

# THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE

par

RAFAEL E. MENDIA MONTERROSO

SUJET

ANTIFERROMAGNETISME

DANS LE SYSTEME

LANTHANE-COBALT

---

Soutenue le 25 mai 1984 devant la Commission d'Examen.

MM. M. CYROT Président

D. GIGNOUX

R. LEMAIRE

J.M. MOREAU Examineurs

J. SCHWEIZER



Ce travail a été entrepris au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble où Monsieur M. Schlenker a bien voulu m'accueillir. Il a également oeuvré pour l'obtention de ma Bourse ce dont je le remercie. J'ai pu ainsi profiter pendant plusieurs années d'un encadrement et de conditions de travail extrêmement favorables qui m'ont été une aide inestimable.

Je remercie Monsieur le Professeur M. Cyrot pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette Thèse.

Je remercie Monsieur J. Schweizer pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour avoir accepté de participer à ce jury de Thèse.

Je remercie Monsieur J.M. Moreau, Professeur à l'Université de Savoie, pour son efficacité lors des études cristallographiques. Je suis très sensible à sa présence dans ce jury de Thèse.

Monsieur R. Lemaire, Directeur de Recherche au C.N.R.S., a proposé le sujet de cette étude, et en suivi de près l'évolution. Je lui exprime ma profonde reconnaissance, tant pour les nombreuses discussions qu'il a suscitées et qui m'ont beaucoup apporté, que pour son enthousiasme bienfaiteur.

J'exprime ma gratitude à Monsieur D. Gignoux, Chargé de Recherche au C.N.R.S. ; il a assumé la responsabilité de cette Thèse. Avec enthousiasme et générosité, il m'a initié aux méthodes de diffraction neutronique. Ses conseils ainsi que les discussions que nous avons eues ont été très fructueux tant sur le plan scientifique qu'humain. J'ai beaucoup apprécié son souci de rigueur et son efficacité.

A des titres divers, de nombreux membres du Laboratoire, chercheurs, ingénieurs, techniciens, ont contribué à la réalisation de cette Thèse. Je pense en particulier à Monsieur P. Lethuillier dont l'aide technique m'a été extrêmement précieuse. Il m'est agréable de les remercier ici.

Je remercie le service de cristallogénèse du Laboratoire, en particulier Monsieur R. Perrier de la Bâthie pour sa collaboration dans l'élaboration des échantillons monocristallins.

Mademoiselle G. Menéroud a assumé avec bienveillance, rapidité et compétence la tâche de dactylographeur ce mémoire ; elle a eu la gentillesse de combler mes lacunes dans la langue française ; qu'elle soit assurée de ma reconnaissance.

Je suis très reconnaissant à Mademoiselle F. Sayetat et Monsieur E. de Lacheisserie du soutien qu'ils m'ont apporté pendant mon séjour en France.

Enfin, je ne voudrais pas oublier le soutien moral qui m'a été procuré par mes amis ; je pense particulièrement à Pascal Lecordier, Alain Drillat, Rafik Ballou, Baye Kébé, Pierre Molho, E. Siaud, Belen Astudillo et Esperanza Pedraza.

Le tirage de ce mémoire a été réalisé par Madame J. Trévisson. Je la remercie également.

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

Les alliages entre les métaux de transition 3d tels que le fer, le cobalt ou le nickel et les métaux de terres rares non magnétiques (La, Lu) ou l'yttrium présentent un intérêt particulier pour l'étude de l'apparition du magnétisme 3d. En effet, en raison de la grande différence d'électronégativité et de rayon atomique de ces deux types d'éléments, les diagrammes de phases présentent un grand nombre de composés définis. Il est alors possible d'étudier l'évolution du magnétisme 3d en fonction du taux de métal non magnétique (La, Lu, Y).

Dans les composés à base de cobalt ou de nickel, l'évolution des propriétés magnétiques résulte essentiellement de la modification de la structure de la bande 3d avec la composition. En particulier la grande différence d'électronégativité entre les composants conduit au transfert des électrons 5d (ou 4d) de la terre rare (ou de l'yttrium) vers la bande 3d du métal de transition. Lorsque la composition s'enrichit en terre rare (ou Y), le remplissage progressif de la bande 3d provoque une diminution du moment qui lui est associée<sup>(1)</sup>. Pour une concentration critique, les atomes 3d ne sont plus porteurs de moment magnétique :  $\text{YNi}_5$ <sup>(2)</sup>,  $\text{YCo}_2$ <sup>(3)</sup>,  $\text{LaNi}_5$ <sup>(4)</sup> sont des paramagnétiques de Pauli renforcés par l'échange. Au voisinage de ces concentrations critiques, des propriétés, parfois originales, d'apparition du magnétisme de bande ont été mises en évidence, par exemple le métamagnétisme d'électrons itinérants dans  $\text{Y}_2\text{Ni}_{17}$ <sup>(5)</sup> et  $\text{YCo}_2$ <sup>(6-9)</sup> et une aimantation spontanée induite par la température dans le composé paramagnétique  $\text{Y}_2\text{Ni}_7$ <sup>(10,11)</sup>. Les systèmes Y-Ni<sup>(12)</sup> et Y-Co<sup>(3)</sup> ont été largement étudiés ces dernières années. Parmi les résultats obtenus on peut également signaler la résurgence du ferromagnétisme dans  $\text{Y}_2\text{Ni}_7$  et  $\text{YNi}_3$  où la concentration en nickel est supérieure à la concentration critique<sup>(1,11)</sup>.

Le système La-Co n'a pas bénéficié d'une étude aussi approfondie du magnétisme que les systèmes ci-dessus. Ceci est dû, en particulier, au fait que le diagramme de phase La-Co est relativement différent de ceux des autres systèmes R-Co (R = Y, terre rare ≠ La), qui, par contre, sont très semblables entre eux. Les structures cristallographiques de certains composés du système La-Co étaient encore incertaines au début de la présente étude. Le composé  $\text{La}_2\text{Co}_7$ <sup>(13)</sup>, qui existe également avec l'yttrium, est ferromagnétique. Par contre, le seul composé plus riche en lanthane étudié jusqu'à présent ( $\text{La}_3\text{Co}$ <sup>(14)</sup>) correspond à une concentration en lanthane bien supérieure à celle rencontrée avec l'yttrium ( $\text{YCo}_2$ ) pour laquelle le cobalt est à la limite des conditions d'apparition du magnétisme. Au cours de notre travail, nous nous sommes intéressés aux composés  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  dont l'existence avait été signalée précédemment et nous avons étudié leurs propriétés cristallographiques et magnétiques. Le composé  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  étant signalé comme présentant la même structure cristallographique que  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , nous avons également étudié les propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermédiaires  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$ .

Le chapitre I est consacré à un rappel historique des propriétés cristallographiques et magnétiques du système La-Co. Le chapitre II a pour objet la présentation des différentes méthodes expérimentales que nous avons utilisées au cours de ce travail. Dans le chapitre III nous présentons les structures cristallographiques des composés  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . Les propriétés magnétiques et les structures magnétiques des composés  $\text{La}_2\text{Co}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$  et  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  sont présentées dans les chapitres IV et V. Enfin dans le chapitre VI nous discutons les propriétés magnétiques observées dans les différents composés.

## CHAPITRE I

### HISTORIQUE

La formation des composés intermétalliques ordonnés dépend principalement de deux facteurs : l'un géométrique et l'autre électronique. Ainsi l'existence d'un alliage binaire dépend principalement de la taille relative des atomes et de la concentration en électrons de valence dans la maille élémentaire.

#### I-1 - COMPOSES INTERMETALLIQUES DU SYSTEME La-Co

Dans les alliages entre le lanthane (terre rare) et le cobalt (métal de transition) les rayons atomiques et le caractère électropositif des constituants sont très différents. Cela permet d'obtenir des composés intermétalliques qui correspondent à des stoechiométries bien définies.

Buschow et Velge<sup>(15)</sup> ont publié en 1967 le diagramme d'états du système La-Co. Ce diagramme représenté sur la figure I-1 est assez différent de ceux des systèmes R-Co, où R représente l'yttrium ou une terre rare autre que le lanthane. Ces derniers diagrammes sont par contre très similaires. A titre de comparaison, nous avons reporté sur la figure I-2 le diagramme de phase du système Y-Co. Dans le système La-Co, on peut dénombrer sept composés correspondant à six concentrations différentes et dont certaines ne se rencontrent pas avec toutes les autres terres rares. Ces composés ont pour formule  $\text{La}_3\text{Co}$ ,  $\text{La}_x\text{Co}$ ,  $\text{La}_2\text{Co}_3$ ,  $\alpha\text{La}_2\text{Co}_7$ ,  $\beta\text{La}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{LaCo}_5$  et  $\text{LaCo}_{13}$ . Le composé  $\text{La}_x\text{Co}$  a été identifié plus tard par Schweizer et al<sup>(16)</sup> comme étant  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ .

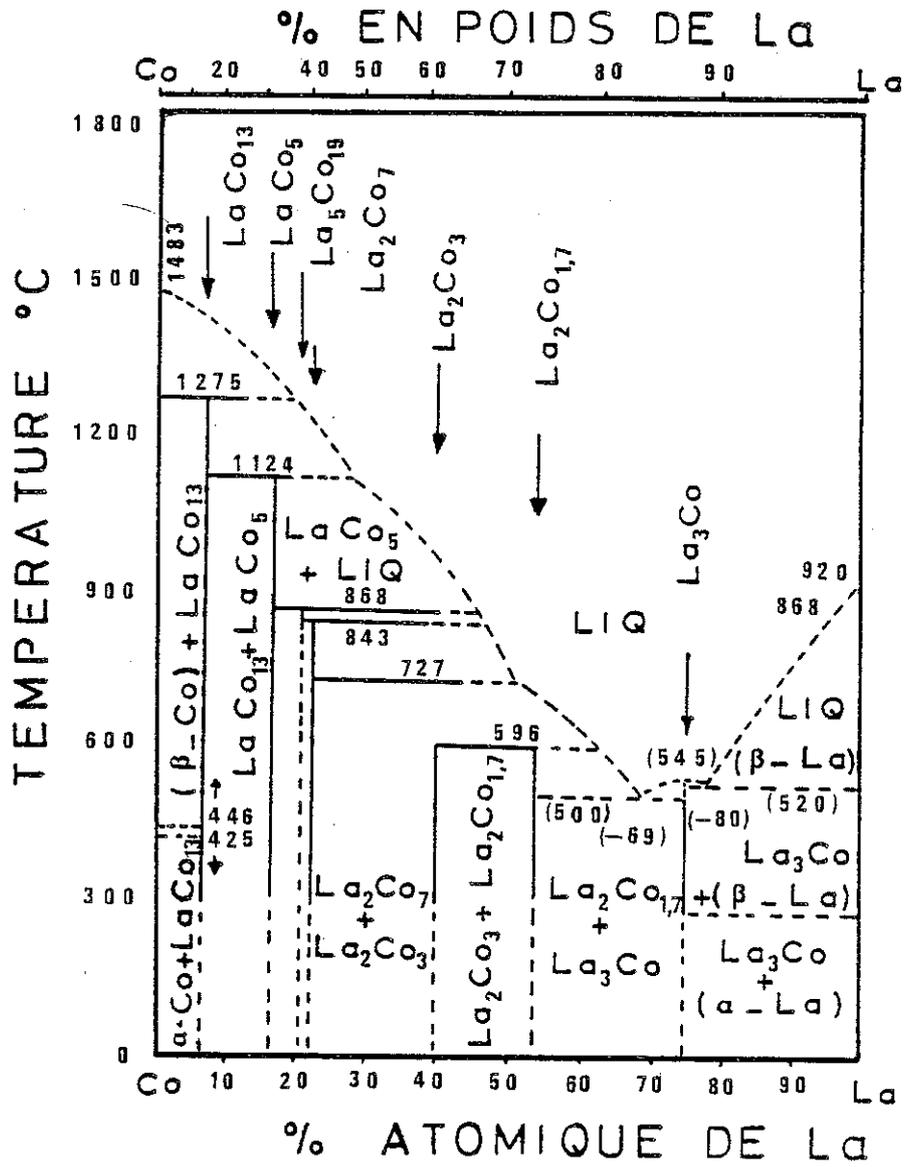


Figure I-1 : Diagramme d'états entre le lanthane et le cobalt.

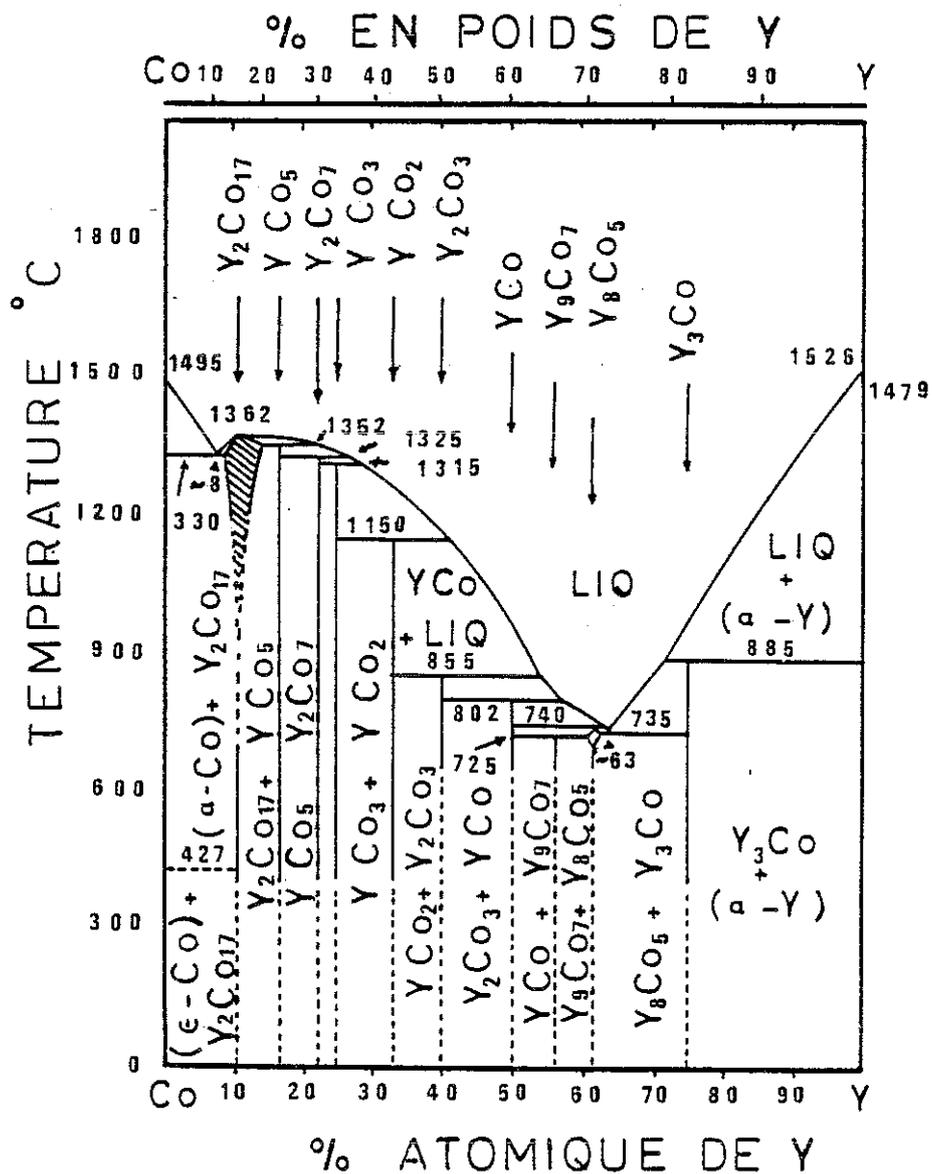


Figure I-2 : Diagramme d'états entre l'yttrium et le cobalt.

Ray et al<sup>(17)</sup> note dans sa revue bibliographique sur les alliages binaires terres rares-cobalt l'existence d'un huitième composé de formule  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$ . On peut remarquer que la phase de Laves cubique  $\text{LaCo}_2$  n'existe pas alors qu'elle est stable pour les autres terres rares.

## I-2 - STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES DU SYSTEME La-Co

Les structures cristallographiques, connues avant le présent travail des huit composés définis du système lanthane-cobalt, sont présentées sur le tableau I-1.

Parmi toutes ces structures celles de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  sont mal connues. En 1976, Buschow<sup>(18)</sup> présente la structure du composé  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  déterminée à partir d'un diagramme de poudre et signale que  $\text{La}_2\text{Co}_3$  est isotype.

Alors que Buschow<sup>(15)</sup> annonce une maille cubique pour le composé  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , Schweizer et al<sup>(16)</sup> fait remarquer que ce composé est hexagonal et isotype de  $\text{Pr}_2\text{Co}_{1,7}$ .

## I-3 - PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES DU SYSTEME La-Co

Les premières mesures magnétiques sur les alliages La-Co ont été entreprises par Buschow et al<sup>(13)</sup> (1968) sur les composés  $\text{LaCo}_{13}$ ,  $\text{LaCo}_5$  et  $\text{La}_2\text{Co}_7$ . Ils montrent qu'ils s'ordonnent ferromagnétiquement. En 1971, Buschow<sup>(14)</sup> signale que le composé le plus riche en lanthane  $\text{La}_3\text{Co}$  reste paramagnétique jusqu'à 4,2 K. Enfin, en 1975 Ray et al<sup>(17)</sup> étudient le composé  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$  qui s'ordonne ferromagnétiquement comme les autres composés riches en cobalt.

Les propriétés magnétiques de ces différents composés sont résumées dans le tableau I-2. Nous avons également reporté dans ce tableau les caractéristiques du cobalt pur. Comme pour les autres composés terres rares (ou yttrium)-cobalt, la température de Curie et le moment magnétique moyen par atome de cobalt décroissent en fonction du taux de terre rare alliée.

TABLEAU I-1

Principales caractéristiques des structures cristallographiques des composés du système La-Co.

Composé	Paramètres	Symétrie	Groupe d'espace	Structure type	Réf.
LaCo <sub>13</sub>	a = 11,344	cubique	Fm3c	NaZn <sub>13</sub>	(15)
LaCo <sub>5</sub>	a = 5,105 c = 3,966	hexagonale	P6/mmm	CaCu <sub>5</sub>	(15)
La <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	a = 5,127 c = 48,740	rhomboédrique	R $\bar{3}$ m	Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	(17)
La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	a = 5,110 c = 36,39	rhomboédrique	R3m	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	(15)
	a = 5,101 c = 24,511	hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	(15)
La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	a = 10,000 b = 4,963 c = 7,569	orthorhombique	Cmca	La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	(15) et (18)
La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	a = 4,890 c = 4,312	hexagonale		Pr <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	(16)
La <sub>3</sub> Co	a = 7,281 b = 10,090 c = 6,583	orthorhombique	Pnma	Fe <sub>3</sub> C	(19)

TABLEAU I-2

Résumé des propriétés magnétiques du cobalt pur et des composés du système La-Co étudiés avant la présente étude.

Composé	$T_c$ (K)	$\mu_B/\text{Co}$	comportement	Réf.
Co	1400	1,72	ferromagnétique	
LaCo <sub>13</sub>	1290	1,58	"	(13)
LaCo <sub>5</sub>	840	1,46	"	(13)
La <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	616	1,28	"	(17)
La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	490	0,94	"	(13)
La <sub>3</sub> Co	-	-	paramagnétique	(14)

## C H A P I T R E    I I

### M É T H O D E S   E X P É R I M E N T A L E S

#### II-1 - P R E P A R A T I O N   D E S   E C H A N T I L L O N S

Lors de la préparation des alliages, la pureté des métaux utilisés était de 99,9 % pour le lanthane et de 99,99 % pour le cobalt et le nickel.

##### II-1-1 - E c h a n t i l l o n s   p o l y c r i s t a l l i n s

Les alliages polycristallins ont été préparés par induction haute fréquence dans un four utilisant la technique du creuset froid. Ce four, schématisé sur la figure II-1, présente les caractéristiques suivantes :

##### a - P r i n c i p e   d u   c h a u f f a g e   p a r   i n d u c t i o n

Le mode de chauffage par induction résulte de l'action des courants induits (courants de Foucault) développés dans une charge conductrice soumise à un champ électromagnétique haute fréquence.

Ces courants ont un double effet :

- d'une part, ils permettent par effet Joule le chauffage de la charge,
- d'autre part, la charge devenue liquide est rendue parfaitement homogène par le brassage dû aux forces électromagnétiques.

Ces effets permettent une localisation et une grande rapidité du chauffage.

b - Procédure

Les constituants sont placés dans un creuset en cuivre divisé en secteurs selon les génératrices du cylindre. Une circulation d'eau permet le refroidissement des secteurs dont la forme est telle que le gradient du champ magnétique provoque sur les courants induits, dans l'alliage en fusion, des forces électromagnétiques qui contrebalancent l'action de la pesanteur et permettent d'éviter ainsi tout contact avec le creuset en cuivre. Lorsque le liquide est jugé homogène, il suffit de couper le courant pour que l'alliage tombe au fond du creuset où il subit une trempe brutale.

Afin d'éviter à la fois l'oxydation et l'évaporation des différents constituants au cours de la fusion, une pression d'argon ( $\sim 1,1$  bar) est établie à l'intérieur du dispositif.

Les différents échantillons préparés ont été recuits pendant plusieurs jours sous vide secondaire, afin d'assurer une meilleure cristallisation.

II-1-2 - Echantillons monocristallins

Nous avons réussi à préparer des échantillons monocristallins du composé  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  de taille suffisante pour effectuer aussi bien des mesures d'aimantation que des expériences de diffraction de rayons X. Pour cela nous avons utilisé la méthode de flux. Pour le composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour les mesures d'aimantation et les échantillons monocristallins utilisés pour les rayons X ont été obtenus grâce à la méthode décrite ci-dessous.

a - Préparation des cristaux de  $\text{La}_2\text{Co}_3$

La méthode utilisée consiste à créer au sein d'un échantillon du composé désiré des cavités dans lesquelles peuvent se développer des petits cristaux. Il faut introduire deux variantes par rapport à une fusion normale :

- d'une part, à l'intérieur du four décrit précédemment on introduit un creuset de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  recristallisé à l'intérieur duquel se trouvent les constituants,
- d'autre part, au moment d'arrêter le chauffage, c'est-à-dire lorsque l'échantillon liquide va se solidifier, on fait le vide à l'intérieur du four en pompant l'atmosphère d'argon.

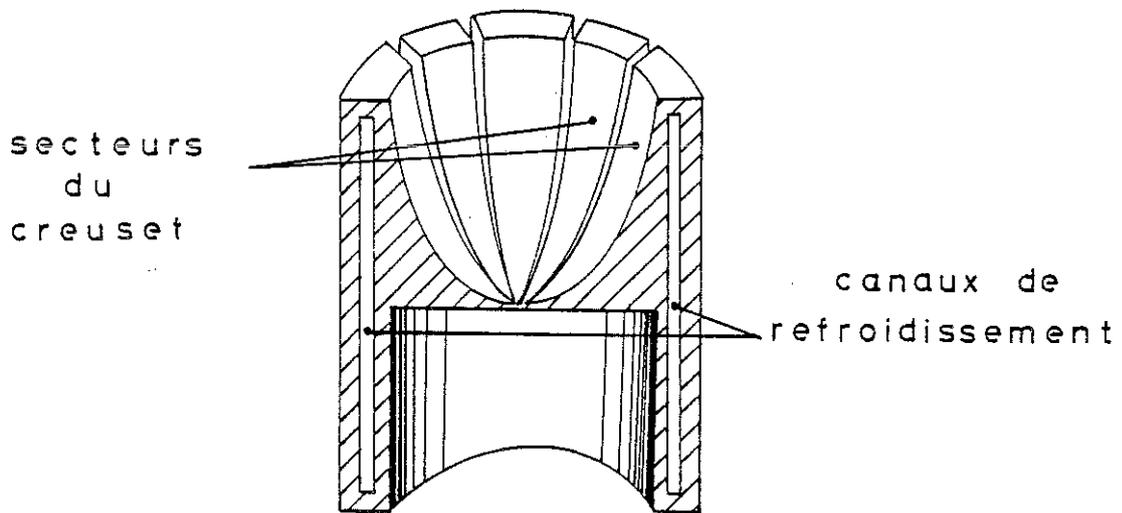


Figure II-1-a : Schéma du creuset en cuivre refroidi, utilisé pour la fusion des alliages.

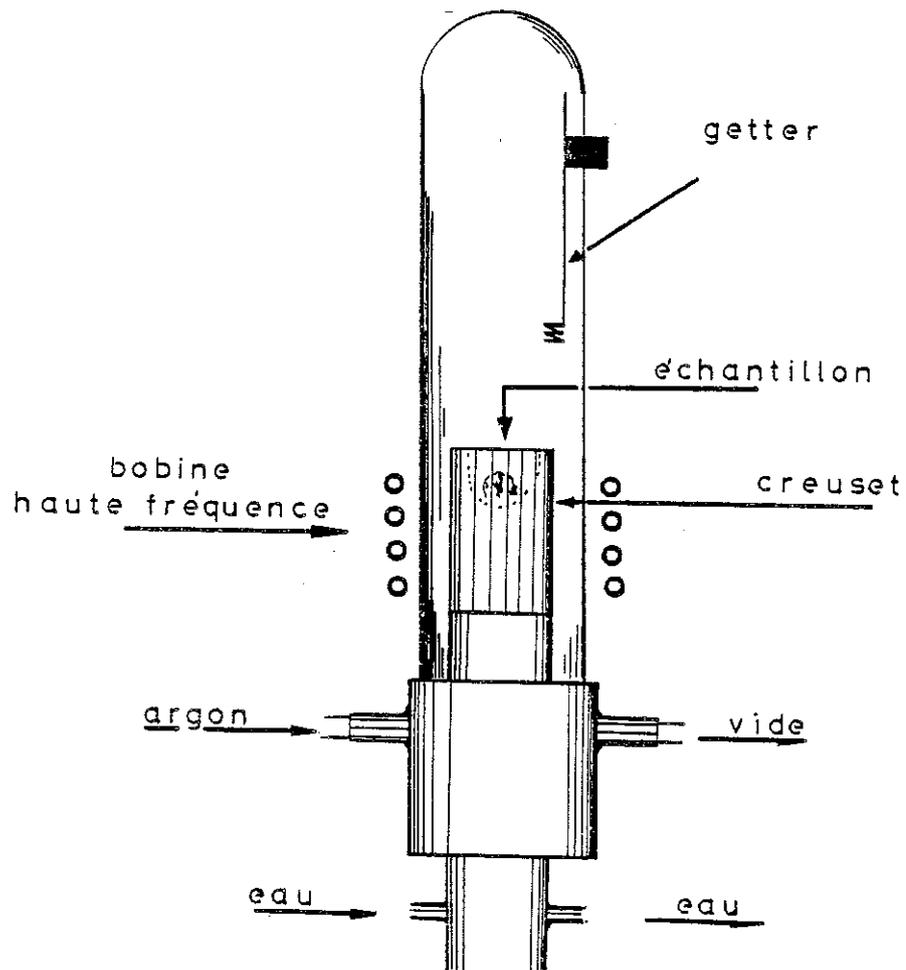


Figure II-1-b : Schéma du four à induction.

Des cavités se forment à l'intérieur de l'échantillon et les parois de ces cavités se trouvent tapissées de petits cristaux que nous avons isolés.

Cependant, l'étude de ces cristaux montre que leur composition peut être différente de celle du bain dans lesquels ils ont pris naissance.

b - Préparation des cristaux de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . Méthode de flux

Cette méthode a été utilisée pour la préparation des monocristaux de la phase  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . Cette phase forme un eutectique à bas point de fusion ( $T = 500^\circ\text{C}$ ) avec la phase  $\text{La}_3\text{Co}$  ; les cristaux préparés ont été obtenus en utilisant l'eutectique comme flux. Un alliage de composition  $\text{La}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$  a été fondu dans le creuset froid et refroidi lentement jusqu'à  $530^\circ\text{C}$ , température à laquelle il a été maintenu pendant 24 heures avant d'être refroidi à la température ambiante. Le bas de l'échantillon, qui était en contact avec le creuset froid, était formé des cristaux de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  dont les plus gros atteignaient  $\approx 40 \text{ mm}^3$ . Le haut de l'échantillon était formé de l'eutectique  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7} - \text{La}_3\text{Co}$ . En utilisant la méthode de Laue nous avons pu isoler de la partie basse de l'échantillon des cristaux que nous avons taillés par électroérosion. Le monocristal, qui a servi à l'étude des propriétés magnétiques, a la forme d'un cube d'environ 2,6 mm d'arête.

-2 - DIFFRACTION DES RAYONS X

L'observation du spectre de diffraction d'un cristal comporte deux volets :

- l'analyse des directions de diffraction conduit à la détermination du réseau, c'est-à-dire du système cristallin et des paramètres réticulaires,
- la mesure des intensités des rayons diffractés auxquels il faut attribuer les indices (hkl) conformes au choix du réseau : ce sont les intensités des faisceaux diffractés qui permettent de remonter aux positions des atomes dans la maille.

### II-2-1 - La méthode de poudre (Debye-Scherrer)

L'utilisation de cette méthode permet de vérifier l'unicité de la phase recherchée et de déterminer les paramètres de maille cristallographique.

Un faisceau monochromatique de rayons X (radiation  $K_{\alpha}$  du chrome,  $\lambda = 2,2901 \text{ \AA}$ ) est envoyé sur un échantillon en poudre finement broyé et collé sur un fil en verre. Les rayons diffractés sont recueillis sur un film photographique enroulé sur la paroi cylindrique d'une chambre de 360 mm de circonférence centrée sur l'échantillon. On fait subir à l'échantillon une rotation autour de l'axe de la chambre afin de réduire les effets d'une orientation privilégiée éventuelle des cristallites et d'augmenter la statistique des grains en position de réflexion.

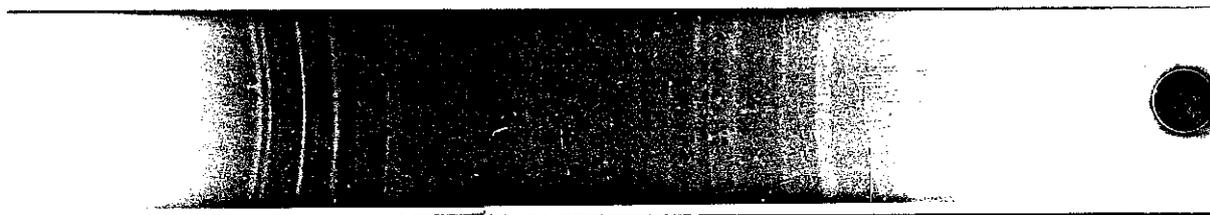
Lorsqu'un cliché de Debye-Scherrer ne présente que les raies de diffraction de l'alliage étudié, il peut être affirmé que ce dernier ne contient pas plus de 2 % de phases voisines. Afin d'illustrer cette méthode nous avons reproduit sur la figure II-2 des clichés de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  avant et après recuit.

### II-2-2 - La méthode de Laue

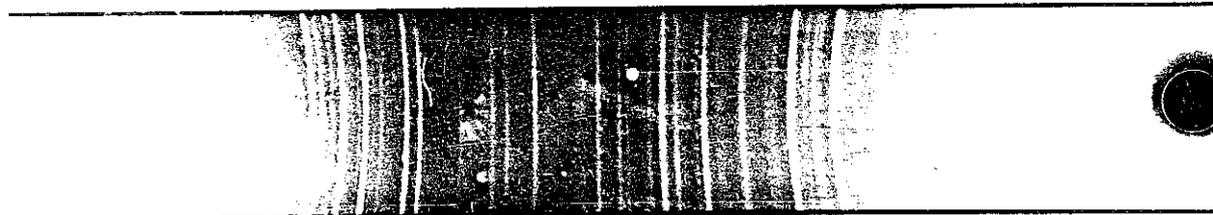
Cette méthode permet l'orientation des échantillons monocristallins. Le monocristal, fixé sur un support orientable, est placé sur le trajet d'un faisceau de rayons X polychromatiques. Le rayonnement réfléchi est recueilli sur un film plan. Les taches de diffraction obtenues mettent en évidence les symétries du cristal. Cette technique est utilisée pour repérer des monocristaux qui seront ensuite isolés et orientés. A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure II-3 un cliché du cristal de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ .

### II-2-3 - La méthode du cristal tournant

Dans cette technique, le rayonnement X reçu par le monocristal est monochromatique. Les conditions de diffraction sont réalisées en faisant tourner le cristal autour d'un axe vertical et perpendiculaire au faisceau incident : le film photographique est monté sur un support cylindrique dont l'axe est confondu avec l'axe de rotation du cristal. Le cristal est placé de manière à faire coïncider l'axe de rotation avec



non recuit.



recuit.

Figure II-2 : Clichés de Debye-Scherrer du composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  avant et après recuit.



Figure II-3 : Clichés de Laue d'un monocristal de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  selon un axe d'ordre 2.

une rangée cristallographique. Le cliché obtenu permet de vérifier l'orientation et de préciser la valeur du paramètre lié à la rangée. Cela permet de définir la direction cristallographique selon laquelle le cristal est orienté.

Un cliché de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  est reporté sur la figure II-4.

#### II-2-4 - Le diffractomètre (quatre cercles)

La structure cristallographique de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  a été précisée à partir des intensités recueillies sur le diffractomètre quatre cercles du Laboratoire de Structure de la Matière de l'Université de Savoie situé à Annecy.

En principe, la méthode du diffractomètre est semblable à celle du cristal tournant. La source de rayons X, le monocristal et le compteur (tournant suivant les valeurs  $2\theta$ ) sont toujours dans un plan horizontal, mais le cristal peut tourner autour de trois axes différents. L'enregistrement de l'intensité des rayons X diffractés, pour les différentes réflexions (hkl), est automatique lorsque les paramètres de la maille sont connus.

#### II-3 - DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. Les diagrammes ont été enregistrés au Réacteur Siloé sur le multicompteur du Laboratoire de Diffraction Neutronique.

Dans cette installation, utilisée pour des échantillons polycristallins, le faisceau diffracté est recueilli par 400 compteurs disposés circulairement et couvrant une zone angulaire de  $40^\circ$ . Cet appareil permet d'enregistrer en deux heures des diagrammes avec une bonne statistique sur des échantillons d'une dizaine de grammes. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un cryostat à circulation d'hélium dans lequel grâce à un système de régulation, il est possible d'effectuer des mesures à toute température entre 2 K et 300 K.

Le faisceau polychromatique de neutrons issu du réacteur est rendu monochromatique ( $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$ ) par diffraction sur un monocristal de graphite (monochromateur).

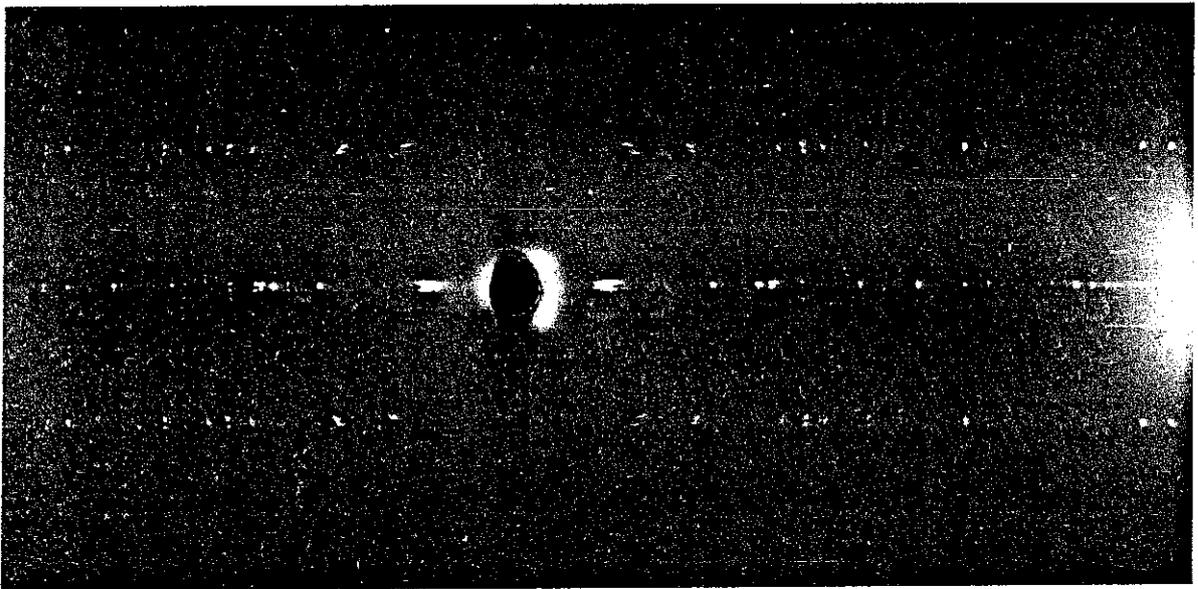


Figure II-4 : Cliché de cristal tournant d'un monocristal de  $\text{La}_2\text{Co}_3$

#### II-4 - MESURES D'AIMANTATION

Le principe de mesure consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement sous champ magnétique de l'échantillon le long de l'axe de deux bobines montées en opposition. Le champ magnétique, colinéaire à l'axe de la paire de bobines, est produit soit par une bobine supraconductrice au Laboratoire Louis Néel ( $H_{\max} = 70$  kOe), soit par une bobine de Bitter au Service National des Champs Intenses (S.N.C.I.,  $H_{\max} = 200$  kOe). La tension induite dans la paire de bobines est intégrée à l'aide d'un voltmètre numérique intégrateur. La mesure est alors directement proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon

L'échantillon est placé dans un cryostat dans lequel il est possible de faire varier la température de 1,5 K à 340 K.



### C H A P I T R E    I I I

#### STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSÉS $\text{La}_2\text{Co}_3$ ET $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$

##### III-1 - COMPOSE $\text{La}_2\text{Co}_3$

En 1967, Buschow et Velge<sup>(15)</sup> sont les premiers à rendre compte de l'existence du composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  ; ils présentent les valeurs des paramètres et la symétrie cristalline de ce composé. Plus tard (1975) Van Vucht et Buschow<sup>(18)</sup> déduisent de la comparaison des diagrammes de rayons X sur poudre, que les composés  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  appartiennent au même groupe d'espace Cmca. Cependant, de notables différences ont été observées au niveau des paramètres de maille de ces deux composés. Afin d'avoir une détermination exacte de la structure cristalline de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  nous avons préparé et étudié un échantillon monocristallin de ce composé.

##### III-1-1 - Détermination de la structure cristallographique du composé $\text{La}_2\text{Co}_3$

Le monocristal de très petite taille étudié a été obtenu selon la méthode décrite au chapitre II. Il se présentait sous la forme d'une plaquette d'environ  $2.10^{-2}$  mm d'épaisseur et  $2.10^{-1}$  mm de diamètre.

La réalisation d'un cliché de cristal tournant a été nécessaire pour vérifier que l'échantillon isolé appartenait à la phase recherchée. Des clichés préliminaires dans une chambre de Weissenberg nous avons déduit une symétrie orthorhombique et un groupe d'espace Cmca ou C2ca. Le composé  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  cristallisant dans le groupe Cmca nous avons considéré dans une première étape que  $\text{La}_2\text{Co}_3$  est isotype de  $\text{La}_2\text{Ni}_3$ .

TABLEAU III-1

Facteurs de structure observés et calculés du composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  (monocristal).

H	K	L	Fobs	Fcalc	SisF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SisF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SisF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SisF
0	0	0	279	286	1	0	12	0	812	664	2	2	10	4	323	376	2	3	9	7	136	130	2
0	0	0	32	43	3	0	12	1	442	358	2	2	10	5	178	191	2	3	11	1	239	288	2
0	0	0	1148	1048	2	0	12	3	48	59	5	2	10	6	710	721	2	3	11	2	439	477	2
0	0	0	467	471	2	0	12	3	458	381	2	2	10	7	214	210	2	3	11	3	56	70	4
0	0	0	422	411	2	0	12	4	64	86	3	1	11	4	259	246	2	3	11	4	336	351	4
0	0	0	92	208	2	0	12	5	134	149	2	2	12	1	205	180	1	3	11	5	78	71	3
0	0	0	120	155	1	0	12	6	297	309	2	2	12	2	472	419	2	4	0	2	173	189	2
0	0	0	205	207	1	1	1	1	421	405	1	2	12	2	448	483	2	4	0	4	58	28	3
0	0	0	350	884	1	1	1	3	516	503	1	2	12	3	448	483	2	4	0	4	58	28	3
0	0	0	899	809	1	1	1	4	793	739	1	2	12	4	247	251	2	4	0	6	318	322	2
0	0	0	248	245	1	1	1	5	899	841	1	2	12	4	308	310	1	4	0	8	803	812	2
0	0	0	393	389	2	1	1	6	297	303	2	2	12	5	898	823	1	4	2	0	85	78	2
0	0	0	347	341	2	1	1	7	512	513	2	2	12	6	380	388	2	4	2	1	110	122	2
0	0	0	347	347	2	1	1	8	640	652	2	2	12	7	622	624	1	4	2	2	113	112	2
0	0	0	797	788	2	1	1	9	75	60	3	2	12	8	729	717	2	4	2	3	1165	1053	2
0	0	0	172	180	2	1	1	10	217	226	2	2	12	9	242	248	2	4	2	4	562	562	2
0	0	0	707	831	1	1	1	10	344	344	1	2	12	10	417	426	2	4	2	5	562	562	2
0	0	0	651	835	1	1	1	3	319	344	1	2	12	11	536	549	2	4	2	6	267	266	2
0	0	0	365	345	1	1	1	3	220	232	1	2	12	12	54	52	2	4	2	7	237	248	2
0	0	0	359	389	1	1	1	5	806	781	1	2	12	13	1170	999	1	4	2	8	235	239	2
0	0	0	536	569	1	1	1	6	100	93	2	2	12	14	256	259	2	4	4	0	731	710	2
0	0	0	564	565	1	1	1	7	72	13	2	2	12	15	96	72	2	4	4	1	657	642	2
0	0	0	1113	1007	2	1	1	8	426	435	1	2	12	16	176	177	2	4	4	2	173	175	2
0	0	0	752	773	2	1	1	9	458	446	2	2	12	17	660	649	2	4	4	3	262	276	2
0	0	0	32	7	5	1	1	10	76	58	3	2	12	18	75	80	2	4	4	4	384	391	2
0	0	0	178	176	2	1	1	5	134	98	1	2	12	19	274	283	2	4	4	5	367	366	2
0	0	0	130	134	2	1	1	6	935	934	1	2	12	20	157	157	2	4	4	6	771	754	2
0	0	0	621	773	1	1	1	7	271	308	1	2	12	21	380	378	2	4	4	7	509	510	2
0	0	0	121	227	1	1	1	8	756	759	1	2	12	22	124	139	2	4	6	0	541	570	2
0	0	0	812	933	1	1	1	9	538	537	2	2	12	23	880	852	2	4	6	1	144	150	2
0	0	0	502	601	1	1	1	10	383	368	2	2	12	24	226	235	2	4	6	2	758	747	2
0	0	0	751	794	2	1	1	5	1334	1158	1	2	12	25	651	641	2	4	6	3	432	408	2
0	0	0	67	11	2	1	1	6	333	387	2	2	12	26	281	278	2	4	6	4	571	556	2
0	0	0	191	192	2	1	1	7	145	168	2	2	12	27	254	251	2	4	6	6	148	145	2
0	0	0	241	244	2	1	1	8	359	387	2	2	12	28	198	195	2	4	6	7	170	172	2
0	0	0	173	178	2	1	1	9	42	37	3	2	12	29	582	571	2	4	8	0	152	161	2
0	0	0	283	278	2	1	1	10	154	152	2	2	12	30	81	82	2	4	8	1	616	625	2
0	0	0	196	244	1	1	1	11	796	773	2	2	12	31	441	464	2	4	8	2	232	245	2
0	0	0	754	876	2	1	1	12	321	328	2	2	12	32	350	371	2	4	8	3	380	390	2
0	0	0	409	540	2	1	1	13	335	321	2	2	12	33	314	312	2	4	8	4	351	346	2
0	0	0	449	504	2	1	1	14	181	177	2	2	12	34	264	268	2	4	8	5	105	105	3
0	0	0	137	151	2	1	1	15	324	424	2	2	12	35	746	738	2	4	10	0	258	272	2
0	0	0	727	732	2	1	1	16	110	138	2	2	12	36	128	97	2	4	10	1	79	71	3
0	0	0	60	65	3	1	1	17	104	135	2	2	12	37	429	419	2	4	10	2	259	248	2
0	0	0	247	241	3	1	1	18	999	1024	2	2	12	38	254	244	2	4	10	3	257	253	2
0	0	0	410	380	2	1	1	19	164	184	2	2	12	39	537	601	2	4	10	4	563	558	2
0	0	0	109	113	2	1	1	20	110	104	2	2	12	40	398	432	2	4	10	5	211	210	2
0	0	0	111	121	2	1	1	21	248	244	2	2	12	41	66	62	2	4	10	6	589	597	2
0	0	0	443	483	2	1	1	22	756	739	2	2	12	42	295	300	2	4	10	7	237	248	2
0	0	0			2	1	1	23	61	80	3	2	12	43	316	309	2	4	10	8	422	433	2
0	0	0			2	1	1	24			3	2	12	44	137	135	2	4	10	9	498	510	2

Les intensités nécessaires pour résoudre la structure cristallographique ont été recueillies à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles CAD-4 ENRAFNONIOUS utilisé dans le mode  $\theta/2\theta$  scan. Nous avons utilisé la radiation du molybdène Mo  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,71069$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur de graphite. 298 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à  $\sin\theta/\lambda = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  et corrigées du fond continu et des facteurs de Lorentz et de polarisation à l'aide du programme START<sup>(20)</sup> Pour chaque réflexion, la position azimutale du minimum d'absorption a été déduite de la forme du cristal et de la manière dont il était monté sur la tête goniométrique. Un affinement par moindres carrés des différents paramètres caractérisant la structure  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  a été effectué à l'aide de 289 réflexions dont les intensités sont supérieures à trois fois la déviation standard  $\sigma(I)$  ( $I > 3\sigma(I)$ ). Nous avons utilisé un facteur de correction d'extinction secondaire isotrope du type  $1/(1 + gI_c)$  où  $I_c$  est l'intensité calculée et  $g$  un paramètre dont la valeur a été affinée à  $9,6 \cdot 10^{-6}$ . L'affinement a convergé rapidement. Le facteur de confiance  $R = (\sum |\Delta F| / \sum F_o)$  atteint 5,6 %. Les facteurs de structure observés et calculés sont comparés sur le tableau III-1.

Les valeurs des paramètres de positions atomiques et des facteurs thermiques isotropes déduits de l'affinement sont reportés sur le tableau III-2. Le groupe d'espace correspondant aux intensités observées est  $Cmca$ .

TABLEAU III-2

Coordonnées atomiques et facteurs thermiques isotropes de la structure de  $\text{La}_2\text{Co}_3$ . Nous avons également rapporté les déviations standards de ces paramètres.

Atome	Site	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
La	8f	0,0	0,1538 (1)	0,4075 (1)	1,37 (1)
Co (1)	8e	0,25	0,4117 (2)	0,25	1,40 (2)
Co (2)	4a	0,0	0,0	0,0	1,27 (3)

### III-1-2 - Description de la structure cristallographique

Le composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $\text{Cmca}$ . Sa structure est représentée sur les figures III-1 et III-2. La maille cristallographique, qui est double (face centrée), comprend huit atomes de lanthane dans le site 8f de symétrie ponctuelle  $m$  et douze atomes de cobalt dans les sites 4a et 8e de symétrie ponctuelle  $2/m$  et  $2$  respectivement. Les coordonnées des atomes et leur numérotation (atomes de cobalt uniquement) sont reportées sur le tableau III-3. Les paramètres de la maille orthorhombique sont :

$$a = 4,853 \text{ \AA} ; b = 10,350 \text{ \AA} ; c = 7,801 \text{ \AA}.$$

Les distances entre les plus proches voisins dans ce composé sont présentées sur le tableau III-4. Cette structure peut être décrite à l'aide de couches d'atomes de lanthane et de cobalt. Les atomes d'une même couche sont reliés en trait interrompus sur la figure III-2. Dans une même couche d'atomes de cobalt les distances entre proches voisins sont courtes (2,43 Å et 2,47 Å) alors qu'entre deux couches successives d'atomes de cobalt la plus courte distance entre atomes est de 4,84 Å. Les couches de cobalt alternent avec des couches de lanthane et s'empilent selon l'axe  $b$  de la maille.

### III-2 - COMPOSES PSEUDO-BINAIRES $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$

Tous ces composés cristallisent comme  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , dans la structure orthorhombique du type  $\text{La}_2\text{Ni}_3$ . Afin de déceler un éventuel ordre dans l'occupation des sites par les atomes de nickel et de cobalt nous avons réalisé des diagrammes de diffraction neutronique sur les composés avec  $x = 0,2, 0,3$  et  $0,66$  à 300 K. A cette température (cf. chapitre V) aucun ordre magnétique n'existe et les diagrammes sont caractéristiques de la seule diffusion nucléaire. L'intérêt de la diffusion de neutrons réside dans le fait que les longueurs de diffusion nucléaires des atomes de cobalt et de nickel sont très différentes ( $b_{\text{Co}} = 0,25 \cdot 10^{-12}$  cm et  $b_{\text{Ni}} = 1,03 \cdot 10^{-12}$  cm). Pour les trois composés étudiés, les diagrammes nous ont permis de conclure que les atomes de cobalt et de nickel sont répartis statistiquement sur les sites 4a et 8e.

Les clichés de Debye-Scherrer, réalisés sur ces composés font apparaître des variations très importantes des paramètres de maille en fonction de la concentration en nickel. Les figures III-3, III-4 et le tableau III-5 montrent la variation de ces paramètres et du volume en fonction de la concentration  $x$  en nickel.



TABLEAU III-3

Positions des atomes de La et de Co dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$ .

Atome	Site	numéro	x	y	z
Co	4a	1	0	0	0
		2	0	1/2	1/2
		3	1/2	0	1/2
		4	1/2	1/2	0
	8e	5	1/4	y	1/4
		6	3/4	y-1/2	1/4
		7	3/4	$\bar{y}$	3/4
		8	1/4	1/2-y	3/4
		9	3/4	1/2-y	3/4
		10	1/4	$\bar{y}$	3/4
		11	1/4	y-1/2	1/4
		12	3/4	y	1/4
La	8f	0	y	z	
		1/2	1/2+y	z	
		0	$\bar{y}$	$\bar{z}$	
		1/2	1/2-y	$\bar{z}$	
		1/2	y	1/2-z	
		0	1/2+y	1/2-z	
		1/2	$\bar{y}$	1/2+z	
		0	1/2-y	1/2+z	

Les variations de ces paramètres en fonction de la teneur en nickel sont très différentes d'une direction à l'autre. Le paramètre a, qui présente une variation rapide jusqu'à  $x \approx 0,4$ , augmente linéairement et plus faiblement pour des valeurs de x supérieures. Le paramètre b est celui qui présente la variation la plus importante ( $\Delta b/b = -0,061$ ) entre  $x = 0$  et  $x = 1$ . Sa variation est négative et linéaire. Le paramètre c diminue pour x variant de 0 à 0,2, passe par un minimum pour  $x \approx 0,3$ , puis augmente linéairement pour  $x > 0,4$ . Enfin le volume, comme pour le paramètre b, décroît sensiblement linéairement en fonction du taux x du nickel. Cette décroissance provient essentiellement de la variation du paramètre b. Bien que les variations des paramètres a et c ne soient pas linéaires pour  $x < 0,4$ , la variation du volume dans cette zone de concentration est sensiblement linéaire car lorsque x diminue la plus forte décroissance de a est presque compensée par l'augmentation de c.

TABLEAU III-4

Distances interatomiques dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$ .

Atomes	distance (Å)	nombre
Co-Co	2,429	2
	2,473	6
La-La	3,456	2
	3,457	2
	3,498	1
Co-La	2,993	4
	3,012	2
	3,045	2
	3,180	2
	3,596	2
	3,656	2

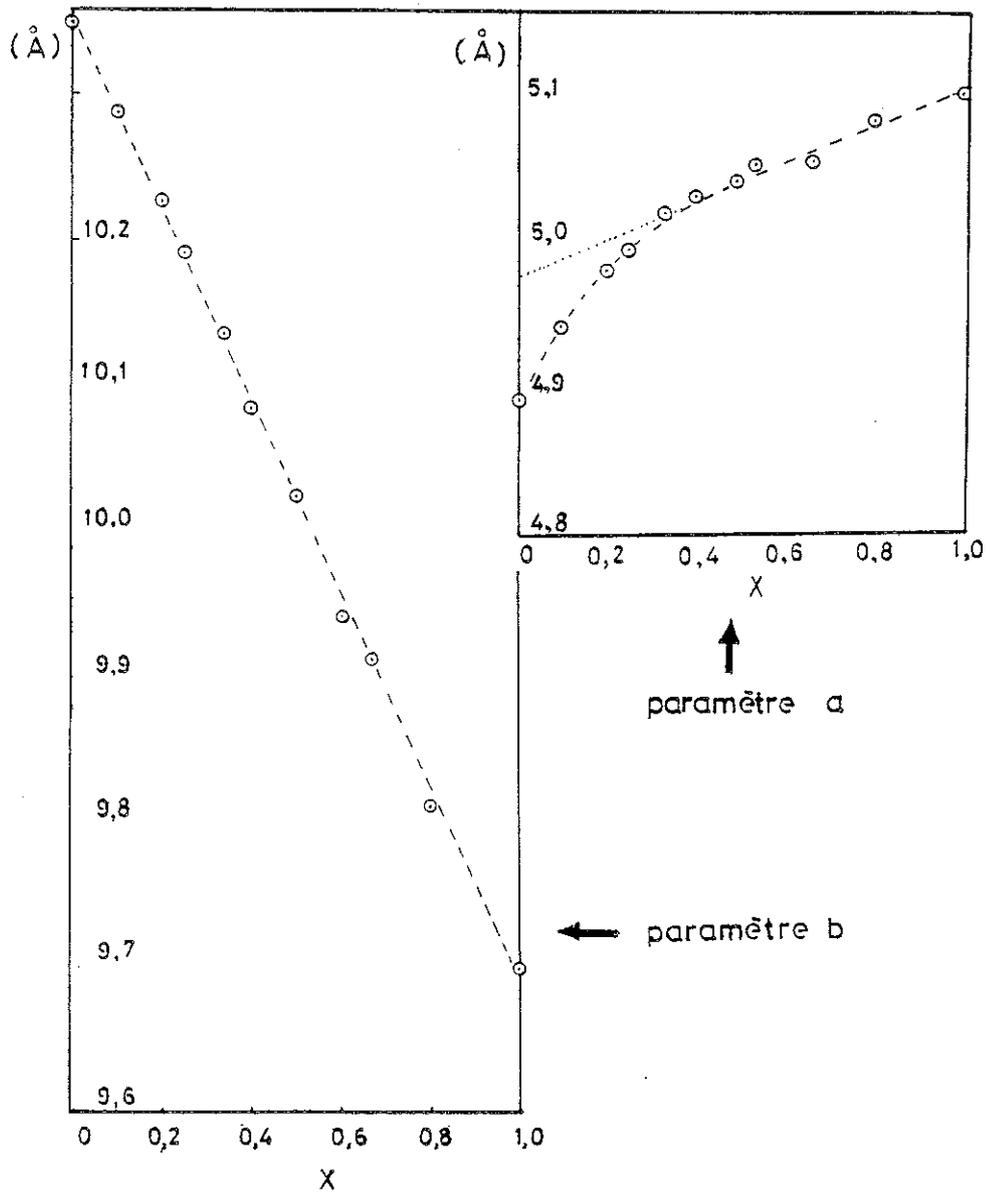


Figure III-3 : Composés  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$  : variations des paramètres a et b en fonction de x.

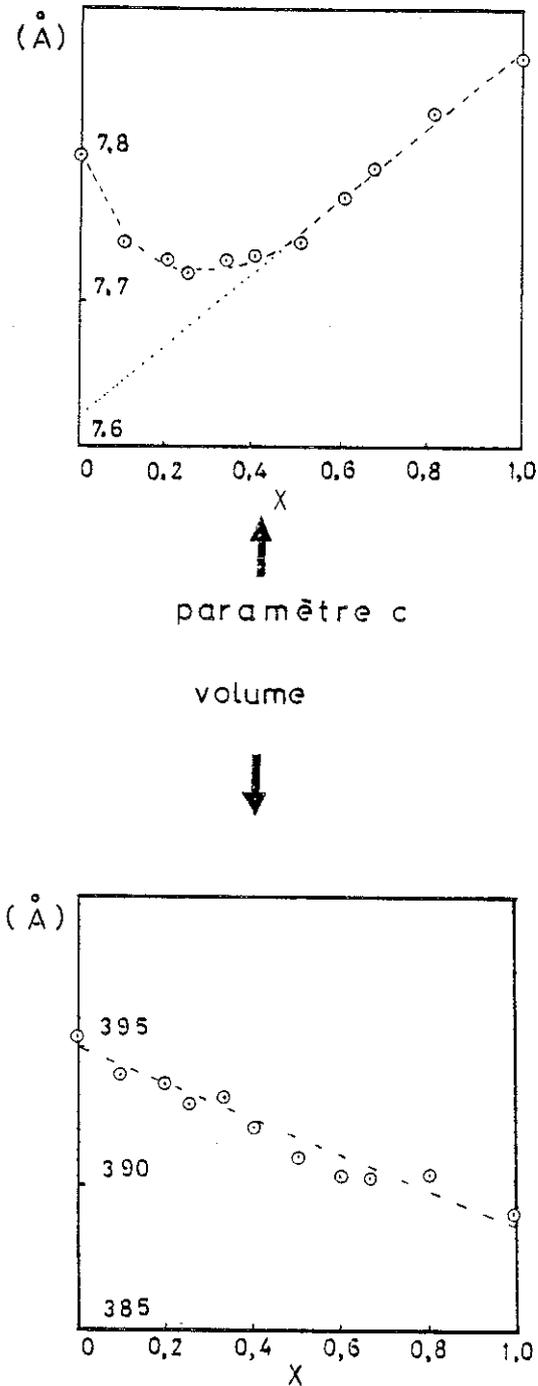


Figure III-4 : Composé  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$  : Variation du paramètre c et du volume V de la maille en fonction de x.

TABLEAU III-5

Variations des paramètres cristallins des composés  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$ .  
La détermination des paramètres a été réalisée à partir des raies (400),  
(260) et (114).

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )
0,00	4,895	10,350	7,799	395,12
0,10	4,942	10,387	7,746	393,79
0,20	4,980	10,226	7,728	393,55
0,25	4,993	10,191	7,717	392,67
0,33	5,019	10,134	7,727	393,01
0,40	5,029	10,082	7,731	391,98
0,50	5,040	10,022	7,739	390,90
0,60	5,052	9,940	7,772	390,28
0,66	5,053	9,912	7,791	390,21
0,80	5,082	9,812	7,828	390,34
1,00	5,101	9,697	7,866	389,11

III-3 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$

Les clichés de Debye-Scherrer effectués sur le composé  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  sont semblables à ceux obtenus pour  $\text{Pr}_2\text{Co}_{1,7}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{1,7}$ <sup>(21)</sup> et s'indexent à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres  $a = 4,890 \text{ \AA}$  et  $c = 4,312 \text{ \AA}$ .

Les clichés de cristal tournant autour de l'axe  $\vec{c}$  d'un monocristal de ce composé montrent :

- d'une part, des strates correspondant aux rangées (hk0), (hk1) et (hk2), ou les réflexions du type (hkl) pour lesquelles  $2h+k = 3n$  et  $l = 2n'$  étaient absentes (n et n' entiers),
- d'autre part, des strates très diffuses parallèles aux strates précédemment observées. Ces plans de diffusion correspondent à une distance dans le réseau direct de  $2,36 \text{ \AA}$  incommensurable avec le paramètre c. Ils résultent

d'un ordre unidimensionnel parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . Ce réseau à une dimension doit correspondre, comme dans  $\text{Pr}_2\text{Co}_{1,7}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{1,7}$ , à des atomes de cobalt qui sont disposés sur des chaînes parallèles à l'axe  $\vec{c}$ , telles que  $x = y = 0$  et que la distance entre deux atomes de cobalt sur la chaîne est de 2,36 Å.

Il n'y a pas de corrélation entre les valeurs de  $z$  des atomes de cobalt et celles des atomes de lanthane qui sont en position  $(1/3, 2/3, 3/4)$  et  $(2/3, 1/3, 1/4)$  et qui forment le squelette de la maille hexagonale (ces deux positions particulières sont responsables des règles d'extinction des raies  $(hkl)$ ).

Les intensités mesurées par diffraction neutronique à 220 K (cf. chapitre V) sont en bon accord avec ce modèle. Pour les réflexions du type  $(hk0)$  les atomes de cobalt comme les atomes de lanthane contribuent au facteur de structure car il est indépendant des valeurs de  $z$ . Pour les réflexions du type  $(hkl)$  avec  $l \neq 0$  seuls les atomes de lanthane contribuent au facteur de structure en raison de l'absence de corrélation entre les valeurs de  $z$  des atomes de cobalt et celles des atomes de lanthane.

La composition par maille élémentaire hexagonale déduite est  $\text{La}_2\text{Co}_{1,78}$ , valeur très proche de la composition du départ et de celle de  $\text{Pr}_2\text{Co}_{1,7}$ .

En fait, les strates diffuses ne correspondent pas à une intensité uniforme mais à des taches relativement localisées. Ces taches mettent en évidence l'existence de corrélations entre les valeurs de  $z$  des atomes de cobalt de différentes chaînes.

La structure du composé  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  est représentée sur la figure III-5. Cette structure peut être décrite à l'aide des chaînes de cobalt disposées selon un réseau hexagonal (ou triangulaire). Alors que la distance est courte entre les atomes d'une même chaîne, 2,36 Å, entre deux chaînes voisines la distance est de 4,89 Å. Ces chaînes sont séparées par des zones d'atomes de lanthane.

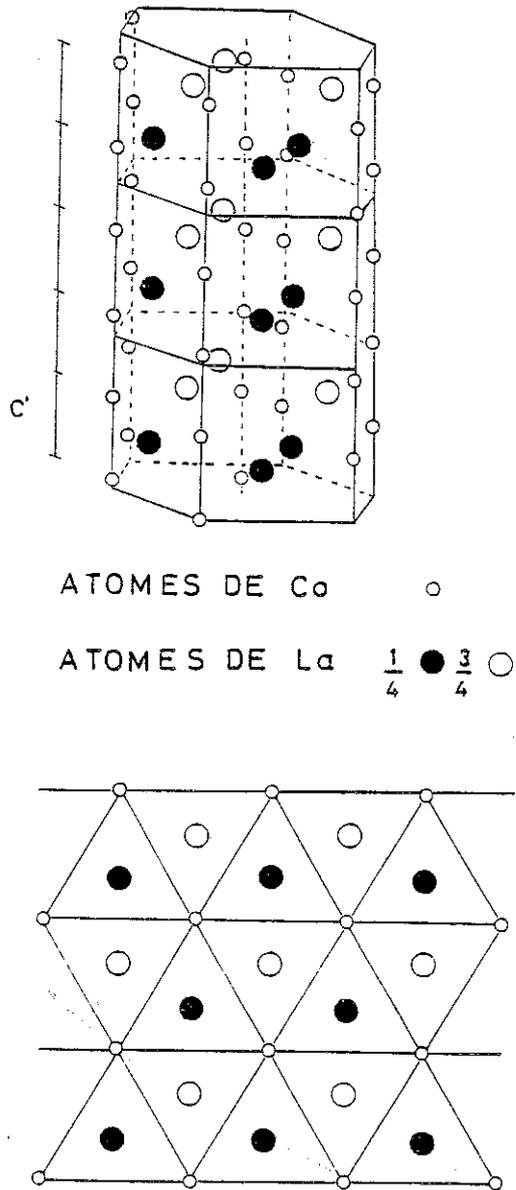


Figure III-5 : Structure cristallographique du composé  $\text{La}_2\text{Co}_{1.7}$ .

III-4 - RELATIONS ENTRE LES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES

---

La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>

Il est intéressant de remarquer l'étroite corrélation qui existe entre les structures cristallographiques de ces deux composés. A cet effet, nous avons reporté sur la figure III-6 les projections de la structure de La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub> selon l'axe c et de La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> selon l'axe a. Ces projections mettent en évidence que la structure de La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> peut être déduite de celle de La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>.

Dans les deux structures, le motif de base est très similaire. Il s'agit, comme on le voit pour le composé La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>, de quatre chaînes de cobalt disposées sur le sommet d'une maille hexagonale simple et de deux atomes de lanthane en position (1/3, 2/3, 0) et (2/3, 1/3, 1/2). Dans La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> on retrouve ces quatre chaînes disposées sur un réseau pseudo-hexagonal et les deux atomes de lanthane en position très voisines de celles rencontrées en La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>. On peut remarquer que l'ordre entre les réseaux cobalt et lanthane dans La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub> est incommensurable alors que cet ordre est bien défini dans La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>. Cependant, les distances entre les différents types d'atomes sont très similaires dans ces deux types de structure. En particulier, les plus courtes distances Co-Co dans les chaînes sont de 2,36 Å et 2,43 Å respectivement dans La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub> et La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>. De même, les distances d'une chaîne à l'autre sont de 4,89 Å dans La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub> et voisines de 5 Å dans La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>. La principale différence entre les deux structures provient de l'introduction d'atomes supplémentaires de cobalt dans La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>, qui viennent s'intercaler entre deux chaînes de cobalt et qui forment eux-mêmes des chaînes deux fois moins denses. C'est l'introduction de ces atomes supplémentaires qui fait que le réseau d'atomes de cobalt, qui a un caractère unidimensionnel en La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>, a un caractère bidimensionnel en La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>.

L'introduction des atomes supplémentaires de cobalt dans La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> conduit, pour des raisons essentiellement stériques, à un réarrangement des atomes de lanthane selon l'axe x lorsque l'on passe d'une maille élémentaire hexagonale à la suivante selon l'axe y. C'est ce qui conduit à la translation du type (1/2, 1/2, 0) dans La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>, alors qu'elle serait du type (0, 1/2, 0) si ce réarrangement n'avait pas eu lieu. De même on assiste dans La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> à un léger déplacement des atomes de lanthane dans le plan xy car ils sont légèrement repoussés par les atomes

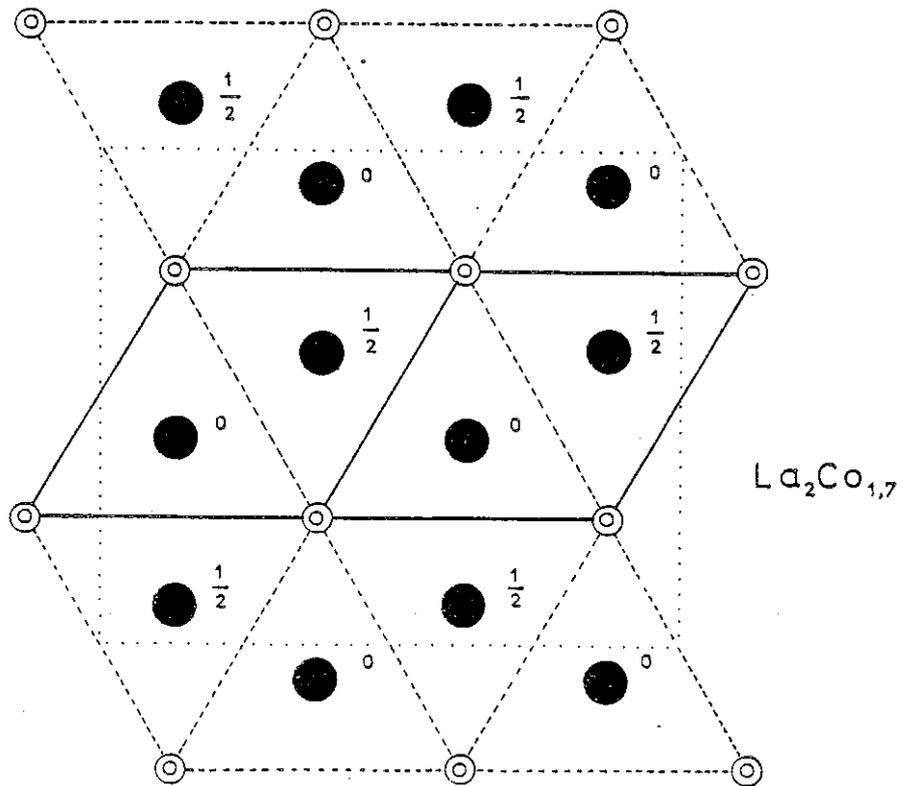


Figure III-6a : Projection de la structure de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  selon l'axe  $\vec{c}$ .

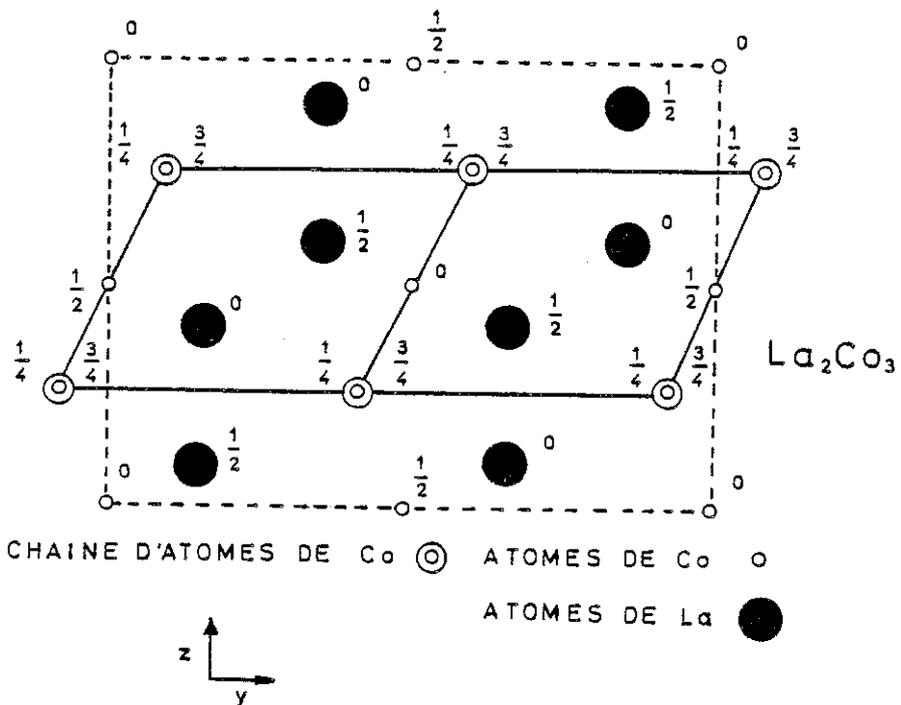


Figure III-6b : Projection de la structure de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  selon l'axe  $\vec{a}$ .

de cobalt qui ont été ajoutés. Il est intéressant de remarquer que les atomes de lanthane les plus proches de deux chaînes de cobalt dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  sont disposés de la même manière qu'entre deux chaînes successives d'atomes de cobalt selon y dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$ . Nous verrons par la suite que cette étroite corrélation entre les deux structures peut être invoquée pour comparer les propriétés des structures magnétiques des deux composés.



## CHAPITRE IV

### PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE $\text{La}_2\text{Co}_3$ ET DES

### COMPOSÉS INTERMÉDIAIRES $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$

#### IV-1 - PROPRIÉTÉS MAGNETOSTATIQUES

Il n'a pas été possible de préparer un monocristal du composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  de taille suffisante pour effectuer des mesures magnétiques. C'est pourquoi il a été utilisé un échantillon polycristallin.

Sur la figure IV-1 nous avons représenté la variation thermique de la susceptibilité initiale de ce composé pour des températures inférieures à 340 K. Elle est toujours faible et passe par un maximum à 310 K, température de Néel de ce composé.

La variation isotherme de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K et 300 K est représentée sur la figure IV-2. L'aimantation est toujours faible et croît sensiblement linéairement en fonction du champ appliqué. Sous 70 kOe, l'aimantation vaut respectivement 2,0 et  $2,5 \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{Co}$  à 4,2 K et 300 K.

Ainsi le comportement du composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique.

IV-2 - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE  $\text{La}_2\text{Co}_3$

Afin de déterminer la structure magnétique de ce composé nous avons effectué des expériences de diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin à 5 K et 315 K. Les diagrammes sont reportés sur la figure IV-3. La longueur d'onde utilisée est 2,483 Å.

A 315 K, c'est-à-dire au-dessus de  $T_N$ , le diagramme est caractéristique de la structure cristallographique de  $\text{La}_2\text{Co}_3$ . Sur le tableau IV-1, les intensités observées sont comparées à celles calculées en utilisant les facteurs de Debye-Waller déterminés dans l'étude par rayons X (cf. chapitre II) et les longueurs de diffusion suivantes :

$$b_{\text{La}} = 0,83 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \text{ et } b_{\text{Co}} = 0,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm. Le facteur de confiance}$$

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_c} \text{ obtenu vaut } 4,00 \text{ \%}.$$

A 5 K, le diagramme est caractérisé par la présence de raies nouvelles qui apparaissent en dehors des raies nucléaires. En particulier, la raie la plus intense apparaît à  $6,88^\circ$ . Toutes ces contributions magnétiques s'indexent dans la maille cristallographique, à l'aide de raies du type (hkl) avec  $h+k = 2n+1$ . De telles raies étaient interdites dans le diagramme nucléaire en raison de la translation  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0|$  qui caractérise le groupe d'espace  $\text{Cmca}$ , dans lequel cristallise  $\text{La}_2\text{Co}_3$ . Un tel diagramme est caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments. En effet, la translation nucléaire devient une anti-translation magnétique, c'est-à-dire que les atomes qui se correspondent dans cette translation ont des moments magnétiques antiparallèles.

En raison de la perte de cette translation, la maille, qui était double cristallographiquement, devient simple magnétiquement. Pour le site 4a, les atomes (1) et (3) sont couplés antiferromagnétiquement respectivement aux atomes (4) et (2) (tableau III-2 et figure IV-4). De même pour le site 8a, les atomes (5), (7), (10) et (12) sont couplés antiferromagnétiquement aux atomes (6), (8), (9) et (11) respectivement.

Afin d'interpréter ce diagramme, nous avons utilisé la méthode macroscopique, introduite par Naish et Turov<sup>(22)</sup> et développée par Bertaut<sup>(23)</sup> qui permet de sélectionner les différentes configurations possibles des moments magnétiques. Elle consiste à déterminer les combinaisons linéaires de spins qui se transforment selon une représentation irréductible du groupe cristallographique associée au vecteur de propa-

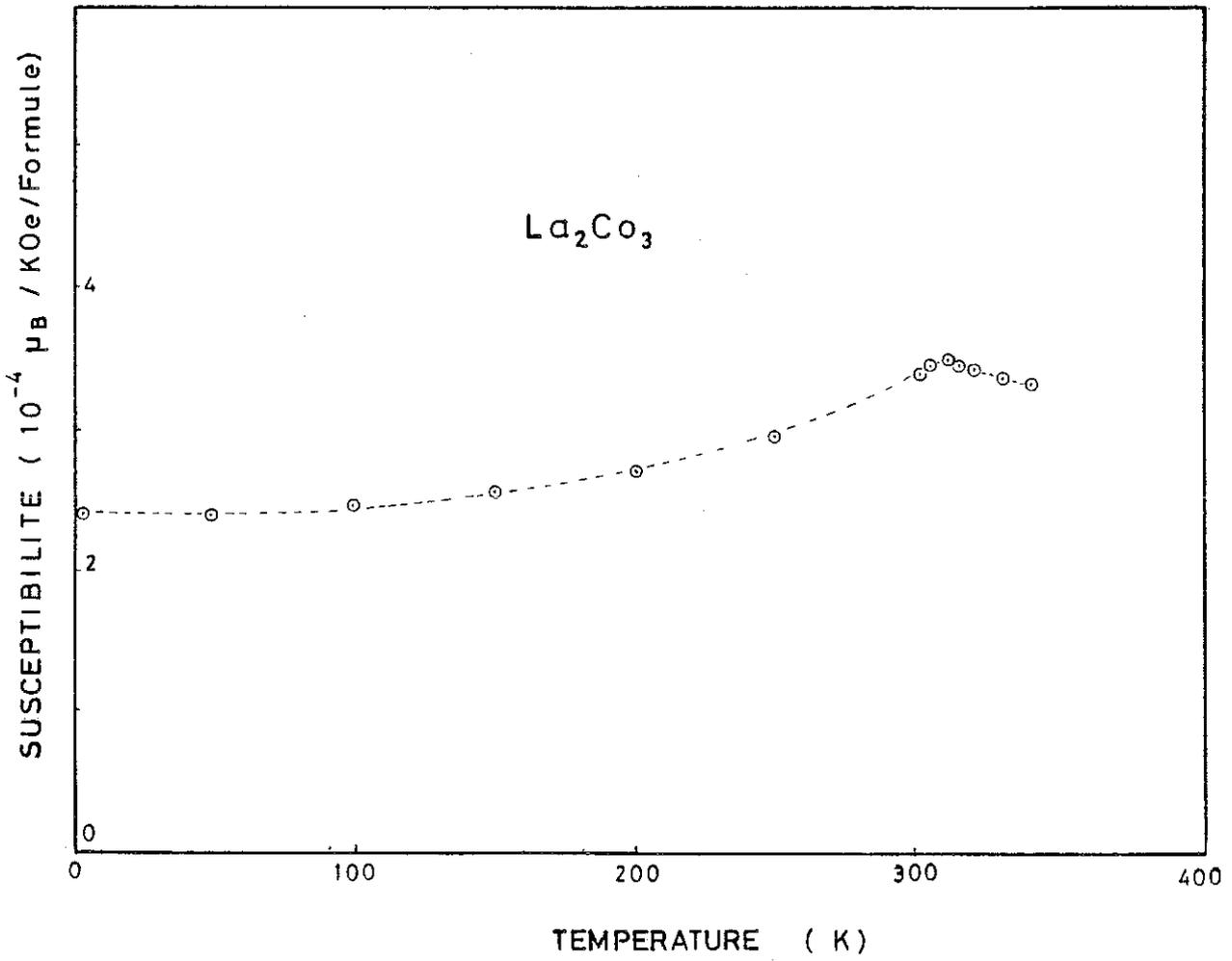


Figure IV-1 : Variation thermique de la susceptibilité initiale de  $\text{La}_2\text{Co}_3$ .

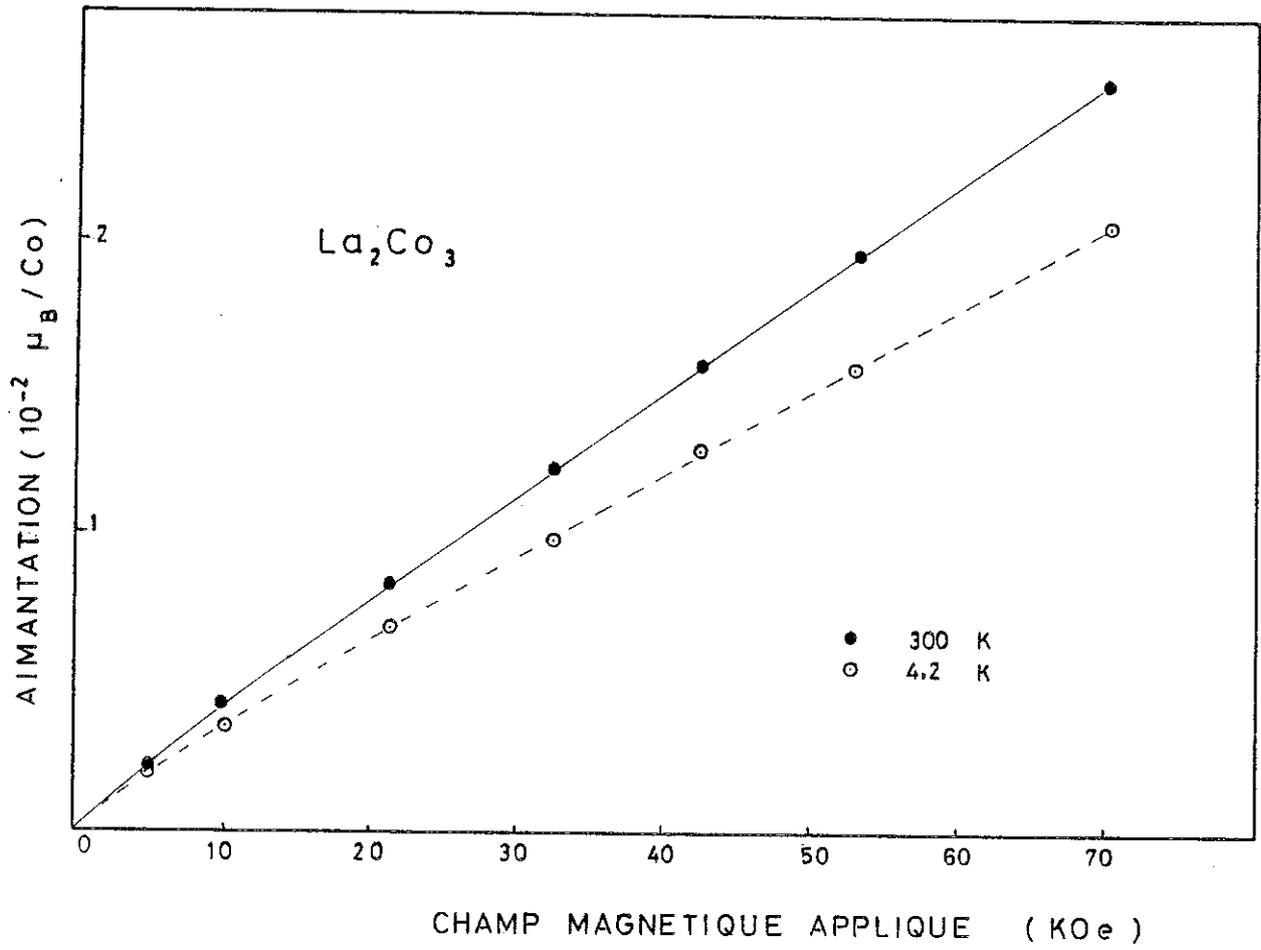


Figure IV-2 : Variation isotherme de l'aimantation de La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> en fonction du champ appliqué à 4,2 K et 300 K.

TABLEAU IV-1

La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> - 315 K : Intensités calculées et observées -  $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$ .

h k l	$\theta$	I(cal)	I(obs)
0 0 1	9,15	0,00	n.o.
0 2 0	13,88	0,41	n.o.
1 1 0	16,42	0,00	} 10,08 9,92
0 2 1	16,73	10,08	
0 0 2	18,56	5,12	} 40,52 40,61
1 1 1	18,93	35,40	
0 2 2	23,49	2,53	4,63
1 1 2	25,19	185,57	186,86
1 3 0	26,20	0,00	n.o.
1 3 1	27,99	296,10	289,92
0 0 3	28,52	0,00	} 48,51 51,53
0 4 0	28,67	48,51	
0 4 1	30,36	57,44	} 114,03 110,02
2 0 0	30,79	56,59	
0 2 3	32,30	220,54	} 220,54 233,16
2 0 1	32,42	0,00	
1 3 2	32,98	15,02	16,78
1 1 3	33,70	19,01	23,54
2 2 0	34,42	17,43	14,70
0 4 2	35,15	0,19	n.o.
2 2 1	35,96	185,89	175,60
2 0 2	37,07	108,42	106,35

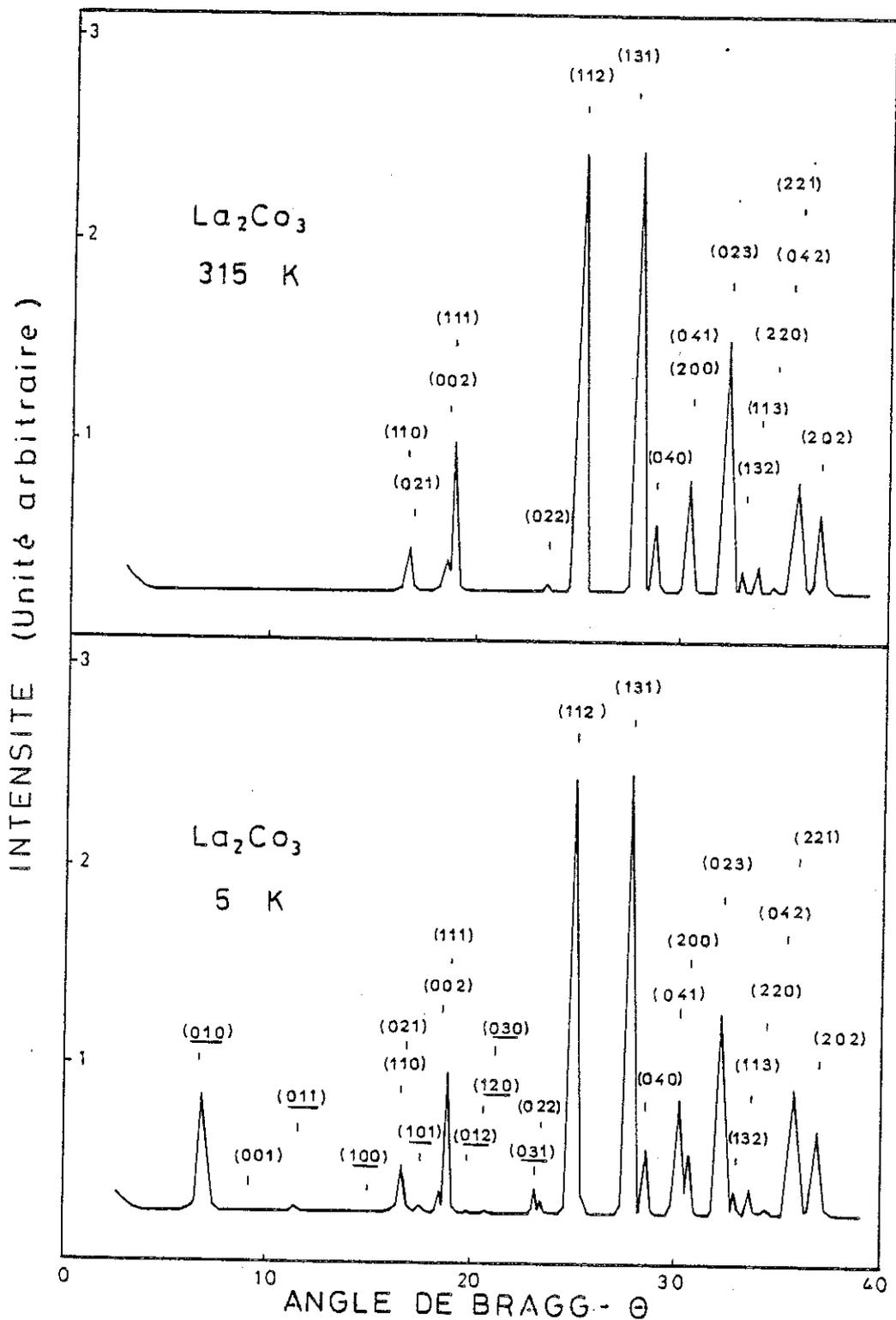


Figure IV-3 : Diagrammes de diffraction neutronique du composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$  à 315 K et 5 K.

gation  $\vec{\tau}$  de la structure magnétique. L'énergie magnétique étant invariante à travers les opérations de symétrie, la configuration des moments doit être associée à une seule représentation si l'énergie est du deuxième ordre dans les spins. Cette propriété provient du fait que le produit direct d'une représentation irréductible par elle-même contient la représentation identité et; par conséquent, donne lieu à des invariants du second ordre ( $\Gamma_j \times \Gamma_j$  contient la  $\Gamma_0$ ). Il convient donc de préciser les représentations irréductibles du groupe Cmca associées au vecteur  $\vec{\tau} = 0$  ainsi que les arrangements magnétiques (vecteurs de base) associés à ces représentations.

Le groupe associé au vecteur  $\vec{\tau} = 0$  est abélien et comprend huit éléments que l'on peut définir dans la notation de Koster<sup>(24)</sup> :

$$C_\alpha = \{\alpha | \tau_\alpha\}$$

où le premier terme  $\alpha$  représente la rotation et  $\tau_\alpha$  la translation. Les huit éléments du groupe sont reportés dans le tableau IV-2<sup>(25)</sup>. La figure IV-4 montre les éléments de symétrie engendrant les différents atomes de cobalt.

TABEAU IV-2

Eléments générateurs du groupe Cmca

Eléments	Position	Notation
identité	-	{e   0 0 0}
axe binaire 2x	x 0 0	{2x   0 0 0}
axe binaire 2y	1/4 y 1/4	{2y   0 0 0}
axe hélicoïdal $2_{1z}$	0 1/4 z	{2z   0 0 1/2}
centre d'inversion	0 0 0	{ $\bar{I}$   0 0 0}
miroir $m_x$	0 y z	{ $m_x$   0 0 0}
miroir $n_y$	x 0 z	{ $m_y$   1/2 0 1/2}
miroir $a_z$	x y 1/4	{ $m_z$   1/2 0 0}

Les huit représentations irréductibles et unidimensionnelles sont présentées sur le tableau IV-3. Les vecteurs de base sont définis à l'aide des vecteurs  $\vec{V}_1$ ,  $\vec{V}_2$ ,  $\vec{F}$ ,  $\vec{G}$ ,  $\vec{C}$  et  $\vec{A}$  qui sont des combinaisons linéaires de spins des atomes (1), (3), (5), (7), (10) et (12).

$$\vec{V}_1 = \vec{S}_1 + \vec{S}_3$$

$$\vec{V}_2 = \vec{S}_1 - \vec{S}_3$$

$$\vec{F} = \vec{S}_5 + \vec{S}_7 + \vec{S}_{10} + \vec{S}_{12}$$

$$\vec{G} = \vec{S}_5 - \vec{S}_7 + \vec{S}_{10} - \vec{S}_{12}$$

$$\vec{C} = \vec{S}_5 + \vec{S}_7 - \vec{S}_{10} - \vec{S}_{12}$$

$$\vec{A} = \vec{S}_5 - \vec{S}_7 - \vec{S}_{10} + \vec{S}_{12}$$

Un vecteur  $G_x$  par exemple est maximum avec l'arrangement de spin  $S_{5x} = -S_{7x} = S_{10x} = -S_{12x}$  et est nul pour toutes les autres combinaisons. Il caractérise donc le mode  $G_x$ , c'est-à-dire la configuration de spins :  $+-+-$ .

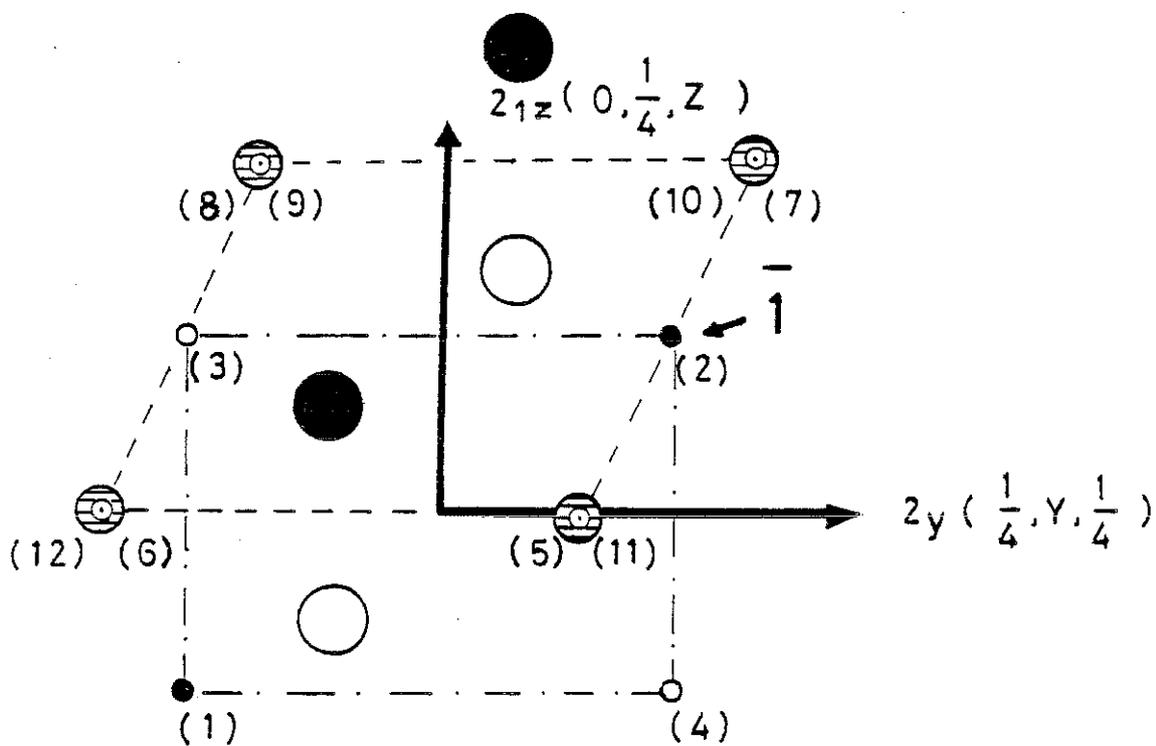
Afin de préciser les vecteurs de base associés à chacune des représentations irréductibles nous avons utilisé la méthode de l'opérateur de projection. Dans le tableau IV-4, nous avons reporté les transformations de spins considérés comme des vecteurs axiaux à travers les huit éléments du groupe. Le vecteur de base  $V_u$  ( $u = x, y, z$ ) associé à la représentation  $\Gamma_i$  est donné par :

$$V_u = \sum_{j=1}^8 \Gamma_{ij} C_{ij} S_{5u},$$

où  $C_j$  désigne la  $j^{\text{ème}}$  opération de symétrie. Par exemple, en utilisant la représentation identité  $\Gamma_1$  on obtient :

$$\begin{aligned} V_y &= \Gamma_1(E) S_{5y} + \Gamma_1(2x) 2x S_{5y} + \Gamma_1(2y) 2y S_{5y} + \Gamma_1(2_{1z}) 2_{1z} S_{5y} + \dots \\ &= S_{5y} - S_{10y} + S_{5y} - S_{10y} + S_{7y} - S_{12y} + S_{7y} - S_{12y} = 2C_y. \end{aligned}$$

La configuration de spin associée à chacune des représentations irréductibles est également reportée dans le tableau IV-3.



ATOMES DE Co	$\frac{1}{4}$		$\frac{3}{4}$	
	0		$\frac{1}{2}$	
ATOMES DE La	0		$\frac{1}{2}$	

Figure IV-4 : Position des éléments générateurs du groupe Cmca et numérotation des atomes de cobalt sur les sites 4a et 8e.

TABLEAU IV-3

Représentations irréductibles et vecteurs de base associés au vecteur  $\vec{r} = (0, 0, 0)$  du groupe Cmca.

Représentations irréductibles	Eléments de symétrie								Vecteurs de base					
	E	2x	2y	2 <sub>1z</sub>	$\bar{1}$	m <sub>x</sub>	m <sub>y</sub>	a <sub>z</sub>	site 4a			Site 8e		
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	V <sub>2x</sub>	-	-	-	C <sub>y</sub>	-
$\Gamma_2$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-	V <sub>2y</sub>	V <sub>1z</sub>	C <sub>x</sub>	-	F <sub>z</sub>
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	V <sub>1y</sub>	V <sub>2z</sub>	-	F <sub>y</sub>	-
$\Gamma_4$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	V <sub>1x</sub>	-	-	F <sub>x</sub>	-	C <sub>z</sub>
$\Gamma_5$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-	-	-	-	A <sub>y</sub>	-
$\Gamma_6$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-	-	-	-	G <sub>y</sub>	-
$\Gamma_7$	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-	-	-	A <sub>x</sub>	-	G <sub>z</sub>
$\Gamma_8$	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-	-	-	G <sub>x</sub>	-	A <sub>z</sub>

Parmi les huit représentations, quatre ( $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ ) peuvent être éliminées car elles ne sont associées à aucun vecteur de base du site 4a. Il reste donc les quatre premières représentations. La sélection de la représentation décrivant la structure magnétique a pu se faire à partir des intensités observées. L'existence de la raie (010) ne peut être expliquée à l'aide des représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$ . De plus, l'intensité de l'ensemble des raies magnétiques nous a permis de rejeter la représentation  $\Gamma_4$ .

Le diagramme de diffraction observé s'interprète alors de façon univoque à l'aide des vecteurs : V<sub>2y</sub>, V<sub>1z</sub>, C<sub>x</sub> et F<sub>z</sub> appartenant à la représentation  $\Gamma_2$ . Un affinement des intensités magnétiques a conduit aux valeurs des composantes des moments magnétiques (1) et (5) reportées sur le tableau IV-5. Les intensités magnétiques calculées et observées sont comparées sur le tableau IV-6.

TABLEAU IV-4

Transformations des spins des atomes en position 4a et 8e à travers les éléments de symétrie du groupe Cmca.

Spins	Eléments de symétrie							
	$E_x$	2x	2y	$2_{1z}$	$\bar{1}$	$m_x$	$n_y$	$a_z$
$S_{1x}$	$S_{1x}$	$S_{1x}$	$-S_{3x}$	$-S_{3x}$	$S_{1x}$	$-S_{3x}$	$-S_{3x}$	$S_{1x}$
$S_{1y}$	$S_{1y}$	$-S_{1y}$	$S_{3y}$	$-S_{3y}$	$S_{1y}$	$S_{3y}$	$S_{3y}$	$-S_{1y}$
$S_{1z}$	$S_{1z}$	$-S_{1z}$	$-S_{3z}$	$S_{3z}$	$S_{1z}$	$-S_{3z}$	$-S_{3z}$	$-S_{1z}$
$S_{5x}$	$S_{5x}$	$S_{10x}$	$-S_{5x}$	$-S_{10x}$	$S_{7x}$	$-S_{12x}$	$-S_{7x}$	$S_{12x}$
$S_{5y}$	$S_{5y}$	$-S_{10y}$	$S_{5y}$	$-S_{10y}$	$S_{7y}$	$-S_{12y}$	$S_{7y}$	$-S_{12y}$
$S_{5z}$	$S_{5z}$	$-S_{10z}$	$-S_{5z}$	$S_{10z}$	$S_{7z}$	$S_{12z}$	$-S_{7z}$	$-S_{12z}$

TABLEAU IV-5

Moments magnétiques des atomes de cobalt dans  $La_2Co_3$ .

Site	$M_x$ ( $\mu_B$ )	$M_y$ ( $\mu_B$ )	$M_z$ ( $\mu_B$ )	$ \bar{M} $ ( $\mu_B$ )
4a	0,0	0,0	$0,35 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,05$
8e	$0,34 \pm 0,05$	0,0	$-0,85 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,07$

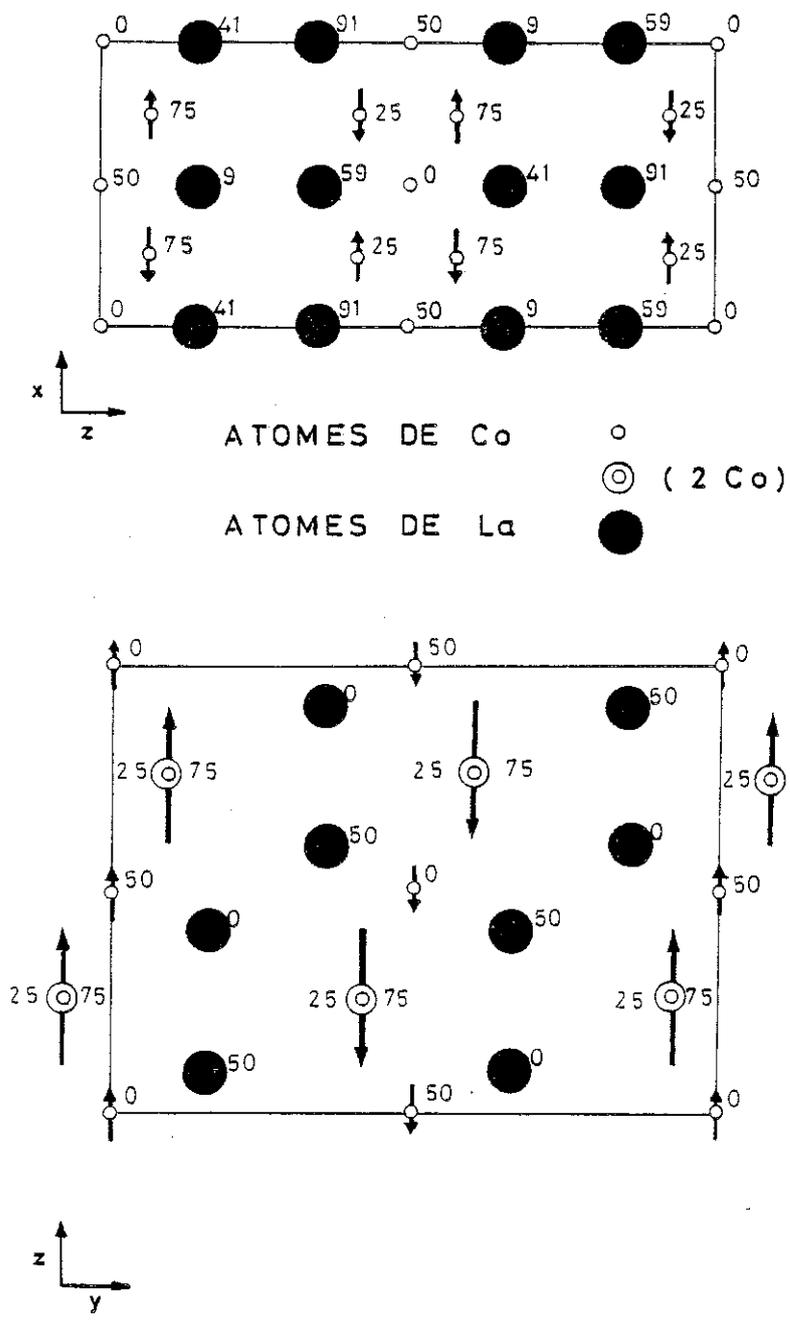


Figure IV-5a : Projection de la structure magnétique de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  sur les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et  $(\vec{b}, \vec{c})$ . Les nombres représentent les valeurs de  $100.z$  et  $100.x$  respectivement des différents atomes.

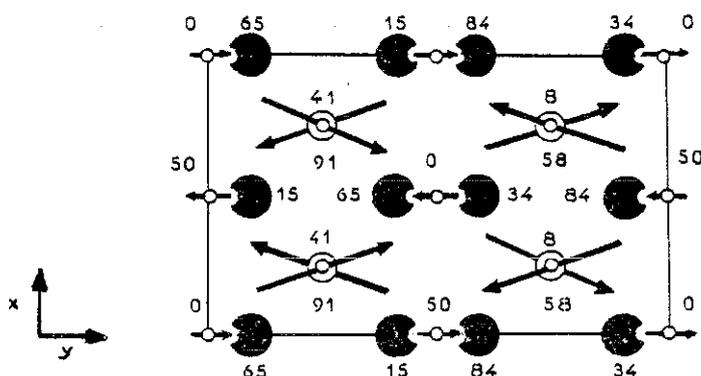


Figure IV-5b : Projection de la structure magnétique de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  sur le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Les nombres représentent les valeurs de  $100 \cdot y$  des différents atomes.

Les projections de cette structure magnétique sur les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ ,  $(\vec{b}, \vec{c})$  et  $(\vec{c}, \vec{a})$  sont présentées sur la figure IV-5. Cette structure non colinéaire appartient au groupe d'espace magnétique  $\text{Cm}'ca$ . La structure cristallographique de  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , présentée au chapitre III, peut être décrite à l'aide de couches alternées d'atomes de lanthane et de cobalt qui se superposent selon l'axe  $b$  de la maille. Si l'on regarde la projection de la structure sur le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ , les moments des atomes de cobalt qui appartiennent à deux couches successives sont antiparallèles. Les moments du site  $4a$  sont colinéaires et parallèles à l'axe  $z$ . Les moments du site  $8e$  sont non colinéaires ; comme le montre la projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  la composante selon  $x$  est antiferromagnétique dans les couches et d'une couche à l'autre.

TABLEAU IV-6

$\text{La}_2\text{Co}_3$  - 5 K - Intensités magnétiques calculées et observées -  $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$ .

h k l	$\theta$	$I_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$
0 1 0	6,88	1,78	1,70
0 1 1	11,49	0,29	0,20
1 0 0	14,83	0,00	n.o.
1 0 1	17,54	0,40	0,53
0 1 2	19,88	0,13	0,11
1 2 0	20,53	0,14	0,12
0 3 0	21,09	0,01	n.o.
0 3 1	23,17	1,90	2,03

R = 8,81 %

En fait, on peut considérer qu'il existe un couplage ferromagnétique des atomes de cobalt appartenant à la même couche. Ce couplage ferromagnétique conduit à la forte composante observée selon la direction z. La faible composante antiferromagnétique observée selon la direction x par les atomes du site 8e est en accord avec la basse symétrie de ce site. Elle doit provenir de l'anisotropie magnétocristalline ou (et) d'une anisotropie d'échange.

Les valeurs des moments magnétiques de deux sites sont très différentes. Ceci doit être associé à la différence des densités d'états locales liée à leur environnement.

Les courtes distances entre les atomes de cobalt d'une même couche ( $\sim 2,45 \text{ \AA}$ ) et les corrélations électroniques conduisent à un couplage ferromagnétique, comme cela est observé habituellement dans les alliages à base de nickel et de cobalt. Par contre, les plus courtes distances entre les atomes de cobalt appartenant à deux couches différentes sont deux fois plus grandes ( $> 5 \text{ \AA}$ ) et les interactions antiferromagnétiques ont lieu à travers les couches de lanthane. Ces différents aspects du magnétisme de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  seront discutés plus largement dans le chapitre VI.

IV-3 - PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$

IV-3-1 - Propriétés magnétostatiques

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de ces composés à l'état polycristallin pour  $x = 0,10, 0,20, 0,25, 0,33$  et  $0,40$ . Les variations thermiques de leurs susceptibilités initiales entre  $1,5$  K et  $300$  K sont reportées sur la figure IV-6. Le composé avec  $x = 0,40$  reste paramagnétique à toute température. Les variations thermiques des susceptibilités des autres composés sont similaires à celles observées sur  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et sont caractéristiques d'un comportement antiferromagnétique en dessous de leur température de Néel. La variation de ces dernières en fonction du pourcentage de nickel sont reportées sur la figure IV-7. On observe que  $T_N$  décroît linéairement en fonction de  $x$  et saannule pour  $x_0 = 0,37$ .

Sur la figure IV-8 est représentée la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à  $4,2$  K des différents composés étudiés. L'aimantation pour tous ces composés varie faiblement et sensiblement linéairement en fonction du champ appliqué. De plus pour un champ donné l'aimantation est d'autant plus grande que le taux de nickel est élevé. Ceci est en accord avec les mesures de susceptibilité et provient du fait que les interactions antiferromagnétiques diminuent lorsque  $x$  augmente. Les anomalies dans les variations des paramètres  $a$  et  $c$  de la maille en fonction de  $x$  apparaît à la concentration  $x_0$  d'apparition du magnétisme. A cette concentration aucune anomalie dans la variation du volume n'est observée. D'autre part, les paramètres ont été mesurés à  $300$  K, température bien supérieure à la température de Néel de la plupart des alliages étudiés. Les anomalies observées ne résultent donc pas d'effets de striction d'échange associés à la mise en ordre magnétique. En conséquence, ces effets anisotropes doivent être attribués à la déformation des orbitales magnétiques dans le champ cristallin.

IV-3-2 - Etude par diffraction neutronique de  $\text{La}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3$

Nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique à  $5$  K et  $200$  K (figure IV-9). Le diagramme à  $200$  K est caractéristique de la structure de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  dans laquelle les atomes de nickel et de cobalt sont répartis statistiquement sur les mêmes sites. Bien que les longueurs de diffusion du nickel et du cobalt soient très dif-

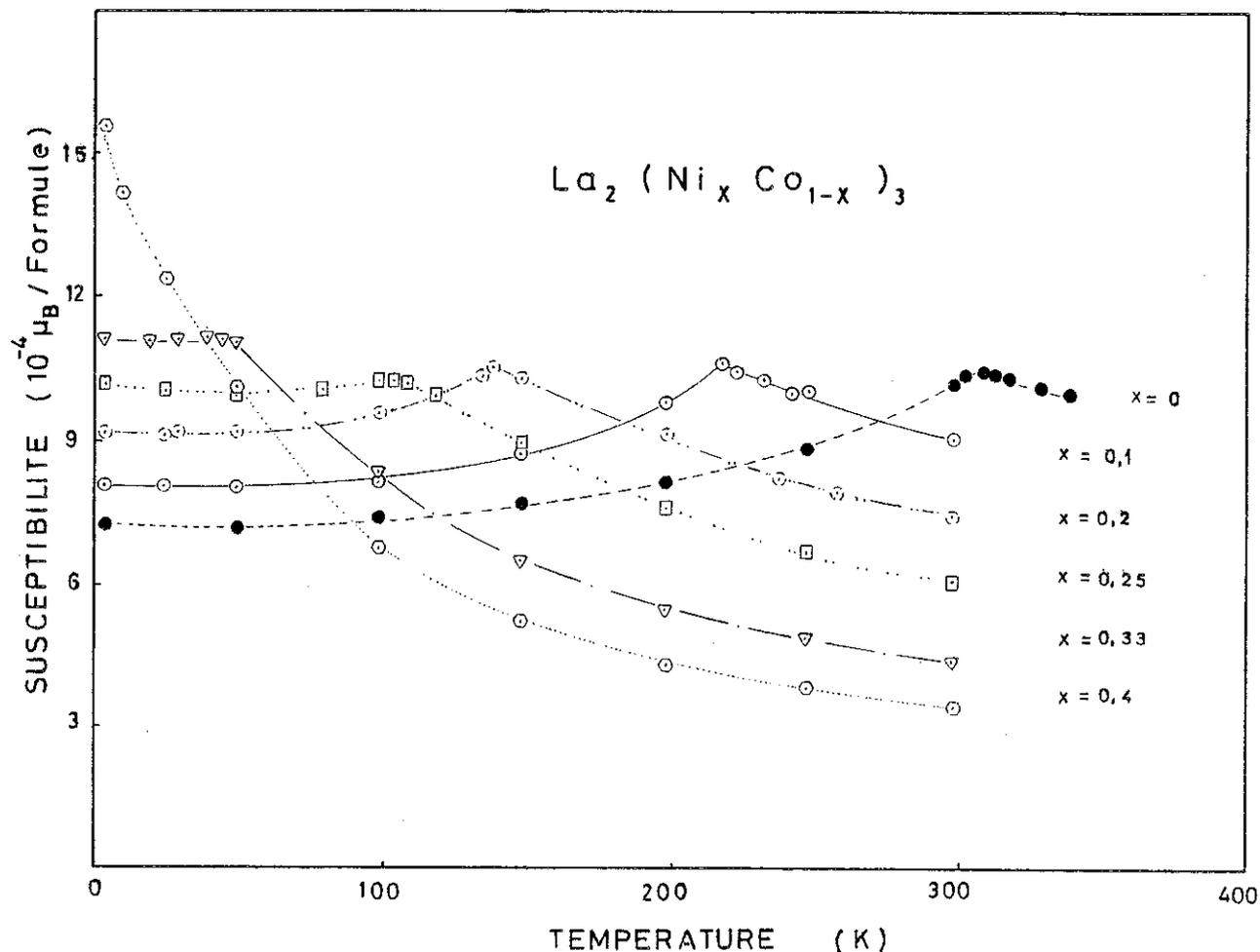


Figure IV-6 : Variations thermiques des susceptibilités des composés  $\text{La}_2(\text{Ni}_x \text{Co}_{1-x})_3$  pour  $x = 0,10, 0,20, 0,25, 0,33, 0,40$  et  $1,0$ .

férentes, aucun ordre n'a pu être décelé entre ces deux types d'atomes. Un facteur de confiance de 8,52 % a été obtenu en utilisant les longueurs de diffusion suivantes :

$$B_{\text{La}} = 0,83 \cdot 10^{-12} \text{ cm},$$

$$B_{\text{Co}} = 0,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm},$$

$$B_{\text{Ni}} = 1,03 \cdot 10^{-12} \text{ cm}.$$

Les intensités mesurées et calculées sont reportées sur le tableau IV-7.

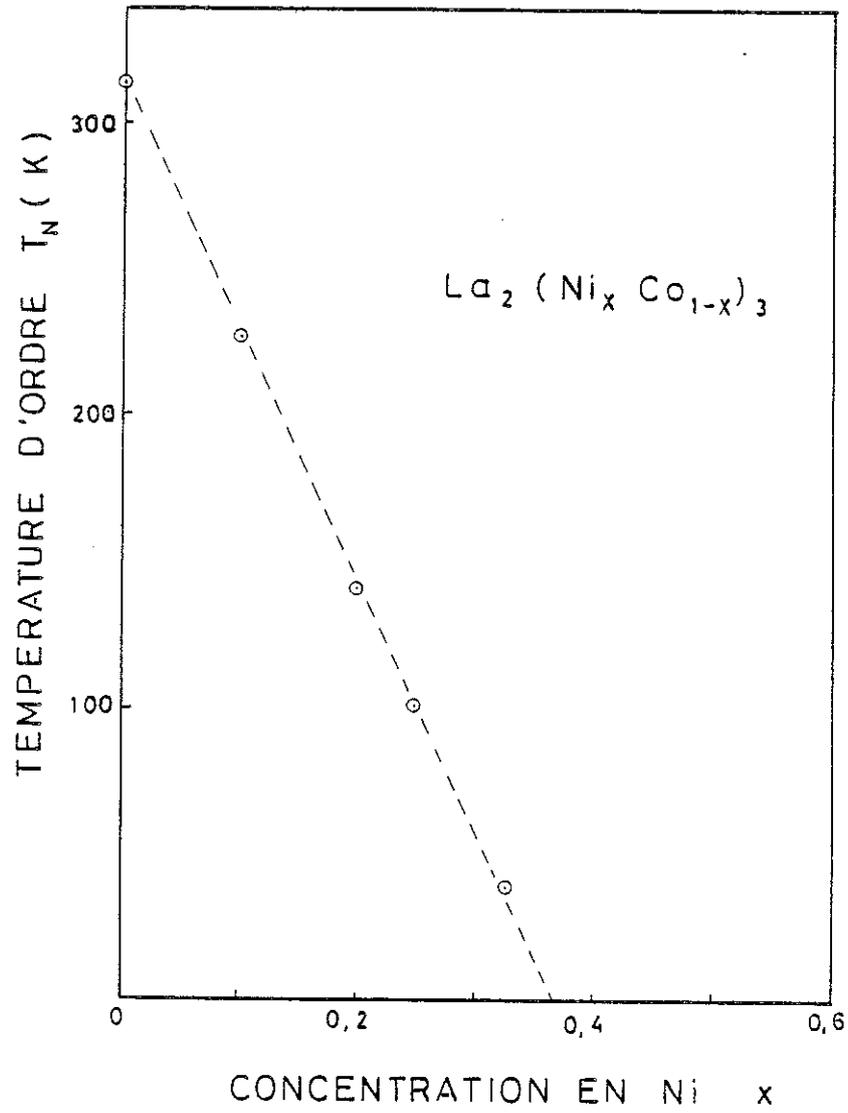


Figure IV-7 : Variation des températures de Néel des composés  $La_2(Ni_xCo_{1-x})_3$  en fonction de la concentration en nickel.

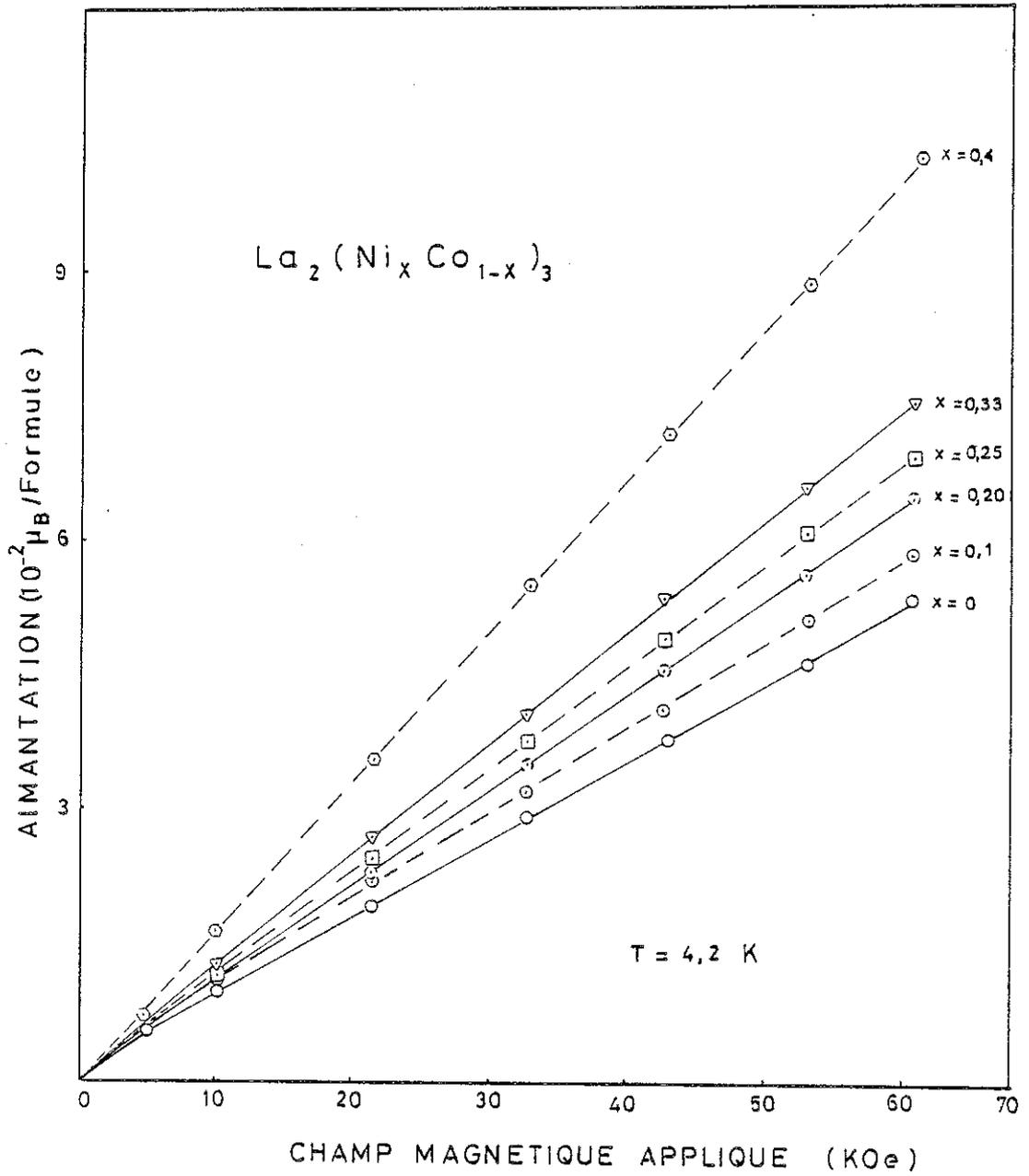


Figure IV-8 : Variations de l'aimantation des composés La<sub>2</sub>(Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> en fonction du champ appliqué à 4,2 K.

TABLEAU IV-7

$\text{La}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3 - 200 \text{ K.}$

Intensités calculées et observées -  $\lambda = 2,483 \text{ \AA.}$

h k l	$\theta$	$I_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 0 1	9,30	0,0	n.o.
0 2 0	14,03	1,01	n.o.
1 1 0	16,10	0,0	n.o.
0 2 1	16,94	0,96	n.o.
1 1 1	18,73	17,86	} 19,82 18,07
0 0 2	18,87	1,96	
0 2 2	23,94	2,12	1,78
1 1 2	25,22	185,55	178,50
1 3 0	26,17	0,0	n.o.
1 3 1	28,02	356,76	347,24
0 0 3	29,02	0,0	n.o.
0 4 0	29,02	50,86	54,99
2 0 0	29,93	45,00	39,26
0 4 1	30,75	89,30	82,58
2 0 1	31,64	0,0	n.o.
0 2 3	32,84	286,30	290,54
1 3 2	33,16	15,00	16,13
2 2 0	33,69	16,46	14,07
1 1 3	33,97	16,07	15,20
2 2 1	35,29	275,86	} 284,86 317,71
0 4 2	35,66	9,00	
2 0 2	36,48	183,33	177,55

A 5 K, le diagramme présente les mêmes caractéristiques que celui observé à la même température sur  $\text{La}_2\text{Co}_3$  : des raies nouvelles du type (hkl), avec  $h+k = 2n+1$ , en particulier la raie (010), apparaissent. Ce diagramme correspond à une structure magnétique similaire à celle déterminée en  $\text{La}_2\text{Co}_3$ . Elle s'interprète avec les vecteurs de base :  $V_{2y}$ ,  $V_{1z}$  pour le site 4a et  $C_x$  et  $F_z$  pour le site 8e appartenant à la représentation  $\Gamma_2$ . L'affinement des intensités magnétiques a conduit aux valeurs des composantes magnétiques rapportées sur le tableau IV-8. Les intensités magnétiques observées et calculées sont comparées sur le tableau IV-9.

Cette structure est donc isomorphe de celle observée dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$ . En considérant que seuls les atomes de cobalt sont magnétiques, le moment magnétique par atome de cobalt dans ce composé vaut respectivement  $0,09 \pm 0,05$  et  $0,62 \pm 0,05 \mu_B$  pour les atomes des sites 4a et 8e.

Il est intéressant de remarquer que ces valeurs sont plus faibles que dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et que la diminution du moment magnétique lorsque le taux en nickel augmente est plus importante pour les atomes du site le moins magnétique, c'est-à-dire le site 4a.

TABLEAU IV-8

Moments magnétiques des atomes de cobalt dans  $\text{La}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3$ .

Site	$M_x (\mu_B)$	$M_y (\mu_B)$	$M_z (\mu_B)$	$ \vec{M}  (\mu_B)$
4a	0,0	0,0	$0,09 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,05$
8e	$0,27 \pm 0,05$	0,0	$-0,56 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,07$

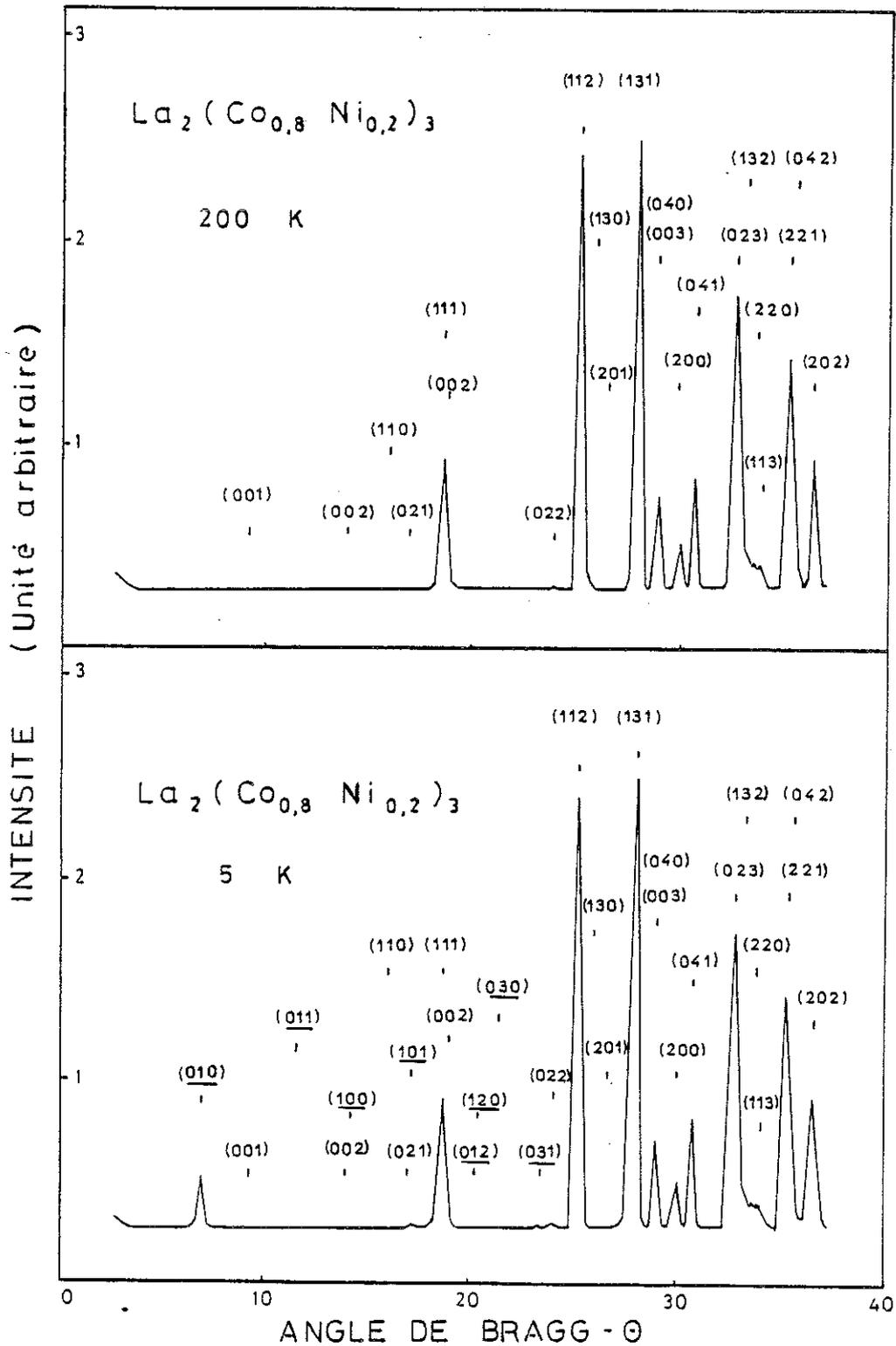
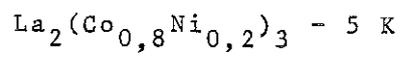


Figure IV-9 : Diagrammes de diffraction neutronique du composé  $\text{La}(\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_3$  à 200 K et 5 K.

TABLEAU IV-9



Intensités calculées et observées -  $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$

h k l	$\theta$	$I_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 1 0	6,96	0,59	0,52
0 1 1	11,66	0,13	0,05
1 0 0	14,44	0,0	n.o.
1 0 1	17,29	0,12	0,18
0 1 2	20,20	0,08	n.o.
1 2 0	20,36	0,09	n.o.
0 3 0	21,33	0,0	n.o.
0 3 1	23,46	0,81	0,88

## C H A P I T R E    V

### PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$

#### V-1 - PROPRIÉTÉS MAGNETOSTATIQUES DU COMPOSÉ $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$

Des mesures d'aimantation et de susceptibilité ont été effectuées selon les axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  (maille orthohexagonale) d'un échantillon monocristallin de ce composé qui a été préparé selon la méthode décrite au chapitre II. Les variations thermiques de la susceptibilité entre 4,2 K et 300 K selon les trois axes sont représentées sur la figure V-1.

Selon les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , les susceptibilités paramagnétiques sont égales. Les susceptibilités mesurées selon  $\vec{c}$  et perpendiculairement à  $\vec{c}$  ( $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$ ) sont toujours faibles et passent par un maximum bien marqué à  $T = 145$  K, température de Néel du composé. A 4,2 K, les susceptibilités selon les trois directions sont pratiquement confondues. Entre 4,2 K et 80 K environ, la susceptibilité est plus élevée selon  $c$  ; lorsque la température est supérieure à 80 K, la susceptibilité devient plus élevée dans le plan de base.

Les variations de l'aimantation mesurées selon les trois axes de symétrie à 4,2 K, 25 K, 140 K, 200 K sont représentées sur la figure V-3. L'aimantation varie faiblement et linéairement avec le champ appliqué. A 4,2 K, selon les trois directions, elle est la même quel que soit le champ et atteint  $5,9 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Co}$  sous 60 kOe. Des mesures d'aimantation jusqu'à 200 kOe ont également été réalisées à 4,2 K au Service National des Champs Intenses ; aucune transition n'est observée (figure V-2), seule la pente diminue légèrement lorsque le champ augmente.

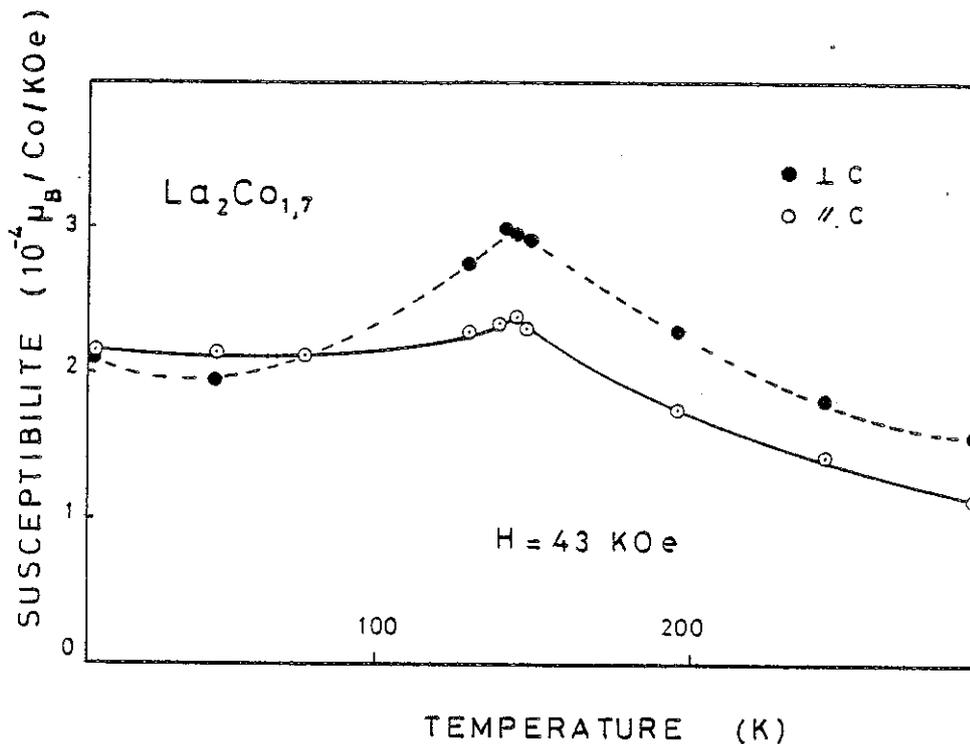


Figure V-1 : Variation thermique de la susceptibilité parallèle et perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  dans La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>.

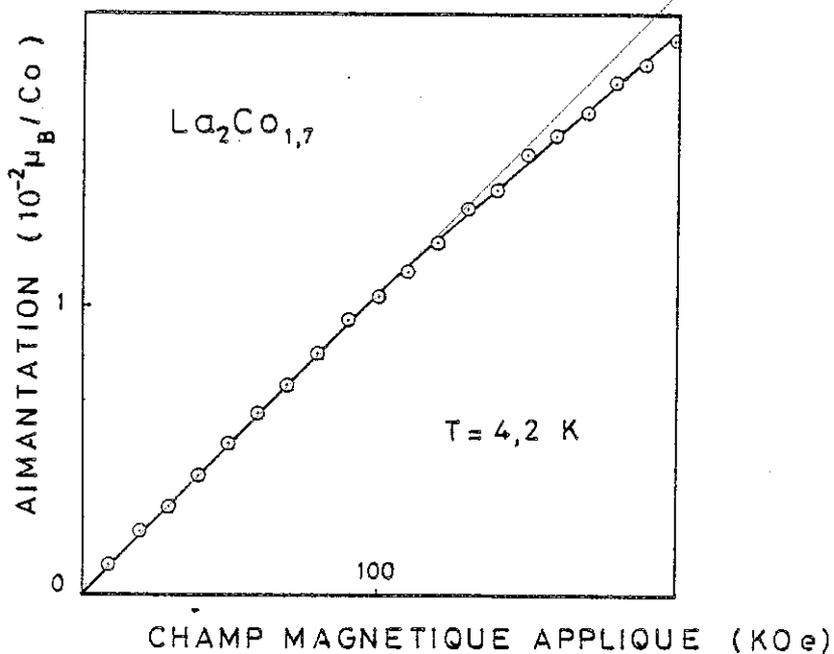


Figure V-2 : Variation isotherme de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K (cette variation est la même selon les directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  de la maille orthohexagonale).

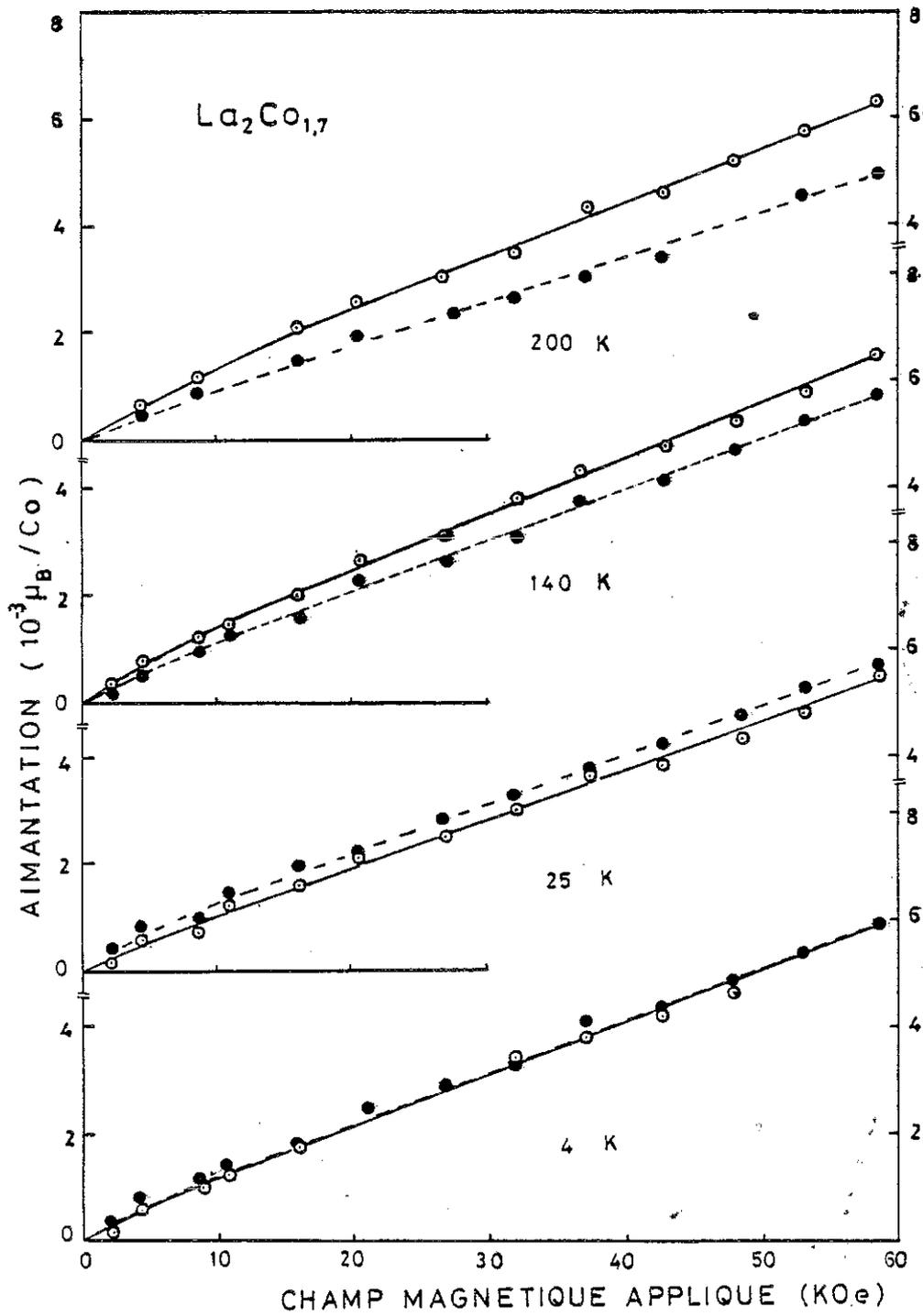


Figure V-3 : Variations isothermes de l'aimantation parallèle et perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  à 4,2 K, 25 K, 140 K, 200 K dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ .  $\bullet$  :  $\parallel \vec{c}$  ;  $\circ$  :  $\perp \vec{c}$ .

V-2 - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$

Des expériences de diffraction neutronique ont été effectuées sur un échantillon polycristallin à 5 K et à 200 K. Les diagrammes enregistrés sont rapportés sur la figure V-4 ; la longueur d'onde utilisée est 2,483 Å.

A 200 K, c'est-à-dire au-dessus de  $T_N$ , le diagramme est caractéristique de la structure cristallographique : dans la maille hexagonale correspondant à l'arrangement des atomes de lanthane (cf. chapitre III), les raies de type (hkl) avec  $l \neq 0$  proviennent de la seule diffusion des atomes de lanthane, alors que les deux types d'atomes contribuent aux raies du type (hk0). Compte tenu de la précision, le reste de la contribution des atomes de cobalt à la diffraction est trop diffus pour être détecté. L'accord entre les intensités calculées et observées est satisfaisant ; le facteur de confiance vaut 7,7 %.

A 5 K, en plus des raies nucléaires, deux raies de faible intensité sont observées à bas angle :  $\theta = 9,67$  et  $\theta = 19,77$ . Ces raies s'indexent à l'aide d'un vecteur de propagation  $\vec{\tau} = (1/3, 1/3, 0)$ . Les deux raies observées ont pour indices  $(1/3 \ 1/3 \ 0)$  et  $(2/3 \ 2/3 \ 0)$ . Les autres raies qui pouvaient être indexées à l'aide de ce vecteur de propagation sont à plus grands angles et en raison de la faiblesse du facteur de Lorentz sont trop faibles pour être observées.

Un tel vecteur de propagation dans une structure hexagonale correspond à un arrangement triangulaire des moments dans le plan de base. Ce type d'arrangement avait été mis en évidence dans les composés hexagonaux  $\text{TbGa}_2^{(26)}$  et  $\text{DyAlGa}^{(27)}$ . Les moments des atomes de cobalt d'une même chaîne sont parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  ; les atomes de cobalt de deux chaînes voisines font un angle de  $120^\circ$ . La raie  $(1/3 \ 1/3 \ 0)$  étant la seule raie magnétique mesurée avec une précision correcte, le moment magnétique du cobalt a été déduit de son intensité : il vaut  $0,7 \pm 0,1 \ \mu_B$ . L'intensité de la raie  $(2/3 \ 2/3 \ 0)$  alors calculée est en bon accord avec celle mesurée dont la précision est très faible (voir tableau V-1).

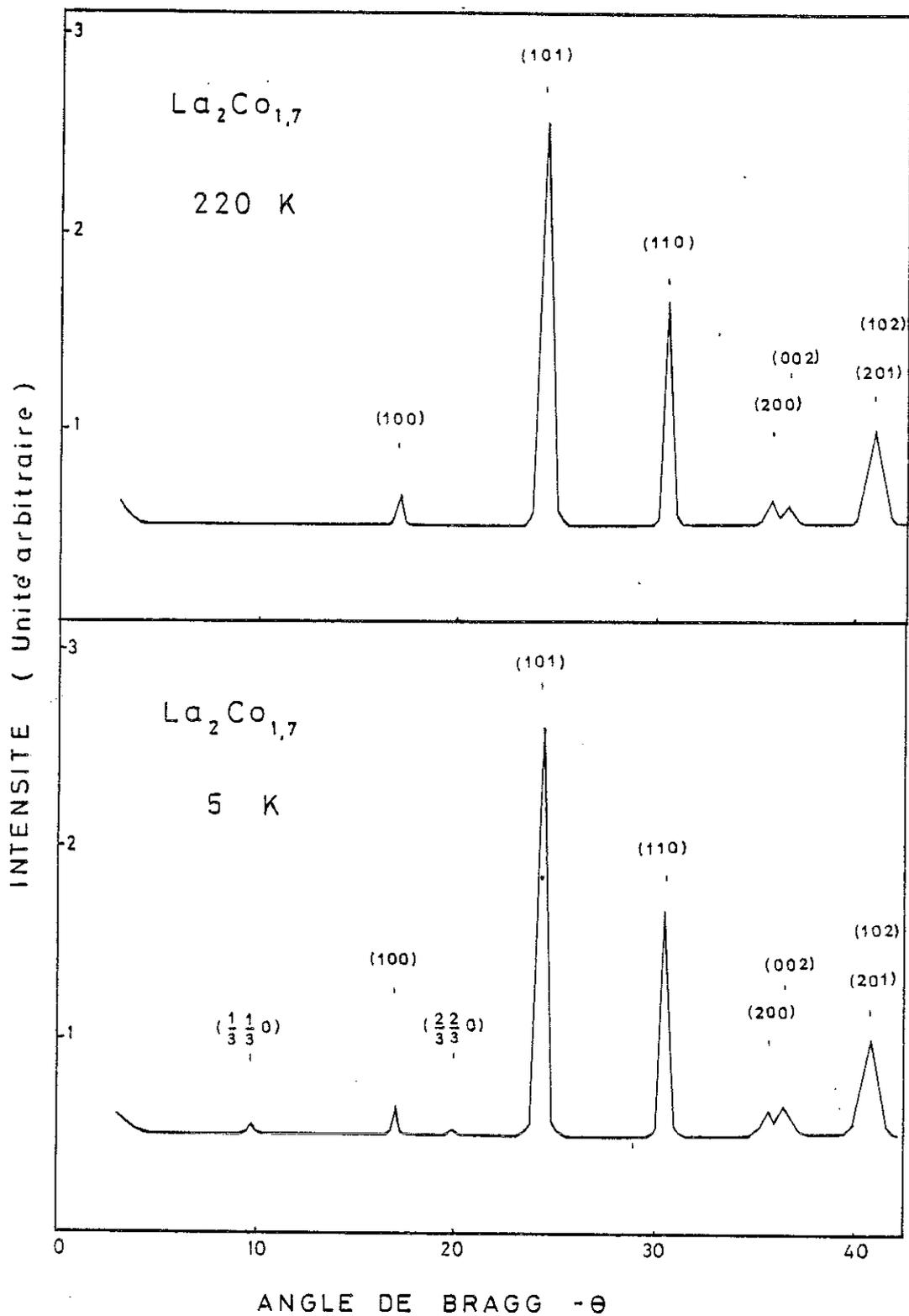


Figure V-4 : Diagrammes de diffraction neutronique du composé  $\text{La}_2\text{Co}_{1.7}$  à 220 K et 5 K.

TABLEAU V-1



Intensités calculées et observées -  $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$ .

h k l	$\theta$	$I_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$
$\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0$	9,75	0,165	0,165
1 0 0	17,10	0,845	0,775
$\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0$	19,77	0,135	0,159
1 0 1	24,40	24,80	28,87
1 1 0	30,50	26,83	23,15
2 0 1	40,90	24,80	32,76
1 0 2		8,27	

La projection de la structure magnétique est représentée sur la figure V-5. Les moments ont été mis parallèlement aux directions  $|100|$ ,  $|010|$  et  $|\bar{1}\bar{1}0|$ . En fait, il n'est pas possible à partir des expériences de diffraction neutronique et des mesures d'aimantation sur monocristal de déduire leur direction dans le plan de base. Quelle que soit cette direction, la structure triangulaire correspond à trois sous-réseaux faisant un angle de  $120^\circ$  entre eux. Les intensités de raies calculées et observées sont reportées sur le tableau V-1.

Cette structure est en accord avec les mesures d'aimantation réalisées sur un échantillon monocristallin. L'arrangement triangulaire conduit à une aimantation macroscopique nulle. Les directions des moments, perpendiculaires à  $\vec{c}$ , sont en accord avec les mesures de susceptibilité dans le domaine paramagnétique qui montrent que  $\vec{c}$  est la direction de difficile aimantation.

V-3 - CHALEUR SPECIFIQUE DU COMPOSE  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$

La chaleur spécifique du composé a été mesurée sur un échantillon polycristallin entre 1,5 et 300 K au Service des Basses Températures du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. La chaleur spécifique  $C_p$  (à pression constante) est reliée à la chaleur spécifique  $C_v$  par la relation :

$$C_p - C_v = 9 \alpha^2 BVT$$

où  $\alpha$  = le coefficient de dilatation, B est le module de rigidité et V le volume de l'échantillon, et T la température.

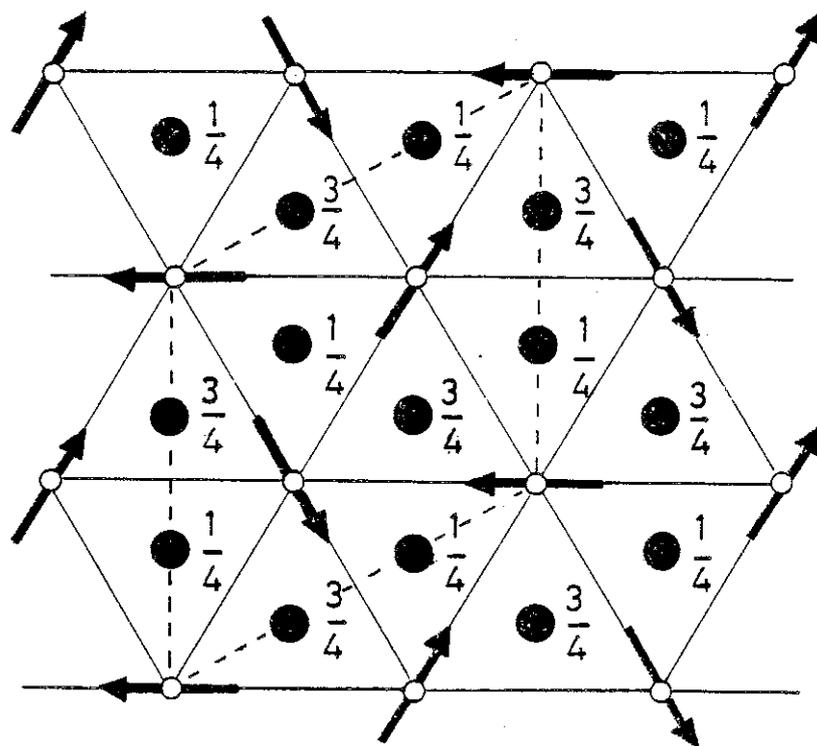
Cette différence entre  $C_p$  et  $C_v$  est faible. Cependant, à partir de la dilatation thermique que nous avons mesurée et de la valeur de B ( $19.10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup>) trouvée pour le cobalt dans la littérature nous avons estimé la variation thermique de  $C_v - C_p$ . La variation de la chaleur spécifique  $C_v$ , alors déduite, est reportée sur la figure V-6. Une anomalie  $\lambda$  est mise en évidence à 145 K, température de Néel du composé.  $C_v$  est la somme de trois contributions :

$$C_v = C_r + C_{el} + C_m.$$

$C_r$  est la contribution du réseau qui est décrite dans le modèle de Debye.  $C_{el} = \gamma T$  est la contribution électronique proportionnelle à la température.  $C_m$  est la contribution magnétique. La séparation de ces trois contributions est délicate.

Nous avons estimé les contributions électroniques et de réseau  $C_{el} + C_r$  en analysant la variation expérimentale de  $C_v$  au-dessous de 160 K et en considérant que dans cette gamme de température la contribution magnétique est négligeable. Le meilleur accord est obtenu avec une température de Debye  $\theta_D = 270$  K et une valeur du coefficient électronique  $\gamma = 35$  mJ mole<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>. La somme des contributions électroniques et du réseau calculées à toute température inférieure à 300 K avec ces paramètres est représentée en traits pleins sur la figure V-6.

Bien que les contributions électroniques et de réseau calculées ne soient qu'une estimation, on remarque une importante contribution magnétique à la chaleur spécifique à toute température inférieure à 150 K.



ATOMES DE La     ●

ATOMES DE Co     ○

Figure V-5 : Structure magnétique du composé  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  à 5 K.

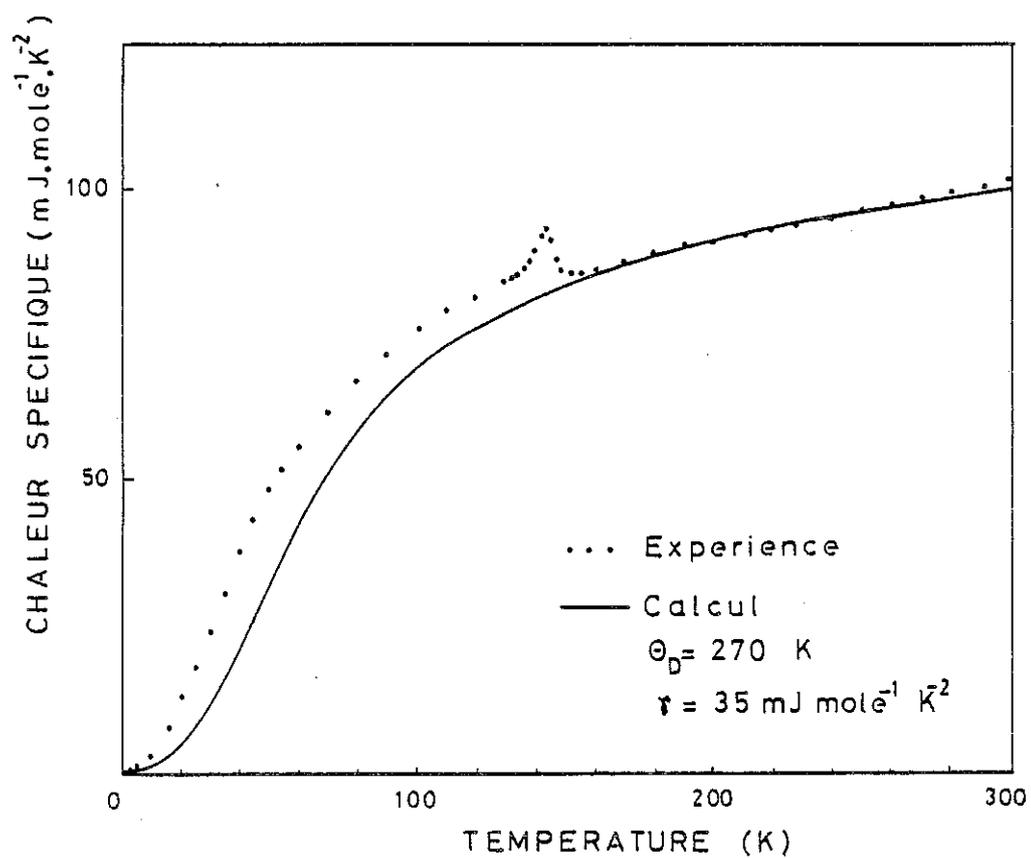


Figure V-6 : Variation thermique de la chaleur spécifique de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . La courbe en traits continus représente les contributions électronique et de réseau.



## C H A P I T R E VI

### DISCUSSION SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS

L'un des aspects les plus originaux de cette étude est la mise en évidence d'un ordre antiferromagnétique du cobalt associé à un arrangement ferromagnétique dans les chaînes. A notre connaissance, c'est la première fois que des composés métalliques à base de cobalt, où seuls ces atomes sont magnétiques, présentent un ordre antiferromagnétique. Jusqu'à présent tous les composés de ce type à base de cobalt ou de nickel ont présenté un comportement ferromagnétique ou paramagnétique de Pauli. Tout récemment, Buschow et al<sup>(28)</sup> ont montré que le composé  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  s'ordonnait également antiferromagnétiquement à basse température.

Dans ce chapitre, nous allons discuter plus en détail les propriétés et les structures magnétiques observées.

#### VI-1 - COMPOSE $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$

##### VI-1-1 - Ferromagnétisme dans les chaînes

Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes de cobalt d'une même chaîne s'ordonnent parallèlement dans une direction perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ . De plus, le moment magnétique par atome de cobalt vaut  $0,7 \mu_B$ , valeur relativement élevée. Alors que la plus courte distance entre deux atomes de cobalt, appartenant à deux chaînes différentes, est de  $4,89 \text{ \AA}$ , la distance entre deux atomes voisins d'une même chaîne est beaucoup plus faible ( $2,36 \text{ \AA}$ ). On peut donc considérer que l'on est en présence d'un métal de transition à une dimension. Dans un tel composé

le nombre d'atomes de cobalt proches voisins est de deux, alors qu'il est généralement au moins égal à quatre dans un alliage de même composition dans lequel les atomes de cobalt ne forment pas de chaînes. Le nombre d'intégrales de transfert étant égal au nombre d'atomes proches voisins, il en résulte que la bande 3d est plus étroite dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . La densité d'états au niveau de Fermi est plus grande, ce qui favorise le magnétisme. Ces caractéristiques de la structure de bande ont été évaluées plus quantitativement par Weinnert et Freeman<sup>(29)</sup> qui ont effectué récemment des calculs de la structure électronique de chaînes linéaires d'atomes de fer, de cobalt ou de nickel. Ces calculs montrent l'existence d'un important décalage des deux demi-bandes dû à l'échange conduisant à un ferromagnétisme fort. De plus, les moments magnétiques sont élevés ( $3,36 \mu_B$ ,  $2,2 \mu_B$  et  $1,07 \mu_B$  respectivement pour le fer, le cobalt et le nickel). Ces valeurs sont supérieures à celles calculées et observées dans des systèmes à deux et trois dimensions. Les caractéristiques du magnétisme des chaînes linéaires (forte densité d'états au niveau de Fermi, important décalage des bandes, moment magnétique élevé) peuvent être à l'origine de la persistance du magnétisme pour des concentrations en lanthane supérieures à celles que l'on peut déduire des propriétés magnétiques des composés du système Y-Co (cf. paragraphe VI-4).

#### VI-1-2 - Antiferromagnétisme entre les chaînes

La projection de la structure magnétique sur un plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  met en évidence un arrangement triangulaire des moments. Dans les composés hexagonaux  $\text{TbGa}_2$ <sup>(26)</sup>,  $\text{DyAlGa}$  et  $\text{HoAlGa}$ <sup>(27)</sup> des arrangements triangulaires des moments des atomes de terre rare appartenant à un même plan perpendiculaire à l'axe sénaire ont déjà été observés.

Ce type d'arrangement, prévu théoriquement par Bertaut<sup>(30)</sup>, est stabilisé dans certaines conditions dans un réseau atomique triangulaire (ou hexagonal). Un tel réseau est caractérisé par le fait que des interactions négatives entre premiers et seconds voisins conduisent à des arrangements dans lesquels certaines de ces interactions ne sont pas satisfaites (frustration).

Dans le cas où l'anisotropie uniaxiale impose aux moments d'être perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ , Bertaut<sup>(30)</sup> a discuté, en utilisant la méthode directe, les différents arrangements magnétiques possibles à

l'intérieur d'un réseau hexagonal. En écrivant l'énergie d'échange sous la forme :

$$E = - \sum_{i>j} J_{ij} \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j,$$

il a pris en compte uniquement les interactions entre atomes premiers ( $J_1$ ) et seconds ( $J_2$ ) voisins. Les différents arrangements possibles sont alors schématisés sur la figure VI-1. Les énergies d'échange, par atome, de ces différents arrangements ont pour expression :

configuration ferromagnétique :  $E_F = -3M^2(J_1 + J_2)$

configuration antiferromagnétique :  $E_A = M^2(J_1 + J_2)$

configuration cycloïdale :  $E_C = M^2 \frac{(J_1^2 + 3J_2^2)}{2J_2}$

configuration triangulaire :  $E_T = 3M^2 \left( \frac{J_1}{2} - J_2 \right)$

L'arrangement triangulaire observé en  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  est stabilisé lorsque  $J_1 < 0$  et  $J_2 > \frac{J_1}{8}$ . En particulier les interactions entre premiers voisins sont négatives.

En conclusion, la structure magnétique triangulaire observée est caractéristique d'un réseau triangulaire (c'est-à-dire hexagonal) dans lequel les interactions entre atomes premiers voisins sont négatives.

### VI-1-3 - Directions des moments magnétiques

Dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , les moments magnétiques sont dans un plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  à l'intérieur duquel l'anisotropie est faible. Cette caractéristique de la direction des moments peut avoir trois origines :

a - d'une part une anisotropie à un ion due aux effets du champ cristallin sur les électrons 3d. Ces effets très importants peuvent conduire à un niveau fondamental dont le moment orbital n'est pas nul.

L'anisotropie magnétocristalline peut être alors élevée comme cela a été mis en évidence dans le composé ferromagnétique hexagonal  $\text{YCo}_5$  à partir de mesures d'aimantation sur monocristal. Dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  une telle évaluation n'est pas possible en raison de l'arrangement antiferromagnétique.

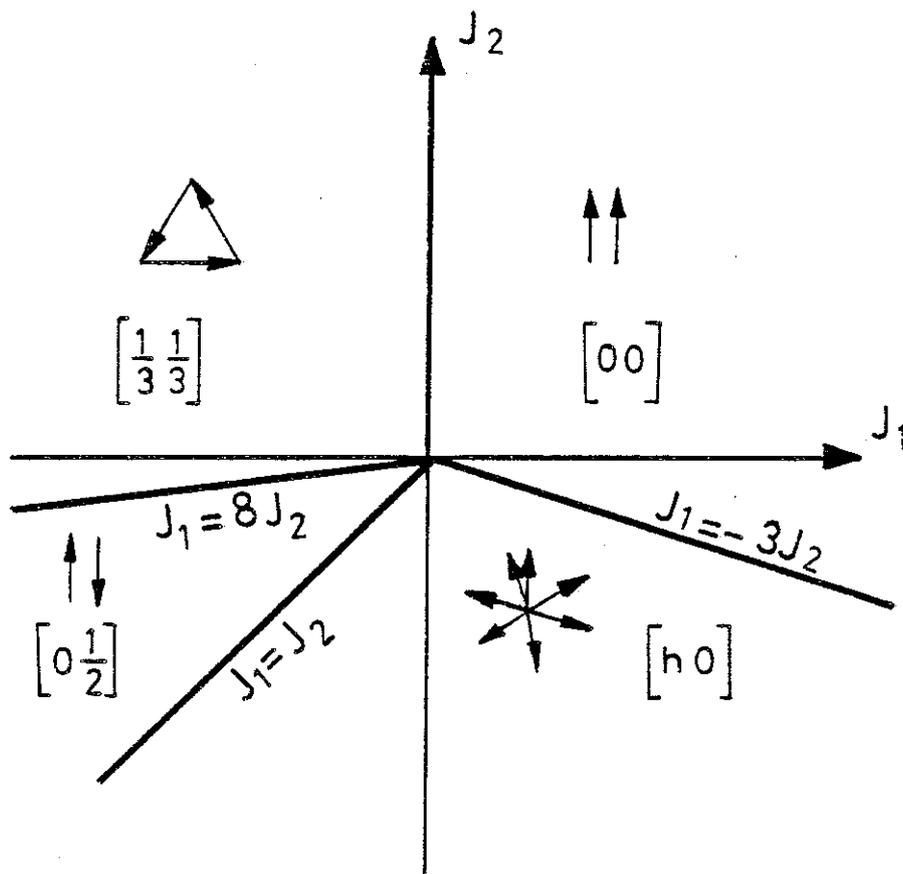


Figure VI-1 : Diagramme de stabilité des quatre structures magnétiques possibles pour un réseau plan hexagonal dans le cas où les moments sont dans le plan d'après Bertaut<sup>(30)</sup>. Les nombres entre crochets désignent le vecteur de propagation dans le plan.

- b - l'anisotropie observée peut être due à l'échange. En effet, une étude identique à celle réalisée par Bertaut<sup>(28)</sup> peut être effectuée dans le cas d'un pseudo-modèle d'Ising où l'anisotropie impose aux moments magnétiques d'être parallèles à l'axe  $\vec{c}$ . Les différentes structures magnétiques alors rencontrées sont représentées sur la figure VI-2. Les énergies d'échange des arrangements ferro- et antiferromagnétiques sont les mêmes que précédemment. De plus, ce modèle prévoit également une structure ferrimagnétique dont l'énergie d'échange vaut :

$$E = 3M^2 \left( \frac{J_1}{3} - J_2 \right).$$

Cet arrangement existe lorsque  $J_1 < 0$  et  $J_2 > 0$ , domaine de l'espace  $J_1, J_2$  pour lequel, comme nous l'avons vu précédemment, l'arrangement triangulaire est stabilisé lorsque les moments sont perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ .

Dans les deux arrangements (ferrimagnétique  $\parallel \vec{c}$ , triangulaire  $\perp \vec{c}$ ), les interactions magnétiques sont frustrées. Cependant, les valeurs des énergies d'échange montrent que la configuration triangulaire est toujours celle de plus basse énergie. En conséquence, tant que l'énergie d'anisotropie uniaxiale est inférieure à la différence des énergies d'échange de ces deux configurations, l'arrangement triangulaire est favorisé et les moments magnétiques sont dans le plan de base. En conclusion, la compétition des interactions d'Heisenberg considérées introduisent donc dans un système triangulaire une anisotropie magnétique.

- c - Comme nous le verrons au paragraphe VI-3, il existe une hybridation entre les électrons 3d du cobalt et 5d du lanthane. Cette hybridation doit conduire à privilégier certaines directions de l'espace pour les orbitales aussi bien du lanthane que du cobalt, à l'image d'une liaison covalente. Un tel effet peut conduire à une anisotropie principalement de l'échange qui s'ajoute à celle du champ cristallin.

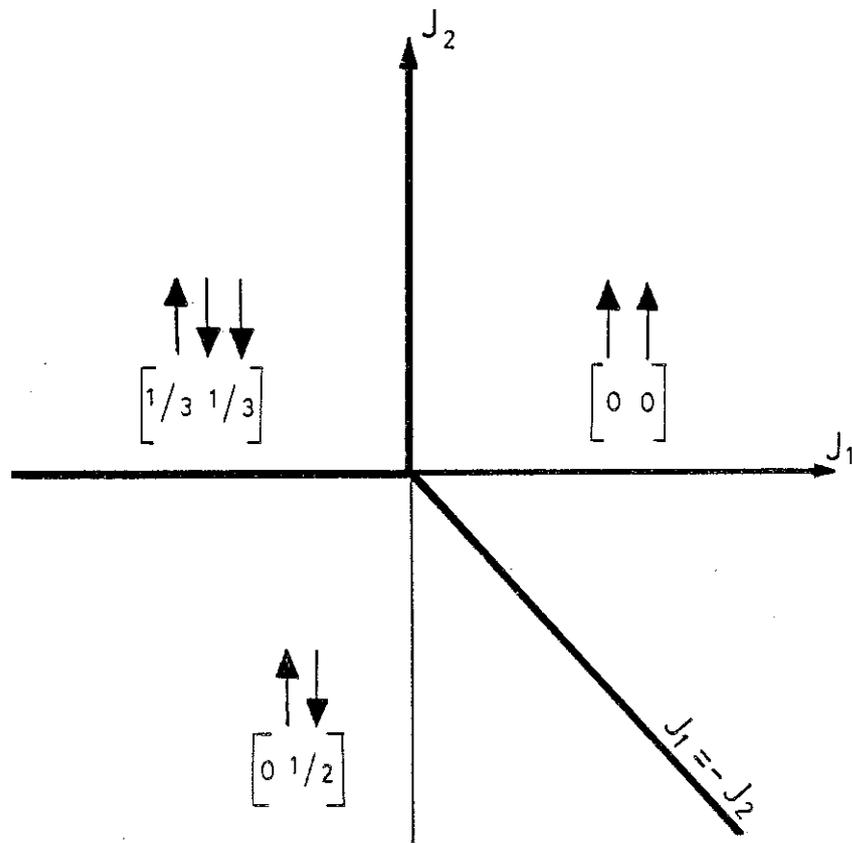


Figure VI-2 : Diagramme de stabilité des structures magnétiques possibles pour un réseau plan hexagonal dans le cas d'un pseudo-modèle d'Ising ( $\vec{M} // \vec{c}$ ). Les nombres entre crochets désignent le vecteur de propagation dans le plan.

## VI-2 - COMPOSE $\text{La}_2\text{Co}_3$

### VI-2-1 - Ferromagnétisme dans les couches

Comme nous l'avons vu au chapitre III, la structure cristallographique de  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , dérivée de celle de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , peut être décrite à l'aide de couches alternées d'atomes de lanthane et de cobalt. A l'intérieur d'une même couche, l'arrangement des moments de cobalt donne lieu à une forte composante ferromagnétique. La faible composante antiferromagnétique des atomes du site 8e, prévue par la théorie des groupes, provient de la basse symétrie locale de ce site dans lequel se trouvent les atomes de cobalt. Cette basse symétrie locale divise les atomes du site 8e en deux sous-réseaux ayant des directions de facile aimantation différentes. Cette anisotropie particulière a une origine analogue à celle de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  discutée ci-dessus.

A l'intérieur des couches, les distances entre atomes de cobalt premiers voisins sont de 2,43 Å pour les atomes du site 8e qui se répartissent sur des chaînes semblables à celles de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  et de 2,47 Å entre un atome du site 8e et un atome du site 4a. Par contre, d'une couche à l'autre la plus courte distance entre deux atomes de cobalt est de 4,84 Å. La situation est intermédiaire entre le cas à une dimension et le cas à trois dimensions. On doit s'attendre à un ferromagnétisme où le moment est intermédiaire entre ces deux cas. Les atomes du site 8e ont un moment magnétique beaucoup plus grand que ceux du site 4a. Ceci montre que les bandes 3d locales doivent avoir des caractéristiques différentes et que leur remplissage par les électrons du lanthane est différent.

### VI-2-2 - Antiferromagnétisme entre couches

Des interactions négatives entre les couches stabilisent un arrangement antiferromagnétique des moments. Ces interactions négatives présentent des caractéristiques semblables à celles observées dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  : elles ont lieu entre les atomes de cobalt éloignés ( $\sim 5$  Å) et séparés par une région occupée par les atomes de lanthane. Les interactions directes 3d - 3d sont négligeables et le couplage antiferromagnétique doit avoir lieu de manière indirecte à travers les atomes de lanthane dont le mécanisme est examiné ci-après.

VI-3 - IMPORTANCE ET ORIGINE DES INTERACTIONS NEGATIVES DANS

La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub> et La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>

Des mesures d'aimantation effectuées sur ces deux composés dans des champs allant jusqu'à 200 kOe n'ont pas révélé l'existence de transition métamagnétique. Il en résulte que les interactions négatives sont supérieures à 10 K. Comme nous l'avons vu précédemment, ces interactions ont lieu à travers les atomes de lanthane et doivent faire intervenir un mécanisme indirect analogue à celui du superéchange dans les isolants. Nous allons décrire de façon très schématique le mécanisme mis en jeu dans une telle interaction.

Les structures de bande des électrons 3d du cobalt et 5d du lanthane considérés séparément sont schématisées sur la figure VI-3. Comme nous l'avons déjà signalé, le caractère uni- ou bidimensionnel de l'arrangement des atomes de cobalt stabilise le décalage des deux demi-bandes  $\uparrow$  et  $\downarrow$ . Par contre, le lanthane n'est pas magnétique et les deux demi-bandes 5d qui sont à plus haute énergie que les demi-bandes 3d ne sont pas décalées. Le niveau de Fermi du lanthane se trouve au bas de la bande 5d et à plus haute énergie que celui du cobalt. A la formation de l'alliage, en raison de la différence d'électronégativité des constituants, c'est-à-dire de la différence des niveaux de Fermi, il se produit un transfert d'électrons 5d vers la bande 3d. La demi-bande 3d $\uparrow$  étant pleine, ce transfert a lieu uniquement vers la demi-bande 3d $\downarrow$ . Il va principalement affecter la demi-bande 5d $\downarrow$ . En raison de la modification des potentiels nucléaires, il se produit un rapprochement des deux demi-bandes  $\downarrow$  qui donne lieu à une zone d'états hybridés. La structure de bande ainsi obtenue est schématisée sur la figure VI-4. En raison de l'hybridation, les électrons 5d du lanthane sont polarisés anti-parallèlement à l'aimantation du cobalt. Cette polarisation négative de la bande 5d par les électrons 3d du cobalt est confirmée par des calculs de bandes effectués par M. Cyrot<sup>(31)</sup>.

En conclusion, il se produit une hybridation des orbitales 3d avec celles des électrons 5d dont le spin est opposé au moment magnétique du cobalt. Ces orbitales sont alors plus rapprochées des atomes de cobalt que celles occupées par les électrons de spins parallèles aux moments du cobalt.

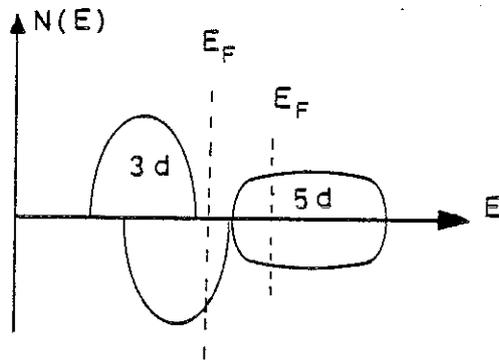


Figure VI-3 : Représentation schématique de la structure de bande dans le cobalt et le lanthane métalliques.

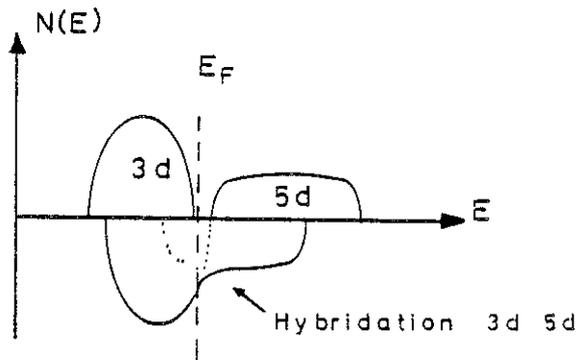


Figure VI-4 : Représentation schématique de la structure de bande des alliages lanthane-cobalt.

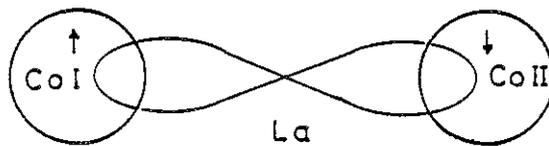


Figure VI-5 : Schéma de l'interaction indirecte Co-La-Co.

A partir de ce résultat, on peut considérer un mécanisme analogue à celui du superéchange. Considérons de manière simplifiée deux ions magnétiques de cobalt, CoI et CoII, séparés par un atome de lanthane (figure VI-5). Comme nous l'avons vu auparavant, ces atomes magnétiques perturbent les orbitales 5d du lanthane d'une façon qui dépend de leur état de spin. Supposons que les moments magnétiques de CoI soient positifs, l'orbitale 5d occupée par les électrons de spin  $-1/2$  est plus rapprochée de l'atome CoI que celle occupée par un électron  $+1/2$ . Si le moment magnétique de l'atome CoII est négatif, son action sera symétrique de celle de CoI et nous aurons ainsi gagné de l'énergie en écartant les orbitales 5d du lanthane à spin opposé. Au contraire, on obtiendrait une perte d'énergie si les moments magnétiques de CoI et CoII étaient parallèles. Afin de confirmer ce mécanisme d'interaction, une détermination de la structure électronique à partir du calcul de bande est nécessaire.

#### VI-4 - EVOLUTION DU MAGNETISME DANS LES SYSTEMES La-Co et Y-Co

Sur les figures VI-6 et VI-7 nous avons reporté les températures d'ordre et le moment magnétique moyen par atome de cobalt des composés  $\text{La}_x\text{Co}_{1-x}$  et  $\text{Y}_x\text{Co}_{1-x}$  en fonction de  $x$ . Pour les composés plus riches en cobalt que  $\text{YCo}_2$  les variations avec le lanthane et l'yttrium sont très semblables ; les valeurs de  $T_c$  et de  $M_{Co}$  étant toutefois légèrement plus faibles pour les composés du lanthane. Bien que les composés  $\text{LaCo}_3$  et  $\text{LaCo}_2$  n'existent pas, les variations similaires observées laissent à penser que la disparition du magnétisme a lieu pour les mêmes concentrations dans les systèmes La-Co et Y-Co. Les propriétés magnétiques que nous avons mises en évidence dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  et  $\text{La}_2\text{Co}_3$  correspondent donc, comme dans le système Y-Ni, à une résurgence du magnétisme. Une résurgence similaire vient d'être observée dans le système La-Ni car  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  est antiferromagnétique alors que  $\text{LaNi}_5$  est un paramagnétique de Pauli à toute température. Le composé  $\text{Y}_4\text{Co}_3$ <sup>(32)</sup> est très intéressant car il est ferromagnétique au-dessous de 5 K puis devient supraconducteur en dessous de 2,5 K. La comparaison entre les systèmes Y-Co et La-Co semble indiquer une résurgence du magnétisme dans laquelle la variation du moment par atome de cobalt et de la température d'ordre pourrait être analogue. Cependant, on peut se demander si l'antiferromagnétisme est une caractéristique du lanthane ou bien s'il pourrait apparaître avec l'yttrium. Afin d'éclaircir ce point, il serait intéressant d'étudier les propriétés magnétiques du composé  $\text{Y}_2\text{Co}_3$  dont l'existence est signalée dans le diagramme de phase.

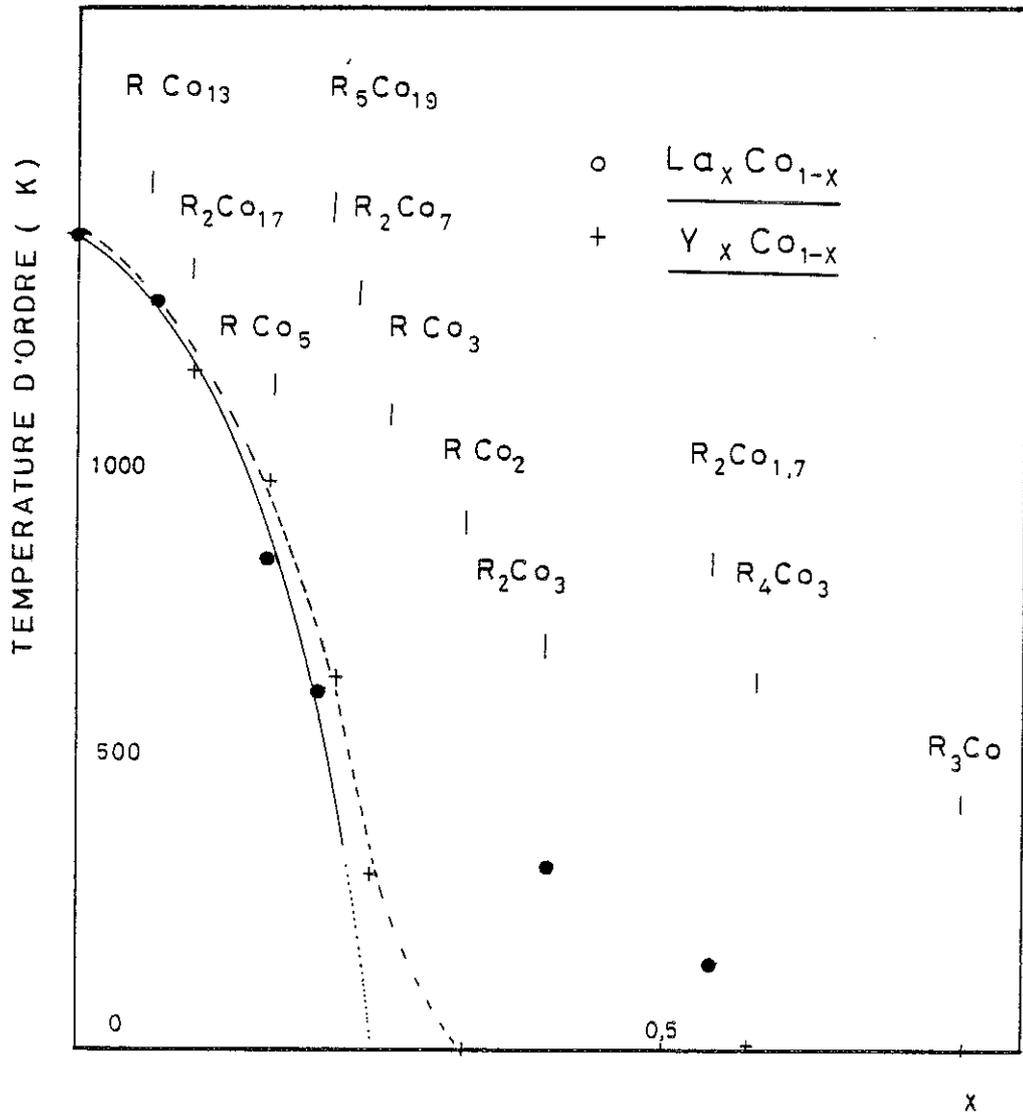


Figure VI-6 : Variation de la température d'ordre magnétique dans les systèmes  $\text{La}_x\text{Co}_{1-x}$  et  $\text{Y}_x\text{Co}_{1-x}$  en fonction de  $x$ .

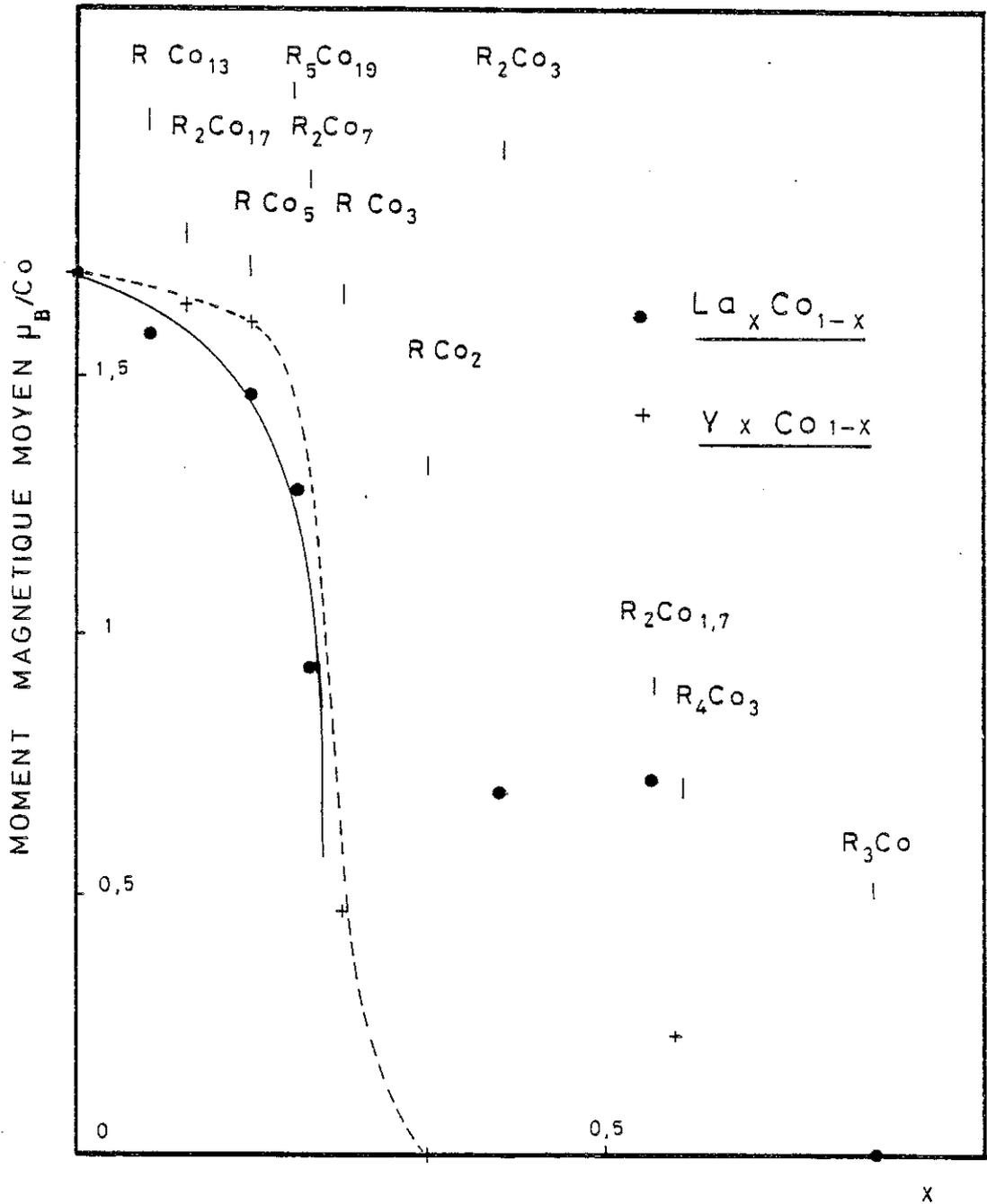


Figure VI-7 : Variation du moment moyen par atome de cobalt dans les systèmes  $La_xCo_{1-x}$  et  $Y_xCo_{1-x}$  en fonction de  $x$ .

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

Les études que nous avons effectuées sur les composés  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  ont donné lieu à des résultats originaux tant sur le plan des propriétés cristallographiques que magnétiques.

Du point de vue cristallographique, nous avons pu établir le lien entre les structures des deux composés.

Dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , on assiste à l'interpénétration de deux types d'arrangements atomiques qui n'ont, au premier ordre, que très peu de corrélations. Si les atomes de lanthane forment le squelette, les atomes de cobalt, eux, forment des chaînes dans lesquelles la distance entre atomes voisins est incommensurable avec la maille du squelette et qui sont corrélées de manière complexe. Afin de préciser cette corrélation, des études précises de monocristaux, à l'aide d'une chambre de précession ou de Weissenberg sont en projet.

Dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , en raison de l'introduction d'un plus grand nombre d'atomes de cobalt, ceux-ci ne présentent plus un caractère unidimensionnel, mais les couplages entre certaines chaînes permettent de décrire cette structure comme une alternance de couches d'atomes de lanthane et de cobalt.

Dans les composés  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$  des variations anormales des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction du taux du nickel apparaissent avec le magnétisme sur les atomes de cobalt. Les effets du champ cristallin sur les orbitales magnétiques sont alors responsables de la déformation observée.

Du point de vue magnétique, nous avons observé que tous les composés étudiés présentent un fort caractère antiferromagnétique. A notre connaissance, il s'agit du premier cas d'antiferromagnétisme dans un composé intermétallique du cobalt dans lesquels seuls les atomes de cobalt sont magnétiques.

Dans le composé  $\text{La}_2\text{Co}_3$ ; les atomes de cobalt d'une même couche sont couplés ferromagnétiquement alors que, d'une couche à l'autre, le couplage est antiferromagnétique.

Dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , les atomes de cobalt sont couplés ferromagnétiquement à l'intérieur d'une même chaîne et les interactions antiferromagnétiques entre deux chaînes donnent lieu, en raison de l'arrangement hexagonal des chaînes, à une structure magnétique triangulaire des moments.

Dans les deux types de composés, ces interactions antiferromagnétiques sont associées à de larges distances entre les atomes de cobalt qui sont séparés par des atomes de lanthane. Ce couplage antiferromagnétique provient d'une interaction indirecte Co-La-Co à travers l'hybridation et la polarisation des électrons 5d du lanthane. Ces interactions indirectes sont très analogues aux interactions de superéchange rencontrées dans les isolants. Tout récemment, alors que  $\text{Y}_2\text{Ni}_7$  est ferromagnétique, il a été mis en évidence un ordre antiferromagnétique dans  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ . Ce comportement dans des composés métalliques du nickel présente la même originalité que celle que nous avons observée sur les composés du cobalt.

Ces propriétés magnétiques, tout à fait originales, ouvrent des perspectives nouvelles et devraient amener à reconsidérer le magnétisme de ce type d'alliages. En particulier, les phénomènes du métamagnétisme d'électrons itinérants et de l'aimantation spontanée thermiques observés pourraient recevoir de nouvelles interprétations.

R É F É R E N C E S

- 1 - B. BARBARA, D. GIGNOUX, D. GIVORD, F. GIVORD, R. LEMAIRE  
Intern. J. Magnetism, 4 (1973) 77.
- 2 - D. GIGNOUX, D. GIVORD, R. LEMAIRE, A. DEL MORAL, A. NAÏT SAADA  
J. Magn. Magn. Mat., 23 (1981) 274.
- 3 - R. LEMAIRE  
Cobalt, 33 (1966) 201.
- 4 - K.H.J. BUSCHOW  
Rep. Prog. Phys., 40 (1977) 1179.
- 5 - D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, P. MOLHO  
J. Magn. Magn. Mat., 21 (1980) 119.
- 6 - J. VOIRON  
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1973).
- 7 - D. BLOCH, D.M. EDWARDS, M. SHIMIZU, J. VOIRON  
J. Phys. F, 5 (1975) 1217.
- 8 - F. GIVORD  
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1976).
- 9 - M. LAVAGNA  
Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble (1978).

- 10 - D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, P. MOLHO, F. TASSET  
Proc. Ann. Conf. Condensed Matter Division E.P.S., Anvers, Belgique  
(1980) 259.
- 11 - P. MOLHO  
Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble (1979).
- 12 - D. GIGNOUX, F. GIVORD, R. LEMAIRE, F. TASSET  
J. Less Comm. Metals, 94 (1983) 1.
- 13 - W. WELGE, K.H.J. BUSCHOW  
J. Appl. Phys., 39 (1968) 3, 1717.
- 14 - K.H.J. BUSCHOW  
J. Appl. Phys., 42 (1971) 9, 3433.
- 15 - K.H.J. BUSCHOW, W. WELGE  
J. Less Comm. Metals, 13 (1967) 11.
- 16 - J. SCHWEIZER, K. STRNAT, J. TSUI  
Communication privée.
- 17 - A. RAY, K. STRNAT  
I.E.E.E. Trans. Mag.-II, 5 (1975) 1429.
- 18 - J. VAN VUCHT, K.H.J. BUSCHOW  
J. Less Comm. Metals, 46 (1976) 133.
- 19 - D. CROMER, A. LARSON  
Acta Cryst., 14 (1961) 1226.
- 20 - B.A. FRENZ  
Structure determination package, Enraf-Nonius, Delft, Hollande  
(1983).
- 21 - J. SCHWEIZER, K. STRNAT, J. TSUI  
9th Rare Earth Res. Conf., Blacksburg, Virginia (U.S.A.) (1971).
- 22 - V. NAISH, Y. TUROV  
Fiz. Metal Mettalloved, 11 (1961) 321.

- 23 - E.F. BERTAUT  
Magnetism, Rado et Suhl Ed., 3 (1963) 150.
- 24 - G. KOSTER  
Sol. Stat. Phys., 5 (1959) 173.
- 25 - E.F. BERTAUT  
Acta Cryst., A32 (1976) 380.
- 26 - H. ASMAT, D. GIGNOUX, R. LEMAIRE  
Physica, 86-88B (1977) 185.
- 27 - M. DOUKOURE  
Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble, (1981).
- 28 - K.H.J. BUSCHOW  
J. Magn. Magn. Mat., 40 (1983) 224.
- 29 - M. WEINERT, A. FREEMAN  
J. Magn. Magn. Mat., 38 (1983) 23.
- 30 - E.F. BERTAUT  
J. Phys. Chem. Solids, 21 (1961) 295.
- 31 - M. CYROT  
Communication privée.
- 32 - M. TAKAGAWA, H. YASUOKA, Y. YAMAGUCHI, S. OGAWA  
J. Phys. Soc. Japan, 52, 10 (1983) 3318.



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : HISTORIQUE</u>	3
I-1 - COMPOSES INTERMETALLIQUES DU SYSTEME La-Co	3
I-2 - STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES DU SYSTEME La-Co	6
I-3 - PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES DU SYSTEME La-Co	6
<u>CHAPITRE II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</u>	9
II-1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS	9
II-1-1 - Echantillons polycristallins	9
II-1-2 - Echantillons monocristallins	10
II-2 - DIFFRACTION DE RAYONS X	13
II-2-1 - La méthode de poudre (Debye-Scherrer)	14
II-2-2 - La méthode de Laue	14
II-2-3 - La méthode du cristal tournant	14
II-2-4 - Le diffractomètre (quatre cercles)	17
II-3 - DIFFRACTION NEUTRONIQUE	17
II-4 - MESURES D'AIMANTATION	19

CHAPITRE III : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES

<u>La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> ET La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub></u>	21
III-1 - COMPOSE La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	21
III-1-1 - Détermination de la structure cristallographique du composé La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	21
III-1-2 - Description de la structure cristallographique	24
III-2 - COMPOSES PSEUDOBINAIRES La <sub>2</sub> (Ni <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub>	24
III-3 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	30
III-4 - RELATION ENTRE LES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> et La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	33

CHAPITRE IV : PROPRIETES MAGNETIQUES DE La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> ET DES COMPOSES

<u>INTERMÉDIAIRES La<sub>2</sub>(Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub></u>	37
IV-1 - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES	37
IV-2 - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE	
IV-3 - PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES La <sub>2</sub> (Ni <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub>	51
IV-3-1 - Propriétés magnétostatiques	51
IV-3-2 - Etude par diffraction neutronique de La <sub>2</sub> (Co <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> )	51

CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES DE La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>

V-1 - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DU COMPOSE La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	59
V-2 - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	62
V-3 - CHALEUR SPECIFIQUE DU COMPOSE La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	65

CHAPITRE VI : DISCUSSION SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES

DES COMPOSES ÉTUDIÉS

VI-1 - COMPOSE $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$	69
VI-1-1 - Ferromagnétisme des chaînes	69
VI-1-2 - Antiferromagnetisme entre les chaînes	70
VI-1-3 - Directions des moments magnétiques	70
VI-2 - COMPOSE $\text{La}_2\text{Co}_3$	75
VI-2-1 - Ferromagnétisme des couches	75
VI-2-2 - Antiferromagnétisme entre couches	75
VI-3 - IMPORTANCE DES INTERACTIONS NEGATIVES DANS $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ et $\text{La}_2\text{Co}_3$	76
VI-4 - EVOLUTION DU MAGNETISME DANS LES SYSTEMES La-Co et Y-Co	78

<u>CONCLUSION</u>	81
-------------------	----

<u>RÉFÉRENCES</u>	83
-------------------	----



DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. ...DAMIEN...GIGNOUX.....

M. ....

M. ....MENDIA...MONTERROSO...RAFAGL...EMILIO...est autorisé  
à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR .....<sup>3<sup>ème</sup></sup>.....  
.....CYCLE.....

Grenoble, le 4.5.84.

Le Président de l'Université Scientifique  
et Médicale

M. TANCHE



*R. Tanche*



## Résumé

Le présent travail apporte une contribution à l'étude des propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  du système lanthane-cobalt. Les structures cristallographiques de ces composés ont été précisées. Dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , les atomes de La forment un empilement hexagonal du type ABAB alors que les atomes de Co forment des chaînes parallèles à l'axe sénaire. La plus courte distance Co-Co dans les chaînes est incommensurable avec le paramètre  $c$  associé à l'arrangement hexagonal des atomes de La. La structure de  $\text{La}_2\text{Co}_3$  est étroitement corrélée à celle de  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  : en raison de l'introduction d'atomes de Co entre les chaînes cette structure peut être décrite comme un empilement alterné de couches d'atomes de Co et de La.

Alors que les composés du système La-Co riches en Co sont ferromagnétiques les composés étudiés sont antiferromagnétiques ( $T_N = 310 \text{ K}$  et  $145 \text{ K}$  respectivement dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$  et  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ ). Les structures magnétiques ont été déterminées par diffraction neutronique. Dans  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , les atomes de Co d'une même chaîne sont couplés ferromagnétiquement. Les moments de cobalt appartenant à deux chaînes voisines font un angle de  $120^\circ$ . Cette structure triangulaire résulte de la frustration d'interactions antiferromagnétiques entre les chaînes. Dans  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , les atomes de cobalt d'une même chaîne forment un arrangement ferromagnétique alors que d'une chaîne à l'autre ils sont ordonnés antiferromagnétiquement. Dans ces deux composés les interactions antiferromagnétiques, qui sont tout à fait originales dans des composés métalliques où seuls les atomes de cobalt sont magnétiques, ont lieu par l'intermédiaire des atomes de La. Ces interactions présentent des analogies avec le superéchange rencontré dans les isolants et sont discutées à la lumière de la forte hybridation entre les électrons 3d et 5d du cobalt et du lanthane. Les propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermédiaires  $\text{La}_2(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3$  sont également présentées.

MOTS CLES : structures cristallographiques et magnétiques,  
magnétisme 3d, antiferromagnétisme, hybridation 3d-5d.

