

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

LI Hong - Shuo

SUJET

PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET  
MAGNETIQUES DES COMPOSES  $R_2FE_{14}B$   
ENTRE LES TERRES RARES(R),  
LE FER ET LE BORE

---

Soutenu le 7 mai 1987 devant la Commission d'Examen

MM. R. PAUTHENET Président

J.M.D. COEY

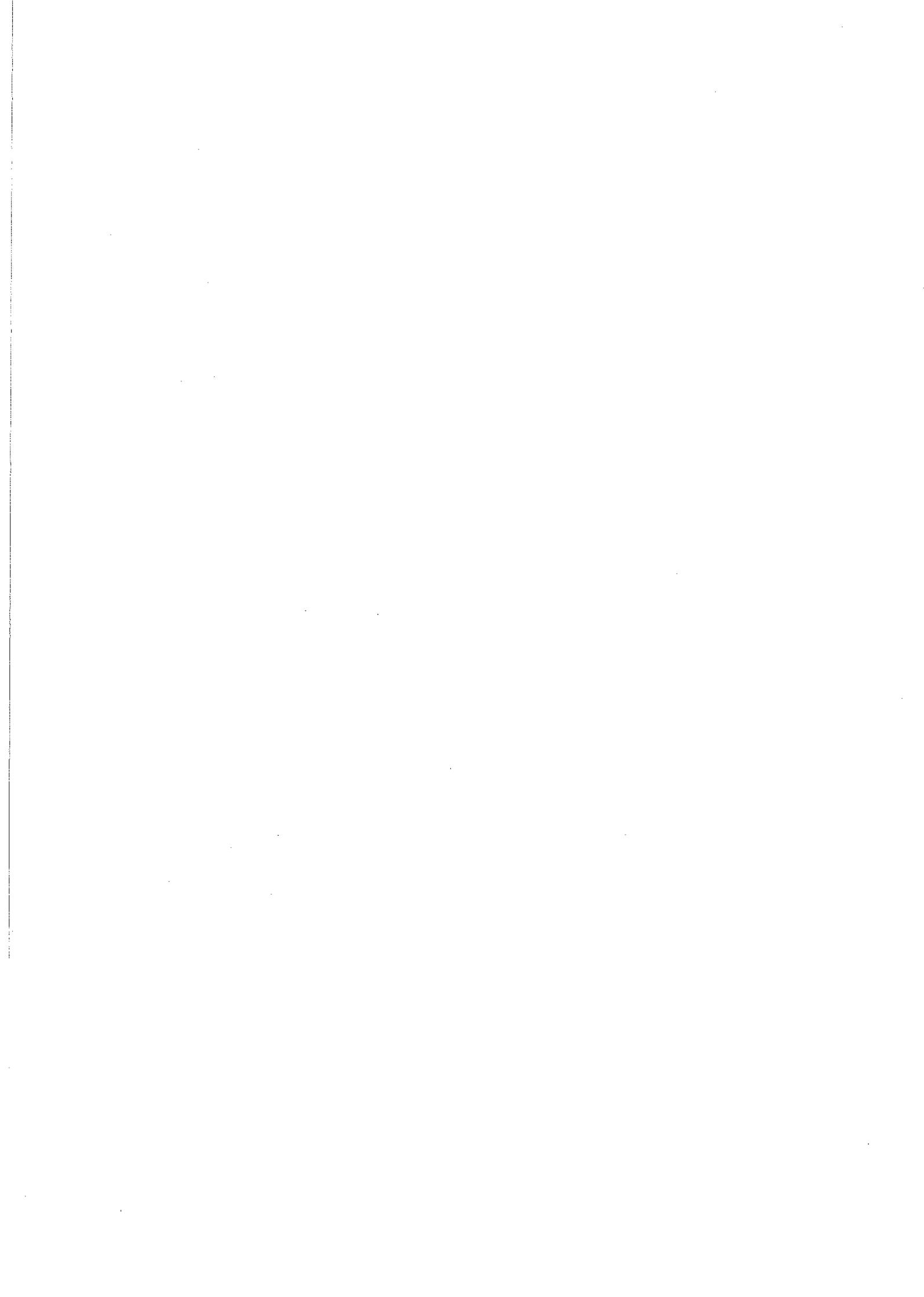
F. GAUTIER

D. GIGNOUX

D. GIVORD

J.M. MOREAU

Examineurs



Monsieur Pauthenet s'était enthousiasmé  
dès l'origine pour les nouveaux aimants permanents  
Nd-Fe-B. Cette thèse, qu'il devait présider,  
lui est dédiée.

Je remercie R. Lemaire, Directeur de Recherche  
au C.N.R.S., qui a accepté de présider la soutenance  
de thèse.



Le présent travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble, dirigé par Monsieur M. SCHLENKER puis Monsieur M. CYROT. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli au laboratoire.

J'exprime ma gratitude à Monsieur R. PAUTHENET, Professeur à l'I.N.P.G., qui a suivi de façon constante le déroulement de mon travail et a accepté de présider ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur J.M.D. COEY, de Trinity College à Dublin, pour les nombreuses suggestions qu'il m'a faites à diverses étapes de mon étude, ainsi que d'être venu participer à ce jury.

M. F. GAUTIER, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg a accepté de participer à ce jury. Je le remercie de s'être intéressé à ce travail, en particulier pour les problèmes concernant le magnétisme de bande.

Je remercie M. D. GIGNOUX, Directeur de recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et d'avoir accepté de prendre part à ce jury.

M. J.M. MOREAU, Professeur à l'Université de Savoie, a participé avec enthousiasme à l'étude cristallographique présentée dans ce travail. Il m'a beaucoup apporté à cette occasion, je l'en remercie très sincèrement ainsi que d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

M. Dominique GIVORD, chargé de Recherche au C.N.R.S. a assuré la responsabilité de cette thèse. Sa connaissance physique, son esprit vif et son dynamisme ont largement aidé à la compréhension des phénomènes abordés. Grâce à lui, j'ai commencé mes études en physique et j'ai en particulier découvert le magnétisme. Je le remercie très sincèrement pour sa générosité, son amitié, et son aide de tous les jours.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'existence de l'Action Européenne Concertée sur les Aimants (C.E.A.M.). Je remercie vivement G. MENEROUD et J. LAFOREST avec qui, en particulier, j'ai pu résoudre les divers problèmes administratifs et travailler à la mise en place de la bibliographie. D'autre part, des collaborations avec des personnes de plusieurs laboratoires étrangers ont été rendues possibles par C.E.A.M.. En premier lieu, cette thèse est largement le résultat d'une collaboration fructueuse et amicale avec J.P. GAVIGAN de Trinity College (Dublin). Il a contribué à ce travail avec enthousiasme et obstination. Je le remercie pour l'aide permanente qu'il m'a apportée. Je remercie également J.M. CADOGAN avec qui j'ai souvent discuté des problèmes de champ cristallin. J'ai été heureux de collaborer avec des chercheurs de l'I.L.L., du D.R.F. - C.E.N.G., de Spectrométrie Physique, du MASPEC (Parme), du Kernforschungszentrum (Karlsruhe). Je ne peux tous les nommer, mais je les remercie très sincèrement, avec une pensée particulière pour G. CZJZEK qui m'a beaucoup aidé à la compréhension des mesures d'effet Mössbauer.

Je suis très reconnaissant à tous les membres du Laboratoire Louis Néel. Ils m'ont tous aidé à m'intégrer dans un pays étranger, ainsi qu'à travailler dans les meilleures conditions.

Isabelle CROS a réalisé la dactylographie de cette thèse ; Madame TREVISSON a réalisé le tirage du manuscrit. Elles ont toutes deux travaillé rapidement, avec beaucoup de compétence et de gentillesse, je les remercie vivement.

Enfin, je veux remercier ma femme, CHEN Jia-Xian, pour m'avoir soutenu quotidiennement.

最后,我要感谢我的夫人,陈嘉贤:日常生活中给我的支持。

## I N T R O D U C T I O N

Les matériaux magnétiques adaptés à l'élaboration d'aimants permanents doivent associer à température ambiante un ordre de type ferro- ou ferrimagnétique et une anisotropie magnétocristalline aussi forte que possible. Des interactions d'échange importantes entre électrons 3d itinérants stabilisent dans les métaux de transition un ordre magnétique à haute température, mais l'anisotropie magnétique est faible. A la localisation de la couche 4f correspond dans les métaux de terres rares une forte anisotropie magnétocristalline, mais les interactions d'échange sont faibles et l'ordre magnétique disparaît en dessous de la température ambiante.

Dès 1965, Strnat et Ray [1] ont remarqué que dans les composés intermétalliques terres rares-métaux de transition, riches en métaux de transition, une association de l'ensemble des propriétés requises dans les aimants peut être obtenue. Les interactions d'échange principales entre électrons 3d stabilisent un arrangement ferromagnétique des moments de transition jusqu'à des températures qui sont de l'ordre de 1000 K dans les composés du cobalt. Le champ cristallin agissant sur l'ion 4f peut conduire, en symétrie uniaxiale, à une très forte anisotropie magnétocristalline à basses températures. La levée de dégénérescence des niveaux 4f, sous l'effet des interactions de champ cristallin et des interactions magnétiques 3d-4f, étant de l'ordre de 1000 K, le peuplement des niveaux excités, à température ambiante, est encore faible et l'anisotropie magnétocristalline reste forte.

L'ensemble des propriétés caractéristiques ci-dessus peut être observé dans les composés  $RCo_5$  et les applications du composé  $SmCo_5$  comme aimant permanent se sont développées à partir des années 1970 [2-4]. En dépit des propriétés remarquables obtenues, le développement de cette famille d'aimants est resté limité. Le cobalt et

le samarium sont en effet les plus coûteux, respectivement, des éléments de transition magnétiques et de la première série des éléments de terres rares.

En raison du coût bien moindre du fer, il est souhaitable, a priori, d'élaborer des aimants à partir d'un composé de type terres rares-fer. Or, aucun composé binaire ne présente à température ambiante une forte anisotropie magnétique. A partir de 1975, des alliages complexes de type  $\text{Sm}(\text{Co-Cu-Fe-Zr})_{7-8}$  [5-6] ont été développés permettant dans les aimants de substituer environ 15 % d'atomes de fer aux atomes de cobalt. Parallèlement, plusieurs groupes de recherche [7-11] se tournèrent vers la préparation d'alliages par trempe rapide, dans l'espoir de stabiliser une phase métastable qui serait magnétique et fortement anisotrope à température ambiante.

Lors de la conférence sur le magnétisme et les matériaux magnétiques à Pittsburg en novembre 1983, Sagawa et al [12] révélaient la préparation d'aimants permanents par métallurgie des poudres, à partir d'un alliage de composition  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ . Les propriétés de cette nouvelle famille d'aimants, supérieures à celles des composés de type  $\text{SmCo}_5$ , étaient attribuées à la formation d'un nouveau composé intermétallique ternaire de symétrie quadratique, aux propriétés cristallographiques et magnétiques non déterminées. Simultanément, plusieurs autres groupes [13-15] annonçaient une augmentation remarquable des propriétés magnétiques dans les rubans préparés par trempe rapide lorsqu'un pourcentage de l'ordre de 5 % at. de bore est inclus à des alliages de type Nd-Fe, riches en fer. Ce comportement était attribué à la présence de la phase mise en évidence par les études de Sagawa et al.

Dès l'annonce de la découverte de cette nouvelle famille de composés, considérant leur grand intérêt potentiel, nous nous sommes tournés vers la caractérisation approfondie de leurs propriétés structurales et magnétiques. La description des résultats obtenus fait l'objet du présent mémoire.

Nous avons obtenu des monocristaux de petite taille permettant d'entreprendre la détermination de la structure cristallographique, décrite dans le chapitre I. La structure a été déterminée en utilisant la méthode directe d'analyse des intensités de diffraction. Elle est de symétrie quadratique et correspond à la stoechiométrie  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Nous discutons les relations avec d'autres structures de composés intermétalliques. Nous avons préparé les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (R = terre rare) avec tous les éléments de terres rares, sauf l'euprimum ; nous montrons que la variation du volume de la maille d'un composé à l'autre correspond pratiquement à la seule variation du volume de l'atome de terres rares allié.

Les propriétés magnétiques macroscopiques des composés  $R_2Fe_{14}B$  sont décrites dans le chapitre II. Des mesures de susceptibilité à hautes températures nous ont permis de déterminer les valeurs des températures de Curie. Une forte anomalie de dilatation a été mise en évidence dans l'état d'ordre magnétique. Des mesures en champs magnétiques intenses ont été effectuées sur des monocristaux des composés avec l'yttrium, le gadolinium, le néodyme.

Nous présentons dans le chapitre III une analyse quantitative des interactions magnétiques agissant sur les ions de terres rares. Nous montrons que, contrairement à une idée généralement acceptée, le coefficient de champ moléculaire qui représente les interactions entre moments de spin du fer et de l'atome de terres rares, n'est pas le même pour les différents éléments de terres rares. Il décroît d'un facteur 2 du praséodyme au thulium. Par ailleurs, nous déduisons les paramètres décrivant les effets du champ cristallin agissant sur l'ion  $Nd^{3+}$  dans  $Nd_2Fe_{14}B$  en utilisant une méthode d'analyse originale qui met en jeu les constantes d'anisotropie et non les mesures d'aimantation directement.

Le chapitre IV est consacré aux méthodes expérimentales d'analyse magnétique à l'échelle atomique. Des études par diffraction de neutrons polarisés ont été effectuées sur les composés  $Y_2Fe_{14}B$  et  $Nd_2Fe_{14}B$ . Elles révèlent que le moment magnétique du fer peut considérablement varier d'un site cristallographique à l'autre. La variation thermique du champ hyperfin sur les deux sites de terres rares a été obtenue grâce à une étude par effet Mössbauer sur  $Dy_2Fe_{14}B$ . Les paramètres de 2ème ordre du champ cristallin ont été déduits d'une étude similaire sur  $Gd_2Fe_{14}B$  à 4,2 K.

Dans la première partie du chapitre V, nous discutons les propriétés caractéristiques du magnétisme 3d dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  (valeurs des moments magnétiques, interactions magnétiques, anomalie de volume). Elles s'interprètent qualitativement dans un modèle d'électrons itinérants. Nous discutons ensuite les interactions agissant sur les moments des atomes de terres rares. Nous montrons que la variation des interactions magnétiques 3d-4f à travers la série des lanthanides est une propriété générale, directement liée au phénomène de contraction de la couche 4f. Enfin, à partir des résultats obtenus sur le composé  $Nd_2Fe_{14}B$ , nous prévoyons les propriétés magnétiques de tous les autres composés de la série.



CHAPITRE I

STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES  $R_2Fe_{14}B$

I-1 - METHODE EXPERIMENTALE

Les travaux de Sagawa et al. [12] ayant mis en évidence une nouvelle phase ternaire de structure inconnue dans des lingots de composition  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ , nous avons, pour l'analyse cristallographique, élaboré des petits cristaux de cette phase. La pureté des éléments utilisés était de 99,9 % pour le néodyme, de 99,99 % pour le fer et le bore. Les constituants ont été fondus par haute fréquence dans un creuset froid lévitant, sous atmosphère d'argon. L'alliage étant fondu, l'alimentation du four a été coupée brutalement. Une cavité s'est formée au sommet du lingot, couverte de petits cristaux de dimensions de l'ordre de 100 - 1000  $\mu m$ . Nous avons extrait un cristal approximativement sphérique, de 300  $\mu m$  environ de diamètre. Un cliché de Laue a été effectué révélant la symétrie quadratique du composé. Le cristal a été placé sur la tête goniométrique du diffractomètre quatre cercles de type CAD-4 ENRAF - NONIUS au laboratoire de structure de la matière (Annecy). 1153 intensités de diffraction indépendantes ont été mesurées dans le mode de balayage  $\theta/2\theta$ , jusqu'à un angle limite  $\theta = 35^\circ$ . La longueur d'onde utilisée correspondait à la radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ), diffractée par un monochromateur de graphite. Trois réflexions standard mesurées toutes les 3600 s, ont permis d'établir que la reproductibilité des mesures était meilleure que 1 %.

## I-2 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les intensités mesurées ont été corrigées de la contribution due au bruit de fond, ainsi que des facteurs de Lorentz et de polarisation à l'aide du programme START [16]. Les corrections d'absorption ont été effectuées en assimilant le cristal à une sphère. Le coefficient d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  ( $I_{\text{exp}} = \sigma_{\text{abs}} I_0$ ) s'exprime alors en fonction de  $\mu R$  où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire et  $R$  le rayon du cristal. La valeur de  $\mu$  calculée est approximativement  $300 \text{ cm}^{-1}$  et conduit à  $\mu R = 4,5$ . L'ensemble des intensités observées révèle une règle d'existence pour les réflexions  $0kl$  ( $k + l = 2n$ ) qui correspond au groupe d'espace quadratique  $P4_2/mnm$  si l'on suppose, a priori, la structure centrosymétrique. Les paramètres de maille déduits sont  $a = 8,792 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,190 \text{ \AA}$ .

La structure du composé a été déterminée en utilisant la méthode directe. Dix ensembles de phases possibles pour les amplitudes, classés par ordre de probabilité décroissante, ont été déduits de la considération des intensités à l'aide du programme MULTAN [17]. A chaque ensemble correspond un arrangement atomique révélé par transformation de Fourier. Certaines distances interatomiques inférieures à  $2 \text{ \AA}$  sont associées aux trois premiers ensembles. Ceci conduit à les rejeter ; en effet à ce stade initial de l'analyse où les atomes de bore légers et peu nombreux ne peuvent être mis en évidence, les distances les plus courtes à considérer, associées aux atomes de fer, doivent être de l'ordre de  $2,4 \text{ \AA}$ . Les distances interatomiques déduites du 4ème ensemble de phases sont au contraire typiques de celles observées dans les alliages binaires R-Fe. Les positions atomiques obtenues correspondent à 2 sites de néodyme et 4 sites de fer. Considérant ces seuls atomes, nous avons calculé un nouvel ensemble de phases qui, attribuées aux amplitudes expérimentales, font apparaître par transformation de Fourier 2 sites de fer supplémentaires. Tenant compte de ces 2 sites, un nouveau calcul permet une description complète des positions atomiques, avec la mise en évidence d'un site de bore.

Les paramètres de positions et les facteurs de température isotropes ont ensuite été affinés par une méthode de moindres carrés, considérant 874 réflexions dont l'intensité  $I$  est supérieure à  $3 \sigma$  ( $\sigma$  est l'incertitude statistique sur la mesure). Ces intensités calculées sont comparées aux intensités observées dans le tableau I-1. Le résidu obtenu est de  $9,8 \%$ . Les positions atomiques sont présentées dans le tableau I-2, les distances interatomiques dans le tableau I-3. La composition chimique déduite de l'affinement est  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . La densité calculée est  $7,62$ , elle correspond à celle mesurée directement sur un cristal d'environ  $0,5 \text{ cm}^3$ .

**TABLEAU I-1** : Facteurs de structure,  $F_{obs}$ , déduits des intensités de diffraction obtenues sur le composé  $Nd_2Fe_{14}B$  avec la radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ). Facteurs de structure,  $F_{cal}$ , calculés dans le modèle de structure. Incertitudes statistiques sur les mesures  $\sigma$ .

hkl	$F_{obs}$	$F_{cal}$	$\sigma$	hkl	$F_{obs}$	$F_{cal}$	$\sigma$	hkl	$F_{obs}$	$F_{cal}$	$\sigma$	hkl	$F_{obs}$	$F_{cal}$	$\sigma$
0 0 1	312	0	4	1 1 0	520	372	6	1 9 4	281	237	16	2 4 4	1700	1546	10
0 0 2	387	319	7	1 1 1	222	182	14	1 9 5	518	494	10	2 4 5	662	594	8
0 0 3	223	0	16	1 1 2	359	132	11	1 10 0	1373	1365	12	2 4 6	1772	1707	10
0 0 4	2138	2163	8	1 1 3	667	553	7	1 10 1	837	806	9	2 5 0	433	343	11
0 0 6	4710	5670	9	1 1 4	1152	1054	10	1 10 2	1782	1905	11	2 5 1	398	496	8
0 1 0	134	0	15	1 1 5	2614	2563	9	1 10 3	481	406	10	2 5 2	426	1332	12
0 1 2	282	0	13	1 1 6	2117	2062	9	1 10 4	189	135	22	2 5 3	1478	1278	11
0 1 3	951	835	9	1 2 0	1331	952	9	1 10 6	1563	1418	12	2 5 4	1919	1223	10
0 1 4	199	0	19	1 2 1	223	58	18	1 11 0	1632	1517	12	2 5 5	1362	1269	11
0 1 5	3845	3873	8	1 2 2	2193	1771	8	1 11 1	661	684	8	2 5 6	786	769	8
0 2 0	739	483	8	1 2 4	3634	3508	8	1 11 2	2126	2103	11	2 6 0	2307	1908	10
0 2 1	244	0	15	1 2 5	761	700	8	1 11 3	699	681	8	2 6 1	1820	1578	10
0 2 2	1966	1566	8	1 2 6	415	429	10	1 11 4	1691	1623	12	2 6 2	2489	1998	10
0 2 4	3050	2903	8	1 3 0	1402	1033	9	1 11 6	313	259	14	2 6 3	1955	1696	11
0 2 6	304	293	13	1 3 1	2903	2478	8	1 12 0	1184	1221	12	2 6 4	512	497	10
0 3 1	1717	1339	9	1 3 2	1745	1325	9	1 12 2	1419	1414	12	2 6 5	184	163	23
0 3 3	2175	1960	9	1 3 3	3386	3234	8	1 12 3	354	327	13	2 6 6	2138	1931	11
0 3 5	2129	2001	9	1 3 4	4038	3981	9	1 12 4	1237	1308	12	2 7 0	3143	2918	10
0 4 0	825	529	8	1 3 5	371	290	11	1 12 5	311	278	15	2 7 1	3354	3181	10
0 4 2	2774	2157	9	1 3 6	1028	906	11	1 13 0	192	144	22	2 7 2	2241	2266	11
0 4 4	1506	1585	10	1 4 0	6393	6211	8	1 13 1	816	827	8	2 7 3	1272	1133	12
0 5 1	741	574	8	1 4 1	4014	3588	9	1 13 2	262	259	17	2 7 4	246	222	19
0 5 3	2145	1852	10	1 4 2	1390	972	10	1 13 5	423	357	11	2 7 5	611	501	9
0 5 5	2455	2265	10	1 4 3	2822	2546	9	1 14 0	622	704	9	2 7 6	242	187	18
0 6 0	272	166	16	1 4 4	936	794	9	1 14 1	320	329	14	2 8 0	2528	2385	10
0 6 2	331	102	15	1 4 5	1972	1766	10	1 14 2	866	894	9	2 8 1	2518	2372	11
0 6 4	1614	1637	11	1 4 6	1223	1085	11	2 0 0	764	483	7	2 8 2	1615	1282	12
0 6 6	316	129	14	1 5 0	1829	1453	10	2 0 1	240	0	16	2 8 3	1148	1051	11
0 7 1	1562	1368	11	1 5 1	2155	1786	10	2 0 2	1406	1566	9	2 8 4	1449	1386	11
0 7 3	4000	3833	10	1 5 2	391	280	13	2 0 4	2801	2903	8	2 8 5	2280	2092	11
0 7 5	1588	1433	11	1 5 3	3166	2921	10	2 0 6	277	293	14	2 8 6	399	339	12
0 8 0	1658	1504	11	1 5 4	759	676	8	2 1 0	1115	952	10	2 9 0	1312	1289	12
0 8 2	2957	2381	10	1 5 5	3632	3561	10	2 1 1	236	58	17	2 9 1	778	714	8
0 8 4	1297	1152	12	1 5 6	1510	1274	11	2 1 2	2190	1711	8	2 9 2	1011	903	10
0 8 6	2733	2612	11	1 6 0	400	370	12	2 1 4	3451	3507	8	2 9 3	1056	1039	10
0 9 1	550	517	9	1 6 1	673	557	8	2 1 5	705	700	8	2 9 4	1037	1010	11
0 9 3	2297	2159	11	1 6 2	194	45	25	2 1 6	463	429	9	2 9 5	1621	1518	11
0 9 5	1432	1393	12	1 6 3	953	852	9	2 2 0	2369	1878	8	2 9 6	1855	1688	11
0 10 0	891	977	9	1 6 4	1514	1341	11	2 2 1	1782	1558	8	2 10 0	1171	1192	11
0 10 2	1005	1037	9	1 6 5	456	365	11	2 2 2	417	2349	11	2 10 1	371	335	12
0 10 6	2022	2047	11	1 6 6	1410	1232	11	2 2 3	2314	2058	9	2 10 2	1213	1089	12
0 11 1	412	406	11	1 7 0	445	414	11	2 2 4	4514	4547	8	2 10 3	316	338	14
0 11 3	286	258	15	1 7 1	703	608	8	2 2 5	1751	1597	10	2 10 4	201	170	21
0 11 4	249	0	17	1 7 2	1528	1170	11	2 2 6	964	980	10	2 10 5	1128	1048	12
0 11 5	1270	1259	12	1 7 3	1295	1212	12	2 3 0	917	710	9	2 10 6	563	471	9
0 12 2	233	204	18	1 7 4	1284	1167	12	2 3 1	626	511	8	2 11 0	544	593	9
0 12 4	392	400	12	1 7 5	701	608	8	2 3 2	187	1384	23	2 11 1	858	883	9
0 12 6	815	880	8	1 7 6	736	669	8	2 3 3	687	572	7	2 11 2	433	433	12
0 13 1	714	754	8	1 8 0	267	213	17	2 3 4	2199	2120	9	2 11 3	949	925	10
0 13 3	581	592	9	1 8 2	714	608	9	2 3 5	840	746	8	2 11 4	373	371	13
0 13 5	628	624	9	1 8 4	486	479	10	2 3 6	1066	956	11	2 11 5	662	647	9
0 14 0	1143	1259	12	1 8 5	1836	1695	11	2 4 0	494	358	9	2 12 1	337	301	13
0 14 2	1511	1668	12	1 9 2	753	710	8	2 4 1	235	186	17	2 12 2	433	430	11
1 0 3	829	835	8	1 9 2	753	710	8	2 4 2	184	625	24	2 12 3	563	552	9
1 0 5	3425	3873	8	1 9 3	1149	1117	11	2 4 3	1076	966	10	2 12 4	222	188	20

TABLEAU I-1 (suite)

hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ
2 12 5	1418	1425	12	3 8 0	1146	1028	11	4 3 5	2416	2334	10	4 13 1	1247	1256	12
2 13 0	384	396	12	3 8 1	495	410	10	4 3 6	694	633	8	4 13 2	649	617	9
2 13 1	779	792	8	3 8 2	422	690	13	4 4 0	3265	2888	10	4 13 3	961	951	10
2 13 2	580	564	10	3 8 3	609	518	9	4 4 1	517	483	10	4 13 4	739	778	8
2 13 3	408	395	12	3 8 4	2567	2443	11	4 4 2	186	3283	27	4 13 5	306	209	14
2 13 4	618	620	9	3 9 6	1361	1215	12	4 4 4	3256	3220	10	5 0 3	1831	1851	10
2 13 5	257	256	17	3 9 0	711	645	8	4 4 5	2043	1988	10	5 0 5	2350	2264	10
2 14 0	651	659	9	3 9 1	1075	1007	11	4 4 6	1513	1400	11	5 0 6	271	0	17
2 14 1	456	468	11	3 9 2	686	605	8	4 5 0	338	294	15	5 1 0	1617	1453	10
3 0 3	1919	1959	9	3 9 3	1024	946	10	4 5 1	572	497	9	5 1 1	1788	1785	10
3 0 5	2037	2001	10	3 9 5	506	380	10	4 5 3	974	844	10	5 1 2	270	280	17
3 1 0	1179	1033	10	3 9 6	1444	1298	12	4 5 4	1847	1726	11	5 1 3	2875	2919	10
3 1 1	2558	2477	8	3 10 0	274	279	16	4 5 5	497	445	10	5 1 4	658	676	8
3 1 2	1567	1525	10	3 10 2	971	926	10	4 5 6	218	128	19	5 1 5	3405	3359	10
3 1 3	3083	3233	9	3 10 3	1719	1672	11	4 6 0	513	456	10	5 1 6	1420	1273	11
3 1 4	3627	3980	9	3 10 4	662	584	8	4 6 1	251	152	19	5 2 0	410	342	11
3 1 5	357	290	12	3 10 6	804	732	9	4 6 3	2109	1916	11	5 2 1	530	496	10
3 1 6	941	906	9	3 11 0	494	535	10	4 6 4	943	817	10	5 2 2	295	1532	17
3 2 0	820	710	8	3 11 2	1472	1414	12	4 6 5	837	758	9	5 2 3	1339	1277	11
3 2 1	604	511	8	3 11 3	540	516	10	4 6 6	956	876	10	5 2 4	1722	1722	11
3 2 3	688	572	7	3 11 4	388	364	12	4 7 1	262	166	18	5 2 5	1240	1268	12
3 2 4	2239	2120	9	3 11 5	1064	1003	10	4 7 3	340	288	14	5 2 6	712	768	8
3 2 5	830	746	9	3 11 6	1125	1062	12	4 7 4	526	445	10	5 3 0	544	431	10
3 2 6	1027	956	10	3 12 0	1600	1643	12	4 7 5	464	438	11	5 3 1	505	448	10
3 3 1	3922	3678	9	3 12 1	390	393	12	4 7 6	1086	937	11	5 3 3	503	424	10
3 3 0	5734	5569	9	3 12 2	1202	1189	12	4 8 0	617	586	9	5 3 4	1618	1514	11
3 3 3	2655	2438	9	3 12 3	984	1030	10	4 8 3	1950	1820	11	5 3 5	572	537	9
3 3 4	704	597	7	3 12 4	1093	1143	11	4 8 4	569	390	9	5 3 6	705	690	8
3 3 5	1483	1309	11	3 13 0	837	882	9	4 8 5	631	587	9	5 4 0	345	294	15
3 3 6	1175	1108	11	3 13 1	228	212	19	4 8 6	472	460	10	5 4 1	562	497	10
3 4 0	540	458	9	3 13 2	814	757	8	4 9 0	422	468	11	5 4 3	908	844	9
3 4 1	1250	1058	11	3 13 3	209	263	21	4 9 1	551	532	9	5 4 4	1771	1726	11
3 4 3	2499	2338	10	3 13 4	623	681	9	4 9 2	1009	912	10	5 4 5	498	446	10
3 4 4	270	219	16	3 13 5	559	567	9	4 9 3	701	673	8	5 4 6	238	127	18
3 4 5	2436	2335	10	4 0 0	742	529	8	4 9 5	635	611	9	5 5 0	3672	3358	10
3 4 6	716	633	8	4 0 2	1695	2156	10	4 9 6	1877	1708	11	5 5 1	2298	2101	10
3 5 0	614	431	9	4 0 4	1598	1585	10	4 10 0	464	443	11	5 5 3	2363	2200	10
3 5 1	548	448	9	4 0 5	312	0	14	4 10 1	434	418	11	5 5 5	833	758	8
3 5 3	470	424	10	4 1 0	5354	6208	8	4 10 2	1277	1233	12	5 5 6	418	366	11
3 5 4	1690	1515	11	4 1 1	3168	3586	9	4 10 3	876	838	8	5 6 0	1961	1799	11
3 5 5	631	538	8	4 1 2	987	971	10	4 10 4	479	405	10	5 6 1	319	285	16
3 5 6	736	690	8	4 1 3	2385	2545	9	4 10 5	973	958	10	5 6 3	421	450	12
3 6 0	721	612	8	4 1 4	841	793	8	4 10 6	695	684	8	5 6 4	1034	966	10
3 6 1	859	760	9	4 1 5	1743	1766	10	4 11 0	279	314	16	5 6 5	2130	2042	11
3 6 2	175	948	29	4 1 6	1112	1085	11	4 11 1	1508	1475	12	5 6 6	1843	1791	11
3 6 3	2292	2054	10	4 2 0	473	357	9	4 11 2	397	373	12	5 7 0	791	644	8
3 6 4	2436	2173	10	4 2 1	256	186	16	4 11 3	960	936	10	5 7 1	1014	919	10
3 6 6	1839	1814	11	4 2 3	1022	966	10	4 11 5	1752	1702	12	5 7 3	169	219	27
3 7 0	1672	1529	11	4 2 4	1638	1545	10	4 11 6	204	200	22	5 7 4	1807	1596	11
3 7 1	1233	1116	12	4 2 5	632	594	8	4 12 0	1084	1058	10	5 7 5	1578	1440	11
3 7 2	485	937	11	4 2 6	1682	1707	11	4 12 1	172	176	26	5 7 6	1447	1383	12
3 7 3	715	616	8	4 3 0	534	458	9	4 12 2	548	492	10	5 8 0	928	906	9
3 7 4	1235	1128	11	4 3 1	1196	1058	11	4 12 3	423	449	12	5 8 1	1033	1017	10
3 7 5	180	176	24	4 3 3	2440	2337	10	4 12 5	736	721	8	5 8 4	1467	1368	12
3 7 6	2261	2025	11	4 3 4	274	219	16	4 13 0	456	428	11	5 8 5	252	225	18

TABLEAU I-1 (suite)

hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ
5 8 6	337	280	14	6 4 5	763	758	8	7 2 1	3007	3179	10	7 11 4	378	321	13
5 9 0	377	372	13	6 4 6	891	876	9	7 2 2	1784	2264	11	7 12 0	530	478	10
5 9 1	1534	1453	12	6 5 0	1906	1799	11	7 2 3	1103	1132	11	7 12 1	354	327	14
5 9 2	1125	1080	11	6 5 1	319	285	16	7 2 4	223	222	22	8 0 0	1746	1502	11
5 9 3	1117	1020	12	6 5 3	436	450	11	7 2 5	672	501	9	8 0 2	854	2379	8
5 9 4	1484	1424	12	6 5 4	951	966	11	7 2 6	207	187	22	8 0 4	1240	1151	11
5 9 5	1222	1108	12	6 5 5	1956	2041	11	7 3 0	1548	1528	11	8 0 6	2875	2613	11
5 9 6	362	312	13	6 5 6	1778	1791	11	7 3 1	1139	1116	12	8 1 0	275	213	18
5 10 0	2335	2394	11	6 6 0	4190	4178	10	7 3 3	634	616	9	8 1 2	267	607	18
5 10 1	425	396	12	6 6 1	1164	1108	12	7 3 4	1096	1127	11	8 1 4	490	478	11
5 10 2	521	470	10	6 6 3	2524	2404	11	7 3 6	1945	2024	11	8 1 5	1825	1693	11
5 10 3	1509	1484	12	6 6 4	1100	995	11	7 4 1	203	166	23	8 1 6	892	852	9
5 10 4	583	557	9	6 6 5	551	513	9	7 4 3	332	280	14	8 2 0	2533	2382	11
5 10 5	202	105	22	6 6 6	1014	916	10	7 4 4	491	445	10	8 2 1	2460	2370	11
5 10 6	856	782	8	6 7 0	807	720	8	7 4 5	419	437	12	8 2 2	711	1281	9
5 11 0	484	501	11	6 7 4	397	418	12	7 4 6	957	936	10	8 2 3	1074	1050	10
5 11 1	461	425	11	6 7 5	505	459	10	7 5 0	788	644	8	8 2 4	1360	1385	12
5 11 2	642	557	9	6 7 6	1397	1298	12	7 5 1	1011	919	10	8 2 5	2160	2088	11
5 11 3	309	268	15	6 8 0	270	260	17	7 5 4	1675	1596	11	8 4 6	377	339	13
5 11 4	385	388	12	6 8 1	187	189	24	7 5 5	1417	1440	12	8 3 0	1064	1027	11
5 11 5	974	919	10	6 8 2	1292	1027	11	7 5 6	1327	1382	12	8 3 1	456	410	11
5 11 6	1156	999	12	6 8 4	873	842	9	7 6 0	731	720	8	8 3 3	528	517	10
5 12 0	510	517	11	6 8 5	843	840	8	7 6 1	182	144	25	8 3 4	2276	2442	11
5 12 1	392	384	12	6 8 6	703	652	8	7 6 3	180	154	25	8 3 6	1147	1215	11
5 12 2	564	516	10	6 9 0	2473	2435	11	7 6 4	394	418	12	8 4 0	591	586	9
5 12 3	534	564	10	6 9 1	558	565	10	7 6 5	476	459	10	8 4 3	1756	1819	11
5 13 1	438	413	11	6 9 2	803	732	8	7 6 6	1313	1297	12	8 4 4	381	390	12
5 13 2	460	423	11	6 9 3	1768	1710	12	7 7 0	603	524	9	8 4 5	555	587	9
5 13 3	418	402	12	6 9 5	866	836	9	7 7 1	705	586	8	8 4 6	434	460	11
6 0 0	266	166	17	6 9 6	1233	1195	12	7 7 4	2256	2151	11	8 5 0	925	906	9
6 0 4	1790	1636	11	6 10 1	838	792	8	7 7 5	913	817	9	8 5 1	1020	1017	11
6 0 6	259	129	18	6 10 2	506	470	10	7 7 6	1008	1034	10	8 5 4	1347	1367	12
6 1 0	381	370	13	6 10 3	923	866	9	7 8 0	430	438	12	8 5 5	202	225	21
6 1 1	566	557	9	6 10 4	332	398	14	7 8 1	1326	1299	12	8 5 6	285	280	15
6 1 3	882	852	9	6 10 5	937	864	10	7 8 2	604	502	10	8 6 0	288	260	16
6 1 4	1472	1340	11	6 10 6	618	567	9	7 8 3	472	446	11	8 6 1	170	189	27
6 1 5	430	365	12	6 11 0	287	370	16	7 8 4	444	433	11	8 6 4	861	842	8
6 1 6	1365	1231	12	6 11 1	1111	1090	11	7 8 5	788	731	8	8 6 5	758	810	8
6 2 0	2038	1987	10	6 11 3	659	609	9	7 8 6	692	713	8	8 6 6	661	652	9
6 2 1	1594	1577	11	6 11 4	827	763	9	7 9 0	419	383	12	8 7 0	423	438	12
6 2 2	1518	1996	12	6 11 5	1572	1506	12	7 9 2	1188	1096	12	8 7 1	1312	1298	13
6 2 3	1706	1695	11	6 12 1	1267	1260	13	7 9 3	962	874	10	8 7 3	470	446	11
6 2 4	455	496	11	6 12 2	286	302	16	7 9 4	1674	1601	12	8 7 4	415	533	12
6 2 5	277	163	17	6 12 3	963	927	9	7 9 5	573	581	10	8 7 5	767	731	8
6 2 6	1831	1930	11	6 12 5	328	264	14	7 9 6	953	856	9	8 7 6	667	713	9
6 3 0	673	612	8	7 0 3	3190	3830	10	7 10 0	704	710	9	8 8 0	1307	1172	13
6 3 1	797	760	8	7 0 5	1477	1432	12	7 10 1	824	811	8	8 8 2	691	564	9
6 3 3	2116	2053	11	7 1 0	444	414	12	7 10 3	1205	1156	12	8 8 3	329	244	14
6 3 4	2200	2172	11	7 1 1	467	608	11	7 10 4	948	938	10	8 8 4	1689	1498	12
6 3 5	293	236	16	7 1 2	856	1169	8	7 10 5	739	686	8	8 9 1	1169	1148	12
6 3 6	1663	1814	11	7 1 3	1281	1211	12	7 10 6	382	338	13	8 9 2	908	876	9
6 4 0	502	456	11	7 1 4	1280	1166	12	7 11 0	539	466	10	8 9 4	167	260	27
6 4 1	263	152	18	7 1 5	701	608	9	7 11 1	225	210	20	8 9 6	284	187	16
6 4 3	1985	1915	11	7 1 6	726	668	8	7 11 2	342	340	14	8 10 0	430	333	12
6 4 4	847	817	9	7 2 0	2844	2915	10	7 11 3	638	605	9	8 10 1	878	846	9

TABLEAU I-1 (fin)

hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ	hkl	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	σ
8 10 3	628	557	9	9 9 5	375	339	13	10 9 0	493	466	11	12 2 3	632	551	9
8 10 4	680	563	9	9 10 0	485	466	11	10 9 2	364	366	14	12 2 4	235	188	21
8 10 5	1466	1375	12	9 10 1	173	154	26	10 9 4	1165	1102	12	12 2 5	1506	1424	12
8 10 6	351	331	13	9 10 2	368	366	13	10 9 5	1158	1196	12	12 3 0	1769	1641	12
8 11 0	928	926	9	9 10 3	251	199	19	10 10 0	2159	2103	12	12 3 1	383	393	13
8 11 2	519	488	10	9 10 4	1142	1103	11	10 10 1	324	342	15	12 3 3	1020	1029	11
8 11 4	635	601	9	9 10 5	1185	1176	12	11 0 3	260	258	18	12 3 4	1168	1142	12
8 11 5	295	279	15	10 0 0	985	926	10	11 0 5	1095	1257	9	12 4 0	1047	1057	11
9 0 3	1608	2157	12	10 0 2	258	1036	18	11 1 0	1846	1713	12	12 4 3	411	449	13
9 0 5	1368	1392	12	10 0 6	2214	2045	11	11 1 2	1037	2100	10	12 4 5	695	720	9
9 1 2	184	709	25	10 1 0	1486	1363	12	11 1 3	732	680	8	12 4 6	650	663	9
9 1 3	1215	1116	12	10 1 1	206	805	22	11 1 4	1708	1621	12	12 5 0	514	517	11
9 1 4	345	237	13	10 1 2	1212	1903	10	11 1 6	323	258	15	12 5 1	369	384	13
9 1 5	552	493	10	10 1 3	504	406	10	11 2 0	630	593	9	12 5 3	486	563	11
9 2 0	1390	1288	12	10 1 4	182	135	25	11 2 1	750	882	8	12 5 5	220	218	20
9 2 1	802	714	8	10 1 5	240	227	19	11 2 3	1021	924	10	12 6 1	1231	1259	12
9 2 2	268	902	19	10 1 6	1607	1417	12	11 2 4	434	371	12	12 6 3	923	926	9
9 2 3	1116	1038	11	10 2 0	1281	1190	12	11 2 5	683	646	9	12 6 5	283	263	16
9 2 4	1018	1009	10	10 2 1	316	335	15	11 3 0	551	534	10	12 6 6	398	430	12
9 2 5	1589	1516	12	10 2 3	363	338	13	11 3 3	527	515	10	12 7 0	551	478	10
9 2 6	1797	1687	11	10 2 4	195	170	23	11 3 4	389	361	13	12 7 1	367	327	13
9 3 0	694	644	8	10 2 5	1131	1047	12	11 3 5	1046	1032	10	13 0 3	471	591	11
9 3 1	975	1006	10	10 2 6	582	470	9	11 3 6	1102	1060	11	13 0 5	597	623	9
9 3 3	922	945	9	10 3 0	278	279	17	11 4 0	286	314	16	13 1 0	216	144	23
9 3 5	420	380	11	10 3 3	1639	1671	12	11 4 1	1377	1473	12	13 1 5	444	356	11
9 3 6	1284	1297	12	10 3 4	608	584	9	11 4 3	896	935	9	13 1 6	244	220	19
9 4 0	427	468	11	10 3 6	756	731	8	11 4 5	1577	1700	12	13 2 0	455	396	12
9 4 1	513	531	10	10 4 0	430	443	12	11 5 0	500	501	10	13 2 1	443	791	12
9 4 3	664	673	8	10 4 1	404	418	12	11 5 1	473	424	11	13 2 3	441	394	12
9 4 5	577	611	9	10 4 3	817	888	8	11 5 3	253	268	19	13 2 4	704	619	9
9 4 6	1599	1707	12	10 4 4	421	405	12	11 5 4	344	388	14	13 2 5	264	255	19
9 5 0	389	372	13	10 4 5	872	957	9	11 5 5	857	918	8	13 2 6	622	537	9
9 5 1	1505	1453	12	10 4 6	611	684	9	11 5 6	973	998	10	13 3 0	945	881	10
9 5 3	1045	1020	11	10 5 0	2387	2392	11	11 6 0	260	370	18	13 3 3	288	262	17
9 5 4	1298	1423	12	10 5 1	412	394	12	11 6 1	1106	1089	11	13 3 4	668	681	9
9 5 5	1098	1107	11	10 5 3	1396	1483	12	11 6 3	629	609	9	13 3 5	585	566	10
9 5 6	313	312	15	10 5 4	504	556	10	11 6 4	779	763	8	13 3 6	1728	1691	12
9 6 0	2505	2434	11	10 5 6	720	782	8	11 6 5	1353	1505	13	13 4 0	428	428	12
9 6 1	567	563	10	10 6 1	847	792	9	11 7 0	541	466	11	13 4 1	1063	1254	10
9 6 3	1725	1710	12	10 6 3	874	866	9	11 7 1	189	210	24	13 4 3	992	950	10
9 6 5	792	836	8	10 6 4	297	397	16	11 7 3	656	605	9	13 4 4	709	777	9
9 6 6	1101	1194	11	10 6 5	852	864	9	11 7 4	358	321	14	13 4 5	228	208	21
9 7 0	447	383	12	10 6 6	535	567	10	11 7 6	239	42	18	13 5 1	370	413	13
9 7 3	950	874	9	10 7 0	714	710	9	11 8 0	945	926	10	13 5 3	382	401	13
9 7 4	1595	1600	12	10 7 1	832	810	8	11 8 2	612	487	10	14 0 0	1315	1258	13
9 7 5	598	581	10	10 7 3	1167	1156	12	11 8 4	625	601	9	14 0 2	282	166	17
9 7 6	885	856	9	10 7 4	918	937	10	11 8 5	265	279	17	14 1 0	725	703	9
9 8 1	1188	1148	11	10 7 5	678	685	9	12 0 4	341	400	14	14 1 2	199	893	23
9 8 2	1060	876	10	10 7 6	375	338	13	12 0 6	857	879	8	14 2 0	763	659	8
9 8 4	241	210	19	10 8 0	428	333	12	12 1 0	1353	1219	12				
9 8 5	185	73	24	10 8 1	889	846	9	12 1 2	646	1412	9				
9 8 6	231	187	20	10 8 3	628	536	9	12 1 3	357	327	14				
9 9 0	1998	2058	12	10 8 4	650	563	9	12 1 4	1337	1307	12				
9 9 3	1828	1762	12	10 8 5	1403	1375	12	12 1 5	315	277	16				
9 9 4	426	409	12	10 8 6	334	331	14	12 1 6	2070	1940	11				

TABLEAU I-2

Positions atomiques dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Notation de notre étude		Notation de Herbst et al [18]				
Atome	Site	Site	x	y	z	
Nd <sub>1</sub>	4f	4g	0,3572 (3)	0,3572 (3)	0,0000	
Nd <sub>2</sub>	4g	4f	0,7698 (3)	0,2302 (3)	0,0000	
Fe <sub>1</sub>	4e	4e	0,0000	0,0000	0,116 (1)	
Fe <sub>2</sub>	4c	4c	0,0000	0,5000	0,0000	
Fe <sub>3</sub>	8j	8j <sub>1</sub>	0,0978 (5)	0,0978 (5)	0,2942 (9)	
Fe <sub>4</sub>	8j	8j <sub>2</sub>	0,3184 (5)	0,3184 (5)	0,255 (1)	
Fe <sub>5</sub>	16k	16k <sub>1</sub>	0,5670 (5)	0,2245 (5)	0,3735 (6)	
Fe <sub>6</sub>	16k	16k <sub>2</sub>	0,1397 (5)	0,5370 (4)	0,1759 (8)	
B	4f	4g	0,124 (8)	0,124 (8)	0,0000	

La structure de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ainsi obtenue est identique à celle décrite peu avant dans une étude totalement indépendante par Herbst et al [18]. La notation des sites utilisée dans cette dernière étude est indiquée dans le tableau I-2. Ne disposant pas de monocristaux, les auteurs ont résolu la structure par affinement d'un diagramme de poudre de diffraction neutronique en utilisant la méthode de Rietveld [19]. La précision des positions atomiques est inférieure à celle obtenue par l'analyse aux rayons X d'un petit cristal.

I-3 - DISCUSSION DE LA STRUCTURE

La structure du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est présentée sur la figure I-1. La maille contient 4 formules. La structure peut être décrite schématiquement comme un empilement de couches atomiques perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  de la structure quadratique. Les atomes de néodyme, bore, et un site d'atomes de fer ( $\text{Fe}_2$ ) occupent les plans en  $z = 0$  et  $z = 1/2$ . Ces plans, distants de 6 Å environ, sont séparés par 3 plans qui ne contiennent que des atomes de fer. La symétrie locale des 2 sites de Nd est (mm). Un miroir est perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ , l'autre miroir contient l'axe  $\vec{c}$  ainsi qu'une direction de type [110]. Les environnements locaux de 2 atomes de Nd du même site, en  $z = 0$  et  $z = 1/2$  respectivement, se correspondent par l'axe hélicoïdal  $4_2$ , c'est à dire que les directions principales de l'environnement sont tournées de 90° l'une par rapport à l'autre. Les symétries locales pour les divers sites d'atomes de fer

TABLEAU I-3

Distances interatomiques dans Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

Nd <sub>1</sub> =	1Nd <sub>1</sub>	3.552	Fe <sub>4</sub> =	1Nd <sub>1</sub>	3.143
	2Nd <sub>2</sub>	3.795		1Nd <sub>2</sub>	3.049
	2Fe <sub>2</sub>	3.382		1Fe <sub>1</sub>	2.754
	4Fe <sub>3</sub>	3.306		2Fe <sub>3</sub>	2.633
	2Fe <sub>4</sub>	3.143		1Fe <sub>3</sub>	2.784
	4Fe <sub>5</sub>	3.066		2Fe <sub>5</sub>	2.748
	4Fe <sub>6</sub>	3.279		2Fe <sub>5</sub>	2.734
	1B	2.894		2Fe <sub>6</sub>	2.640
				2Fe <sub>6</sub>	2.662
Nd <sub>2</sub> =	2Nd <sub>1</sub>	3.795	Fe <sub>5</sub> =	1Nd <sub>1</sub>	3.066
	2Fe <sub>1</sub>	3.192		1Nd <sub>2</sub>	3.060
	2Fe <sub>2</sub>	3.118		1Fe <sub>1</sub>	2.496
	2Fe <sub>3</sub>	3.296		1Fe <sub>2</sub>	2.573
	2Fe <sub>4</sub>	3.049		1Fe <sub>3</sub>	2.587
	4Fe <sub>5</sub>	3.060		1Fe <sub>4</sub>	2.734
	4Fe <sub>6</sub>	3.069		1Fe <sub>4</sub>	2.748
	2B	3.254		1Fe <sub>5</sub>	2.592
				1Fe <sub>6</sub>	2.527
Fe <sub>1</sub> =	2Nd <sub>2</sub>	3.192		1Fe <sub>6</sub>	2.462
	1Fe <sub>1</sub>	2.826		1Fe <sub>6</sub>	2.536
	2Fe <sub>3</sub>	2.491		1B	2.096
	2Fe <sub>4</sub>	2.754	Fe <sub>6</sub> =	1Nd <sub>1</sub>	3.279
	4Fe <sub>5</sub>	2.496		1Nd <sub>2</sub>	3.069
	2B	2.095		1Fe <sub>2</sub>	2.492
				1Fe <sub>3</sub>	2.396
Fe <sub>2</sub> =	2Nd <sub>1</sub>	3.382		1Fe <sub>4</sub>	2.662
	2Nd <sub>2</sub>	3.118		1Fe <sub>4</sub>	2.640
	4Fe <sub>5</sub>	2.573		1Fe <sub>5</sub>	2.527
	4Fe <sub>6</sub>	2.492		1Fe <sub>5</sub>	2.462
				1Fe <sub>5</sub>	2.536
Fe <sub>3</sub> =	2Nd <sub>1</sub>	3.306		1Fe <sub>6</sub>	2.542
	1Nd <sub>2</sub>	3.296		2Fe <sub>6</sub>	2.549
	1Fe <sub>1</sub>	2.491	B =	1Nd <sub>1</sub>	2.894
	1Fe <sub>3</sub>	2.433		2Nd <sub>2</sub>	3.254
	2Fe <sub>4</sub>	2.633		2Fe <sub>1</sub>	2.095
	1Fe <sub>4</sub>	2.784		4Fe <sub>5</sub>	2.096
	2Fe <sub>5</sub>	2.587			
	2Fe <sub>6</sub>	2.396			

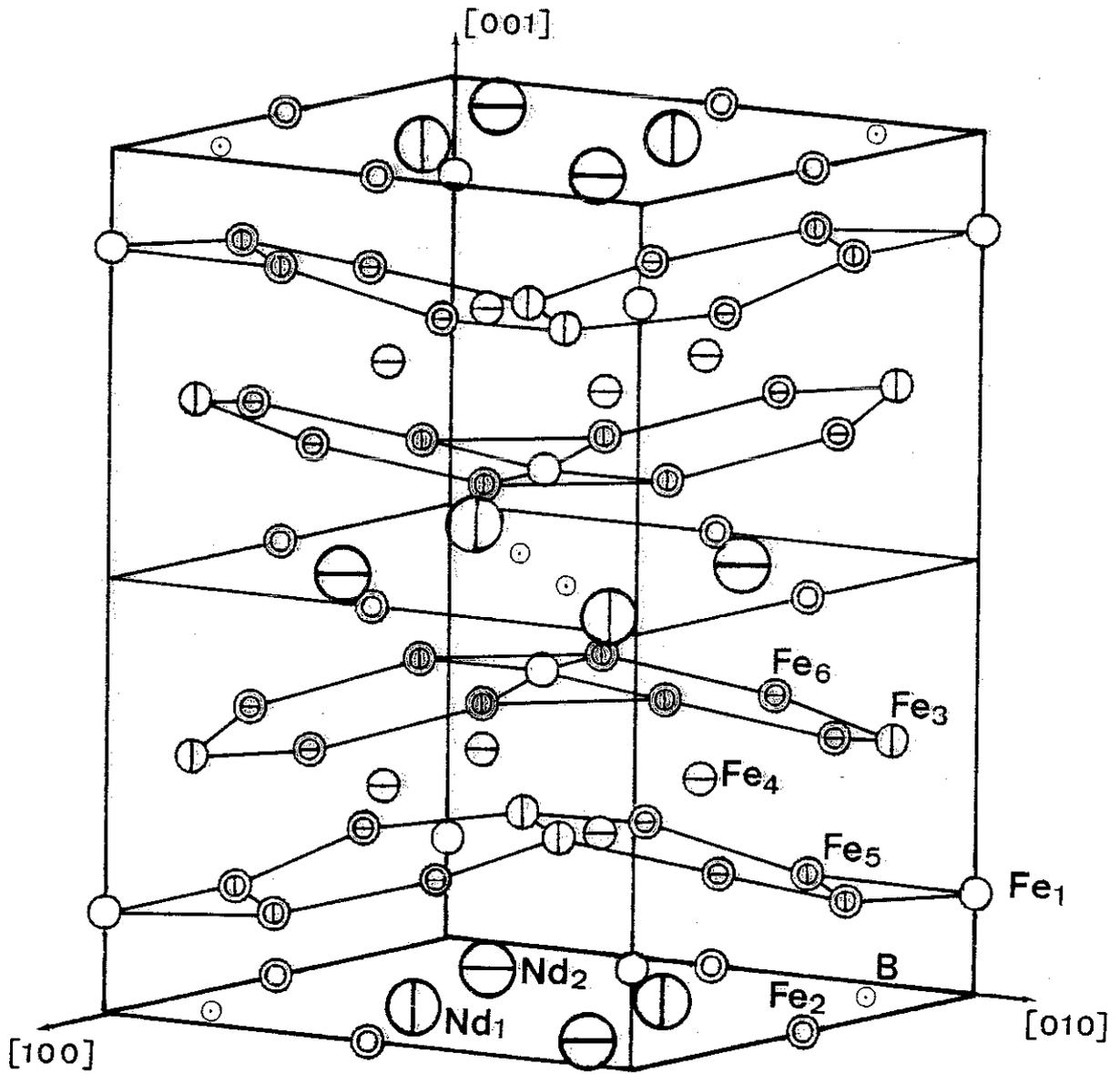
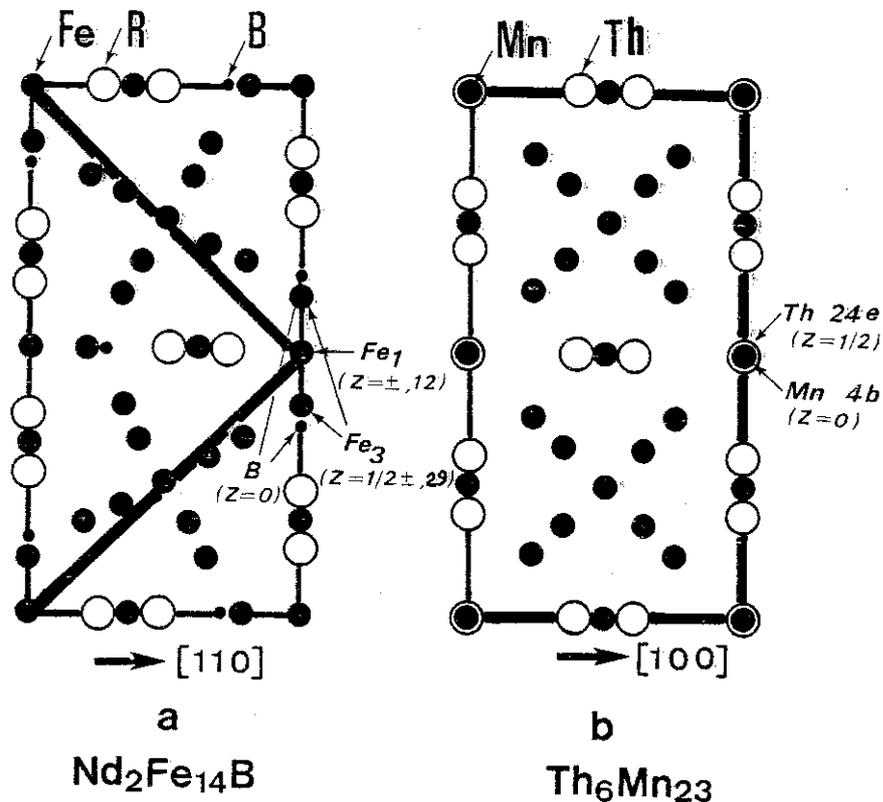


Figure I-1 : Structure quadratique de type Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

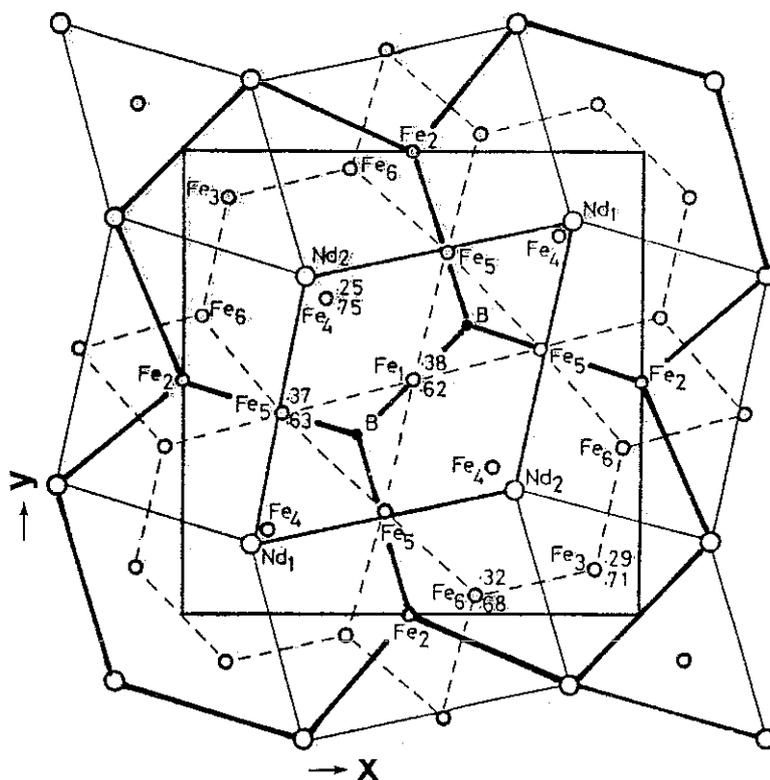
sont différentes. En particulier, sur un total de 56 atomes de fer, il y a 32 atomes distribués sur 2 sites, 16 k, en position générale. Comme tous les alliages intermétalliques terres rares-métaux de transition, cette structure est une structure compacte à laquelle sont associées de courtes distances interatomiques. Les plus courtes distances entre atomes de néodyme sont de 3,55 Å, comparables aux distances interatomiques dans le néodyme métal [20]. Les plus courtes distances entre atomes de fer sont de 2,396 Å, comparables aux plus courtes distances caractéristiques des composés  $R_2Fe_{17}$  [21].

Marusin et al [22] ont montré que la structure de type  $Nd_2Fe_{14}B$  est étroitement liée à la structure cubique de type  $Th_6Mn_{23}$ . Les projections de ces structures sur un plan xy sont présentées sur la figure I-2. 1/3 des atomes de terre rare en position 24e dans la structure  $Th_6Mn_{23}$  sont remplacés par une paire d'atomes de fer,  $Fe_3$ , en position  $8j_1$  ; les atomes de manganèse en 4b sont remplacés par une paire de fer,  $Fe_1$ , en 4e et par une paire d'atome de bore. En l'absence de déformation quadratique, le paramètre c qui vaut 12,19 Å dans  $Nd_2Fe_{14}B$  vaudrait  $a\sqrt{2}$ , soit 12,43 Å.



**Figure I-2** : Projections partielles des structures des composés  $Nd_2Fe_{14}B$  (a) et  $Th_6Mn_{23}$  (b) dans le plan xy.

Des similitudes avec des arrangements atomiques observés dans d'autres structures peuvent également être mises en évidence pour la structure de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . L'environnement des atomes de néodyme au voisinage du plan  $z = 1/2$  (schéma de la figure I-3) est similaire à celui qui caractérise les atomes de terres rares dans les composés  $\text{RCu}_5$  ou  $\text{RNi}_5$ , de structure type  $\text{CaCu}_5$ . Les atomes de néodyme sont au centre d'un prisme hexagonal déformé, constitué des atomes des sites  $\text{Fe}_1, \text{Fe}_3, \text{Fe}_5, \text{Fe}_6$  qui sont analogues aux atomes du site 3g de la structure de type  $\text{CaCu}_5$ . Les atomes de néodyme sont entourés dans leur plan par un hexagone, qui, pour le site  $\text{Nd}_1$ , est formé d'un atome de bore, de deux atomes de fer et de trois atomes de néodyme, pour le site  $\text{Nd}_2$ , de deux atomes de bore, de deux atomes de fer et de deux atomes de néodyme. Les atomes de bore, occupent une position similaire à celle du site 2c de la structure type  $\text{CaCu}_5$ . Ils sont au centre d'un prisme droit trigonal, un tel arrangement étant communément observé dans les borures et les carbures. Entre deux plans en  $z = 0$  et  $z = 1/2$ , les trois plans de fer forment un arrangement similaire à celui observé dans la phase  $\sigma$  [23] : les atomes  $\text{Fe}_4$  sont au centre d'un anti-prisme hexagonal d'atomes de fer.



**Figure I-3** : Environnement des atomes au voisinage de  $z = 1/2$  dans la structure de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

I-4 - PROPRIETES STRUCTURALES DE LA SERIE DES COMPOSES  $R_2Fe_{14}B$

Nous avons préparé les composés  $R_2Fe_{14}B$  avec tous les éléments de la série des lanthanides (excepté l'euprimum) et avec l'yttrium et le thorium. Les échantillons ont été fondus dans un four à creuset froid lévitant puis trempés. Un recuit à 900°C a ensuite été effectué. Les clichés de rayons X obtenus à la suite de ce traitement thermique étaient, sauf pour le composé du lanthane, caractéristiques de la seule phase de type  $Nd_2Fe_{14}B$ . Pour ce dernier composé, un abaissement de la température de recuit à 850°C s'est avéré nécessaire afin d'obtenir un échantillon présentant la phase recherchée.

Les paramètres cristallographiques de la maille quadratique ont été déduits de l'indexation des clichés de Debye-Sherrer. Ils décroissent à travers la série en accord avec la loi de contraction des lanthanides (figure I-4). La décroissance relative du paramètre  $c$  est de 4,2 % environ, celle du paramètre  $a$  de 1,5 % seulement. Les variations déduites du volume de la maille,  $v$ , et du paramètre  $c/a$  entre  $La_2Fe_{14}B$  et  $Lu_2Fe_{14}B$  sont présentées sur la figure I-5.

La variation du volume de la maille de  $La_2Fe_{14}B$  à  $Lu_2Fe_{14}B$  est de  $65,51 \text{ \AA}^3$  soit  $8,19 \text{ \AA}^3$  par formule  $RFe_7B_{1/2}$ . Cette variation est tracée sur la figure I-6 en fonction de celle observée dans la série des composés  $R_3Co$  [24]. La structure de type cémentite de ces derniers composés (non observée avec le fer) est déterminée par un arrangement de prismes trigonaux formés uniquement d'atomes de terres rares. La variation de volume à travers la série des composés peut, en première approximation, être uniquement attribuée à la variation du volume des atomes de terres rares alliés. La variation absolue de volume à travers la série des composés  $R_2Fe_{14}B$  est approximativement la même que dans les composés  $R_3Co$  (figure I-6), elle est donc pratiquement déterminée, dans cette série aussi, par la seule variation du volume des atomes de terres rares. Les distances entre atomes de fer sont ainsi peu modifiées à travers la série, de faibles déplacements atomiques compensant la variation du volume des atomes de terres rares alliés et permettant de conserver la nature compacte de l'arrangement atomique. Un comportement différent caractérise les composés phases de Laves cubiques  $RFe_2$  [25]. Dans ces composés des distances de contact R-R et Fe-Fe sont simultanément présentes. Tous les paramètres de position des atomes de terres rares et de fer sont des fractions simples du paramètre de la maille élémentaire. Il en résulte les relations suivantes :

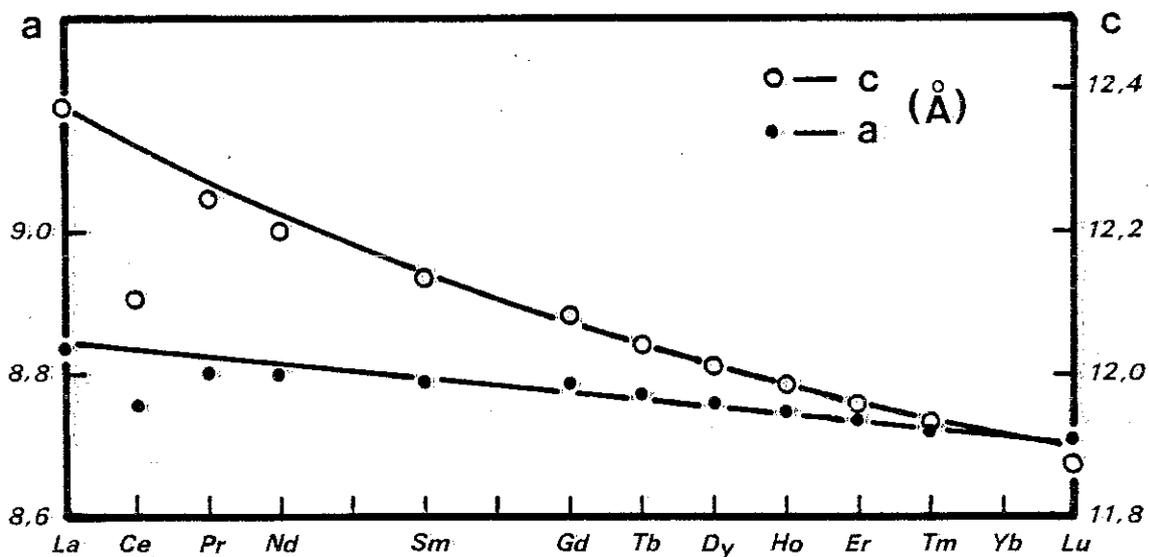


Figure I-4 : Variation des paramètres cristallographiques à travers la série des composés  $R_2Fe_{14}B$ .

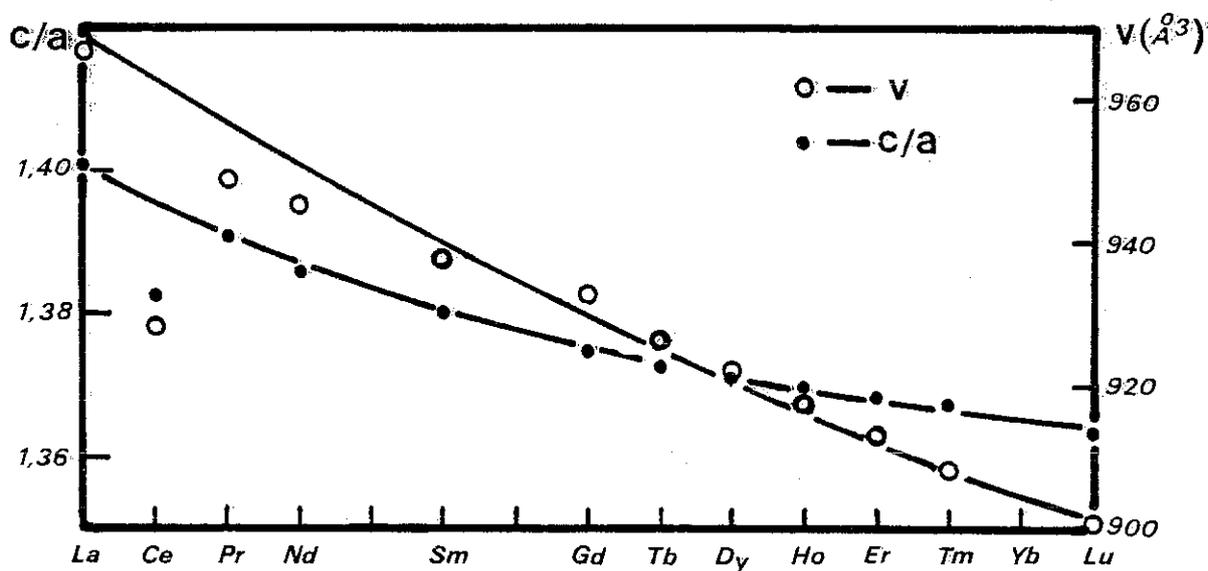


Figure I-5 : Variation du rapport c/a et du volume de la maille élémentaire v à travers la série des composés  $R_2Fe_{14}B$ .

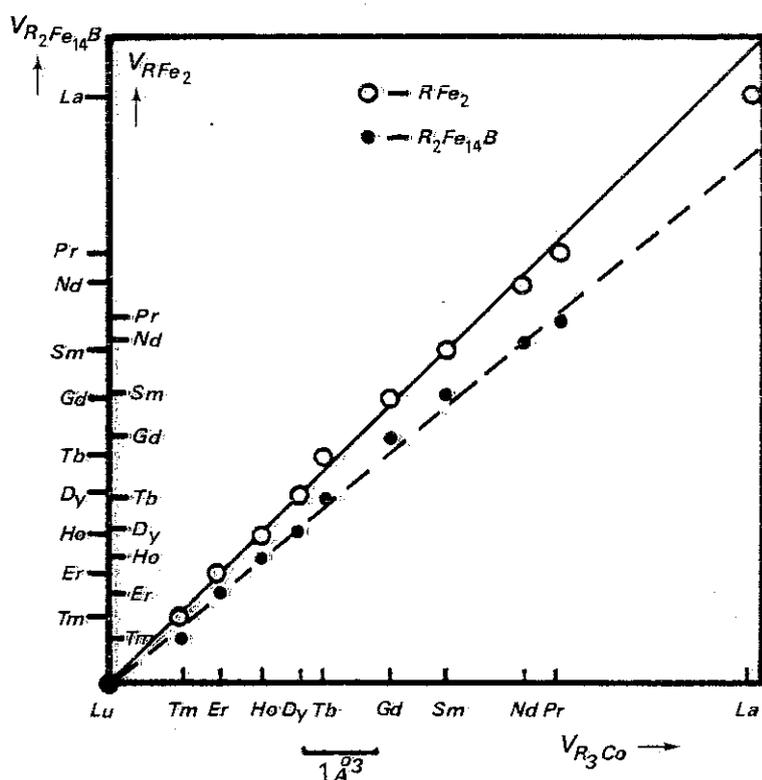
$$d_{R-R} = a \sqrt{3/4} \quad (I-1)$$

et

$$d_{Fe-Fe} = a / 2\sqrt{2} \quad (I-2)$$

où  $a$  est le paramètre de maille,  $d_{R-R}$  et  $d_{Fe-Fe}$  les plus courtes distances interatomiques entre atomes de terres rares et de fer respectivement. De ces deux relations on déduit :

$$d_{Fe-Fe} = \sqrt{2/3} d_{R-R} \quad (I-3)$$



**Figure I-6** : Variation du volume de la maille, ramené à un atome de terres rares, dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  et  $RFe_2$ , en fonction du volume de la maille dans les composés  $R_3Co$ . (Les composés  $R_3Co$  avec Lu et Tm n'existent pas, les valeurs de volume sont extrapolées des autres composés).

Ainsi les variations de distances R-R et Fe-Fe sont corrélées. L'énergie de liaison R-R seule tendrait à imposer une variation des paramètres de 5,4 % correspondant, comme dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , à la variation du volume des atomes R. L'énergie de liaison Fe-Fe favoriserait au contraire une valeur constante des paramètres de maille. Le compromis entre ces deux termes conduit à l'augmentation observée des distances R-R de seulement 3,5 %. Notons que les variations de volume différentes à travers diverses séries de composés, décrites ci-dessus, sont associées à la complexité plus ou moins grande des structures cristallographiques. Les mêmes comportements sont observés dans les composés du cobalt ou du nickel au même titre que dans ceux du fer.

## CHAPITRE II

### PROPRIETES MAGNETIQUES MACROSCOPIQUES DES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### II-1 - METHODES EXPERIMENTALES

##### II-1-1 - Préparation des échantillons

Nous avons préparé des échantillons polycristallins de volume de l'ordre de quelques  $cm^3$  suivant la méthode décrite au chapitre précédent. Les conditions de préparation étant optimisées, les clichés de Debye-Scherrer des échantillons étaient généralement caractéristiques de la seule phase de type  $Nd_2Fe_{14}B$  ; cependant les analyses thermomagnétiques ont révélé des traces ( $\approx 1$  at. %) de la phase  $\alpha$ -Fe. Dans le seul cas du composé  $Yb_2Fe_{14}B$ , le taux de phases annexes ( $\alpha$ -Fe,  $Yb_2Fe_{17}$ ) était important, de l'ordre de 25 %. Nous avons également élaboré des échantillons monocristallins pour des études spécifiques en utilisant la méthode dite de Czokralski. L'installation utilisée est schématisée sur la figure II-1. La fusion de l'alliage est assurée par la même méthode que pour les échantillons polycristallins. Le début de la croissance est obtenu par nucléation du cristal sur une tige en tungstène qui affleure le bain. La tige de tungstène est entraînée en rotation et translatée vers le haut au fur et à mesure de la croissance. La tête de tirage est refroidie à l'eau. La température du bain est ajustée de manière à assurer le diamètre du cristal désiré. Le creuset froid est logé dans une enceinte en acier inoxydable. Pour réduire la contamination due aux gaz adsorbés, l'enceinte est préalablement vidée jusqu'à une pression de  $10^{-7}$  Torr.

La cristallisation s'effectue sous une pression d'argon voisine de la pression atmosphérique. Un filament de tantale porté à 900° C joue le rôle de piège et purifie en permanence l'atmosphère d'argon. Dans tous les cas, les lingots obtenus étaient formés de plusieurs monocristaux de volumes proches de 1 cm<sup>3</sup>. Une analyse aux rayons X a permis de les isoler et de découper par électroérosion de petits cubes ou sphères monocristallins.

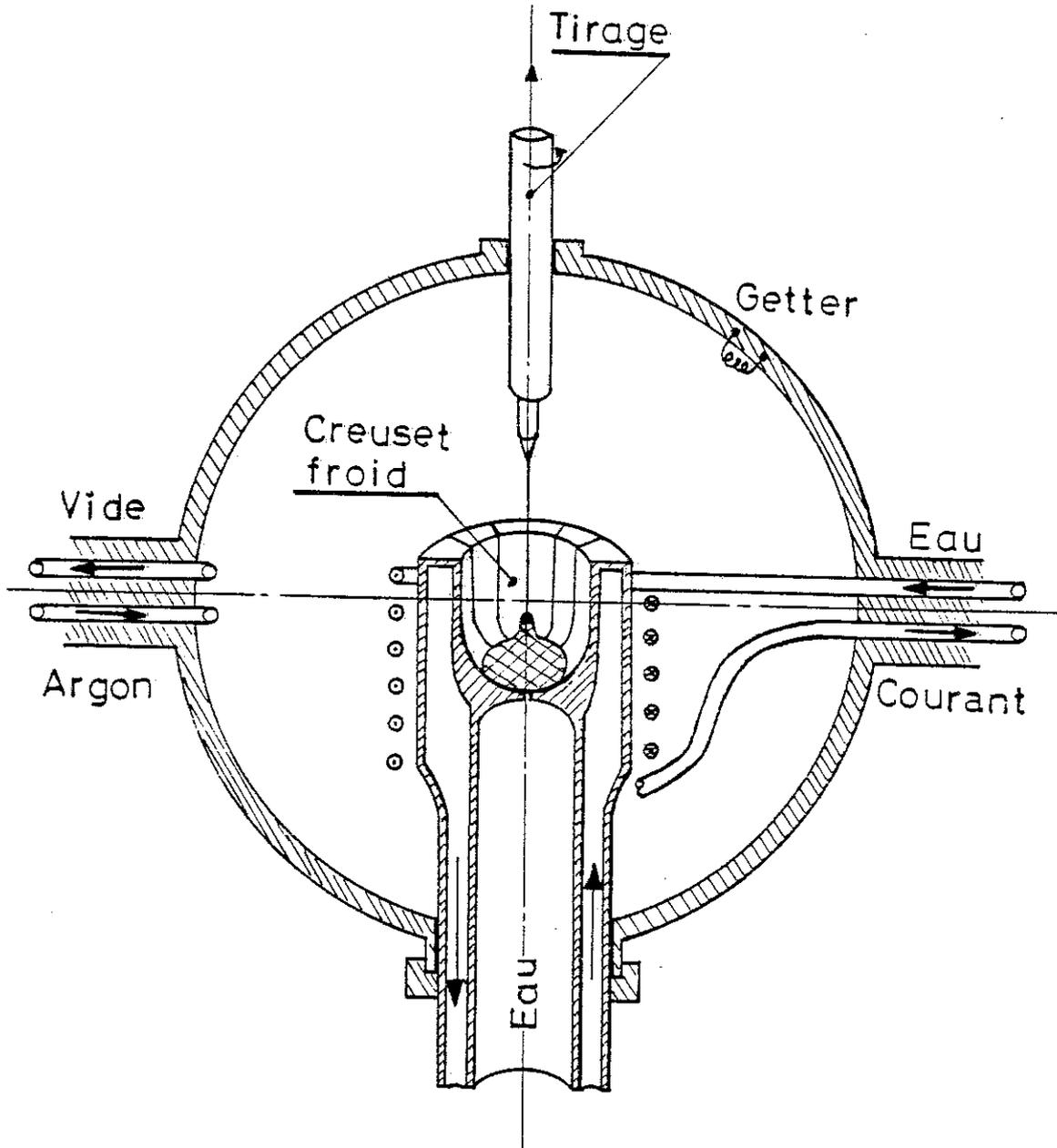


Figure II-1 : Four de type Czokralski utilisé pour la préparation des monocristaux.

## II-1-2 - Mesures de susceptibilité à hautes températures

Les températures de Curie des composés étudiés ont été déduites de mesures de susceptibilité à hautes températures effectuées avec une balance de translation. Dans cette méthode, l'échantillon est soumis à un champ magnétique  $B$  inhomogène et il en résulte une force  $F = \chi B \frac{\partial B}{\partial x}$ , où  $\chi$  est la susceptibilité totale de l'échantillon. Un schéma de la balance utilisée est présenté sur la figure II-2. Le déplacement de l'échantillon est horizontal. L'électro-aimant comporte des pôles non cylindriques permettant d'obtenir un vecteur  $B \frac{\partial B}{\partial x}$  de fort module ( $1,7 \times 10^{-13} \text{ T}^2/\text{m}$ ), qui est constant à mieux que 1 % dans un volume de l'ordre de  $7,5 \text{ cm}^3$ . Le fléau de la balance est une tige en alumine à la partie inférieure de laquelle est fixée une nacelle en molybdène. Celle-ci contient l'ampoule de quartz avec l'échantillon et la sonde de platine permettant la mesure de la température. Le fléau est solidaire à sa partie supérieure d'un détecteur de déplacement haute fréquence ( $f = 1 \text{ MHz}$ ) de type capacitif couplé à un asservissement électromagnétique. Ce dernier permet de maintenir au zéro le fléau de la balance par compensation de la force agissant sur l'échantillon à l'aide d'un courant appliqué à une bobine. Cet ensemble est mobile autour d'un pivot fictif de type "Bendix". Un four en thermocoax permet de chauffer l'échantillon dans un intervalle de températures compris entre 300 K et 1000 K, avec une précision meilleure que 1 K.

## II-1-3 - Mesures de l'aimantation

Jusqu'à un champ magnétique de 7,6 T, les mesures de l'aimantation ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel. Des mesures en champs plus intenses, jusqu'à 19 T, ont été effectuées au Service National des Champs Intenses (S.N.C.I.) du C.N.R.S.

L'installation de mesures d'aimantation utilisée au laboratoire Louis Néel est schématisée sur la figure II-3. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice en fil de Nb-Ti ; sa longueur est de 260 mm, son diamètre intérieur de 50 mm. Le champ maximal est de 7,6 T pour un courant de 73 A. Il est homogène à 0,1 % près dans une zone de 80 mm. Les aimantations sont mesurées par la méthode d'extraction axiale. Le principe de la mesure consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement de l'échantillon selon le champ magnétique entre des bobines de mesure. L'échantillon dont le diamètre maximal est de 8,5 mm est collé sur un porte-échantillon lui-même vissé sur une tige en fibre de verre.

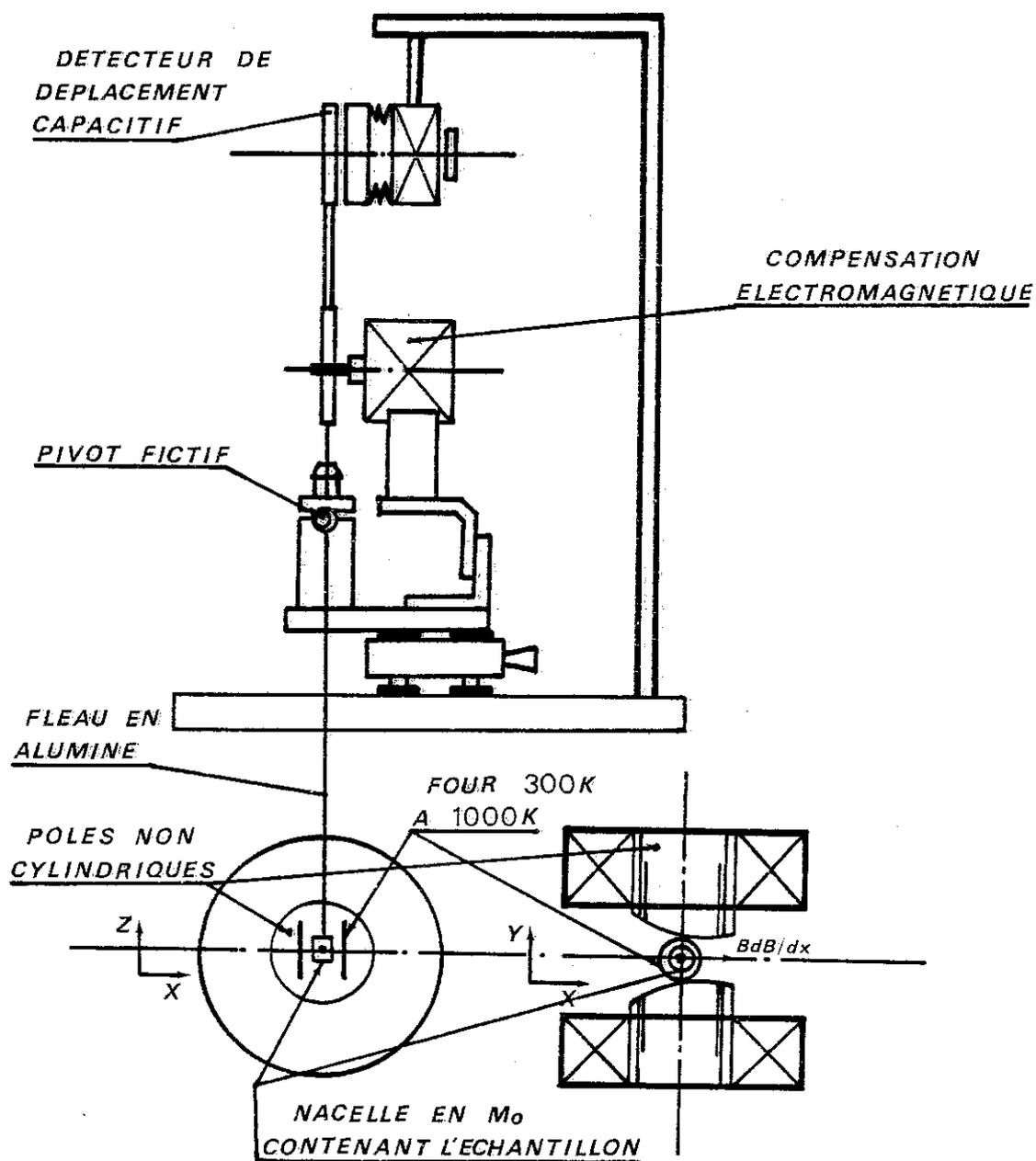
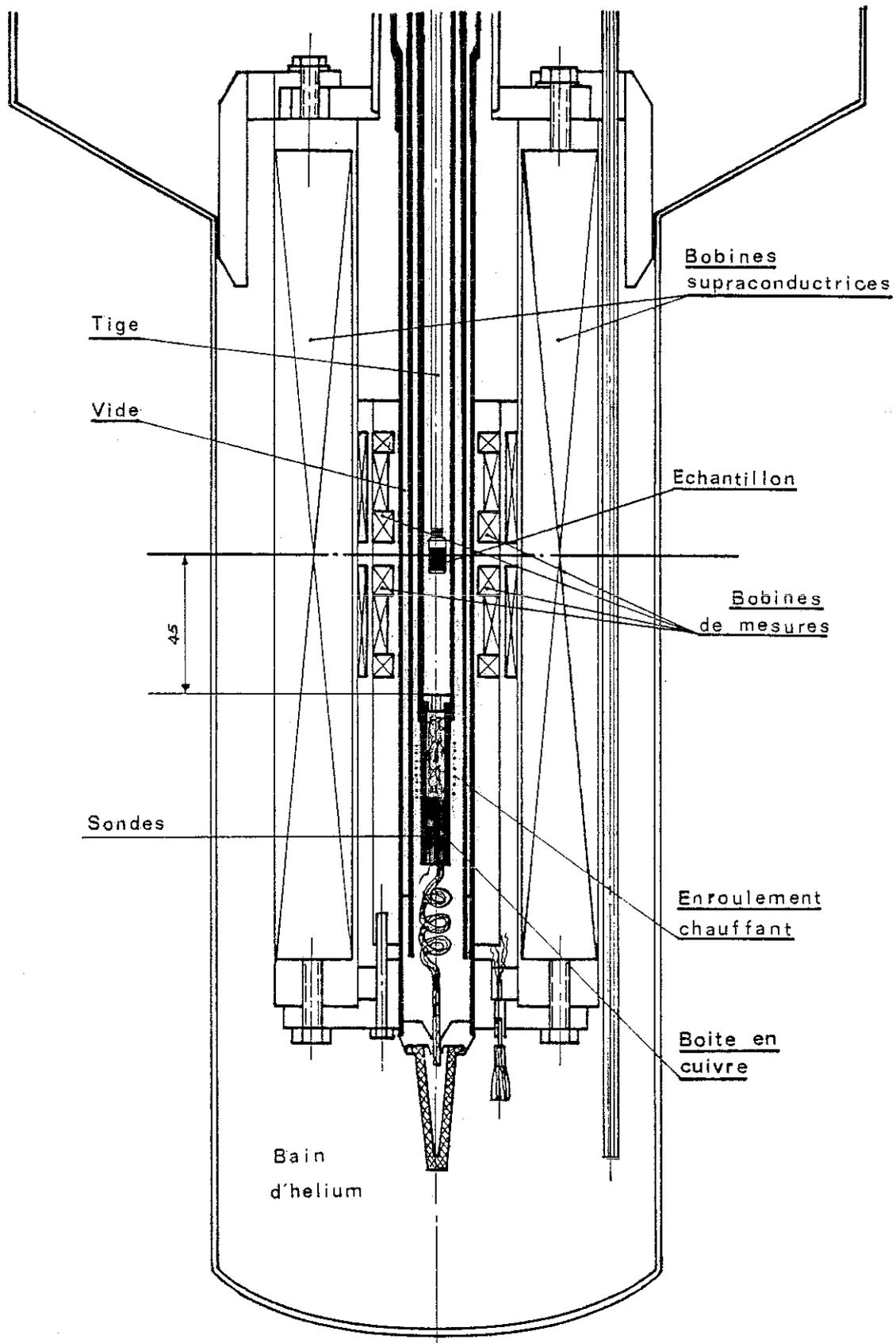


Figure II-2 : Schéma de la balance de translation hautes températures utilisée pour la détermination des températures de Curie.



**Figure II-3** : Schéma de l'installation de mesures d'aimantation dans une bobine supraconductrice du Laboratoire Louis Néel.

Les mesures étant effectuées à des températures comprises entre 1,5 K et 300 K, on utilise un anticryostat à circulation d'hélium formé de deux tubes concentriques séparés par un espace sous vide. Le tube intérieur est raccordé dans sa partie inférieure à un cylindre en cuivre dont la partie supérieure creuse est remplie de poudre d'alumine. La partie inférieure du cylindre est connectée à un tube capillaire en acier inoxydable qui trempe dans le bain d'hélium. L'échantillon, placé à 45 cm de l'extrémité du tube intérieur, se trouve dans un flux gazeux d'hélium grâce au pompage effectué en permanence ; il est en équilibre thermique avec ce gaz dont la température naturelle est de 1,5 K. Pour des températures supérieures, l'hélium est chauffé par l'intermédiaire d'une résistance bobinée sur le cylindre en cuivre. La température est stabilisée grâce à une régulation asservie à deux sondes de mesure noyées dans le cylindre en cuivre, l'une en carbone utilisée en dessous de 50 K, l'autre en platine pour les températures supérieures. Le système de bobines de mesure comprend quatre bobines connectées en série-opposition formant un ensemble de 100.000 spires. Deux d'entre elles jouent essentiellement le rôle de bobines de détection, et les deux autres servent de bobines de compensation dont le but est de réduire les fluctuations du champ dues en particulier aux déplacements de vortex. Le diamètre utile des bobines est de 19,5 mm, la distance d'extraction est de 40 mm. Le signal induit dans les bobines de mesure est intégré par un voltmètre digital, 1 digit correspond à  $3,482 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ .

L'installation de mesures d'aimantation du S.N.C.I. utilise des bobines de type Bitter [26] constituées d'un empilement de disques en cuivre. Ces disques sont percés et fendus suivant un rayon. Il sont isolés sur une face à l'exception d'un secteur de  $18^\circ$ , qui assure le contact électrique avec la face non isolée du disque voisin. Des tiges en permaglass assurent le centrage et le parfait alignement des trous, qui forment ainsi des canaux permettant la circulation de l'eau de refroidissement. Afin de réduire la résistance de contact entre disques, l'enroulement ainsi formé est serré sous une pression de  $100 \text{ kg/cm}^2$ , entre deux plateaux en bronze. Le champ maximum de 19 T est obtenu grâce à un assemblage de deux bobines concentriques. Une telle disposition permet d'atteindre un champ magnétique plus intense. Dans un disque l'intensité du courant varie en  $1/r$  à partir du centre. La contribution du conducteur loin du centre est donc réduite, alors que dans un système de deux bobines, on peut augmenter l'intensité du courant dans la partie externe. L'enroulement externe est constitué de 120 disques ; il est alimenté sous une tension de 330 volts et parcouru par un courant de 15.000 A. Il produit un champ maximum de 6 T dans un diamètre de 300 mm. L'enroulement interne est constitué de 216 disques ; il est alimenté sous 330 volts et parcouru par un courant de 15.000 A. Le champ de cette bobine est de 14 T dans un diamètre de 56 mm. La puissance dissipée dans la

bobine est de 10 MW pour un champ de 20 T, elle est évacuée à l'aide d'un échangeur de température utilisant de l'eau déminéralisée lui-même couplé à un second circuit de refroidissement fonctionnant à l'eau industrielle.

Les aimantations sont mesurées par la méthode d'extraction axiale. L'échantillon dont le diamètre peut atteindre 6 mm est placé dans une tige ; il est en contact avec une capsule métallique, où sont logées les thermosondes. Pour les mesures à des températures comprises entre 4,2 K et 300 K on utilise un vase cryogénique rempli d'hélium liquide associé à un anticryostat formé de deux enceintes closes concentriques (figure II-4).

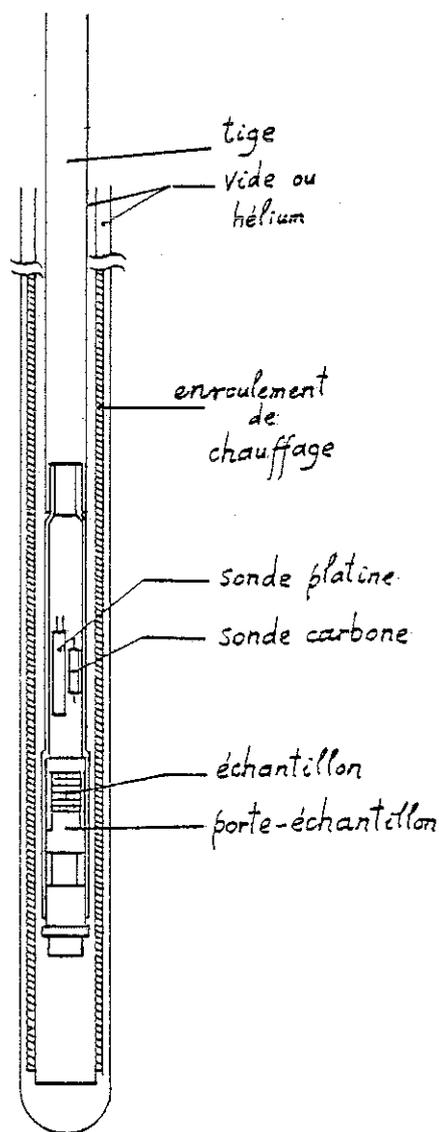


Figure II-4 : Schéma de l'anticryostat installé dans les bobines de Bitter au S.N.C.I.

Un enroulement chauffant en double spirale est bobiné sur les parois de l'enceinte interne. Pour obtenir des températures supérieures à 4,2 K, on isole l'échantillon du bain en faisant le vide dans l'espace entre les deux enceintes, et on alimente en courant l'enroulement chauffant. Les bobines de mesures sont logées à l'intérieur du cryostat, ce qui améliore considérablement le couplage bobine-échantillon, et réduit sensiblement les signaux parasites. Le diamètre utile des bobines est de 12 mm. La distance d'extraction est de 20 mm. 1 digit sur le voltmètre intégrateur correspond à  $2,654 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2$ .

#### II-1-4 - Mesures de dilatation thermique

Les mesures de dilatation ont été effectuées sur un dilatomètre [27] installé au laboratoire Louis Néel. Le schéma de l'installation est présenté sur la figure II-5. La détection d'allongement de l'échantillon est réalisée grâce à un capteur capacitif de type multiélectrodes ; l'électrode fixe est solidaire d'une baguette en silice qui repose sur une butée différentielle permettant de refaire le zéro mécanique de l'appareil. L'échantillon est collé à l'extrémité d'une tige en silice qui porte l'électrode mobile. Les tiges en silice sont guidées par des soufflets qui garantissent des déplacements sans frottement. Un cryostat ou un four vient se fixer de façon étanche sous le capot de l'appareil permettant des mesures entre 4,2 K et 1000 K. Des allongements compris entre 0,5 Å et 100  $\mu$  peuvent être mesurés avec une précision de l'ordre de 1 %.

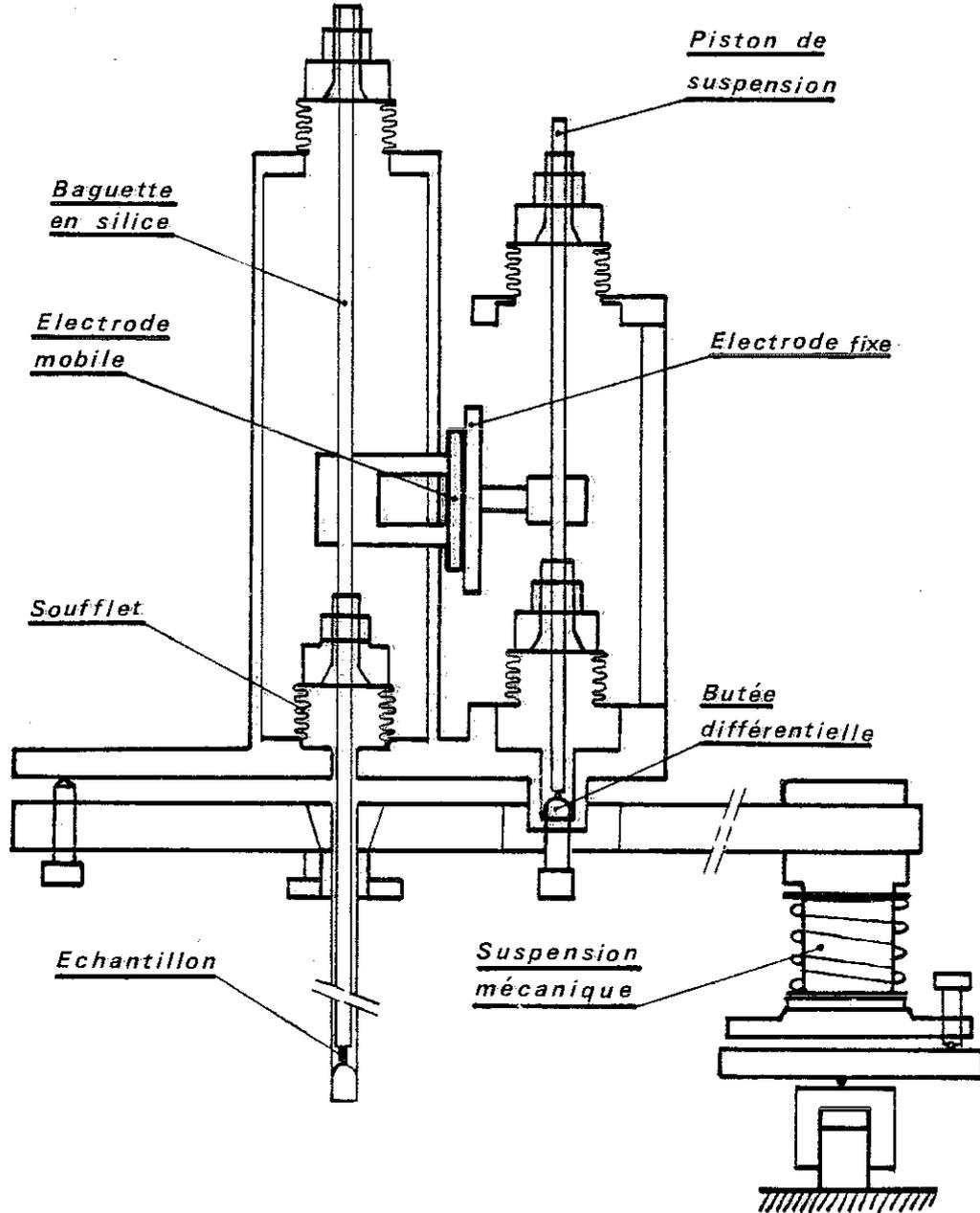


Figure II-5 : Schéma du dilatomètre du laboratoire Louis Néel.

II-2 - MESURES MAGNETOSTATIQUES DES COMPOSES  $R_2Fe_{14}B$   
 OU R EST UN ATOME NON MAGNETIQUE (Y, La, Ce, Lu, Th)

II-2-1 - Caractérisation magnétique sur polycristaux

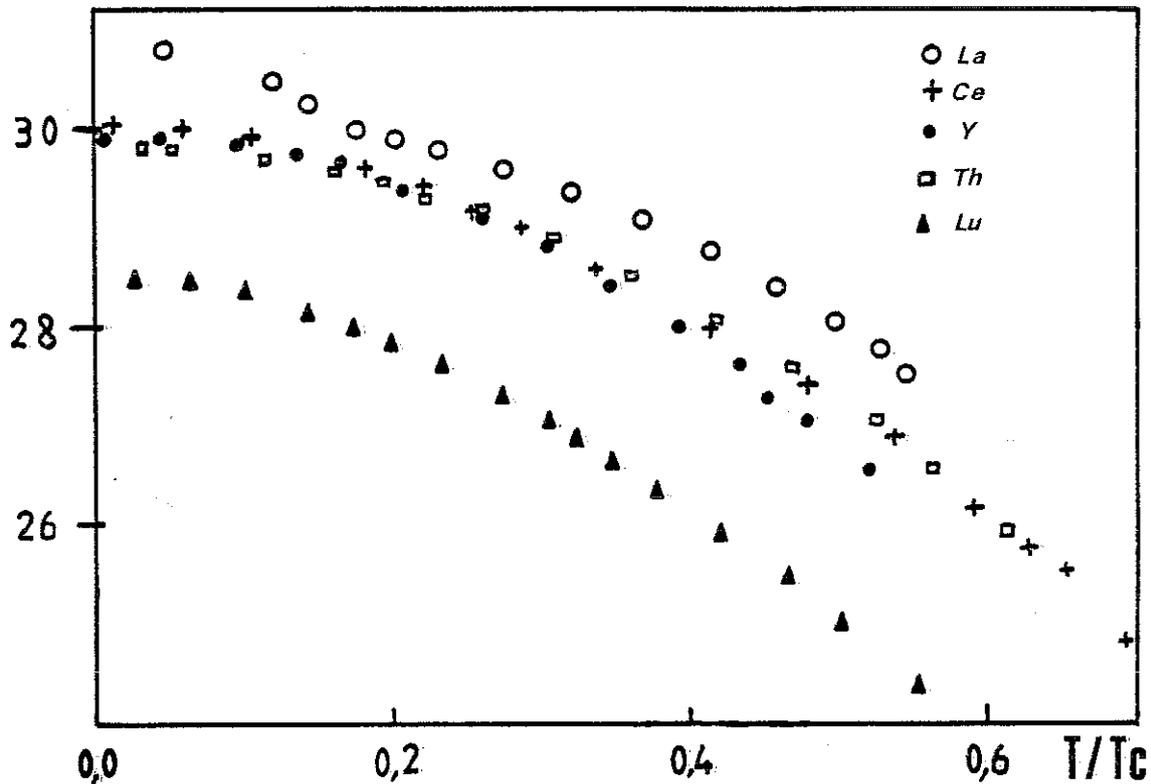
Les températures d'ordre magnétique des composés  $R_2Fe_{14}B$ , où l'atome R est non magnétique (Y, La, Ce, Lu, Th) ont été mesurées en utilisant la balance de translation. Pour ces mesures les échantillons ont été scellés sous vide dans un tube en quartz afin de réduire l'oxydation. Dans tous les cas, la susceptibilité mesurée dans un champ de 0,017 T est pratiquement constante jusqu'à une température critique à laquelle elle présente une forte décroissance. Un tel comportement caractérise la température de Curie dans un matériau de type ferromagnétique. Les températures d'ordre reportées dans le tableau II-1 sont les plus basses pour les composés du Ce (427 K) et du Th (479 K). Elles sont les plus élevées pour le composé de l'yttrium (570 K).

Les mesures d'aimantations à différentes températures entre 4,2 K et 300 K ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudre libre de l'ordre de 10  $\mu$ . En champs faibles, la variation de l'aimantation est pratiquement linéaire, la susceptibilité correspond approximativement à la pente de champ démagnétisant d'une sphère. Au-delà de 0,5 T, l'aimantation tend à se saturer, la susceptibilité est très faible dans les champs supérieurs à 2 T. Le comportement ci-dessus confirme le caractère ferromagnétique de ces composés. Les aimantations spontanées ont été déduites entre 4,2K et 300 K de l'extrapolation en champ nul des aimantations mesurées sous des champs supérieurs à 2 T. Le moment magnétique par atome de fer à 4,2 K déduit de ces mesures est compris entre 2,0  $\mu_B$  et 2,2  $\mu_B$  (tableau II-1). Il est proche de la valeur obtenue dans le fer métal (2,22  $\mu_B$ ). Les variations thermiques des aimantations spontanées dans les différents composés, exprimées en fonction de  $T/T_c$  sont comparées sur la figure II-6.

Tableau II-1 : Températures de Curie et aimantations spontanées dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ .

R	$T_c$ (K)	$M_s$ à 4,2 K ( $\mu_B/R_2Fe_{14}B$ )
La	542	30,8
Ce	427	30,0
Pr	565	37,0
Nd	592	37,1
Gd	664	18,0
Dy	589	11,7
Er	554	13,1
Tm	545	18,2
Yb	527	
Lu	534	28,5
Y	570	29,9
Th	479	29,8

$M_s (\mu_B / R_2Fe_{14}B)$



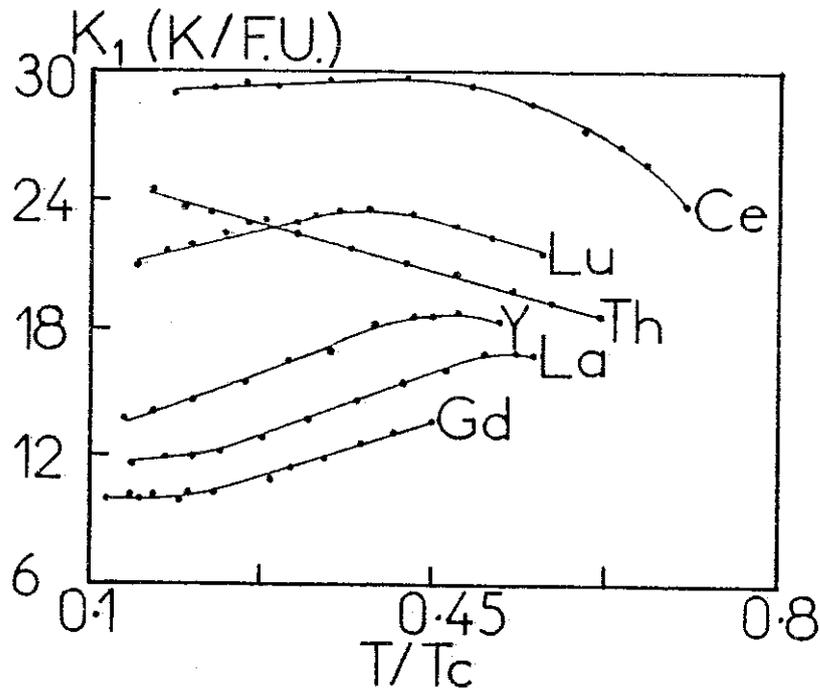
**Figure II-6** : Variations thermiques de l'aimantation spontanée dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  pour  $R = Y, La, Ce, Lu, Th$ .

Les champs d'anisotropie pour ces composés polycristallins ont été obtenus entre 77 K et 300 K en utilisant la méthode développée par Asti et al [28]. En effet, pour un échantillon magnétique présentant une anisotropie de type uniaxiale, une anomalie dans la dérivée seconde de l'aimantation se produit lorsque l'aimantation est saturée dans la direction du champ. Dans un polycristal, l'aimantation des seuls grains dont la direction de facile aimantation est soit selon le champ appliqué soit perpendiculaire à ce champ, peut être alignée exactement selon le champ. L'anomalie observée en champs intenses correspond à la contribution des grains perpendiculaires au champ. Elle permet une détermination précise du champ d'anisotropie  $B_A$ . L'énergie d'anisotropie dans un système uniaxial peut être exprimée selon la relation :

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta \quad (II-1)$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction d'aimantation et l'axe principal et  $K_1, K_2, K_3$  les constantes d'anisotropie. Supposant, comme c'est le cas dans les composés  $R_2Fe_{17}$  ( $R = Y, Lu$ ) [78], que seuls les termes d'ordre 2 dans la relation (II-1) sont importants, la valeur de la constante d'anisotropie  $K_1$  peut être obtenue ; elle vaut

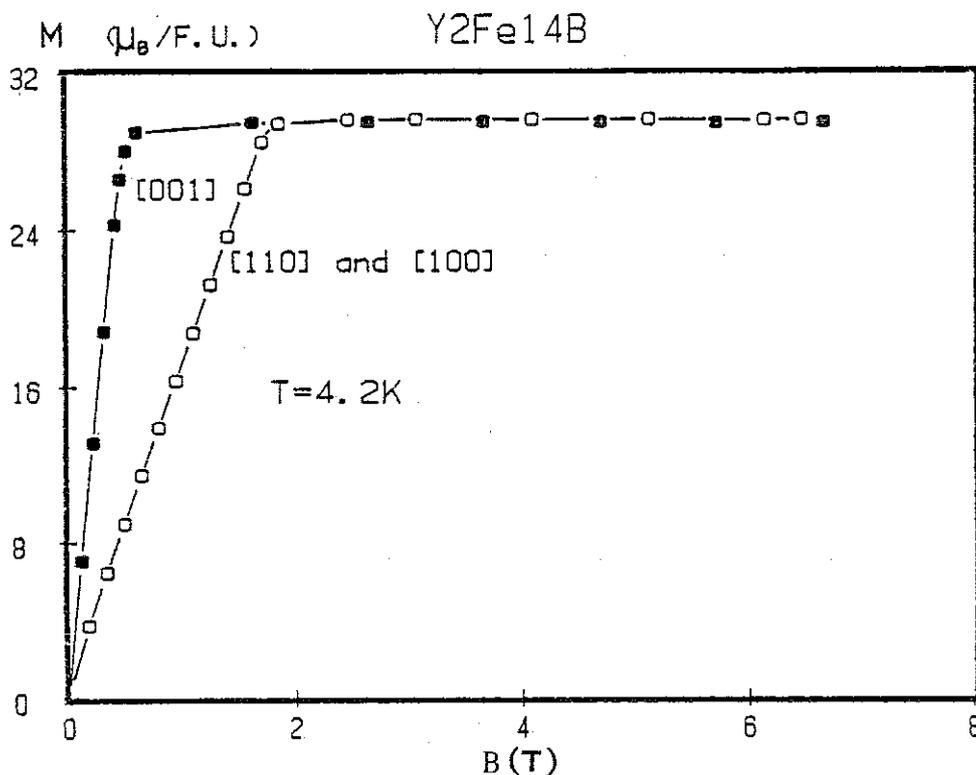
simplement  $\frac{1}{2} B_A \cdot M_S$ . Les variations thermiques de  $K_1$  pour les différents composés, obtenues entre 77 K et 300 K, sont présentées en fonction de  $T/T_c$  sur la figure II-7. On remarque un maximum dans la variation thermique de  $K_1$  pour  $T/T_c = 0,4$ , excepté dans le composé  $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .



**Figure II-7** : Variations thermiques de l'énergie d'anisotropie dans les composés  $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

**II-2-2 - Mesures d'aimantation sur un monocristal de  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$**

Une caractérisation magnétique plus complète a été obtenue sur un monocristal de  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  de la forme d'une sphère de 3 mm de diamètre. Les variations de l'aimantation à 4,2 K suivant les différents axes cristallographiques sont présentées sur la figure II-8. L'axe  $\vec{c} = [001]$  de la structure quadratique est de facile aimantation en accord avec les mesures obtenues sur les polycristaux. L'aimantation spontanée est de  $29,5 \mu_B$ /formule ( $2,10 \mu_B$ /at. de fer). Lorsque le champ est appliqué suivant l'une des directions du plan de base ( $\vec{a} = [100]$  ou  $\vec{b} = [110]$ ), une même variation de l'aimantation, linéaire jusqu'à un champ de saturation de 1,8 T, est obtenue ; ce comportement montre que seul le terme  $K_1$  dans le développement de l'énergie d'anisotropie est important, ce qui justifie à posteriori l'hypothèse faite lors de l'analyse des mesures sur les échantillons polycristallins.  $K_1$  vaut  $7,05 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  ( $12,64 \text{ K /formule}$ ).



**Figure II-8** : Variation de l'aimantation à 4,2 K sur un monocristal de  $Y_2Fe_{14}B$ , en fonction d'un champ magnétique appliqué selon les trois directions cristallographiques principales.

En champs plus intenses, l'aimantation est saturée. La précision des mesures ne permet pas de mettre en évidence une anisotropie de l'aimantation significative entre l'axe  $\vec{c}$  et le plan de base. La variation thermique de l'aimantation spontanée déduite des mesures effectuées selon l'axe  $\vec{c}$  est présentée sur la figure II-9. A 300 K ( $T/T_c = 0,52$ ), l'aimantation vaut  $26,05 \mu_B$ /formule ( $1,86 \mu_B$ /Fe), sa valeur est réduite de 12 % par rapport à celle mesurée à 4,2 K. En accord avec les mesures effectuées sur polycristaux, on observe que l'anisotropie uniaxiale du composé augmente entre 4,2 K et 300 K (figure II-10).

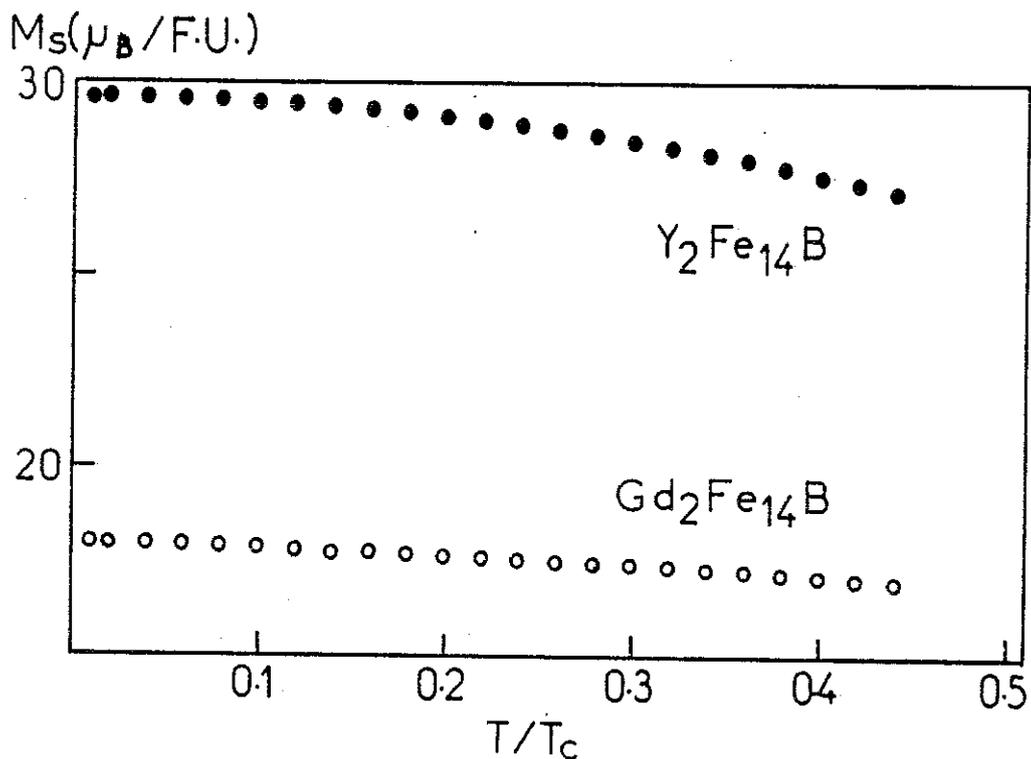


Figure II-9 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée dans  $Y_2Fe_{14}B$  et  $Gd_2Fe_{14}B$  déduites de mesures sur monocristaux.

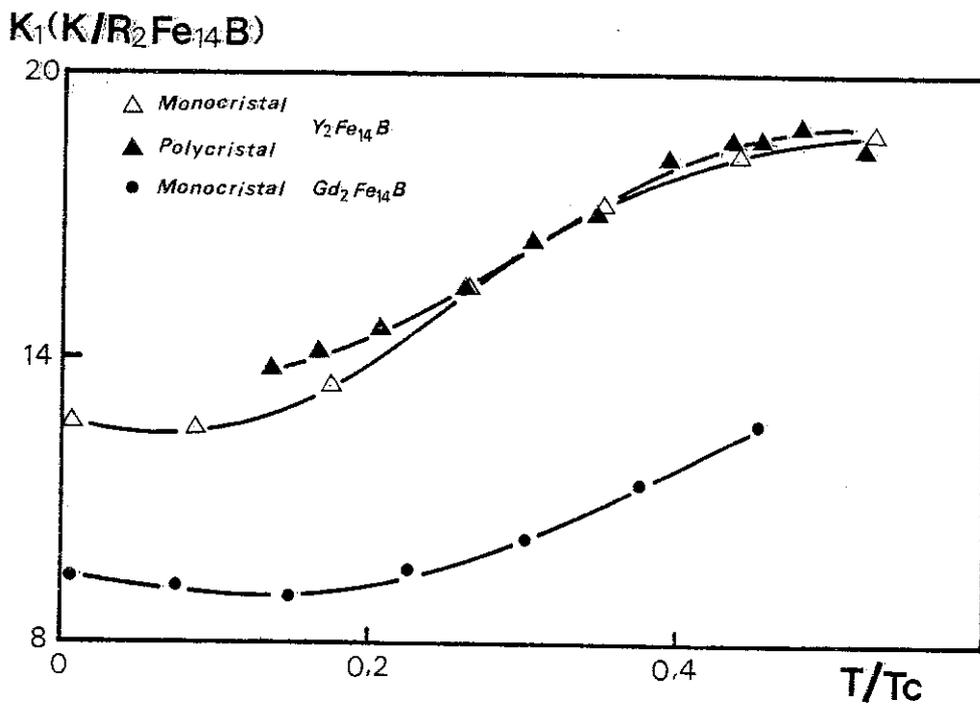
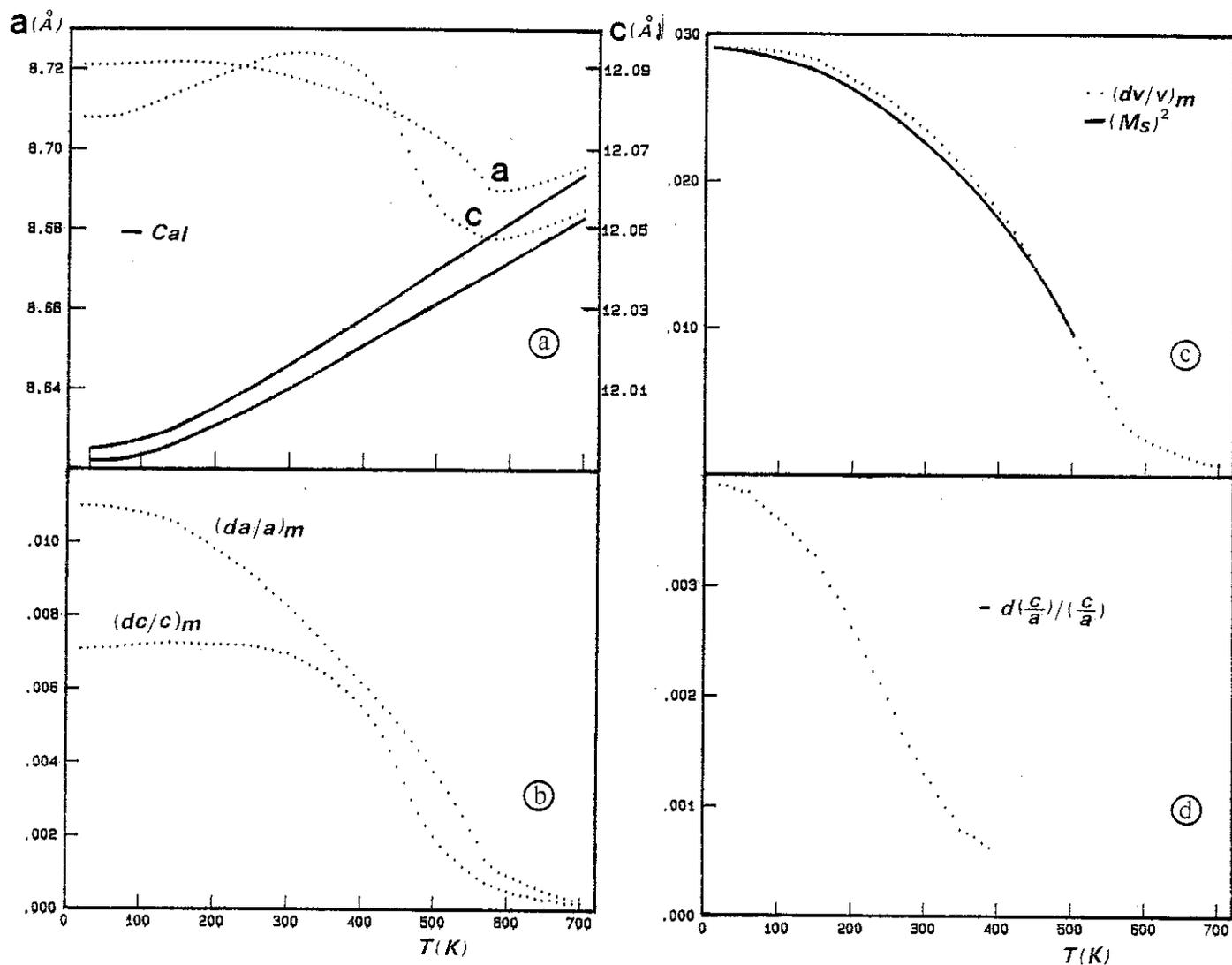


Figure II-10 : Variations thermiques de l'énergie d'anisotropie dans  $Y_2Fe_{14}B$ , et  $Gd_2Fe_{14}B$ .

II-2-3 - Mesures de dilatation thermique sur un monocristal de  $Y_2Fe_{14}B$

Des mesures de dilatation thermique suivant les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  ont été effectuées sur l'échantillon monocristallin sphérique de  $Y_2Fe_{14}B$ . Utilisant les valeurs des paramètres cristallographiques déduits des clichés de Debye-Sherrer à température ambiante, nous avons déduits des valeurs expérimentales de  $da/a(T)$  et  $dc/c(T)$ . Les variations thermiques des paramètres  $a$  et  $c$  déduites sont présentées sur la figure II-11-a. Des comportements identiques ont été obtenus selon les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . A hautes températures, les dilatations observées correspondent essentiellement à la contribution du réseau. Une forte anomalie apparaît vers 570 K, température d'ordre magnétique. Les paramètres cristallographiques augmentent lorsque la température décroît. Selon la direction  $\vec{a}$  une telle augmentation persiste pratiquement jusqu'aux températures les plus basses ; au contraire, une décroissance selon la direction  $\vec{c}$  réapparaît en dessous de la température ambiante.

Afin de séparer cette anomalie de la contribution normale du réseau, nous avons évalué cette dernière. Pour ce calcul la température de Debye a été supposée égale à 450 K, valeur obtenue dans les composés  $R_2Fe_{17}$  [64]. Les variations thermiques calculées des paramètres  $a$  et  $c$  apparaissent en traits pleins sur la figure II-11-a. Les anomalies de dilatation déduites de la différence entre les variations expérimentales et les variations calculées sont présentées sur la figure II-11-b. Les valeurs extrapolées à 0 K sont respectivement  $da/a = 11 \times 10^{-3}$  et  $dc/c = 6,9 \times 10^{-3}$ . La variation thermique de l'anomalie de volume est comparée sur la figure II-11-c à celle du carré de l'aimantation spontanée. La proportionnalité observée entre ces deux variations établit le caractère magnétique de l'anomalie de volume. L'anomalie de volume à 0 K vaut  $dv/v = 28,7 \times 10^{-3}$ . La variation thermique de l'anomalie du rapport  $c/a$  est présentée sur la figure II-11-d ; sa valeur à 0 K est  $-3,9 \times 10^{-3}$ .



**Figure II-11** : a - Variations thermiques des paramètres cristallographiques  $a$  et  $c$  dans le composé  $Y_2Fe_{14}B$ . En traits pleins : contribution calculée du réseau pour une température de Debye de 450 K.  
 b - Variations thermiques des anomalies relatives de dilatation des paramètres  $a$  et  $c$ .  
 c - Variations thermiques de l'anomalie de volume et du carré de l'aimantation spontanée.  
 d - Variation thermique du rapport  $d(c/a)/(c/a)$ .

## II-3 - MESURES MAGNETIQUES DES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$ OU R EST UN ATOME MAGNETIQUE

### II-3-1 - Caractérisation magnétique sur polycristaux

Les températures d'ordre magnétique des composés  $R_2Fe_{14}B$ , avec  $R = Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Tm, Yb$ , ont été mesurées à l'aide de la balance de translation à haute température. Les températures d'ordre sont caractérisées par le même type d'anomalies que celles observées dans les composés avec une terre rare non magnétique ; elles correspondent à un ordre de type ferro ou ferrimagnétique. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II-1 et sur la figure II-12, où sont également indiquées les valeurs mesurées dans les composés avec  $Sm, Tb$  et  $Ho$  par Fruchart et al [29], ainsi que celles mesurées dans les composés avec  $La$  et  $Lu$ . La variation de la température de Curie en fonction de l'atome de terres rares allié obéit qualitativement au comportement observé dans les autres séries de composés terres rares-métaux de transition, avec une courbe en chapeau de gendarme dont le maximum correspond au composé du gadolinium ( $T_C = 664$  K).

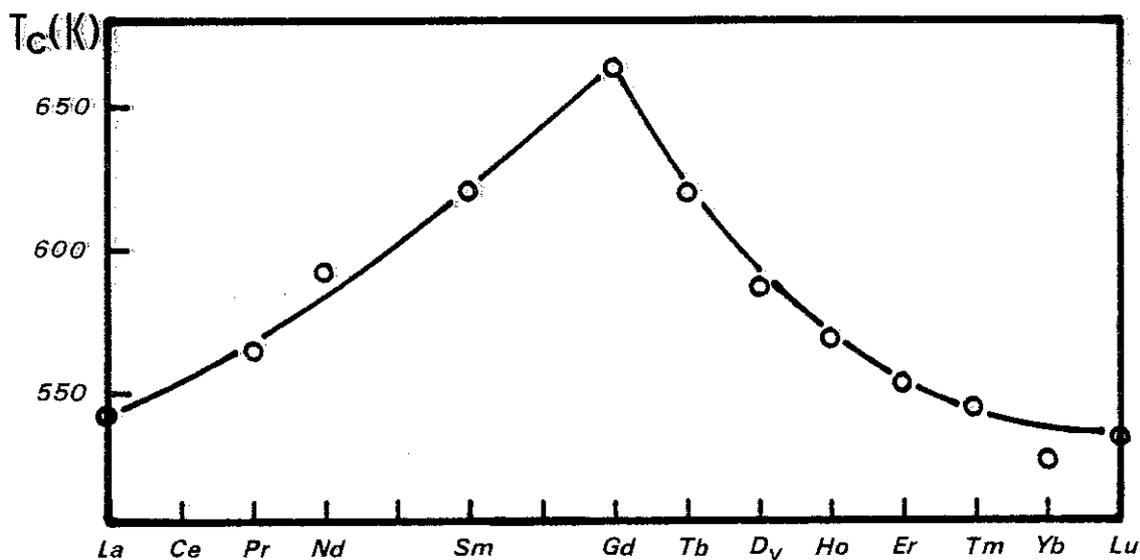


Figure II-12 : Températures de Curie des composés  $R_2Fe_{14}B$

Des mesures d'aimantation ont été effectuées entre 4,2 K et 300 K sur les échantillons polycristallins, sous forme de poudre libre de l'ordre de  $10 \mu$ . Pour ces mesures, le composé de l'ytterbium a été éliminé en raison du taux important de phases en impuretés. La forte variation de l'aimantation en champs faibles est en accord avec le caractère ferro ou ferrimagnétique déduit des mesures de susceptibilité. Les aimantations spontanées ont été déduites de l'extrapolation en champ nul

des aimantations mesurées dans des champs supérieurs à 2 T. Dans les composés avec le praséodyme et le néodyme, les aimantations spontanées à 4,2 K (tableau II-1) sont supérieures à celles mesurées dans  $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ou  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , elles leur sont inférieures dans les composés du gadolinium au thulium. Ce résultat indique un couplage de type ferromagnétique pour les composés de la 1ère série (Pr, Nd), de type ferrimagnétique pour ceux de la 2ème série (Gd à Tm) ; un tel comportement est toujours observé dans les alliages terres rares-métaux de transition. Les variations thermiques des aimantations spontanées sont présentées sur la figure II-13. Une décroissance monotone de l'aimantation spontanée est observée lorsque la température augmente dans les composés ferromagnétiques avec Pr et Nd. Dans les composés avec les terres rares de la 2ème série, au couplage ferrimagnétique des moments, peut être associé, à basses températures, une augmentation de l'aimantation spontanée avec la température.

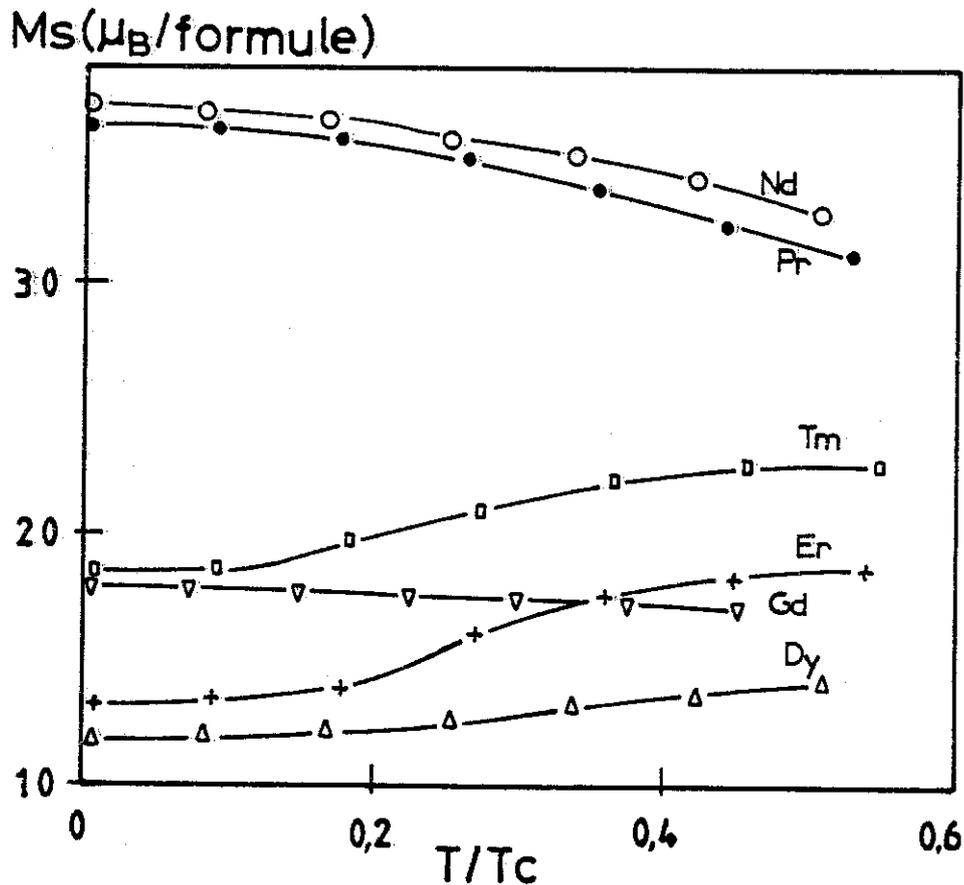


Figure II-13 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée dans les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (R = Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Tm).

## II-3-2 - Mesures d'aimantation sur des monocristaux

### des composés $R_2Fe_{14}B$ où $R = Nd, Gd$

Des mesures plus complètes ont été effectuées sur des monocristaux des composés avec Nd et Gd. Le moment orbital du gadolinium étant nul, nous avons analysé dans  $Gd_2Fe_{14}B$ , le magnétisme 3d (moment du fer, anisotropie) en présence des fortes interactions Gd-Fe. La détermination de l'anisotropie dans  $Nd_2Fe_{14}B$  nous a permis d'analyser de façon complète les effets du champ cristallin.

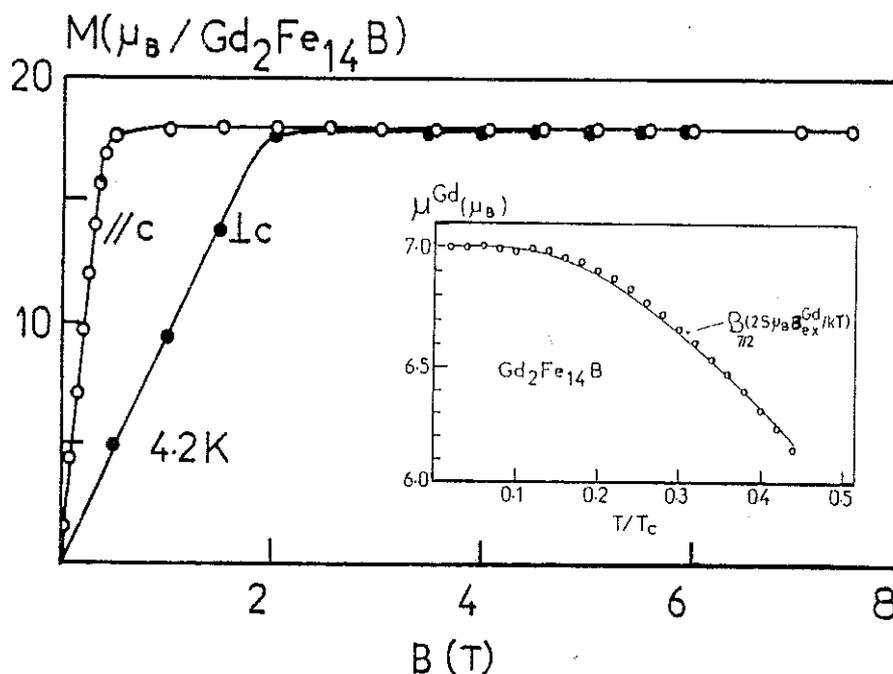
#### $Gd_2Fe_{14}B$

Le monocristal de  $Gd_2Fe_{14}B$  étudié a la forme d'un cube de 3 mm de côté. Les variations de l'aimantation à 4,2 K suivant les différents axes cristallographiques sont présentées sur la figure II-14. Comme dans  $Y_2Fe_{14}B$ , l'axe  $\vec{c}$  est de facile aimantation. L'aimantation spontanée est de  $18,02 \mu_B/Gd_2Fe_{14}B$ , proche de celle déduite des mesures sur polycristaux. Lorsque le champ est appliqué selon une direction du plan de base, la saturation n'est atteinte que sous un champ de 2,0 T environ. Le terme  $K_1$  dans l'énergie d'anisotropie est très largement dominant. Les variations thermiques de l'aimantation spontanée et de la constante d'anisotropie  $K_1$  sont comparées, sur les figures II-9 et II-10 respectivement, à celles obtenues dans  $Y_2Fe_{14}B$ . La variation relative de l'aimantation spontanée dans  $Gd_2Fe_{14}B$  entre 4,2 K et 290 K n'est que 5,6 %, par rapport à 8,0 % dans  $Y_2Fe_{14}B$ . Ce comportement résulte des effets opposés sur l'aimantation spontanée des variations thermiques des moments de fer et de gadolinium couplés antiparallèlement. Par ailleurs, la variation thermique de la constante d'anisotropie  $K_1$  est qualitativement similaire à celle observée dans  $Y_2Fe_{14}B$  ;  $K_1$  augmente entre 4,2 K et 300 K (figure II-10).

#### $Nd_2Fe_{14}B$

L'échantillon du composé  $Nd_2Fe_{14}B$  utilisé pour les mesures magnétiques a été coupé sous forme d'un cube de 3 mm de côté afin d'éviter le décollage souvent observé dans les échantillons fortement anisotropes lorsque le champ est appliqué suivant une direction de difficile aimantation. La non-homogénéité du champ démagnétisant n'est pas importante, car celui-ci est inférieur de plus d'un ordre de grandeur au champ d'anisotropie et au champ appliqué. Les variations de l'aimantation aux températures  $T = 4,2$  K, 100 K, 150 K et 275 K sous un champ maximum de 19 T suivant les directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont présentées sur la figure II-15. A 4,2 K, la

forte susceptibilité observée en champs faibles selon toutes les directions révèle que l'aimantation spontanée se trouve dans une direction intermédiaire entre l'axe  $\vec{c}$  et le plan de base. En champs supérieurs à 0,5 T environ, la variation de l'aimantation quitte la pente de champ démagnétisant. Une susceptibilité superposée importante est cependant présente jusque dans les champs les plus intenses. Les valeurs des projections de l'aimantation spontanée selon les trois axes, déduites de l'extrapolation en champ nul des mesures, sont respectivement  $13,3 \mu_B/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  selon  $\vec{a}$ ,  $18,8 \mu_B/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  selon  $\vec{b}$ ,  $31,9 \mu_B/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  selon  $\vec{c}$ . Cela signifie que l'aimantation est dans le plan (110), et fait un angle  $\theta_c$  de  $30,5^\circ$  avec l'axe  $\vec{c}$ . L'aimantation spontanée déduite est de  $37,05 \mu_B/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Lorsque le champ est appliqué suivant la direction la plus difficile,  $\vec{a}$ , une transition de l'aimantation se produit sous un champ critique  $B_{cr} = 16,2 \text{ T}$ , auquel correspond un saut d'aimantation  $\Delta M_{cr} = 11,8 \mu_B/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .



**Figure II-14** : Variations de l'aimantation à 4,2 K dans  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  en fonction d'un champ appliqué selon les trois directions cristallographiques principales. Encart : variation thermique des moments de gadolinium déduite de la différence des variations thermiques des aimantations spontanées dans  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  et  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

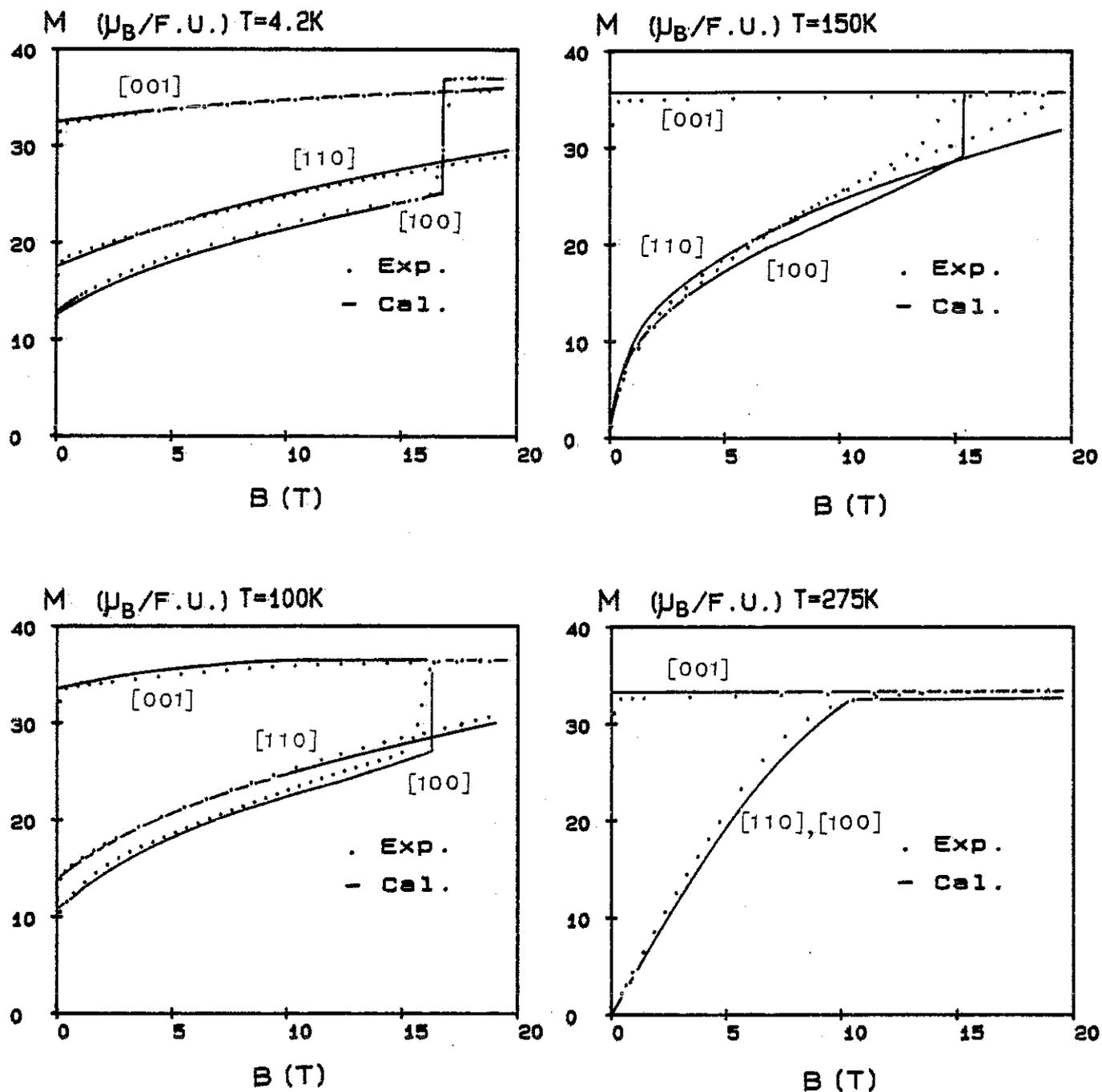
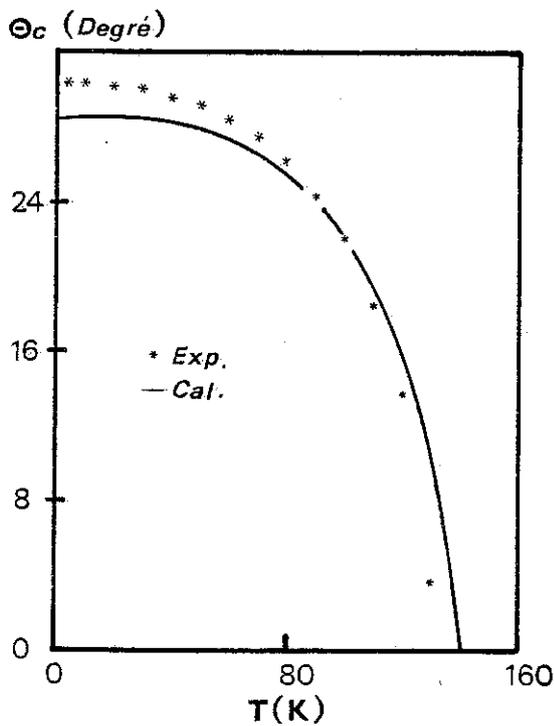
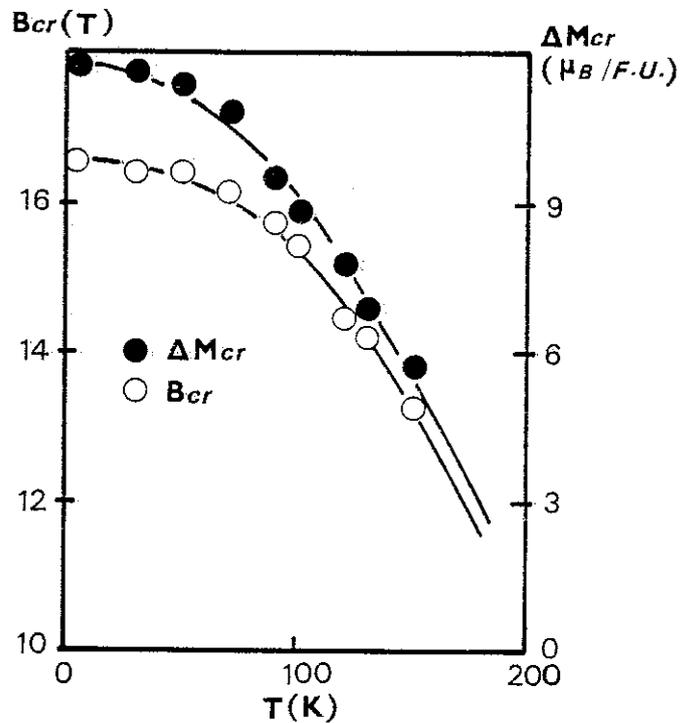


Figure II-15 : Variations de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique interne selon les trois directions cristallographiques principales dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a)  $T = 4,2\text{ K}$  b)  $T = 100\text{ K}$  c)  $T = 150\text{ K}$  d)  $T = 275\text{ K}$ . Les courbes en traits pleins sont calculées (voir chapitre III).

Jusqu'à 70 K environ, les variations de l'aimantation avec le champ sont semblables à celles observées à 4,2 K. Au-dessus de 70 K, l'aimantation spontanée se rapproche progressivement de l'axe  $\vec{c}$  qui devient axe de facile aimantation à partir de 135 K. La variation thermique de l'angle  $\theta_c$  est présentée sur la figure II-16. Le saut d'aimantation associé à la transition magnétique observée lorsque le champ est appliqué selon la direction  $\vec{a}$ , décroît lorsque la température augmente (figure II-15) ; au-dessus de 200 K, la rotation de l'aimantation vers l'axe  $\vec{a}$  se produit de façon continue. La variation thermique du champ critique  $B_{cr}$  et celle du saut d'aimantation à la transition  $\Delta M_{cr}$  sont présentées sur la figure II-17. A température ambiante, l'anisotropie magnétique est presque exclusivement de caractère uniaxial, l'anisotropie dans le plan est très faible (figure II-15).



**Figure II-16** : Variation thermique de l'angle  $\theta_c$  de la direction de l'aimantation spontanée par rapport à l'axe  $\vec{c}$  dans  $Nd_2Fe_{14}B$ . La courbe en traits pleins est calculée (voir chapitre III).



**Figure II-17** : Variations thermiques du champ de transition  $B_{cr}$  et du saut d'aimantation  $\Delta M_{cr}$  dans  $Nd_2Fe_{14}B$ .

### II-3-3 - Détermination des constantes d'anisotropie dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Dans la mesure où l'anisotropie de l'aimantation n'est pas trop importante, une analyse macroscopique des courbes d'aimantation peut être effectuée en termes de constantes d'anisotropie. Pour une symétrie quadratique, l'énergie magnétocristalline peut s'exprimer dans une approche semi-classique [30] :

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K_2' \cos 4\phi) \sin^4 \theta + (K_3 + K_3' \cos 4\phi) \sin^6 \theta + \dots \quad (\text{II-2})$$

où  $\theta$  et  $\phi$  sont les angles polaires dans un repère tel que  $x$  soit parallèle à  $[100]$  et  $z$  parallèle à  $[001]$ . En présence d'un champ appliqué, l'énergie totale du système peut s'écrire :

$$E_T = E_A - \vec{M}_S \cdot \vec{B}_{\text{app}} \quad (\text{II-3})$$

Les conditions d'équilibre  $\partial E_T / \partial \theta = 0$  et  $\partial E_T / \partial \phi = 0$  conduisent à :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (\vec{M}_S \cdot \vec{B}_{\text{app}}) = \sin 2\theta [K_1 + 2(K_2 + K_2' \cos 4\phi) \sin^2 \theta + 3(K_3 + K_3' \cos 4\phi) \sin^4 \theta] \quad (\text{II-4})$$

$$\frac{\partial}{\partial \phi} (\vec{M}_S \cdot \vec{B}_{\text{app}}) = -4 (K_2' + K_3' \sin^2 \theta) \sin^4 \theta \sin 4\phi \quad (\text{II-5})$$

en supposant que le module de l'aimantation spontanée  $|\vec{M}_S|$  est une constante. Dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , nous avons considéré le champ appliqué selon  $[110]$  qui est la direction la plus facile du plan de base. Le moment  $\vec{M}_S$  est toujours dans le plan  $(110)$ , soit  $\phi = \pi/4$ . Seule la relation (II-4) est à considérer, elle se ramène à :

$$E_M / \sigma = K_1 + 2 (K_2 - K_2') \sigma^2 + 3 (K_3 - K_3') \sigma^4 \quad (\text{II-6})$$

où  $E_M$  est l'énergie magnétostatique  $\frac{1}{2} M_S B_{\text{app}}$  et  $\sigma$  l'aimantation réduite  $M_{\text{mes}} / M_S$ . Cette relation est équivalente à celle utilisée dans la méthode familière de Suckmith et Thompson [31]. Utilisant une méthode de moindres carrés, la relation (II-6) nous a permis de déduire les valeurs des constantes d'anisotropie  $K_1$ ,  $K_2 - K_2'$  et  $K_3 - K_3'$  à partir des courbes d'aimantation mesurées. Les résultats aux différentes températures sont présentés sur la figure II-18-a.

Par ailleurs, Asti et Bolzoni [32] ont déterminé, dans un modèle de ferromagnétisme colinéaire, les rapports entre constantes d'anisotropie pouvant conduire, dans un système à anisotropie uniaxiale, à une transition magnétique du 1er ordre (FOMP) du type de celle observée dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  lorsque le champ est appliqué selon la direction [100]. Les relations obtenues sont :

$$\frac{1}{2} (\sigma_{\text{cr}} + 1) [(K_1 + K_2 + K_3) + (K_2 + K_3) \sigma_{\text{cr}}^2 + K_3 \sigma_{\text{cr}}^4] = E_M^{\text{cr}} \quad (\text{II-7})$$

$$\sigma_{\text{cr}} (K_1 + 2 K_2 \sigma_{\text{cr}}^2 + 3 K_3 \sigma_{\text{cr}}^4) = E_M^{\text{cr}} \quad (\text{II-8})$$

où  $E_M^{\text{cr}}$  et  $\sigma_{\text{cr}}$  sont respectivement l'énergie magnétostatique et l'aimantation réduite au champ critique. Pour appliquer ces relations dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , nous avons supposé que les moments magnétiques sont déjà dans le plan (010) lorsque le champ, appliqué selon la direction [100], atteint la valeur du champ critique. Dans cette hypothèse, la constante  $K_2$  doit être remplacée par  $K_2 + K'_2$ , et la constante  $K_3$  par  $K_3 + K'_3$ , dans les relations (II-7) et (II-8). Les valeurs des constantes d'anisotropie  $K_1$ ,  $K_2 + K'_2$  et  $K_3 + K'_3$  peuvent ainsi être déduites à partir des valeurs de  $H_{\text{cr}}$  et  $\sigma_{\text{cr}}$ . Associant ces résultats aux valeurs des constantes  $K_1$ ,  $K_2 - K'_2$ ,  $K_3 - K'_3$  obtenues plus haut, nous avons pu déterminer séparément les valeurs des différentes constantes d'anisotropie  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K'_2$ ,  $K_3$  et  $K'_3$ . Les variations thermiques de ces constantes sont présentées sur la figure II-18-b. Au-dessus de 77 K, les résultats ci-dessus sont en accord satisfaisant avec ceux publiés récemment par Pareti et al [33].

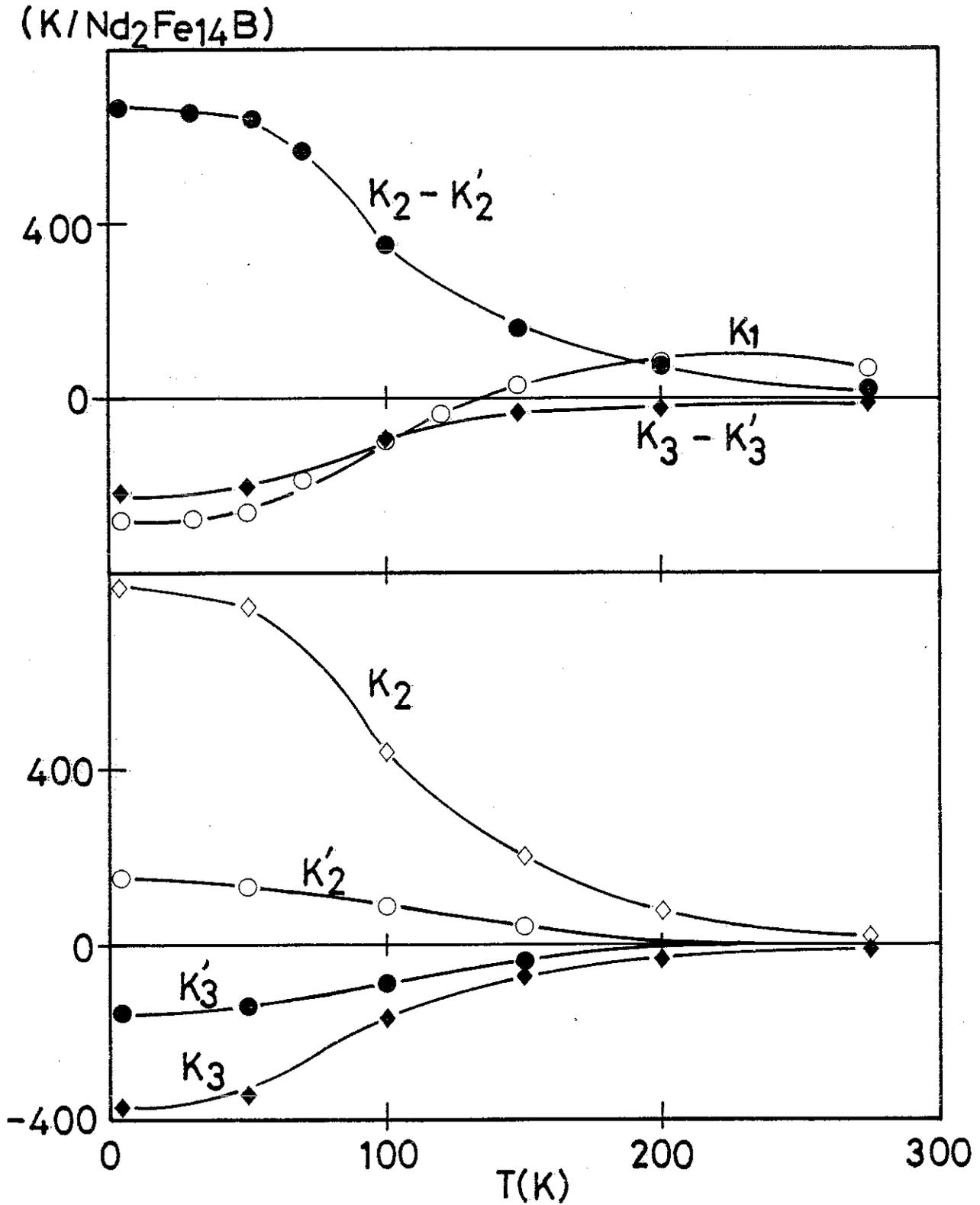


Figure II-18 : Variations thermiques des constantes d'anisotropie dans Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

a - Variations de  $K_1$ ,  $K_2 - K'_2$ ,  $K_3 - K'_3$

b - Variations de  $K_2$ ,  $K'_2$ ,  $K_3$ ,  $K'_3$



CHAPITRE III

PROPRIETES MAGNETIQUES MACROSCOPIQUES DES COMPOSES  $R_2Fe_{14}B$ .

ANALYSE DES INTERACTIONS D'ECHANGE ET DE CHAMP CRISTALLIN

AGISSANT SUR LES IONS TERRES RARES

III-1 - INTERACTIONS D'ECHANGE AGISSANT SUR LES IONS TERRES RARES

DANS LES COMPOSES  $R_2Fe_{14}B$

III-1-1 - Formalisme de champ moléculaire

Les interactions d'échange dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  peuvent être traitées dans l'approximation du champ moléculaire, utilisant un modèle simple de ferrimagnétisme à deux sous-réseaux. Par analogie avec les propriétés observées dans d'autres composés intermétalliques [34-35], les interactions magnétiques considérées a priori sont, par ordre d'intensités décroissantes, les interactions Fe-Fe entre atomes de fer, R-Fe couplant les atomes de fer et de terres rares, R-R entre atomes de terres rares. Soit  $M_{Fe}$  et  $M_R$  les aimantations des sous-réseaux des atomes de fer et de terres rares respectivement. A une température T supérieure à la température d'ordre  $T_C$ , les aimantations s'écrivent :

$$M_{Fe} = \chi'_{Fe} \{ B_{app} + n_{RFe} [2 (g_J - 1) / g_J] M_R \} \quad (III-1)$$

$$M_R = \chi'_R \{ B_{app} + n_{RFe} [2 (g_J - 1) / g_J] M_{Fe} \} \quad (III-2)$$

$$\text{où } \chi'_{\text{Fe}} = \chi_{\text{Fe}} / (1 - n_{\text{FeFe}} \chi_{\text{Fe}}) \quad (\text{III-3})$$

$$\text{et } \chi'_R = \chi_R / [1 - 4 (g_J - 1)^2 / g_J^2 n_{\text{RR}} \chi_R] \quad (\text{III-4})$$

sont des susceptibilités renforcées par l'échange ;  $n_{\text{FeFe}}$ ,  $n_{\text{RFe}}$ ,  $n_{\text{RR}}$  sont les coefficients de champ moléculaire,  $2 [(g_J - 1) / g_J] M_R$  est proportionnel au moment de spin de l'ion terre rare mis en jeu dans les interactions d'échange.  $\chi_{\text{Fe}}$  et  $\chi_R$  sont les susceptibilités intrinsèques sans interactions.

Utilisant les relations (III-1) et (III-2), la condition qui détermine la température de Curie est :

$$1 - \chi'_{\text{Fe}} \chi'_R [4 (g_J - 1)^2 / g_J^2] n_{\text{RFe}}^2 = 0 \quad (\text{III-5})$$

Afin d'obtenir une expression de la température de Curie à partir de la relation (III-5) il est nécessaire de faire certaines hypothèses sur les variations thermiques des susceptibilités  $\chi_{\text{Fe}}$  et  $\chi_R$ . En raison du caractère localisé du magnétisme 4f,  $\chi_R$  doit a priori suivre une loi de Curie

$$\chi_R = C_R / T \quad (\text{III-6})$$

où la constante de Curie  $C_R$  vaut  $N_R g_J J (J+1) \mu_B^2 / 3k_B$ ,  $N_R$  étant le nombre d'atomes R par unité de volume. En raison du caractère itinérant du magnétisme 3d, le formalisme ci-dessus ne devrait pas a priori permettre de déduire le comportement magnétique des atomes de fer. Cependant, dans les composés  $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [36], comme dans d'autres composés R-Fe [34,37], il apparaît que la variation expérimentale de la susceptibilité paramagnétique des atomes de fer, peut être décrite à l'aide d'une constante de Curie phénoménologique  $C_{\text{Fe}}$ . Le moment effectif des atomes de fer associé est de  $4,03 \mu_B$ . Dans cette hypothèse, la température de Curie s'exprime :

$$T_C = \frac{1}{2} [T_{\text{Fe}} + T_R + \sqrt{(T_{\text{Fe}} - T_R)^2 + 4 T_{\text{RFe}}^2}] \quad (\text{III-7})$$

où  $T_{\text{Fe}}$ ,  $T_R$  et  $T_{\text{RFe}}$  représentent les contributions à  $T_C$  dues, respectivement, aux interactions Fe-Fe, R-R et R-Fe.

$$T_{\text{Fe}} = n_{\text{FeFe}} C_{\text{Fe}} \quad (\text{III-8})$$

$$T_R = [4 (g_J - 1)^2 / g_J^2] n_{\text{RR}} C_R \quad (\text{III-9})$$

$$\text{et } T_{\text{RFe}} = 2 [(g_J - 1) / g_J] n_{\text{RFe}} \sqrt{C_R C_{\text{Fe}}} \quad (\text{III-10})$$

III-1-2 - Détermination de  $n_{RFe}$  dans les composés  $R_2Fe_{14}B$

Les relations données dans le paragraphe précédent ont été utilisées par plusieurs auteurs [38,39] pour déduire l'intensité des interactions magnétiques présentes dans des composés intermétalliques terres rares-métaux de transition. Dans ces analyses, les valeurs  $n_{FeFe}$ ,  $n_{RFe}$  et  $n_{RR}$  sont habituellement considérées comme des constantes en raison de la similitude de la structure de bande pour une série donnée de composés. Il apparaît cependant que les températures de Curie des composés avec les éléments de terres rares de la 1ère série sont généralement supérieures à celles déduites par extrapolation des températures de Curie mesurées dans des composés avec les éléments de terres rares de la 2ème série. Cette propriété suggère un renforcement des interactions terres rares-métaux de transition pour les composés avec les éléments de la 1ère série. Dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , plutôt que de supposer  $n_{RFe}$  constant, nous avons déduit sa valeur, dans chaque composé, à partir des valeurs de  $T_C$ ,  $T_{Fe}$ ,  $T_R$  (relation III-7).  $T_C$  est la valeur expérimentale de la température d'ordre magnétique du composé considéré (Tableau III-1).  $T_{Fe}$  est obtenu par interpolation linéaire entre les valeurs de  $T_C$  mesurées dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  avec La (542 K) et Lu (535 K), où le lanthane et le lutécium ne sont pas magnétiques (tableau III-1). Les valeurs de  $T_R$  ont été évaluées indirectement à partir de la relation (III-9) car il n'existe pas de composé  $R_2M_{14}B$  isomorphe des composés  $R_2Fe_{14}B$  où l'atome M ne serait pas magnétique. La valeur de  $n_{RR}$  utilisée a été extrapolée de celles déduites des valeurs des températures de Curie dans les composés R-Ni lorsque le nickel n'est pas magnétique [34-35]. Elle vaut  $n_{RR} = 1,4 \mu_0$  ( $\mu_0 = 4 \pi 10^{-7}$ ). En tout état de cause, l'influence de  $T_R$  sur la valeur exacte de  $n_{RFe}$  est pratiquement négligeable en raison de la faible valeur des interactions R-R par rapport aux interactions Fe-Fe et R-Fe. Les valeurs de  $n_{RFe}$  alors obtenues sont reportées dans le tableau III-1 et sur la figure III-1 ; elles décroissent fortement du composé de praséodyme ( $n_{RFe} = 278 \mu_0$ ) au composé de thulium ( $n_{RFe} = 136 \mu_0$ ).

**TABLEAU III-1** : Valeurs expérimentales de la température de Curie  $T_C$  (K) et valeurs déduites de  $n_{RFe}$  et  $n_{RFe}^F$  ( $\mu_0$ ) dans les composés de  $R_2Fe_{14}B$ .

R	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$T_C$	542	427	565	592	621	664	620	589	569	554	545	527	534
$n_{RFe}$			278	273	223	149	143	134	130	127	136		
$n_{RFe}^F$				307		172	143	147		144			

Notons enfin que dans l'analyse ci-dessus, l'influence des interactions de champ cristallin sur la température de Curie des composés a été négligée. Un calcul effectué a posteriori a révélé que l'influence de ces interactions sur la valeur de  $T_C$  n'était jamais supérieure à 1 K.

### III-1-3 - Détermination de $n_{\text{GdFe}}^{\text{F}}$ dans le composé $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Le coefficient de champ moléculaire représentant les interactions R-Fe peut aussi être déduit de la variation thermique des moments de terres rares dans l'état d'ordre magnétique (nous le désignons alors  $n_{\text{RFe}}^{\text{F}}$ ). Une telle approche est particulièrement simple pour le composé  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , les effets du champ cristallin étant alors négligeables. L'aimantation macroscopique est composée essentiellement de deux contributions : l'aimantation 3d des atomes de fer, l'aimantation des atomes de gadolinium. A 4,2 K, le moment des atomes de gadolinium peut être considéré comme ayant sa valeur maximale,  $\mu_{\text{Gd}}^0 = 7 \mu_B$ . De la valeur de l'aimantation spontanée du composé (18,02  $\mu_B$  / formule), il résulte que la contribution non 4f à l'aimantation, à cette température est  $M_{\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}^* = 32 \mu_B$  / formule. Cette valeur est supérieure à celle de l'aimantation spontanée de  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (29,58  $\mu_B$  / formule), et met en évidence la présence d'une contribution induite. Nous avons supposé, en première approximation, que la variation thermique de l'aimantation non 4f dans  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $M_{\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}^*(T/T_c)$  est identique à celle mesurée dans  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . La variation thermique du moment des atomes de gadolinium déduite est tracée sur l'encart de la figure II-14.

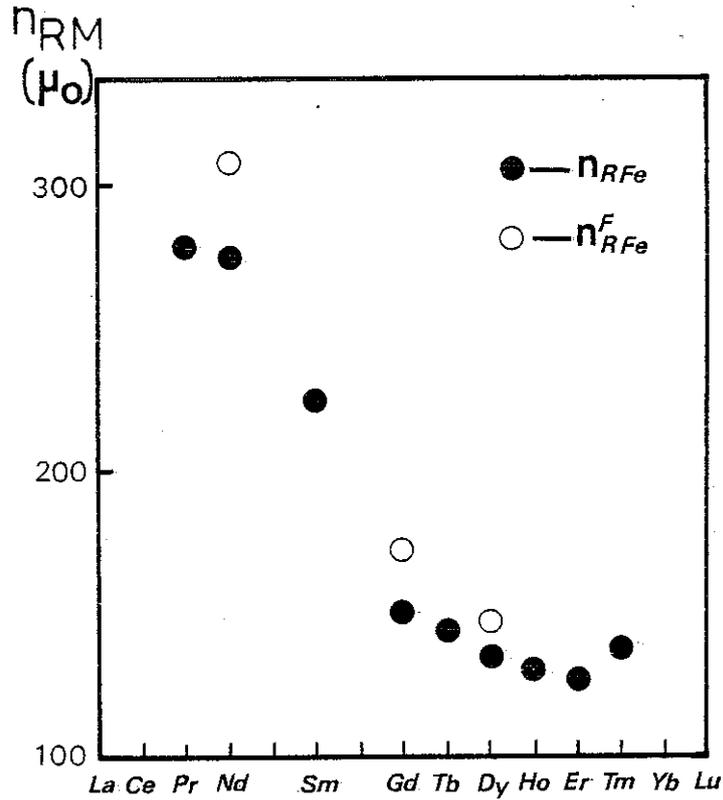
Dans un modèle de champ moléculaire, le moment des atomes de gadolinium est :

$$\mu_{\text{Gd}}(T) = \mu_{\text{Gd}}^0 \mathbf{B}_{7/2} \left( \frac{7 \mu_B B_{\text{ex}}^{\text{Gd}}}{k_B T} \right) \quad (\text{III-11})$$

où  $\mathbf{B}_{7/2}$  est la fonction de Brillouin pour la valeur  $J = 7/2$ ,  $B_{\text{ex}}^{\text{Gd}}$  est le champ moléculaire défini par :

$$B_{\text{ex}}^{\text{Gd}} = n_{\text{GdFe}}^{\text{F}} M_{\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}^*(T/T_c) \quad (\text{III-12})$$

La valeur du coefficient de champ moléculaire  $n_{\text{GdFe}}^{\text{F}}$  a été ajustée afin que la variation calculée du moment des atomes de gadolinium représente au mieux la variation expérimentale. Le meilleur accord correspond à la variation présentée sur l'encart de la figure II-14. La valeur de  $n_{\text{GdFe}}^{\text{F}}$  est 172  $\mu_0$  (figure II-1 et tableau III-1).



**Figure III-1** : Coefficients de champ moléculaire  $n_{RFe}$  dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  déduits de la valeur des températures de Curie (●) ou de la variation de l'aimantation dans l'état d'ordre (○)

**III-2 - INTERACTIONS DE CHAMP CRISTALLIN AGISSANT SUR L'ION  $Nd^{3+}$  DANS  $Nd_2Fe_{14}B$**

**III-2-1 - Hamiltonien de champ cristallin dans la structure quadratique des composés  $R_2Fe_{14}B$**

L'Hamiltonien de champ cristallin  $\mathcal{H}_{cc}$  agissant sur un ion de terres rares est habituellement décrit par une combinaison linéaire des opérateurs de Stevens  $O_{nm}^\alpha$  [40] :

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{\alpha} \sum_{n,m} B_{nm}^{\alpha} O_{nm}^{\alpha} \quad (\alpha = C, S) \quad (III-13)$$

où n est l'ordre de l'opérateur considéré, l'indice m varie de -n à n, l'indice  $\alpha$  repère la partie réelle (C) ou imaginaire (S) des opérateurs ; pour m = 0 cet indice est inutile, la contribution en  $\phi$  étant absente. Les coefficients  $B_{nm}^{\alpha}$  décrivent

l'intensité du champ cristallin, ils s'écrivent [40] :

$$B_{nm}^{\alpha} = \theta_J (1-\sigma_n) \langle r^n \rangle A_{nm}^{\alpha} \quad (\text{III-14})$$

où les  $\theta_J$  sont les coefficients de Stevens,  $\langle r^n \rangle$  les rayons moyens d'ordre  $n$  de la couche  $4f$ ,  $A_{nm}^{\alpha}$  les paramètres représentant les effets de l'environnement,  $(1-\sigma_n)$  des paramètres d'écrantage.

Dans la structure quadratique de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , les atomes de terres rares sont répartis sur 2 sites cristallographiques de symétrie locale ( $mm$ ), chacun occupé par 4 atomes. La direction principale de l'environnement sur un atome donné est nécessairement perpendiculaire à l'un des miroirs, ou confondue avec l'intersection entre ces miroirs. Elle correspond donc à l'une des directions  $[001]$ ,  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$ . Si l'on écrit l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{cc}$  en choisissant l'axe  $z$  selon la direction  $[001]$  et l'axe  $x$  selon  $[100]$ , les termes  $B_{n2}^C$ ,  $B_{n4}^S$  et  $B_{n6}^C$  dans la relation (III-13) sont nuls ; on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cc} = & B_{20}^O O_{20} + B_{22}^S O_{22}^S + B_{40}^O O_{40} + B_{42}^S O_{42}^S + B_{44}^C O_{44}^C \\ & + B_{60}^O O_{60} + B_{62}^S O_{62}^S + B_{64}^C O_{64}^C + B_{66}^S O_{66}^S \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

Pour 2 atomes du même site cristallographique, situés dans le même plan atomique, les environnements se déduisent par une rotation de  $\pi$ . Les directions principales de l'environnement sont identiques pour ces 2 atomes. Pour 2 atomes dans les plans en  $z = 0$  et  $z = 1/2$  respectivement, les environnements se déduisent par une rotation de  $\pi/2$  associée à l'axe hélicoïdal (Schéma, figure III-2).

Les considérations ci-dessus conduisent, pour un site donné, aux relations :

$$B_{nm}^{\alpha} (x_2, y_2, z) = B_{nm}^{\alpha} (x_1, y_1, z) \quad (\text{III-16})$$

$$B_{n0} (x_3, y_3, z) = B_{n0} (x_1, y_1, z+1/2) \quad (\text{III-17})$$

$$B_{n2}^S (x_3, y_3, z) = -B_{n2}^S (x_1, y_1, z+1/2) \quad (\text{III-18})$$

$$B_{n4}^C (x_3, y_3, z) = B_{n4}^C (x_1, y_1, z+1/2) \quad (\text{III-19})$$

$$B_{n6}^S (x_3, y_3, z) = -B_{n6}^S (x_1, y_1, z+1/2) \quad (\text{III-20})$$

où l'on a supposé les atomes 1 et 2 en  $z = 0$ , les atomes 3 et 4 en  $z = 1/2$ .

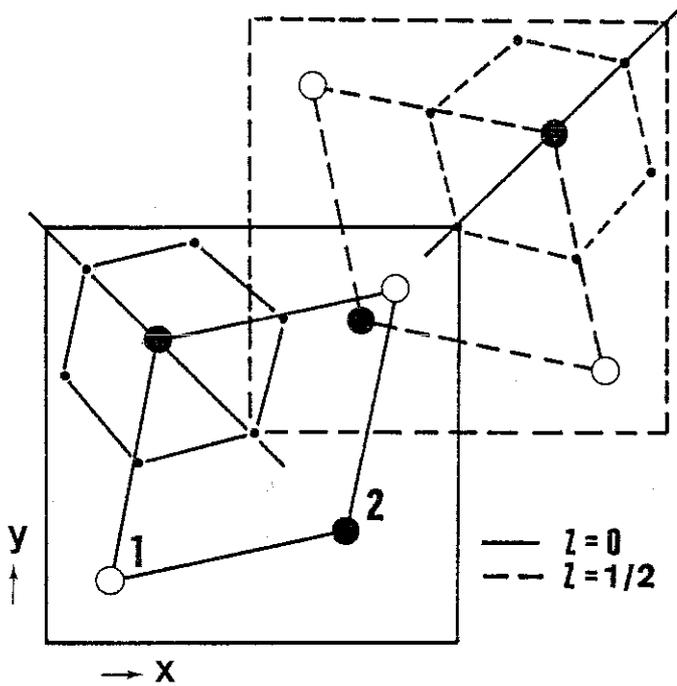


Figure III-2 :

Schéma mettant en évidence dans la structure de type  $Nd_2Fe_{14}B$ , la rotation de  $\pi/2$  des directions principales locales pour les atomes de terres rares en  $z = 0$  et  $z = 1/2$ .

III-2-2 - Analyse des mesures d'aimantation - Une nouvelle approche  
pour la détermination des paramètres de champ cristallin

L'analyse des mesures d'aimantation dans les alliages intermétalliques terres rares-métaux de transition doit prendre en compte simultanément les interactions agissant sur l'élément de transition et sur celui de terres rares. L'étude la plus complète dans ce domaine a été effectuée par Lu sur le composé  $NdCo_5$  [41]. L'Hamiltonien décrivant les interactions agissant sur l'ion 4f est écrit :

$$\mathcal{H}_{4f} = \mathcal{H}_{cc} - [n_{RM} \langle \vec{M}_{3d} \rangle + \vec{B}_{app}] \cdot \vec{M}_R \quad (III-21)$$

Dans cette relation, le deuxième terme représente les interactions d'échange entre atomes de métaux de transition et de terres rares, ainsi que l'action du champ appliqué. Les interactions d'échange entre atomes de terres rares, très faibles a priori, sont négligées.

La description des interactions agissant sur l'atome de métal de transition ne peut être que phénoménologique ; elle s'exprime :

$$E_{3d} = K_1^{3d} \sin^2 \theta_{3d} - [n_{RM} \langle \vec{M}_R \rangle + \vec{B}_{app}] \cdot \langle \vec{M}_{3d} \rangle \quad (III-22)$$

où l'anisotropie magnétocristalline 3d est exprimée en fonction de la seule

constante d'anisotropie  $K_1^{3d}$ . Le second terme dans cette relation représente les interactions d'échange 3d-4f et l'effet du champ appliqué.

La détermination de l'état d'énergie minimum de l'ion terre rare par diagonalisation de l'Hamiltonien (relation III-21) nécessite la connaissance de l'aimantation  $\langle \vec{M}_{3d} \rangle$ . Réciproquement, la minimisation de l'énergie du métal de transition selon la relation (III-22) est obtenue pour une valeur donnée de l'aimantation moyenne  $\langle \vec{M}_R \rangle$ . Ainsi, le calcul de la courbe d'aimantation associé à une anisotropie  $K_1^{3d}$  et à un ensemble de paramètres  $\{B_{nm}^\alpha\}$  correspond à la détermination d'un couple de valeur  $(\langle \vec{M}_R \rangle, \langle \vec{M}_{3d} \rangle)$  satisfaisant simultanément aux relations (III-21) et (III-22). La détermination des paramètres  $\{B_{nm}^\alpha\}$  est obtenue par ajustement progressif jusqu'à ce que les courbes d'aimantation calculées correspondent aux courbes expérimentales. A chaque valeur du champ magnétique, les valeurs de  $\langle \vec{M}_R \rangle$  et  $\langle \vec{M}_{3d} \rangle$  sont obtenues par une méthode itérative qui requiert un temps important de calcul à l'ordinateur.

Nous avons développé une nouvelle approche qui permet d'éviter la détermination à chaque étape de calcul des valeurs de  $\langle \vec{M}_R \rangle$  et  $\langle \vec{M}_{3d} \rangle$  correspondant à l'état d'équilibre associé à un ensemble de paramètres donnés. Cette approche met en jeu une comparaison entre constantes d'anisotropie calculées et expérimentales. Pour une direction donnée de  $\langle \vec{M}_{3d} \rangle$ , l'aimantation des atomes de terres rares est déterminée par diagonalisation de  $\mathcal{H}_{4f}$  (relation III-21). L'énergie totale du système alors obtenue ne correspond pas a priori au minimum, la direction de  $\langle \vec{M}_{3d} \rangle$  étant imposée. Cette énergie peut cependant être exprimée en termes de constantes d'anisotropie  $K_i$  (relation II-2) puisqu'un tel développement est applicable quelle que soit la valeur de l'énergie. Le calcul théorique de p constantes  $K_i$  se réduit donc à reproduire le même calcul (diagonalisation de  $\mathcal{H}_{4f}$  pour une direction de  $\langle \vec{M}_{3d} \rangle$ ) pour p valeurs du champ magnétique, puis à résoudre le système de p équations linéaires en  $K_i$ . Les paramètres de champ cristallin  $\{B_{nm}^\alpha\}$  sont alors obtenus par ajustement direct à l'ordinateur des constantes d'anisotropie calculées à celles obtenues expérimentalement.

Il est important à ce stade de souligner que le développement de l'énergie d'anisotropie magnétique en termes de constantes d'anisotropie indépendantes du module de l'aimantation et du champ, n'est pas strictement valable pour les systèmes fortement anisotropes. Aussi, afin que les constantes d'anisotropie calculées et expérimentales puissent être comparées, il est important que le calcul de l'énergie magnétique soit effectué pour une configuration qui approche autant que possible la situation physique réelle. Dans la mesure où l'anisotropie de l'aimantation et la non-colinéarité de la structure magnétique restent faibles, la direction approximative de l'aimantation spontanée sous un champ magnétique donné, peut être déduite

des courbes d'aimantation expérimentales. Cette direction est proche de celle des moments des atomes de transition et est utilisée dans l'expression de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{4f}$  (relation III-21). Notons enfin que la validité des paramètres de champ cristallin déterminés selon cette approche est vérifiée finalement par un calcul direct des courbes d'aimantation selon la méthode habituelle.

### III-2-3 - Détermination des paramètres de champ cristallin dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Nous avons utilisé l'approche décrite dans le paragraphe ci-dessus pour déduire les paramètres de champ cristallin agissant sur l'ion  $\text{Nd}^{+3}$  dans le composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Dans cette structure complexe, nous avons considéré que les atomes de fer forment un ensemble ferromagnétique dont l'anisotropie a été supposée identique à celle du composé  $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Les 8 atomes de terres rares dans la maille élémentaire ont été considérés séparément, tenant compte cependant des relations imposées par la symétrie cristallographique, et précisées dans le paragraphe III-2-1.

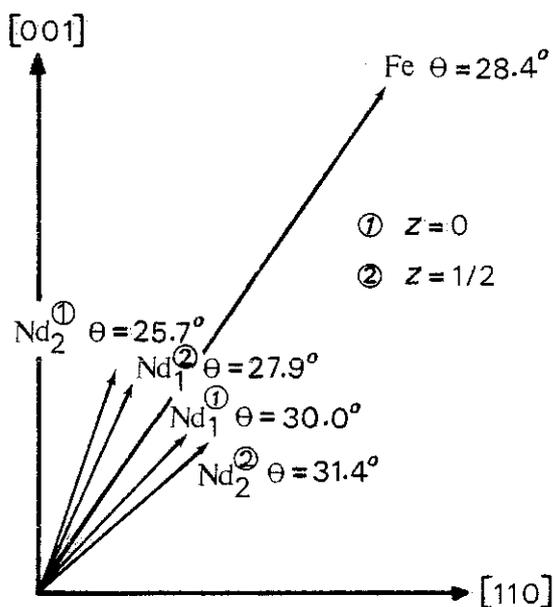
Afin de faciliter l'analyse, nous avons imposé un certain nombre de contraintes aux paramètres de champ cristallin. Les termes  $B_{42}^S$ ,  $B_{62}^S$  et  $B_{66}^S$  ont été négligés. Les rapports entre les termes d'ordre 2 ont été supposés identiques à ceux obtenus lors de l'analyse par effet Mössbauer du composé  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (voir chapitre IV). Il est apparu que ces rapports sont très proches de ceux correspondant au calcul de charges ponctuelles, lorsque la charge des atomes de fer est fixée à -0.5 (tableau III-2). Les rapports entre les divers termes d'ordre 4 du champ cristallin ont alors été choisis identiques à ceux issus d'un tel calcul (tableau III-2). Les termes  $B_{60}$  sur les 2 sites de terres rares ont été supposés identique, seuls étant libres de varier indépendamment les termes  $B_{64}^C$ . Enfin, la valeur du coefficient de champ moléculaire représentant les interactions d'échange Nd-Fe dans l'état ferromagnétique a été déduite de la variation thermique de l'aimantation spontanée ; elle vaut  $n_{\text{NdFe}}^F = 307 \mu_0$  (figure III-1).

**TABLEAU III-2** : Valeurs des paramètres de champ cristallin dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  : 1) Modèle de charges ponctuelles (M.C.P.), avec une charge  $-0,5$  sur les six sites de fer, une charge de  $+3$  sur les deux sites de néodyme et une charge de  $+1$  sur le site de bore. Le rayon considéré est de  $60 \text{ \AA}$ .  
 2) Détermination issue de l'analyse des courbes d'aimantation.  
 3) Paramètres d'ordre 2 déduits de l'étude par effet Mössbauer sur  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (voir chapitre IV),  $\sigma_2 = 0$ .

$B_{nm}^\alpha$ (K)	Site I (4f)			Site II (4g)		
	M.C.P.	Analyse courbes d'aimantation	Mössbauer	M.C.P.	Analyse courbes d'aimantation	Mössbauer
$B_{20}$	-21,85	- 2,2	- 4,87 (12)	-18,54	-2,2	- 4,94 (14)
$B_{22}^S$	14,37	$\pm 1,4$	$\pm 3,21$ (35)	-25,61	$\pm 4,3$	$\pm 9,70$ (19)
$B_{40}$	$12,65 \cdot 10^{-3}$	$12,3 \cdot 10^{-3}$		$11,03 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$	
$B_{42}^S$	$-19,02 \cdot 10^{-3}$			$-19,93 \cdot 10^{-3}$		
$B_{44}^C$	$-37,75 \cdot 10^{-3}$	$-36,7 \cdot 10^{-3}$		$35,37 \cdot 10^{-3}$	$34,4 \cdot 10^{-3}$	
$B_{60}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$12,5 \cdot 10^{-4}$		$-0,75 \cdot 10^{-4}$	$12,5 \cdot 10^{-4}$	
$B_{62}^S$	$3,22 \cdot 10^{-4}$			$-2,12 \cdot 10^{-4}$		
$B_{64}^C$	$10,31 \cdot 10^{-4}$	$189,4 \cdot 10^{-4}$		$-9,27 \cdot 10^{-4}$	$72,2 \cdot 10^{-4}$	
$B_{66}^S$	$-35,49 \cdot 10^{-4}$			$5,30 \cdot 10^{-4}$		

Les paramètres de champ cristallin correspondant au meilleur ajustement dans tout le domaine de température considéré sont reportés dans le tableau III-2. Les courbes d'aimantation calculées aux différentes températures sont comparées aux courbes expérimentales sur la figure II-15. Entre 4,2 K et 150 K, l'accord est excellent. En particulier, la courbe d'aimantation selon la direction [100] est reproduite, avec la transition magnétique en champ intense. A 4,2 K, la direction de l'aimantation spontanée est à  $28,5^\circ$  de l'axe  $\vec{c}$  proche de la valeur expérimentale,  $30,5^\circ$ . La température de réorientation prévue est 139 K, supérieure de 4 K à la valeur expérimentale (figure II-16). On observe cependant à température ambiante que l'anisotropie expérimentale est inférieure à la valeur prévue par le calcul. Un tel désaccord a déjà été observé dans le composé  $\text{NdCo}_5$ . Il n'est pas surprenant en raison des nombreuses simplifications introduites dans l'analyse. Une diminution de 15 % de tous les paramètres permet d'interpréter les propriétés magnétiques à température ambiante de façon tout à fait satisfaisante (figure II-15).

Les paramètres déduits de l'analyse ci-dessus procurent une description globale des interactions en jeu dans le composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Ils permettent en particulier de calculer la structure magnétique du composé à basses températures. Celle-ci est schématisée sur la figure III-3. La structure magnétique n'est pas colinéaire, mais tous les atomes sont dans un même plan, de type  $(1\bar{1}0)$ . L'angle entre les moments de néodyme et l'aimantation spontanée du sous-réseau des atomes de fer est compris entre  $0,5^\circ$ , pour les atomes  $\text{Nd}_1$  en  $z = 1/2$ , et  $3,0^\circ$ , pour les atomes  $\text{Nd}_2$  en  $z = 1/2$ .



**Figure III-3** : Représentation schématique de la structure magnétique de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  calculée à 4,2 K.



## C H A P I T R E   I V

### PROPRIETES MAGNETIQUES, A L'ECHELLE ATOMIQUE, DES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$

Pour une analyse du magnétisme à l'échelle atomique dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , nous avons entrepris d'une part des mesures de diffraction de neutrons polarisés afin de déterminer les valeurs des moments magnétiques sur les différents sites cristallographiques, d'autre part, des mesures par effet Mössbauer permettant de caractériser les interactions hyperfines agissant sur les noyaux de terres rares (champs hyperfins et interactions quadrupolaires).

#### IV-1 - DETERMINATION DES MOMENTS MAGNETIQUES DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$ PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISES

##### IV-1-1 - Principe de mesure

L'interaction des neutrons avec l'atome se compose essentiellement de deux termes :

- une interaction nucléaire forte neutron-noyau qui conduit à la diffusion nucléaire.
- une interaction magnétique dipolaire et de contact neutron-électron qui conduit à la diffusion magnétique. Celle-ci dépend de l'orientation des spins portés par les particules en interaction.

L'intensité diffractée par un cristal magnétique, pour une réflexion caractérisée par le vecteur de diffusion  $\vec{k} = ha^* + kb^* + lc^*$ , est donnée par la relation [42] :

$$I_{\vec{k}}^{ss'} \propto | \langle s' | \sum_j [b_j - p (\vec{\sigma} \cdot \vec{M}_{j\perp}) f_j] \exp 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j | s \rangle |^2 \quad (IV-1)$$

où  $s$  et  $s'$  désignent l'état de spin des neutrons avant et après diffusion,  $b_j$  est la longueur de diffusion nucléaire ou longueur de Fermi, de l'atome  $j$ ,

$p = \gamma e^2 / 2M_n c^2 = 0,2696 \cdot 10^{-12}$ ,  $\vec{\sigma}$  est l'opérateur de Pauli,  $\vec{M}_{j\perp}$  est la projection dans le plan de diffusion du moment  $\vec{M}_j$ ,  $f_j$  le facteur de forme associé.

Etant donné un repère orthonormé xyz quelconque,  $\vec{M}_j$  peut être décomposé en :

$$\vec{M}_j = \vec{M}_j^x + \vec{M}_j^y + \vec{M}_j^z \quad (IV-2)$$

La projection de chaque vecteur  $\vec{M}_j^\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) dans le plan de diffusion est notée  $\vec{M}_{j\perp}^\alpha$ . Les états possibles des neutrons  $s$  et  $s'$  étant + ou -, les éléments de matrice  $I_{\vec{k}}^{ss'}$  s'écrivent :

$$I_{\vec{k}}^{++} \propto \left| \sum_j [b_j - p \left( \sum_\alpha M_{j\perp z}^\alpha \right) f_j] \exp 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j \right|^2 \quad (IV-3)$$

$$I_{\vec{k}}^{-+} \propto \left| p \sum_j \sum_\alpha (M_{j\perp x}^\alpha - i M_{j\perp y}^\alpha) f_j \exp 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j \right|^2 \quad (IV-4)$$

$$I_{\vec{k}}^{+-} \propto \left| p \sum_j \sum_\alpha (M_{j\perp x}^\alpha + i M_{j\perp y}^\alpha) f_j \exp 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j \right|^2 \quad (IV-5)$$

$$I_{\vec{k}}^{--} \propto \left| \sum_j [b_j + p \left( \sum_\alpha M_{j\perp z}^\alpha \right) f_j] \exp 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j \right|^2 \quad (IV-6)$$

Choisissant le repère xyz de telle façon que  $\hat{x}$  soit perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{k}$  (c'est à dire dans le plan de diffusion), on obtient :

$$\vec{M}_{j\perp}^x = M_j^x (1, 0, 0) \quad (IV-7)$$

$$\vec{M}_{j\perp}^y = -M_j^y (0, \cos^2 \alpha, \sin \alpha \cos \alpha) \quad (IV-8)$$

$$\vec{M}_{j\perp}^Z = -M_j^Z (0, \sin\alpha\cos\alpha, \sin^2\alpha) \quad (\text{IV-9})$$

où  $\alpha$  est l'angle entre l'axe  $\hat{z}$  et le vecteur de diffusion  $\vec{k}$ . Introduisant les paramètres

$$F_N = \sum_j b_j \exp 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j \quad (\text{IV-10})$$

et  $F_M^\alpha = p \sum_j M_j^\alpha f_j \exp 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j \quad (\alpha = x, y, z) \quad (\text{IV-11})$

on obtient :

$$I_{\vec{k}}^{++} \propto |F_N + (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha) \sin\alpha|^2 \quad (\text{IV-12})$$

$$I_{\vec{k}}^{-+} \propto |F_M^x + i(F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha) \cos\alpha|^2 \quad (\text{IV-13})$$

$$I_{\vec{k}}^{+-} \propto |F_M^x - i(F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha) \cos\alpha|^2 \quad (\text{IV-14})$$

$$I_{\vec{k}}^{--} \propto |F_N - (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha) \sin\alpha|^2 \quad (\text{IV-15})$$

Les intensités mesurées dans une expérience de diffraction de neutrons polarisés sont respectivement  $I_+ = I^{++} + I^{-+}$  et  $I_- = I^{--} + I^{+-}$ , soit

$$I_{\pm} = F_N^2 \pm 2F_N \cdot (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha) \sin\alpha + (F_M^x)^2 + (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha)^2 \quad (\text{IV-16})$$

Le processus habituel de mesures associe les intensités de diffraction mesurées lorsque les neutrons sont successivement parallèles puis antiparallèles au champ. On définit le rapport de polarisation  $R(\vec{k})$  comme le rapport des deux intensités :

$$R = \frac{I_+}{I_-} = \frac{F_N^2 + 2F_N \cdot (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha) \sin\alpha + (F_M^x)^2 + (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha)^2}{F_N^2 - 2F_N \cdot (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha) \sin\alpha + (F_M^x)^2 + (F_M^y \cos\alpha + F_M^z \sin\alpha)^2} \quad (\text{IV-17})$$

Dans un corps ferromagnétique, tous les moments sont parallèles, on peut poser que l'axe  $\hat{z}$  est parallèle à la direction de l'aimantation spontanée,

soit  $\vec{M}_S // \hat{z}$ , d'où  $F_M^X = F_M^Y = 0$ . Le rapport de polarisation peut s'exprimer :

$$R = \frac{F_N^2 + 2q^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}{F_N^2 - 2q^2 F_N F_M + q^2 F_M^2} \quad (\text{IV-18})$$

où  $F_M = F_M^Z$ ,  $q = \sin\alpha$  (IV-19)

Si la structure est centrosymétrique,  $F_N$  et  $F_M$  sont réels ; on définit alors  $\gamma = F_M/F_N$ , le rapport de polarisation s'écrit :

$$R = \frac{1/q^2 + 2\gamma + \gamma^2}{1/q^2 - 2\gamma + \gamma^2} \quad (\text{IV-20})$$

Lorsque le vecteur de diffusion  $\vec{k}$  est perpendiculaire à la direction de l'aimantation et de la polarisation des neutrons ( $q = 1$ ), l'expression de  $R$  se simplifie :

$$R = \left( \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \right)^2 \quad (\text{IV-21})$$

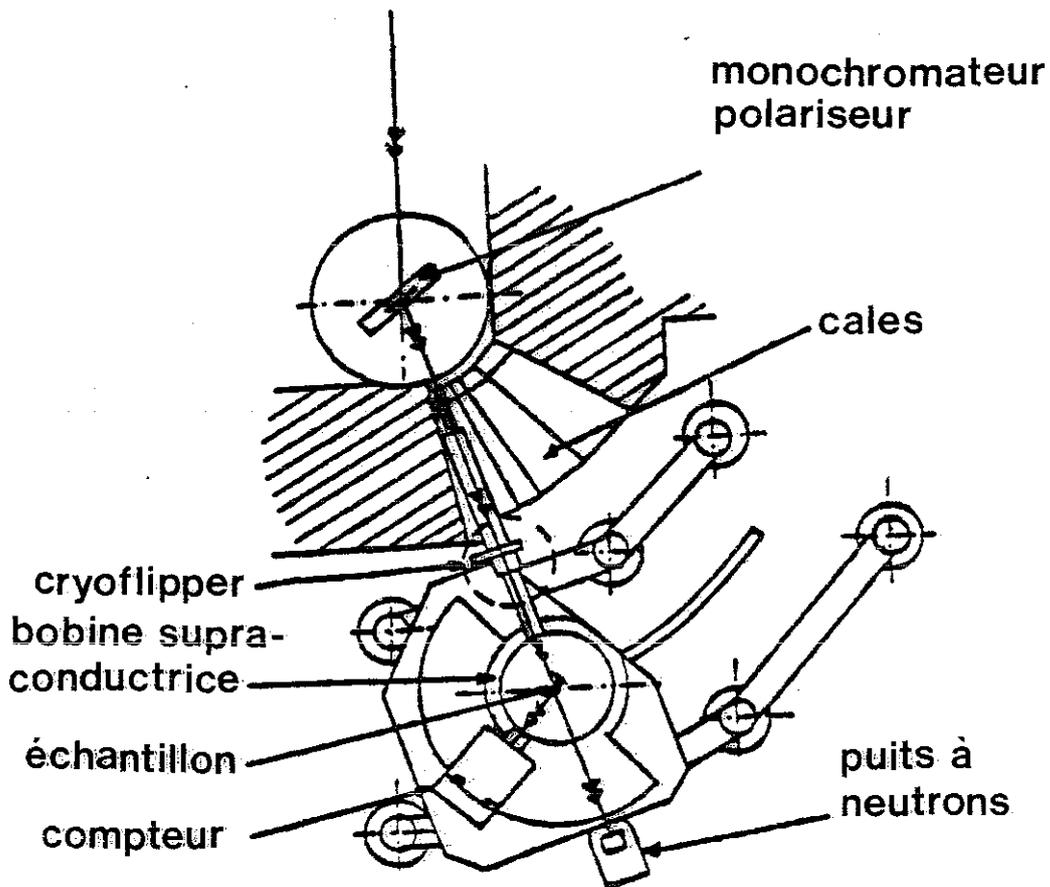
La connaissance des  $F_N$ , déterminés par l'étude de la structure cristallographique (chapitre I), et celle des  $\gamma$ , déterminés par la mesure des rapports de polarisation, permet de calculer les facteurs de structure magnétique

$$F_M = \gamma F_N \quad (\text{IV-22})$$

En raison du terme d'interférence entre  $F_M$  et  $F_N$ , le rapport de polarisation diffère largement de l'unité dès que  $F_M$  n'est pas très faible devant  $F_N$ . De plus ce rapport est mesuré dans des conditions expérimentales, de champ appliqué et de température, fixes. Il en résulte que la diffraction des neutrons polarisés est une méthode très précise de détermination des facteurs de structure magnétique, si la structure nucléaire est bien connue.

#### IV-1-2 - Appareillage

Les mesures de diffraction de neutrons polarisés ont été réalisées à l'aide du diffractomètre D3 de l'Institut Laue-Langevin. Ce diffractomètre deux axes est installé sur la source de neutrons thermiques, la longueur d'onde des neutrons incidents peut être comprise entre 0,7 et 1,2 Å. Le schéma de principe de l'appareillage est représenté sur la figure IV-1.



**Figure IV-1** : Schéma du diffractomètre à neutrons polarisés D3 de l'Institut Laue-Langevin.

Le faisceau de neutrons non polarisés, issu du coeur du réacteur est diffracté par un monochromateur, qui a le double rôle d'extraire un faisceau de neutrons monochromatiques et de les polariser. Le monochromateur est un cristal de CoFe, dont on utilise la réflexion de Bragg (200) pour laquelle le rapport  $\gamma = F_M/F_N$  est égal à +1. Un champ magnétique "polariseur" vertical rend le cristal monodomaine, celui-ci ne réfléchit plus alors que les neutrons d'un des deux états de spin. La polarisation est maintenue par un champ "guide" d'une centaine d'Oersted. Schématiquement, le champ guide est constitué de deux régions séparées par une feuille supraconductrice d'environ  $10 \mu$  d'épaisseur qui forme un "cryoflipper" des neutrons [43]. Durant la 1ère phase correspondant à la mesure de l'intensité  $I_+$ , le champ a le même signe des deux côtés de la feuille. Dans la 2ème phase, pour la mesure de  $I_-$ , la feuille supraconductrice constitue une frontière étroite entre deux régions où les directions du

champ guide sont inversées. Le faisceau de neutrons traverse la feuille sans changement de spin ; sa direction de polarisation relativement au champ magnétique se trouve donc tournée de  $180^\circ$  lors de la traversée de la feuille.

#### IV-1-3 - Résultats sur $Y_2Fe_{14}B$

Le cristal de  $Y_2Fe_{14}B$  étudié avait la forme d'une plaquette de  $6,5 \times 4 \times 0,8 \text{ mm}^3$ , la plus longue dimension étant selon l'axe  $\vec{c}$  de facile aimantation. Un champ magnétique vertical de 4,6 T, produit par une bobine supraconductrice, était appliqué le long de l'axe  $\vec{c}$  du cristal. Les mesures ont été effectuées successivement à 4,2 K et 250 K. A 4,2 K, 213 réflexions du plan équatorial, formant un ensemble de 69 réflexions indépendantes ont été mesurées avec des neutrons de longueur d'onde  $\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$  (tableau IV-1). Les réflexions les plus intenses ont été également mesurées à  $\lambda_n = 0,751 \text{ \AA}$  afin d'effectuer les corrections d'extinction (tableau IV-2). A 250 K, 125 réflexions, parmi lesquelles 68 sont indépendantes, ont été mesurées avec des neutrons de longueur d'onde  $\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$  (tableau IV-3).

Les rapports de polarisation mesurés ont été corrigés de plusieurs imperfections expérimentales. Les imperfections dues à l'expérience sont liées à la polarisation incomplète du faisceau incident ( $P_+ = P_- = 0,966$  à  $\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$  et  $P_+ = P_- = 0,972$  à  $\lambda_n = 0,751 \text{ \AA}$ ), et à la contamination en  $\lambda/2$  (0,072 % à  $\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$ , 0,037 % à  $\lambda_n = 0,751 \text{ \AA}$ ). Les corrections expérimentales dues à l'échantillon ne concernent que l'extinction puisque l'absorption qui affecte autant les intensités  $I_+$  et  $I_-$  ne change pas la valeur du rapport R. Nous avons utilisé le modèle classique de Becker et Coppens [44], les paramètres d'extinction affinés sont  $t = 7 \text{ \mu m}$  et  $G = 400$ , correspondant à une mosaïque  $\eta = 1/2 \sqrt{\pi} G = 3'$ . Les rapports de polarisation calculés à  $\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$  et  $\lambda_n = 0,751 \text{ \AA}$  sont comparés aux valeurs expérimentales dans le tableau IV-2. Les facteurs de structure magnétique  $F_M$  de l'ensemble des réflexions ont été déduits des valeurs expérimentales de  $\gamma$  et des facteurs de structure nucléaire calculés  $F_N$  en utilisant la relation (IV-18), c'est à dire dans l'hypothèse d'une structure magnétique colinéaire (tableau IV-1). Les longueurs de diffusion utilisées étaient  $b_Y = 0,765 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $b_{Fe} = 0,954 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$  et  $b_B = 0,535 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ . Les facteurs de Debye-Waller à 4,2 K ont été supposés tous égaux ; les valeurs choisies à 250 K étaient  $B_Y = B_{Fe} = 0,55 \text{ \AA}^2$  et  $B_B = 1,4 \text{ \AA}^2$  [23].

**TABLEAU IV-1** : Rapports de polarisation mesurés dans  $Y_2Fe_{14}B$  à 4,2 K avec une longueur d'onde des neutrons  $\lambda_n = 1,018$  Å. Valeurs de  $\gamma$  et des facteurs de structure magnétique expérimentaux et calculés.

h	k	l	sin $\theta/\lambda$	R	$\gamma$	$F_M^{exp}$	$F_M^{cal}$
2	0	0	0,1147	23,41 (23)	0,7272	3,50 (1)	3,78
6	0	0	0,3440	4,34 (20)	0,3661	0,69 (1)	0,66
3	3	0	0,2432	3,76 (1)	0,3598	8,60 (10)	8,34
1	1	0	0,0811	18,91 (21)	0,6842	-2,02 (1)	-2,43
2	1	0	0,1282	5,30 (10)	0,4145	-1,17 (1)	-1,85
3	1	0	0,1813	0,70 (1)	-0,0933	0,20 (1)	0,16
4	1	0	0,2364	4,04 (1)	0,3913	-10,52 (18)	-10,14
5	1	0	0,2923	2,72 (1)	0,2578	-2,28 (1)	-2,11
6	1	0	0,3487	1,95 (10)	0,1719	-0,24 (2)	-0,44
7	1	0	0,4054	1,73 (1)	0,9201	1,15 (2)	-0,42
9	1	0	0,5192	1,30 (10)	0,0752	0,02 (1)	-0,04
2	2	0	0,1622	0,82 (1)	-0,0513	-0,14 (1)	-0,06
3	2	0	0,2067	3,53 (10)	0,3232	0,33 (1)	0,39
5	2	0	0,3087	3,42 (2)	0,3113	1,16 (1)	1,05
6	2	0	0,3626	1,76 (1)	0,1487	1,39 (1)	1,20
7	2	0	0,4174	1,88 (1)	0,1747	4,25 (4)	4,00
8	2	0	0,4728	1,69 (1)	0,1458	3,62 (4)	3,14
9	2	0	0,5286	1,01 (2)	0,0022	0,01 (2)	0,07
4	3	0	0,2867	3,39 (2)	0,3095	-1,29 (1)	-1,50
5	3	0	0,3343	6,64 (13)	0,4649	-0,93 (1)	-0,99
6	3	0	0,3846	2,68 (3)	0,2515	0,82 (1)	0,89
7	3	0	0,4366	1,47 (1)	0,0999	-0,87 (1)	-0,71
9	3	0	0,5439	1,22 (2)	0,0503	-0,32 (2)	-0,24
4	4	0	0,3243	1,30 (1)	0,0683	0,65 (1)	0,59
5	4	0	0,3671	1,53 (2)	0,1085	-0,22 (1)	-0,22
6	4	0	0,4134	3,14 (3)	0,2904	1,36 (1)	1,29
7	4	0	0,4622	2,44 (6)	0,2298	-0,36 (1)	-0,50
6	5	0	0,4478	1,22 (1)	0,0513	0,22 (1)	0,13
7	5	0	0,4932	1,33 (4)	0,0736	-0,17 (2)	0,14
8	5	0	0,5409	2,37 (14)	0,2352	0,30 (2)	0,42
6	6	0	0,4865	1,47 (1)	0,1110	3,34 (4)	3,00
0	8	0	0,4587	1,20 (1)	0,0410	0,24 (1)	
10	1	0	0,5762	1,06 (5)	0,0154	0,05 (4)	-0,05
11	1	0	0,6333	1,17 (1)	0,443	1,06 (2)	1,11
10	2	0	0,5847	1,08 (1)	0,0205	0,18 (2)	0,36
11	2	0	0,6410	1,12 (1)	0,0302	0,34 (3)	-0,08
12	2	0	0,6975	1,03 (14)	0,0079	0,01 (2)	-0,01
10	3	0	0,5986	2,34 (1)	0,2310	-0,14 (1)	0,26
11	3	0	0,6537	1,27 (7)	0,0630	0,05 (3)	-0,28
12	3	0	0,7092	1,04 (1)	0,0119	-0,31 (2)	-0,54
13	3	0	0,7649	1,03 (4)	0,0066	-0,04 (4)	-0,02
9	4	0	0,5647	1,25 (20)	0,0583	0,01 (1)	0,25
12	4	0	0,7252	1,05 (1)	0,0121	0,18 (3)	0,16
13	4	0	0,7798	1,02 (2)	0,0038	0,11 (4)	-0,01
9	5	0	0,5903	1,36 (20)	0,0814	-0,17 (7)	-0,21
11	5	0	0,6928	1,15 (8)	0,0356	-0,11 (5)	-0,03
12	5	0	0,7453	1,08 (2)	0,0197	-0,17 (3)	-0,12
13	5	0	0,7986	1,12 (6)	0,0282	-0,13 (6)	-0,03
8	6	0	0,5733	1,00 (7)	-0,0204	0,07 (1)	0,01
9	6	0	0,6201	1,21 (1)	0, 523	-1,22 (2)	-1,05
10	6	0	0,6686	2,00 (29)	0,1687	0,14 (3)	0,04
11	6	0	0,7184	1,10 (8)	0,0209	-0,10 (7)	-0,12
12	6	0	0,7692	1,41 (40)	0,0691	0,22 (21)	0,03
7	7	0	0,5676	1,75 (3)	0,1452	-0,78 (2)	-0,67
10	7	0	0,6998	1,08 (3)	0,0183	-0,08 (3)	-0,12
11	7	0	0,7475	1,07 (2)	0,0163	-0,12 (4)	-0,07
12	7	0	0,7965	1,20 (11)	0,0443	0,19 (7)	0,02
7	8	0	0,6095	1,39 (22)	0,0849	0,08 (4)	-0,03
8	8	0	0,6486	1,14 (1)	0,0343	0,40 (2)	0,30
9	8	0	0,6904	1,17 (7)	0,0373	-0,15 (4)	-0,14
10	8	0	0,7342	2,40 (89)	0,2593	0,17 (6)	0,02
9	9	0	0,7297	1,05 (1)	0,0132	0,30 (2)	0,30
10	9	0	0,7713	1,03 (1)	0,0075	0,00 (1)	0,01
0	12	0	0,6880	1,10 (26)	0,0181	0,02 (3)	0,10
-4	0	0	0,2293	7,24 (14)	0,4855	0,52 (1)	
-4	2	0	0,2564	6,10 (15)	0,4396	0,89 (1)	
-8	-3	0	0,4899	0,95 (4)	-0,0156	0,02 (1)	
13	2	0	0,7541	1,26 (122)	0,0603	0,08 (24)	0,03
11	4	0	0,6711	1,12 (10)	0,0293	0,05 (4)	

**TABLEAU IV-2** : Affinement de l'extinction dans  $Y_2Fe_{14}B$  à 4,2 K : rapports de polarisation calculés et observés.  $Y_T$  représente la correction d'extinction sur les rapports de polarisation.

Longueur d'onde raie	$\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$			$\lambda_n = 0,751 \text{ \AA}$				
	h	k	l	$R_{cal}$	$R_{obs}$	$Y_T$	$R_{cal}$	$R_{obs}$
2 0 0	25,39	23,41	(24)	0,974	27,76	27,76	(79)	0,986
1 1 0	16,36	18,91	(21)	0,991	17,32	17,32	(46)	0,995
4 1 0	4,04	4,04	( 1)	0,761	4,66	4,66	( 1)	0,876
4 4 0	1,30	1,30	( 1)	0,996	1,30	1,30	( 1)	0,998
5 1 0	2,74	2,72	( 6)	0,986	2,77	2,82	( 1)	0,993
5 2 0	3,44	3,42	( 2)	0,997	3,48	3,54	( 3)	0,999
6 2 0	1,84	1,85	( 1)	0,992	1,85	1,80	( 1)	0,996
6 6 0	1,47	1,47	( 1)	0,944	1,52	1,52	( 1)	0,972
7 2 0	1,88	1,88	( 1)	0,935	1,94	1,94	( 1)	0,966
7 3 0	1,47	1,47	( 1)	0,996	1,47	1,48	( 1)	0,998
8 2 0	1,69	1,69	( 1)	0,944	1,74	1,75	( 5)	0,971

**TABLEAU IV-3** : Rapports de polarisation mesurés dans  $Y_2Fe_{14}B$  à 250 K avec une longueur d'onde des neutrons  $\lambda_n = 1,018$  Å. Valeurs de Y et des facteurs de structure magnétique expérimentaux et calculés.

h	k	l	sin $\theta/\lambda$	R	Y	F <sub>M</sub> <sup>exp</sup>	F <sub>M</sub> <sup>cal</sup>
2	0	0	0,1147	19,10 (19)	1,0550	5,06 (1)	3,50
4	0	0	0,2293	10,32 (38)	0,5668	0,61 (1)	
6	0	0	0,3440	4,88 (16)	0,3948	0,75 (1)	0,72
3	3	0	0,2432	3,33 (1)	0,3290	7,86 (9)	7,82
8	0	0	0,4587	1,19 (1)	0,0286	0,16 (1)	
1	1	0	0,0811	27,14 (42)	0,7566	-2,24 (1)	-2,54
2	1	0	0,1282	4,66 (6)	0,3848	-1,08 (1)	-1,61
3	1	0	0,1813	0,61 (1)	-0,1288	0,27 (1)	0,15
4	1	0	0,2364	3,54 (1)	0,3576	-9,62 (17)	-9,50
5	1	0	0,2923	2,41 (1)	0,2281	-2,02 (1)	-1,91
6	1	0	0,3487	1,80 (7)	0,1502	-0,21 (1)	-0,45
7	1	0	0,4054	1,78 (1)	1,0696	1,09 (2)	-0,40
9	1	0	0,5192	1,55 (14)	0,1183	0,04 (1)	
2	2	0	0,1622	0,80 (1)	-0,0573	-0,15 (1)	-0,06
3	2	0	0,2067	4,28 (17)	0,3707	0,38 (1)	0,54
4	2	0	0,2564	8,50 (25)	0,5148	1,05 (1)	1,18
5	2	0	0,3087	3,05 (2)	0,2831	1,05 (1)	1,01
6	2	0	0,3626	1,68 (1)	0,1351	1,26 (1)	1,17
7	2	0	0,4174	1,78 (1)	0,1594	3,88 (4)	3,71
8	2	0	0,4728	1,63 (1)	0,1348	3,34 (4)	2,96
9	2	0	0,5286	0,98 (3)	-0,0057	0,03 (2)	0,04
4	3	0	0,2867	2,91 (2)	0,2718	-1,13 (1)	-1,33
5	3	0	0,3343	6,97 (18)	0,4755	-0,95 (1)	-0,98
6	3	0	0,3846	2,59 (3)	0,2433	0,79 (1)	0,79
7	3	0	0,4366	1,42 (1)	0,0900	-0,78 (1)	-0,70
8	3	0	0,4899	1,05 (3)	0,0101	0,02 (1)	
9	3	0	0,5439	1,18 (2)	0,0433	-0,28 (2)	-0,23
4	4	0	0,3243	1,27 (1)	0,0625	0,60 (1)	0,49
5	4	0	0,3671	1,50 (3)	0,1052	-0,21 (1)	-0,20
6	4	0	0,4134	2,75 (3)	0,2574	1,22 (1)	1,17
7	4	0	0,4622	2,49 (7)	0,2352	-0,37 (1)	-0,51
8	4	0	0,5128	1,74 (2)	0,1426	0,62 (1)	0,54
6	5	0	0,4478	1,21 (1)	0,0496	0,21 (1)	0,12
7	5	0	0,4932	1,39 (4)	0,0846	-0,19 (2)	0,10
8	5	0	0,5409	2,28 (15)	0,2251	0,29 (2)	0,40
6	6	0	0,4865	1,43 (1)	0,1029	3,10 (4)	2,80
10	0	0	0,5733	1,27 (8)	0,0693	0,09 (2)	
12	0	0	0,6880	1,25 (42)	0,0660	0,08 (10)	
10	1	0	0,5762	1,20 (7)	0,0492	0,16 (5)	-0,05
11	1	0	0,6333	1,15 (1)	0,0397	0,95 (2)	1,03
12	1	0	0,6904	1,36 (14)	0,0783	-0,26 (9)	
13	1	0	0,7475	1,09 (2)	0,0238	-0,18 (5)	
10	2	0	0,5847	1,07 (1)	0,0182	0,16 (2)	0,33
11	2	0	0,6410	1,17 (1)	0,0411	0,41 (3)	-0,07
12	2	0	0,6975	1,17 (10)	0,0409	0,03 (1)	-0,01
10	3	0	0,5986	2,25 (38)	0,2244	0,19 (4)	
11	3	0	0,6537	1,30 (8)	0,0646	-0,02 (4)	
12	3	0	0,7092	1,04 (1)	0,0118	-0,30 (2)	-0,50
13	3	0	0,7649	1,04 (5)	0,0090	-0,05 (6)	-0,01
9	4	0	0,5647	1,56 (31)	0,1136	0,03 (1)	0,22
10	4	0	0,6175	1,12 (26)	0,0339	0,04 (7)	-0,05
11	4	0	0,6711	1,14 (15)	0,0344	0,06 (5)	0,02
12	4	0	0,7252	1,05 (1)	0,0135	0,19 (3)	0,15
13	4	0	0,7798	0,97 (3)	-0,0099	0,02 (4)	
9	5	0	0,5903	1,92 (50)	0,1719	-0,35 (12)	-0,19
11	5	0	0,6928	1,04 (9)	0,0094	-0,03 (7)	-0,02
12	5	0	0,7453	1,06 (2)	0,0158	-0,14 (4)	-0,11
13	5	0	0,7986	1,08 (7)	0,0189	-0,09 (8)	-0,03
9	6	0	0,6201	1,19 (1)	0,0474	-1,11 (2)	-0,98
10	6	0	0,6686	1,31 (23)	0,0742	0,06 (4)	0,05
11	6	0	0,7184	0,99 (6)	-0,0031	0,02 (1)	-0,11
12	6	0	0,7692	1,67 (39)	0,1322	0,42 (17)	0,03
7	7	0	0,5676	1,69 (3)	0,1363	-0,74 (3)	-0,64
10	7	0	0,6998	1,04 (4)	0,0106	-0,05 (4)	-0,11
12	7	0	0,7965	1,10 (21)	0,0253	0,11 (19)	0,02
7	8	0	0,6095	1,94 (63)	0,1720	0,16 (7)	-0,01
8	8	0	0,6486	1,13 (1)	0,0317	0,37 (2)	0,28
10	8	0	0,7342	1,94 (105)	0,1997	0,13 (9)	0,02

Projection de Fourier

La méthode d'analyse la plus directe des résultats obtenus par mesure de diffraction de neutrons polarisés consiste à effectuer une projection de la densité d'aimantation par transformation de Fourier des facteurs de structure magnétique. Ces derniers sont en effet les coefficients de la décomposition en série de Fourier de la densité d'aimantation  $\rho(x, y, z)$  dans l'espace réel :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} F_M(h, k, l) \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)] \quad (\text{IV-23})$$

V étant le volume de la maille.

La mesure de l'ensemble des raies  $hk0$  permet d'obtenir la projection de la densité d'aimantation dans le plan  $(001)$ . Celle-ci s'écrit :

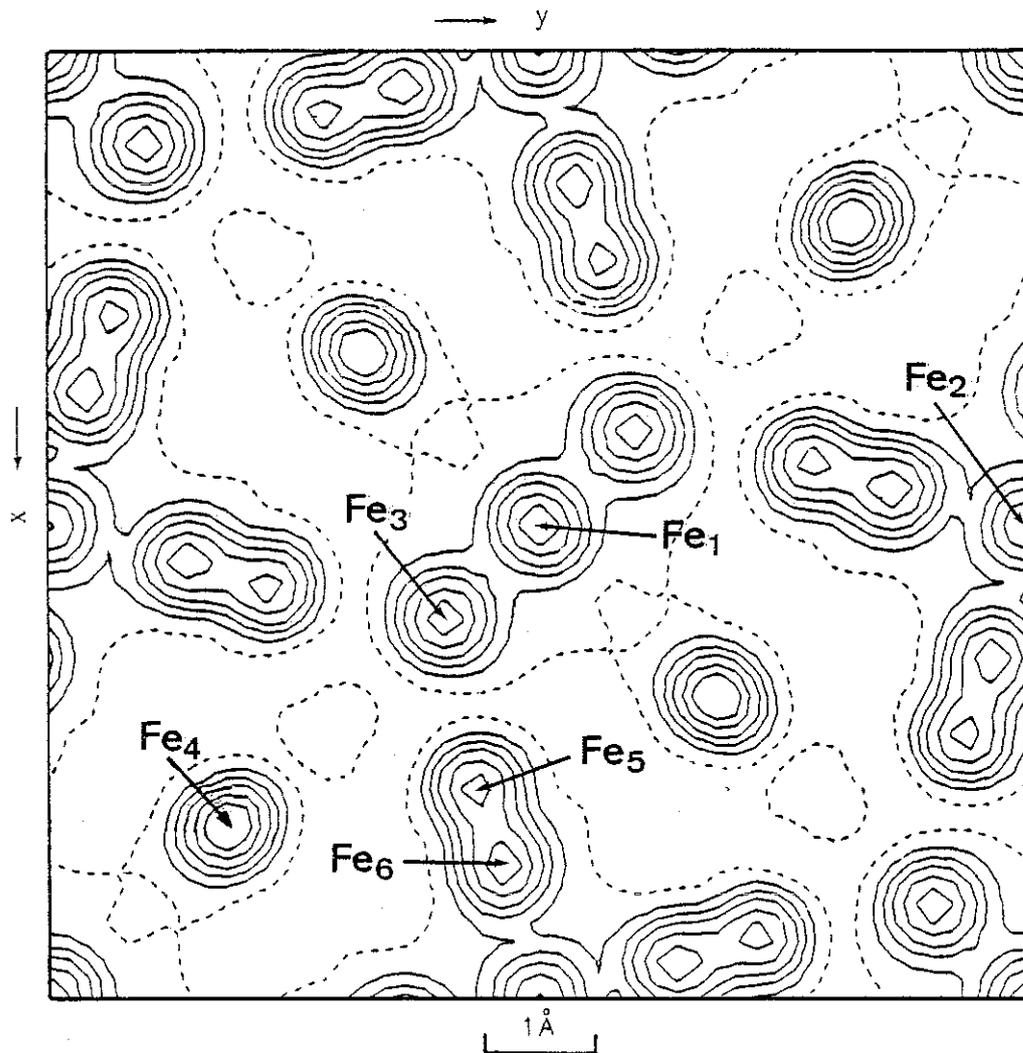
$$\rho(x, y) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k F_M(h, k, 0) \exp -2\pi i (hx + ky) \quad (\text{IV-24})$$

S étant la surface de la projection de la maille. La transformation de Fourier requiert théoriquement la connaissance des facteurs de structure de toutes les raies de type  $(hk0)$ . Dans  $Y_2Fe_{14}B$ , à 4,2 K nous avons mesuré toutes les réflexions jusqu'à  $\sin\theta/\lambda = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ . A ces valeurs de l'angle de Bragg, le facteur de forme magnétique est de l'ordre de  $10^{-2}$ . La projection de Fourier déduite des seules réflexions mesurées n'est alors pas affectée de façon significative par l'omission des réflexions aux valeurs de  $\sin\theta/\lambda$  supérieures. La projection de la densité d'aimantation à 4,2 K ainsi obtenue est présentée sur la figure IV-2. Les maximums de densité d'aimantation correspondent à la position des atomes de fer dans la maille. L'examen qualitatif des contours magnétiques révèle directement que les atomes  $Fe_4(8j_2)$  au centre des antiprismes de fer présentent un moment magnétique supérieur à la moyenne des moments observés sur l'ensemble des atomes. Inversement la valeur des moments des atomes  $Fe_2(4c)$ , dans le plan des terres rares, est légèrement réduite.

Moments magnétiques des atomes de fer sur différents sites

Une détermination des moments magnétiques sur les différents sites cristallographiques des atomes de fer dans  $Y_2Fe_{14}B$  peut être obtenue par une analyse quantitative des facteurs de structure magnétique. Les mesures d'aimantation sur monocristaux ont mis en évidence l'arrangement ferromagnétique des atomes de fer dont le

moment moyen est peu inférieur à celui du fer métal. Il est alors justifié a priori de supposer en première approximation que le facteur de forme du fer est identique, sur les différents sites cristallographiques, à celui mesuré par Moon [45] dans le fer métal. Nous avons déterminé les moments magnétiques des atomes de fer par affinement des facteurs de structure magnétique, en utilisant une méthode de moindres carrés. Les seules inconnues dans cette procédure sont les moments des atomes de fer sur les 6 sites différents. Les facteurs de structure magnétique calculés à l'issue de cet affinement sont reportés dans les tableaux IV-1 et IV-3 correspondant respectivement à 4,2 K et 250 K. Les valeurs obtenues des moments magnétiques sont reportées dans le tableau IV-4. Le moment du fer est maximum sur le site  $Fe_4$ ,  $2,8\mu_B$  à 4,2 K ; au contraire il est inférieur à  $2\mu_B$  sur le site  $Fe_2$ .



**Figure IV-2** : Projection de la densité d'aimantation selon la direction [001] dans  $Y_2Fe_{14}B$  à 4,2 K.

**TABEAU IV-4** : Moments des atomes de fer sur les différents sites cristallographiques dans  $Y_2Fe_{14}B$  à 4,2 K et 250 K. Moments des atomes de fer et projections des moments de néodyme selon la direction de facile aimantation dans  $Nd_2Fe_{14}B$  à 4,2 K. Les erreurs sur les valeurs des moments sont indiquées entre parenthèses, elles tiennent compte d'une erreur statistique ( $= 0,02 \mu_B$ ) et d'une erreur attribuée aux approximations faites dans l'analyse ( $= 0,03 \mu_B$ ).

Atome Notation de Herbst et al [18]	MOMENTS MAGNETIQUES ( $\mu_B$ )							
	$R_1$	$R_2$	Fe <sub>1</sub>	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>6</sub>
			4e	4c	8j <sub>1</sub>	8j <sub>2</sub>	16k <sub>1</sub>	16k <sub>2</sub>
$Y_2Fe_{14}B$ T=4,2 K	...	...	2,15(5)	1,95(5)	2,40(4)	2,80(4)	2,25(3)	2,25(3)
$Y_2Fe_{14}B$ T=250 K	...	...	2,00(6)	1,90(6)	2,15(5)	2,65(5)	2,15(4)	2,15(4)
$Nd_2Fe_{14}B$ T=4,2 K	2,30(5)	2,25(5)	2,10(6)	2,75(6)	2,30(5)	2,85(5)	2,60(4)	2,60(4)

Le moment moyen qui est de  $2,32 \mu_B/Fe$  peut être comparé à la valeur  $2,10 \mu_B$  obtenue lors des mesures d'aimantation macroscopique. On en déduit que la polarisation des électrons de conduction, est de  $0,22 \mu_B$ . A 250 K, le moment moyen des atomes de fer est de  $2,20 \mu_B$ , il est réduit de 6 % par rapport à la valeur à 4,2 K. On note que pour les atomes Fe<sub>3</sub>, la réduction du moment magnétique est de 11 % entre 4,2 K et 250 K.

#### IV-1-4 - Détermination des moments magnétiques dans $Nd_2Fe_{14}B$

Le cristal de  $Nd_2Fe_{14}B$  utilisé pour l'étude de neutrons polarisés est une plaquette de  $5 \times 10 \times 0,8 \text{ mm}^3$ , la plus longue direction correspondant à l'axe  $\vec{c}$ . L'expérience a été effectuée à 4,2 K. A cette température, les mesures d'aimantation ont révélé que la direction de facile aimantation est à  $30^\circ$  de l'axe  $\vec{c}$ , dans un plan (110). Cette direction correspond à l'axe [335] qui a été aligné selon le champ vertical de 4,6 T produit par la bobine supraconductrice. 400 réflexions dont 137

sont indépendantes ont été mesurées à la longueur d'onde des neutrons  $\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$  (Tableau IV-5). L'affinement de l'extinction a été réalisé en comparant les valeurs mesurées des rapports de polarisation des 18 réflexions les plus intenses à 1,018 Å et 0,75 Å (Tableau IV-6). Les paramètres d'extinction affinés sont  $t = 11 \mu\text{m}$  et  $G = 10$  (la mosaïque  $\eta$  vaut environ  $1^\circ$ ). Les rapports de polarisation calculés sont comparés aux valeurs expérimentales dans le tableau IV-6. Dans la structure de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , les effets du champ cristallin ne favorisent pas une configuration colinéaire des moments de néodyme, comme nous l'avons discuté au chapitre précédent. Cependant, l'analyse des mesures d'aimantation révèle que les effets de non colinéarité ne sont pas importants. Nous avons donc calculé les valeurs de  $\gamma$  en utilisant comme pour  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  la relation (IV-18) correspondant au cas d'une structure ferromagnétique colinéaire. Les valeurs obtenues pour l'ensemble des réflexions sont données dans le tableau IV-5. Pour le calcul des facteurs de structure magnétique  $F_M^{\text{exp}}$ , présentés dans le même tableau, les facteurs de structure nucléaire ont été calculés en utilisant les mêmes valeurs de paramètres de position et de température que pour  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , la longueur de diffusion du néodyme a été prise égale à  $0,769 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ .

Les moments magnétiques de néodyme et de fer sur les différents sites cristallographiques ont été déduits en utilisant la même procédure que pour  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Le facteur de forme du néodyme a été supposé identique à celui calculé pour l'état de l'ion saturé  $J_z = -9/2$ . Les facteurs de structure magnétique calculés  $F_M^{\text{cal}}$  sont reportés dans le tableau IV-5. Les valeurs des moments magnétiques obtenues sont rapportées dans le tableau IV-4. Le moment du néodyme sur chaque site est de l'ordre de  $2,2 \mu_B$ , alors que la valeur calculée avec les paramètres d'échange et de champ cristallin déduits des mesures d'aimantation sur monocristal est de  $3,25 \mu_B$  très proche de la valeur maximale de l'ion saturé. Le moment magnétique moyen des atomes de fer est de  $2,57 (3) \mu_B$ , supérieur de  $0,24 \mu_B$  à celui observé dans  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Cette contribution induite n'est pas distribuée également sur tous les atomes, elle atteint  $0,8 \mu_B$  pour les atomes  $\text{Fe}_2$ .



**TABLEAU IV-6** : Affinement de l'extinction dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  à 4,2 K : rapports de polarisation calculés et observés.  $Y_T$  représente la correction d'extinction sur les rapports de polarisation.

Longueur d'onde raie			$\lambda_n = 1,018 \text{ \AA}$			$\lambda_n = 0,751 \text{ \AA}$		
h	k	l	$R_{\text{cal}}$	$R_{\text{obs}}$	$Y_T$	$R_{\text{cal}}$	$R_{\text{obs}}$	$Y_T$
3	$\bar{3}$	0	5,39	5,17 (1)	0,898	5,43	5,44 (2)	0,945
2	3	$\bar{4}$	3,46	3,39 (1)	0,974	3,53	3,32 (1)	0,986
4	1	$\bar{3}$	3,08	3,01 (1)	0,955	3,17	3,17 (1)	0,976
7	2	$\bar{3}$	1,27	1,26 (1)	0,994	1,27	1,27 (1)	0,997
8	2	$\bar{3}$	1,09	1,10 (1)	0,998	1,09	1,09 (1)	0,999
3	3	$\bar{3}$	3,09	3,03 (1)	0,958	3,17	3,17 (1)	0,977
5	5	$\bar{3}$	1,74	1,73 (1)	0,981	1,76	1,76 (1)	0,990
6	6	$\bar{3}$	1,49	1,47 (1)	0,977	1,51	1,51 (1)	0,988
0	7	$\bar{3}$	4,26	4,12 (1)	0,961	4,39	4,39 (2)	0,979
4	1	$\bar{2}$	3,80	3,74 (1)	0,986	3,87	3,87 (2)	0,992
7	2	$\bar{2}$	2,21	2,22 (1)	0,980	1,27	1,27 (1)	0,989
3	3	$\bar{2}$	4,09	4,03 (1)	0,974	4,19	4,19 (2)	0,986
4	4	$\bar{2}$	4,89	4,84 (1)	0,974	5,03	5,03 (3)	0,986
5	$\bar{5}$	1	2,18	2,19 (1)	0,983	2,21	2,21 (1)	0,991
4	1	$\bar{1}$	7,38	7,09 (1)	0,963	7,67	7,67 (4)	0,980
8	2	$\bar{1}$	2,24	2,22 (1)	0,985	2,27	2,27 (2)	0,992
6	$\bar{6}$	0	1,82	1,82 (1)	0,932	1,89	1,87 (1)	0,964
5	$\bar{5}$	0	2,10	2,10 (1)	0,955	2,16	2,17 (1)	0,976

## IV-2 - ANALYSE PAR EFFET MÖSSBAUER DES INTERACTIONS HYPERFINES

### SUR L'ION DE TERRES RARES DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$

#### IV-2-1 - Généralités sur les interactions hyperfines

Pour un atome de terres rares, les interactions hyperfines entre le noyau et l'environnement mettent en jeu deux interactions d'origines différentes, l'une magnétique, l'autre électrostatique [46].

##### Interactions magnétiques hyperfines

Les interactions hyperfines d'origine magnétique s'expriment en fonction du champ hyperfin  $B_{hf}$  agissant sur le moment du noyau  $\mu_N$  :

$$\mathcal{H}_M = - \mu_N \cdot B_{hf} \quad (IV-25)$$

Dans le cas des terres rares, il est habituel de décomposer ce champ hyperfin en trois contributions :

$$B_{hf} = B_{4f} + B_{sp} + B_{tr} \quad (IV-26)$$

où  $B_{4f}$  est le champ hyperfin dû aux électrons 4f localisés sur le site de terre rare considéré. Ce champ résulte de l'interaction dipolaire entre le moment du noyau et les moments de spin et orbital de l'ion 4f, ainsi que de la polarisation de coeur par les électrons 4f. Pour les atomes de terres rares, le terme d'interaction associé au moment orbital lorsqu'il n'est pas nul, conduit à la contribution essentielle à  $B_{4f}$ . Le champ de self-polarisation  $B_{sp}$  est créé par la polarisation de la bande de conduction résultant des interactions d'échange sur le site considéré entre les électrons itinérants (5d, 6s) et les électrons 4f. On peut distinguer une contribution de contact due aux électrons 6s et une contribution de polarisation de coeur due aux électrons 5d. D'après des études sur d'autres composés intermétalliques de terres rares, ce champ hyperfin est maximum dans les composés avec le gadolinium où il atteint environ 0,1 T [47]. Enfin le champ transféré  $B_{tr}$  est produit par la polarisation de la bande de conduction due aux atomes magnétiques de l'environnement. Ce champ représente indirectement la valeur des interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques dans le solide. Dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , il provient a priori essentiellement des interactions avec les atomes de fer. Par comparaison avec les autres composés intermétalliques, il doit être d'un ordre de grandeur supérieur à  $B_{sp}$  [48].

Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques entre le noyau dont la charge est  $\rho_N(\vec{r})$  et le potentiel de l'environnement  $V(\vec{r})$  s'expriment :

$$\mathcal{H}_{el} = \int_N \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r \quad (IV-27)$$

La dimension du noyau étant petite par rapport au rayon moyen des orbitales électroniques, il est possible de faire un développement classique au point du noyau :

$$\mathcal{H}_{el} = C^{te} + \frac{1}{6} (\Delta V)_0 \int_N r^2 \rho_N(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{6} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int_N (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d^3r \quad (IV-28)$$

Le second terme dans cette expression est à l'origine du déplacement isomérique qui vaut :

$$\delta_{IS} = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \langle r^2 \rangle_N |\psi(0)|^2 \quad (IV-29)$$

où  $Ze$  est la charge du noyau,  $\langle r^2 \rangle_N$  son rayon carré moyen, et  $|\psi(0)|^2$  est la probabilité de présence des électrons au noyau.

Le dernier terme dans l'expression (IV-28) représente l'interaction quadrupolaire

$$\mathcal{H}_Q = \frac{|e|Q}{2I(2I-1)} (V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2) \quad (IV-30)$$

où  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  sont les composantes du gradient de champ électrique  $V$ , telles que  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , et ( $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ ).  $\hat{I}_x^2$ ,  $\hat{I}_y^2$ ,  $\hat{I}_z^2$  sont proportionnels à travers le terme  $|e|Q / 2I(2I-1)$  aux composantes du moment quadrupolaire du noyau.

Les valeurs propres associées à l'interaction quadrupolaire seule s'expriment :

$$E_Q = \frac{|e|Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (IV-31)$$

où  $m_I$  est une valeur propre du moment magnétique nucléaire  $\hat{I}_z$  et  $\eta$  un paramètre qui décrit l'asymétrie de l'environnement :

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{V_{zz}} \quad (\text{IV-32})$$

On distingue deux contributions d'origines différentes au gradient de champ électrique sur un noyau, une contribution due à la distribution non sphérique des électrons sur l'atome considéré  $(V)_{at}$ , l'autre résultant de la symétrie non cubique de l'environnement  $(V)_{env}$ . Pour les ions de terres rares, le terme  $(V)_{at}$  est proportionnel au moment quadrupolaire de la couche 4f, le terme  $(V)_{env}$  est proportionnel au potentiel cristallin. En raison des effets d'anti-écran, le véritable potentiel de l'environnement doit être corrigé d'un facteur  $(1 - \gamma_\infty)$  où  $\gamma_\infty$  est le facteur de Sternheimer [49]. On en déduit :

$$A_{20} = - \frac{|e|}{4} (V_{zz})_{env} / (1 - \gamma_\infty) \quad (\text{IV-33})$$

et  $A_{22}^C = \eta A_{20}$  (IV-34)

où  $A_{20}$  et  $A_{22}^C$  ont leur signification habituelle (chapitre III).

#### IV-2-2 - Effet Mössbauer - Principe et appareillage

Soit un noyau dans un état excité  $E_1$  de durée de vie  $\tau$ . L'émission d'un rayon  $\gamma$  d'énergie  $E_\gamma$  accompagne la transition vers l'état fondamental  $E_0$ . En raison de la conservation de l'énergie et de l'impulsion, une énergie de recul est communiquée au noyau lors de cette transition. On a

$$E_1 - E_0 = E_\gamma + E_{recul} \quad (\text{IV-35})$$

avec  $E_{recul} = E_\gamma^2 / 2Mc^2$  (IV-36)

L'effet Mössbauer est lié à la possibilité, dans la matrice, d'une émission ou absorption  $\gamma$  sans énergie de recul. La spectroscopie associée correspond à l'absorption résonante dans un échantillon par des noyaux de même nature que ceux qui sont source de l'émission  $\gamma$ . Elle permet la détermination des interactions hyperfines.

L'émission ou absorption sans recul résultent des fortes interactions entre les atomes dans la matrice. La masse  $M$  du noyau dans la relation (IV-36) doit être remplacée par la masse totale du solide. L'énergie de recul est ainsi inférieure aux

énergies de vibration possibles du réseau et il existe une probabilité finie pour qu'une transition nucléaire s'effectue sans aucune énergie de recul. On montre que cette probabilité, dénommée coefficient Mössbauer  $f$ , vaut :

$$f = \exp(-K^2 \langle x^2 \rangle) \quad (\text{IV-37})$$

où  $K$  vaut  $E_\gamma / hc$  et  $\langle x^2 \rangle$  est la valeur quadratique moyenne du déplacement des noyaux.

Sous l'effet des interactions hyperfines, les énergies des niveaux du noyau considéré, dans l'échantillon étudié, ne correspondent pas exactement à l'énergie du rayonnement émis par les noyaux dans la source. Aussi, dans une expérience de spectroscopie Mössbauer, la source est déplacée à une vitesse  $v$  variable. L'énergie des rayons  $\gamma$  est modulée par effet Doppler  $E_\gamma = (1 \pm v/c) E_{\gamma,0}$  où  $E_{\gamma,0}$  est l'énergie des rayons  $\gamma$  émis par la source immobile. Un phénomène d'absorption résonante se produit dans l'échantillon lorsque  $E_\gamma$  correspond exactement à une transition possible d'un état du multiplet fondamental du noyau à un état du multiplet excité.

#### Appareillage Mössbauer et méthode de mesure

Les composants essentiels d'un spectromètre Mössbauer sont une source radioactive, un absorbant constitué par l'échantillon étudié, un détecteur de rayons  $\gamma$ . Les contraintes expérimentales différentes pour les deux noyaux étudiés lors de notre travail ( $^{155}\text{Gd}$  et  $^{161}\text{Dy}$ ) conduisent à des appareillages de conceptions différentes.

#### Spectroscopie Mössbauer du noyau $^{155}\text{Gd}$

Le parent radioactif du noyau  $^{155}\text{Gd}$  est  $^{155}\text{Eu}$  qui vient peupler l'état excité à 86,55 keV (figure IV-3). La durée de vie de l'isotope  $^{155}\text{Eu}$  est de 5 ans. Le moment angulaire de l'état fondamental du noyau  $^{155}\text{Gd}$  est  $I = 3/2^-$ , celui de l'état excité  $I = 5/2^+$ . Un schéma des transitions possibles est présenté sur la figure IV-4. L'Europium  $^{155}\text{Eu}$  est obtenu par irradiation au réacteur Siloé du C.E.N.G. de 15 à 20 milligrammes de poudre de  $\text{SmPd}_3$  enrichie en isotope  $^{154}\text{Sm}$ .

Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure IV-5-a. En raison de la forte valeur de  $E_\gamma$  pour le gadolinium, le coefficient Mössbauer  $f$  est très faible au-dessus de 50 K lorsque les excitations du réseau deviennent peuplées. C'est pourquoi la source comme l'échantillon sont maintenus à basses températures. La source se déplace à une vitesse qui évolue entre +8mm/s et -8mm/s, elle est reliée au moteur par une tige de 600 mm de long. L'échantillon, placé dans une enceinte à vide, peut être chauffé jusqu'à 50 K.

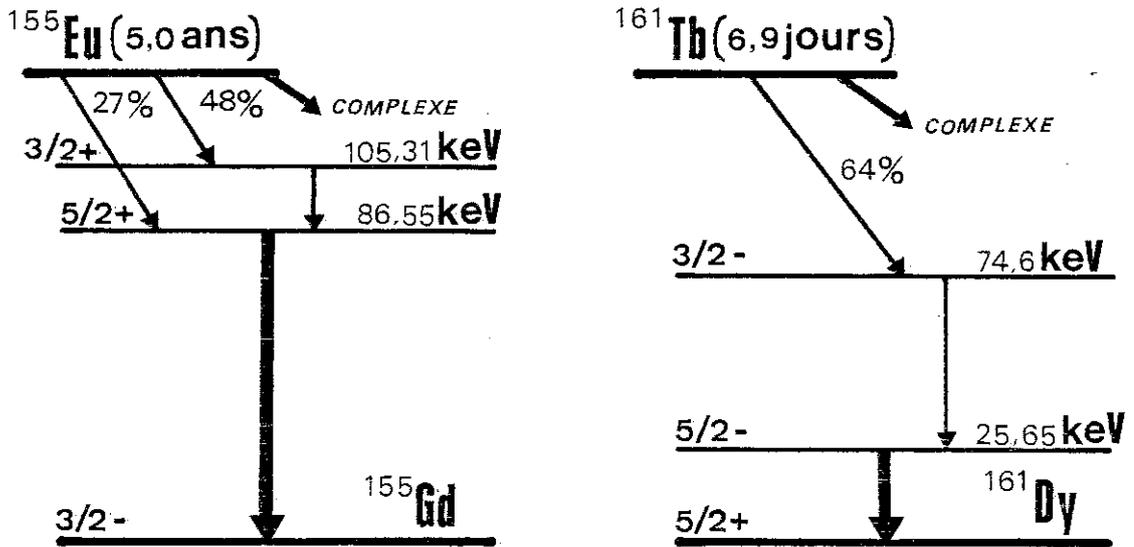


Figure IV-3 : Schémas de décroissance associés au noyau  $^{155}\text{Eu}$ , parent radioactif de  $^{155}\text{Gd}$  et  $^{161}\text{Tb}$ , parent radioactif de  $^{161}\text{Dy}$ .

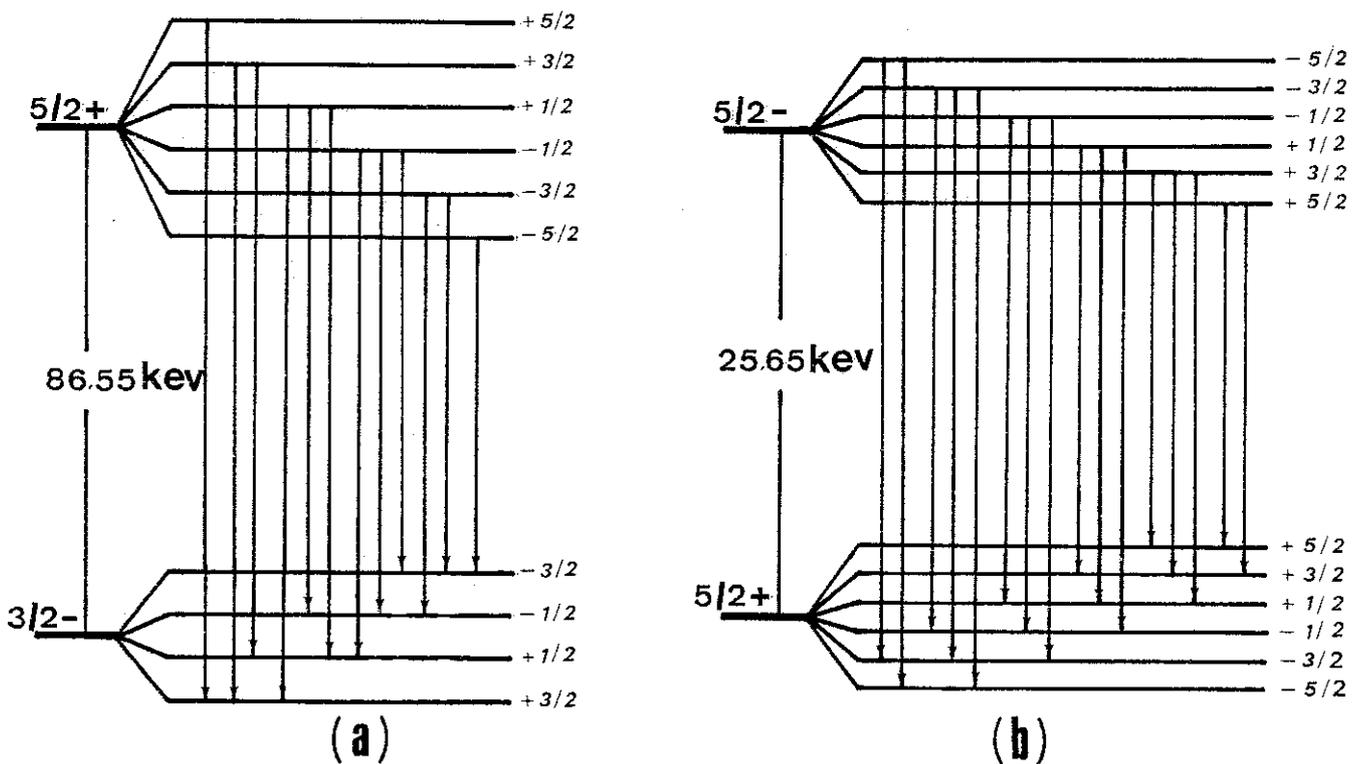


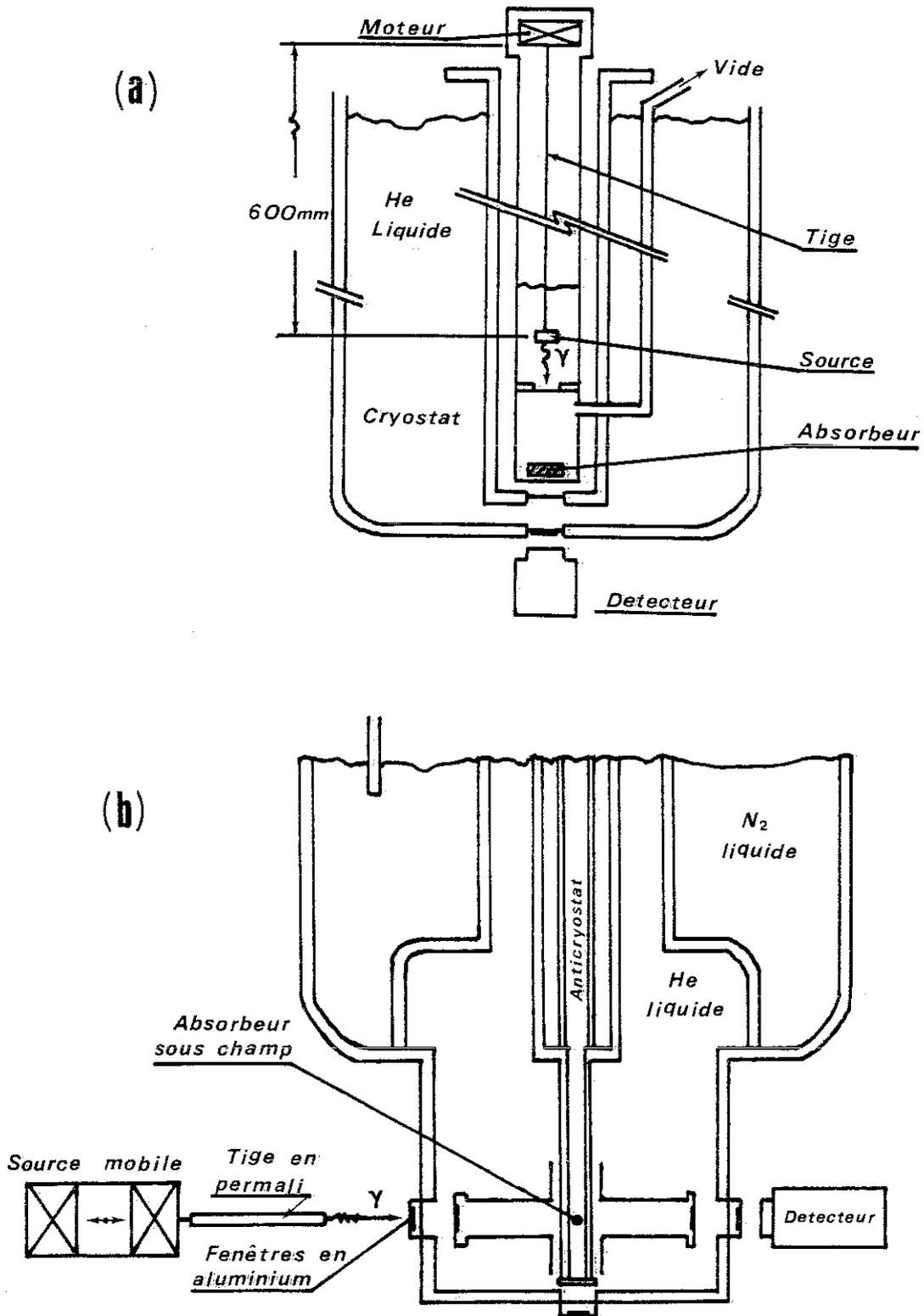
Figure IV-4 : Transitions possibles

- (a) - entre l'état fondamental  $I = 3/2^-$  et l'état excité  $I = 5/2^+$  du noyau  $^{155}\text{Gd}$
- (b) - entre l'état fondamental  $I = 5/2^+$  et l'état excité  $I = 5/2^-$  du noyau  $^{161}\text{Dy}$ .

**Figure IV-5** : Schéma des installations expérimentales utilisées

(a) - pour la spectroscopie Mössbauer du noyau  $^{155}\text{Gd}$

(b) - pour la spectroscopie Mössbauer du noyau  $^{161}\text{Dy}$



Spectroscopie Mössbauer du noyau  $^{161}\text{Dy}$

Le parent radioactif du noyau  $^{161}\text{Dy}$  est  $^{161}\text{Tb}$  qui vient peupler l'état excité du dysprosium à 25,65 keV (schéma de la figure IV-3). La durée de vie de l'isotope  $^{161}\text{Tb}$  est de 6,9 jours. Le moment angulaire de l'état fondamental du noyau  $^{161}\text{Dy}$  est  $I = 5/2^+$ , celui de l'état excité  $I = 5/2^-$ . Un schéma des transitions possibles est présenté sur la figure IV-4. Le terbium  $^{161}\text{Tb}$  est obtenu par irradiation au réacteur Siloé du C.E.N.G. de 15 à 20 milligrammes de poudre de  $\text{GdF}_3$  enrichie à 90 % en isotope  $^{160}\text{Gd}$ . Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure IV-5-b. La source est fixée sur un moteur qui engendre un mouvement dont la vitesse varie sinusoidalement avec le temps entre + 300 et - 300 mm/s environ, balayant ainsi toute la gamme possible des energie de transition. l'échantillon, placé dans un cryostat à hélium liquide, est soumis au rayonnement  $\gamma$  qui traverse des fenêtres en beryllium. Le rayonnement  $\gamma$  émis par l'échantillon est détecté par effet photoélectrique à l'aide d'une diode en germanium intrinsèque. Les  $\gamma$  détectés sont classés après amplification en fonction de la vitesse de la source, donc de l'énergie, à l'aide d'un analyseur multicanal contenant 800 canaux.

IV-2-3 - Etude par effet Mössbauer sur le noyau  $^{155}\text{Gd}$  du composé  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Détermination des interactions quadrupolaires

En raison de la distribution sphérique des électrons 4f associée au moment orbital nul dans le cas du gadolinium, la seule contribution dans  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  au gradient de champ électrique sur les noyaux  $^{155}\text{Gd}$  provient de l'environnement. Une étude des interactions quadrupolaires dans le composé  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est donc favorable en vue d'obtenir une détermination locale des paramètres de champ cristallin sur les 2 sites cristallographiques de terres rares dans la structure  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Le spectre d'effet Mössbauer obtenu à 4,2 K sur un échantillon réduit en poudre de  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est présenté sur la figure IV-6. Le spectre est mal résolu, comme il est habituel pour le noyau  $^{155}\text{Gd}$ . L'intégrale de transmission pour le composé étudié a été calculée par une diagonalisation numérique de l'Hamiltonien total.

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_{el} \quad (\text{IV-38})$$

où  $\mathcal{H}_M$  représente les interactions magnétiques hyperfines (relation IV-25) et  $\mathcal{H}_{el}$  les interactions électrostatiques (relation IV-28). Un ajustement des spectres théoriques aux spectres expérimentaux par une méthode de moindres carrés nous a

permis de déterminer, sur chacun des deux sites de terres rares, les divers paramètres considérés dans l'Hamiltonien, c'est à dire le champ hyperfin  $B_{hf}$ , le déplacement isomérique  $\delta_{IS}$  et les coefficients  $V_{zz}$  et  $\eta$  décrivant les interactions quadrupolaires (Tableau IV-7). Le meilleur résultat obtenu dans cette analyse correspond aux spectres présentés sur la figure IV-6. Les valeurs de  $\bar{A}_{20}$  et  $\bar{A}_{22}^C$  déduites pour les deux sites cristallographiques de celles de  $V_{zz}$  et  $\eta$  en utilisant les relations (IV-33) et (IV-34) sont données dans le tableau IV-8. Dans ce tableau, les angles  $(\theta, \phi)$  repèrent pour chaque site la direction du champ hyperfin par rapport aux directions locales principales du gradient de champ électrique. En fait, la direction du champ hyperfin est unique, parallèle à l'axe [001] de facile aimantation du composé, alors que les directions locales principales du gradient de champ électrique ne sont pas les mêmes pour les deux sites. De plus, la description des effets de champ cristallin est simplifiée lorsque le même axe [001] est choisi comme l'axe z de quantification, les autres axes principaux [110] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  correspondant respectivement à x et y. Les directions principales pour chaque site alors déduites dans ce repère unique sont représentées sur le schéma en encart de la figure IV-6. Les paramètres de champ cristallin, donnés dans le tableau IV-7, sont, pour le site 1 (4f) :

$$A_{20} = \bar{A}_{20} \quad (IV-39)$$

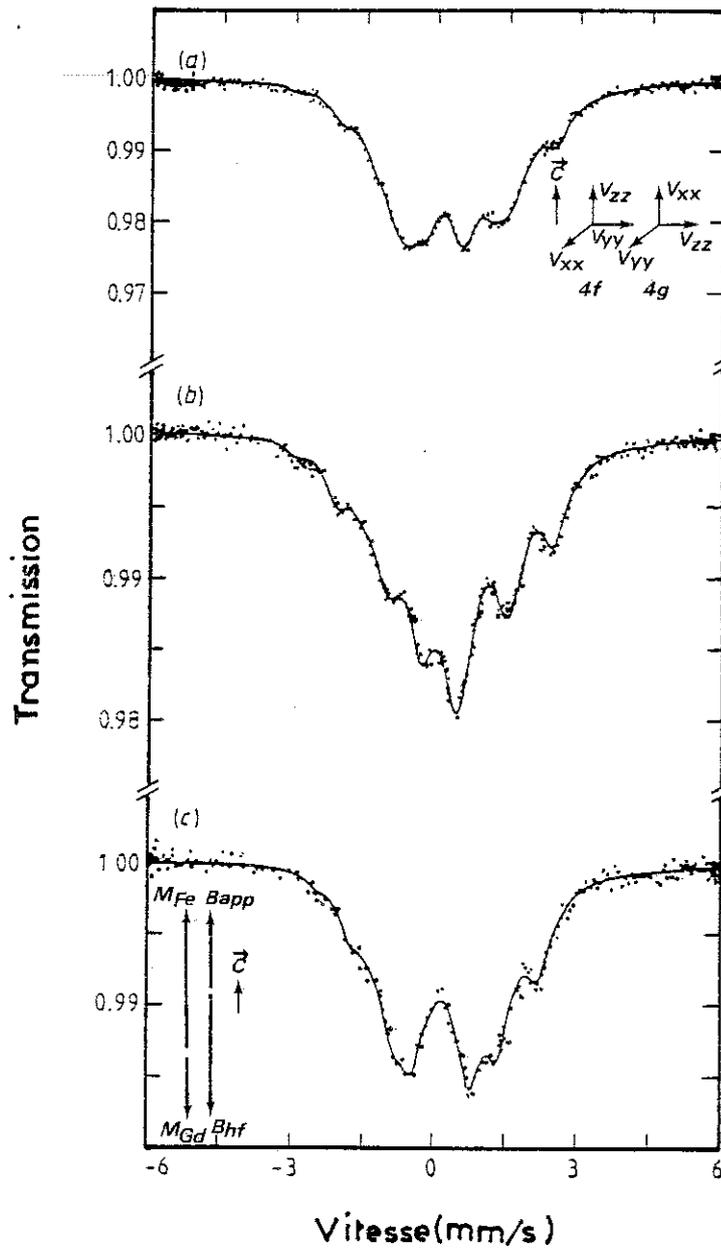
$$A_{22}^C = \bar{A}_{22}^C \quad (IV-40)$$

et pour le site 2 (4g) :

$$A_{20} = - (\bar{A}_{20} + \bar{A}_{22}^C) / 2 \quad (IV-41)$$

$$A_{22}^C = - (3 \bar{A}_{20} - \bar{A}_{22}^C) / 2 \quad (IV-42)$$

Les résultats de cette étude diffèrent de ceux obtenus par Buschow et al [50] dans une expérience indépendante. Nous avons pour cette raison entrepris une étude similaire sur le noyau  $^{155}\text{Cd}$  en utilisant comme absorbeur un monocristal de  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Trois plaquettes de 0,3 mm d'épaisseur et formant une surface totale de  $1 \text{ cm}^2$  ont été coupées perpendiculairement à l'axe cristallographique  $\vec{c}$  de facile aimantation. Lors des mesures, le rayonnement  $\gamma$  incident était perpendiculaire au plan des plaquettes. Le spectre résultant est nettement mieux résolu que celui obtenu précédemment sur un échantillon polycristallin (figure IV-6). La même procédure d'ajustement que celle utilisée pour le polycristal a conduit à des valeurs des paramètres en très bon accord avec celles précédemment déterminées (tableaux IV-7 et IV-8). Le spectre calculé est comparé au spectre expérimental sur la figure IV-6.



**Figure IV-6** : Spectres Mössbauer du noyau  $^{155}\text{Gd}$  obtenus dans  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . En traits pleins : courbes calculées.

(a) - échantillon polycristallin.

encart : Directions principales du gradient de champ électrique pour les sites de terres rares  $\text{Nd}_1$  (4f) et  $\text{Nd}_2$  (4g).

(b) - échantillon monocristallin.

(c) - échantillon monocristallin sous champ magnétique.

encart : Directions relatives du champ appliqué, du champ hyperfin sur le noyau  $^{155}\text{Gd}$ , des moments magnétiques du fer et du gadolinium.

**TABLEAU IV-7** : Résultats des analyses des spectres du noyau  $^{155}\text{Gd}$  dans  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  à 4,2 K. Le déplacement isomérique est donné par rapport à une source  $^{155}\text{Eu}:\text{SmPd}_3$ .

	$B_{\text{app}}$ (T)	Site	$\delta_{\text{IS}}$ (mm/s)	$B_{\text{hf}}$ (T)	$V_{\text{zz}}$ ( $10^{21}\text{V/m}^2$ )	$\eta$	$(\theta, \phi)$
Poudre	0	1 (4f)	0,224 ( 5)	14,7 (4)	-7,99 (18)	0,44 (14)	(0, 0)
		2 (4g)	0,166 ( 7)	27,9 (5)	11,01 ( 9)	0,34 ( 5)	( $\pi/2, \pi/2$ )
Monocristal	0	1 (4f)	0,225 ( 6)	15,4 (2)	-7,59 (16)	0,66 ( 8)	(0, 0)
		2 (4g)	0,172 (10)	27,5 (2)	11,41 ( 9)	0,35 ( 3)	( $\pi/2, \pi/2$ )
	8	1 (4f)	0,217 ( 9)	9,4 (3)	-7,75 (11)	0,61*	(0, 0)
		2 (4g)	0,204 (13)	20,1 (3)	11,37 (11)	0,35*	( $\pi/2, \pi/2$ )

\* Paramètres constants dans l'analyse

**TABLEAU IV-8** : Paramètres de champ cristallin  $A_{\text{nm}}$  déduits de l'analyse des spectres Mössbauer dans  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . En écriture fine : paramètres obtenus dans un repère lié aux environnements locaux. En gras : paramètres dans un repère lié aux axes cristallographiques.

	Site	$\bar{A}_{20}$ ( $\text{K}/a_0^2$ )	$\bar{A}_{20}^c$ ( $\text{K}/a_0^2$ )	$A_{20}$ ( $\text{K}/a_0^2$ )	$A_{22}^c$ ( $\text{K}/a_0^2$ )
Poudre	1 (4f)	698 (16)	307	<b>698 (16)</b>	<b>307</b>
	2 (4g)	-961 ( 8)	-138	<b>686</b>	<b>1510</b>
Monocristal	1 (4f)	663 (14)	438	<b>663 (14)</b>	<b>438</b>
	2 (4g)	-997 ( 8)	-349	<b>673</b>	<b>1321</b>

Les paramètres de champ cristallin  $A_{20}^C$  et  $A_{22}^C$  déduits de cette analyse, conduisent, à partir de la relation III-12, et en supposant  $\sigma_2 = 0$ , à des valeurs de  $B_{20}$  et  $B_{22}^S$  qui sont reportées dans le tableau III-2. Ces valeurs sont environ deux fois supérieures à celles déduites de l'analyse des mesures d'aimantation. D'une part, le facteur d'anti-écran ( $1 - \gamma_\infty$ ) est mal déterminé, mais surtout, le potentiel cristallin ressenti par les électrons 4f est écranté par les électrons de conduction ; le paramètre d'écrantage ( $1 - \sigma_2$ ) est en général considéré de l'ordre de 0,5.

Par ailleurs, l'étude sur le monocristal de  $Gd_2Fe_{14}B$  a été complétée par des mesures sous un champ magnétique de 8 T (figure IV-6) dont les résultats sont comparés à ceux obtenus en champ nul dans le tableau IV-7. Une variation du champ hyperfin de 5,3 T pour le site 1 (4f) et 7,8 T pour le site 2 (4g) sont observées. La variation attendue de champ hyperfin pour une plaquette extrêmement fine est  $|\delta B| = B_{app} - \mu_0 M_S = 7,1$  T pour la valeur de l'aimantation spontanée dans  $Gd_2Fe_{14}B$ ,  $M_S = 717$  kA/m à 4,2 K. La variation observée correspond à une diminution du champ hyperfin ; c'est à dire que la contribution intrinsèque au champ hyperfin  $B_{hf}^{int}$  est antiparallèle à  $B_{app}$ . Or, dans le composé ferrimagnétique  $Gd_2Fe_{14}B$ , où l'aimantation du sous-réseau fer est supérieure à celle du sous-réseau de gadolinium, les moments de gadolinium sont antiparallèles à  $B_{app}$  (Schéma de la figure IV-6), ainsi, le champ  $B_{hf}^{int}$  est parallèle aux moments électroniques de gadolinium. Selon la définition usuelle, le champ hyperfin est positif.

Le champ hyperfin calculé pour l'ion libre  $Gd^{3+}$  est de -34 T [51]. Les différences en champ nul avec les valeurs expérimentales sont respectivement de +49 T pour le site 1 (4f) et de +62 T pour le site 2 (4g). Ces différences doivent être attribuées essentiellement à la contribution des champs hyperfins transférés (voir paragraphe IV-2-1), de l'ordre de 50 T. De telles valeurs sont proches de celles mesurées dans d'autres composés intermétalliques R-Fe [48] ; elles indiquent que l'intensité des interactions d'échange entre moments de terres rares et de fer sont du même ordre de grandeur dans ces divers systèmes.

#### IV-2-4 - Etude par effet Mössbauer sur le noyau $^{161}Dy$ du composé $Dy_2Fe_{14}B$

##### Variation thermique du champ hyperfin

A la valeur importante du moment orbital du dysprosium ( $5 \mu_B$  pour l'ion saturé) correspond un champ hyperfin de l'ordre 572 T à basses températures [52]. Sa variation thermique doit être approximativement proportionnelle à celle du moment magnétique du dysprosium qui elle-même indique l'intensité des interactions d'échange agissant sur le moment 4f.

Le spectre d'effet Mössbauer obtenu à 4,2 K sur une plaquette polycristalline de  $Dy_2Fe_{14}B$  est présenté sur la figure IV-7. Chacune des 14 raies caractéristiques du noyau  $^{161}Dy$  est faiblement séparée en 2 composantes (on note en particulier sur la figure IV-7 la séparation de la raie située à 160 mm/s environ) qui correspondent aux 2 sites de terres rares inéquivalents dans la structure de type  $Nd_2Fe_{14}B$ . Dans un tel spectre où les interactions magnétiques dominent les interactions quadrupolaires, la séparation entre les raies extrêmes donne la valeur du champ hyperfin, cependant que l'asymétrie du spectre est une représentation des interactions quadrupolaires. Les paramètres décrivant les diverses interactions hyperfines sur les deux sites cristallographiques sont donnés dans le tableau IV-9. Le spectre calculé est comparé au spectre expérimental sur la figure IV-7.

Une analyse similaire a été effectuée sur des spectres obtenus à 5 hautes températures entre 50 K et 370 K (Figure IV-7, tableau IV-9). Les variations thermiques du champ hyperfin et du gradient de champ électrique sont représentées sur la figure IV-8.

**TABLEAU IV-9** : Analyses des spectres du noyau  $^{161}Dy$  dans  $Dy_2Fe_{14}B$  à différentes températures. Un même déplacement isomérique de 2,14 (12) mm/s pour le site 1 (4f) et 1,94 mm/s pour le site 2 (4g), (par rapport à une source  $^{161}Tb:GdF_3$ ), a été supposé à toutes les températures.

T (K)	$B_{hf}$ (T)		$V_{zz}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	
	Site 1 (4f)	Site 2 (4g)	Site 1 (4f)	Site 2 (4g)
4,2	619,8 ( 4)	632,6 ( 4)	44,1 (3)	44,1 (3)
50	610,6 ( 3)	624,2 ( 3)	42,7 (3)	42,0 (3)
100	585,7 ( 7)	597,4 ( 7)	36,3 (6)	37,5 (6)
200	535,2 ( 8)	545,2 ( 8)	24,6 (8)	25,4 (8)
300	458,2 (10)	476,6 (10)	14,4 (1)	14,8 (1)
373	390,0 (50)		9,5 (2)	

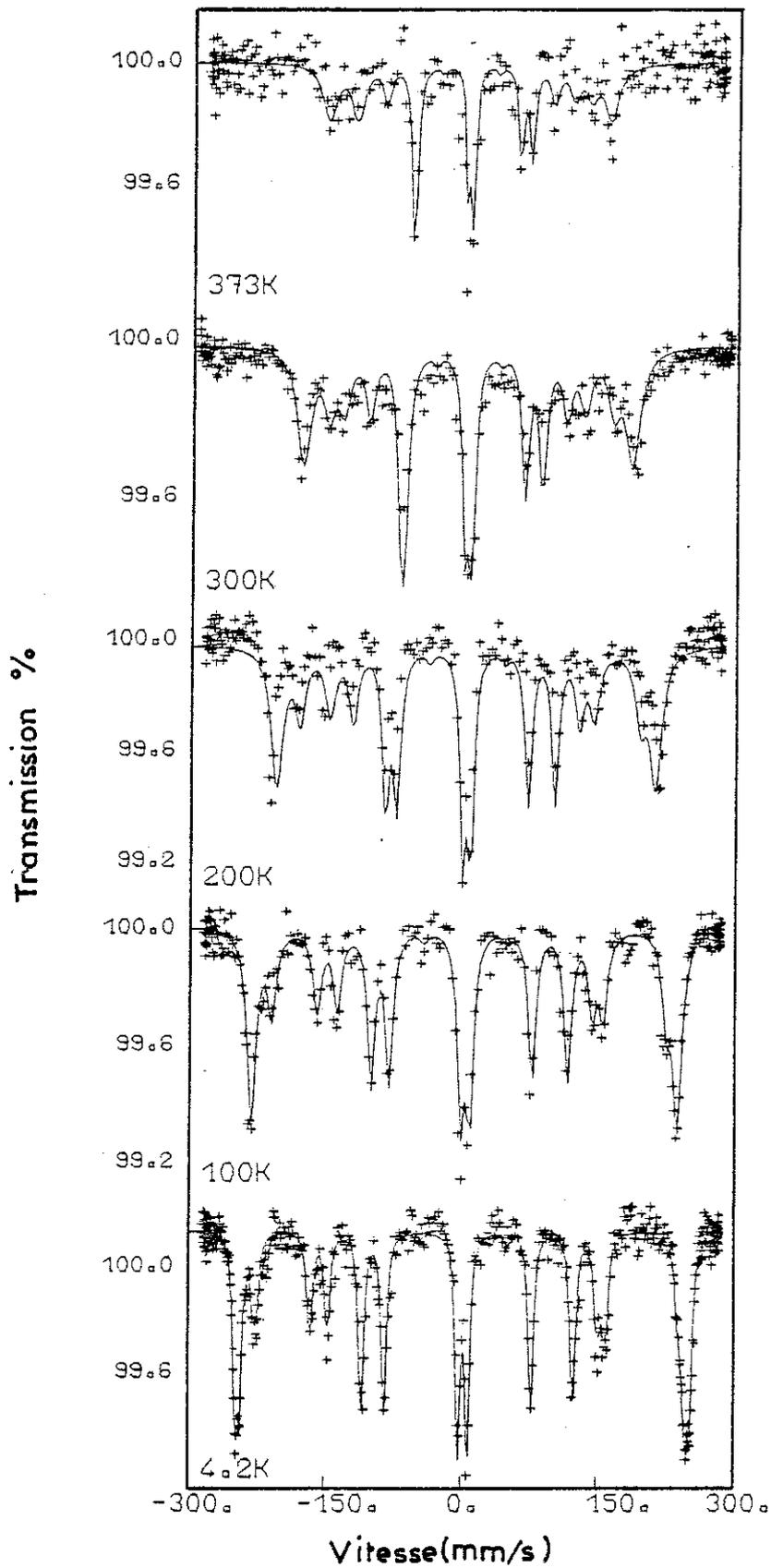


Figure IV-7 : Spectres Mössbauer du noyau  $^{161}\text{Dy}$  obtenus dans  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  à différentes températures. En traits pleins : courbes calculées.

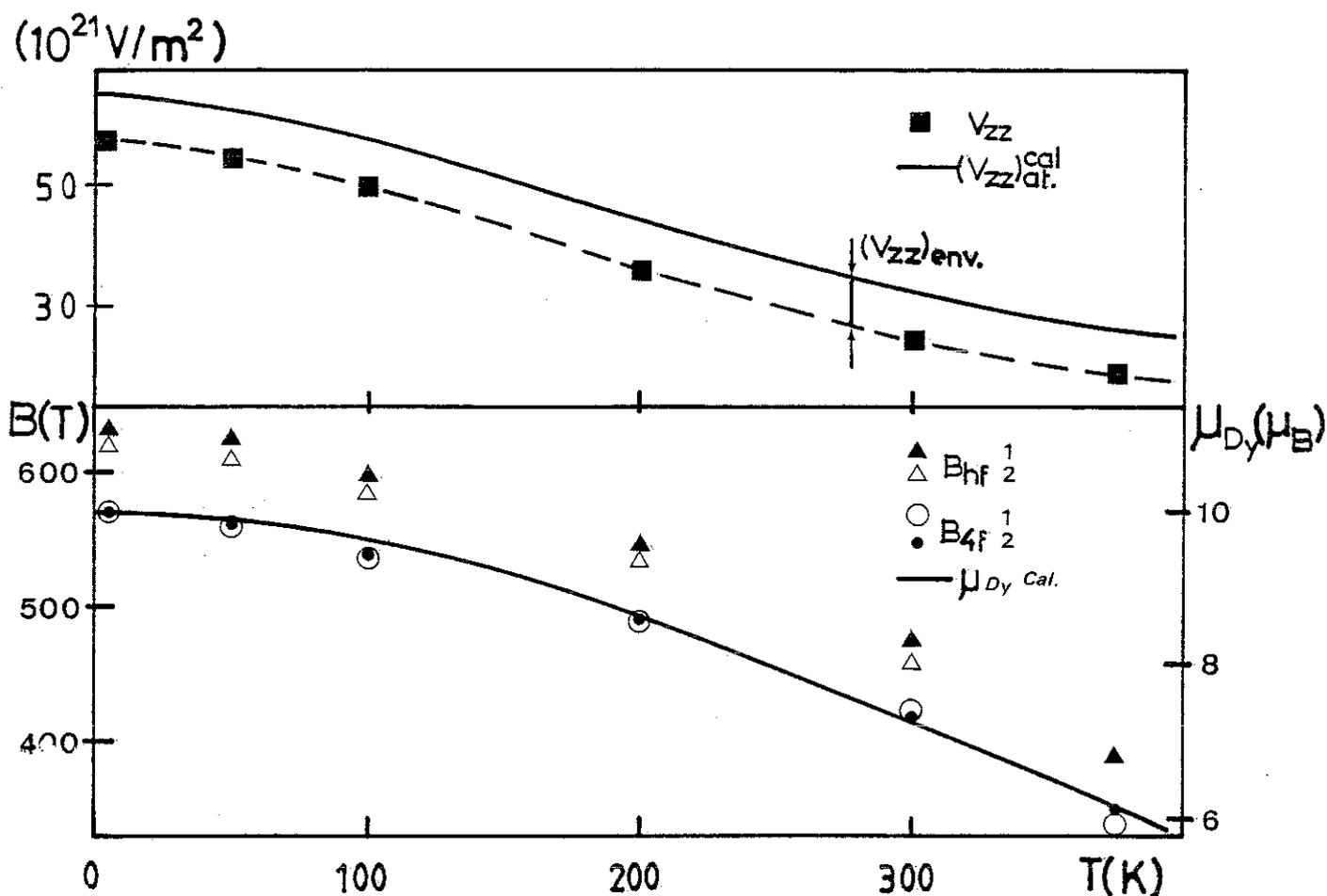


Figure IV-8 : Variations thermiques du champ hyperfin  $B_{hf}$  et du gradient de champ électrique  $V_{zz}$  agissant sur le noyau  $^{161}\text{Dy}$  dans  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Variation déduite du champ hyperfin  $B_{4f}$ . Variations calculées du moment magnétique du dysprosium  $\mu_{\text{Dy}}(T)$  et du terme  $(V_{zz})_{\text{at}}^{\text{cal}}$ , proportionnel au moment quadrupolaire du dysprosium.

Le champ hyperfin total agissant sur un noyau de dysprosium, est composé de trois contributions  $B_{4f}$ ,  $B_{sp}$  et  $B_{tr}$  décrites dans la relation (IV-26). La contribution principale provient du moment 4f, sa valeur à 4,2 K doit être proche de 571,5 T correspondant au moment saturé de l'ion Dy,  $10 \mu_B$ . La somme des deux autres contributions obtenue par différence avec les valeurs expérimentales du champ hyperfin total vaut 48,3 T et 61,1 T pour le site 1 (4f) et le site 2 (4g) respectivement. Comme nous l'avons signalé au paragraphe IV-2-1, ces valeurs représentent essentiellement la valeur du champ hyperfin transféré  $B_{tr}$ , dû aux interactions avec les moments des atomes de fer de l'environnement. La variation thermique de ce champ transféré a donc été supposée proportionnelle à celle des moments du fer, elle-même déduite de la variation thermique de l'aimantation spontanée de  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Les variations thermiques de  $B_{4f}$  déduites sont présentées sur la figure IV-8.

La décroissance de  $B_{4f}$  avec la température est essentiellement déterminée par la diminution du champ moléculaire créé par les moments de fer sur les moments de dysprosium. Les variations pratiquement identiques observées sur les deux sites cristallographiques indiquent que les interactions d'échange ont la même valeur à la précision des mesures. Pour l'analyse quantitative de cette variation thermique nous avons déduit les valeurs des paramètres décrivant le champ cristallin de celles déterminées lors de l'analyse des mesures d'aimantation de  $Nd_2Fe_{14}B$  (chapitre III). Le coefficient de champ moléculaire  $n_{DyFe}^F$  a été ajusté afin que le calcul de la variation thermique des moments de dysprosium reproduise au mieux la variation expérimentale de  $B_{4f}$ . La valeur obtenue est  $n_{DyFe}^F = 147 \mu_0$  (figure III-1, tableau III-1). La variation ainsi calculée des moments de dysprosium,  $\mu_{Dy}(T)$ , est comparée à celle de  $B_{4f}$  sur la figure IV-8.

Utilisant l'analyse ci-dessus nous avons calculé la variation thermique du moment quadropolaire du dysprosium  $\langle O_{20}(T) \rangle_{Dy}$ . Elle est reliée à  $(V_{zz})_{at}$  par la relation :

$$(V_{zz})_{at} = (1 - R) \cdot e.[-\alpha_J \langle r^{-3} \rangle \langle O_{20}(T) \rangle_{Dy}] \quad (IV-43)$$

où  $R$  est le facteur de Sternheimer qui vaut 0,15 [53]. La variation thermique de  $(V_{zz})_{at}^{cal}$  calculée est comparée à la variation expérimentale de  $V_{zz}$  pour les deux sites de dysprosium sur la figure IV-8. La différence entre le calcul et l'expérience est approximativement indépendante de la température. Elle représente la contribution de réseau au gradient du champ électrique  $(V_{zz})_{env}$ ,  $z$  étant défini parallèle à l'axe  $\vec{c}$  de facile aimantation. Sa valeur est de  $-6,053 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  et  $-5,873 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  pour les sites 1 (4f) et 2 (4g) respectivement. Utilisant la relation (IV-33) avec  $\gamma_{\infty} = -60$  [53], on en déduit que  $A_{20} = 806 \text{ K/a}_0^2$  pour le site 1 et  $A_{20} = 782 \text{ K/a}_0^2$  pour le site 2, valeurs pouvant être comparées à celles obtenues dans  $Gd_2Fe_{14}B$ ,  $663 \text{ K/a}_0^2$  et  $673 \text{ K/a}_0^2$  respectivement.

## C H A P I T R E     V

### MAGNETISMES 3d ET 4f DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$

Nous analysons dans ce chapitre à la lumière des comportements magnétiques décrits dans les chapitres précédents, les propriétés caractérisant respectivement les magnétismes 3d du fer et 4f des atomes de terres rares dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ . La comparaison des températures de Curie dans les différents composés révèle que les interactions d'échange entre atomes de fer sont dominantes ; les propriétés caractéristiques du magnétisme 3d du fer peuvent alors être discutées dans les composés où l'atome R n'est pas magnétique (R = La, Ce, Lu, Y, Th). Les interactions d'échange et de champ cristallin agissant sur les ions de terres rares magnétiques peuvent ensuite être analysées par comparaison des propriétés de ces derniers composés à celles des composés où le magnétisme 3d est seul présent.

#### V-1 - MAGNETISME 3d DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$

##### V-1-1 - Moments magnétiques des atomes de fer

Le moment moyen des atomes de fer à 4,2 K déduit des mesures d'aimantation ( $2,15 \mu_B$ , voir tableau II-1) est légèrement inférieur au moment du fer métal,  $2,22 \mu_B$ . C'est un phénomène bien établi dans les alliages terres rares-métaux de transition [34,54] et fer-bore [55] que le moment des atomes de fer décroît progressivement lorsque le pourcentage en atomes alliés non magnétiques augmente. Cet effet résulte essentiellement des effets de transfert d'électrons et de l'hybridation entre états 3d du fer et 5d de l'atome de terres rares, ou états 3d du fer et 2p du bore. Un calcul de bande dans les composés  $RM_2$  [56] indique un transfert d'électrons 5d vers

la bande 3d de l'ordre de 2/3 d'électrons par atome R ; la réduction du moment du métal de transition résulte essentiellement des effets d'hybridation 3d-5d.

Les effets ci-dessus peuvent s'interpréter en considérant que les éléments de terres rares, dont la configuration électronique externe dans les alliages est  $5d^2 6s^1$  ( $4d^2 5s^1$  pour l'yttrium), sont des éléments de début de série de transition d (voir le paragraphe V-2-1 de ce chapitre). De ce point de vue, les alliages R-M sont des alliages entre métaux de transition. Dans de tels systèmes, l'évolution du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par atome correspond à la courbe familière de Slater-Pauling [57]. L'interprétation de ce comportement est due à Friedel [58]. Soit  $N_{\uparrow}$  et  $N_{\downarrow}$  le nombre d'électrons de chaque état de spins occupant les bandes non pleines sp et d dans un métal de transition (Fe, Co, Ni). La valence chimique est :

$$Z = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \quad (V-1)$$

et le moment magnétique :

$$M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \quad (V-2)$$

ou 
$$M = 2N_{\uparrow} - Z \quad (V-3)$$

Dans le cobalt et le nickel, ferromagnétiques forts, le nombre d'états  $N_d^{\uparrow}$  dans la bande de spin  $\uparrow$  est de précisément 5 par atome. Suivant Williams et al [59] on définit la valence magnétique  $Z_m$ , qui est un entier :

$$Z_m = 2 N_d^{\uparrow} - Z \quad (V-4)$$

et le moment magnétique vaut

$$M = Z_m + 2 N_{sp}^{\uparrow} \quad (V-5)$$

où  $N_{sp}^{\uparrow} = N_{\uparrow} - N_d^{\uparrow}$  est le nombre d'électrons d'états de spins  $\uparrow$  appartenant aux bandes s et p, qui est de l'ordre de 0,3 dans les métaux de transition.

Considérons un alliage présentant un caractère ferromagnétique fort. Chaque atome allié non magnétique induit la suppression de 5 états d exactement, qui se trouvent repoussés au dessus du niveau de Fermi. Soit x la concentration d'atomes de transition alliés, la valence magnétique moyenne de l'alliage vaut :

$$\bar{Z}_m = 2 N_d^\uparrow (1 - x) - Z_M (1 - x) - x Z_A \quad (V-6)$$

où  $Z_M$  est la valence chimique de l'atome de transition magnétique et  $Z_A$  est la valence de l'atome allié. La variation calculée selon la relation V-5 du moment magnétique par atome dans une série d'alliages entre métaux de transition 3d est linéaire et correspond de façon très satisfaisante à celle obtenue expérimentalement (figure V-1).

Le moment magnétique dans les alliages binaires Y-Fe et Lu-Fe a été calculé à partir des relations (V-5) et (V-6) en attribuant à  $Z_M$  ( $M = Fe$ ) la valeur 8 et à  $Z_A$  la valeur +3. Les moments ainsi obtenus sont comparés aux moments expérimentaux sur la figure V-2. L'accord est satisfaisant excepté pour les alliages  $R_2Fe_{17}$ , les plus riches en fer, où le moment magnétique par atome est inférieur à la valeur prévue. Comme dans le fer métal, un ferromagnétisme faible caractérise ces alliages. A plus forte concentration en terres rares, le comportement observé est en accord avec un caractère de ferromagnétisme fort. Les calculs de bande de Williams et al [60] montrent effectivement que dans les alliages à base de fer, le ferromagnétisme fort peut se trouver satisfait pour une concentration finie en atomes alliés non magnétiques, alors qu'il ne l'est pas dans le fer pur.

Dans les alliages  $R_2Fe_{14}B$ , les atomes de bore, de même que les atomes de terres rares, repoussent cinq états d au-dessus du niveau de Fermi. La relation (V-6) s'applique en prenant pour  $Z_A$  la valence chimique moyenne des atomes alliés non magnétiques. Le moment moyen par atome,  $1,76 \mu_B$ , prévu selon la relation (V-6) correspond à  $2,15 \mu_B$  par atome de fer. C'est précisément la valeur déduite des mesures des composés avec La, Lu, Y. Ainsi un ferromagnétisme fort, ou pratiquement, caractérise les composés  $R_2Fe_{14}B$ . Dans les composés du cerium et du thorium, le moment magnétique par atome s'interprète de même en attribuant à l'atome R une valence de +3,3, correspondant à la valeur maximale de la valence du cerium généralement acceptée [61].

L'analyse ci-dessus ne considère pas les différences de moments magnétiques entre les divers atomes de fer révélées par l'étude de neutrons polarisés (Tableau VI-4). Ces différences résultent d'effets d'environnements locaux. Le moment magnétique des atomes de fer dans  $Y_2Fe_{14}B$  est maximum,  $2,8 \mu_B$ , pour les atomes  $Fe_4$  ( $8j_2$ ), au centre d'un antiprisme formé de 12 atomes de fer. Sa valeur est au contraire la plus faible,  $1,95 \mu_B$ , pour les atomes  $Fe_2$  ( $4c$ ) qui ont le nombre maximum d'atomes d'yttrium dans leur environnement (4).

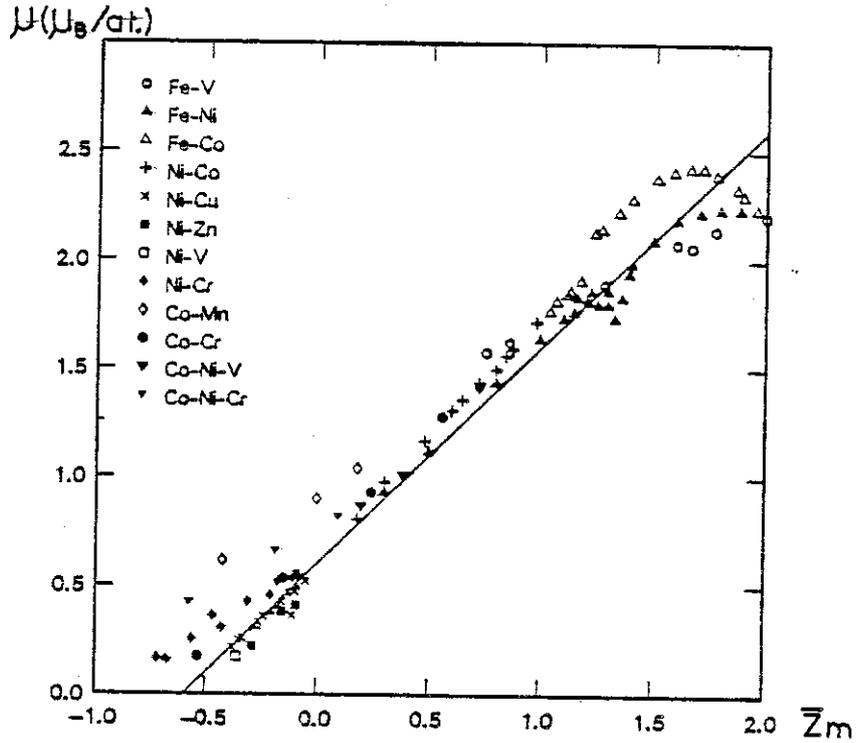


Figure V-1 : Variation du moment magnétique par atome en fonction de la valence magnétique moyenne dans plusieurs séries d'alliages de métaux de transition 3d (d'après Williams [59]).

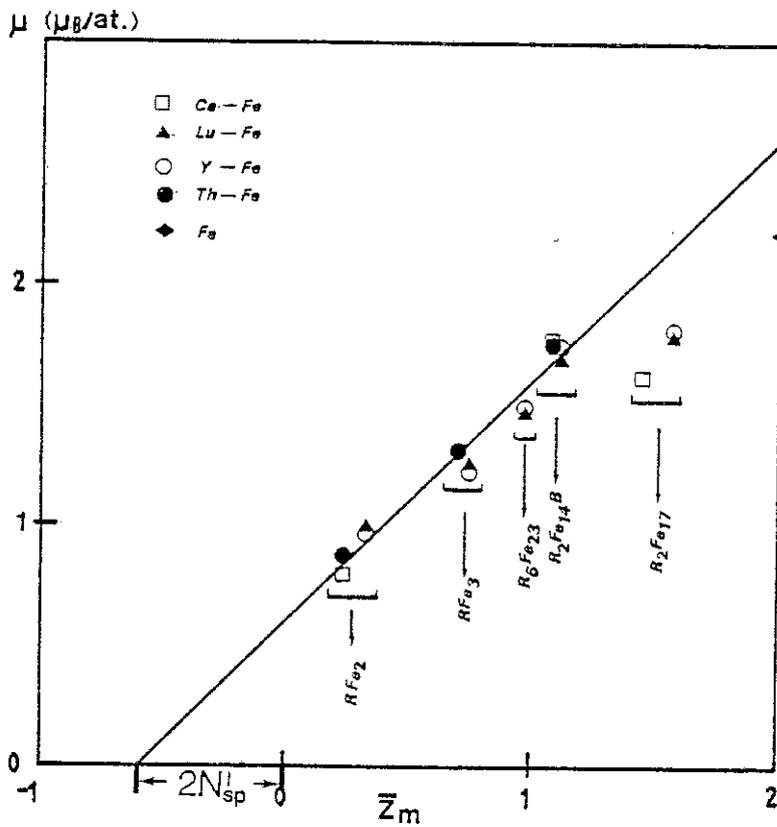


Figure V-2 : Variation du moment magnétique par atome en fonction de la valence magnétique moyenne dans les composés R-Fe.

Le moment magnétique moyen des atomes de fer dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , déduit des mesures de neutrons polarisés, est supérieur de 11 % à celui mesuré dans  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Ainsi, un moment supplémentaire est induit par les interactions d'échange R-Fe. Ce phénomène aussi est influencé par les différences d'environnement locaux. L'augmentation la plus forte du moment magnétique caractérise les atomes  $\text{Fe}_2$  ; les moments des atomes  $\text{Fe}_4$ , entourés d'atomes de fer uniquement, ont au contraire la même valeur dans  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Les valeurs des moments magnétiques des atomes de fer sur les différents sites cristallographiques dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [62] et  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [63] ont été évaluées dans des calculs de bande récents. L'accord avec les valeurs expérimentales est globalement très satisfaisant (tableau V-1). En particulier, l'influence des effets d'environnements locaux, mis en évidence expérimentalement, apparaît dans le calcul.

**TABLEAU V-1** : Comparaison entre valeurs expérimentales (neutrons polarisés) et calculées des moments magnétiques de fer ( $\mu_B$ ) sur les différents sites dans  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

ATOME		Moments magnétiques ( $\mu_B$ )					
		$\text{Fe}_1$ 4e	$\text{Fe}_2$ 4c	$\text{Fe}_3$ 8j <sub>1</sub>	$\text{Fe}_4$ 8j <sub>2</sub>	$\text{Fe}_5$ 16k <sub>1</sub>	$\text{Fe}_6$ 16k <sub>2</sub>
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Neutrons Polarisés	2,15	1,95	2,40	2,80	2,25	2,25
	Calcul de bande [63]	2,32	2,28	2,16	2,74	2,41	2,11
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Neutrons Polarisés	2,10	2,75	2,30	2,85	2,60	2,60
	Calcul de bande [62]	2,42	2,49	2,33	2,61	2,40	2,40

V-1-2 - Interactions magnétiques entre atomes de fer

Les températures de Curie des composés  $R_2Fe_{14}B$  avec Lu et La sont respectivement de 534 K et 542K. Ces valeurs sont bien inférieures à la valeur de la température de Curie dans le fer pur, 1043 K. Elles révèlent une forte réduction des interactions magnétiques dans ces alliages riches en fer. Givord et Lemaire [64] ont déjà noté un tel comportement dans les composés binaires R-Fe. La variation de la température d'ordre magnétique en fonction du carré du moment magnétique des atomes de fer est présentée sur la figure V-3 pour les composés du lutécium. La température d'ordre décroît très rapidement du fer pur aux composés  $Lu_2Fe_{14}B$  et  $Lu_2Fe_{17}$  où le moment moyen des atomes de fer vaut respectivement  $2,04 \mu_B$  et  $1,99 \mu_B$ . Elle croît ensuite progressivement jusqu'à 570 K dans le composé  $LuFe_2$  où le moment moyen des atomes de fer ne vaut que  $1,49 \mu_B$ . Le comportement des composés R-Co ou R-Ni est totalement différent ; dans ce cas la température d'ordre magnétique est approximativement proportionnelle au carré du moment du métal de transition (figure V-3).

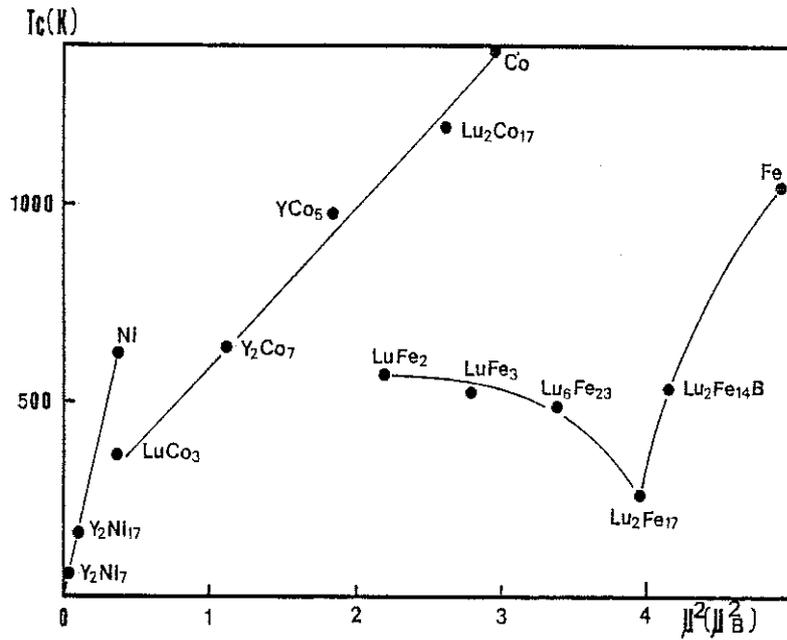
L'abaissement de la température de Curie, par rapport à celle du fer pur, dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  et  $R_2Fe_{17}$  est accompagné dans les deux cas d'une forte anomalie de dilatation d'origine magnétique. Ce comportement révèle que l'énergie d'interactions magnétiques dépend très fortement des distances interatomiques. L'anomalie de volume observée résulte de la minimisation de l'énergie libre à la température T :

$$F = E_{elas} + E_{FeFe} - TS \quad (V-7)$$

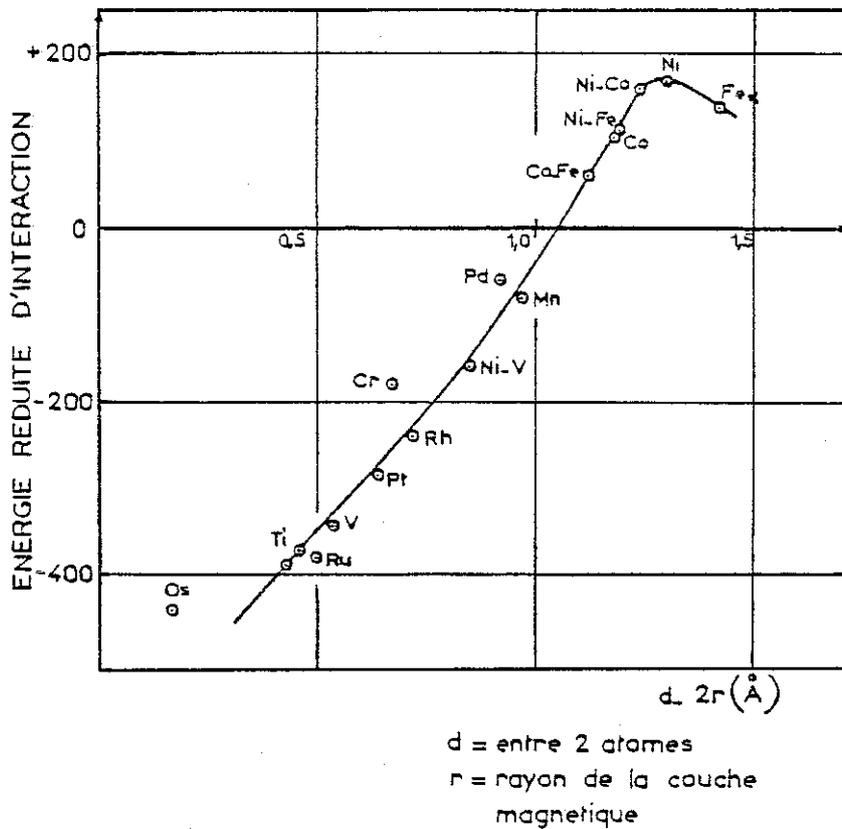
où  $E_{elas}$  est l'énergie élastique,  $E_{FeFe}$  l'énergie d'interactions magnétiques, S l'entropie. Les moments magnétiques étant dirigés selon l'axe  $\vec{c}$ , aucun abaissement à la symétrie tétragonale n'est associé à la déformation induite par les interactions d'échange. Les seuls termes à considérer dans l'énergie élastique sont alors :

$$E_{elas} = \frac{1}{6} C_{11}^{\alpha} \omega^2 + \frac{\sqrt{2}}{3} C_{12}^{\alpha} \omega \varepsilon + \frac{1}{3} C_{22}^{\alpha} \varepsilon^2 \quad (V-8)$$

où  $\omega = dv/v$  est l'anomalie de volume,  $\varepsilon = d(c/a)/(c/a)$  l'anomalie du paramètre c/a, et  $\{C_{ij}^{\alpha}\}$  les constantes élastiques selon la définition de de Lacheisserie [65]. La minimisation de l'énergie libre conduit aux relations :



**Figure V-3** : Températures de Curie des composés Y-Ni, Lu-Co, Lu-Fe en fonction du carré du moment magnétique du métal de transition (voir référence 64 pour les composés de l'yttrium).



**Figure V-4** : Variation des interactions magnétiques en fonction de la distance d'après Néel [69].

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = \frac{\partial E_{\text{elas}}}{\partial \omega} + \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \omega} = 0 \quad (\text{V-9})$$

et

$$\frac{\partial F}{\partial \epsilon} = \frac{\partial E_{\text{elas}}}{\partial \epsilon} + \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \epsilon} = 0 \quad (\text{V-10})$$

dont on peut déduire les variations de l'énergie magnétique avec  $\omega$  ou  $\epsilon$  :

$$\frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \omega} = -\frac{1}{3} C_{11}^{\alpha} \omega - \frac{\sqrt{2}}{3} C_{12}^{\alpha} \epsilon \quad (\text{V-11})$$

et

$$\frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \epsilon} = -\frac{\sqrt{2}}{3} C_{12}^{\alpha} \omega - \frac{2}{3} C_{22}^{\alpha} \epsilon \quad (\text{V-12})$$

Il en résulte :

$$\omega = -3 \left[ C_{22}^{\alpha} \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \omega} - \frac{\sqrt{2}}{2} C_{12}^{\alpha} \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \epsilon} \right] / \left[ C_{11}^{\alpha} C_{22}^{\alpha} - (C_{12}^{\alpha})^2 \right] \quad (\text{V-13})$$

$$\epsilon = -3 \left[ \frac{1}{2} C_{11}^{\alpha} \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \epsilon} - \frac{\sqrt{2}}{2} C_{12}^{\alpha} \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \omega} \right] / \left[ C_{11}^{\alpha} C_{22}^{\alpha} - (C_{12}^{\alpha})^2 \right] \quad (\text{V-14})$$

Dans un modèle de champ moléculaire, le moment magnétique  $\mu_{\text{Fe}}(T)$  des atomes de fer peut être considéré comme le produit d'un moment intrinsèque  $\mu_{\text{Fe}}^0(\omega, \epsilon)$  par un terme  $f(T)$  qui représente l'effet du désordre thermique, soit  $\mu_{\text{Fe}}(T) = \mu_{\text{Fe}}^0 f(T)$ . L'énergie magnétique  $E_{\text{FeFe}}$  s'exprime :

$$E_{\text{FeFe}} = -\frac{1}{2} n_{\text{FeFe}} (\mu_{\text{Fe}}^0)^2 f^2(T) \quad (\text{V-15})$$

d'où

$$\frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \omega} = - \left[ \frac{1}{2} (\mu_{\text{Fe}}^0)^2 \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \omega} + n_{\text{FeFe}} \mu_{\text{Fe}}^0 \frac{\partial \mu_{\text{Fe}}^0}{\partial \omega} \right] f^2(T) \quad (\text{V-16})$$

et de même

$$\frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \epsilon} = - \left[ \frac{1}{2} (\mu_{\text{Fe}}^0)^2 \frac{\partial E_{\text{FeFe}}}{\partial \epsilon} + n_{\text{FeFe}} \mu_{\text{Fe}}^0 \frac{\partial \mu_{\text{Fe}}^0}{\partial \epsilon} \right] f^2(T). \quad (\text{V-17})$$

Selon ces relations, les variations thermiques de  $\omega$  et  $\epsilon$  doivent être approximativement proportionnelles à  $\mu_{\text{Fe}}^2(T)$ . Un tel comportement est observé pour  $\omega$  (figure II-11-c) et établit comme nous l'avons déjà signalé, le caractère magnétique de l'anomalie de volume. La variation thermique de  $\epsilon$  est beaucoup plus rapide, à basses températures, que celle de  $\mu_{\text{Fe}}^2(T)$ . Nous avons mis en évidence le rôle des différences d'environnements locaux sur les moments magnétiques au paragraphe précédent. De

tels phénomènes ont peu d'influence sur les propriétés mettant en jeu le volume de la maille, ils peuvent au contraire se manifester fortement sur la valeur du rapport  $c/a$ .

L'évaluation de la variation des interactions magnétiques avec  $\omega$  ou  $\epsilon$  dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  nécessite la connaissance des constantes élastiques  $\{C_{ij}^\alpha\}$  dont aucune valeur n'a été reportée jusqu'à présent dans la littérature. Maury [66] a montré que la compressibilité des composés intermétalliques terres rares-métaux de transition peut être obtenue par interpolation entre les valeurs de la compressibilité dans les métaux purs de terres rares et de transition. Faisant une hypothèse similaire pour l'ensemble des constantes élastiques, nous les avons supposées identiques à celles mesurées dans le composé  $CeNi_5$  [67], soit :

$$C_{11}^\alpha = 4,30 \cdot 10^{11} \text{ J/m}^3 \quad (V-18)$$

et  $C_{22}^\alpha = 1,58 \cdot 10^{11} \text{ J/m}^3 \quad (V-19)$

En symétrie cubique,  $C_{12}^\alpha = 0$  ; cette constante vaut  $-0,17 \cdot 10^{11} \text{ J/m}^3$  dans  $CeNi_5$ , nous l'avons négligée dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  dont la structure cristallographique est étroitement liée à celle, cubique, de type  $Th_6Mn_{23}$ . Les anomalies de volume et du rapport  $c/a$  extrapolées à 0 K sont alors :

$$\omega = 2,9 \cdot 10^{-2} \quad (V-20)$$

et  $\epsilon = -0,4 \cdot 10^{-2} \quad (V-21)$

on déduit alors des relations (V-11) et (V-12) :

$$\frac{\partial E_{FeFe}}{\partial \omega} = -4,1 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3 \quad (V-22)$$

$$\frac{\partial E_{FeFe}}{\partial \epsilon} = 0,4 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3 \quad (V-23)$$

A 0 K, dans un modèle de champ moléculaire

$$E_{FeFe} / N_{Fe} = -\frac{3}{2} k_B T_C \quad (V-24)$$

où  $N_{Fe}$  est le nombre d'atomes de fer par unité de volume, qui vaut  $6,21 \cdot 10^{28} \text{ at./m}^3$ .

Il en résulte

$$\frac{\partial T_C}{\partial \omega} = \frac{2}{9k_B N_{Fe}} C_{11}^{\alpha} \omega \text{ (K)} \quad (V-25)$$

$$\frac{\partial T_C}{\partial \epsilon} = \frac{4}{9k_B N_{Fe}} C_{22}^{\alpha} \epsilon \text{ (K)} \quad (V-26)$$

D'où,

$$\frac{\partial T_C}{\partial \omega} = 3250 \text{ K} \quad (V-27)$$

$$\frac{\partial T_C}{\partial \epsilon} = - 320 \text{ K} \quad (V-28)$$

La variation des interactions magnétiques avec le volume est encore plus importante que dans les composés  $R_2Fe_{17}$  [68], où l'on obtient  $\partial T_C / \partial \omega \approx 2000 \text{ K/at.}$ . La valeur de  $\partial T_C / \partial \epsilon$  est négative, c'est à dire que la minimisation de l'énergie d'échange est davantage favorisée par une augmentation du paramètre  $a$  que par une augmentation du paramètre  $c$ . Il est remarquable que les plus courtes distances interatomiques dans la structure de type  $Nd_2Fe_{14}B$  sont des distances du plan de base. En particulier, chaque atome  $Fe_3$  est très proche d'un autre atome  $Fe_3$  et de deux atomes  $Fe_6$ .

On remarque enfin que les valeurs des températures de Curie des composés  $La_2Fe_{14}B$  (542 K) et  $Lu_2Fe_{14}B$  (534 K) sont proches l'une de l'autre. Pourtant, dans le composé du lanthane le volume de la maille est supérieur de 7 % environ à celui du composé du lutécium. Pour une augmentation des distances Fe-Fe de cette valeur, la température de Curie dans  $La_2Fe_{14}B$  devrait être supérieure de 228 K à celle de  $Lu_2Fe_{14}B$ . En fait, selon l'analyse faite dans le chapitre I, la variation du volume de la maille, d'un composé  $R_2Fe_{14}B$  à l'autre, correspond presque exclusivement à la seule variation du volume de l'ion de terre rare, les distances Fe-Fe restant pratiquement identiques.

La valeur réduite de la température d'ordre magnétique dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  et la forte dépendance des interactions magnétiques avec la distance qui conduit à l'anomalie de volume observée peuvent s'interpréter de façon phénoménologique en considérant la variation des interactions magnétiques en fonction de la distance interatomique proposée par Néel et Slater dans les métaux de transition [69, 70]. Comme le montre la figure V-4, une décroissance rapide puis un changement

de signe de l'énergie d'interactions magnétiques se produisent lorsque les distances interatomiques entre atomes de fer décroissent de 2,6 Å à 2,4 Å environ. Dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , l'analyse de la structure cristallographique révèle que les premières distances interatomiques entre atomes de fer sur les différents sites cristallographiques sont de l'ordre de 2,5 Å. Dans les composés  $R_2Fe_{17}$  où les distances interatomiques sont encore plus courtes, une structure de type hélimagnétique [71] peut être observée qui révèle la présence d'interactions magnétiques négatives.

Les comportements particuliers des composés  $R_2Fe_{14}B$  et  $R_2Fe_{17}$  s'interprètent de façon plus générale en considérant dans un magnétisme de bande la variation du moment magnétique intrinsèque  $\mu_0$  et celle du coefficient de champ moléculaire  $n_{MM}$  entre des éléments de transition en fonction d'une variation de volume. Les deux arguments physiques à considérer sont les suivants [72]. D'une part une augmentation de volume est associée à une localisation plus grande des orbitales 3d et favorise une valeur élevée des moments magnétiques ; d'autre part, les interactions magnétiques sont intrinsèquement associées au caractère itinérant des électrons 3d, elles sont de type ferromagnétique pour les éléments en fin de série lorsque la longueur d'onde des électrons au niveau de Fermi,  $\lambda_F$ , est bien supérieure aux paramètres de maille cristallographique, elles sont de type antiferromagnétique en milieu de série lorsque  $\lambda_F$  est inférieure aux paramètres de la maille.

Considérons les alliages du cobalt ou du nickel.  $\lambda_F$  est bien supérieure aux paramètres de maille, les interactions doivent peu dépendre des distances interatomiques,  $dn_{MM}/d\omega \approx 0$ . De plus, lorsque le magnétisme est bien établi, comme dans le cobalt métal, le moment a pratiquement sa valeur maximale et dépend peu des effets de volume ; les anomalies de volume d'origine magnétique sont donc faibles. Au contraire, au voisinage des conditions d'apparition du magnétisme, comme dans les composés  $RCO_2$  [74], de fortes anomalies de volume accompagnent l'établissement d'un moment magnétique.

Un comportement très différent caractérise les alliages Fe-Ni de type Invar et des composés intermétalliques tels que les composés  $R_2Fe_{17}$  et  $R_2Fe_{14}B$ . Le fer étant un élément du milieu de la série 3d,  $\lambda_F$  est de l'ordre de grandeur des paramètres de maille. Les interactions magnétiques peuvent fortement varier avec les distances interatomiques, le signe et la valeur de  $dn_{FeFe}/d\omega$  dépendant de particularités de la surface de Fermi [72]. Par ailleurs, le fer étant un ferromagnétique faible, une augmentation du moment 3d peut résulter d'une redistribution des électrons entre les deux demi-bandes de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  ;  $d\mu_{Fe}^0/d\omega$  peut être fort. Les anomalies magnétiques observées dans les alliages du fer doivent être attribuées aux effets conjugués d'une forte augmentation des moments et des interactions avec le volume.

### V-1-3 - Anisotropie 3d

Dans les métaux de transition les effets du champ cristallin de l'environnement sur la couche 3d sont très importants en raison du caractère externe de cette couche. L'énergie d'interaction électrostatique est supérieure à l'énergie du couplage spin-orbite et aux interactions d'échange, elle détermine essentiellement les orbitales électroniques dans la matière. En symétrie cubique, l'état fondamental est un singulet, le moment orbital est nul. Par l'intermédiaire du couplage spin-orbite et des interactions d'échange, un faible moment orbital est cependant induit. L'anisotropie magnétocristalline résultante atteint  $5,48 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  dans le fer [75] à 0 K et  $12,65 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  dans le nickel [75].

En symétrie uniaxiale, le champ cristallin ne favorise pas forcément un état fondamental dont le moment orbital soit nul. L'anisotropie magnétocristalline est beaucoup plus importante. Elle atteint  $8,49 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  à 0 K dans le cobalt [76]. Cependant, la structure hexagonale compacte, dans laquelle cristallise ce métal, est proche d'une structure cubique face-centrée. L'anisotropie uniaxiale est fortement réduite. Dans les alliages intermétalliques Y-M ou Lu-M des anisotropies beaucoup plus importantes ont été observées. L'anisotropie extrapolée à 0 K dans les composés hexagonaux  $\text{YCo}_5$  [77] et  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  [78] atteint respectivement  $7,38 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$  et  $-2,3 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ .

Dans les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , l'anisotropie extrapolée à 0 K, est de l'ordre de  $7,5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ . Sa valeur est plus faible que dans les composés cités ci-dessus. Nous avons discuté au chapitre I, les liens de la structure quadratique de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  avec la structure cubique de type  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ . Il n'est alors pas surprenant que, comme dans le cobalt hexagonal, le caractère uniaxial de la structure de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , ne soit pas fortement marqué.

Pour un système de moments localisés, et considérant un seul type d'atomes magnétiques, l'anisotropie à température finie s'exprime [79, 80]

$$K_1(T) = K_1(0) \left( \mu_{\text{Fe}}(T) / \mu_{\text{Fe}}^0 \right)^3 \quad (\text{V-29})$$

où  $K_1(0)$  est l'anisotropie à 0 K qui vaut

$$K_1(0) = K_1^0 [1 - \alpha (c/a)^2] \quad (\text{V-30})$$

le coefficient  $\alpha$  vaut  $3/8$  pour une structure hexagonale simple [81]. Dans les composés  $YCo_5$  [41] et  $Y_2Fe_{17}$  [78] la variation thermique de l'anisotropie est proche de celle décrite par la relation (V-29).

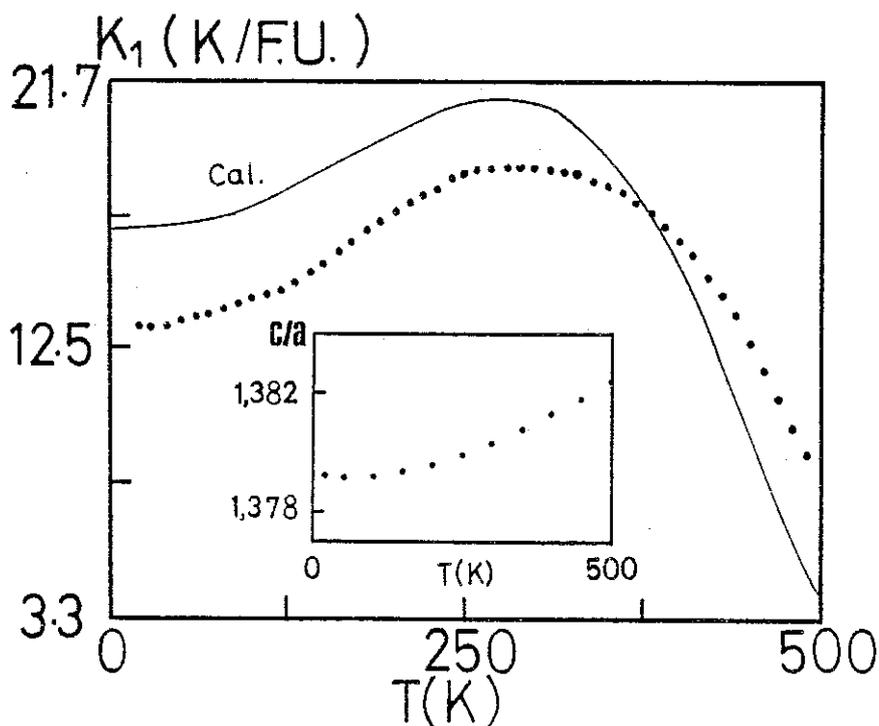
Dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , la variation thermique de l'anisotropie présente un maximum au voisinage de la température ambiante, alors que la variation de l'aimantation est monotone. Cet effet peut être attribué à une compétition entre des termes de signes opposés dont les variations thermiques seraient différentes. L'étude de neutrons polarisés a montré, en effet, que les variations thermiques des moments sur chaque site ne sont pas identiques. Cependant, la variation thermique de l'anisotropie peut être rapprochée de celle du rapport  $c/a$  entre les paramètres cristallographiques (figure V-5, encart). Pour un site  $i$  donné, l'anisotropie intrinsèque  $K_{1,i}(0)$  dépend du rapport  $c/a$  selon la relation (V-30). Pour un ensemble de sites, l'anisotropie totale  $K_{1,tot}(0)$  est :

$$K_{1,tot}(0) = K_{1,tot}^0 [1 - \alpha_{tot} (c/a)^2] \quad (V-31)$$

où le coefficient  $\alpha_{tot}$  vaut

$$\alpha_{tot} = (\sum_i \alpha_i K_{1,i}^0) / K_{1,tot}^0 \quad (V-32)$$

Pour rendre compte de la variation expérimentale de l'anisotropie dans le composé  $Y_2Fe_{14}B$ , nous avons ajusté la valeur du paramètre  $\alpha_{tot}$ . La valeur obtenue est  $\alpha_{tot} = -0,52$ . La courbe calculée est comparée à la courbe expérimentale sur la figure V-5. L'accord n'est pas pleinement satisfaisant, ce qui suggère que la variation de l'anisotropie macroscopique pourrait résulter d'une compétition entre des termes d'anisotropie présentant des variations thermiques différentes et, parallèlement, d'une variation de l'anisotropie intrinsèque induite par l'anomalie dans la variation du paramètre  $c/a$ .



**Figure V-5** : Variation thermique de l'anisotropie dans le composé  $Y_2Fe_{14}B$ .  
 Variation calculée selon la relation  $K_1(T) = K_1(0) (\mu_{Fe}(T) / \mu_{Fe}^0)^3$   
 où  $K_1(0) = K_1^0 [1 + 0,52 (c/a)^2]$ . Encart : Variation thermique du  
 rapport  $c/a$  entre les paramètres cristallographiques.

## V-2 - INTERACTIONS AGISSANT SUR L'ION $4f$ DANS LES COMPOSÉS $R_2Fe_{14}B$

L'analyse des propriétés magnétiques macroscopiques décrites dans le chapitre III a établi que dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , la hiérarchie des interactions agissant sur les ions terres rares est la même que dans les autres composés intermétalliques R-M riches en métaux de transition. Les interactions en jeu sont, par ordre de grandeur décroissante, les interactions d'échange  $3d-4f$ , les interactions de champ cristallin, les interactions  $4f-4f$  enfin qui ont été considérées comme négligeables dans toute notre étude.

### V-2-1 - Interactions d'échange $3d-4f$

Les coefficients de champ moléculaire représentant l'intensité des interactions d'échange agissant sur les moments de terres rares dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  sont rassemblés dans le tableau III-1. Les valeurs des coefficients  $n_{RFe_F}$  ont été déduites des valeurs des températures de Curie, celle des coefficients  $n_{RFe}$  de l'analyse de la variation thermique de l'aimantation spontanée dans l'état d'ordre.

Pour un composé donné, la valeur de  $n_{RFe}^F$  est supérieure à celle de  $n_{RFe}$ . Cette différence résulte du fait qu'une description du magnétisme du fer en termes de magnétisme localisé n'est pas pleinement satisfaisante. Au moment effectif des atomes de fer,  $\mu_{Fe}^{eff} = 4,06 \mu_B$ , déduit de la constante de Curie, devrait correspondre dans l'état ferromagnétique un moment de  $3,18 \mu_B$  et l'énergie d'interactions magnétiques  $E_{RFe}$  vaudrait à 0 K :

$$E_{RFe} = - n_{RFe}^F M_R \times 3,18 \mu_B \quad (J) \quad (V-24)$$

Le moment ferromagnétique du fer est en fait de  $2,15 \mu_B$ , d'où l'expression utilisée pour obtenir, dans l'état ferromagnétique, la valeur de  $E_{RFe}$  :

$$E_{RFe} = - n_{RFe}^F M_R \times 2,15 \mu_B \quad (J) \quad (V-25)$$

Si la valeur de l'énergie d'interactions magnétiques dans les deux approches est la même, il en résulte :

$$n_{RFe}^F = 1,48 n_{RFe} \quad (V-26)$$

La valeur expérimentale du rapport entre les deux coefficients de champ moléculaire est plutôt de l'ordre de 1,15.

En tout état de cause, les quelques valeurs obtenues pour les paramètres  $n_{RFe}^F$  font apparaître la même tendance que celle révélée par les paramètres  $n_{RFe}$  (seuls considérés dans la suite de la discussion) : contrairement à l'idée généralement acceptée, le coefficient de champ moléculaire n'est pas constant à travers la série ; il décroît d'un facteur 2 environ du composé  $Pr_2Fe_{14}B$  au composé  $Tm_2Fe_{14}B$ .

A la suite de cette observation, nous avons examiné plusieurs séries de composés R-Fe, ainsi que la série des composés  $RCo_2$ . Les températures de Curie et les valeurs déduites des coefficients  $n_{RM}$  [82] sont reportées dans le tableau V-2 et sur la figure V-6. Dans toutes les séries, une décroissance semblable du coefficient  $n_{RM}$  du composé du praséodyme à celui du thulium est observée. Ainsi, cette décroissance doit être directement reliée au mécanisme d'interactions entre moments de terres rares et de transition.

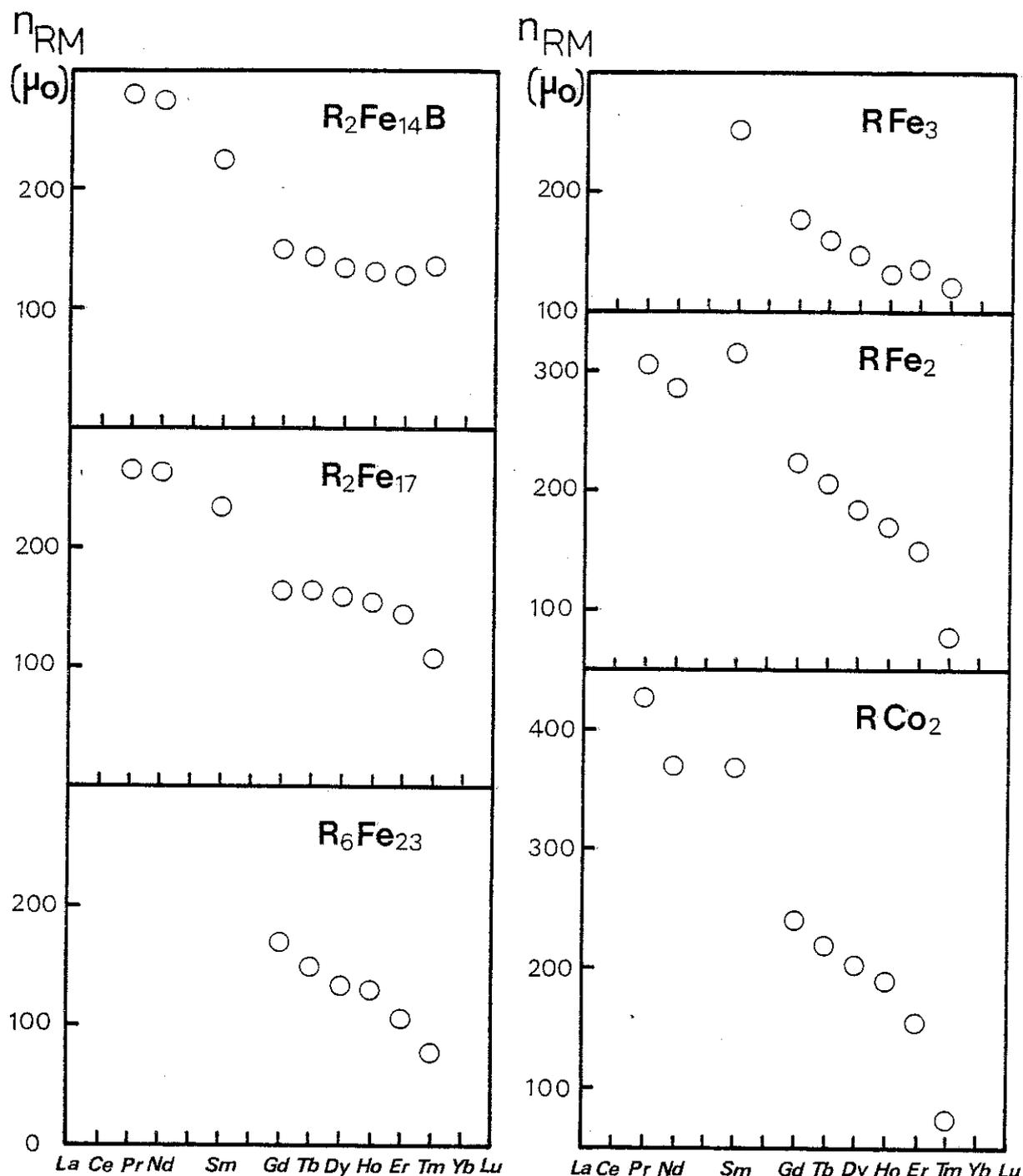


Figure V-6 : Coefficients de champ moléculaire  $n_{RM}$  dans plusieurs séries de composés intermétalliques.

**TABLEAU V-2** : Températures d'ordre magnétique  $T_C$  (K) et coefficients de champ moléculaire  $n_{RM}$  ( $\mu_0$ ) déduits dans plusieurs séries de composés intermétalliques (les valeurs de  $T_C$  notées en caractères de dimension réduite sont des valeurs extrapolées, le composé correspondant n'existant pas).

R	$R_2Fe_{14}B$		$R_2Fe_{17}$		$R_6Fe_{23}$		$RFe_3$		$RFe_2$		$RCo_2$	
	$T_C$	$n_{RM}$	$T_C$	$n_{RM}$	$T_C$	$n_{RM}$	$T_C$	$n_{RM}$	$T_C$	$n_{RM}$	$T_C$	$n_{RM}$
La	542		235		400		528		500			
Ce	427											
Pr	565	278	283	265					543	305	54	425
Nd	592	273	327	262					578	285	99	368
Sm	621	224	385	233			650	251	680	315	240	367
Gd	664	149	460	163	655	168	728	177	790	222	395	239
Tb	620	143	408	163	574	148	648	160	702	206	228	219
Dy	589	134	363	159	529	132	600	147	638	183	135	202
Ho	569	130	325	153	509	129	565	131	602	168	77	189
Er	554	127	293	143	489	105	550	135	579	149	32	153
Tm	545	136	265	106	483	77	535	120	563	77	7	74
Yb	527								543			
Lu	534		257		492		528		570			

Les propriétés générales associées aux interactions terres rares-métaux de transition sont bien établies. En particulier, 1) le couplage entre les spins des moments 3d du Fe, Co ou Ni et 4f des terres rares est toujours antiparallèle ; 2) dans les composés avec des atomes de transition non-magnétiques, un ordre ferromagnétique des moments 4f de terres rares est stable jusqu'à de faibles concentrations en atomes R. Campbell [83] a proposé dès 1972 une interprétation très convaincante de ces phénomènes. Il considère un mécanisme d'échange positif 4f-5d sur les sites de terres rares associé à un échange direct 5d-3d entre atomes de terres rares et de transition 3d. Les éléments de terres rares de ce point de vue sont des éléments de début de série d, leur couplage avec les éléments Fe, Co, Ni en fin de série d doit être antiferromagnétique [58].

Pour la suite de la discussion, nous adaptons le schéma d'interactions décrit ci-dessus. La variation du coefficient de champ moléculaire  $n_{RM}$  à travers la série des terres rares, peut être attribuée soit à une variation des interactions 3d-5d, soit à une variation des interactions 4f-5d. La substitution d'un atome de terre rare à l'autre correspond essentiellement à un changement de volume de l'atome allié. La variation des interactions magnétiques doit donc résulter, en première approximation, des variations de distances. Les interactions 3d-5d sont fonction de la distance  $d_1$  entre couches 3d et 5d :

$$d_1 = d_{RM} - r_{5d} - r_{3d} \quad (V-27)$$

où  $d_{RM}$  est la distance entre atomes de terres rares et de transition, et  $r_{5d}$  et  $r_{3d}$  les rayons atomiques des couches électroniques 5d et 3d respectivement. De même, les interactions 4f-5d sont fonction de la distance  $d_2$  entre couches électroniques 4f et 5d :

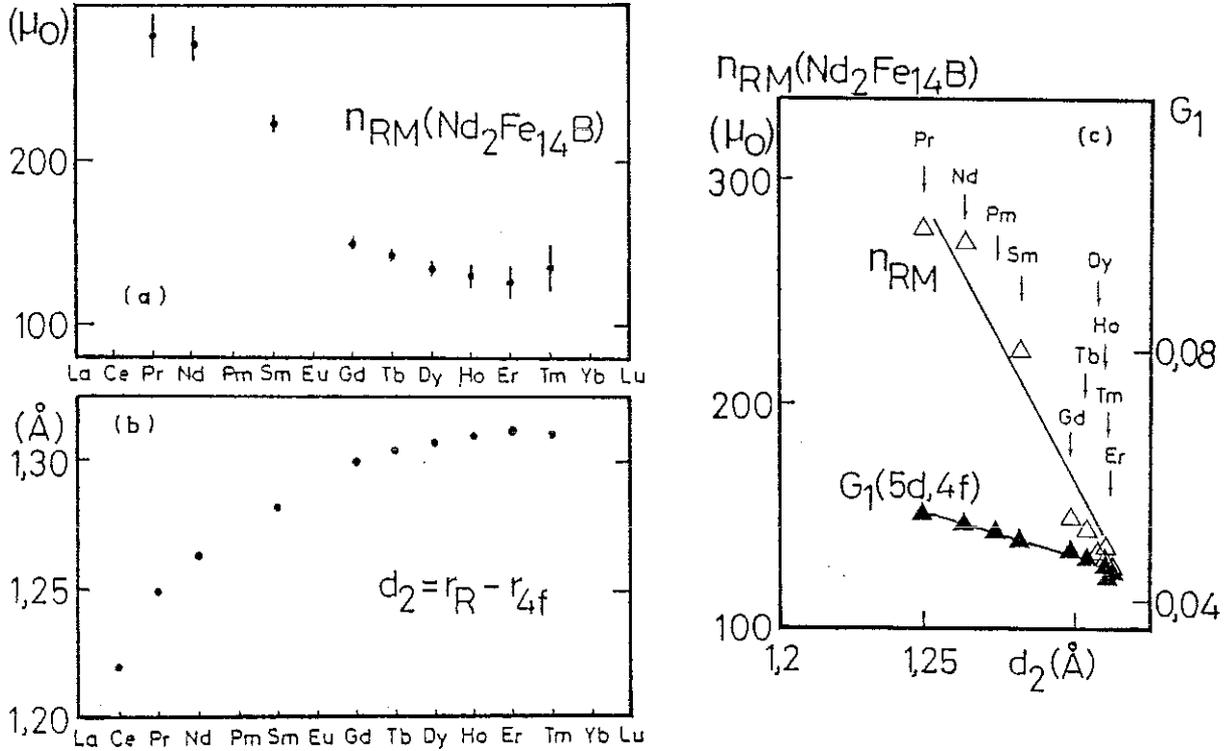
$$d_2 = r_{5d} - r_{4f} \quad (V-28)$$

où  $r_{4f}$  est le rayon de la couche 4f.

Afin d'estimer les valeurs de  $d_1$  et  $d_2$ , nous avons fait un certain nombre d'approximations. Les éléments 5d et 3d étant sur des couches externes, nous avons supposé  $r_{5d} = r_R$  et  $r_{3d} = r_M$  où  $r_R$  [84] et  $r_M$  sont les rayons métalliques des atomes de terres rares et de transition ;  $r_{4f}$  a été pris égal à  $\sqrt{\langle r_{4f}^2 \rangle}$ , où  $\langle r_{4f}^2 \rangle$  a été calculé par Desclaux et Freeman [85]. Dans une série donnée,  $r_M$  est une constante ; la variation de  $d_1$  est déterminée par les variations de  $d_{RM}$  et  $r_R$ , celle de  $d_2$  par les variations de  $r_{4f}$  et  $r_R$ . La variation de  $d_1$  à travers une série est pratiquement négligeable car, dans ces structures compactes,  $d_{RM} = r_R + r_M$ . Au contraire, une forte augmentation de  $d_2$  se produit. En effet, du cerium au thulium la décroissance de  $r_{4f}$  associée à l'augmentation de la charge du noyau est de l'ordre de 0,19 Å alors que la décroissance associée de  $r_R$  n'est que de 0,12 Å. La variation de  $d_2$  est tracée sur la figure V-7. Elle est tout à fait semblable à la variation de  $n_{RM}$  mise en évidence expérimentalement, mais de signe opposé (figure V-6).

Il apparaît donc que la variation de l'intensité des interactions magnétiques dans les séries de composés R-M est intrinsèquement liée à l'atome de terres rares. Elle doit être attribuée à une variation des interactions d'échange entre électrons 4f et 5d. Ces interactions sont plus fortes pour les éléments de terres rares en début de série car la différence entre les rayons atomiques des couches

4f et 5d est réduite. Un calcul théorique récent de Desclaux [86] confirme de façon qualitative cette hypothèse, bien que la variation calculée soit nettement inférieure à la variation obtenue, particulièrement pour les éléments en début de série (figure V-7).



**Figure V-7** : Variation de  $n_{RFe}$  dans les composés  $R_2Fe_{14}B$ , (a).  
 Variation de  $d_2 = r_R - r_{4f}$  à travers la série des lanthanides, (b).  
 Variation calculée de l'interaction d'échange  $G_1$  4f-5d [86] et  $n_{RFe}$   
 dans les composés  $R_2Fe_{14}B$  en fonction de  $d_2 = r_R - r_{4f}$ , (c).

### V-2-2 - Champ cristallin sur les ions de terres rares

Les paramètres de champ cristallin  $\{B_{lm}^q\}$  déduits de l'analyse des mesures d'aimantation sur  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sont rassemblés dans le tableau III-3. A 4,2 K, l'énergie d'anisotropie associée aux termes d'ordre 4 et 6, est du même ordre de grandeur que celle associée aux termes d'ordre 2 (figure V-8). Mais la décroissance thermique des termes d'ordre supérieur est beaucoup plus rapide que celle des termes d'ordre 2 ; à température ambiante ils ne représentent respectivement que 2 % et 4 % des termes d'ordre 2.

**TABLEAU V-3** : Paramètre  $A_{nm}^{\alpha}$  du champ cristallin dans le composé  $Nd_2Fe_{14}B$  :

1) analyse des courbes d'aimantation, 2) modèle de charges ponctuelles (M.C.P.)

$A_{nm}^{\alpha}$ ( $K/a_0^n$ )	Site I		Site II	
	Analyse des courbes d'aimantation	M.C.P.	Analyse des courbes d'aimantation	M.C.P.
$A_{20}$	304	3050	309	2590
$A_{22}^S$	- 201	-2007	605	3576
$A_{40}$	- 14,5	-14,9	- 12,7	-13,0
$A_{42}^S$		-22,5		-23,5
$A_{44}^C$	43,4	-44,6	- 40,6	-41,8
$A_{60}$	- 2,2	- 0,2	- 2,2	0,1
$A_{62}^S$		- 0,6		0,4
$A_{64}^C$	- 33,2	- 1,8	- 12,6	- 1,6
$A_{66}^S$		6,2		- 5,7

Les termes de différents ordres dans le champ cristallin pour les composés  $NdNi_5$  [87],  $NdCo_5$  [41] et  $Nd_2Fe_{14}B$  sont comparés dans le tableau V-4. En valeur absolue, les divers termes sont du même ordre de grandeur dans les trois composés considérés. Le paramètre  $B_{20}$  est négatif dans le composé  $Nd_2Fe_{14}B$ , alors qu'il est positif dans  $NdNi_5$  et  $NdCo_5$ . La simple considération des structures cristallographiques permet d'interpréter qualitativement cette propriété. Les charges principales à l'origine du potentiel cristallin sont celles des atomes de terres rares. Dans la structure de type  $Nd_2Fe_{14}B$ , ces atomes sont situés dans des plans atomiques en  $z = 0$  et  $z = 1/2$  séparés de 6 Å environ. Les atomes de terres rares proches d'un atome  $R_i$  donné sont dans le même plan atomique que celui-ci.

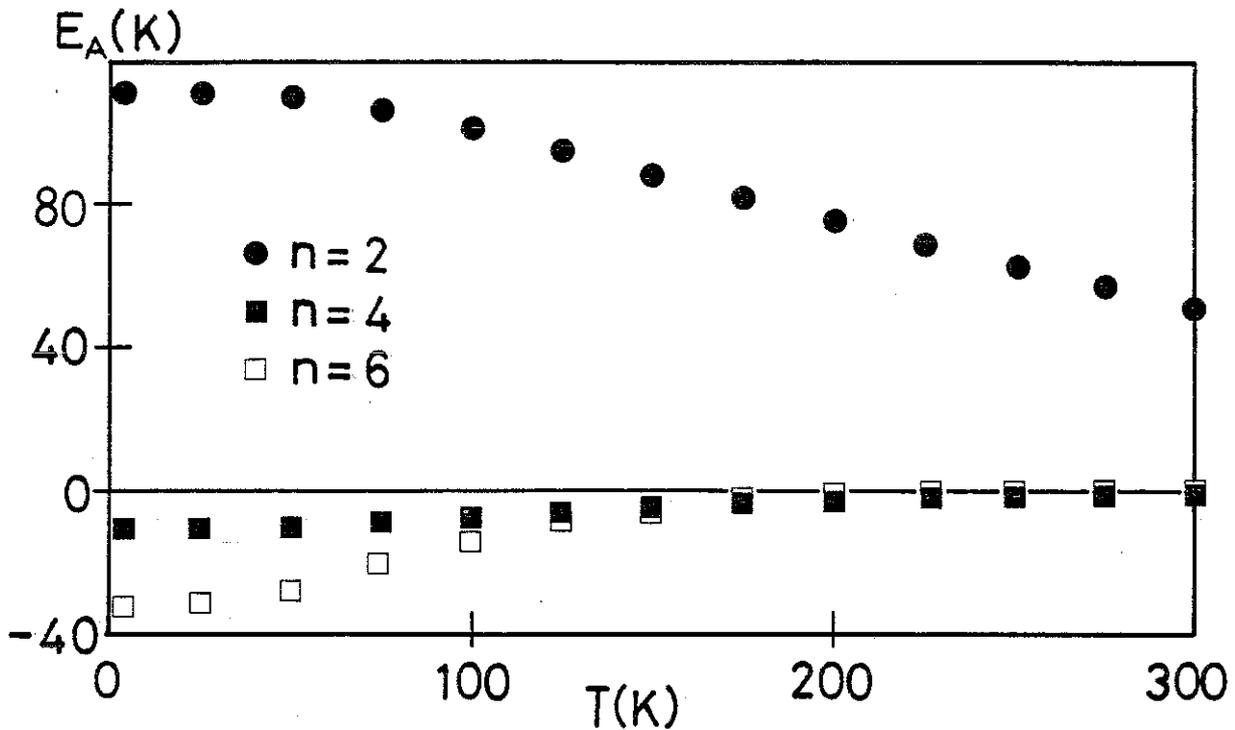


Figure V-8 : Variations thermiques des différents termes du champ cristallin pour le site  $Nd_I$  dans  $Nd_2Fe_{14}B$ .

TABLEAU V-4 : Paramètres du champ cristallin obtenus dans les composés  $NdNi_5$  [87],  $NdCo_5$  [41] et  $Nd_2Fe_{14}B$ .

Bnm (K)	$NdNi_5$	$NdCo_5$	$Nd_2Fe_{14}B$
$B_{20}$	3,40	2,80	- 2,15
$B_{40} \times 10^3$	1,40	0,50	1,15
$B_{60} \times 10^4$	-3,5	-5,0	12,0

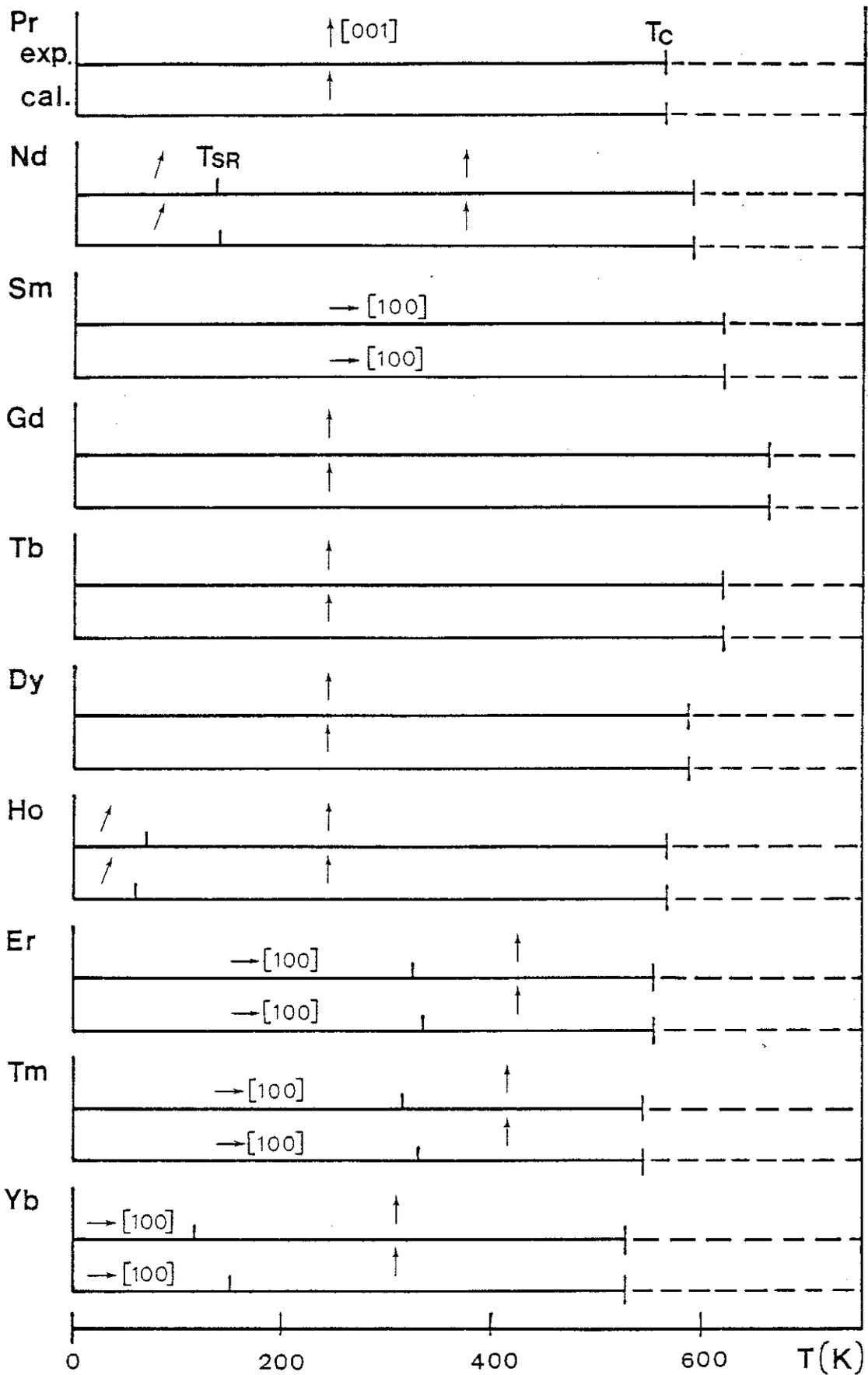
En raison de la charge positive 3+ des ions terres rares environnants, la densité électronique 4f de l'atome  $R_i$  tend à être confinée dans un plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ . Pour le néodyme ( $\alpha_J < 0$ ), la densité électronique 4f a la forme d'une soucoupe dont l'axe, parallèle au moment 4f, s'oriente alors selon l'axe  $\vec{c}$  de la structure quadratique. Pour la structure hexagonale de type  $CaCu_5$ , un

raisonnement semblable indique que les moments de néodyme sont perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  car les premiers voisins d'un atome donné sont situés dans les plans adjacents en  $z = \pm 1$ .

Les valeurs des paramètres  $\{A_{nm}^\alpha\}$ , pour le composé  $Nd_2Fe_{14}B$ , déduites de celles des paramètres  $\{B_{nm}^\alpha\}$  (voir relation III-12) sont données dans le tableau V-3. Un calcul de charges ponctuelles a été effectué en attribuant aux atomes de terres rares, de fer et de bore une charge valant respectivement +3, -0,5 et +1 ; les valeurs obtenues sont également données dans le tableau V-3. L'ordre de grandeur des termes d'ordre 4 est donné par le calcul, alors que les termes d'ordre 2 sont sur-estimés, ceux d'ordre 6 sous-estimés. Une telle propriété est très généralement observée dans les composés intermétalliques. En effet, le potentiel cristallin sur un atome de terre rare ne résulte pas seulement de l'effet des charges des ions environnants mais aussi de la répartition anisotrope des électrons de conduction [88, 89]. La contribution de ceux-ci au potentiel cristallin est d'autant plus forte que l'ordre du terme considéré est élevé [90].

### V-2-3 - Prédiction des propriétés magnétiques pour l'ensemble des composés $R_2Fe_{14}B$

Les propriétés magnétiques des composés  $R_2Fe_{14}B$  sont déterminées d'une part par le magnétisme 3d du fer, d'autre part, par le magnétisme 4f des ions de terres rares. Les résultats obtenus dans cette étude sur plusieurs composés de la série, nous ont permis, par extrapolation, de calculer les propriétés de l'ensemble des composés. L'aimantation des atomes de fer, et leur anisotropie ont été évaluées à partir des mesures sur les composés  $La_2Fe_{14}B$  et  $Lu_2Fe_{14}B$ . Dans tous les composés  $R_2Fe_{14}B$ , nous avons déduit de l'analyse dans l'état paramagnétique, la valeur du coefficient de champ moléculaire  $n_{RFe}$ . Pour une analyse de l'état ferromagnétique, nous avons supposé  $n_{RFe}^F = 1,15 \times n_{RFe}$  (voir paragraphe V-2-1). Par ailleurs, utilisant la relation III-12, il est possible de calculer les paramètres  $\{B_{nm}^\alpha\}$  pour tous les composés, en supposant que les paramètres  $\{A_{nm}^\alpha\}$  donnés dans le tableau V-3 soient constants à travers la série. Les comportements magnétiques prédits sont comparés sur la figure V-9 à ceux observés. L'accord général est excellent. Les comportements magnétiques de l'ensemble des composés s'interprètent en considérant trois domaines différents de température. En-dessous de la température de Curie, la direction de facile aimantation est déterminée par l'anisotropie du fer, elle est selon l'axe  $\vec{c}$  de la structure. Dans le seul composé  $Sm_2Fe_{14}B$ , la très forte anisotropie d'ordre 2 associée à l'ion  $Sm^{3+}$  impose jusqu'à  $T_C$  une direction d'aimantation dans le plan de base.



**Figure V-9** : Schéma des structures magnétiques observées et calculées pour l'ensemble des composés  $R_2Fe_{14}B$ . La direction verticale correspond à l'axe  $\vec{c}$ .

Dans un domaine de températures intermédiaires, la direction de facile aimantation est celle favorisée par les termes d'ordre 2 du champ cristallin sur les ions terres rares. Elle est selon l'axe  $\vec{c}$  pour les ions Pr, Nd, Tb, Dy, Ho où  $\alpha_J$  est négatif, perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  pour les ions Sm, Er, Tm, Yb, où  $\alpha_J$  est positif. Enfin, aux plus basses températures, les termes d'ordre supérieur dans le champ cristallin doivent être considérés. Il conduisent dans  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  à une structure magnétique non colinéaire semblable à celle de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

## C O N C L U S I O N

L'étude décrite dans ce mémoire concerne la phase magnétique principale rencontrée dans les aimants Nd-Fe-B. Nous avons montré que cette phase cristallise dans une structure d'un type nouveau et correspond à la composition chimique  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Cette structure est dérivée de la structure cubique de type  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ . Des similitudes avec les arrangements atomiques observés dans la structure de type  $\text{CaCu}_5$  et dans la phase  $\sigma$  apparaissent également. Le moment magnétique moyen du fer dans les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est de l'ordre de  $2,15 \mu_B$ , il correspond à la valeur prévue par la courbe de Slater-Pauling et s'interprète selon le modèle de Friedel [58]. Comme dans les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , les interactions magnétiques dépendent fortement des distances interatomiques. Les influences respectives, du moment magnétique 3d et des interactions entre moments, à l'anomalie de volume observée, n'ont pu être déterminées ; des études sous pression seraient nécessaires à cet effet. La variation thermique de l'anisotropie du fer présente un maximum à une température finie qui a été reliée au maximum observé dans la variation thermique du rapport c/a ; la mesure de l'anisotropie sur un monocristal soumis à une contrainte uniaxiale devrait permettre de confirmer la validité d'une telle interprétation.

Les interactions d'échange agissant sur les ions de terres rares ont été déterminées pour l'ensemble des composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Contrairement à l'hypothèse faite habituellement dans les alliages intermétalliques terres rares-métaux de transition, le coefficient de champ moléculaire  $n_{\text{RFe}}$  n'est pas constant à travers la série ; il décroît d'un facteur 2 du praséodyme au thulium. Cet effet a été attribué à une variation des interactions d'échange 4f-5d sur les sites de terres rares, due à une variation de la distance entre couches électroniques 4f et 5d. Il devrait également conduire à une variation des interactions magnétiques R-R dans les alliages à base de terres rares. Les paramètres de champ cristallin ont été obtenus dans le composé

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  en utilisant une méthode originale qui met en jeu l'analyse des constantes d'anisotropie et non pas directement celle des courbes d'aimantation. Les paramètres calculés alors pour les autres composés de la série  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  permettent une description satisfaisante de leurs propriétés magnétiques.

Cependant, les propriétés associées au magnétisme 4f sont encore comprises de façon incomplète. L'étude de neutrons polarisés sur  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  indique que les moments de néodyme sont à 4,2 K, de l'ordre de  $2,3 \mu_{\text{B}}$ , valeur bien inférieure à celle calculée,  $3,25 \mu_{\text{B}}$ , elle-même proche de la valeur maximale pour l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Un même phénomène a été observé précédemment dans le composé  $\text{NdCo}_5$  [91]. Nous suggérons que ce comportement pourrait résulter d'un phénomène d'hybridation 4f-bande de conduction. Plusieurs auteurs [92-93] ont récemment montré que dans les alliages intermétalliques cette hybridation est importante pour les composés avec le Pr et le Nd. Yaouanc et al [94] ont interprété les propriétés des hydrures des composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  dans un schéma similaire. Une telle hybridation pourrait rendre compte du renforcement des interactions d'échange 4f-5d dans les composés avec le Pr et le Nd, ces interactions étant nettement supérieures à celles calculées par Desclaux [86] dans un modèle atomique (voir figure V-6 et V-7).

Ainsi, comme dans les composés  $\text{RCo}_5$ , les propriétés magnétiques essentielles des composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sont de fortes interactions d'échange 3d-3d entre atomes de transition et une importante anisotropie magnétocristalline associée aux ions de terres rares. De telles propriétés sont nécessaires mais non suffisantes pour l'élaboration d'aimants permanents. L'existence d'une forte coercitivité est en effet toujours liée, dans un système magnétique fortement anisotrope, à la présence d'inhomogénéités structurales et magnétiques à l'échelle microscopique. Dans notre travail nous n'avons pas considéré ces phénomènes encore mal compris qui seront l'objet d'études à venir.

REFERENCES

- [1] - G. HOFFER and K.J. STRNAT  
I.E.E.E. Trans. Mag., 2, (1966) 487
  
- [2] - K.H.J. BUSCHOW, P.A. NAASTEPAD and F.F. WESTENDORP  
J. Appl. Phys., 40, (1969) 4029
  
- [3] - M.G. BENZ and D.L. MARTIN  
Appl. Phys. Lett., 17, (1970) 176
  
- [4] - D.K. DAS  
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-5, (1969) 214
  
- [5] - J.F. MEYER-LIAUTAUD, S. DERKAOUI and C.H. ALLIBERT  
Communication privée
  
- [6] - R.K. MISHRA, G. THOMAS, T. YONEYAMA, A. GUKUNO and T. OJIMA  
J. Appl. Phys., 52, (1981) 2517
  
- [7] - J.J. RHYNE, J.H. SCHELLEUG et N.C. KOON  
Phys. Rev. B10, (1974) 4672
  
- [8] - A.E. CLARK  
Appl. Phys. Lett., 23, (1973) 642
  
- [9] - G.C. HADJIPANAYIS, S.C. CORNELISON, J.A. GERBER and D.J. SELLMYER  
J. Magn. Magn. Mat., 21, (1980) 101

- [10] - N.C. KOON and B.N. DAS  
Appl. Phys. Lett., 39, (1981) 840.
- [11] - J.J. CROAT  
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-18, (1982) 1442
- [12] - M. SAGAWA, S. FUJIMURA, M. TOGAWA, H. YAMAMOTO and Y. MATSUURA  
J. Appl. Phys., 55 (6), (1984) 2083
- [13] - N.C. KOON and B.N. DAS  
J. Appl. Phys., 55 (6), (1984) 2063
- [14] - J.J. CROAT, J.F. HERBST, R.W. LEE and F.E. PINKERTON  
J. Appl. Phys., 55 (6), (1984) 2078
- [15] - G.C. HADJIPANAYIS, R.C. HAZELTON and K.R. LAWLESS  
J. Appl. Phys., 55 (6), (1984) 2073
- [16] - B.A. FRENZ  
Structure determination package, Enraf-Nonium, Delft, Holland (1983)
- [17] - P. MAIN, S. FISKE, S.E. HULL, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J.P. DECLERCQ and  
M.M. WOOLFSEN  
Multan 80, Univ. of York, England and Louvain, Belgium (1980)
- [18] - J.F. HERBST, J.J. CROAT, F.E. PINKERTON and W.B. YELON  
Phys. Rev. B29, (1984) 4176
- [19] - H.M. RIETVELD  
J. Appl. Crystallogr., 2, (1969) 65
- [20] - B.J. BEAUDRY and Jr. K.A. GSCHNEIDNER  
Handbook on the phys. and chem. of rare earths, Vol. 1; ED. D.A. GSCHNEIDNER  
and L. EYRING, (North-Holland, Amsterdam 1978) 173
- [21] - D. GIVORD, R. LEMAIRE, J.M. MOREAU and E. ROUDAUT  
J. Less-Common Metals, 29, (1972) 361

- [22] - E.P. MARUSIN, O.I. BODAK, A.O. TSOKOL and V.S. FUNDAMENSKII  
Sov. Phys. Crystallogr., 30 (3), (1985) 338
- [23] - C.B. SHOEMAKER and D.P. SHOEMAKER  
Acta Crystallogr., C40, (1984) 1665
- [24] - K.H.J. BUSCHOW and A.S. VAN DER GOOT  
J. Less-Common Metals, 18; (1969) 309
- [25] - K.N.R. TAYLOR  
Adv. in Phys., 20 (87), (1971) 551
- [26] - P. RUB, J.C. PICOCHÉ and H.I. SCHNEIDER-MUNTAU  
Colloq. Inter., C.N.R.S., 242, (1974) 149
- [27] - E. DU TREMOLET DE LACHEISSERIE  
Revue de Physique Appliquée, 10, (1975) 169
- [28] - G. ASTI and S. RINALDI  
Phys. Rev. Lett., 28, (1972) 1584
- [29] - R. FRUCHART, PH. L'HERITIER, P. DALMAS DE REOTIER, D. FRUCHART, P. WOLFERS,  
J.M.D. COEY, L.P. FERREIRA, R. GUILLEN, P. VULLIET and A. YAOUANC  
J. Phys. F (Met. phys.), 17 (1987) 483.
- [30] - G.T. TRAMMELL  
Phys. Rev., 131, (1963) 932
- [31] - W. SUCKSMITH and J.E. THOMPSON  
Proc. Roy. Soc. (London), 225, (1954) 362
- [32] - G. ASTI and F. BOLZONI  
J. Magn. Magn. Mat., 20, (1980) 29
- [33] - F. BOLZONI, O. MOZE and L. PARETI  
J. Appl. Phys., (à paraître).

- [34] - H.R. KIRCHMAYR and C.A. POLDY  
Handbook on the phys. and chem. of rare earths, Vol. 2, ED. K.A. GSCHNEIDER  
and L. EYRING, (North-Holland, Amsterdam 1979) 55
- [35] - K.H.J. BUSCHOW  
Ferromagnetic Materials, Vol. 1, ED. E.P. WOHLFARTH, (North-Holland,  
Amsterdam 1980) 297
- [36] - E. BURZO, E. OSWALD, M.Q. HUANG, E. BOLTICH and W.E. WALLACE  
J. Appl. Phys., 57, (1985) 4109
- [37] - E. BURZO  
Stud. Cercet. Fiz., 25, (1973) 425
- [38] - J.F. HERBST and J.J. CROAT  
J. Appl. Phys., 53, (1982) 4304  
J. Appl. Phys., 55, (1984) 3023
- [39] - S. SINNEMA, R.J. RADWANSKI, J.J.M. FRANSE, D.B. DE MOOIJ and K.H.J. BUSCHOW  
J. Magn. Magn. Mat., 45, (1984) 335.
- [40] - M.T. HUTCHINGS  
Sol. Stat. Phys., 16, (1964) 227
- [41] - Q. LU  
Thèse d'université, U.S.M.G., Grenoble, France (1981)
- [42] - R.M. MOON, T. RISTE and W.C. KOEHLER  
Phys. Rev., 181, (1969) 920
- [43] - F. TASSET, P. GARDNER, K. BEN SAIDANE  
Internat. Conf. "The neutron and its applications", 13-17 sept. 1982,  
Cambridge (U.K.)
- [44] - P. BECKER and P. COPPENS  
Acta Crystallogr., A31, (1975) 417

- [45] - R.M. MOON  
Int. J. Magn., 1, (1971) 219
- [46] - B. BLEANEY  
Hyperfine interactions, ED. A.J. FREEMAN and R.B. FRANKEL, Acad. Press  
(New York. London 1967) 1
- [47] - E. BELORIZKY and Y. BERTHIER  
J. Phys. F (Met. Phys.), 16, (1986) 637
- [48] - T. DE SAXCE, Y. BERTHIER and D. FRUCHART  
J. Less-Common Metals, 107, (1985) 35  
K. TOMALA, G. CZJZEK, J. FINK and H. SCHMIDT  
Solid Stat. Commun., 24, (1977) 857
- [49] - R.M. STERNHEIMER  
Phys. Rev., 80, (1950) 102 ; 84, (1951) 244 ; 130, (1963) 1423.
- [50] - K.H.J. BUSCHOW, J.W.C. DE VRIES and R.C. THIEL  
J. Phys. F (Met. Phys.), 15, (1985) L93.
- [51] - A.J. FREEMAN and R.E. WATSON  
Phys. Rev., 127, (1962) 2058.
- [52] - B. BLEANEY  
Magnetic Properties of Rare Earths, ed. R.J. ELLIOT (1972) chap. 8.
- [53] - R.M. STERNHEIMER  
Phys. Rev., 132, (1963) 1637  
R.P. GUPTA and S.K. KEN  
Phys. Rev., A7, (1973) 850.
- [54] - B. BARBARA, D. GIGNOUX, D. GIVORD, F. GIVORD and R. LEMAIRE  
Int. J. Magn., 4, (1973) 77.
- [55] - R. HASEGAWA and R. RAY  
J. Appl. Phys., 49, (1978) 4174

- [56] - M. LAVAGNA  
Thèse 3ème cycle, U.S.M.G., Grenoble, France (1978)
- [57] - S. CHIKAZUMI  
Physics of Magnetism, ED. J. WILEY and Sons, Inc., New York, (1964) 73
- [58] - J. FRIEDEL  
Nuovo Cim. Suppl., 7 (2) (1958) 287.
- [59] - A.R. WILLIAMS, V.L. MORUZZI, A.P. MALOZEMOFF and K. TERAURA  
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-19(5), (1983) 1983.
- [60] - A.R. WILLIAMS, V.L. MORUZZI, C.D. GELLATT, Jr. and J. KÜBLER  
J. Magn. Magn. Mat., 31-34, (1983) 88.
- [61] - D. WOHLLEBEN and J. ROHLER  
J. Appl. Phys., 55, (1984) 1904
- [62] - B. SZPUNAR and J.A. SZPUNAR  
J. Appl. Phys., 57 (1), (1985) 4130.
- [63] - J. INOUE and M. SHIMIZU  
J. Phys. F (Met. Phys.), 16, (1986) 1051
- [64] - D. GIVORD and R. LEMAIRE  
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-10 (2), (1974) 109.
- [65] - E. DU TREMOLET DE LACHEISSERIE  
Ann. Phys., 5, (1970) 267
- [66] - R. MAURY  
C.R. Acad. Sci. (Paris), 271, (1970) 950
- [67] - B. BUTLER, D. GIVORD, F. GIVORD and S.B. PALMER  
J. Phys. C (Solid Stat. Phys.), 13, (1980) L743.
- [68] - D. GIVORD and E. DU TREMOLET DE LACHEISSERIE  
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-12 (1), (1976) 31.

- [69] - L. NEEL  
Ann. de Phys., 5, (1936) 232
- [70] - R. HERPIN  
Théorie du Magnétisme, (Press. Univ. de France 1968)
- [71] - D. GIVORD, F. GIVORD and R. LEMAIRE  
J. de Phys. Colloq. C1 suppl. 2-3, 32, (1971) C1-668.
- [72] - J. FRIEDEL  
"The Physics of Metals 1 : Electrons", ED. J.M. ZIMAN, (1971) 340
- [73] - J.F. JANAK and A.R. WILLIAMS  
Phys. Rev. B14 (9), (1976) 4199.
- [74] - F. GIVORD, R. LEMAIRE and J.S. SHAH  
C.R. Acad. Sci. (Paris), B274, (1972) 161
- [75] - P. ESCUDIER  
Thesis, Grenoble France (1973).
- [76] - Y. BARNIER, R. PAUTHENET and G. RIMET  
C.R. Acad. Sci. (Paris), 252, (1961) 2839.
- [77] - J.M. ALAMEDA, D. GIVORD, R. LEMAIRE and Q. LU  
J. Appl. Phys., 52 (3), (1981) 2079.
- [78] - J. DEPORTES, B. KEBE, R. LEMAIRE  
J. Magn. Magn. Mat., 54-57, pt. 2, (1986) 1089
- [79] - C. ZENER  
Phys. Rev., 96, (1954) 1335
- [80] - H.B. CALLEN and E. CALLEN  
J. Phys. Chem. Solid., 27, (1966) 1271.

- [81] - B. SZPUNAR and P.A. LINDGARD  
J. Phys. F (Met. Phys.), 9, (1979) L55.
- [82] - E. BELORIZKY, M.A. FREMY, J.P. GAVIGAN, D. GIVORD and H.S. LI  
J. Appl. Phys., 61, (1987) 3971.
- [83] - I.A. CAMPBELL  
J. Phys. F (Met. Phys.), 2, (1972) L47
- [84] - S. LEGVOLD  
Ferromagnetic Materials, Vol. 1, ED. E.P. WOHLFARTH, (North-Holland, Amsterdam, 1980) 183
- [85] - A.J. FREEMAN and J.P. DESCLAUX  
J. Magn. Magn. Mat., 12, (1979) 11
- [86] - J.P. DESCLAUX  
Communication privée
- [87] - A. NAIT SAADA  
Thèse d'état, U.S.M.G., Grenoble, France (1980)
- [88] - J.M. DIXON and R. DUPRE  
J. Phys. F (Met. Phys.), 3, (1978) 118
- [89] - H.C. CHOW  
Phys. Rev., B7, (1973) 3404
- [90] - D. SCHMITT  
J. Phys. F (Met. Phys.), 9, (1979) 1745 ; 9 (1979) 1759
- [91] - J.M. ALAMEDA, D. GIVORD, R. LEMAIRE, Q. LU, S.B. PALMER and F. TASSET  
J. de Phys., Colloq. C7, Suppl. 12, 43 (1982) 133.
- [92] - R.D. PARKS, S. RAAEN, M.L. den BOER and Y.-S. CHAUG  
J. Magn. Magn. Mat., 47-48 (1985) 163.

[93] - J.W. ALLEN, S.J. OH, O. GUNNARSSON, K. SCHÖNHAMMER, M.B. MAPLE and  
M.S. TORIKACHVILI  
Adv. in Phys., 35(3) (1986) 275.

[94] - A. YAOUANC et al.  
Communication privée.



## T A B L E   D E S   M A T I E R E S

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES <math>R_2Fe_{14}B</math></u>	5
I-1 - METHODE EXPERIMENTALE	5
I-2 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE	6
I-3 - DISCUSSION DE LA STRUCTURE	11
I-4 - PROPRIETES STRUCTURALES DE LA SERIE DES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$	16
<u>CHAPITRE II : PROPRIETES MAGNETIQUES MACROSCOPIQUES DES COMPOSES <math>R_2Fe_{14}B</math></u>	
<u>    RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	19
II-1 - METHODES EXPERIMENTALES	19
II-1-1 - Préparation des échantillons	19
II-1-2 - Mesures de susceptibilité à hautes températures	21
II-1-3 - Mesures de l'aimantation	21
II-1-4 - Mesures de dilatation thermique	26
II-2 - MESURES MAGNETOSTATIQUES DES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$ OU R EST UN ATOME NON MAGNETIQUE (Y, La, Ce, Lu, Th)	28
II-2-1 - Caractérisation magnétique sur polycristaux	28
II-2-2 - Mesures d'aimantation sur un monocristal de $Y_2Fe_{14}B$	30
II-2-3 - Mesure de dilatation thermique sur un monocristal	33

	Pages
II-3 - MESURES MAGNETIQUES DES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$ OU R EST UN ATOME MAGNETIQUE	35
II-3-1 - Caractérisation magnétique sur polycristaux	35
II-3-2 - Mesures d'aimantation sur des monocristaux des composés $R_2Fe_{14}B$ où R = Nd, Gd	37
II-3-3 - Détermination des constantes d'anisotropie dans $Nd_2Fe_{14}B$	41
<b>CHAPITRE III - PROPRIETES MAGNETIQUES MACROSCOPIQUES DES COMPOSES <math>R_2Fe_{14}B</math></b>	
<hr/>	
<b>ANALYSE DES INTERACTIONS D'ECHANGE ET DE CHAMP CRISTALLIN AGISSANT SUR LES IONS TERRES RARES</b>	45
<hr/>	
III-1 - INTERACTIONS D'ECHANGE AGISSANT SUR LES IONS TERRES RARES DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$	45
III-1-1 - Formalisme de champ moléculaire	45
III-1-2 - Détermination de $n_{RFe}$ dans les composés $R_2Fe_{14}B$	47
III-1-3 - Détermination de $n_{GdFe}^F$ dans le composé $Gd_2Fe_{14}B$	48
III-2 - INTERACTIONS DE CHAMP CRISTALLIN AGISSANT SUR L'ION $Nd^{3+}$ DANS $Nd_2Fe_{14}B$	49
III-2-1 - Hamiltonien de champ cristallin dans la structure quadratique des composés $R_2Fe_{14}B$	49
III-2-2 - Analyse des mesures d'aimantation - Une nouvelle approche pour la détermination des paramètres de champ cristallin	51
III-2-3 - Détermination des paramètres de champ cristallin dans $Nd_2Fe_{14}B$	53
<b>CHAPITRE IV - PROPRIETES MAGNETIQUES, A L'ECHELLE ATOMIQUE, DES COMPOSES <math>R_2Fe_{14}B</math></b>	57
<hr/>	
IV-1 - DETERMINATION DES MOMENTS MAGNETIQUES DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$ PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISES	57
IV-1-1 - Principe de mesure	57
IV-1-2 - Appareillage	60
IV-1-3 - Résultats sur $Y_2Fe_{14}B$	62
IV-1-4 - Détermination des moments magnétiques dans $Nd_2Fe_{14}B$	68

	Pages
IV-2 - ANALYSE PAR EFFET MÖSSBAUER DES INTERACTIONS HYPERFINES SUR L'ION DE TERRES RARES DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$	72
IV-2-1 - Généralités sur les interactions hyperfines	72
IV-2-2 - Effet Mössbauer - Principe et appareillage	74
IV-2-3 - Etude par effet Mössbauer sur le noyau $^{155}Gd$ du composé $Gd_2Fe_{14}B$ - Détermination des interactions quadrupolaires	78
IV-2-4 - Etude par effet Mössbauer sur le noyau $^{161}Dy$ du composé $Dy_2Fe_{14}B$ - Variation thermique du champ hyperfin	82
 <b>CHAPITRE V - MAGNETISMES 3d ET 4f DANS LES COMPOSES <math>R_2Fe_{14}B</math></b>	 87
 V-1 - MAGNETISME 3d DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$	 87
V-1-1 - Moments magnétiques des atomes de fer	87
V-1-2 - Interactions magnétiques entre atomes de fer	92
V-1-3 - Anisotropie 3d	98
 V-2 - INTERACTIONS AGISSANT SUR L'ION 4f DANS LES COMPOSES $R_2Fe_{14}B$	 100
V-2-1 - Interactions d'échange 3d-4f	100
V-2-2 - Champ cristallin sur les ions de terres rares	105
V-2-3 - Prédiction des propriétés magnétiques pour l'ensemble des composés $R_2Fe_{14}B$	108
 <b>CONCLUSION</b>	 111
 <b>REFERENCES</b>	 113



L I S T E   D E S   P U B L I C A T I O N S

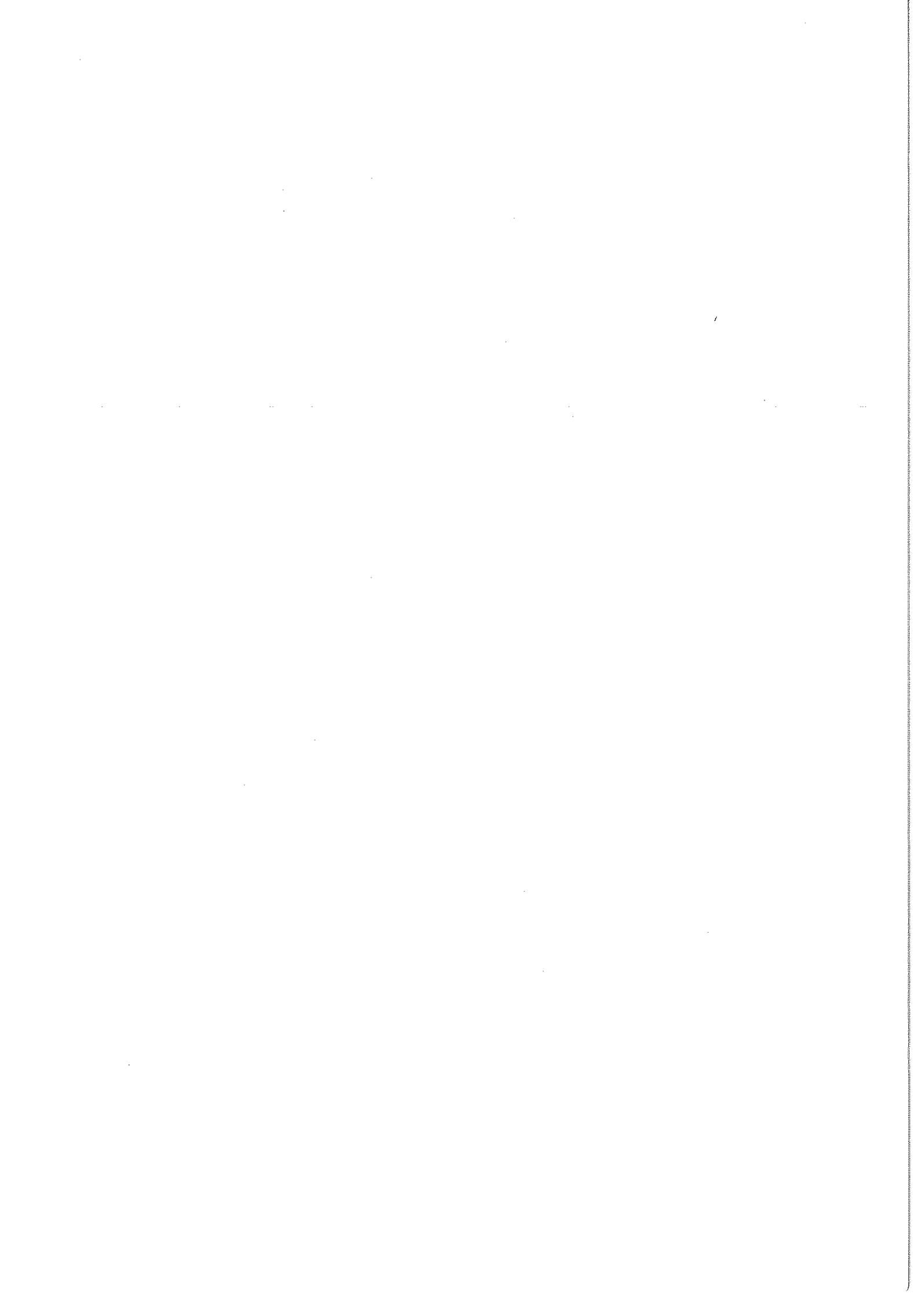
---

I S S U E S   D E   C E   T R A V A I L

---

- 1 - Magnetic properties and crystal structure of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   
D. GIVORD, H.S. LI, J.M. MOREAU  
Solid Stat. Commun., 50(6), (1984) 497
  
- 2 - Magnetic properties of  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  single crystals  
D. GIVORD, H.S. LI, R. PERRIER DE LA BATHIE  
Solid Stat. Commun., 51(11), (1984) 857
  
- 3 - Crystal chemistry and magnetic properties of the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  family of compounds  
D. GIVORD, H.S. LI  
Nd-Fe permanent magnets : their present and future application,  
Ed. I.V. MITCHELL (Elsevier, London 1985), 131
  
- 4 - Polarized neutron study of the compounds  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   
D. GIVORD, H.S. LI, F. TASSET  
J. Appl. Phys., 57(1), (1985) 4100
  
- 5 - 3d-4f magnetic interactions and CEF in the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds : Magnetization measurements and Mössbauer study of  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   
M. BOGE, J.M.D. COEY, G. CZJZEK, D. GIVORD, C. JEANDEY, H.S. LI, J.L. ODDOU  
Solid Stat. Commun., 55(4), 1985) 295
  
- 6 - Structural and magnetic properties in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds  
D. GIVORD, H.S. LI, J.M. MOREAU, R. PERRIER DE LA BATHIE,  
E. DU TREMOLET DE LACHEISSERIE  
Physica, 130, (1985) 323
  
- 7 - Rare earth-transition metal permanent magnets  
D. GIVORD, J. LAFOREST, H.S. LI, A. LIENARD, R. PERRIER DE LA BATHIE, P. TENAUD  
J. de Physique, Colloq. C6(9), 46, (1985) 213.

- 8 - Magnetic properties of the R-Fe-B ternary compounds  
D. GIVORD, H.S. LI, J.M. MOREAU, P. TENAUD  
J. Magn. Magn. Mat., 54-57, (1986) 445
- 9 - A  $^{155}\text{Gd}$  Mössbauer study of a  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  single crystal  
M. BOGE, G. CZJZEK, D. GIVORD, C. JEANDEY, H.S. LI, J.L. ODDOU  
J. Phys. F : Met. Phys., 16, (1986) L67
- 10 - Exchange interactions and hyperfine field at the rare earth nuclei in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds  
Y. BERTHIER, M. BOGE, G. CZJZEK, D. GIVORD, C. JEANDEY, H.S. LI, J.L. ODDOU  
J. Magn. Magn. Mat., 54-57, (1986) 589
- 11 - 3d magnetism in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds  
F. BOLZONI, J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, H.S. LI, O. MOZE, L. PARETI  
J. Magn. Magn. Mat., 66, (1987) 158
- 12 - Evidence in R-M intermetallics for a systematic dependence of R-M exchange interactions on the nature of the R atom  
E. BELORIZKY, M.A. FREMY, J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, H.S. LI  
J. Appl. Phys. 61, (1987) 3971.
- 13 - Exchange and CEF interactions in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds  
J.M. CADOGAN, J.M.D. COEY, J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, H.S. LI  
J. Appl. Phys., 61, (1987) 3974.
- 14 - Magnetic properties of R-Fe-B magnets  
J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, H.S. LI, P. TENAUD, T. VIADIEU  
Proceedings of the 3rd International Conference on Physics of Magnetic Materials,  
(1987) (to appear)
- 15 - High field magnetization measurements on  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  single crystals  
J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, H.S. LI, O. YAMADA, H. MARUYAMA, M. SAGAWA, S. HIROSAWA  
J. Magn. Magn. Mat., (1987) (to be published)
- 16 - A new approach to the analysis of magnetization measurements in rare earth transition metal compounds. Application to  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   
J.M. CADOGAN, J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, H.S. LI  
J. Phys. F (Met. Phys.), (1987) (to be published)





## RESUME

Les qualités remarquables d'aimants permanents des alliages ternaires à base de néodyme, fer et bore résultent des propriétés d'une nouvelle famille de composés intermétalliques. La structure cristallographique quadratique de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a été déterminée. On a montré que les composés se forment également lorsque le néodyme est remplacé par l'un quelconque des éléments de terres rares, sauf l'euprimum, par l'yttrium ou le thorium. Les fortes interactions d'échange entre électrons 3d, conduisent à un arrangement ferromagnétique des moments de fer à des températures largement supérieures à la température ambiante. Les interactions sont fortement fonction des distances interatomiques et donnent lieu à une anomalie de dilatation positive dans l'état d'ordre magnétique. La valeur moyenne du moment des atomes de fer est de 2,15 magneton de Bohr.

Dans les composés où les atomes de terres rares sont magnétiques, les températures de Curie, comprises entre 545 K ( $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) et 664 K ( $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), sont supérieures à celles caractéristiques des composés où les atomes de terres rares ne sont pas magnétiques (534 K dans  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). Cet effet est dû aux interactions supplémentaires entre électrons 3d et 4f. Le coefficient de champ moléculaire permettant de les décrire n'est pas constant à travers la série des Lanthanides. Ce phénomène, qui n'avait pas été considéré précédemment, est général. Il est associé à une décroissance du praséodyme au thulium, des interactions d'échange locales entre électrons 4f et 5d résultant d'une augmentation de la différence entre les rayons atomiques des couches électroniques concernées.

Les effets du champ cristallin sur les ions de terres rares ont été analysés à la suite d'expériences de spectroscopie Mössbauer et mesures d'aimantation en champs intenses. Une description complète des propriétés du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a été obtenue. Les comportements magnétiques calculés alors pour les autres composés sont en bon accord avec l'expérience.

## MOTS CLES

- Aimants permanents
- Propriétés magnétiques
- Structure cristallographique
- $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
- Terres rares
- Fer
- Bore

