtout entre les rapports de 5/6 et 6/7 (ErCo_5 et ErCo_6 donnent les mêmes clichés aux rayons X). Pour la préparation de la phase TCo_5 , le rapport de 5/6 doit être conservé au cours de la fusion ; il faut éviter toute évaporation et le contact par exemple avec des creusets d'alumine ; seule la méthode de lévitation permet de réaliser correctement ces conditions.

Nous verrons plus tard que les interactions cobalt-cobalt sont prédominantes dans les composés TCo_5 et ainsi les points de Curie sont fonction de l'écart à la stœchiométrie.

A la suite de toutes ces considérations et étant donnée la méthode de préparation que nous avons utilisée, nous pouvons affirmer que nos échantillons TCo_5 ont été préparés dans les meilleures conditions et il est pour le moment difficile de les obtenir avec un taux d'impuretés plus faible.

Nous avons constaté (comme K. NASSAU, L.V. CHERRY et W.E. WALLACE [4]) que les alliages sous vide dans une ampoule de quartz scellée évoluaient vers des composés plus riches en cobalt, pour les températures voisines de leur point de Curie. Après chaque variation thermique, nous reprenions les mesures en températures décroissantes ; nous avons observé une augmentation des valeurs de l'aimantation. Pour accentuer ce phénomène, nous avons recuit pendant trois jours à 900°C un échantillon de TbCo_5 dans son ampoule de quartz scellée ; on a obtenu (courbe 2, figure 10) une nouvelle variation thermique de l'aimantation ; les valeurs sont plus fortes et un deuxième point de Curie apparaît. L'alliage s'est enrichi en cobalt et il s'est formé une impureté magnétique ayant un point de Curie plus fort que celui de TbCo_5 et voisin de celui des composés T_2Co_{17} (1200°K [21]) ; l'existence

Fig.10 $TbCo_5$

Ⓘ Première montée en température

Ⓙ Echantillon recuit pendant 3 jours à $900^{\circ}C$ sous vide

de cette impureté a été confirmée aux rayons X. Les terres rares réagissent à ces températures avec la silice ; nous n'avons pas remarqué d'oxydation importante ; ceci pourrait justifier la disparition de quelques atomes de terres rares. A la suite de ces transformations près du point de Curie, nous n'avons pas pu effectuer les mesures dans le domaine paramagnétique.

Nous avons regroupé (tableau 13) nos points de Curie et ceux d'autres auteurs ; nous obtenons à 4 % près au maximum les mêmes valeurs que W.E. WALLACE et L.V. CHERRY dont les composés ont été préparés par lévitation, sauf pour DyCo_5 et ErCo_5 pour lesquels ils trouvent respectivement 1123°K et 1173°K . Nous savons que les composés $\text{Dy}_2\text{Co}_{17}$ et $\text{Er}_2\text{Co}_{17}$, qui n'étaient pas connus à cette époque, ont des points de Curie à 1152°K et 1186°K [21] ; nous estimons que les deux composés étudiés par W.E. WALLACE et L.V. CHERRY ont une composition proche de celle de T_2Co_{17} . Pour TmCo_5 , nous donnons une température de Curie approximative, car il est difficile dans ce cas d'obtenir exactement la phase TCo_5 à cause de l'évaporation du thulium ; l'alliage est plus riche en cobalt. Sur un premier échantillon de NdCo_5 , on a observé un point de Curie à 985°K , une deuxième préparation donne 910°K . Ces quelques remarques montrent l'influence importante de l'écart à la stoechiométrie sur les points de Curie. Nous avons rencontré des difficultés aux cours des mesures magnétiques, se traduisant par une mauvaise reproductibilité de l'aimantation sur des échantillons de TCo_5 sous forme de grains répartis au hasard. A la suite de multiples extractions, à un champ et à une température donnés, l'aimantation croît progressivement jusqu'à 5 à 6 % en moyenne de sa valeur initiale et se stabilise ensuite ; sur un échantillon solide, on n'observe pas ce phénomène ; de plus, pour

un solide (YCo_5 , courbe 3, figure 9), issu du même morceau lévité que la poudre (courbe 2), on obtient des aimantations beaucoup plus faibles et l'échantillon se sature moins bien. On en conclut que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est très forte et que les grains sont orientés par le champ magnétique. L'énergie d'anisotropie est fonction de la température et il en sera de même pour l'orientation des grains.

Pour des raisons expérimentales, nous sommes obligés de changer de porte-échantillon à la température ambiante ; les grains sont à nouveau désorientés et sous l'effet du champ à cette température, ils s'orientent moins facilement qu'aux basses températures ; l'effet est particulièrement net sur PrCo_5 et YCo_5 pour lesquels nos résultats ne se recoupent pas à l'ambiante (figure 6).

II.D - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les variations thermiques de l'aimantation à 20 000 Oe des alliages à base de terres rares de la première série ont une allure ferromagnétique, alors que celles des alliages à base de terres rares de la deuxième série caractérisent nettement des propriétés ferrimagnétiques.

En raison de leurs propriétés particulières, nous discuterons ultérieurement le comportement magnétique des composés CeCo_5 et SmCo_5 .

a) - Moments à saturation absolue.

Le moment à saturation absolue de YCo_5 est égal à $6,8 \mu_B$; l'yttrium n'étant pas magnétique et les moments des atomes de cobalt étant parallèles entre eux [10], cette valeur correspond à un moment moyen de $1,36 \mu_B$ par atome de cobalt ; ce moment est inférieur à la valeur $1,71 \mu_B$ du cobalt métallique. La structure cristalline des alliages TCo_5 est la même que celle de YCo_5 , aussi dans un premier stade, on considérera que le moment de l'atome de cobalt est égal à $1,36 \mu_B$ et on prendra pour moment à saturation absolue de la terre rare celui de l'ion libre trivalent ($gJ\mu_B$).

Supposons que le moment de la terre rare s'ajoute à ceux des atomes de cobalt et comparons les moments ainsi calculés (courbe 1, figure 11, tableau 14) aux moments expérimentaux (courbe 3) ; on remarque qu'il y a un accord acceptable pour les alliages à base d'éléments de terres rares de la première série ; par contre, il y a complet désaccord avec les résultats observés pour les composés correspondants à la deuxième série des terres rares.

. TABLEAU I4 .

COMPOSES	Moment à saturation absolue en μ_B par atome de terre rare dans TCO_5 , déterminé par extrapolation en champ infini	gJ théorique pour les différentes terres rares	σ_o calculé = $ (gJ-5 \times 1,36) \mu_B$	σ_o calculé = $(gJ+5 \times 1,36) \mu_B$
CeCo ₅	5,7	2,14	4,66	8,94
PrCo ₅	9,87	3,2	3,6	10
NdCo ₅	9,5	3,27	3,53	10,07
SmCo ₅	6,03	0,72	6,08	7,52
GdCo ₅	1,21	7	0,8	13,8
TbCo ₅	0,57	9	2,2	15,8
DyCo ₅	0,70	10	3,2	16,8
HoCo ₅	1,12	10	3,2	16,8
ErCo ₅	0,46	9	2,2	15,8
TmCo ₅	1,85	7	0,8	13,8
YCo ₅	6,8			

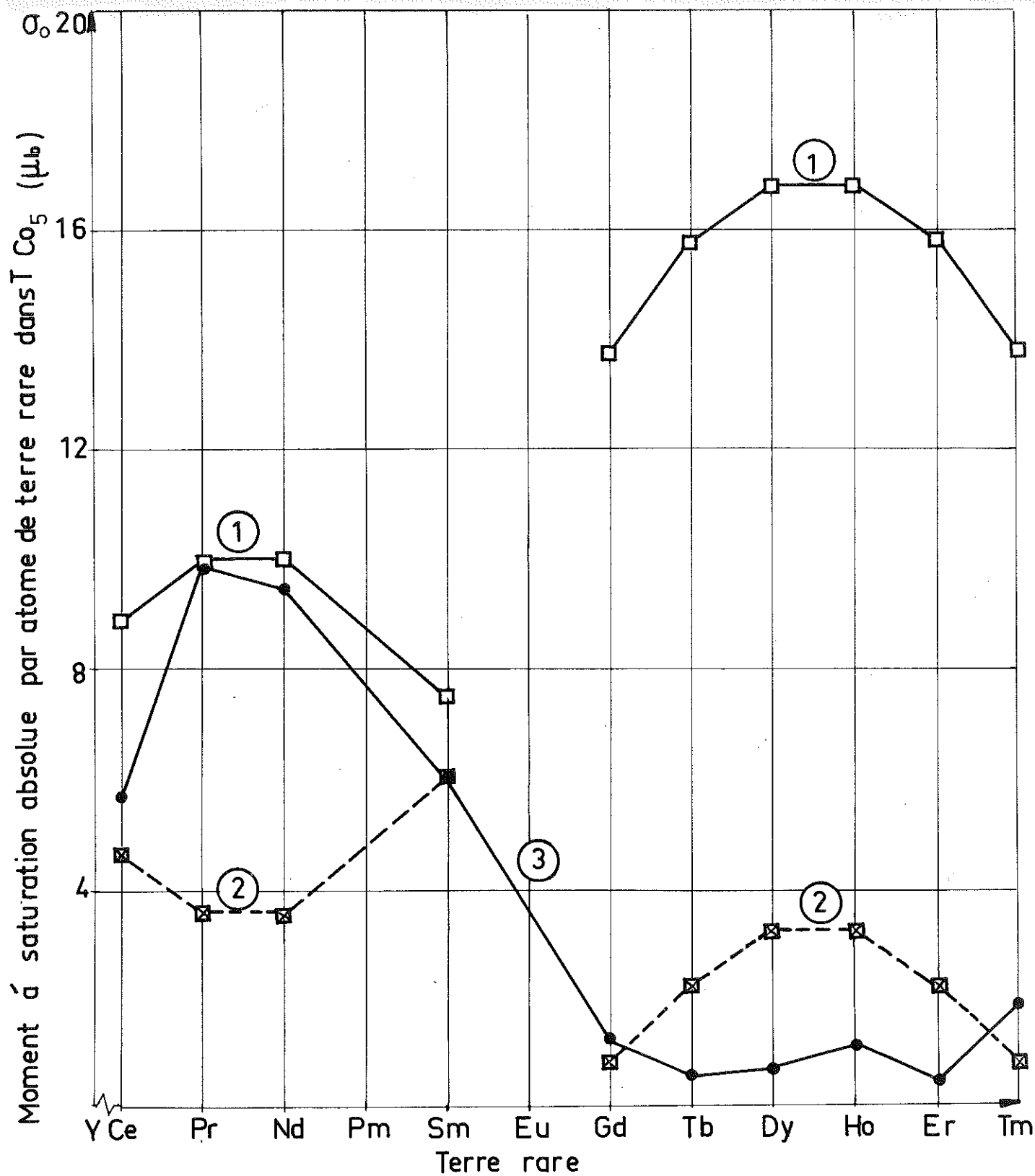


Fig. 11

- ① σ_o Calculé = $(gJ + 5 \times 1,36) \mu_b$
 ② σ_o Calculé = $|gJ - 5 \times 1,36| \mu_b$
 ③ σ_o Mesuré

Supposons maintenant que le moment de la terre rare soit antiparallèle au moment résultant des atomes de cobalt et comparons à nouveau ces moments ainsi calculés (courbe 2, figure 11, tableau 14) aux moments expérimentaux (courbe 3) ; on constate pour la première série de composés un désaccord avec les résultats expérimentaux, par contre pour la deuxième série, l'accord est nettement meilleur que précédemment ; cependant, on remarque que les moments calculés sont encore plus forts que les moments expérimentaux ; il n'en est pas moins vrai dans ce cas, que seul un couplage pour lequel les moments de la terre rare sont antiparallèles à ceux des atomes de cobalt, peut rendre compte des résultats expérimentaux.

Pour les éléments de la première série des terres rares, $J = L - S$ avec $L > S$ et pour ceux de la deuxième série $J = L + S$; les observations précédentes se comprennent si l'on considère que dans les composés TCO_5 , les spins des atomes de terres rares sont couplés ferrimagnétiquement aux spins des atomes de cobalt ; l'intégrale d'échange est négative, et le moment résultant de l'atome de terre rare s'ajoute à celui des atomes de cobalt pour les éléments de la première série et se retranche pour ceux de la deuxième série.

Le modèle utilisé précédemment nous permet seulement de constater le comportement ferrimagnétique des composés TCO_5 , et non de déduire les valeurs exactes des moments magnétiques des atomes de cobalt et de terre rare dans l'alliage. Si on admet que les moments sont les mêmes sur les deux sites de cobalt, la valeur moyenne du moment de l'atome de cobalt dans YCo_5 est de $1,36 \mu_B$; le moment à saturation absolue de

GdCo_5 est de $1,21 \mu_B$, le moment théorique de l'atome de gadolinium est $7 \mu_B$, comme il est un moment de spin, il n'est pas affecté par le champ cristallin et il doit être conservé dans l'alliage ; dans ce cas, on déduit une valeur moyenne du moment de l'atome de cobalt égal à $\frac{8,2}{5} = 1,64 \mu_B$. Les mesures de diffraction neutronique [13] ont montré, en particulier dans le composé TbCo_5 , que le moment de l'atome de cobalt n'était pas le même sur les deux sites. Sur le site I, le moment est de $1,5 \pm 0,2 \mu_B$ alors que sur le site II, il est de $1,7 \pm 0,1 \mu_B$. L'étude sur NdCo_5 [11], [13] a montré à $4,2^\circ\text{K}$, que le moment de l'atome de cobalt était $1,47 \pm 0,2 \mu_B$ sur les deux sites et le moment de l'atome de néodyme de $2,45 \pm 0,30 \mu_B$ au lieu de $3,27 \mu_B$ à l'état libre. En ajoutant les deux moments obtenus par diffraction neutronique, on détermine un moment de $9,8 \mu_B$ sur NdCo_5 , en bon accord avec notre résultat expérimental $9,5 \mu_B$, ainsi qu'avec celui d'autres auteurs ($9,7$ [5] et $10,5$ [9]). Le comportement ferrimagnétique de HoCo_5 a été vérifié par diffraction neutronique [10]. Une étude générale sur les composés terre rare - cobalt [13] a permis de constater que la configuration électronique du cobalt était profondément modifiée tout d'abord par l'apport des électrons de conduction de la terre rare ou de l'yttrium, d'autre part à cause des interactions magnétiques dues aux atomes de terre rare, ceci expliquerait la différence entre les moments des atomes de cobalt dans les composés TCo_5 . Le moment de l'atome de terre rare est généralement plus faible que celui de l'atome à l'état libre ; nous pensons que ceci est dû aux effets de champ cristallin.

b) - Températures de Curie.

Nous avons représenté (figure 12) la variation des températures de Curie des composés TCo_5 en fonction du numéro atomique des terres rares. Elles sont comprises entre 910 et 1020°K et à 7% près de l'ordre du point de Curie de YCo_5 . Nous en concluons que les interactions qui définissent

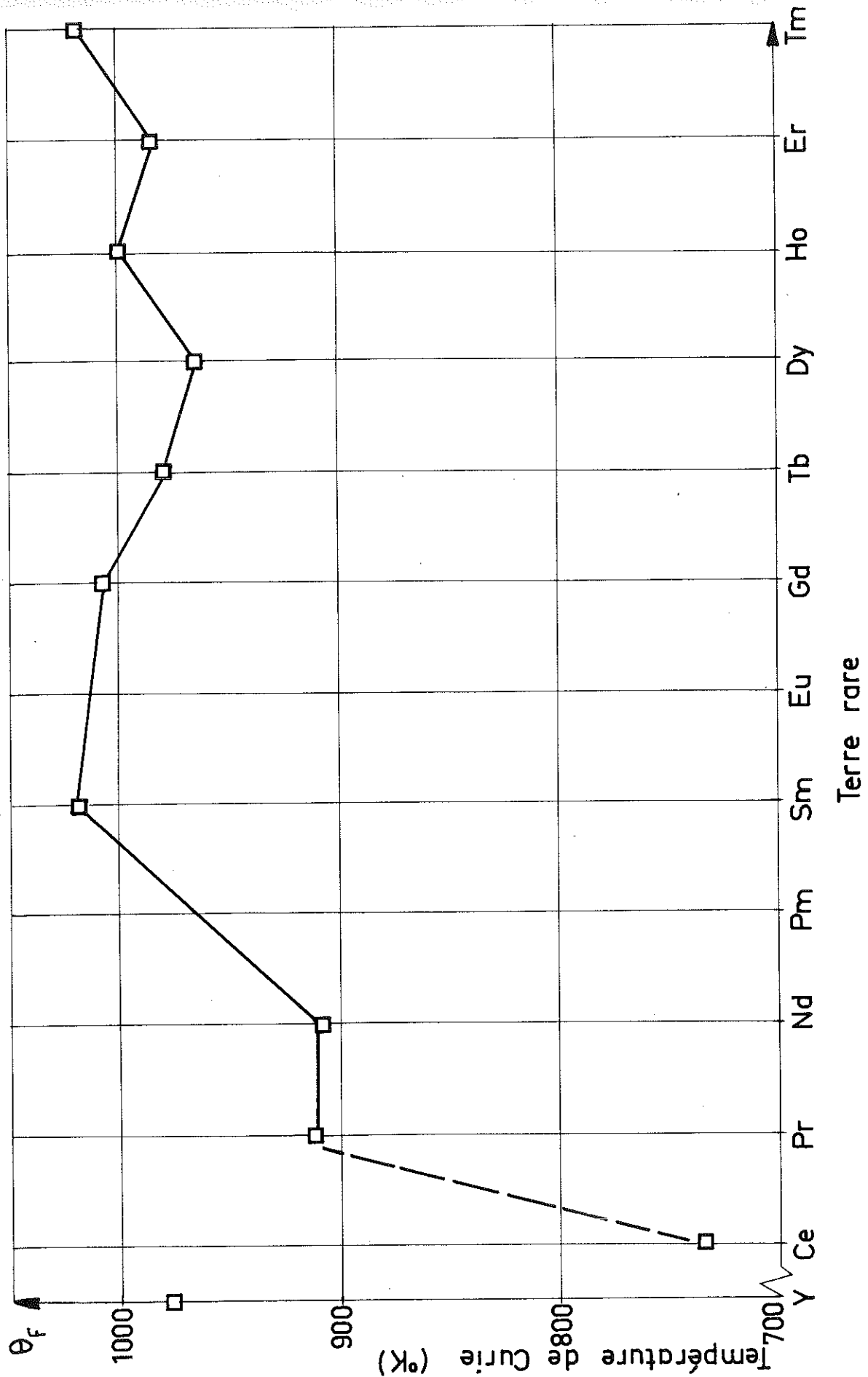


Fig: 12

le point de Curie, dépendent très peu de l'atome de terre rare. Les interactions cobalt - cobalt sont prédominantes au voisinage de ce point de Curie.

c) - Variations thermiques de l'aimantation.

Bien que ne disposant pas de résultats dans le domaine paramagnétique, nous avons essayé d'appliquer un modèle de champ moléculaire. A la suite des remarques précédentes sur les températures de Curie, nous avons admis en première approximation que dans nos alliages, tout au moins à haute température, la variation thermique de l'aimantation spontanée de YCo_5 représentait celle du moment résultant des atomes de cobalt. Par différence entre les aimantations spontanées des composés TCo_5 et YCo_5 , nous pouvions déterminer la variation thermique de l'aimantation spontanée des terres rares dans ces composés. L'aimantation de la terre rare résulte des interactions cobalt - terre rare et terre rare - terre rare ; à haute température, nous avons admis que la terre rare s'aimantait, suivant une loi de Curie-Weiss et dans le champ moléculaire produit par les atomes de cobalt sur un atome de terre rare, avec un point de Curie paramagnétique θ_p caractéristique des interactions terre rare - terre rare ; c'est à dire :

$$M_{\text{TR}} = \frac{C}{T - \theta_p} H_m \quad \text{avec } H_m = n M_{\text{Co}}$$

n représente le coefficient de champ moléculaire moyen entre l'ensemble des atomes de cobalt et celui des atomes de terre rare. n étant supposé constant avec la température, la variation thermique de $\frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{TR}}}$ devrait être linéaire, or expérimentalement

il n'en est rien. Par suite des fortes anisotropies, de la détermination imprécise des aimantations spontanées et surtout de la différence entre les moments de l'atome de cobalt dans

les composés TCO_5 ; les résultats précédents ne nous permettent pas de justifier notre modèle et d'apporter une conclusion sur les variations thermiques de l'aimantation.

On remarque pour certains composés à base de terres rares de la deuxième série, un minimum sur la variation thermique de l'aimantation (figure 6) qui correspond à la température de compensation ; celle-ci a été observée sur TbCo_5 , DyCo_5 et HoCo_5 (tableaux 7, 8, 9), dans lesquels le moment à saturation absolue de la terre rare est supérieur à celui des cinq atomes de cobalt. Dans ErCo_5 , le moment théorique de la terre rare est de $9 \mu_B$, nous n'avons cependant pas observé de point de compensation entre $4,2^\circ\text{K}$ et l'ambiante.

d) - CeCo_5 et SmCo_5 .

CeCo_5 se comporte différemment des autres composés TCO_5 ; un changement important des paramètres de la maille à basse température a été signalé par J.H. WERNICK et S. GELLER [14]. Un électron de la couche 4f du cérium passerait sur la couche 3d du cobalt ; les moments magnétiques de l'atome de terre rare et des atomes de cobalt seraient fortement réduits. Dans ce cas, le cérium aurait un moment magnétique nul (celui du lanthane) et le cobalt un moment de $\frac{5,7}{5} = 1,14 \mu_B$; ceci a été vérifié par diffraction neutronique [13]. On comprend pourquoi le point de Curie de CeCo_5 est plus faible que celui des autres composés.

Sur SmCo_5 , le point de Curie observé, est voisin de celui des autres composés TCO_5 ; le moment du cobalt dans cet alliage doit être de l'ordre de celui de l'atome de cobalt dans les composés TCO_5 . Comme le moment à satura-

tion absolue de SmCo_5 est de $6 \mu_B$, le moment de la terre rare est donc beaucoup plus faible qu'à l'état libre. Il y a certainement un blocage partiel du moment orbital du samarium par le champ cristallin.

. C H A P I T R E I I I .

III.A - ANOMALIES DANS LES VARIATIONS THERMIQUES DE L'AIMANTATION.

Nous avons représenté, les variations thermiques de l'aimantation à différents champs près des anomalies observées (figure 6) sur NdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 et PrCo_5 (figures 13, 14, 15, 16). Ces anomalies se caractérisent pour les trois premiers composés, par une bosse dans les variations thermiques de l'aimantation respectivement vers 280, 420 et 375°K. Sur PrCo_5 , on observe seulement une décroissance inhabituelle dans la variation thermique de l'aimantation, s'étalant entre 80 et 150°K. Ces anomalies sont particulièrement importantes dans les champs faibles, entre 1000 et 5000 Oe. Elles sont observées par W.E. WALLACE et L.V. CHERRY [5], [8], [16] dans un champ de 7200 Oe, respectivement à 270, 420 et 380°K sur NdCo_5 , TbCo_5 et DyCo_5 et entre 80 et 150°K sur PrCo_5 ; E.A. NESBITT et ses collaborateurs [7] ne les ont pas signalées après leurs études dans des champs de 14000 Oe entre 1,4 et 300°K.

Nous avons pensé tout d'abord que l'orientation des grains dans le champ pouvait être la cause de ces anomalies. Nous avons fixé avec de la colle araldite des grains de TbCo_5 répartis au hasard. Nous avons obtenu le même phénomène (figure 15) ; on remarque cependant que l'anomalie se produit

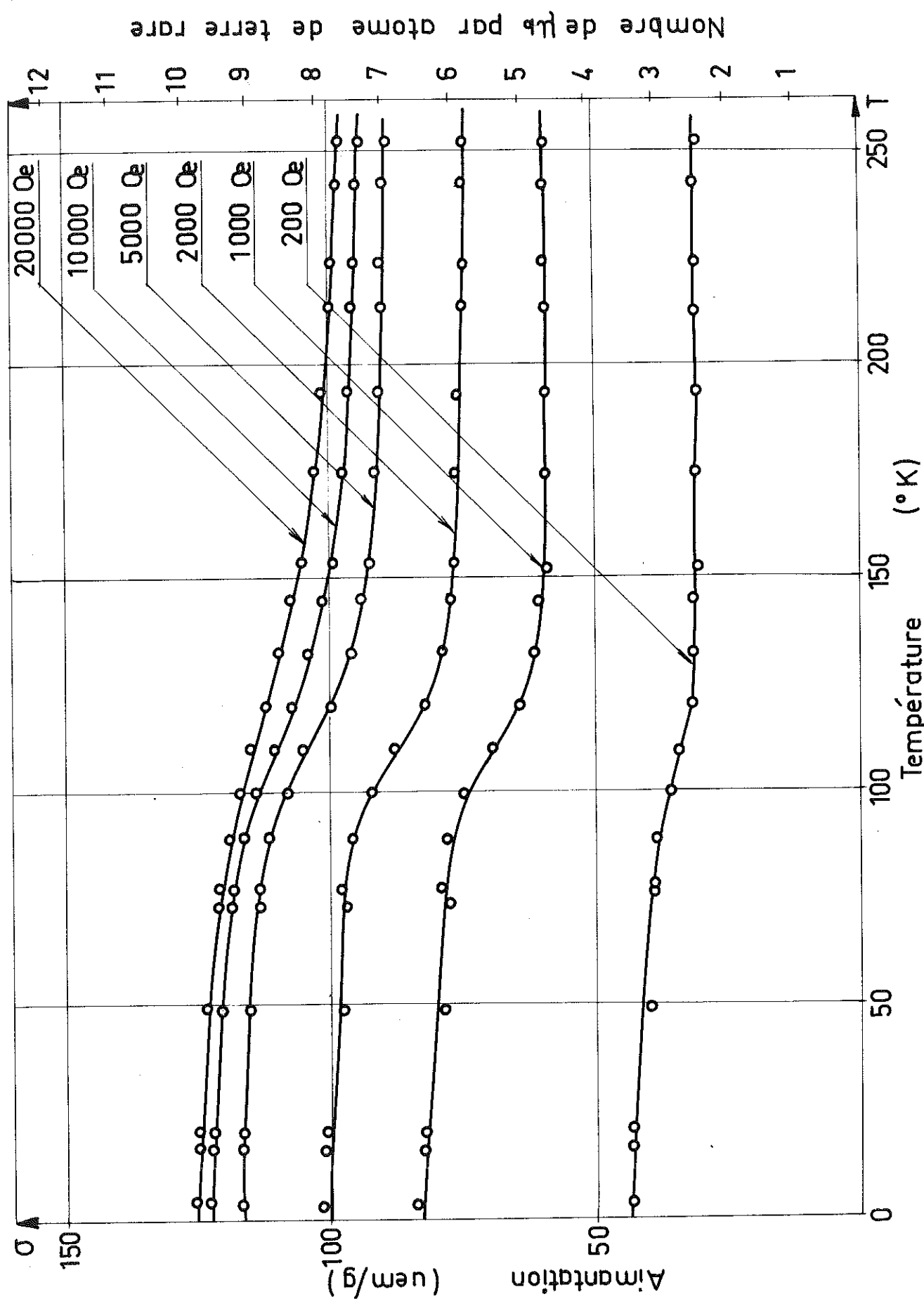


Fig:13 $(\sigma, T)_H$ PrCo_5

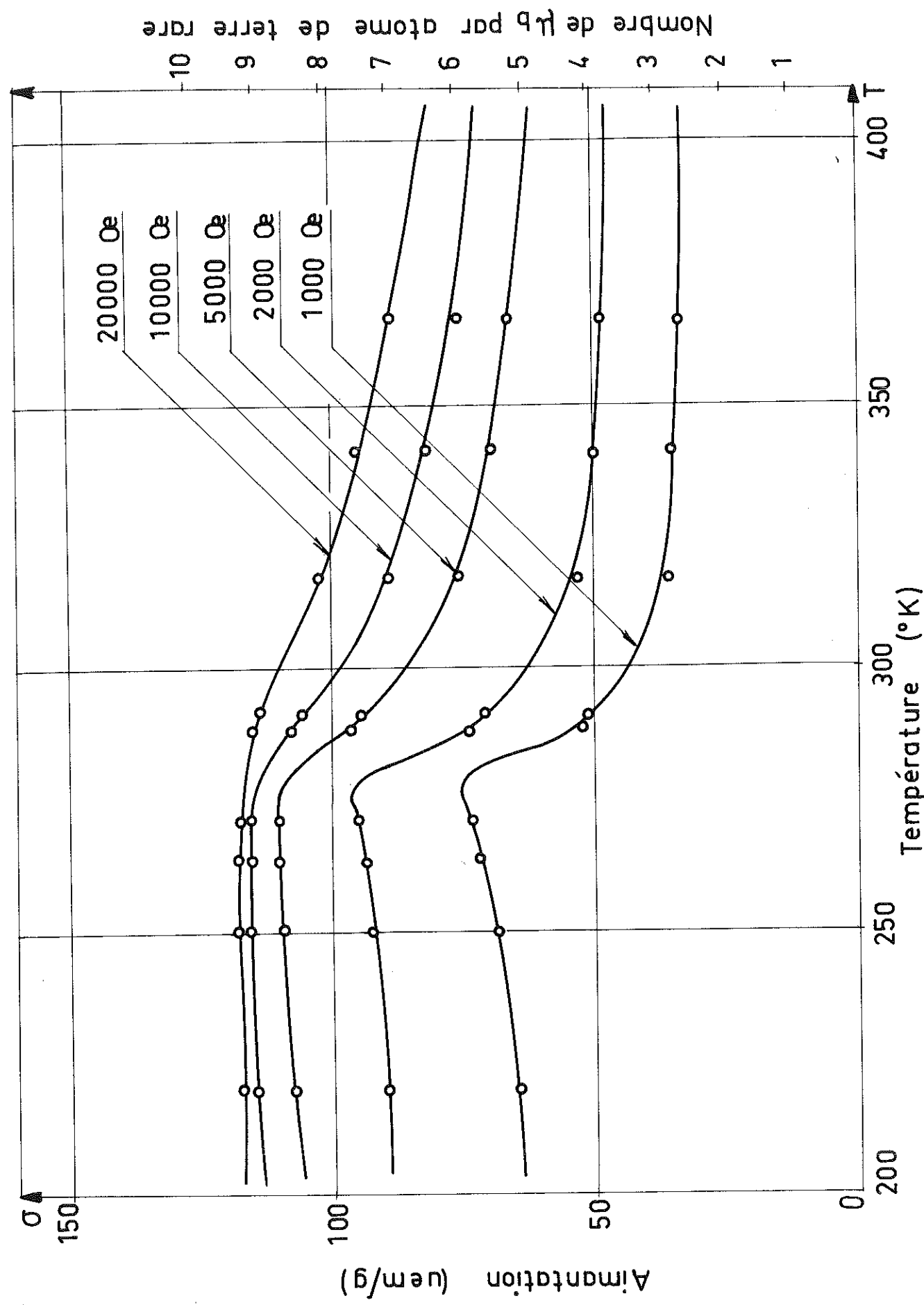


Fig. 14 $(\sigma, T)_H$ NdCo₅

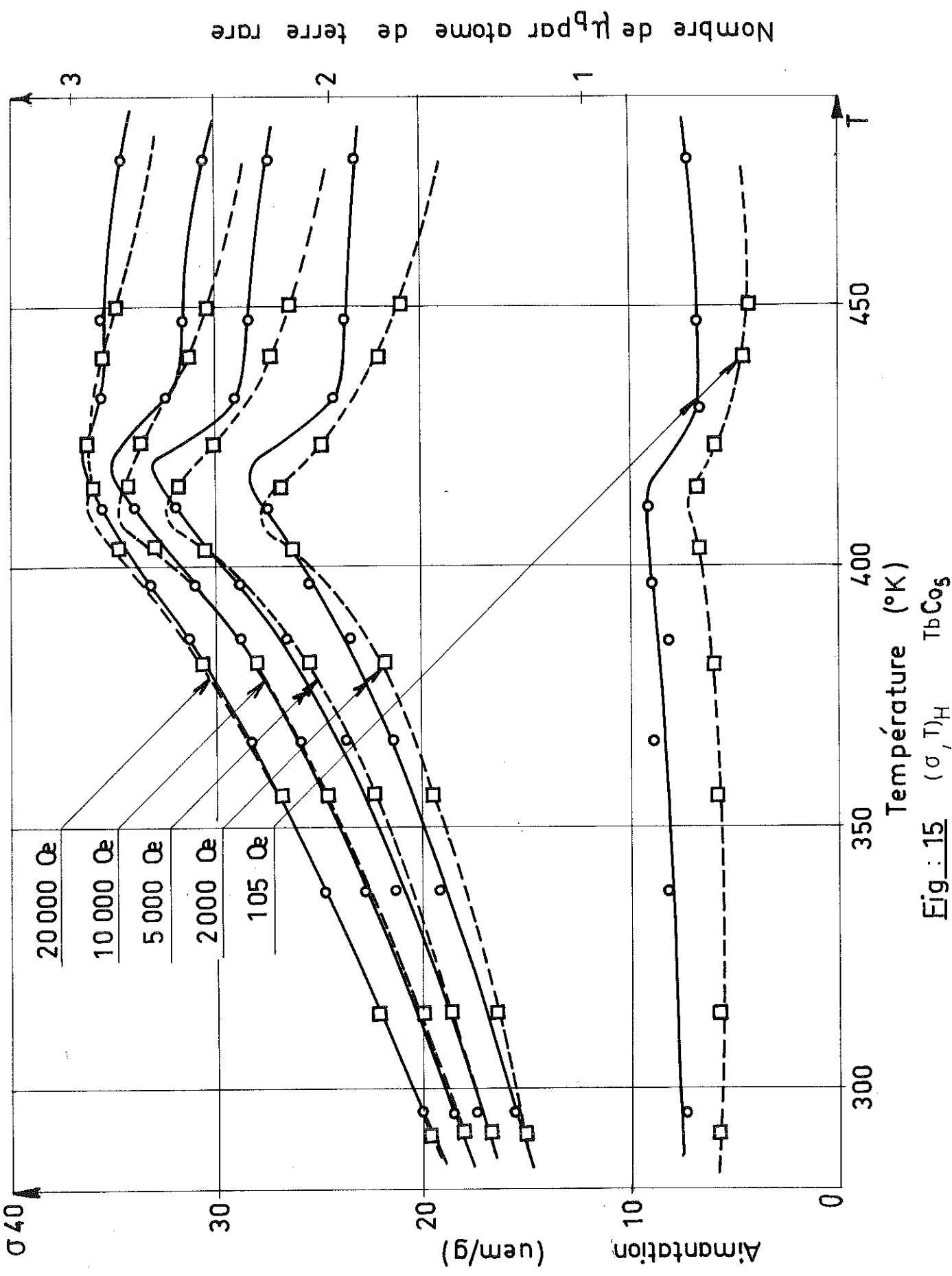


Fig : 15 $TbCo_5$
 □ Grains collés dans l'araldite
 ○ Grains non collés

Nombre de μ_B par atome de terre rare

Nombre de μ_B par atome de terre rare

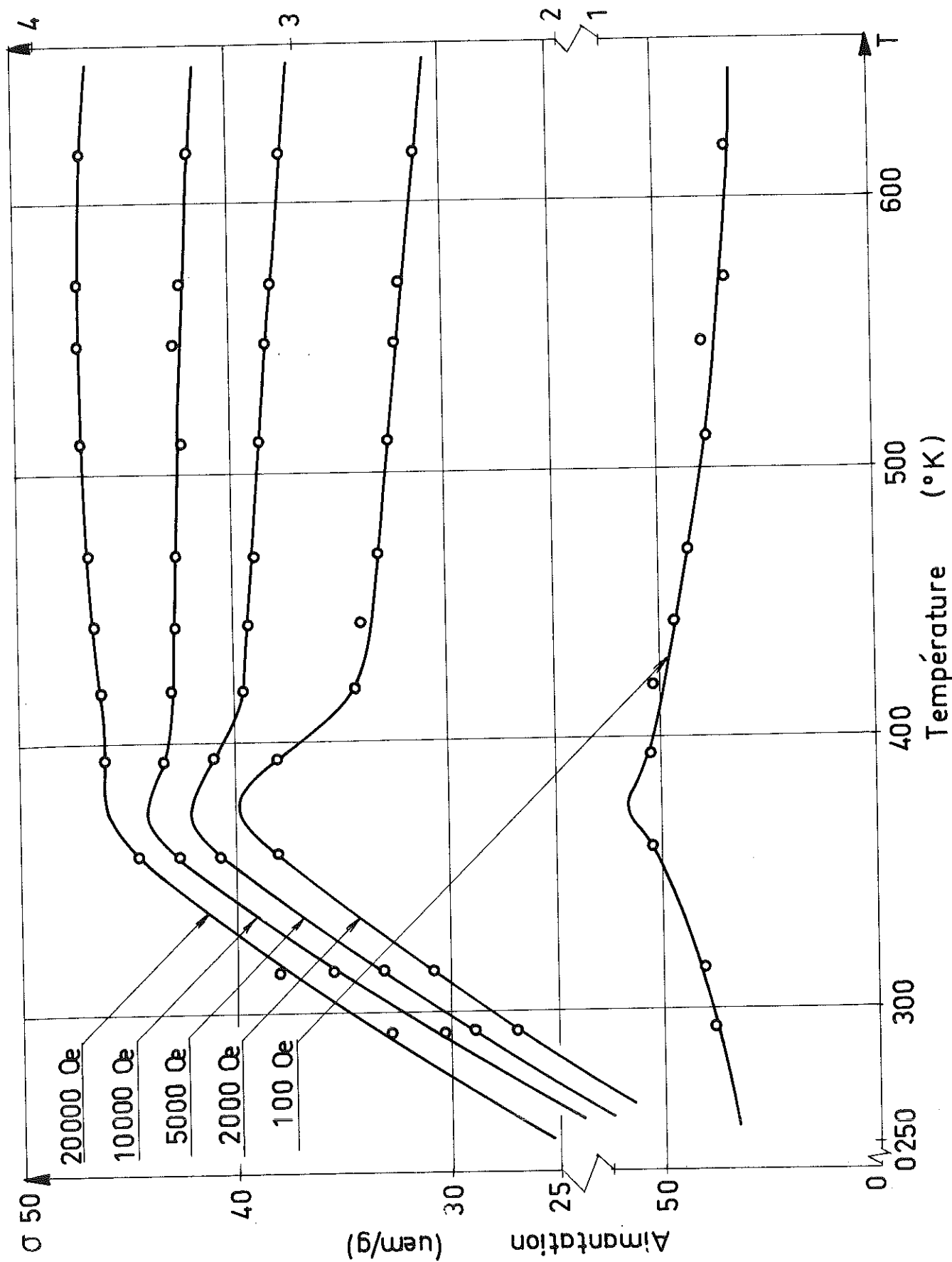


Fig : 16 $(\sigma T)_H$ DyCo₅

à une température inférieure de 10 degrés ; à des températures supérieures, la décroissance de l'aimantation est plus rapide que celle observée sur les poudres. Il faut remarquer, qu'à toutes les températures la poudre se sature plus facilement. Il y a orientation partielle des grains, mais celle-ci n'est pas la cause principale de l'anomalie. Afin d'en approfondir le mécanisme, nous avons plus particulièrement étudié NdCo_5 ; simultanément une étude par diffraction neutronique était effectuée au C.E.N.G. [13] . Nous avons observé à la suite de nos mesures magnétiques, que sur un même échantillon, ce phénomène était reproductible en température ; le champ influence seulement sur l'amplitude des bosses. Aucun changement n'intervient dans les courbes d'aimantation et dans les cycles d'hystérésis, que l'échantillon soit refroidi ou réchauffé, sans ou avec un champ magnétique. Nous avons remarqué qu'il était plus facile de saturer l'échantillon près de la température correspondant à l'anomalie (figure 17) ; nous avons alors fait l'hypothèse que ces anomalies pouvaient être reliées à une variation thermique importante de l'énergie d'anisotropie.

III.B - MESURE DES CONSTANTES D'ANISOTROPIE K_1 et K_2 SUR UN PSEUDO-MONOCRISTAL DE NdCo_5 .

Les mesures effectuées au laboratoire de diffraction neutronique du C.E.N.G. [13], [14] sur NdCo_5 , ont permis d'établir que l'anomalie sur la variation thermique de l'aimantation de ce composé, correspondait à un changement d'axe de facile aimantation. Nous allons essayer de confirmer ce résultat par l'étude de la variation thermique des constantes d'anisotropie.

Nous n'avons pas de monocristal à notre disposition ; comme le composé est uniaxe, nous avons fabriqué un

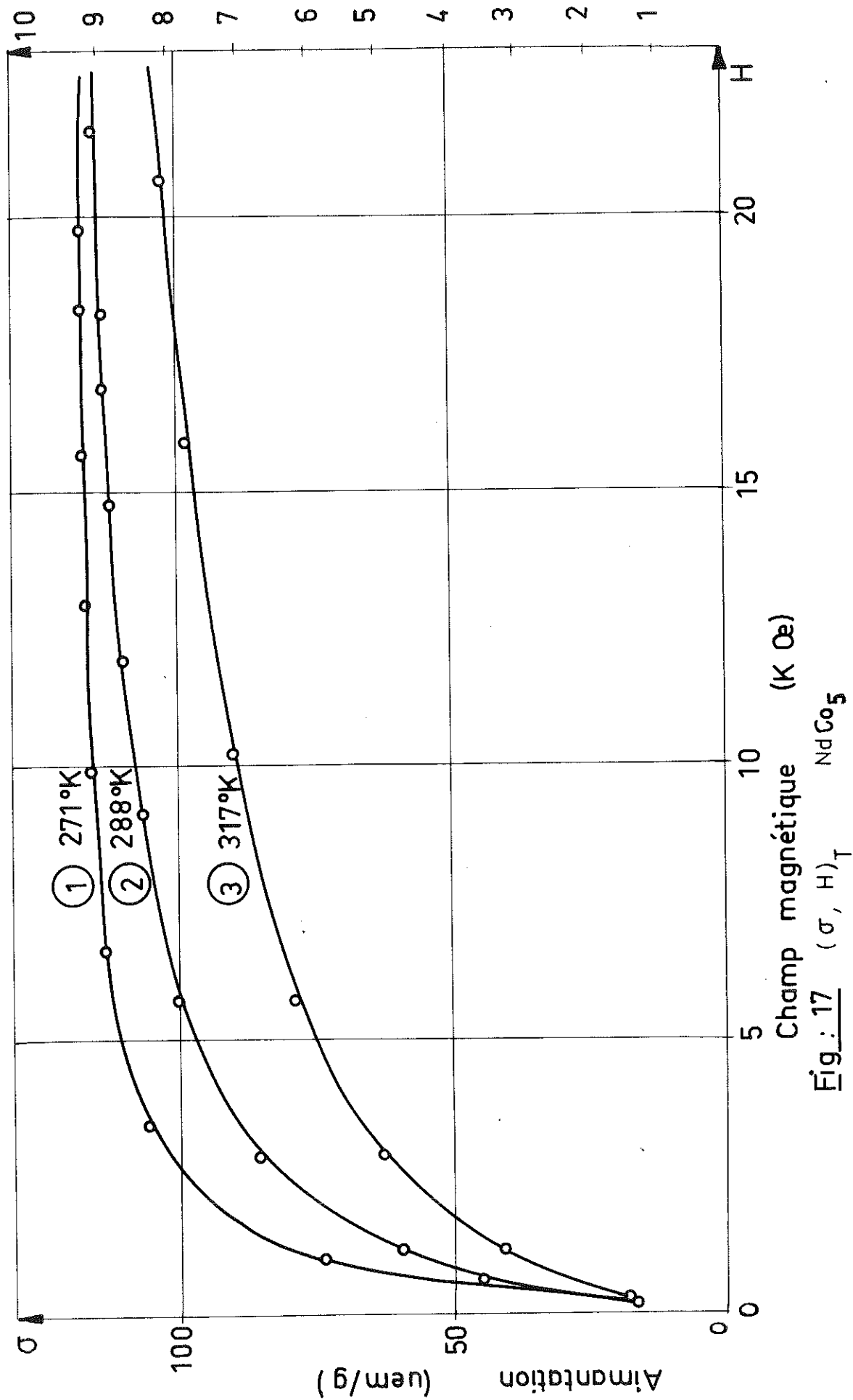


Fig. 17 $(\sigma, H)_T$ NdCo_5

- ① 271°K Avant la bosse
- ② 288°K Vers la bosse
- ③ 317°K Après la bosse

pseudo-monocristal sphérique de 5 mm de diamètre ; celui-ci est constitué de grains très fins de NdCo_5 orientés dans un champ magnétique et fixés dans de l'araldite. Parmi ces grains, les plus gros ont un grand axe de 30 μ et leur concentration massique dans l'échantillon est de $\frac{80}{100}$.

Pour réaliser ce pseudo-monocristal, les grains ont été préalablement enduits d'araldite très fluide, placés dans un moule sphérique et maintenus orientés dans un champ magnétique de 20000 Oe à 340°K jusqu'à ce que l'araldite durcisse ; à cette température l'axe c est de facile aimantation [11] ; dans ces conditions les axes c sont parallèles entre eux et les axes dans le plan de base sont orientés au hasard ; en moyenne l'anisotropie dans le plan de base sera très faible.

Par centimètre cube de substance, l'énergie d'anisotropie uniaxiale s'écrit sous la forme :

$$W_K = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

, θ représente l'angle entre l'aimantation spontanée J_s et l'axe c. Selon la méthode de SUCKSMITH et ses collaborateurs [22], nous avons déduit K_1 et K_2 de l'analyse des courbes de variation de la composante de l'aimantation $J_{//}$ suivant le champ extérieur H_e .

Lorsque celui-ci est appliqué perpendiculairement à l'axe c, H_e et $J_{//}$ sont reliés par la relation :

$$\frac{H_e}{J_{//}} = \left(n + \frac{2K_1}{J_s^2} \right) + \left(\frac{4K_2}{J_s^4} \right) J_{//}^2$$

Cette relation est valable lorsque l'axe c est de facile aimantation et dans le domaine de température correspondant à un changement d'axe de facile aimantation.

Quand le champ est parallèle à l'axe c et que l'axe de facile aimantation est dans le plan de base, on a :

$$\frac{H_e}{J_{//}} = \left[n - \frac{(2K_1 + 4K_2)}{J_s^2} \right] + \left(\frac{4K_2}{J_s} \right) J_{//}^2$$

Le coefficient de champ démagnétisant apparent n et l'aimantation spontanée J_s sont donnés par la mesure de $J_{//}$ lorsque le champ est parallèle à l'axe de facile aimantation. Un diagramme de $\frac{H_e}{J_{//}}$ en fonction de $J_{//}^2$ permet de déterminer K_1 et K_2 pour chaque température. Les aimantations ont été mesurées par la méthode d'extraction axiale [19] ; nous avons remplacé les bobines de mesure par un ensemble de trois bobines induites [23], [24] dont les axes sont à 90 degrés les uns par rapport aux autres. Avec cet ensemble, on peut mesurer en particulier l'aimantation suivant le champ appliqué, les mesures suivant les autres directions nous ont permis de vérifier l'orientation de l'échantillon. Nous avons constaté que la valeur de l'aimantation suivant ces directions était faible.

La précision sur les valeurs de K_1 et K_2 est limitée :

- La masse de NdCo_5 est connue à 2 % près et la précision sur l'aimantation est de ce fait réduite.

- L'orientation de la sphère dans un champ magnétique est réalisée à 2 ou 3 degrés près.

- Au-dessous de 280°K, la valeur de K_1 est déduite de celle de K_2 .

- Et surtout, il ne s'agit pas d'un vrai monocristal, les axes c des différents cristallites ne sont pas parfaitement parallèles.

Expérimentalement, nous avons obtenu un coefficient de champ démagnétisant apparent $n = 2,6 \pm 0,3$ au lieu de $\frac{4\pi}{3}$, valeur imposée par la forme sphérique de l'échantillon ; cette différence doit être due aux interactions entre cristallites. La variation thermique de K_1 et K_2 entre 77 et 450°K est représentée figure (18). K_1 est négatif aux basses températures et s'annule vers 290°K pour changer de signe ; K_1 passe ensuite par un maximum vers 340°K ; K_2 reste toujours positif et passe par un minimum vers 290°K. On remarque que notre méthode expérimentale fournit au-dessus de 290°K des valeurs de K_2 supérieures à K_1 .

III.C - ESSAI D'INTERPRETATION DU CHANGEMENT D'AXE DE FACILE AIMANTATION ET DE L'ALLURE DE LA VARIATION THERMIQUE DE L'AIMANTATION A PARTIR DE K_1 et K_2 .

A partir des valeurs de K_1 et K_2 , nous allons rechercher la position d'équilibre stable de l'aimantation spontanée en l'absence de champ extérieur [24]. Cet équilibre est défini à une température donnée par le minimum de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, c'est à dire par :

$$-\frac{K_1}{2K_2} = \sin^2 \theta ; \text{ lorsque } 0 < -\frac{K_1}{2K_2} < 1, \theta_0 = \text{Arc sin } \sqrt{\frac{-K_1}{2K_2}}$$

et les aimantations spontanées dans un échantillon massif sont dirigées suivant les génératrices de deux cônes préférentiels, opposés par le sommet ; l'angle au sommet est $2 \theta_0$. Si l'inégalité précédente n'est pas vérifiée $\theta = 0$ ou $\frac{\pi}{2}$ suivant le signe de K_1 et K_2 .

Vers 220°K et au-dessous de cette température (Fig.18), on remarque que $K_1 + 2K_2 \leq 0$; θ est égal à $\frac{\pi}{2}$ et l'axe de facile aimantation est dans le plan de base. Vers 290°K, K_1 s'annule, K_2 est

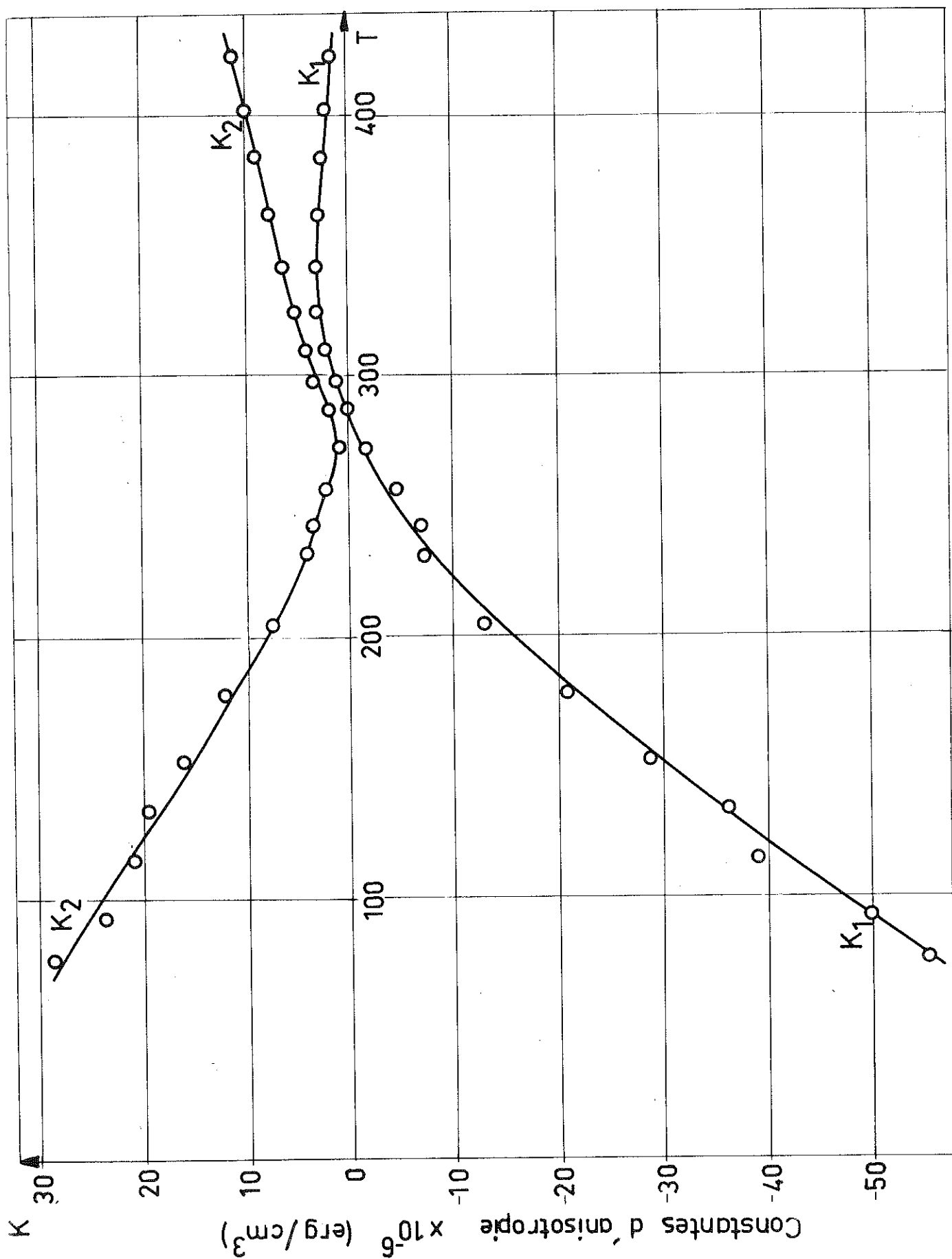


Fig. 18 Variation thermique des constantes d'anisotropie de NdCo_5

positif, le minimum de l'énergie d'anisotropie est défini pour $\theta = 0$, l'axe c est de facile aimantation, il en est de même au-dessus de cette température où K_1 et K_2 sont > 0 . Entre 220°K et 290°K , la relation $0 < \frac{-K_1}{2K_2} < 1$ est vérifiée et l'aimantation spontanée se place suivant les génératrices d'un cône préférentiel. L'incertitude sur K_1 et K_2 est forte dans cette zone de température et nous ne pouvons pas déterminer correctement θ_0 . Les observations décrites précédemment sont en accord avec celles tirées des expériences de rayons X (figure 19) et de diffraction neutronique [11].

Nous avons regroupé (figure 19) les variations thermiques de K_1 et K_2 , de θ_0 , [11], et de l'aimantation à différents champs. On constate que l'anomalie dans la variation thermique de l'aimantation correspond au changement d'axe de facile aimantation, aussi à partir de la variation thermique de K_1 et K_2 , nous allons essayer d'interpréter celle de l'aimantation.

Dans le cas des substances uniaxes, la loi d'approche à la saturation est donnée par la formule suivante :

$$J = J_s \left[1 - \frac{2(K_1 + 2K_2 \sin^2 \varphi)^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{J_s^2} \cdot \frac{1}{H^2} \right]$$

H est le champ magnétique local et φ est l'angle que fait le champ H avec l'axe c du cristal.

Nous avons déjà constaté que les grains s'orientaient dans le champ magnétique ; lorsque l'axe de facile aimantation est dans le plan de base, φ en moyenne est grand et l'écart à la saturation varie en fonction de la température approximativement comme $(K_1 + 2K_2)^2$; entre 77°K et 220°K $|K_1 + 2K_2|$ est faible (figure 18) ; l'échantillon se sature

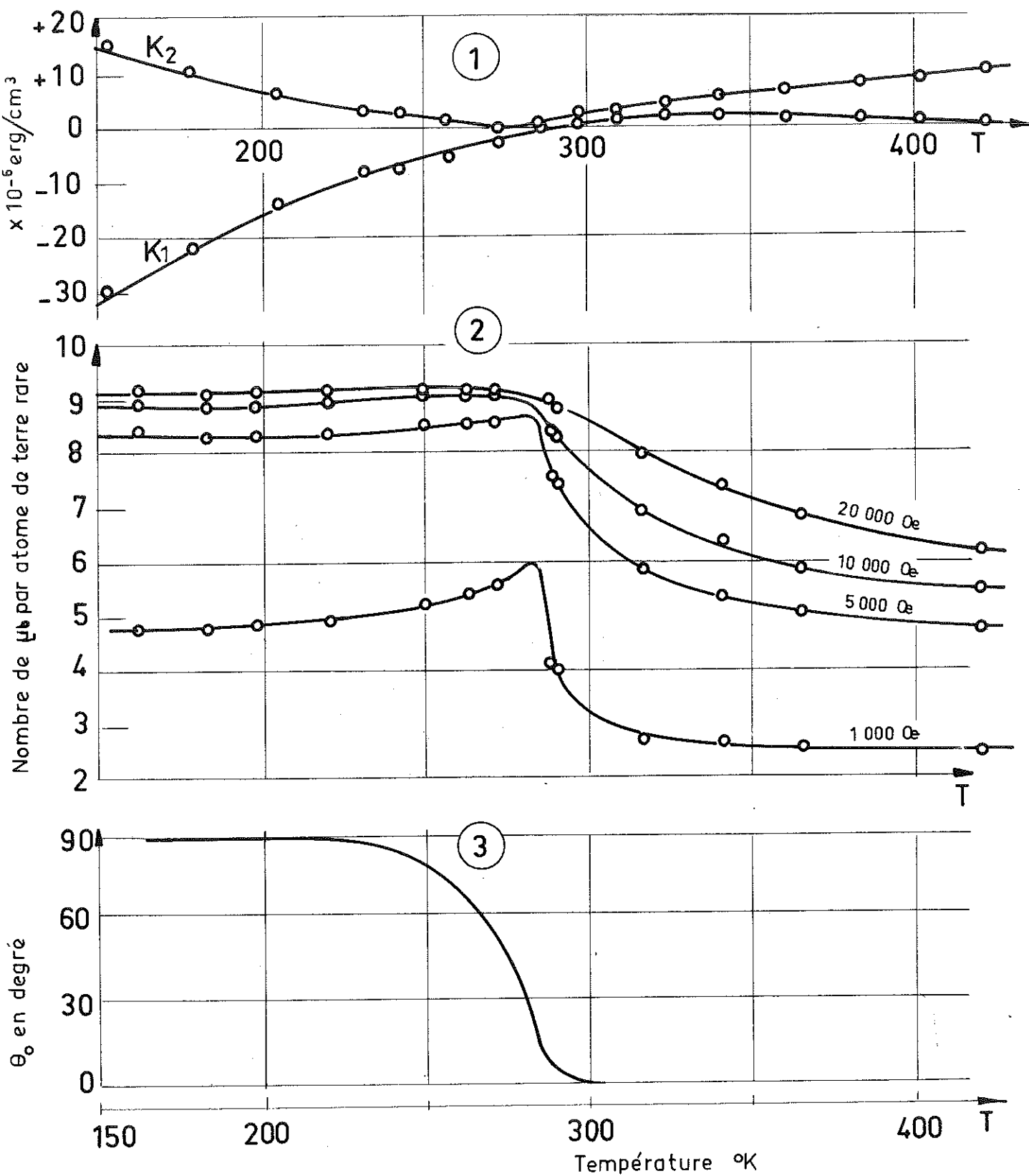


Fig :19

Nd Co₅

- (1) $K_1(T)$ et $K_2(T)$ mesurés sur un pseudomonocristal
- (2) $(\sigma, T)_H$ mesuré sur des poudres
- (3) (θ_0, T) mesuré aux rayons X⁽¹¹⁾

facilement ; c'est ce qu'on remarque sur les variations thermiques de l'aimantation à différents champs (figure 19). Lorsque l'axe c est de facile aimantation, φ est en moyenne petit et l'écart à la saturation varie approximativement comme K_1^2 ; à la température de changement d'axe, $K_1 = 0$, l'échantillon est saturé à 20 000 oersted ; au-dessus de cette température K_1 croît jusqu'à 340°K, l'échantillon se sature de moins en moins bien ; après 340°K, K_1 diminue et l'échantillon est de nouveau plus facile à saturer, c'est ce qu'on observe (figure 19).

Nous avons également obtenu une anomalie avec un échantillon composé de grains orientés au hasard et fixés à l'araldite ; ceci s'explique également de la même manière. Dans ce cas, la loi d'approche est :

$$J = J_s \left(1 - \frac{4}{3I_s} \frac{21 K_1^2 + 48 K_1 K_2 + 32 K_2^2}{M_s^2 H^2} \right),$$

Expérimentalement, nous avons constaté que l'anomalie était plus accentuée et que l'échantillon se saturait moins bien que pour les poudres, ceci est en accord avec la loi d'approche précédente.

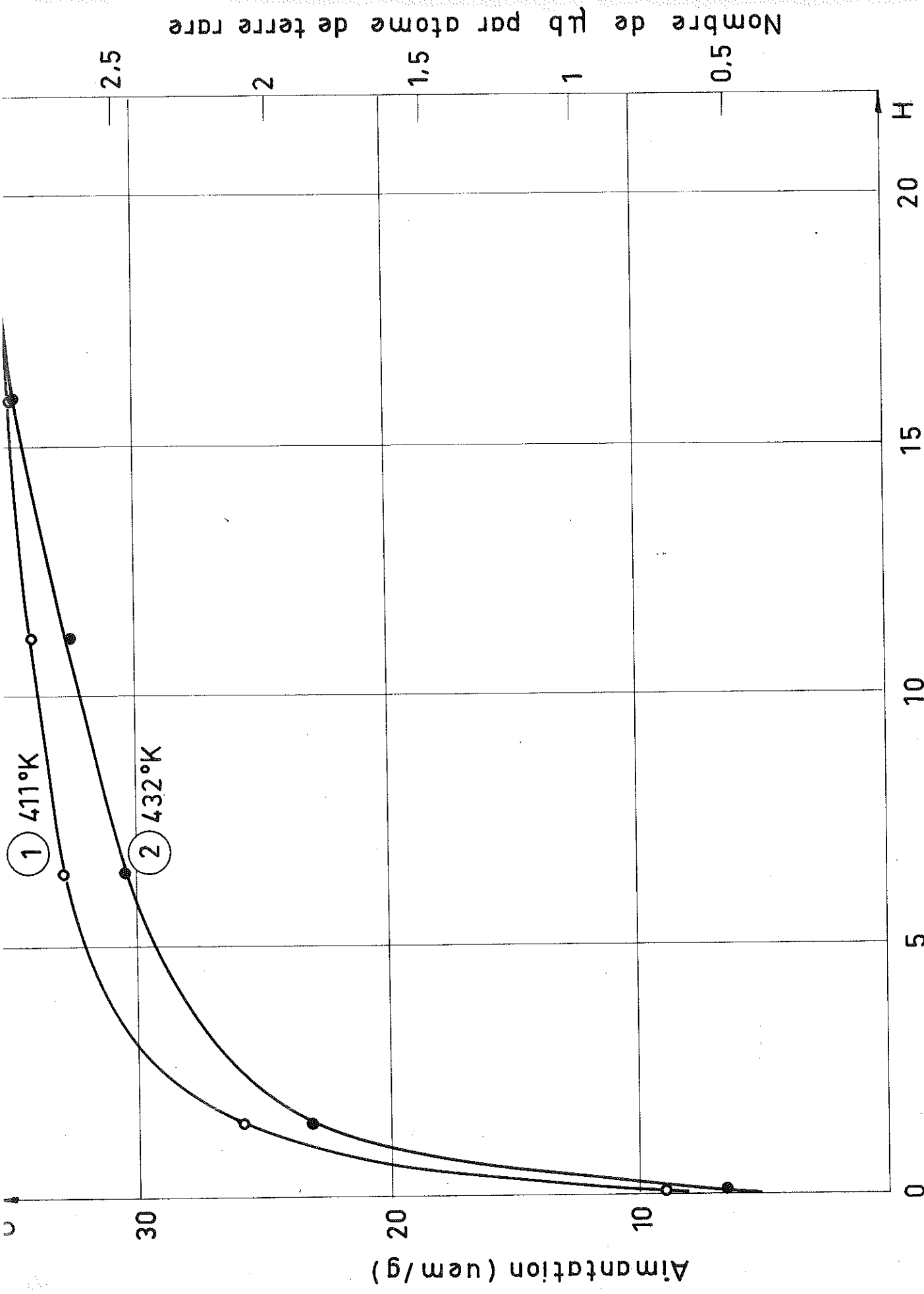
III.D - ANOMALIES SUR LES AUTRES COMPOSES TCO_5 .

L'anomalie sur les variations thermiques de TbCo_5 et DyCo_5 se présente comme celle obtenue sur NdCo_5 , aussi nous pensons qu'elles sont dues également à un changement d'axe de facile aimantation. TbCo_5 est en ce moment étudié par diffraction neutronique [13] ; à la température de l'anomalie, 420°K, un changement d'axe de facile aimantation a été observé ; les mesures magnétiques montrent qu'il est plus facile de saturer l'échantillon juste avant la bosse plutôt

qu'après (figure 20) ; le comportement est identique à celui de NdCo_5 . Pour PrCo_5 , l'anomalie est observée à plus basse température que celle des autres composés et se présente différemment. Un changement d'axe de facile aimantation a été observé pour HoCo_5 entre 77 et 300°K par diffraction neutronique [10] ; cependant, aucune anomalie importante n'est à signaler dans les variations thermiques de l'aimantation.

Nous avons associé ces changements d'axe de facile aimantation à une étude théorique de B. BLEANEY [25] sur les composés TNi_5 à structure hexagonale ; cet auteur a étudié les effets du champ cristallin en prenant un modèle de charges ponctuelles ; il a montré que pour les composés avec Ce, Pr, Nd, Tb, Dy et Ho, l'axe de facile aimantation était dans le plan de base aux basses températures et que pour les composés avec Sm, Gd, Er, Tm et Yb, les moments étaient contraints à rester seulement le long de l'axe c. Ceci correspond jusqu'alors aux résultats de diffraction neutronique et de magnétisme obtenus sur les composés TCO_5 .

Les changements d'axes de facile aimantation seraient ainsi caractérisés par le passage de l'axe de facile aimantation du plan de base à l'axe c. C'est ce que nous avons observé sur NdCo_5 [11], TbCo_5 [13], et HoCo_5 [10]. Pour GdCo_5 , W.H. HUBBARD et al. [2] ont montré que les moments sont parallèles à l'axe c. Pour CeCo_5 le problème est différent, l'axe de facile aimantation est l'axe c à basse température [13], mais cela vient certainement du fait que le moment magnétique du cérium est nul.



Nombre de μb par atome de terre rare

Fig:20 $(\sigma, H)_T$ TbCo_5

. C O N C L U S I O N .

L'étude magnétique des composés TCo_5 a permis de faire évoluer la technique de préparation des alliages. En effet, elle nous a révélé les inconvénients d'une fusion en creuset au four à induction et a incité la mise au point d'un four à lévitation. Elle a permis notamment de constater l'importance de l'écart à la stoechiométrie sur les propriétés magnétiques, ce qui montre encore une fois [20] les précautions qu'il est nécessaire de prendre pour la préparation de tels alliages.

Il est intéressant de signaler la très forte anisotropie rencontrée dans ces composés ; celle-ci a été récemment mise en évidence par G. HOFFER et K. STRNAT [27] sur un monocristal de YCo_5 ; ils obtiennent un champ d'anisotropie de l'ordre de 120 000 Oe. Les aimantations observées sur ces composés sont généralement fortes et les températures de Curie élevées, ce qui présente un intérêt pratique certain. Les changements d'axe de facile aimantation déterminés sur certains de ces composés par diffraction neutronique impliquent la poursuite de cette étude et la fabrication de monocristaux. Une étude en champ fort s'impose pour la détermination correcte de l'aimantation spontanée à toutes températures.

Il sera alors possible d'envisager une étude théorique sur le comportement magnétique des composés TCo_5 .

B I B L I O G R A P H I E .

- [1] - E.A. NESBITT, J.H. WERNICK and E. CORENZWIT
J. Appl. Phys. 30, (1959), 365
- [2] - W.M. HUBBARD, E. ADAMS and J.V. GILFRICH
J. Appl. Phys. 31, (1960), 3685
- [3] - W.M. HUBBARD and E. ADAMS
J. Physical of Japan, 17, Suppl. BI (1962) 143
- [4] - K. NASSAU, L.V. CHERRY and W.E. WALLACE
J. Phys. Chem. Solids, 16 (1960) 123 à 137
- [5] - W.E. WALLACE and L.V. CHERRY
Rare Earth Research by Eugene V. Kleber,
New York (1961), p. 211
- [6] - R.C. VICKERY, W.C. SEXTON, V. NOVY and E.V. KLEBER
J. Appl. Phys. 31, (1960), 366s
- [7] - E.A. NESBITT, H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK and
R.C. SHERWOOD. J. Appl. Phys. Suppl. To 32, (1961) 342s
- [8] - L.V. CHERRY and W.E. WALLACE
J. Appl. Phys. 33, (1962), 1515
- [9] - E.A. NESBITT, H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK and
R.C. SHERWOOD, J. Appl. Phys. 33, (1962), 1674
- [10] - W. JAMES, R. LEMAIRE et F. BERTAUT
C.R. Acad. Sci. 255, (1962), 896
- [11] - H. BARTHOLIN, E.F. BERTAUT, B. VAN LAAR, R. LEMAIRE,
R. PAUTHENET et J. SCHWEIZER.
Proceeding of the International Conference of Magnetism
Nottingham, (September 1964), 281
- [12] - J.W. ROSS and J. CRANGLE
Phys. Review, V.133, n° 2A, (1964), A 509

- [13] - R. LEMAIRE et J. SCHWEIZER.
Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre
d'Etudes Nucléaires de Grenoble.
- [14] - J.H. WERNICK and S. GELLER
Acta Cryst. 12, (1959), 662
- [15] - S.E. HASZKO
Trans. Am. Inst. Mining. Met. Petrol. Engrs
218, (1960), 763
- [16] - W.E. WALLACE - Rare Earth Alloys
Dr. KARL A., GSCNEIDNER, Jr., D. Van NOSTRAND, (1961), 150
- [17] - P. WEISS - Journal de Physique, 4, (1905), 473
- [18] - P. WEISS - Journal de Physique, 9, (1910), 373
- [19] - G. RIMET - J. Phys. Rad., 22, (1961), 121 A
- [20] - C. BECLE - Thèse de 3ème cycle - Grenoble, (1965)
- [21] - J. LAFOREST - Communication personnelle - CNRS, Grenoble
- [22] - W. SUCKSMITH et J.E. THOMPSON
Proc. Roy. Soc. 225, (1964), 362
- [23] - M. BIN et R. PAUTHENET
Comptes Rendus, 254, (1962), 3078
- [24] - Y. BARNIER, R. PAUTHENET, G. RIMET
Comptes Rendus, 253, (1961), 400
- [25] - J. SMIT - J. Phys. Rad. 20, (1959), 360
- [26] - B. BLEANEY - Proc. Phys. Soc. Vol. 82, n° 527, (1963), 469
- [27] - G. HOFFER et K. STRNAT - Air Force Materials Laboratory
Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, U.S.A.
Conference de Stuttgart, Germany, 20-21-22 Avril 1966.

. TABLE des MATIERES .

	Pages
 <u>CHAPITRE I.</u>	
I.A - Introduction et historique	1
I.B - Préparation des alliages	3
I.C - Structure cristalline	4
 <u>CHAPITRE II.</u>	
II.A - Méthode et appareillage de mesure des aimanta- tions.....	7
a) . Champ magnétique et température	7
b) . Précision des mesures	8
c) . Mesures	8
II.B - Résultats expérimentaux	9
a) . Variation thermique de l'aimantation	9
b) . Aimantation à saturation à 4,2°K	14
c) . Détermination de la température de Curie..	14
d) . Température de compensation	14
e) . Remarques générales sur les résultats ex- périmentaux	28
II.C - Ecart à la stoechiométrie de la phase TCo ₅ et son influence sur les propriétés magnétiques...	29
II.D - Essai d'interprétation des résultats expérimen- taux	36
a) . Moments à saturation absolue	36
b) . Températures de Curie	40

c) . Variations thermiques de l'aimantation.....	42
d) . CeCo_5 et SmCo_5	43

CHAPITRE III.

III.A - Anomalies dans les variations thermiques de l'aimantation	45
III.B - Mesure des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 sur un pseudo-monocristal de NdCo_5	50
III.C - Essai d'interprétation du changement d'axe de facile aimantation et de l'allure de la variation thermique de l'aimantation à partir de K_1 et K_2	54
III.D - Anomalies sur les autres composés TCo_5	58
CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIE	62
TABLE DES MATIERES	64

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble