

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean Laforest

SUJET

Magnétismes 3d et 4f
dans les composés RCo_5 :
 $ThCo_5$ et $SmCo_5$

Soutenue le 18 décembre 1981 devant la Commission d'Examen

M. M. CYROT Président

Mme M.T. BEAL-MONOD

MM. E. BELORIZKY

D. GIVORD Examineurs

J. LAJZEROWICZ

R. LEMAIRE



Le présent travail, entrepris au cours de l'année 1975, a été effectué au Laboratoire Louis Néel dirigé par Monsieur J.C. Barbier puis Monsieur M. Schlenker. Je les remercie pour avoir permis la réalisation de ce mémoire dans le cadre de mes fonctions d'ingénieur au C.N.R.S.

Je remercie vivement Monsieur M. Cyrot pour l'honneur et le plaisir qu'il me fait en présidant ce jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame M.T. Béal-Monod et Monsieur E. Belorizky pour leurs commentaires et suggestions suscités par ce travail et leur participation à ce jury.

Je remercie Monsieur J. Lajzerowicz d'avoir accepté de participer à ce jury.

Depuis quinze ans, quasiment tous mes travaux de recherche ont été définis par Remy Lemaire. J'ai donc pu apprécier sa compétence, son enthousiasme et son efficacité. Que cette thèse qu'il a suscitée et orientée soit l'occasion de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Dominique Givord a assuré la responsabilité de cette thèse. J'ai infiniment apprécié sa vivacité d'esprit, son dynamisme et plus particulièrement la rigueur dont il fait preuve pour analyser les phénomènes physiques abordés et pour formuler leur explication. Avec lui j'ai beaucoup appris et je tiens à l'en remercier très chaleureusement.

Je voudrais également remercier Jacques Schweizer et Francis Tasset pour leur collaboration efficace apportée à l'étude de SmCo_5 . J'y associe Jean-Xavier Boucherle pour l'aide apportée avec beaucoup de gentillesse.

Une partie importante de ce travail a été réalisée sur les installations techniques du S.N.C.I. et de l'I.L.L., je remercie toutes les personnes concernées.

Je voudrais que tout le personnel du Laboratoire et aussi celui des Services Techniques Centraux qui, de plus ou moins près, ont contribué à la réalisation de cette étude soit assuré de ma reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Gislaine Menéroud qui a assuré avec beaucoup de soin et de gentillesse la dactylographie de cette thèse. Je remercie également Madame Dimitrieff pour la réalisation définitive des figures et Madame Trévisson pour l'édition de ce mémoire à laquelle elle a apporté beaucoup d'attention.

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

Dans les composés RCo_5 (R = terres rares ou thorium), à température ambiante, l'aimantation spontanée et l'anisotropie sont importantes grâce à la conjugaison des propriétés caractéristiques des magnétismes 3d et 4f. De nombreuses études expérimentales précédentes ont permis d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu, en particulier des applications industrielles ont pu se développer.

Dans ces alliages, sous l'influence des interactions magnétiques entre électrons 3d très importantes, le moment du cobalt est voisin de celui du cobalt métallique et la température d'ordre d'environ 1000 K. Dans cette symétrie hexagonale, l'anisotropie du cobalt est exceptionnelle. Les propriétés du composé ThCo_5 , où le thorium non magnétique est tétravalent et où les électrons 6d appartiennent à la bande de conduction, sont particulières. La température d'ordre varie entre 410 et 730 K à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase. Une transition magnétique semblable à celle qui caractériserait le métamagnétisme d'un composé ferrimagnétique est induite par un champ appliqué intense dans les alliages les moins riches en cobalt.

Lorsque l'atome de terre rare est magnétique, l'énergie associée aux interactions magnétiques terres rares-cobalt est équivalente à une température d'environ 300 K ; de telles interactions dans un composé où l'ordre magnétique est imposé par le cobalt maintiennent partiellement à température ambiante la forte anisotropie caractéristique du magnétisme 4f à basses températures. Il en résulte, dans le composé SmCo_5 , des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles. Mais la faible valeur de l'aimantation associée à l'ion Sm^{3+} n'a pas

permis, précédemment à notre travail, de séparer la contribution 4f de celle provenant du magnétisme du cobalt et de la polarisation de la bande de conduction.

Afin d'approfondir la compréhension des magnétismes 3d et 4f dans ces alliages, nous avons entrepris une étude détaillée des propriétés magnétiques de ThCo_5 et SmCo_5 sur monocristaux, par l'analyse, d'une part des processus d'aimantation en champs intenses, d'autre part des facteurs de forme 3d et 4f obtenus lors d'expériences de diffraction de neutrons polarisés. Dans ThCo_5 , nous avons pu analyser de façon cohérente la diversité des propriétés magnétiques et montrer qu'elles résultent du comportement particulier de la bande 3d au voisinage des conditions d'apparition du magnétisme. Dans le cas de SmCo_5 , ayant remarqué que l'absorption des neutrons par le samarium est fortement réduite aux faibles longueurs d'onde, nous avons pu entreprendre une étude de diffraction de neutrons polarisés, à 4,2 K et 300 K en utilisant les neutrons issus de la source chaude à l'I.L.L. Pour interpréter quantitativement les mesures d'aimantation et de diffraction de neutrons polarisés nous avons tenu compte des effets des multiplets $J = 7/2$ et $J = 9/2$ sur le multiplet fondamental $J = 5/2$ de l'ion Sm^{3+} .

Dans le chapitre I nous décrivons la structure cristallographique hexagonale des alliages étudiés. Nous relierons le taux de substitutions de paires d'atomes de cobalt qui peuvent apparaître dans cette structure, à la variation des paramètres cristallographiques qu'elles induisent. Les mesures d'aimantation effectuées en champs intenses au S.N.C.I. sur les composés ThCo_5 et SmCo_5 font l'objet du chapitre II. Les mesures de diffraction de neutrons polarisés effectuées sur ThCo_5 et SmCo_5 sont présentées dans le chapitre III. Dans le chapitre IV nous montrons que les propriétés originales de ThCo_5 ne résultent pas d'une transition métamagnétique, induite par le champ, de moments locaux couplés ferrimagnétiquement, mais d'une transition métamagnétique d'électrons itinérants correspondant à une instabilité magnétique dans la bande. Les variations thermiques particulières de la susceptibilité et de l'aimantation spontanée, les transitions magnétiques observées sont interprétées. Dans le chapitre V nous analysons les propriétés magnétiques du samarium ; à partir des mesures d'aimantation comme de celles du facteur de forme nous déduisons les paramètres déterminant les effets de l'échange et du champ cristallin agissant sur le samarium de façon indépendante et concordante.

CHAPITRE I

STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES ALLIAGES SmCo_5 ET ThCo_5

I-1 - DIAGRAMMES D'ETAT

Le diagramme d'état du système samarium-cobalt a été déterminé par Buschow et Van der Goot [1] puis par Den Broeder et Buschow [2,3]. La région du diagramme correspondant au voisinage de la composition SmCo_5 est présentée figure I-1. Le composé SmCo_5 se forme par réaction péritectique entre le liquide et le composé plus riche en cobalt $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Alors que le composé stoechiométrique correspond à la composition 83,7 % d'atomes de cobalt, le domaine d'existence de la phase s'étend de 83,0 à 85,0 %. Le composé est métastable à basses températures, il tend à se décomposer au-dessous de 750°C pour donner les deux phases voisines Sm_2Co_7 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Des études, en particulier par microscopie électronique [4], ont suggéré que la phase moins riche en cobalt qui se forme lors de la décomposition serait plutôt $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$.

Le diagramme d'état du système thorium-cobalt a été déterminé par Thomson [5], il est représenté figure I-2. Le composé ThCo_5 cristallise directement à partir du liquide à 1437°C. Le domaine d'existence de la phase est large, il s'étend vers les compositions plus riches en cobalt : 87,5 % et 85 % d'atomes de cobalt à 1300°C et température ambiante respectivement. Des études aux rayons X nous ont montré que les paramètres de la maille cristallographique varient considérablement à l'intérieur du domaine d'homogénéité (figure I-3). Le paramètre c augmente de 3,990 à 4,012 Å lorsque la composition varie de $\text{ThCo}_{5,0}$ à $\text{ThCo}_{5,4}$. Le paramètre a diminue de 5,005 Å à 4,981 Å dans les mêmes conditions. Les résultats sont en accord qualitatif avec ceux de Van der Goot et Buschow [6].

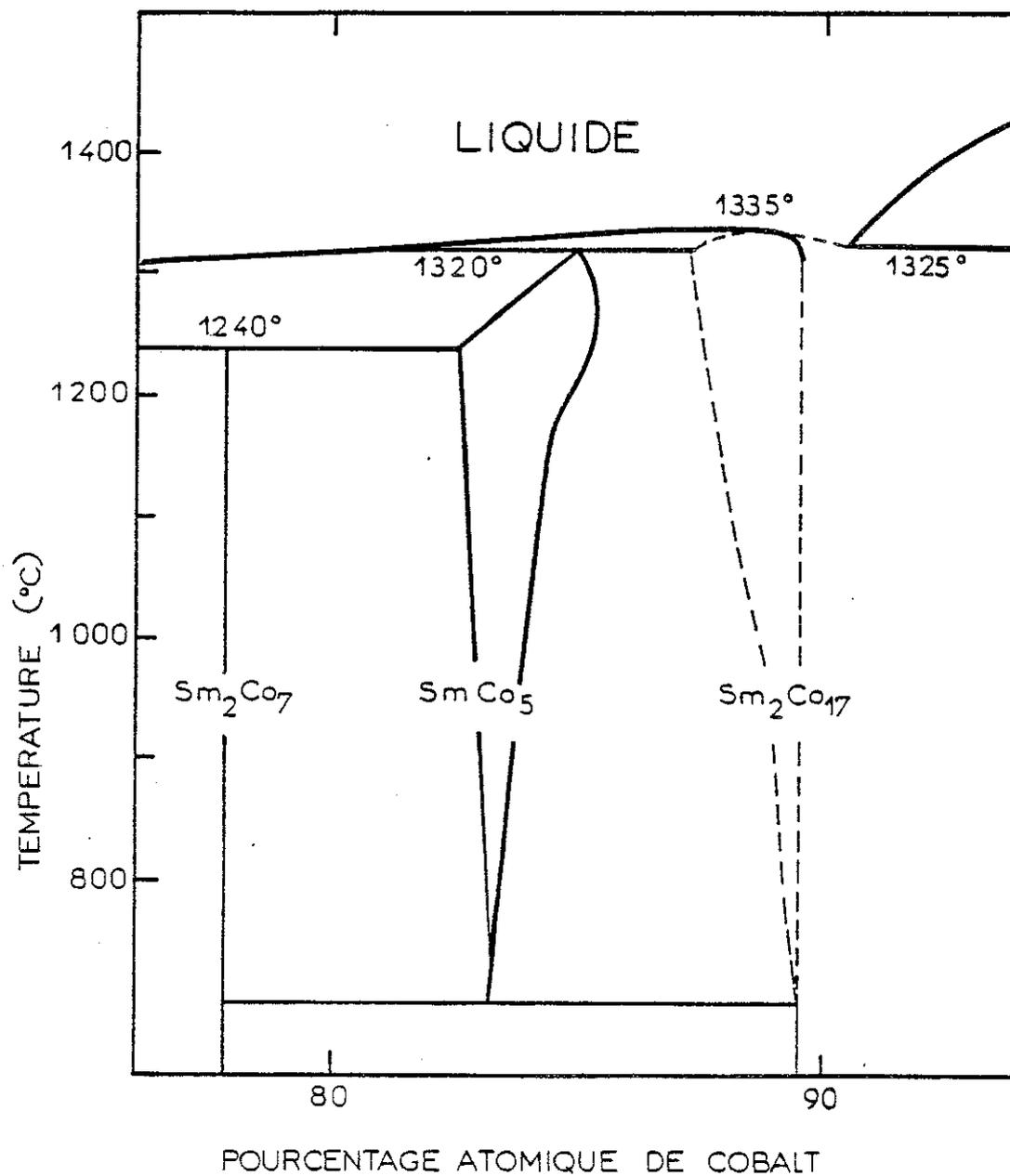


Figure I-1 : Diagramme d'état du système samarium-cobalt au voisinage du composé SmCo_5 [3].

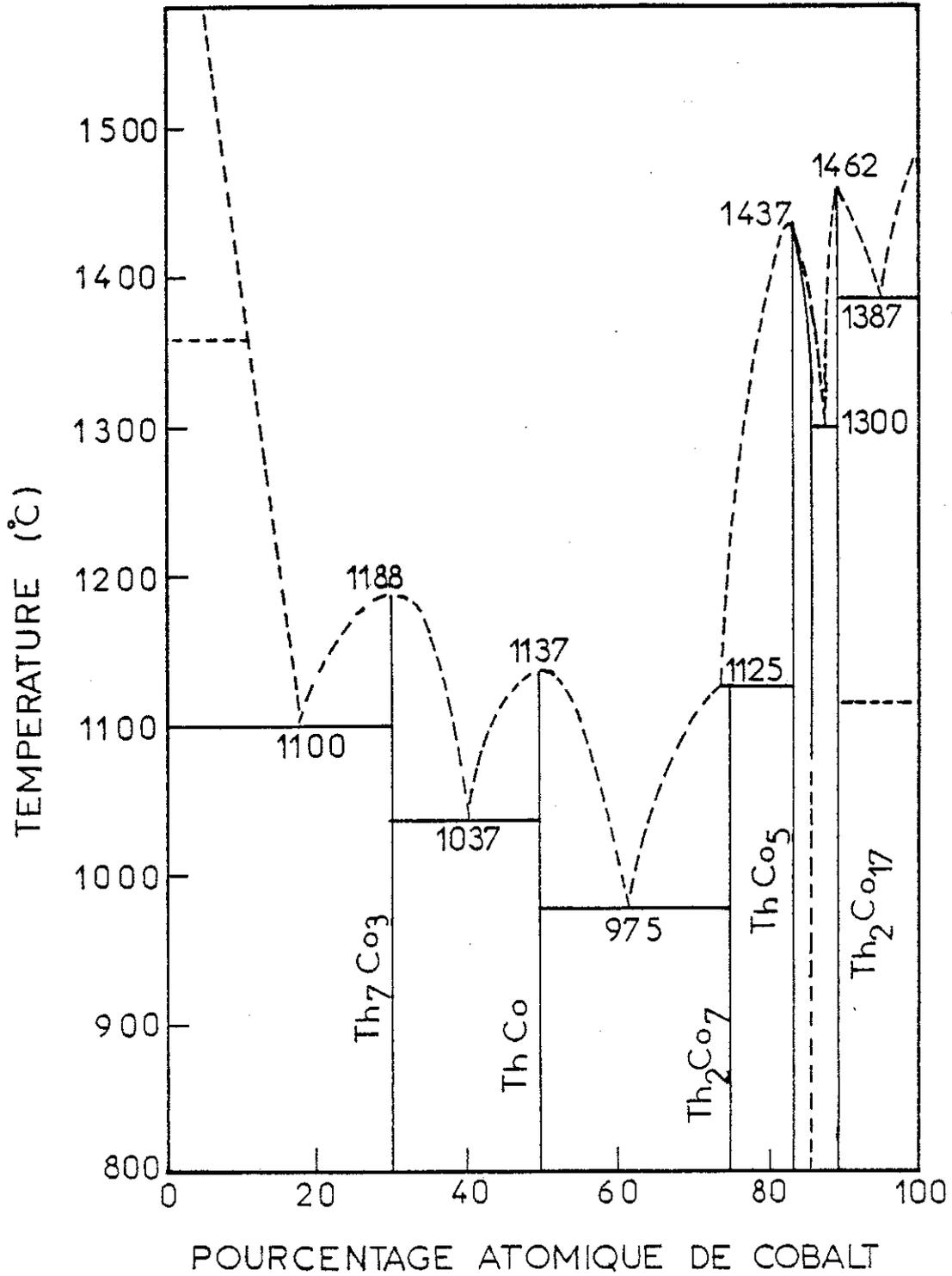


Figure I-2 : Diagramme d'état du système thorium-cobalt [5].

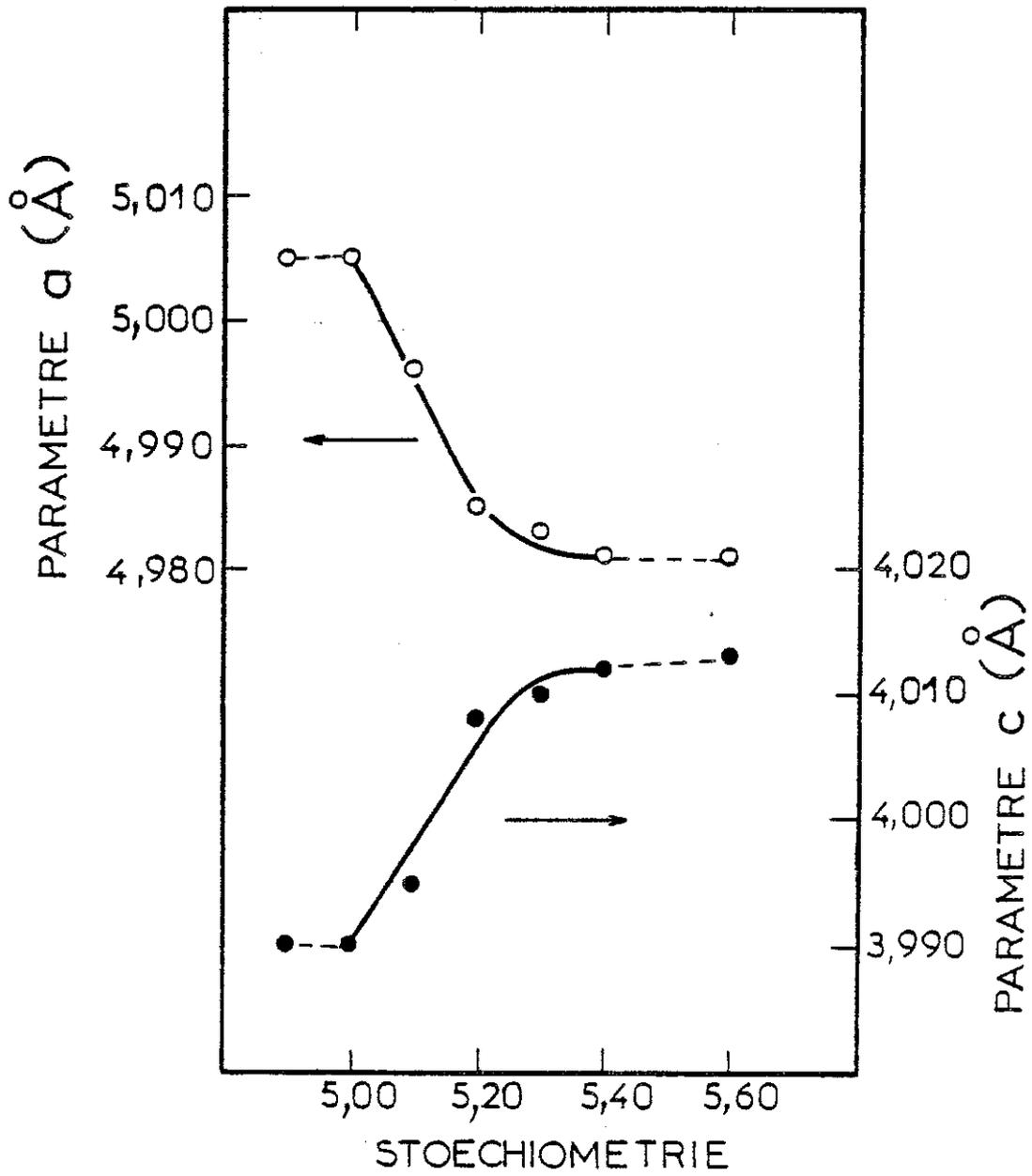


Figure I-3 : Variation des paramètres de maille du composé ThCo_{5+x} en fonction de la teneur en cobalt.

Les composés intermétalliques de type RCo_5 (R = terre rare, yttrium ou thorium) sont isotypes de la structure CaCu_5 ; ils cristallisent dans une structure hexagonale appartenant au groupe d'espace P_6/mmm . Cette structure est formée d'un empilement compact alterné de deux types de couches atomiques (figure I-4). Une couche ($z = 0$) est composée d'un arrangement compact d'atomes R et Co de dimensions différentes dans la proportion d'un atome R pour deux atomes de cobalt, l'atome R est situé au centre d'un hexagone formé par 6 atomes de cobalt. Ce sont les atomes Co_I appartenant au site 2c. L'autre couche ($z = 1/2$) correspond à un arrangement hexagonal non compact des atomes de cobalt, Co_{II} , du site 3g. La position dans la maille élémentaire est portée dans le tableau I-1. La variation des paramètres des composés RCo_5 à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase s'interprète par la présence d'atomes substitués dans le motif CaCu_5 : une paire d'atomes de cobalt placés parallèlement à l'axe \vec{c} remplace un atome R de façon aléatoire. Cette substitution crée une déformation à l'intérieur du motif fondamental. La paire d'atomes de cobalt, plus grande suivant l'axe \vec{c} que l'atome de terre rare remplacé, provoque une augmentation du paramètre c. De plus, les atomes de cobalt de substitution sont placés de part et d'autre du plan $z = 0$, les atomes du site 2c tendent à se rapprocher du trou introduit dans le plan de base entraînant une diminution du paramètre a. Dans le composé du thorium le plus riche en cobalt, $\text{ThCo}_{5,4}$, environ 5 % d'atomes de thorium ont été remplacés par de telles paires d'atomes de cobalt.

Tableau I-1

Position des atomes dans la maille idéale RCo_5

Atomes	Sites	Positions
R	1a	(0, 0, 0)
Co_I	2c	$\pm (1/3, 2/3, 0)$
Co_{II}	3g	1/2, 0, 1/2 0, 1/2, 1/2 1/2, 1/2, 1/2

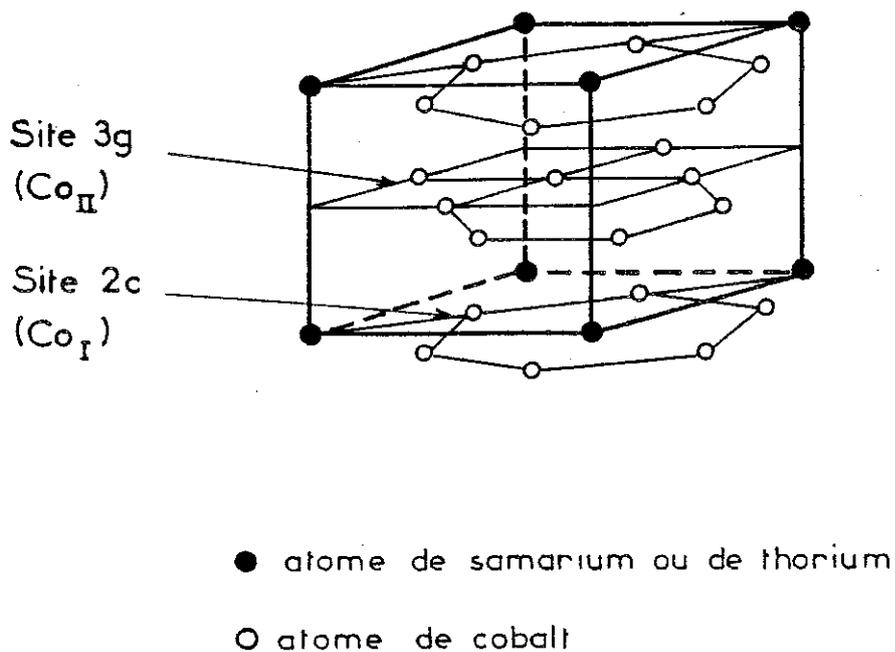


Figure I-4 : Structure idéale des composés SmCo₅ et ThCo₅.

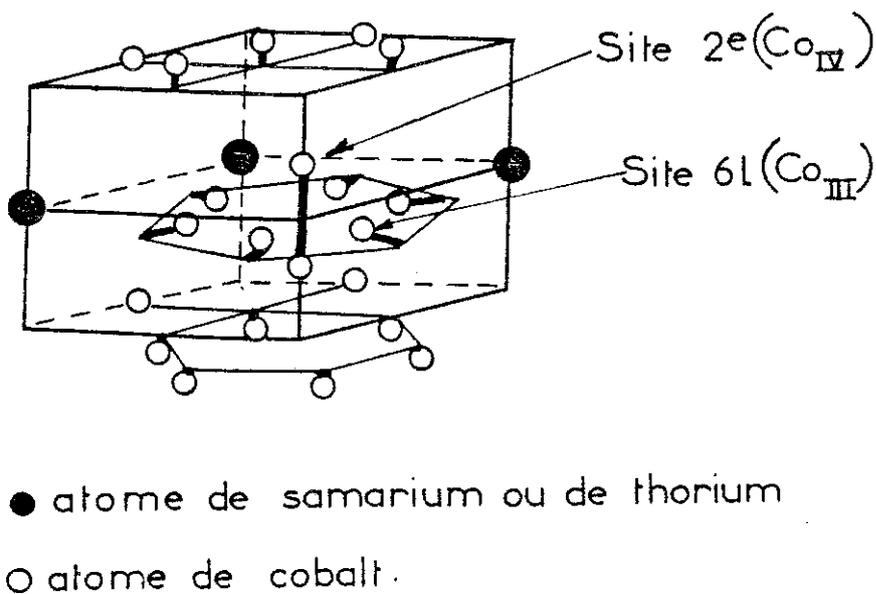


Figure I-5 : Déformations créées par une substitution dans le motif SmCo₅ ou ThCo₅.

I-2 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE REELLE DE

SmCo₅ ET ThCo₅

Notre travail, dans son ensemble, a été orienté vers l'étude des propriétés magnétiques des composés SmCo₅ et ThCo₅. L'existence d'un large domaine d'homogénéité de ces composés peut fortement influencer ces propriétés, aussi, avant toute étude magnétique approfondie, il est indispensable de caractériser avec précision les échantillons étudiés. C'est dans ce but que nous avons réalisé les affinements de structure décrits ci-après.

I-2-1 - Méthode expérimentale

Les expériences ont été faites par diffraction de neutrons non polarisés à 300 K pour SmCo₅ et 4,2 K pour ThCo₅. Les températures d'ordre magnétique de ces alliages sont respectivement de 1020 K et de 498 K. Pour chaque réflexion mesurée, à l'intensité nucléaire s'ajoute donc une intensité magnétique correspondant à l'ordre ferromagnétique, la structure du composé étant centrosymétrique :

$$I(\vec{k}) = F_N^2(\vec{k}) + q^2 F_M^2(\vec{k}) \quad (I-1)$$

où $F_N(\vec{k})$ est le facteur de structure nucléaire et $F_M(\vec{k})$ le facteur de structure magnétique. $q^2 = \sin^2 \alpha$, α est l'angle entre la direction de l'aimantation et le vecteur de diffusion \vec{k} . Dans les deux composés considérés, l'axe de facile aimantation est l'axe \vec{c} , α est l'angle entre \vec{k} et \vec{c} .

Il est possible d'éliminer F_M de la relation (I-1). En effet les mesures par neutrons polarisés conduisent à la détermination précise du rapport $\gamma = F_M/F_N$ (voir chapitre III). On obtient alors :

$$I(\vec{k}) = F_N^2(\vec{k}) \left[1 + q^2 \gamma^2(\vec{k}) \right] \quad (I-2)$$

L'intensité mesurée doit être corrigée d'absorption et d'extinction :

$$I_c(\vec{k}) = I(\vec{k}) \exp[\mu \bar{T}(\vec{k})] / Y(\vec{k}) \quad (I-3)$$

μ est le coefficient d'absorption linéaire déterminé expérimentalement. $\bar{T}(\vec{k})$ est le parcours moyen du faisceau de neutrons dans le cristal pour chaque réflexion. Les paramètres déterminant la correction d'extinction $Y(\vec{k})$ ont été obtenus à partir des mesures de neutrons polarisés réalisées à différentes longueurs d'onde (chapitre III).

Tableau I-2

Intensités expérimentales corrigées I_c^{obs} , intensités nucléaires déduites des valeurs de γ , I_N^{exp} , et intensités nucléaires affinées dans $SmCo_5$ à 300 K.

h	k	l	I_c^{obs} (barns)	I_N^{exp} (barns)	I_N^{calc} (barns)
1	1	0	0,726 (0,020)	0,553	0,553
2	0	0	1,412 (0,028)	1,046	0,982
2	2	0	3,067 (0,050)	2,404	2,283
3	0	0	0,550 (0,016)	0,452	0,462
4	0	0	0,922 (0,021)	0,814	0,809
3	3	0	0,249 (0,018)	0,228	0,270
4	1	0	0,399 (0,030)	0,381	0,320
4	2	0	0,765 (0,040)	0,752	0,618
4	4	0	0,903 (0,031)	0,900	0,898
5	2	0	0,170 (0,022)	0,166	0,191
6	0	0	1,274 (0,030)	1,269	1,219
6	2	0	0,368 (0,027)	0,364	0,386
6	3	0	0,100 (0,022)	0,099	0,099
6	4	0	0,216 (0,029)	0,215	0,227
6	6	0	0,210 (0,037)	0,209	0,207
7	1	0	0,112 (0,027)	0,110	0,117
8	0	0	0,278 (0,030)	0,275	0,294
8	2	0	0,319 (0,029)	0,319	0,360
8	6	0	0,062 (0,025)	0,062	0,051
9	0	0	0,050 (0,017)	0,049	0,062
10	0	0	0,110 (0,028)	0,110	0,148
10	2	0	0,137 (0,035)	0,137	0,085
12	0	0	0,069 (0,025)	0,069	0,086
0	0	1	0,068 (0,008)	0,068	0,072
0	1	1	0,251 (0,015)	0,251	0,241
1	1	1	2,167 (0,034)	1,571	1,425
2	0	1	0,907 (0,026)	0,170	0,198
2	1	1	0,254 (0,013)	0,240	0,235
3	0	1	1,559 (0,021)	1,255	1,073
3	1	1	0,261 (0,017)	0,242	0,213
4	0	1	0,181 (0,018)	0,136	0,127
3	2	1	0,249 (0,026)	0,235	0,198
4	1	1	0,938 (0,026)	0,854	0,872
5	0	1	0,182 (0,024)	0,171	0,176
3	3	1	0,850 (0,027)	0,798	0,741
4	2	1	0,103 (0,030)	0,096	0,084
5	1	1	0,193 (0,022)	0,181	0,171
5	2	1	0,541 (0,029)	0,525	0,538
6	0	1	0,071 (0,027)	0,058	0,015
7	4	1	0,140 (0,029)	0,140	0,138
9	1	1	0,052 (0,022)	0,052	0,056
10	1	1	0,082 (0,022)	0,082	0,088
9	3	1	0,051 (0,025)	0,051	0,077
0	0	2	2,674 (0,044)	2,674	2,789
1	1	2	0,472 (0,023)	0,414	0,479
2	0	2	0,959 (0,032)	0,763	0,834
2	2	2	2,324 (0,050)	2,074	2,015
3	0	2	0,482 (0,030)	0,414	0,398
4	0	2	0,778 (0,025)	0,721	0,673
3	3	2	0,223 (0,025)	0,205	0,232

h k l	I _c ^{obs} (barns)	I _N ^{exp} (barns)	I _N ^{calc} (barns)
4 2 2	0,571 (0,028)	0,550	0,525
3 3 2	0,267 (0,029)	0,259	0,232
6 0 2	1,138 (0,033)	1,115	1,073
4 4 2	0,843 (0,035)	0,837	0,790
6 6 2	0,180 (0,030)	0,180	0,180
10 0 2	0,096 (0,031)	0,096	0,075
12 0 2	0,119 (0,033)	0,119	0,129
0 0 3	0,075 (0,015)	0,075	0,062
1 0 3	0,237 (0,026)	0,236	0,189
1 1 3	1,154 (0,044)	1,095	1,167
2 0 3	0,181 (0,026)	0,160	0,169
2 1 3	0,169 (0,025)	0,165	0,176
3 0 3	1,137 (0,44)	1,117	0,983
3 1 3	0,254 (0,030)	0,246	0,160
2 2 3	0,060 (0,029)	0,058	0,036
4 1 3	0,744 (0,028)	0,717	0,704
3 2 3	0,194 (0,029)	0,187	0,149
3 3 3	0,681 (0,046)	0,665	0,599
7 4 3	0,181 (0,036)	0,181	0,109
0 0 4	1,956 (0,058)	1,956	2,007
1 1 4	0,264 (0,029)	0,263	0,352
2 0 4	0,643 (0,034)	0,638	0,551
3 0 4	0,381 (0,038)	0,377	0,292
2 2 4	1,418 (0,053)	1,418	1,446
3 3 4	0,146 (0,040)	0,146	0,168
1 0 5	0,038 (0,014)	0,038	0,088
1 1 5	0,634 (0,037)	0,633	0,733
2 0 5	0,107 (0,029)	0,107	0,138
2 1 5	0,110 (0,037)	0,109	0,083
3 0 5	0,676 (0,043)	0,676	0,616
3 1 5	0,088 (0,036)	0,088	0,077
2 2 5	0,042 (0,035)	0,042	0,022
3 3 5	0,398 (0,040)	0,398	0,372
0 0 6	1,257 (0,050)	1,257	1,152
1 1 6	0,158 (0,030)	0,153	0,207
2 0 6	0,466 (0,042)	0,466	0,267
3 0 6	0,181 (0,042)	0,181	0,171
2 2 6	0,950 (0,033)	0,949	0,826
0 6 6	0,481 (0,032)	0,481	0,433
1 1 7	0,309 (0,037)	0,309	0,391
3 0 7	0,333 (0,036)	0,333	0,327
3 1 7	0,062 (0,028)	0,062	0,028
0 0 8	0,464 (0,034)	0,464	0,534
2 2 8	0,410 (0,038)	0,410	0,381
4 4 8	0,140 (0,038)	0,140	0,143
6 0 8	0,219 (0,036)	0,219	0,197
1 1 9	0,171 (0,028)	0,171	0,168
4 1 9	0,103 (0,034)	0,103	0,098

Tableau I-3

Intensités expérimentales corrigées, I_c^{obs} , intensités nucléaires déduites des valeurs de γ , I_N^{exp} , et intensités nucléaires affinées dans $ThCo_5$ (A) à 4,2 K.

h k l	I_c^{obs} (barns)	I_N^{exp} (barns)	I_N^{calc} (barns)
1 0 0	0,352 (0,080)	0,176	0,234
1 1 0	1,526 (0,017)	1,449	1,488
2 0 0	2,408 (0,025)	2,305	2,170
2 1 0	0,311 (0,011)	0,240	0,244
3 0 0	1,430 (0,016)	1,409	1,409
2 2 0	4,384 (0,125)	4,194	4,537
3 1 0	0,259 (0,009)	0,232	0,257
4 0 0	2,137 (0,032)	2,121	2,090
3 2 0	0,309 (0,017)	0,296	0,256
4 1 0	1,347 (0,016)	1,345	1,302
5 0 0	0,236 (0,024)	0,232	0,253
3 3 0	1,402 (0,016)	1,401	1,275
4 2 0	2,307 (0,024)	2,305	1,994
5 1 0	0,282 (0,024)	0,280	0,291
6 0 0	4,391 (0,048)	4,387	3,791
4 3 0	0,241 (0,024)	0,240	0,278
5 2 0	1,152 (0,032)	1,153	1,119
4 4 0	2,922 (0,064)	2,922	3,744
7 0 0	0,264 (0,032)	0,264	0,281
6 2 0	1,504 (0,056)	1,505	1,850
5 4 0	0,288 (0,072)	0,288	0,257
6 3 0	0,824 (0,096)	0,825	0,984
6 4 0	1,672 (0,128)	1,673	1,664
7 1 0	0,912 (0,072)	0,912	1,059
8 0 0	2,232 (0,120)	2,232	1,727
8 2 0	1,968 (0,136)	1,968)	2,719

a - SmCo₅

Nous avons préparé un monocristal de SmCo₅ par la méthode de Bridgman, les constituants, de pureté 99,9 % pour le samarium et 99,9 % pour le cobalt ont été fondus par induction dans un creuset d'alumine recristallisée. Le fond du creuset de forme conique favorise la croissance de grains monocristallins lors de la solidification du bain. La tension de vapeur du samarium étant importante, le creuset d'alumine a lui-même été placé dans un creuset en tantale scellé, rempli d'argon. Le lingot obtenu présente dans sa partie centrale la phase CaCu₅ pure ; il est formé de plusieurs monocristaux d'environ 1 cm³. Nous avons taillé par électro-érosion un parallélépipède de 1,2 x 1,3 x 5,0 mm dont la grande dimension est parallèle à l'axe \vec{c} de la structure hexagonale. Les paramètres sont $a = 5,003 \text{ \AA}$ et $c = 3,976 \text{ \AA}$.

L'absorption du samarium naturel par des neutrons dont la longueur d'onde est voisine de 1 \AA est très grande ; elle atteint environ 14000 barns [7]. Ceci rend impossible toute expérience de diffraction neutronique à une telle longueur d'onde. Ce phénomène est associé à la présence d'un pic d'absorption résonante, qui dans le cas du samarium se situe à $\lambda = 0,915 \text{ \AA}$. Il en résulte une décroissance considérable de l'absorption avec la longueur d'onde (annexe B), à $0,5 \text{ \AA}$, elle n'est plus que de 200 barns. Cette longueur d'onde correspond au maximum du flux de neutrons de la source chaude pour le réacteur de l'I.L.L. Ceci nous a permis de réaliser la première expérience de diffraction neutronique sur un échantillon contenant du samarium naturel. L'interprétation des mesures de diffraction de neutrons polarisés effectuées sur D5 nécessite, comme nous l'avons vu, la détermination précise de la structure nucléaire. Les intensités de 99 réflexions de Bragg indépendantes ont été mesurées par diffraction de neutrons non polarisés sur le spectromètre quatre cercles D9 à 300 K. Le coefficient d'absorption linéaire de notre échantillon a été déterminé, il vaut $3,79 \text{ cm}^{-1}$. Les corrections d'absorption sont importantes mais compte tenu de la section presque carrée de l'échantillon elles sont pratiquement les mêmes pour toutes les réflexions mesurées, leur valeur est d'environ 60 % de l'intensité diffractée. Les paramètres d'extinction sont $t = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ et $g = 2800$ qui correspond à une mosaïque du cristal $\eta = 0,35'$ (voir chapitre III) ; ils entraînent des corrections maximum de 8 % de l'intensité. Les intensités expérimentales corrigées $I_c^{\text{obs}}(k)$ sont présentées dans le tableau I-2 ainsi que les valeurs des intensités nucléaires $I_N(k)$ déduites à partir des valeurs de γ (tableau III-11).

b - ThCo₅

Nous avons préparé un monocristal de ThCo₅ par la méthode de Czochralski. Les constituants de pureté 99,8 % pour le thorium et 99,99 % pour le cobalt ont été fondus dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau. La géométrie du creuset est telle que les courants de Foucault créent une force qui compense l'effet de la pesanteur : le bain fondu est en quasi-lévitiation. Autour d'un fil de tungstène, extrait lentement du bain et animé d'un mouvement de rotation, se forme un monocristal à peu près cylindrique pouvant atteindre 7 à 8 mm de diamètre et 30 mm de long. Nous avons obtenu un tel lingot présentant uniquement la phase ThCo₅. Un parallélépipède de 0,5 x 2,0 x 5,0 mm a été taillé par électroérosion, sa grande dimension est parallèle à l'axe de facile aimantation c. Les paramètres sont $a = 4,995 \text{ \AA}$ et $c = 4,000 \text{ \AA}$.

Nous avons mesuré par diffraction de neutrons non polarisés, à 4,2 K, 26 réflexions du plan de base pour $\lambda = 0,84 \text{ \AA}$ afin d'affiner la structure nucléaire. Le coefficient d'absorption linéaire est $\mu = 1,56 \text{ cm}^{-1}$, la correction correspondante est comprise entre 13 et 23 % de l'intensité diffractée. Les paramètres d'extinction sont $t = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ et $g = 7900$ qui correspond à une mosaïque du cristal $\eta = 0,12'$ (voir chapitre III). A $\lambda = 0,84 \text{ \AA}$ la correction d'extinction est au maximum de 5 %. Les intensités corrigées $I_c(\vec{k})$ et les intensités nucléaires $I_N(\vec{k})$ sont présentées dans le tableau I-3.

I-2-2 - Affinement des structures cristallographiques

Pour les deux échantillons, les intensités nucléaires calculées dans le modèle de structure idéale CaCu₅ ne sont pas en accord avec celles mesurées, en particulier pour les raies dont les facteurs de structure sont les plus faibles. En fait, comme nous l'avons déjà indiqué, un certain nombre d'atomes de samarium ou de thorium sont remplacés par des paires d'atomes de cobalt. Pour tenir compte de ce défaut nous avons utilisé le même modèle que celui qui a servi à affiner la structure de YCo₅ [8]. Si s est le taux des paires d'atomes de cobalt substitués aux atomes R, la formule de l'alliage s'écrit $R_{1-s}2Co_sCo_5$. Les atomes de substitution occupent un site de symétrie 2e. De plus, lorsqu'une substitution se produit la position des atomes Co_I de la structure idéale est modifiée (figure I-5) ; ils sont dans un site de symétrie 6l. Les occupations des différents sites et les paramètres de position atomique associés sont présentés dans le tableau I-4. Les facteurs de structure nucléaire s'écrivent alors :

Tableau I-4

Position des atomes dans la maille réelle $R_{1-S}Co_{5+2S}$

Atomes	Sites	Occupation
R	1a (0, 0, 0)	1 - S
Co _I	2c $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$	1 - 3S
Co _{II}	3g $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	1
Co _{III}	6l $\pm(x, 2x, 0) ; \pm(2x, x, 0) ; \pm(x, \bar{x}, 0)$	S
Co _{IV}	2e $\pm(0, 0, z)$	S

S est la proportion de substitutions désordonnées de 2 atomes Co_{IV} à un atome R.

$$\begin{aligned}
 F_N(\vec{h}) = & (1-s) b_R \cdot e^{-W_R} + (1-s) b_{Co} \left[\exp\left(-\frac{2\pi}{3}(2h+k)\right) + \exp\left(-\frac{2\pi}{3}(h+2k)\right) \right] \cdot e^{-W_{CoI}} \\
 & + b_{CoII} \left[\exp(-\pi(h+1)) + \exp(-\pi(k+1)) + \exp(-\pi(h+k+1)) \right] e^{-W_{CoII}} \quad (I-4) \\
 & + sb_{Co} \left[\exp(-2\pi x(2h+k)) + \exp(-2\pi x(h+2k)) + \exp(-2\pi x(h-k)) \right. \\
 & \left. + \exp(-2\pi x(-h+k)) + \exp(2\pi x(h+2k)) + \exp(2\pi x(2h+k)) \right] e^{-W_{CoIII}} \\
 & + sb_{Co} \left[\exp(-2\pi z l) + \exp(+2\pi z l) \right] e^{-W_{CoIV}}
 \end{aligned}$$

où b_R est la longueur de Fermi de la terre rare et b_{Co} celle du cobalt. Les termes e^{-W_i} sont les facteurs d'agitation thermique qui s'expriment en fonction des coefficients de Debye-Waller β_{ij} :

$$e^{-W_i} = \exp \left[(-\beta_{11}^i h^2 + \beta_{22}^i k^2 + 2\beta_{12}^i hk) a^{*2} - 2(\beta_{23}^i k l + \beta_{31}^i l k) a^* \cdot c^* - \beta_{33}^i l^2 c^{*2} \right] \quad (I-5)$$

où a^* et c^* sont les constantes de maille du réseau réciproque. Considérant la symétrie locale des atomes, le nombre de coefficients indépendants peut être réduit. Pour R et Co_I , on obtient :

$$e^{-W} = \exp \left[-\beta_{11}(h^2 + k^2 + hk)a^{*2} - \beta_{33}l^2c^{*2} \right] \quad (I-6)$$

pour Co_{II} :

$$e^{-W} = \exp \left[(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}(k^2 + hk))a^{*2} - \beta_{33}l^2c^{*2} \right] \quad (I-7)$$

L'affinement de la structure cristallographique permet de déterminer :

- le taux de substitutions s ,
- les paramètres de position x pour Co_{III} et z pour Co_{IV} ,
- les 7 coefficients d'agitation thermique β_{ij} des atomes R , Co_I et Co_{II} . Les atomes Co_{III} et Co_{IV} sont en faible proportion, nous prendrons pour eux un seul coefficient d'agitation thermique isotrope : la valeur moyenne des β_{ij} des autres atomes de cobalt.

La longueur de diffusion du cobalt a été prise égale à $0,25 \cdot 10^{-12}$ cm. Celle du samarium que nous avons déterminée (voir annexe B) vaut pour $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$: $b_{sm} = 0,532 \pm 0,006 \cdot 10^{-12}$ cm ; $b_{Th} = 1,00 \pm 0,01 \cdot 10^{-12}$ cm. Les valeurs des paramètres de la structure cristallographique de $SmCo_5$ à $T = 300 \text{ K}$ sont présentées dans le tableau I-5.

Pour le composé $ThCo_5$, nous n'avons mesuré que des réflexions $(h,k,0)$. Nous n'avons donc pu affiner le coefficient d'agitation thermique β_{33} dans aucun des sites. Les paramètres de position x , pour les atomes Co_{III} , et z pour les atomes Co_{IV} n'ont pas été affinés, nous avons pris les valeurs déterminées sur $SmCo_5$. Les valeurs des paramètres de la structure cristallographique de $ThCo_5$ à $4,2 \text{ K}$ sont présentées dans le tableau I-6.

Tableau I-5

Pourcentage de substitutions, s , coefficients d'agitations thermique β_{ij} , position des atomes substitués, x et z , affinés dans SmCo_5 à 300 K.

Atomes	Sites	paramètres	Valeurs
Sm	1a	s	$0,015 \pm 0,008$
		$\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}$	$0,19 \pm 0,01$
		$\beta_{13} = \beta_{23} = 0$	
		β_{33}	$0,30 \pm 0,03$
Co _I	2c	$\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}$	$0,33 \pm 0,03$
		$\beta_{13} = \beta_{23} = 0$	
		β_{33}	$0,14 \pm 0,02$
Co _{II}	3g	β_{11}	$0,23 \pm 0,01$
		$\beta_{22} = 2\beta_{12}$	$0,22 \pm 0,02$
		$\beta_{13} = \beta_{23} = 0$	
		β_{33}	$0,24 \pm 0,02$
Co _{III}	6l	x	$0,312 \pm 0,027$
Co _{IV}	2e	z	$0,310 \pm 0,017$

I-3 - DISCUSSION

A l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase RCO_5 , la variation de composition correspond à un remplacement désordonné d'atomes R par une paire d'atomes de cobalt. Une augmentation du paramètre a et une diminution du paramètre c lui sont associées comme décrit plus haut. Nous avons représenté sur la figure I-6 la variation des paramètres a et c dans les composés SmCo_5 et ThCo_5 en fonction du taux de substitutions. Celui-ci a été calculé à partir du pourcentage de constituants de l'alliage à préparer. Les alliages considérés obtenus après trempe sont monophasés. Pour les deux composés l'anomalie de paramètres déduite, due à la présence de substitutions, est repré-

Tableau I-6

Pourcentage de substitutions, S, coefficients d'agitation thermique, β_{ij} , affinés dans ThCo_5 (A) à 4,2 K.

Atomes	Sites	Paramètres	Valeurs
		S	$0,035 \pm 0,005$
Th	1a	$\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}$ $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ β_{33}	$0,031 \pm 0,014$ non déterminé
Co _I	2c	$\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}$ $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ β_{33}	$0,095 \pm 0,028$ non déterminé
Co _{II}	3g	β_{11} $\beta_{22} = 2\beta_{12}$ $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ β_{33}	$0,047 \pm 0,025$ $0,062 \pm 0,032$ non déterminé
Co _{III}	6l	x	} égaux à ceux de SmCo_5
Co _{IV}	2e	z	

sentée en fonction du taux, s, sur la figure I-7. Les variations observées sont les mêmes pour les deux composés. La variation des paramètres cristallographiques a et c a également été étudiée dans le domaine d'homogénéité de la phase CaCu_5 pour les composés YCo_5 et GdCo_5 [9,3]. Nous en avons déduit les anomalies de paramètres ; elles sont également représentées sur la figure I-7. La même loi de variation est observée justifiant l'analyse utilisée.

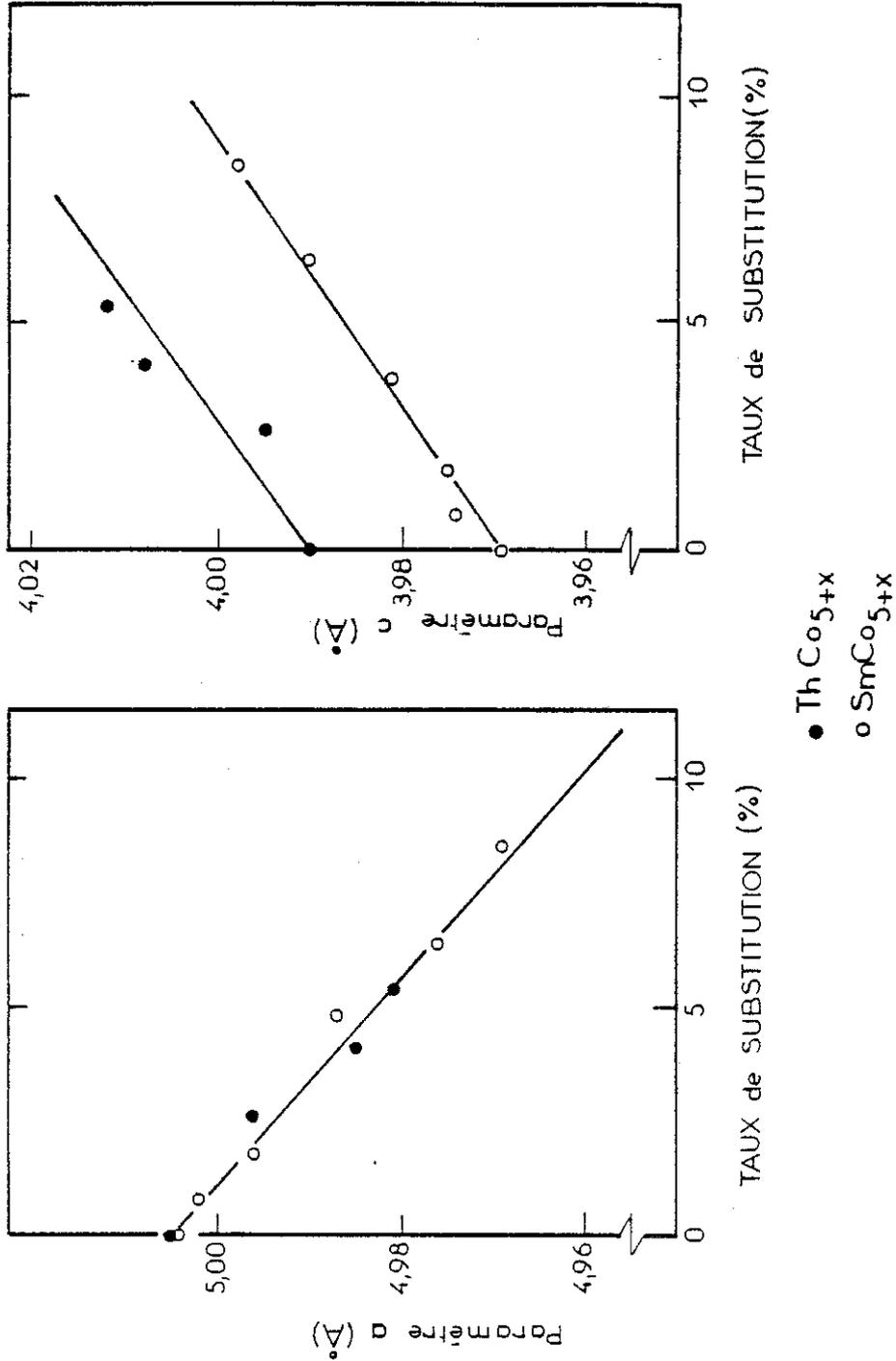


Figure I-6 : Variation des paramètres de maille des composés SmCo_{5+x} et ThCo_{5+x} en fonction du taux de substitutions.

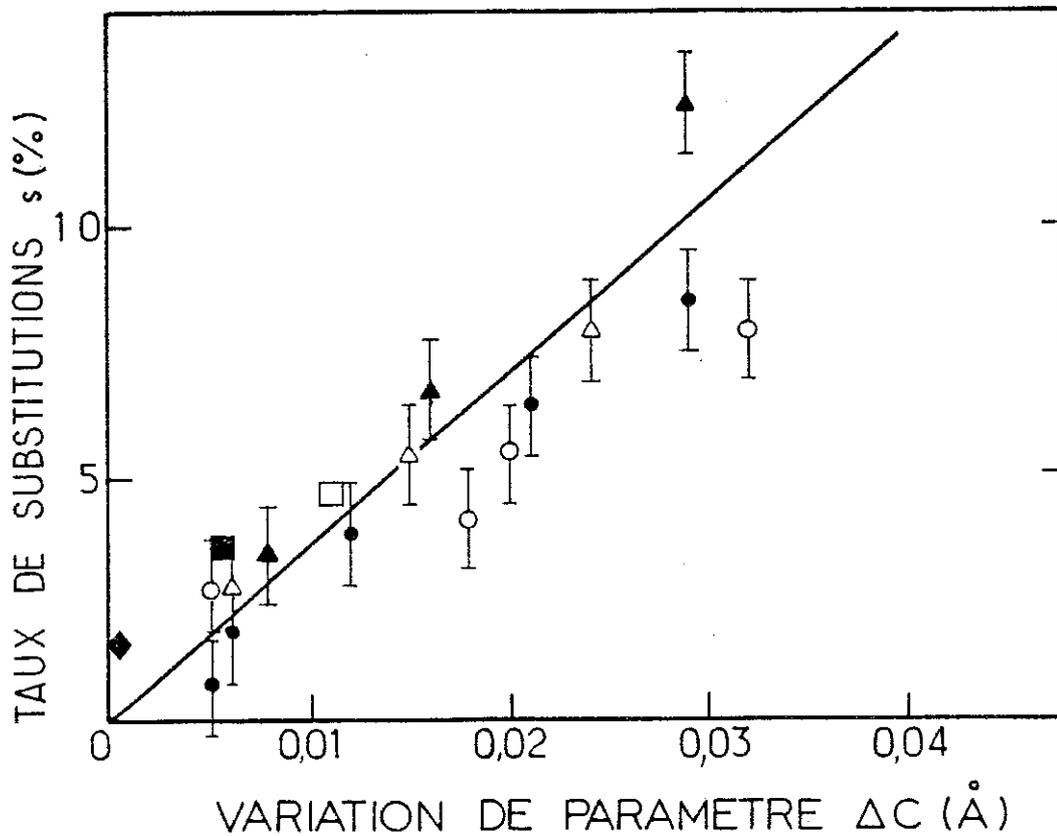
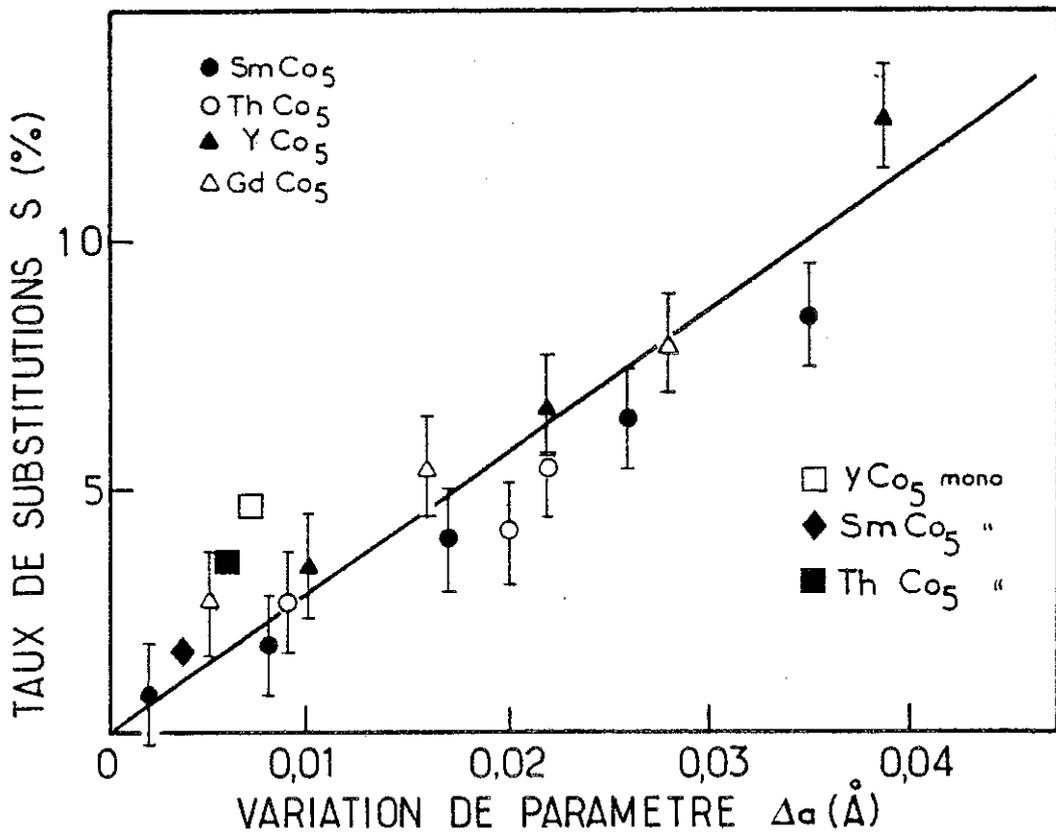


Figure I-7 : Anomalies des paramètres de maille, créées par les substitutions, dans les composés polycristallins SmCo₅ et ThCo₅ ; comparaison avec YCo₅ [9] et GdCo₅ [3]. Anomalies observées sur monocristaux : YCo₅ [8], SmCo₅ et ThCo₅.

Les variations des paramètres a et c en fonction de la terre rare alliée pour les composés RNi_5 sont représentées sur la figure I-8. La décroissance du paramètre a suit la loi de contraction des lanthanides. En effet, le paramètre a résulte essentiellement des distances entre la terre rare et les atomes de métal de transition proches voisins, du site $2c$. La variation du paramètre c est au contraire faible car sa valeur n'est pas déterminée par la terre rare mais par les distances entre atomes de nickel de deux plans voisins. Les paramètres a et c du composé avec le cérium ne sont pas en accord avec ces lois de variation, le cérium est dans un état de valence $4+$, son rayon ionique est beaucoup plus petit.

Les variations de paramètres des composés RCo_5 sont également représentées sur la figure I-8. En raison du large domaine d'homogénéité de la phase $CaCu_5$, avec le cobalt, les échantillons considérés sont les moins riches en cobalt. Du praséodyme au gadolinium la variation relative du paramètre a est la même que pour les composés RNi_5 . Avec les terres rares lourdes, une forte augmentation du paramètre c et une diminution du paramètre a apparaissent. Comme l'ont noté plusieurs auteurs [3,10,11] ces alliages ne se forment que pour un excès de cobalt. L'écart des paramètres a et c à la loi de variation permet de déterminer le taux de substitutions de ces composés en reportant les écarts Δa ou Δc sur les courbes de la figure I-7. Le composé avec l'holmium, contient 10 % de substitutions ($HoCo_{5,8}$) ; de même le composé avec l'erbium, le moins riche en cobalt, a pour formule $ErCo_{6,2}$. Ainsi ils sont encore plus riches en substitutions que ne l'indiquent les résultats publiés précédemment [10,11]. Pour les composés avec le terbium ou le dysprosium il n'existe pas d'étude cristallographique complète du domaine d'homogénéité de la phase $CaCu_5$.

Les anomalies de paramètres observées dans les alliages monocristallins de composition $Sm_{0,985}Co_{5,03}$ et $Th_{0,965}Co_{5,07}$ sont inférieures à celles qui seraient déduites des courbes présentées sur la figure I-7. Cette même propriété a été notée par Schweizer et Tasset dans YCo_5 [8]. En effet les monocristaux sont obtenus par refroidissement lent, les substitutions à l'intérieur de l'alliage doivent présenter un certain degré d'ordre qui permet de minimiser l'énergie de cohésion. Cet ordre correspond sans doute au stade initial de décomposition de la phase $CaCu_5$ qui apparaît vers $700^\circ C$ dans les alliages RCo_5 [3].

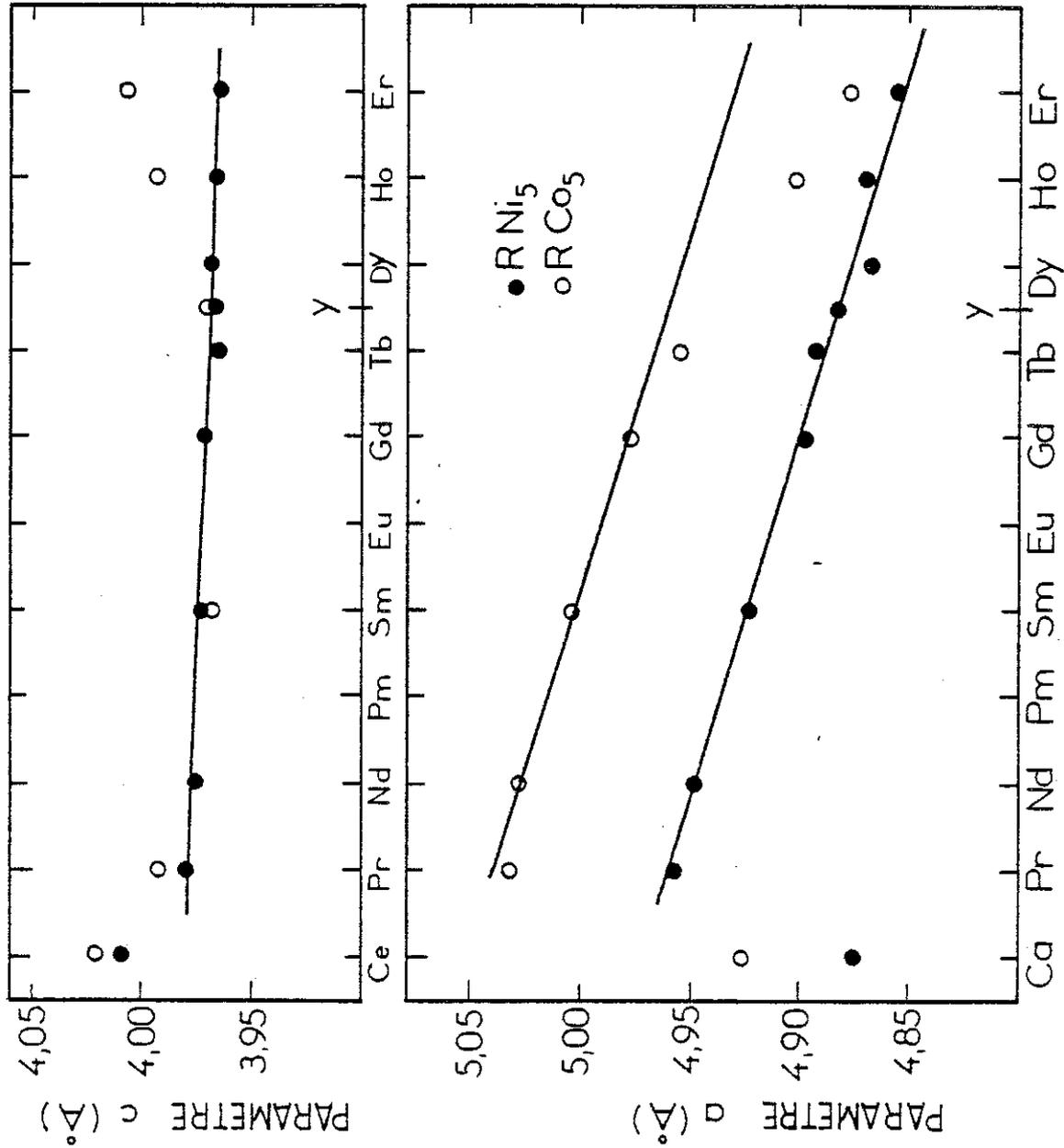


Figure I-8 : Variation des paramètres de maille des composés RNi_5 et RCo_5 en fonction de la terre rare, R.



CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES EN CHAMPS INTENSES DES COMPOSÉS ThCO_5 ET SmCO_5

II-1 - METHODE EXPERIMENTALE

II-1-1 - Champs magnétiques [12]

Les aimantations ont été mesurées dans des champs statiques produits par des bobines de type Bitter au Service National des Champs Intenses. Pour un champ maximum de 150 kOe la bobine a un diamètre utile de 50 mm, elle absorbe une puissance de 5 MW. Elle est constituée par un empilement de 198 disques en cuivre. Ces disques, percés et fendus suivant un rayon, sont isolés sur une face, à l'exception d'un secteur de 18° , qui assure le contact électrique avec la face non isolée du disque suivant. Dix huit tiges en permaglass assurent le centrage et le parfait alignement des trous qui forment ainsi des canaux permettant la circulation de l'eau de refroidissement. Afin de minimiser la résistance de contact entre disques, l'enroulement ainsi formé est serré sous une pression de 100 bars entre deux plateaux de bronze.

La bobine produisant un champ maximum de 200 kOe absorbe une puissance de 10 MW. Elle est formée de deux bobines de Bitter concentriques. L'enroulement externe est parcouru par un courant de 14500 Ampère sous une tension de 300 volts. Il produit un champ maximum de 60 kOe dans un diamètre utile de 280 mm. L'enroulement interne est alimenté sous 300 volts et parcouru par un courant de 14000 Ampère ; le champ maximum est de 140 kOe dans un diamètre utile de 50 mm.

Le refroidissement des bobines est assuré par une circulation d'eau déminéralisée dans un circuit fermé en acier inoxydable. Le débit d'eau est de $180 \text{ m}^3/\text{heure}$ sous une différence de pression de 25 bars. L'énergie est évacuée dans un échangeur de température refroidi à l'eau de rivière.

II-1-2 - Mesures d'aimantation

La méthode de mesure est celle de l'extraction axiale entre quatre bobines de mesures connectées en série-opposition. Deux d'entre elles sont essentiellement les bobines de détection du signal, les deux autres servent de bobines de compensation afin de réduire les effets des fluctuations du champ dues aux vibrations mécaniques. Ces bobines sont logées le plus près possible de l'échantillon, dans le cryostat, afin d'obtenir un bon couplage bobine-échantillon et de réduire les signaux parasites. Le diamètre utile des bobines est de 12 mm ; la distance d'extraction est de 20 mm. Le signal induit dans les bobines de mesure est intégré par un voltmètre à affichage numérique.

Pour les températures de mesures comprises entre 4,2 et 300 K on utilise un vase cryogénique rempli d'hélium liquide. Le porte-échantillon métallique se déplace dans un échangeur de température isolé du bain d'hélium par une double paroi. La chaleur est fournie par un enroulement chauffant bobiné en double spirale, parcouru par un courant réglé.

II-2 - COMPORTEMENT METAMAGNETIQUE DE ThCo_5

Comme l'ont montré des études antérieures [6,13], les propriétés magnétiques des alliages de type ThCo_5 dépendent fortement de la composition à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase ; en particulier, la température de Curie croît de 410 K à 730 K entre ThCo_5 et $\text{ThCo}_{5,4}$ [6]. La variation thermique de l'aimantation spontanée a été déterminée dans un alliage dont la température de Curie vaut 480 K [13]. Elle est analogue à celle d'un composé ferrimagnétique, et présente un maximum vers 200 K. L'aimantation de cet échantillon mesurée à 4,2 K dans des champs pouvant atteindre 120 kOe augmente rapidement à partir de 100 kOe ; cette propriété a été attribuée à l'amorce du retournement des moments de cobalt antiparallèles au champ appliqué.

Pourtant l'existence d'un arrangement ferrimagnétique des atomes de cobalt dans un composé RCo_5 où les interactions Co-Co sont généralement fortement positives serait inhabituelle. De plus, aucune interprétation n'a été proposée pour rendre compte de la forte variation de la température d'ordre avec la concentration en cobalt. Profitant, en particulier, de la disponibilité au S.N.C.I. de champs appliqués supérieurs à 120 kOe, nous avons effectué des mesures d'aimantation afin de préciser les propriétés de ces alliages.

II-2-1 - Transition magnétique dans $ThCo_5$. Influence de la stoechiométrie

Les échantillons étudiés, polycristallins, sont de compositions respectives $ThCo_{5,0}$, $Th_{0,975}Co_{5,05}$ et $Th_{0,955}Co_{5,09}$, répartis à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase. Les variations de l'aimantation avec le champ, à 4,2 K, sont représentées sur la figure II-1. En champs faibles, de l'ordre de 5 kOe, les variations observées caractérisent un phénomène d'ancrage des parois. Entre 50 et 150 kOe, l'aimantation de l'alliage $ThCo_{5,0}$, le moins riche en cobalt, augmente progressivement de 3,01 à 3,6 μ_B /formule. Pour les mêmes valeurs du champ appliqué, l'aimantation de l'alliage $Th_{0,955}Co_{5,09}$, le plus riche en cobalt, est bien supérieure, elle augmente de 6,64 à 6,81 μ_B /formule. Sous un champ appliqué de 50 kOe, l'aimantation de l'alliage $Th_{0,975}Co_{5,05}$ atteint 3,8 μ_B /formule, valeur proche de celle mesurée sur l'alliage $ThCo_{5,0}$. Mais une transition magnétique est observée entre 100 et 120 kOe ; elle est caractérisée par un saut d'aimantation ; dans 150 kOe, l'aimantation atteint 6,1 μ_B /formule, valeur proche de celle mesurée sur l'alliage $Th_{0,955}Co_{5,09}$. La transition est du 1er ordre, l'hystérésis à 4,2 K atteint 30 kOe. Le champ critique de transition H_c peut être défini comme la valeur moyenne entre les champs appliqués, respectivement croissants et décroissants, dans lesquels la valeur de l'aimantation correspond à la moitié du saut associé à la transition. Sa variation thermique est représentée dans l'encart de la figure I-1 ; il augmente avec la température.

En conclusion, les mesures sur des alliages polycristallins permettent de mettre en évidence une transition magnétique entre un état de basse aimantation (BA) et un état de haute aimantation (HA). Dans les alliages les moins riches en cobalt, le champ critique est supérieur au champ maximum de 150 kOe, disponible au S.N.C.I., lors de cette étude ; il décroît rapidement lorsque la teneur en cobalt augmente ; dans les alliages les plus riches en cobalt, l'état de haute aimantation est stable en champ nul.

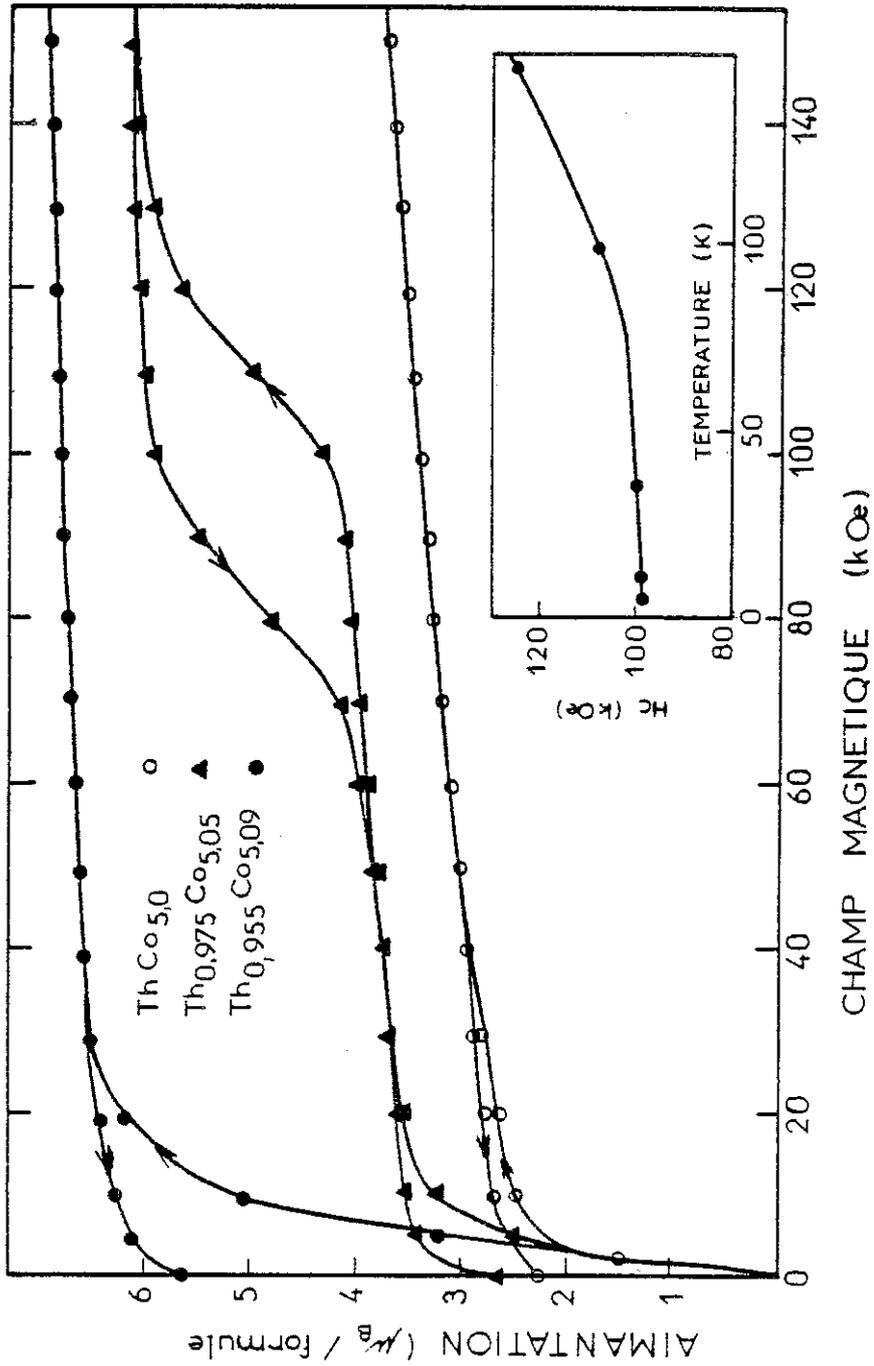


Figure II-1 : Variation de l'aimantation avec le champ pour trois composés $\text{Th}_{1-s}\text{Co}_{5+2s}$, à 4,2 K.
Encart : variation thermique du champ de transition du composé $\text{Th}_{0,975}\text{Co}_{5,05}$.

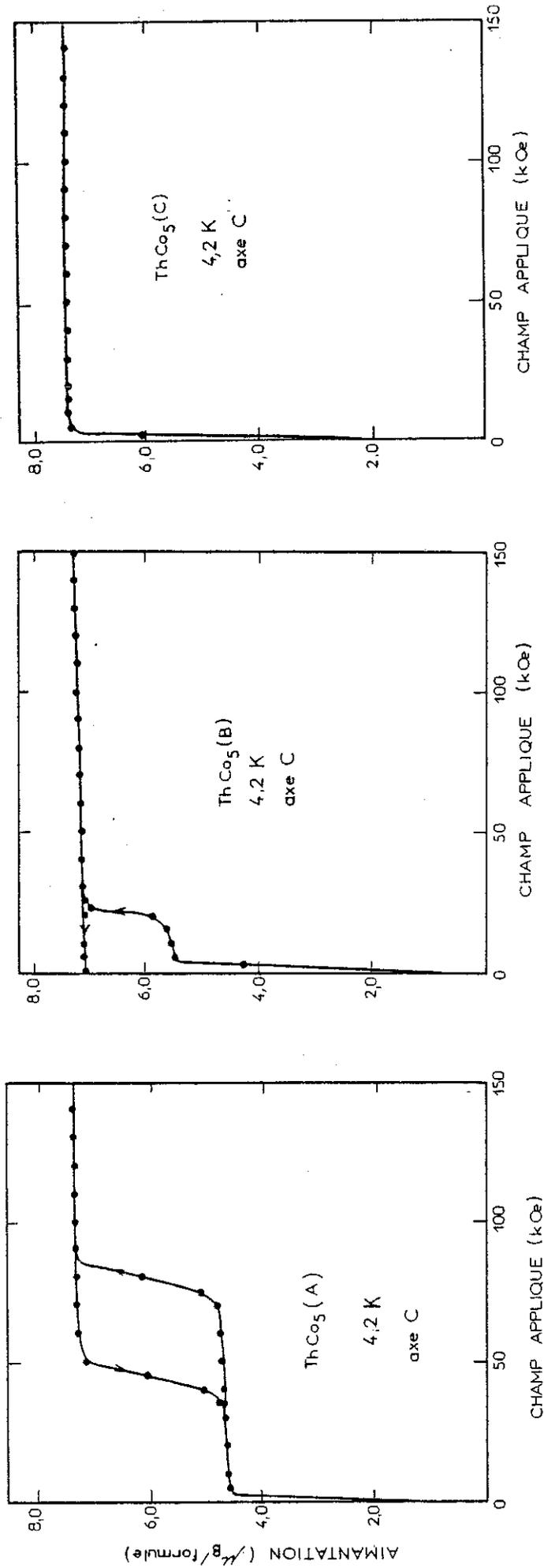


Figure II-2 : Variation de l'aimantation avec le champ appliqué selon l'axe c, des trois monocristaux Th_{0,965}Co_{5,07} (A), Th_{0,96}Co_{5,08} (B) et Th_{0,95}Co_{5,10} (C).

Afin d'étudier de façon quantitative les phénomènes associés à la transition magnétique observée, il est indispensable d'effectuer des études sur monocristaux. En effet, dans ces composés de structure hexagonale, l'anisotropie du cobalt est très importante. Les phénomènes associés ne peuvent pas être séparés, sur des polycristaux, de ceux qui sont intrinsèques à la transition magnétique.

Les trois monocristaux que nous avons étudiés, dénotés (A), (B) et (C) sont de compositions respectives $\text{Th}_{0,965}\text{Co}_{5,07}$, $\text{Th}_{0,96}\text{Co}_{5,08}$ et $\text{Th}_{0,95}\text{Co}_{5,10}$ (tableau II-1). Le moins riche en cobalt passe à 4,2 K de l'état de basse aimantation à celui de haute aimantation sous un champ appliqué intense. Dans l'alliage $\text{Th}_{0,96}\text{Co}_{5,08}$, les deux états BA et HA sont d'énergies quasiment identiques à 4,2 K. L'alliage le plus riche en cobalt est de haute aimantation à 4,2 K ; mais il présente une température de transition vers l'état de basse aimantation.

II-2-2 - Etude à 4,2 K de la transition magnétique sur monocristaux

Les variations de l'aimantation des trois monocristaux mesurées à 4,2 K selon l'axe c de facile aimantation sont présentées sur la figure II-2. Dans le composé ThCo_5 (A), l'aimantation spontanée extrapolée à partir de la variation de l'aimantation entre 5 et 50 kOe vaut $4,55 \mu_B/\text{formule}$. La susceptibilité superposée à l'aimantation est forte, elle atteint $3,4 \cdot 10^{-6} \mu_B/\text{Oe.formule}$ (soit pour cet échantillon $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./cm}^3$). Entre 75 et 85 kOe l'aimantation augmente très rapidement, le saut d'aimantation associé à la transition est de $2,35 \mu_B/\text{formule}$, l'hystérésis atteint 63 kOe. En champs plus intenses, la susceptibilité superposée à l'aimantation est faible, $0,72 \cdot 10^{-6} \mu_B/\text{Oe.formule}$. Dans 150 kOe, l'aimantation atteint $7,25 \mu_B/\text{formule}$.

Lors de la première application du champ, la variation de l'aimantation dans le cristal (B) est similaire à celle du cristal (A) jusqu'à 20 kOe environ. L'aimantation spontanée vaut $5,40 \mu_B/\text{formule}$. Dans cet alliage, plus riche en cobalt, la transition magnétique a lieu en champs plus faibles ; le saut d'aimantation associé atteint seulement $1,8 \mu_B/\text{formule}$. Dans 150 kOe, la valeur de l'aimantation est voisine de celle mesurée sur le cristal (A), soit $7,30 \mu_B/\text{formule}$. Lorsque le champ appliqué est ramené à zéro, l'aimantation ne présente pas le saut caractéristique de la transition ; à cette température, l'alliage reste dans l'état magnétique de plus forte aimantation qui est donc métastable. La valeur du champ critique ne peut alors pas être déterminée directement.

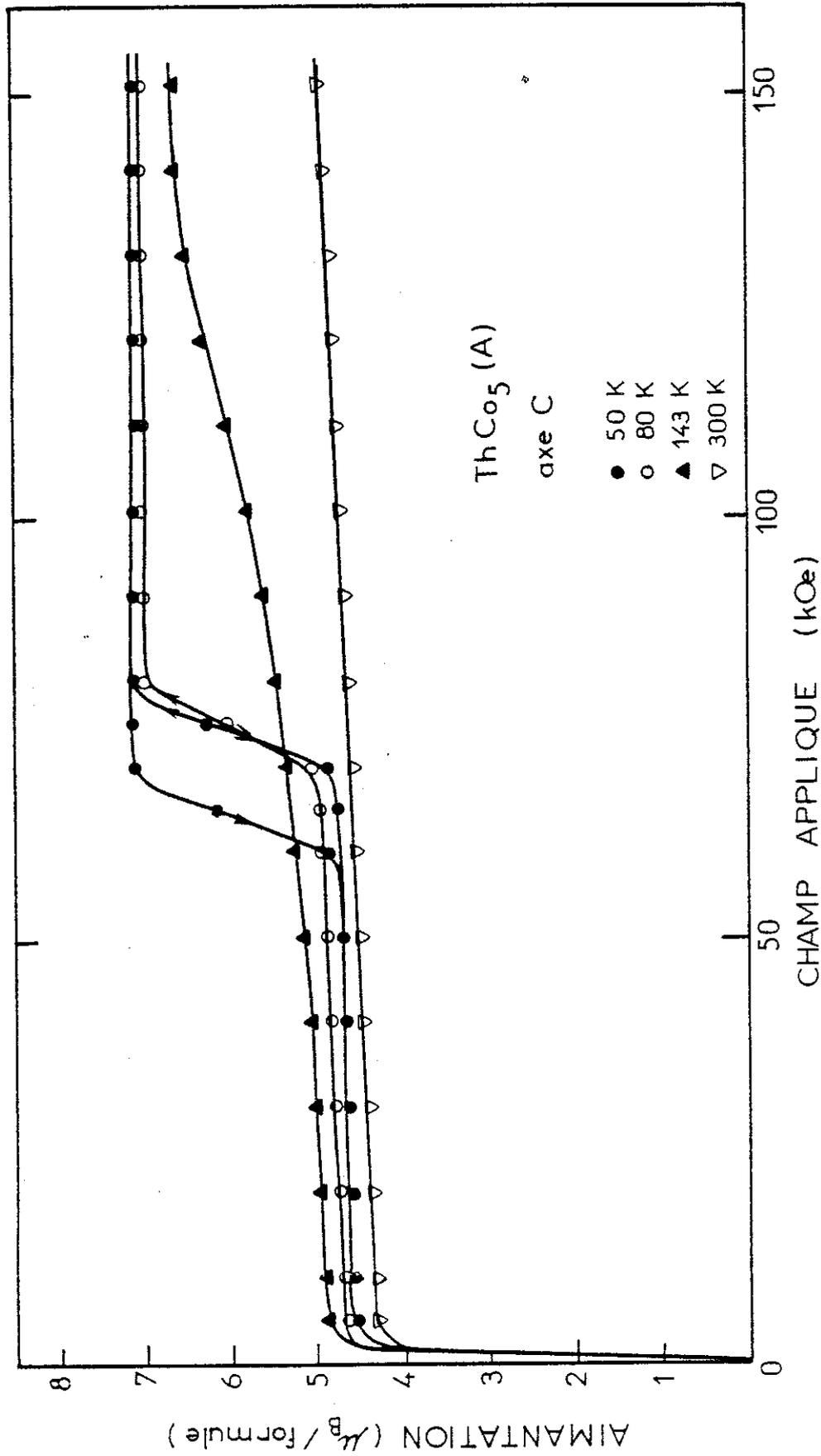


Figure II-3 : Variations isothermes de l'aimantation avec le champ appliqué selon c dans ThCo₅ (A) jusqu'à 300 K.

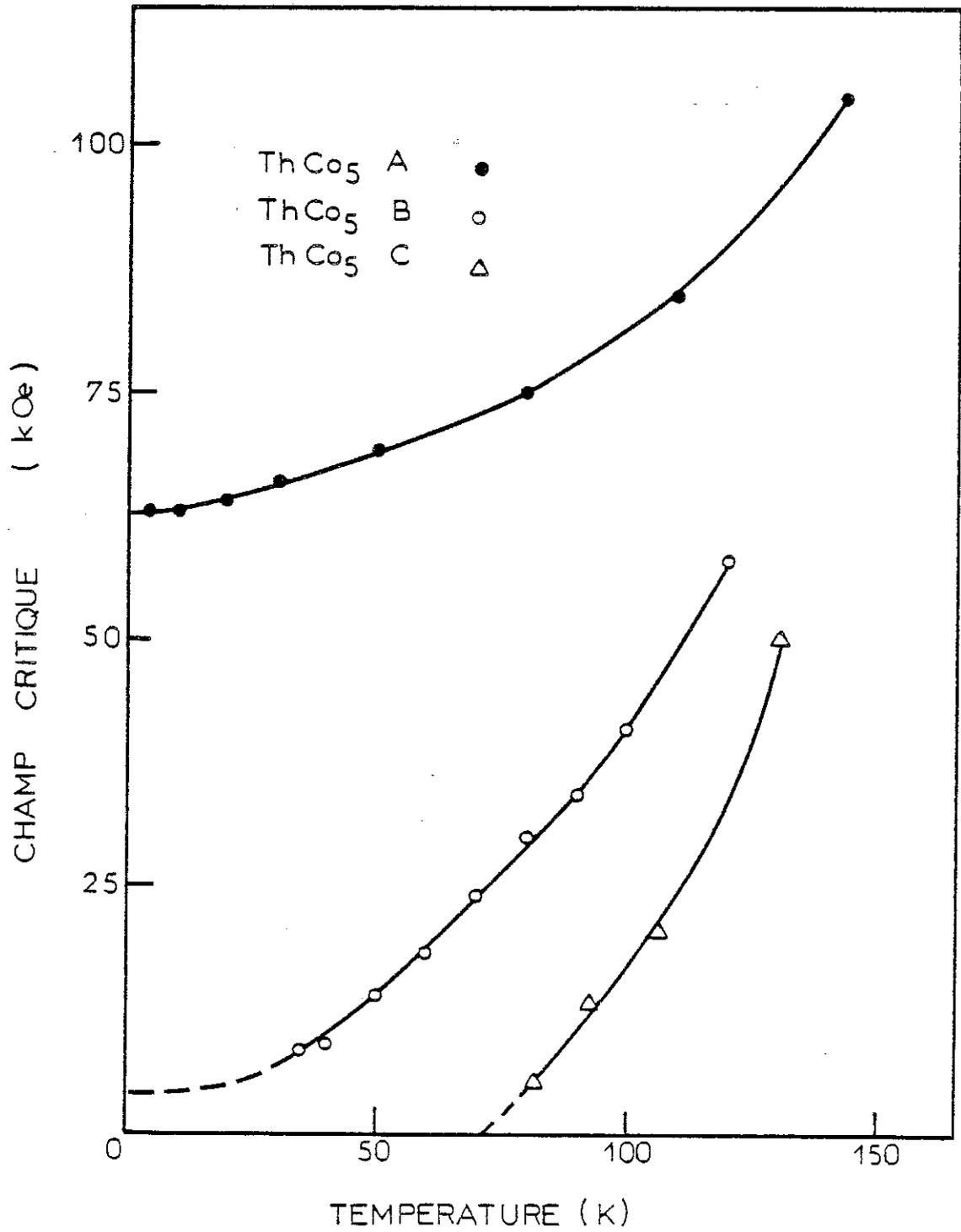


Figure II-4 : Variation thermique du champ critique associé à la transition dans les cristaux ThCo₅ (A), (B) et (C).

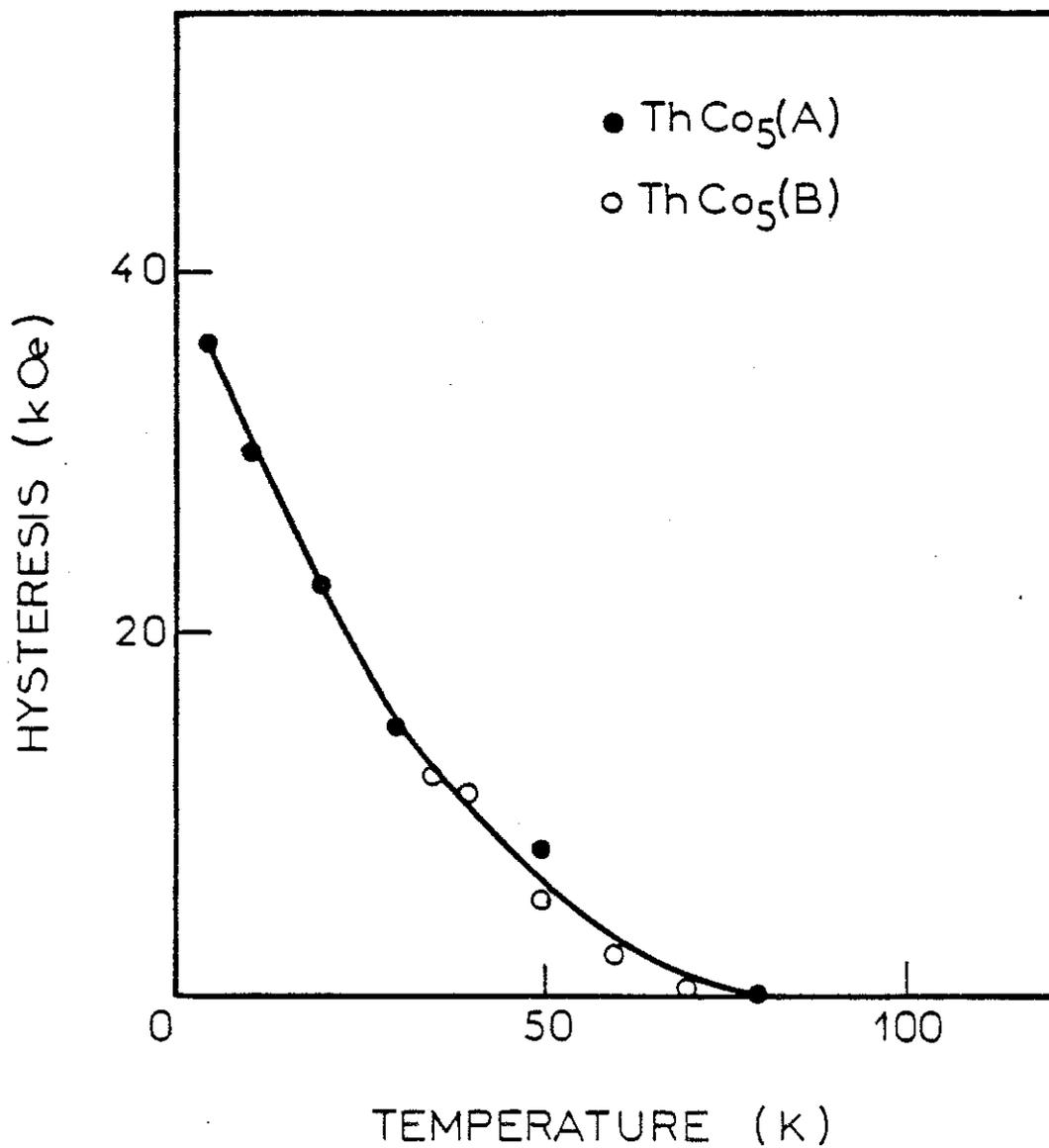


Figure II-5 : Variation thermique de l'hystérésis de la transition dans les cristaux ThCo₅ (A) et (B).

L'aimantation spontanée de l'alliage ThCo_5 (C) est supérieure à celle observée sur les cristaux (A) et (B), $7,35 \mu_B/\text{formule}$. La variation de l'aimantation avec le champ ne présente pas d'anomalie, et la susceptibilité superposée, $0,54 \cdot 10^{-6} \mu_B/\text{Oe} \times \text{formule}$, est voisine de celle mesurée sur les cristaux (A) et (B) en champs intenses. Sous 150 kOe, les aimantations des trois monocristaux sont voisines, comprises entre $7,25 \mu_B$ (A) et $7,35 \mu_B$ (C).

II-2-3 - Variations thermiques de l'aimantation spontanée, de la susceptibilité et du champ de transition

a - ThCo_5 (A)

Les variations de l'aimantation avec le champ mesurées à différentes températures selon l'axe c de facile aimantation sont présentées sur la figure II-3 pour le cristal (A). Comme à 4,2 K, une transition magnétique est observée ; le champ critique associé augmente fortement avec la température (figure II-4). L'hystérésis de la transition décroît lorsque la température augmente, elle s'annule vers 80 K (figure II-5). Au-dessus de 120 K, la largeur en champ de la transition augmente rapidement ; il en résulte que, à partir de 170 K, le champ critique ne peut plus être défini.

L'aimantation spontanée augmente d'abord avec la température et présente un maximum étalé à 180 K environ. Au contraire, la variation thermique de l'aimantation mesurée sous 150 kOe, décroît continuellement lorsque la température augmente (figure II-6).

La susceptibilité superposée, χ_s , lorsque le champ appliqué est inférieur au champ critique est forte, et présente un maximum très accentué vers 160 K. La susceptibilité superposée χ'_s au-dessus du champ critique est plus faible d'un ordre de grandeur environ ; elle varie peu dans le domaine de température où elle peut être déterminée (figure II-7).

b - ThCo_5 (B)

Les variations de l'aimantation avec le champ, mesurées sur le cristal (B), sont présentées sur la figure II-8. A basse température, alors qu'un saut d'aimantation est observé en champ appliqué croissant, aucune discontinuité n'est observée lorsque le champ est ramené à zéro : l'état de haute aimantation est métastable en champ nul. Au-dessus de

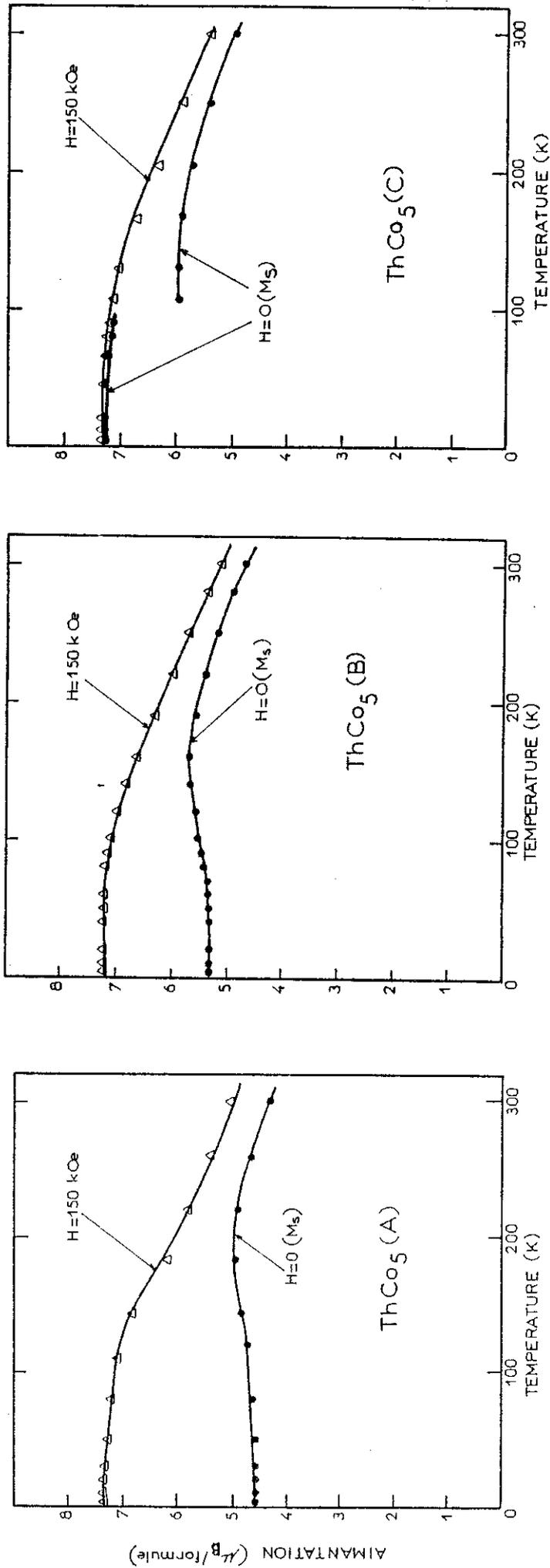


Figure II-6 : Variation thermique respectives de l'aimantation spontanée et de l'aimantation mesurée à 150 kOe dans les cristaux ThCo₅ (A), (B) et (C).

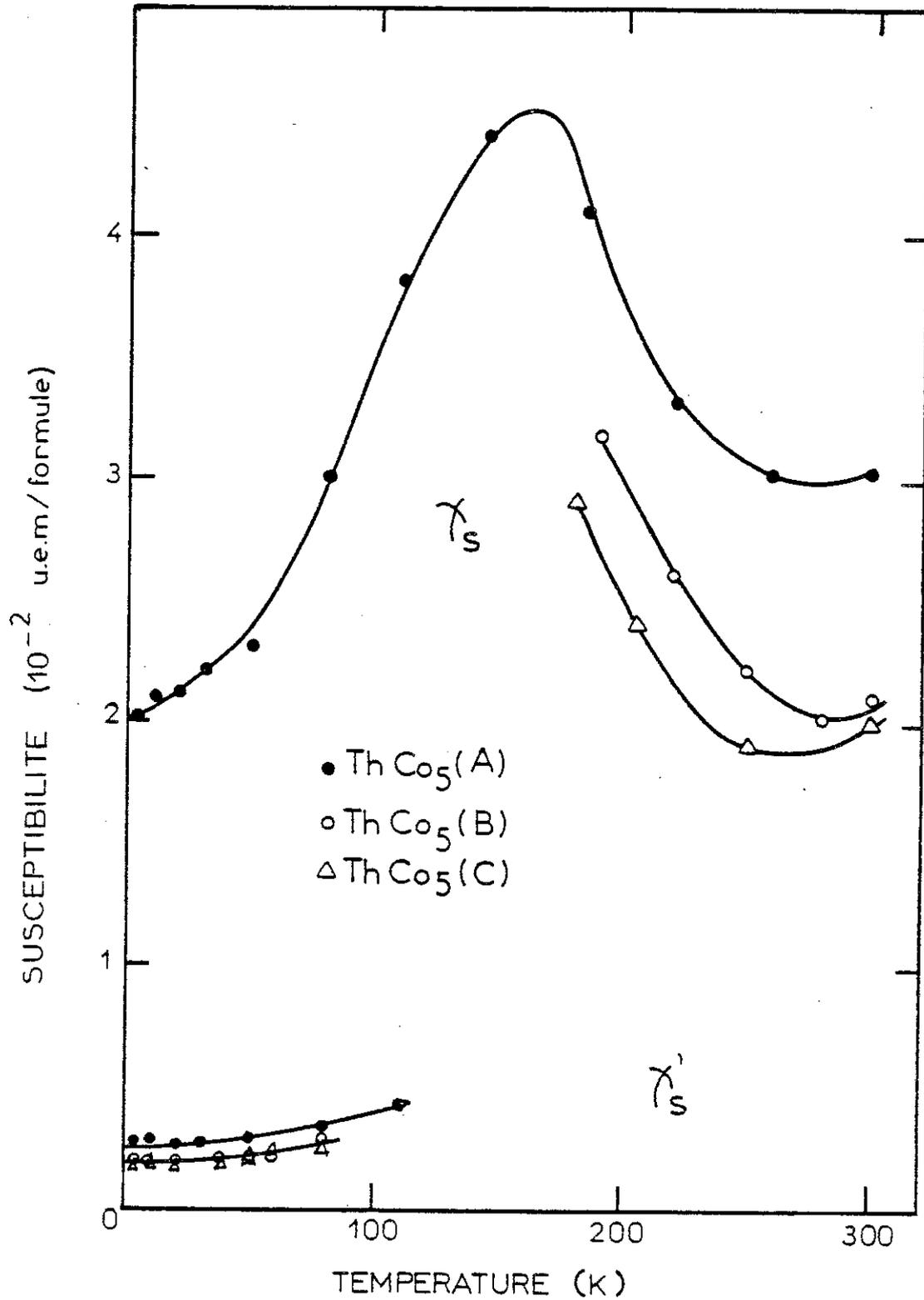


Figure II-7 : Variation thermique de la susceptibilité superposée des cristaux ThCo₅ (A), (B) et (C). χ_s est la susceptibilité au dessous du champ critique, χ'_s est la susceptibilité au-dessus du champ critique.

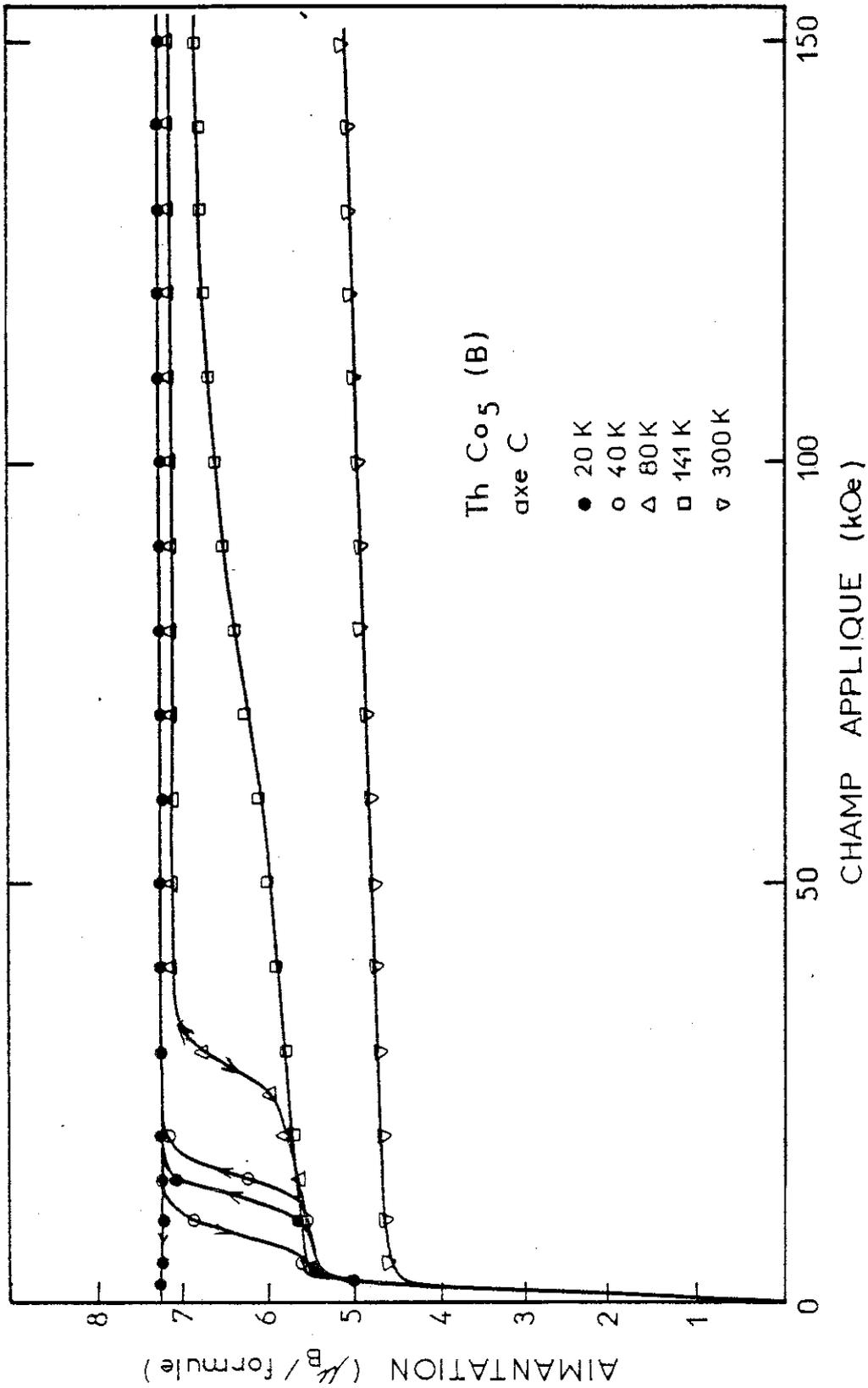


Figure II-8 : Variations isothermes de l'aimantation avec le champ appliqué selon l'axe c dans ThCo₅ (B) jusqu'à 300 K.

35 K, l'alliage retourne en champ nul dans l'état de basse aimantation qui est d'énergie minimum : le champ critique et l'hystérésis en champ peuvent alors être mesurés. Les valeurs du champ critique sont inférieures à celles du cristal (A), elles augmentent rapidement avec la température (figure II-4). A toutes les températures où elles sont directement mesurées les valeurs de l'hystérésis sont identiques pour les deux cristaux (A) et (B) (figure II-5). Au-dessous de 35 K, attribuant au cristal (B) la valeur de l'hystérésis mesurée sur le cristal (A), il est possible de déduire la valeur du champ critique de transition ; il décroît entre 35 K et 4,2 K de 8 kOe à 3 kOe (figure II-4).

L'aimantation spontanée dans le cristal (B) est supérieure à celle du cristal (A) de 15 % environ ; à 4,2 K elle atteint $5,30 \mu_B$ / formule. Sa variation thermique présente comme dans le cristal (A) un maximum étalé situé à 160 K environ. L'aimantation sous 150 kOe décroît de façon régulière jusqu'à 300 K (figure II-6). En raison de la faible valeur du champ de transition dans l'alliage (B), la susceptibilité superposée χ_s avant la transition ne peut pas être déterminée précisément. La susceptibilité χ'_s au-dessus de la transition présente une variation thermique similaire à celle observée dans le cristal (A) (figure II-7).

c - ThCo₅ (C)

Jusqu'à 90 K, la variation de l'aimantation avec le champ du cristal (C) ne présente aucune anomalie. L'aimantation spontanée est supérieure à $7 \mu_B$, la susceptibilité superposée est faible. La valeur de l'aimantation à 150 kOe est voisine de celles obtenues sur les cristaux (A) et (B). Au-dessus de 100 K, les variations de l'aimantation avec le champ présentent un saut d'aimantation. En fait, l'aimantation spontanée a subi une discontinuité négative de $1,2 \mu_B$ environ (figure II-6), le champ appliqué permet de transiter vers l'état de haute aimantation qui, à plus basse température, est d'énergie minimum en champ nul pour ce cristal riche en cobalt. Le champ critique augmente avec la température pour atteindre 50 kOe à 130 K (figure II-4). A plus haute température, l'étalement en champ de la transition ne permet pas la détermination du champ critique, de même que dans les autres cristaux.

Les variations thermiques de l'aimantation spontanée, de l'aimantation sous 150 kOe, des susceptibilités superposées χ_s et χ'_s sont comparées aux variations mesurées sur les cristaux (A) et (B) sur les figures II-6 et II-7 respectivement. Les aimantations et les susceptibilités associées aux états de haute aimantation sont similaires pour les trois cristaux. La valeur de l'aimantation spontanée dans l'état de basse aimantation augmente avec la teneur en cobalt ; les variations thermiques associées présentent un maximum à une température qui décroît de 180 K pour le cristal (A) à 120 K pour le cristal (C).

II-2-4 - Anisotropies de l'énergie, de l'aimantation et du champ de transition à 4,2 K

Les variations des aimantations, à 4,2 K, dans un champ appliqué perpendiculaire à l'axe \vec{c} de facile aimantation, sont comparées, sur la figure II-9, à celles observées lorsque le champ est selon l'axe \vec{c} . En champs faibles, les variations de l'aimantation, bien inférieures à celles correspondant à la pente de champ démagnétisant, caractérisent la forte anisotropie uniaxiale du cobalt dans ces alliages. Une même propriété est observée dans tous les composés R-Co cristallisant dans la structure hexagonale de type CaCu_5 [14-16].

Les variations de l'aimantation mesurées sur le cristal (A) dans un champ parallèle soit à l'axe \vec{a} , soit à l'axe \vec{b} sont identiques : l'anisotropie dans le plan de base est négligeable de même que dans YCo_5 [17]. Au-delà de 80 kOe, l'aimantation est parallèle au champ. L'énergie d'anisotropie, représentée par l'aire hachurée sur la figure II-9, vaut $1,7 \cdot 10^7$ erg/cm³. En champs intenses, l'aimantation croît de façon régulière, dans 150 kOe elle atteint $4,15 \mu_B$ /formule, valeur bien inférieure à celle, $7,25 \mu_B$, mesurée lorsque le champ est selon \vec{c} , mais plus proche de l'aimantation spontanée de l'alliage, $4,55 \mu_B$. La susceptibilité superposée en champs intenses vaut $1,8 \cdot 10^{-2}$ u.e.m./formule, elle est voisine de celle mesurée selon l'axe \vec{c} en champs inférieurs au champ critique. L'ensemble de ces propriétés indiquent que jusqu'à 150 kOe, dans un champ perpendiculaire à l'axe \vec{c} , les propriétés de l'alliage ThCo_5 (A) sont à rapprocher de celles qui le caractérisent en dessous du champ critique. Extrapolant alors en champ appliqué nul la variation de l'aimantation mesurée en champs intenses permet de mettre en évidence une anisotropie de l'aimantation très importante de $0,8 \mu_B$ /formule.

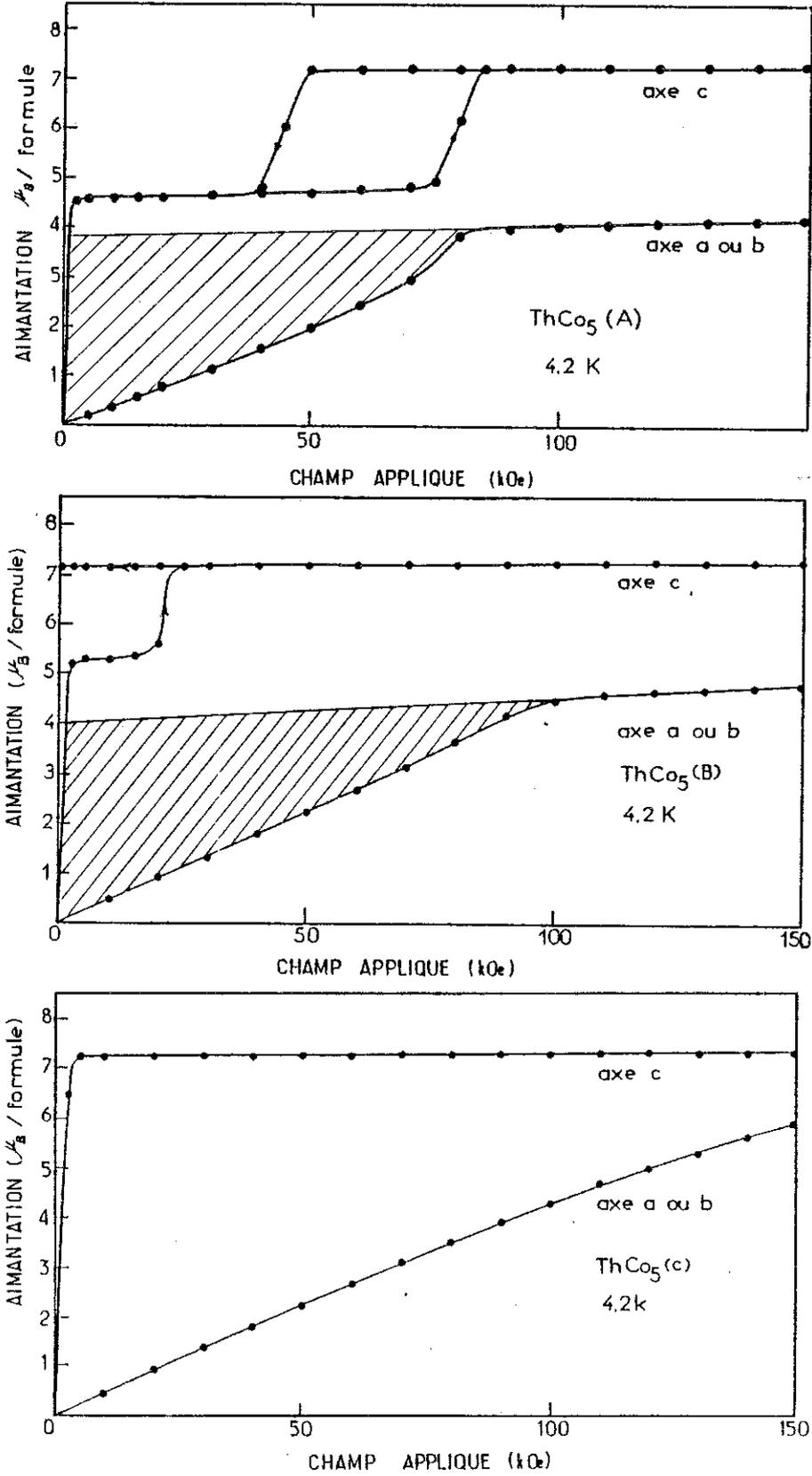


Figure II-9 : Variation de l'aimantation avec le champ appliqué selon les axes a, b et c des trois cristaux, ThCo₅ (A), (B) et (C) à 4,2 K. L'aire hachurée représente l'énergie d'anisotropie.

La variation de l'aimantation mesurée sur le cristal (B) dans un champ appliqué selon une direction de difficile aimantation est semblable à celle observée sur le cristal (A). L'énergie d'anisotropie est légèrement supérieure ; elle atteint $1,95 \cdot 10^7$ erg/cm³. L'anisotropie de l'aimantation vaut $1,1 \mu_B$ /formule. Sur cet alliage, nous avons effectué au S.N.C.I. des mesures d'aimantation dans des champs pouvant atteindre 200 kOe. La variation de l'aimantation, en champ intense appliqué perpendiculairement à l'axe \vec{c} , est linéaire jusqu'à 170 kOe environ. Au-delà, un saut d'aimantation se produit, qui doit être rapproché de celui observé dans un champ de 22 kOe parallèle à \vec{c} . Entre 195 et 200 kOe, l'aimantation varie moins rapidement, mais la saturation n'étant pas atteinte, la comparaison des valeurs de l'aimantation à celles mesurées dans un même champ appliqué selon \vec{c} (figure II-10) permet seulement d'évaluer une anisotropie de l'aimantation inférieure à $0,5 \mu_B$. Décroissant le champ depuis 200 kOe, l'aimantation diminue de façon monotone. Une même variation réversible est observée lors des applications suivantes du champ. Après application, perpendiculairement à \vec{c} , comme selon \vec{c} , d'un champ supérieur au champ critique, le composé reste dans l'état métastable de haute aimantation. Dans l'état de haute aimantation, l'anisotropie magnétocristalline vaut plus du double de celle correspondant à l'état de basse aimantation : l'augmentation de l'aimantation totale correspond à une augmentation de la contribution orbitale comme à une augmentation de celle du spin.

Dans le cristal (C) de forte aimantation spontanée, l'aimantation, mesurée dans un champ perpendiculaire à \vec{c} , n'étant pas saturée dans 150 kOe, on ne peut pas déterminer l'énergie d'anisotropie qui est plus importante que dans les autres cristaux. On note que la variation de l'aimantation est très semblable à celle observée dans le cristal (B) après application, selon un axe difficile, d'un champ supérieur au champ critique.

II-2-5 - Variations thermiques de l'énergie d'anisotropie et de l'anisotropie de l'aimantation - ThCo₅ (A)

Sur le cristal (A), nous avons mesuré les variations de l'aimantation dans un champ perpendiculaire à \vec{c} jusqu'à 300 K (figure II-11), la pente de variation de l'aimantation jusqu'à 50 kOe est pratiquement constante dans tout le domaine de température étudié. La courbure positive observée au-dessous de 50 K s'atténue puis devient négative à partir de 110 K. L'anisotropie de l'aimantation, déterminée comme à 4,2 K, est très importante.

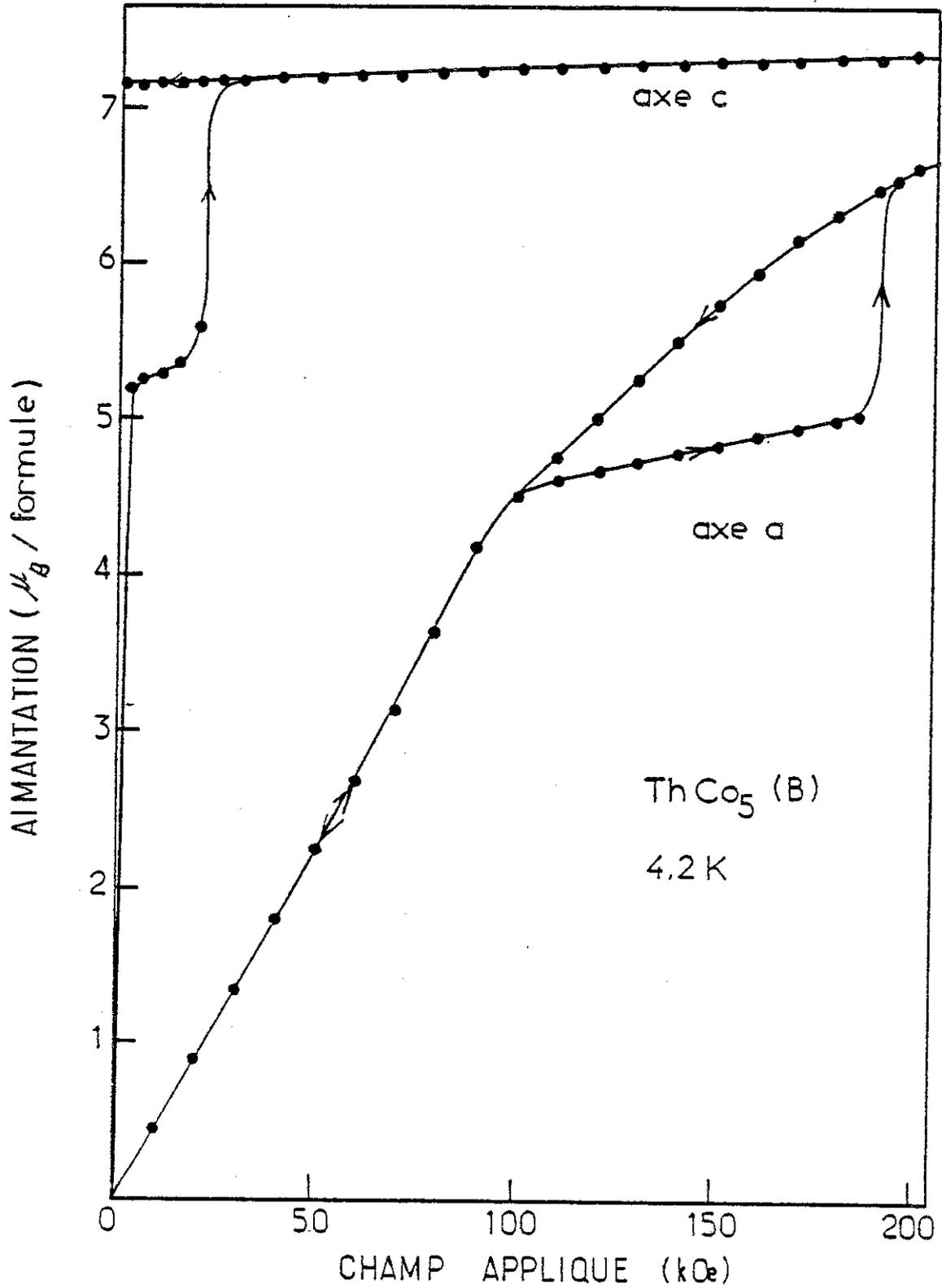


Figure II-10 : Variation de l'aimantation avec le champ appliqué jusqu'à 200 kOe selon a et c du cristal ThCo_5 (B).

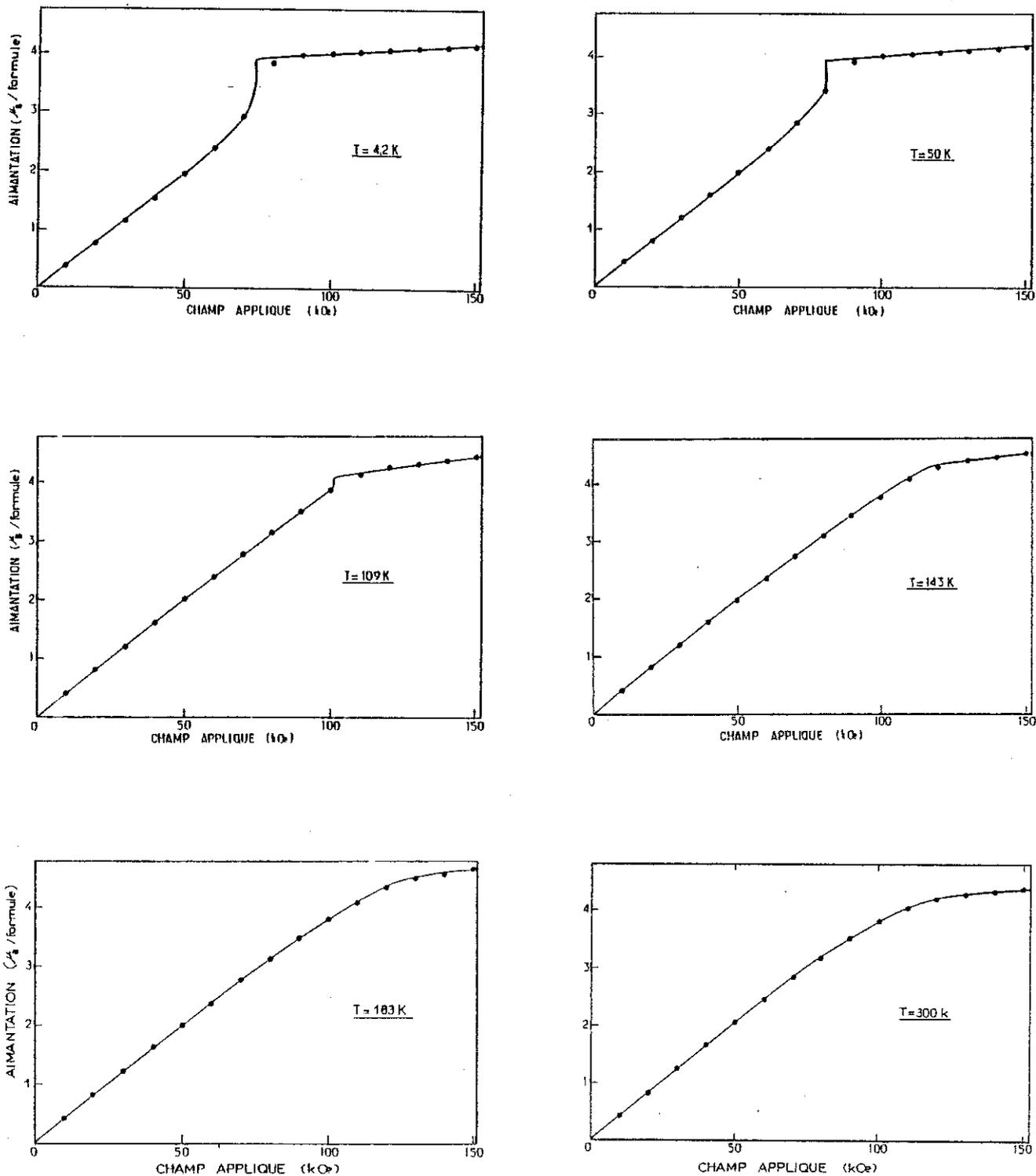


Figure II-11 : Variations isothermes de l'aimantation avec le champ appliqué selon a dans ThCo_5 (A) jusqu'à 300 K.

● : points expérimentaux
— : courbe calculée (voir texte).

Afin de déterminer les constantes d'anisotropie mais, également, l'anisotropie de l'aimantation, aux différentes températures, nous avons analysé ces courbes d'aimantation en utilisant la généralisation de la méthode de Sucksmith et Thompson [18] décrite par Lu [19]. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_K est développée au second ordre :

$$E_K(T) = K_1(T) \sin^2\theta + K_2(T) \sin^4\theta \quad (\text{II-1})$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie et θ l'angle de l'aimantation M avec l'axe \vec{c} . Afin de tenir compte de l'anisotropie de l'aimantation, ΔM , on développe l'aimantation au premier ordre :

$$M(\theta) = M_s(1 - p \sin^2\theta) \quad (\text{II-2})$$

où $p = \Delta M/M_s$.

L'énergie totale dans un champ appliqué H_A s'écrit :

$$E = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta - M_s H_A (1-p \sin^2\theta) \sin\theta + \frac{n}{2} M_s^2 \sin^2\theta (1-p \sin^2\theta)^2 \quad (\text{II-3})$$

où n est le coefficient de champ démagnétisant. La condition d'équilibre $\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0$ conduit, si K_2 et M sont faibles par rapport à K_1 et M_s respectivement à :

$$\frac{H_A}{M_{\text{mes}}} = \frac{2K_1}{M_s^2} + n + \frac{4K_1}{M_s^4} \left(\frac{K_2}{K_1} + 2p \right) M_{\text{mes}}^2 \quad (\text{II-4})$$

où M_{mes} est l'aimantation mesurée suivant une direction perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

L'anisotropie de l'aimantation, p , vaut 0,19 à 4,2 K, elle passe par un maximum vers 150 K ($p = 0,27$). Une telle valeur est considérable : l'anisotropie de l'aimantation la plus importante observée précédemment dans un composé métallique 3d est celle de YCo_5 [17] où elle n'atteint que 4 % de l'aimantation spontanée. A 4,2 K, K_1 vaut $3,2 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$. Sa variation thermique présente un maximum à la température pour laquelle M_s est maximum. L'augmentation de M_s avec la température, comme l'augmentation de l'aimantation au-dessus du champ critique, correspond à une augmentation de la contribution orbitale au même titre que celle de la contribution de spin, donc à une augmentation de l'anisotropie. Le coefficient K_2 est négatif. A 4,2 K sa valeur ($-1,5 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$) est très importante : elle vaut la moitié de celle

de K_1 . Cependant, il faut noter que le développement, au premier ordre seulement, utilisé pour rendre compte de la variation $M(\theta)$ (relation II-2) est discutable en raison de l'importance de l'anisotropie de l'aimantation dans ce cas. Or, l'anisotropie de l'aimantation et la constante d'anisotropie K_2 interviennent au même ordre sur la variation de l'aimantation ; il en résulte que la valeur de K_2 peut être entachée d'erreur.

Tableau II-1

Caractéristiques des alliages monocristallins ThCo_5 étudiés

	ThCo_5 (A)	ThCo_5 (B)	ThCo_5 (C)
paramètre (Å)	a = 4,995 c = 4,000	a = 4,993 c = 4,002	a = 4,989 c = 4,008
Composition	$\text{Th}_{0,965}\text{Co}_{5,07}$	$\text{Th}_{0,960}\text{Co}_{5,08}^{(*)}$	$\text{Th}_{0,950}\text{Co}_{5,10}^{(*)}$
Aimantation spontanée, M_s , à 4,2 K (μ_B /formule)	4,55 (B.A)	5,40 (B.A)	7,35 (H.A)
Champ critique, H_c , à 4,2 K (kOe)	63	3	(H.A) stable en champ nul
Aimantation sous 150 kOe à 4,2 K (μ_B /formule)	7,25	7,30	7,35

(*) Les compositions de ces deux monocristaux ont été déduites à partir de la mesure de leurs paramètres a et c. La composition du cristal (A) déterminée par diffraction de neutrons a servi de référence ; on a supposé que les paramètres des monocristaux suivaient la même loi de variation en fonction de la composition que les polycristaux (figure I-7).

En conclusion, ces mesures d'aimantation sur monocristaux nous ont permis de caractériser quantitativement la transition magnétique observée entre un état de basse aimantation et un état de haute aimantation. Les propriétés essentielles observées sont rassemblées dans le tableau II-1. Le champ critique décroît lorsque la teneur en cobalt de l'alliage considéré augmente. Pour un alliage déterminé, le champ critique augmente rapidement avec la température. Sur le cristal (B), nous avons montré que l'anisotropie du champ critique à 4,2 K atteint 160 kOe.

Dans l'état de basse aimantation, la valeur de l'aimantation spontanée augmente avec la teneur en cobalt de l'alliage. Sa variation thermique présente un maximum à température finie. La susceptibilité est forte et sa variation thermique présente un maximum très accentué. La valeur de l'aimantation dans l'état de haute aimantation dépend peu de la composition de l'alliage. La susceptibilité superposée est plus faible d'un ordre de grandeur.

Néanmoins, des mesures d'aimantation ne permettent pas de connaître l'origine du comportement magnétique particulier de ces composés. Les deux sites de cobalt sont-ils couplés ferrimagnétiquement comme l'ont proposé certains auteurs ? Quelles sont les valeurs des moments sur chaque site dans les états de basse et haute aimantation respectivement ? Nous avons entrepris une étude par diffraction de neutrons polarisés sur les cristaux (A) et (C) afin de déterminer, à l'échelle atomique, le magnétisme du cobalt dans ces alliages.

II-3 - MAGNETISME DE L'ION TERRE RARE DANS LES ALLIAGES RCo_5 :

MESURES D'AIMANTATION SUR $SmCo_5$

Les propriétés particulières des composés RCo_5 avec une terre rare magnétique résultent de la coexistence des deux types de magnétisme, 3d et 4f, aux caractères bien différents. Les interactions magnétiques très importantes entre électrons 3d conduisent à des valeurs des températures de Curie de l'ordre de 1000 K [20-22]. L'ordre magnétique de la terre rare est déterminé par les interactions R-Co, les interactions R-R étant très faibles. Le couplage des spins de la terre rare et du cobalt est toujours antiparallèle ; mais le mécanisme de ce couplage n'est pas encore compris. Wallace [23] et Buschow [24] ont proposé un couplage de type RKKY entre le spin de la terre rare et le moment du

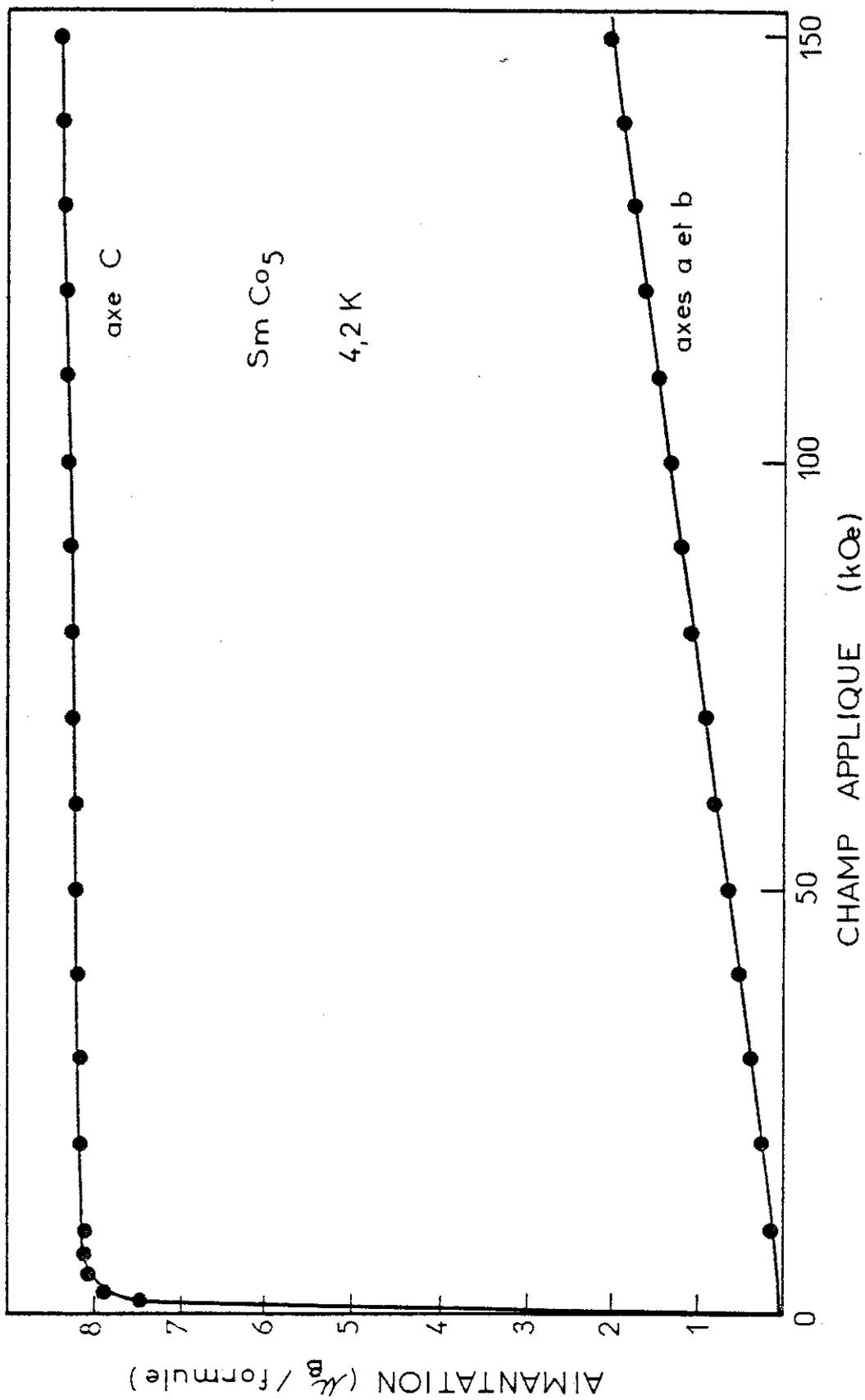


Figure II-12 : Variations de l'aimantation avec le champ appliqué selon les axes a, b et c dans SmCo_5 , à $4,2 \text{ K}$.

cobalt. Pour rendre compte de l'antiparallélisme toujours observé, Barbara et al [25] ont suggéré que la polarisation de la bande de conduction dans l'alliage est à peu près constante car imposée par le magnétisme d dominant. Enfin, Campbell [26] propose un modèle d'interactions 3d-5d combiné avec une polarisation positive 5d-4f sur le site de la terre rare. Mais les propriétés de l'ion terre rare sont également déterminées par les effets du champ cristallin qui conduisent dans SmCo_5 [15] à une anisotropie de l'énergie d'environ, $2,5 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$ à 4,2 K et qui sont encore importants à température ambiante. L'étude des interactions magnétiques et des effets du champ cristallin ne peuvent être effectuées séparément. Nous les avons entreprises par mesure d'aimantation, décrites dans ce chapitre, et étude de diffraction de neutrons polarisés, décrite dans le chapitre V, sur un alliage monocristallin de SmCo_5 .

II-3-1 - Variation thermique de l'aimantation spontanée dans SmCo_5

Le cristal étudié a la forme d'une plaquette de dimensions 1,2 x 1,3 x 4,0 mm, dont la longueur est parallèle à l'axe \vec{c} . La variation de l'aimantation, à 4,2 K, lorsque le champ est appliqué suivant l'axe \vec{c} est caractéristique d'un composé ferro- ou ferrimagnétique (figure II-12). Après une croissance linéaire correspondant à la pente de champ démagnétisant, l'aimantation se sature : elle présente alors une susceptibilité de $0,38 \cdot 10^{-6} \mu_B/\text{Oe.formule}$ ($4,1 \cdot 10^{-5} \text{ u.e.m./cm}^3$) de l'ordre de grandeur de celle mesurée sur YCo_5 ($2,79 \cdot 10^{-5} \text{ u.e.m./cm}^3$) [17]. L'aimantation spontanée extrapolée en champ interne nul vaut $8,11 \mu_B/\text{formule}$; dans YCo_5 elle atteint $8,33 \mu_B/\text{formule}$ à la même température. Cette différence entre les aimantations de SmCo_5 et YCo_5 doit résulter des effets combinés, de l'aimantation du samarium dans SmCo_5 , de la polarisation des électrons de conduction qui peut être différente dans ces deux alliages, de la différence de teneur en cobalt dans ces composés où la phase RCo_5 est stabilisée par un excès d'atomes de cobalt en substitutions dépendant du diamètre de la terre rare alliée.

La variation thermique de l'aimantation spontanée de SmCo_5 déduite des mesures effectuées, jusqu'à 300 K, suivant l'axe de facile aimantation, \vec{c} , est présentée sur la figure II-13. Elle décroît de $8,11 \mu_B/\text{SmCo}_5$ à 4,2 K jusqu'à $7,52 \mu_B/\text{SmCo}_5$ à 300 K, c'est-à-dire plus rapidement que celle du composé YCo_5 [17].

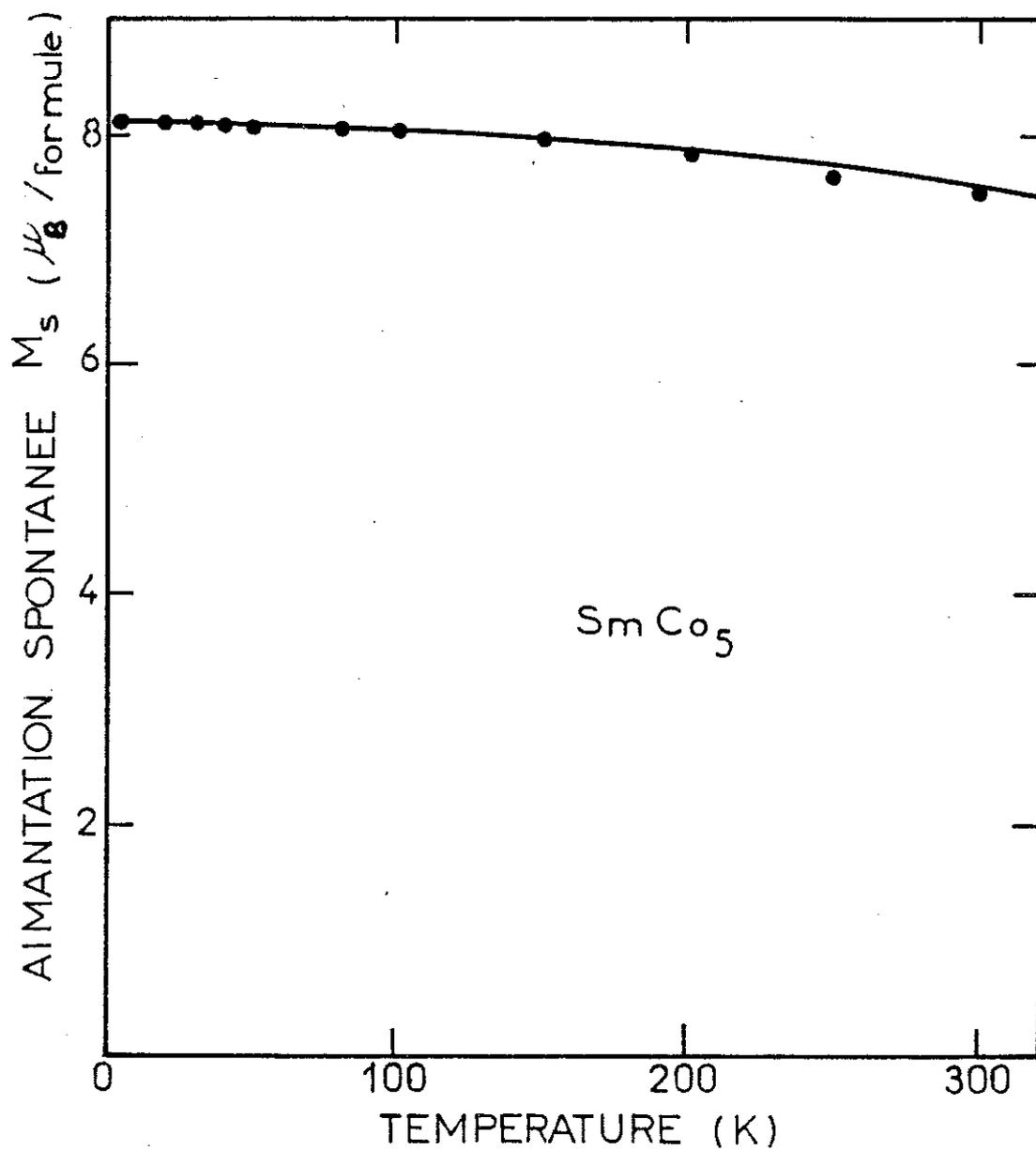


Figure II-13 : Variation thermique de l'aimantation spontanée de SmCo₅.
En trait plein : variation calculée (§ IV-2-2, page 117).

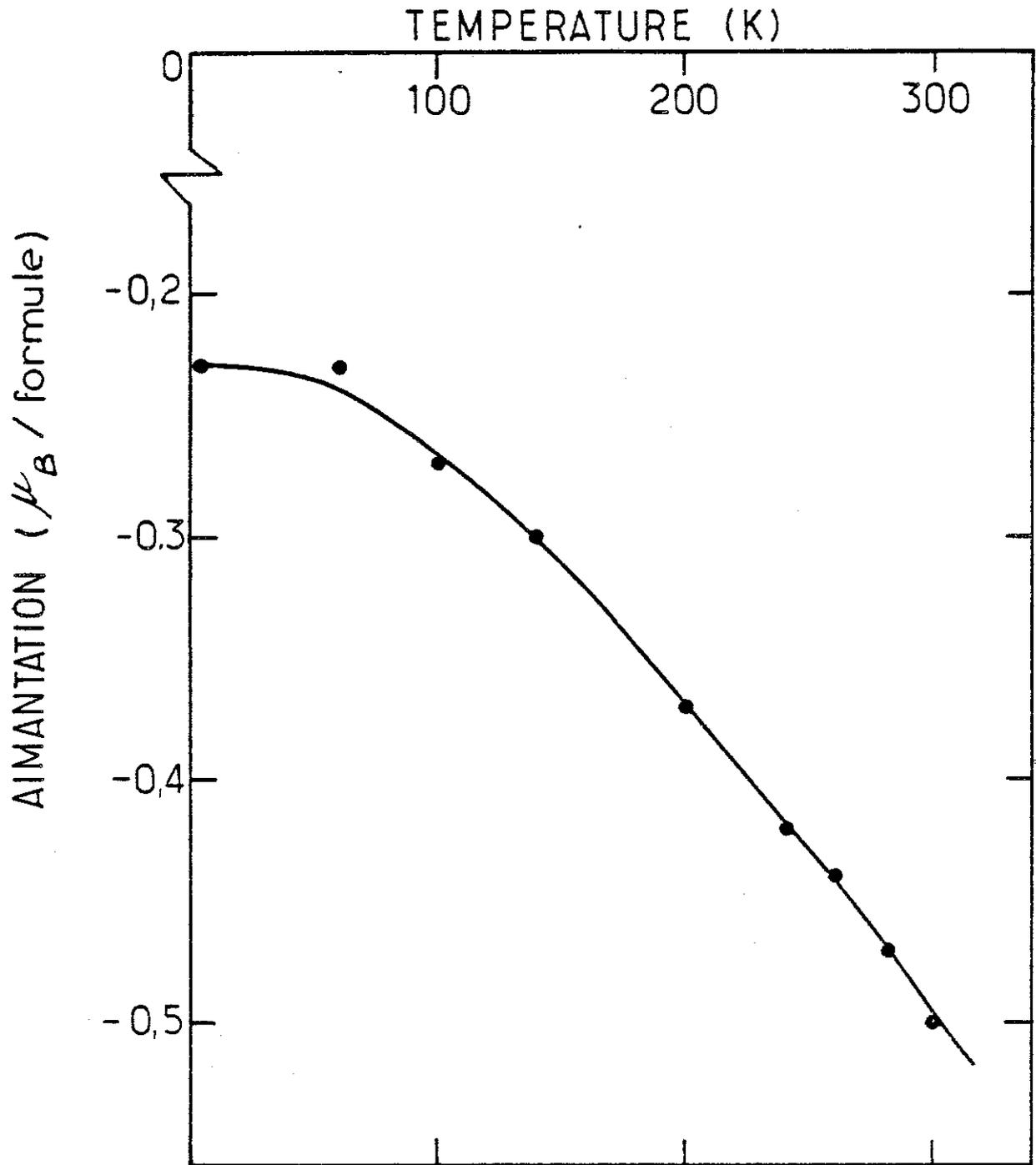


Figure II-14 : Variation thermique de la différence d'aimantation spontanée entre SmCo_5 et YCo_5 .

La variation thermique de la différence entre les aimantations mesurées dans SmCo_5 et YCo_5 est représentée sur la figure II-14. En raison de la prépondérance des interactions magnétiques entre atomes de cobalt dans ce type de composés, les variations thermiques de l'aimantation du cobalt dans SmCo_5 et YCo_5 respectivement doivent être pratiquement identiques, et faibles dans le domaine de températures considéré. La variation thermique de la différence entre les aimantations de SmCo_5 et YCo_5 doit essentiellement résulter de la variation thermique de l'aimantation du samarium. Elle est forte dans le domaine de température étudié (figure II-14) car l'énergie d'échange Sm-Co est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique à 300 K.

II-3-2 - Variation thermique de l'anisotropie dans SmCo_5

A 4,2 K, lorsque le champ est appliqué selon la direction \vec{a} , la variation de l'aimantation, pratiquement linéaire jusqu'à la valeur maximale du champ de 150 kOe, est faible (figure II-12). Dans 150 kOe, l'aimantation n'atteint que $2,02 \mu_B/\text{formule}$: l'anisotropie est très forte. La même variation linéaire de l'aimantation est observée lorsque le champ est appliqué suivant l'axe \vec{b} ; l'anisotropie dans le plan de base peut être négligée. La constante d'anisotropie K_1 peut être déduite approximativement des mesures, par extrapolation, de la variation de l'aimantation mesurée perpendiculairement à \vec{c} jusqu'à la saturation. K_1 vaut $2,6 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$, valeur très supérieure à celle mesurée dans YCo_5 , $7,4 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ et qui doit donc être attribuée à une forte contribution de l'ion samarium.

Les variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué suivant \vec{a} , jusqu'à 300 K, sont présentées sur la figure II-15. La variation de l'aimantation jusqu'à 150 kOe est linéaire à toutes températures. L'augmentation de la pente résulte de la décroissance de l'anisotropie avec la température. La variation thermique de la constante d'anisotropie K_1 est représentée sur la figure II-16. Elle est bien plus rapide que celle du cube de l'aimantation spontanée, mais beaucoup moins que celle du cube de la différence entre les aimantations de SmCo_5 et YCo_5 , c'est-à-dire approximativement de l'aimantation du samarium. A 300 K, la constante d'anisotropie K_1 vaut $1,84 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$; elle est encore trois fois plus forte que celle mesurée sur YCo_5 , montrant que l'influence du samarium reste considérable à cette température.

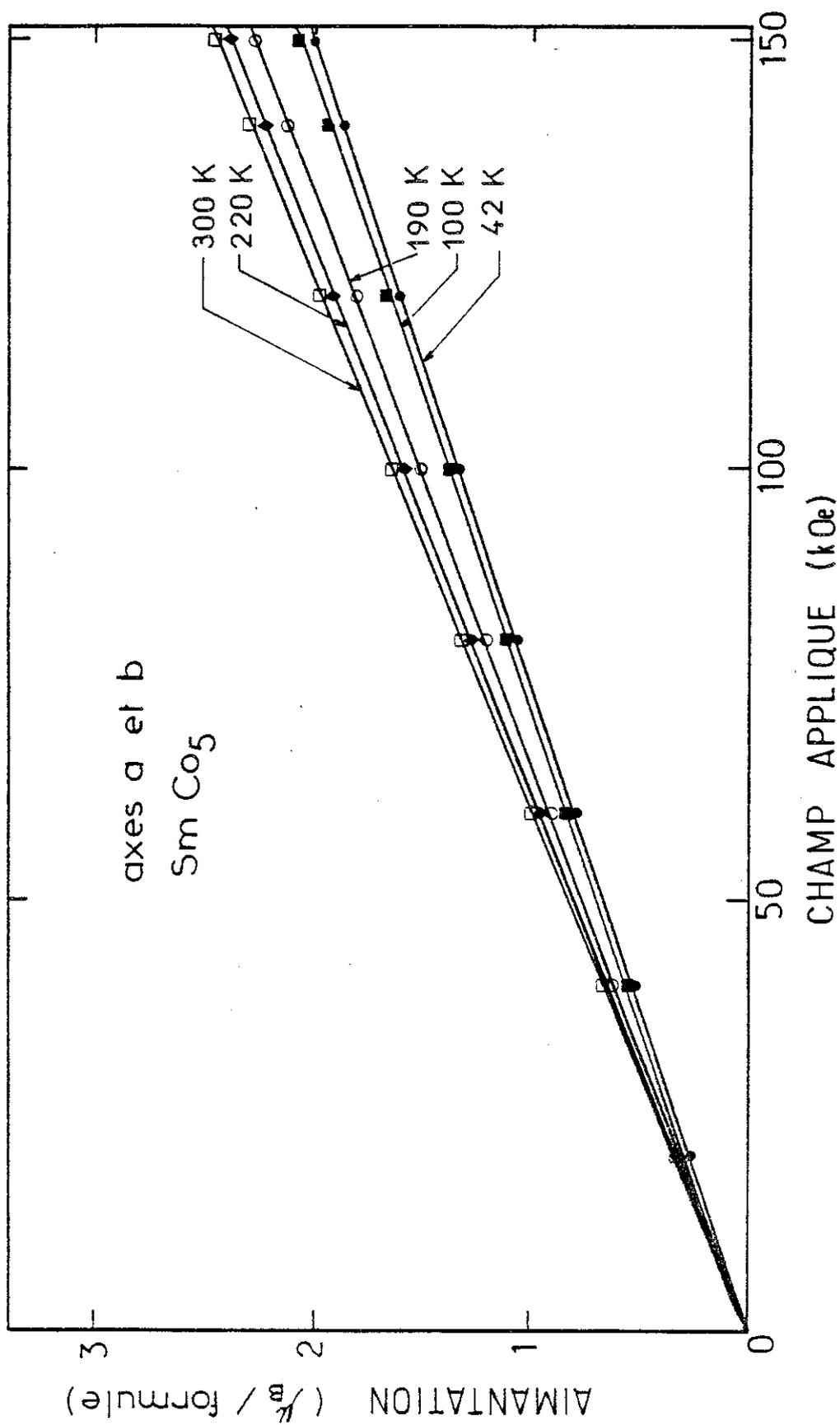


Figure II-15 : Variations isothermes de l'aimantation avec le champ appliqué selon les axes a et b dans SmCo₅ jusqu'à 300 K.

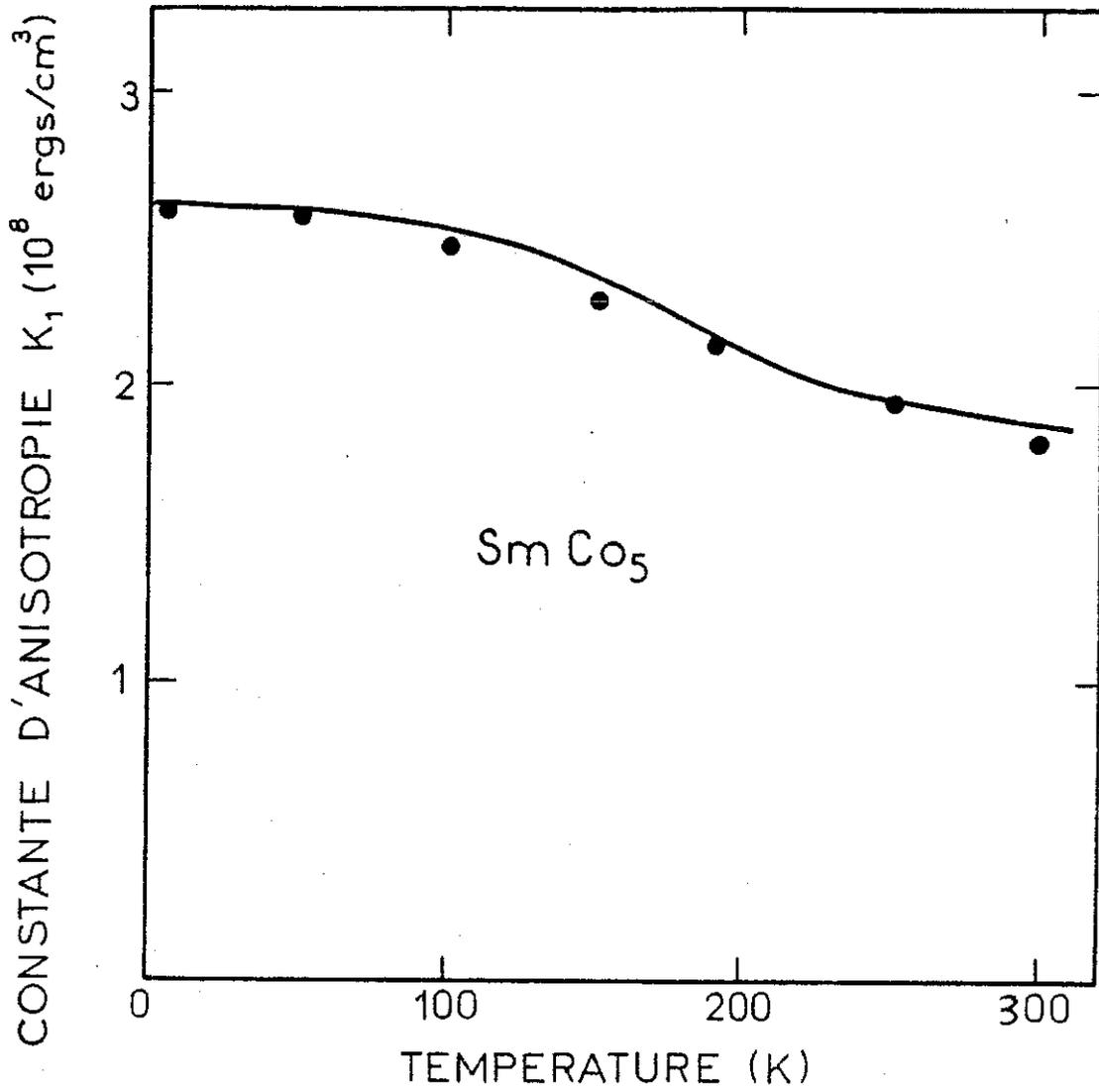


Figure II-16 : Variation thermique de la constante d'anisotropie K_1 dans SmCo₅. En trait plein, variation thermique calculée (§ V-2-2, page 117).

Ces mesures d'aimantation révèlent l'influence du samarium sur les propriétés de SmCo_5 . Afin d'analyser de tels résultats dans un modèle d'échange et de champ cristallin, la détermination des aimantations respectives du cobalt, du samarium, de la bande de conduction doit être effectuée. En raison de la faible valeur de l'aimantation du samarium (elle ne peut être qu'inférieure à $0,7 \mu_B$ correspondant à la valeur $g_J J \mu_B$ pour $J = 5/2$) même le signe du couplage Sm-Co ne peut être déduit des mesures d'aimantation. Pour étudier ces différentes propriétés nous avons réalisé une expérience de diffraction neutronique à 4,2 K et 300 K sur SmCo_5 .

CHAPITRE III

MESURES PAR NEUTRONS POLARISÉS DES COMPOSÉS ThCo_5 ET SmCo_5

Les résultats obtenus par mesures d'aimantation, méthode macroscopique, n'étant pas suffisants pour analyser le magnétisme des composés étudiés, nous avons entrepris des mesures par diffraction de neutrons polarisés.

Sur ThCo_5 , à partir de ces résultats nous avons pu déterminer le couplage entre les moments magnétiques et étudier quantitativement les valeurs des aimantations et des susceptibilités du cobalt sur chacun des deux sites. Sur SmCo_5 , à partir de l'analyse des facteurs de forme, nous décrivons dans ce chapitre la méthode de séparation entre les contributions magnétiques respectives du cobalt et du samarium. L'influence des multiplets excités, $J = 7/2$ et $J = 9/2$, sur les propriétés magnétiques du samarium est mise directement en évidence par l'observation d'une variation thermique du facteur de forme du samarium. L'analyse quantitative des résultats nécessite un modèle d'Hamiltonien décrivant les effets du champ cristallin et de champ d'échange sur l'ion Sm^{3+} ; elle est faite dans le chapitre V.

III-1 - METHODE EXPERIMENTALE

III-1-1 - Appareillage

Les expériences ont été réalisées, soit sur le diffractomètre 3 axes D5 (ThCo_5 (A) et SmCo_5) soit sur le diffractomètre 2 axes D3 [ThCo_5 (C)], à l'Institut Laue-Langevin.

Le diffractomètre D5 est installé sur la source chaude du réacteur dont le maximum de flux correspond à $\lambda \approx 0,5 \text{ \AA}$. Il permet d'effectuer des mesures à des longueurs d'ondes comprises entre 0,42

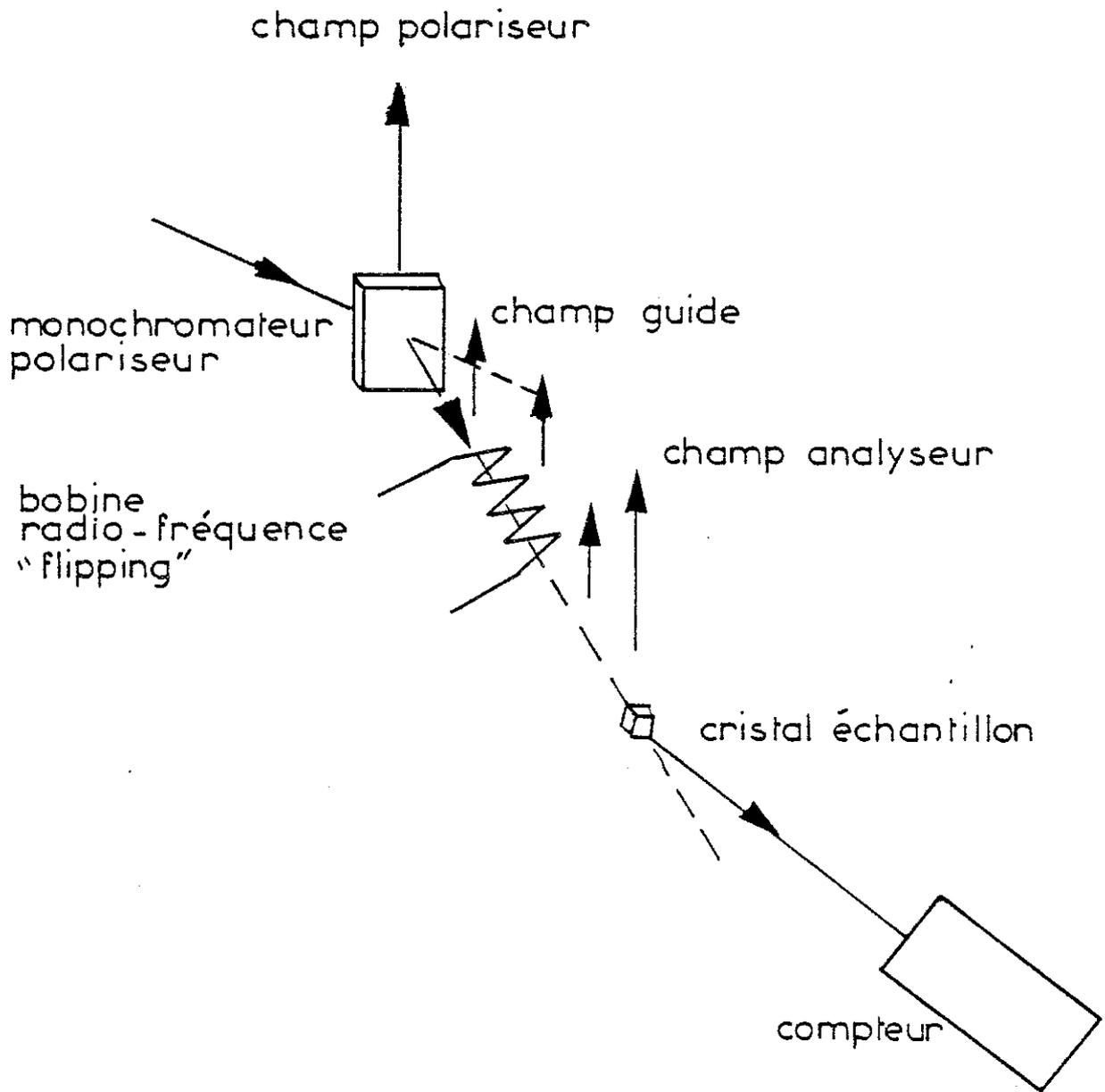


Figure III-1 : Principe de l'appareillage de diffraction de neutrons polarisés.

et 1,0 Å. Le schéma de principe de l'appareillage est représenté sur la figure III-1. Le faisceau de neutrons non polarisés est diffracté par un monochromateur qui extrait un faisceau de neutrons monocinétiques polarisés. Pour cela, nous avons utilisé la réflexion (111) d'un monocristal d'alliage d'Heussler, Cu_2MnAl dont le rapport $\gamma = F_M/F_N$ est égal à -1. Le cristal est rendu monodomaine par l'application d'un champ magnétique, la polarisation du faisceau, après diffraction, est maintenue constante sur tout le trajet du faisceau, par un champ guide d'une centaine d'Oersted. Le renversement du sens de la polarisation par rapport au champ guide ("flipping") est obtenu par l'action résonante d'un champ radiofréquence longitudinal.

Le diffractomètre D3, installé sur la source thermique, permet de faire des mesures à des longueurs d'onde comprises entre 0,7 et 1,2 Å. Dans ce cas, le monochromateur est un monocristal de fer-cobalt dont on utilise la raie (200) pour laquelle $\gamma = +1$.

III-1-2 - Principe de la mesure

Le principe de la mesure est de comparer les intensités diffractées dans les deux états de polarisation initiale du faisceau de neutrons sur l'échantillon. Le rapport de ces deux quantités est le rapport de polarisation défini pour une structure centrosymétrique par :

$$R(\vec{k}) = \frac{I^+}{I^-} = \frac{F_N^2(\vec{k}) + 2q^2 F_N F_M(\vec{k}) + q^2 F_M^2(\vec{k})}{F_N^2(\vec{k}) - 2q^2 F_N F_M(\vec{k}) + q^2 F_M^2(\vec{k})} \quad (\text{III-1})$$

$F_N(\vec{k})$ est le facteur de structure nucléaire

$F_M(\vec{k})$ est le facteur de structure magnétique

\vec{k} est le vecteur de diffusion de la réflexion de Bragg considérée

$q^2 = \sin^2 \alpha$ comme nous l'avons défini au chapitre I.

$F_N(\vec{k})$ et $F_M(\vec{k})$ étant réels pour une structure centrosymétrique, on définit :

$$\gamma(\vec{k}) = \frac{F_M(\vec{k})}{F_N(\vec{k})} \quad (\text{III-2})$$

et le rapport de polarisation s'écrit :

$$R = \frac{\gamma^2 + 2\gamma + 1/q^2}{\gamma^2 - 2\gamma + 1/q^2} \quad (\text{III-3})$$

La connaissance de F_N , déterminé par l'étude de la structure cristallographique et celle de γ , déterminé par la mesure des rapports de polarisation, permet de calculer le facteur de structure F_M . Pour une détermination précise des facteurs de structure magnétique, il convient donc lors d'une étude de diffraction de neutrons non polarisés, d'avoir obtenu au préalable une bonne connaissance des facteurs de structure nucléaire, F_N .

III-1-3 - Corrections [27,8]

Les imperfections qui affectent les mesures de diffraction par neutrons polarisés sont de deux types. D'une part, celles dues à l'appareillage proprement dit : polarisation incomplète du faisceau incident, imperfection du "flipping", contamination en $\lambda/2$. D'autre part, celles inhérentes à l'échantillon étudié : dépolarisation du faisceau de neutrons par le cristal, extinction. La correction d'absorption, importante dans la mesure d'intensités intégrées n'intervient pas car elle affecte de la même manière, les quantités I^+ et I^- dont on mesure le rapport.

a - Polarisation du faisceau incident

La polarisation du faisceau est caractérisé par le rapport $p_0 = \frac{N^+ - N^-}{N^+ + N^-}$, où N^+ et N^- sont respectivement le nombre de neutrons de moments magnétiques parallèles ou antiparallèles à l'aimantation dans l'échantillon. En pratique, p_0 , diffère légèrement des valeurs idéales, ± 1 , c'est-à-dire, correspondant au cas où l'une des populations, N^+ ou N^- , serait nulle. La polarisation, p_0 , du faisceau incident dépend de la diffusion multiple dans le cristal polariseur, donc de la longueur d'onde utilisée. Enfin les imperfections du système de retournement des spins introduisent un terme correctif E , l'efficacité de flipping. Nous avons reporté sur le tableau III-1 les valeurs de p_0 et E mesurées dans les différentes conditions expérimentales. Sur le diffractomètre D5, deux canaux de neutrons à la sortie du réacteur peuvent être utilisés. Avec le canal A, le flux de neutrons est le plus important, il a été utilisé pour le composé SmCo_5 , où en raison des effets importants de l'absorption les intensités expérimentales étaient faibles. Le canal B à la sortie duquel le flux est trois fois plus faible a été essentiellement utilisé dans le cas de ThCo_5 (A) afin d'effectuer les corrections d'extinction de façon plus précise ; en effet la polarisation du faisceau est meilleure dans ce cas.

Tableau III-1

Conditions expérimentales des mesures par diffraction de neutrons polarisés

Appareillage	mono-chromateur	longueur d'onde λ (Å)	P_0		E		Filtre	correction de contamination due à $\lambda/2$	composé étudié	P_e
D3	Fe-Co	1,01	0,980		0,984		-	0,0009 (4)	ThCo ₅ (C)	0,993
D5	Alliage d'Heussler	0,42	canal A	canal B	canal A	canal B	-	-	-	-
			-0,948 (1)	-0,981 (1)	0,970 (2)	0,973 (3)				
			-0,963 (1)	-0,984 (1)	0,983 (2)	0,987 (2)				
			-	-0,940 (1)	-	0,989 (3)				
		0,50	-	-	-	Er (1 mm)	0,0003 (1)	ThCo ₅ (A)	0,992	
		0,74	-	-	-	Er (1 mm)	0,0004 (1)	ThCo ₅ (A)	0,992	
		0,84	-	-	-	Er (1 mm)	0,0004 (1)	ThCo ₅ (A)	0,992	

b - Contamination en $\lambda/2$

La longueur d'onde, λ , utilisée, correspond à une réflexion de Bragg (h,k,l) du monochromateur ; pour la même géométrie on a évidemment diffraction simultanément pour la réflexion (2h, 2k, 2l) de neutrons dont la longueur d'onde est moitié. Il existe donc dans le faisceau diffracté une certaine proportion de neutrons de longueur d'onde $\lambda/2$. L'utilisation de filtres sélectifs permet de réduire cette contamination lorsqu'elle est trop importante. Les valeurs des corrections résultantes associées sont portées dans le tableau III-1 pour chaque condition expérimentale.

c - dépolarisation par l'échantillon

La polarisation, p_o , du faisceau peut être affaiblie lors de la traversée de l'échantillon. Une mesure de la polarisation, avant l'échantillon et une mesure après, permettent de définir la polarisation, p_e , dans l'échantillon, en considérant que les faces d'entrée et de sortie interviennent chacune pour moitié dans la dépolarisation.

d - Extinction

Dans les alliages intermétalliques, les défauts de cristallisation sont importants. Le cristal peut être décrit comme formé par la juxtaposition de petits blocs parfaits légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Un nombre important de blocs se trouvant simultanément en position de réflexion, un même faisceau incident peut donner plusieurs diffractions successives, son intensité étant chaque fois affaiblie : c'est l'extinction secondaire qui a été étudiée, en particulier par Zachariasen [28] et Becker et Coppens [29]. De plus, à l'intérieur de chaque bloc parfait, les intensités sont affectées par l'extinction primaire. En raison de la petitesse des blocs, l'extinction primaire est faible et peut être calculée au premier ordre, dans un formalisme qui utilise les mêmes paramètres que ceux permettant de traiter l'extinction secondaire. Finalement l'extinction dépend de l'épaisseur des blocs, t , et de la mosaïque du cristal, η , qui est représentée par le paramètre $g = \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta}$. Les effets de l'extinction dépendent de la longueur d'onde et du trajet des neutrons dans le cristal. Les valeurs de t et g pour chaque cristal étudié ont été déterminées par comparaison des rapports de polarisation R mesurés à plusieurs longueurs d'onde pour une même réflexion.

III-2 - MAGNETISME DU COBALT DANS ThCo₅ -

MOMENTS MAGNETIQUES ET SUSCEPTIBILITES [30,31]

Les études de neutrons polarisés ont été entreprises afin de clarifier les propriétés magnétiques dans les deux états, respectivement de basse aimantation et haute aimantation. L'état de basse aimantation a été étudié sur l'échantillon ThCo₅ (A) à 4,2 K, et à 110 K sur l'échantillon ThCo₅ (C). L'état de haute aimantation a été étudié à 4,2 K et, à 110 K en champs intenses, sur le même cristal (C). Enfin, les contributions respectives de chaque site de cobalt à la forte susceptibilité observée dans l'état de basse aimantation ont été déterminées à différentes températures sur le cristal (A).

III-2-1 - Ferromagnétisme du cobalt dans l'état de basse aimantation :

ThCo₅ (A) : 4,2 K, 48 kOe et ThCo₅ (C) : 110 K, 15 kOe

a - Résultats expérimentaux

Le cristal (A) a la forme d'une plaquette de 0,7 x 2 x 5 mm dont la grande dimension, parallèle à l'axe c, a été orientée verticalement. Nous avons mesuré, sur le diffractomètre D5, les rapports de polarisation, R, de différentes raies (h, k, 0), dans un champ magnétique vertical de 48 kOe produit par une bobine supraconductrice. La dépolarisation du faisceau par l'échantillon dans ces conditions est de l'ordre du pour cent (tableau III-1).

Les rapports de polarisation des raies les plus intenses ont été mesurés à différentes longueurs d'onde (tableau III-2). Les paramètres d'extinction déduits de ces résultats par une méthode d'affinement sont $t = 8,7 \times 10^{-3}$ mm et $g = 790$ qui correspond à une mosaïque $\eta = 1,2'$. Les rapports de polarisation calculés avec ces paramètres sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (tableau III-2). La correction d'extinction, Y_P , est maximum pour la raie la plus intense (220), elle est de 6 %. Les valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique F_M , obtenues jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 1,11 \text{ \AA}^{-1}$ sont présentées, après correction dans le tableau III-3. Les facteurs de structure magnétique ont été calculés par la relation $F_M = \gamma F_N$, en utilisant les facteurs de structure nucléaire, F_N , déduits de l'affinement de la structure nucléaire à la même température.

Tableau III-2

Affinement de l'extinction dans ThCo_5 (A) : rapports de polarisation, R, calculés et observés pour différentes longueurs d'onde λ respectivement.

Y est la correction d'extinction du rapport de polarisation.

h k l	$\lambda(\text{Å})$	R_{obs}	ΔR_{obs}	R_{calc}	$ R_{\text{obs}} - R_{\text{calc}} $	Y_R
1 0 0	0,42	40,5100	5,6516	40,2545	0,2555	1,008
	0,50	47,1400	5,8990	48,1991	1,0591	1,012
	0,74	25,3600	1,7525	23,9211	1,4389	1,027
	0,84	49,1100	3,2903	47,9023	1,2077	1,035
1 1 0	0,42	0,4065	0,0023	0,4039	0,0026	0,992
	0,50	0,4033	0,0018	0,4043	0,0010	0,988
	0,74	0,4259	0,0018	0,4281	0,0022	0,973
	0,84	0,4160	0,0011	0,4154	0,0006	0,965
2 0 0	0,42	0,4342	0,0019	0,4396	0,0054	0,991
	0,50	0,4401	0,0014	0,4392	0,0009	0,987
	0,74	0,4629	0,0016	0,4634	0,0005	0,971
	0,84	0,4549	0,0012	0,4532	0,0017	0,962
2 1 0	0,42	9,9650	0,6659	8,6501	1,3149	1,002
	0,50	8,8420	0,3831	8,8309	0,0111	1,003
	0,74	7,4310	0,2361	7,4377	0,0067	1,007
	0,84	8,7960	0,1783	8,8850	0,0890	1,009
3 0 0	0,42	0,6164	0,0059	0,6185	0,0021	0,997
	0,50	0,6194	0,0038	0,6182	0,0012	0,996
	0,74	0,6364	0,0035	0,6343	0,0021	0,991
	0,84	0,6229	0,0026	0,6242	0,0013	0,988
2 2 0	0,42	0,4438	0,0029	0,4364	0,0074	0,985
	0,50	0,4381	0,0019	0,4371	0,0010	0,979
	0,84	0,4573	0,0016	0,4601	0,0028	0,935
3 1 0	0,42	3,7140	0,3649	3,7536	0,0396	1,001
	0,50	3,9310	0,2276	3,7756	0,1554	1,002
	0,84	3,7430	0,1183	3,7804	0,0374	1,005

Tableau III-3

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites des valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , pour ThCo_5 (A) à 4,2 K dans un champ de 48 kOe.

h k l	$\sin\theta/\lambda$	F_N (10^{-12} cm)	γ	F_M (10^{-12} cm)
1 0 0	0,116	0,484		*-0,506 (18)
1 1 0	0,200	1,220	0,232 (2)	0,283 (2)
2 0 0	0,231	1,473	0,212 (2)	0,313 (2)
2 1 0	0,306	0,494	-0,542 (6)	-0,268 (2)
3 0 0	0,347	1,187	0,125 (2)	0,149 (2)
2 2 0	0,400	2,130	0,214 (3)	0,455 (7)
3 1 0	0,417	0,507	-0,339 (7)	-0,172 (4)
4 0 0	0,462	1,446	0,090 (1)	0,130 (2)
3 2 0	0,504	0,506	-0,206 (4)	-0,104 (2)
4 1 0	0,530	1,141	0,050 (3)	0,057 (3)
5 0 0	0,578	0,503	-0,138 (6)	-0,070 (3)
3 3 0	0,601	1,129	0,036 (3)	0,041 (4)
4 2 0	0,612	1,412	0,034 (2)	0,048 (3)
5 1 0	0,644	0,539	-0,090 (7)	-0,049 (4)
6 0 0	0,693	1,947	0,041 (2)	0,081 (4)
4 3 0	0,703	0,527	-0,061 (10)	-0,032 (5)
5 2 0	0,722	1,058	0,003 (5)	0,003 (5)
6 1 0	0,758	0,535	-0,074 (15)	-0,040 (8)
4 4 0	0,801	1,865	0,027 (4)	0,050 (8)
7 0 0	0,809	0,530	0,020 (4)	0,010 (2)
5 3 0	0,809	0,558	0,057 (8)	0,032 (4)
6 2 0	0,833	1,360	0,015 (8)	0,021 (11)
7 1 0	0,873	1,029	-0,004 (21)	-0,004 (21)
5 4 0	0,903	0,538	0,004 (20)	0,021 (10)
6 3 0	0,917	0,992	-0,009 (24)	-0,009 (23)
8 0 0	0,925	1,314	-0,002 (7)	-0,003 (9)
5 5 0	1,001	0,990	-0,047 (52)	-0,046 (51)
6 4 0	1,008	1,290	-0,001 (20)	-0,001 (26)
8 2 0	1,059	1,649	-0,011 (7)	-0,018 (11)
7 4 0	1,115	0,892	-0,018 (37)	-0,016 (33)

*obtenu par mesure de l'intensité intégrée.

Les expériences de diffraction de neutrons polarisés sur le composé ThCo_5 (C) ont été effectuées sur le diffractomètre D3. L'échantillon est un parallélépipède de 0,8 x 0,6 x 2 mm, dont l'axe c est parallèle à la plus grande dimension. Les mesures des rapports de polarisation ont été faites à $\lambda = 1,01 \text{ \AA}$. En raison du faible volume de l'échantillon, seules 6 réflexions ont été mesurées, jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$. La dépolarisation due à l'échantillon est du même ordre de grandeur que dans le cristal (A) (tableau III-1). Nous avons supposé que les paramètres d'extinction, t et g, étaient les mêmes que ceux de l'échantillon (A). Les facteurs de structure nucléaire, F_N nécessaires à l'obtention des F_M n'ont pas été mesurés directement. Ils ont été calculés en supposant, d'une part les facteurs de température identiques à ceux du cristal ThCo_5 (A) (voir chapitre I et paragraphe I-2-3 de ce chapitre), d'autre part en attribuant la valeur $s = 0,05$ au taux de substitutions par comparaison des paramètres cristallographiques de ce cristal avec ceux du cristal ThCo_5 (A). Les valeurs des facteurs de structure magnétique, F_M déduits sont présentées dans le tableau III-4.

Tableau III-4

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétiques, F_M , déduites pour ThCo_5 (C) à 110 K dans un champ de 15 kOe.

h k l	$\sin\theta/\lambda$	γ	F_M (10^{-12} cm)
1 0 0	0,116	-1,481 (12)	-0,704 (6)
1 1 0	0,200	0,234 (2)	0,282 (3)
2 0 0	0,231	0,317 (4)	0,463 (6)
2 1 0	0,306	-0,619 (4)	-0,297 (2)
3 0 0	0,347	0,123 (1)	0,143 (1)
2 2 0	0,400	0,275 (6)	0,574 (13)

b - Analyse

- Projection de Fourier de la densité d'aimantation pour le cristal (A)

Les facteurs de structure magnétique, $F_M(\vec{k})$, sont les coefficients de la décomposition en série de Fourier de la densité d'aimantation $\rho(x, y, z)$ dans l'espace réel :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} F_M(h, k, l) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (\text{III-4})$$

V étant le volume de la maille.

Pour une structure hexagonale, la mesure de l'ensemble des raies $(h, k, 0)$ permet d'obtenir la projection de la densité d'aimantation selon l'axe \vec{c} , c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à cet axe. Celle-ci s'écrit :

$$\rho(x, y) = \frac{1}{S} \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} F_M(h, k, 0) \exp[-2\pi i(hx + ky)] \quad (\text{III-5})$$

S est la surface de la projection de la maille. $F_M(h, k, 0)$ sont les facteurs de structure, celui de la réflexion $(0\ 0\ 0)$ correspondant à l'aimantation mesurée.

La projection ponctuelle de la densité magnétique du composé ThCo_5 (A) ainsi que la projection schématique de la structure cristalline suivant l'axe \vec{c} sont représentées sur la figure III-2. La densité d'aimantation est essentiellement localisée sur les deux sites de cobalt 2c et 3g, pour lesquels elle est positive. Ainsi le composé est ferromagnétique et non ferrimagnétique comme peuvent le suggérer les mesures d'aimantation macroscopiques. La largeur à mi-hauteur de cette densité est d'environ 0,6 Å sur les deux sites ; elle est caractéristique d'un magnétisme de type 3d. Le maximum de densité d'aimantation sur le site 3g, $1,7 \mu_B/\text{Å}^2$, est inférieur à celui observé sur le site 2c, $2,0 \mu_B/\text{Å}^2$; ce qui met en évidence une différence significative entre les valeurs des moments magnétiques des deux sites. Une faible densité d'aimantation est observée sur le site du thorium ($\approx 0,1 \mu_B/\text{Å}^2$ au maximum), confirmant la présence d'atomes de cobalt en substitutions.

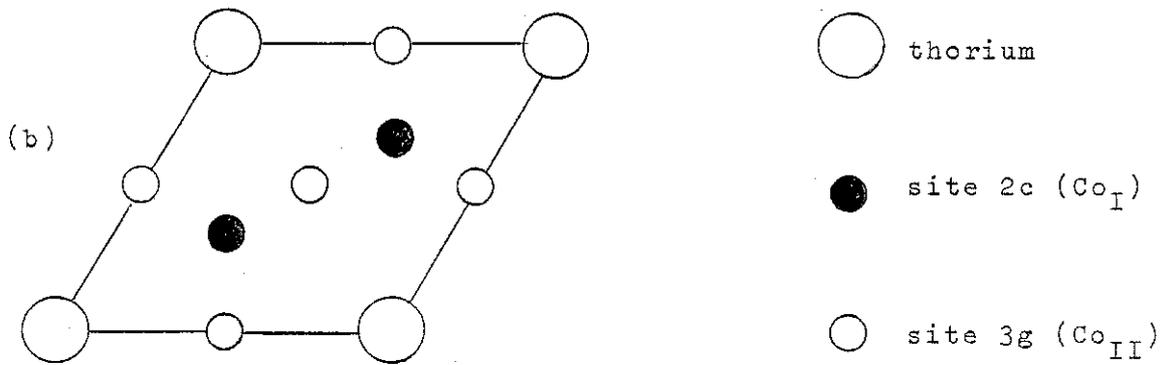
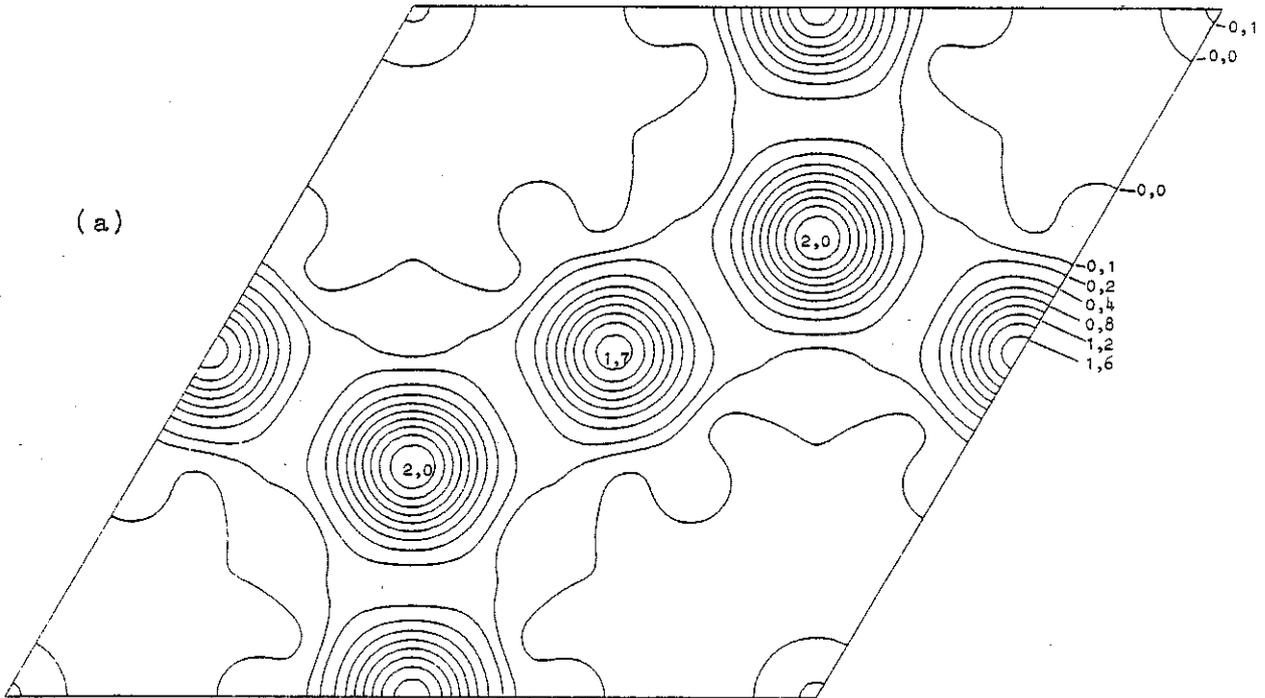


Figure III-2 : a Projection de Fourier selon l'axe [001] de la densité magnétique de ThCo₅ (A) mesurée dans un champ de 48 kOe à 4,2 K. Contours en $\mu_B/\text{\AA}^2$.
b Schéma des atomes de projection.

En raison du recouvrement des densités d'aimantation projetées selon l'axe [001] on ne peut séparer avec précision les contributions respectives des deux sites de cobalt.

- Détermination des moments par analyse des facteurs de forme

La mise en évidence d'un magnétisme localisé de type 3d, dans ThCo_5 , permet l'analyse en terme de facteur de forme. Le formalisme associé a été décrit en détails par Schweizer et Tasset [8] et est présenté dans l'annexe A.

Dans les composés ThCo_5 , les facteurs de structure magnétique résultent de la contribution des atomes Co_I et Co_{II} . Les valeurs de ces moments, les proportions de moment orbital ont été affinées. Les seules réflexions (h,k,0) mesurées sur ThCo_5 ne permettent pas d'affiner simultanément le pourcentage de moment orbital et la répartition des électrons sur les différentes orbites pour chaque site de cobalt. Nous avons supposé que les occupations de ces différentes orbites sont les mêmes que dans YCo_5 . En effet, dans ThCo_5 comme dans YCo_5 l'aimantation est parallèle à la direction cristallographique, \vec{c} .

Les valeurs obtenues pour le composé ThCo_5 (A) sont comparées à celles de YCo_5 dans le tableau III-5. Essentiellement, et, en accord avec l'observation qualitative faite sur la projection de Fourier, la valeur du moment magnétique pour le site 2c, $1,21 \mu_B$, est bien supérieure à celle, $0,96 \mu_B$, sur le site 3g. La forte contribution orbitale à l'aimantation, en particulier pour les atomes Co_I est en accord avec les résultats obtenus précédemment sur YCo_5 . Elle doit être à l'origine de la forte anisotropie magnétocristalline dans ce type de composé.

Pour le composé ThCo_5 (C), à 110 K dans 15 kOe, la valeur du moment magnétique sur le site 2c, $1,45 \mu_B$ est encore supérieure à celle observée sur le site 3g, $1,30 \mu_B$. Dans ce composé, où le pourcentage d'atomes de cobalt est plus important de 0,3 % par rapport au cristal (A), les moments du cobalt sont environ 20 % supérieurs.

II-2-2 - Ferromagnétisme du cobalt dans l'état de haute aimantation :

ThCo_5 (C) : 4,2 K, 48 kOe et 110 K, 48 kOe

A 4,2 K, nous avons mesuré les rapports de polarisation des réflexions (h k 0) jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$. La dépolarisation due à l'échantillon est la même que à 110 K. Les valeurs de γ et des facteurs

Tableau III-5

Affinement du magnétisme du cobalt dans ThCo_5 (A) à 4,2 K dans un champ de 48 kOe. Comparaison avec YCo_5 .

		YCo_5 [8] T = 300 K	ThCo_5 (A) T = 4.2 K
$m(\text{Co}_I) \mu_B$		1.77 ± 0.02	1.21 ± 0.01
Proportion de moment orbital		0.26 ± 0.05	0.26 ± 0.05
occupation des orbitales	dz^2	0.23 ± 0.03	imposé comme YCo_5
	dxz	0.18 ± 0.12	
	dyz	0.58	
	$d(x^2 - y^2)$	0.58	
$m(\text{Co}_{II}) \mu_B$		1.72 ± 0.02	0.96 ± 0.01
Proportion de moment orbital		0.16 ± 0.04	0.20 ± 0.05
occupation des orbitales	dz^2	0.15 ± 0.02	imposé comme YCo_5
	dxz	0.24 ± 0.04	
	dyz	0.19 ± 0.03	
	$d(x^2 - y^2)$	0.22 ± 0.03	
	dxy	0.20	

Tableau III-6

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites pour ThCo_5 (C) à 4,2 K dans un champ de 48 kOe.

h k l	$\sin\theta/\lambda$	γ	F_M (10^{-12} cm)
1 0 0	0,116	-1,594 (10)	-0,759 (5)
1 1 0	0,200	0,255 (3)	0,309 (3)
2 0 0	0,231	0,400 (5)	0,587 (7)
2 1 0	0,306	-0,772 (6)	-0,376 (3)
3 0 0	0,347	0,134 (1)	0,158 (1)
2 2 0	0,400	0,331 (7)	0,701 (2)
3 1 0	0,417	-0,486 (10)	-0,243 (5)
4 0 0	0,462	0,168 (2)	0,242 (4)
3 2 0	0,504	-0,264 (47)	-0,132 (24)
4 1 0	0,530	0,063 (25)	0,072 (28)
5 0 0	0,584	-0,172 (26)	-0,093 (13)
3 3 0	0,600	0,021 (7)	0,025 (8)
4 2 0	0,612	0,058 (10)	0,081 (12)
5 1 0	0,648	-0,083 (20)	-0,045 (11)
6 0 0	0,694	0,066 (3)	0,128 (5)

Tableau III-7

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites pour ThCo_5 (C) à 110 K dans un champ de 48 kOe

h k l	$\sin\theta/\lambda$	γ	F_M (10^{-12} cm)
1 0 0	0,116	-1,590 (23)	-0,756 (11)
1 1 0	0,200	0,247 (7)	0,298 (8)
2 0 0	0,231	0,392 (5)	0,572 (8)
2 1 0	0,306	-0,720 (14)	-0,345 (6)
3 0 0	0,347	0,131 (1)	0,151 (1)
2 2 0	0,400	0,320 (7)	0,667 (15)

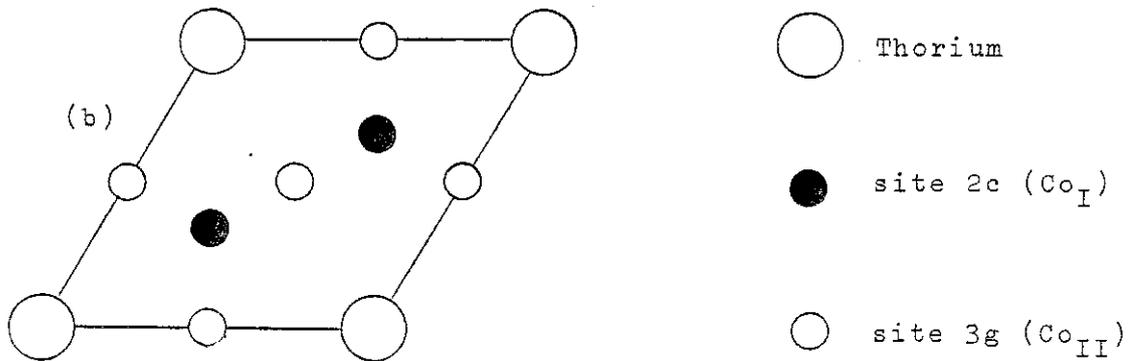
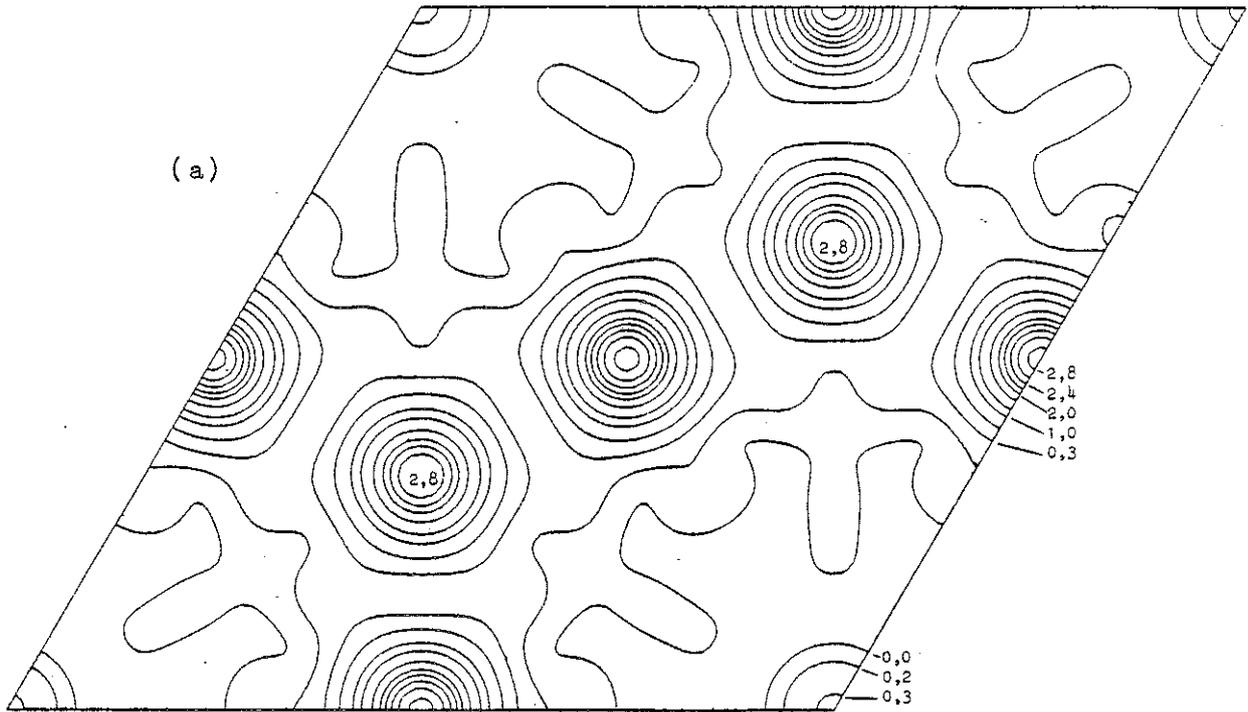


Figure III-3 : a Projection de Fourier selon l'axe $[001]$ de la densité magnétique de ThCo_5 (C) mesurée dans un champ de 48 kOe à 4,2 K contours en $\mu_B/\text{Å}^2$.
b Schéma des atomes en projection.

de structure magnétique sont présentées après correction dans le tableau III-6. A 110 K, sous 48 kOe, les mêmes réflexions ont été mesurées que, à cette température, sous 15 kOe. Les valeurs de γ et de F_M sont présentées dans le tableau III-7.

La projection de Fourier ponctuelle de la densité magnétique du composé ThCo_5 (C) mesurée à 4,2 K sous 48 kOe est présentée sur la figure III-3. Elle met en évidence un arrangement ferromagnétique des moments comme dans le composé ThCo_5 (A) mais les densités d'aimantation maximum sont pratiquement égales sur les deux sites de cobalt: $2,7 \mu_B/\text{\AA}^2$ sur le site 2c et $2,8 \mu_B/\text{\AA}^2$ sur le site 3g. Ainsi la comparaison des projections de Fourier obtenues à 4,2 K avec les cristaux (A) et (C) montre directement que la transition magnétique, observée dans les composés ThCo_5 , est associée à une discontinuité du moment du cobalt dans ce composé ferromagnétique.

L'analyse des facteurs de structure magnétique effectuée sur ce cristal à 4,2 K conduit aux valeurs voisines du moment du cobalt $1,59 \mu_B$ et $1,58 \mu_B$ sur les sites 2c et 3g. Ces valeurs sont respectivement $1,56 \mu_B$ et $1,54 \mu_B$ à 110 K sous 48 kOe. Entre 15 kOe, champ inférieur au champ critique de 25 kOe, et 48 kOe, la discontinuité d'aimantation est de $0,11 \mu_B$ pour le site 2c, et de $0,24 \mu_B$ pour le site 3g.

III-2-3 - Variations thermiques des aimantations spontanées et des susceptibilités du cobalt dans l'état de basse aimantation.

ThCo_5 (A)

A 4,2, 100, 175 et 300 K, nous avons mesuré les rapports de polarisation de réflexions (h k 0) jusqu'à $0,64 \text{\AA}^{-1}$ sous 20 kOe et 48 kOe.

A 300 K, les valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , ont été déduites en utilisant les valeurs des coefficients d'agitation thermique, β_{ij} , déterminés sur SmCo_5 à cette température. A 100 et 175 K, les coefficients d'agitation thermique ont été calculés à partir des valeurs à 4,2 et 300 K en supposant que leurs variations thermiques suivent une loi de Debye. Les facteurs de structure magnétique, F_M , obtenus aux différentes températures sont présentés dans les tableaux III-8 à III-11.

Tableau III-8

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites des valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , pour ThCo_5 (A) à 4,2 K dans un champ de 20 kOe

h k l	$\sin\theta/\lambda$	$F_N (10^{-12} \text{cm})$	γ	$F_M (10^{-12} \text{cm})$
1 0 0	0,116	0,484		*-0,451 (21)
1 1 0	0,200	1,220	0,226 (1)	0,276 (2)
2 0 0	0,231	1,473	0,202 (2)	0,298 (3)
2 1 0	0,306	0,494	-0,512 (4)	-0,252 (2)
3 0 0	0,347	1,187	0,123 (1)	0,146 (1)
2 2 0	0,400	2,130	0,209 (3)	0,446 (7)
3 1 0	0,417	0,507	-0,319 (7)	-0,161 (4)
4 0 0	0,462	1,446	0,087 (1)	0,126 (2)
3 2 0	0,504	0,506	-0,189 (4)	-0,095 (2)
4 1 0	0,530	1,141	0,047 (3)	0,054 (3)
5 0 0	0,578	0,503	-0,151 (6)	-0,076 (3)
3 3 0	0,601	1,129	0,036 (3)	0,040 (4)
4 2 0	0,612	1,412	0,034 (2)	0,048 (3)
5 1 0	0,644	0,539	-0,090 (7)	-0,049 (4)

*Obtenu par mesure de l'intensité intégrée.

Tableau III-9

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduits des valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , pour ThCo_5 (A) à 100 K dans un champ respectivement de 48 et 20 kOe.

h k l	$\sin\theta/\lambda$	$F_N (10^{-12} \text{ cm})$	H = 48 kOe		H = 20 kOe	
			γ	$F_M (10^{-12} \text{ cm})$	γ	$F_M (10^{-12} \text{ cm})$
1 0 0	0,116	0,483				
1 1 0	0,200	1,204	0,228 (1)	0,275 (2)	0,217 (1)	0,261 (2)
2 0 0	0,231	1,443	0,233 (2)	0,337 (3)	0,214 (2)	0,309 (2)
2 1 0	0,306	0,487	-0,560 (4)	-0,273 (2)	-0,528 (3)	-0,257 (1)
3 0 0	0,341	1,150	0,125 (1)	0,144 (1)	0,119 (1)	0,136 (1)
2 2 0	0,400	2,003	0,225 (3)	0,450 (6)	0,211 (3)	0,422 (6)
3 1 0	0,417	0,488	-0,360 (5)	-0,176 (2)	-0,345 (4)	-0,168 (2)
4 0 0	0,462	1,334	0,097 (1)	0,130 (2)	0,088 (1)	0,118 (2)
3 2 0	0,504	0,491	-0,213 (7)	-0,104 (3)	-0,226 (8)	-0,111 (4)
4 1 0	0,530	1,051	0,046 (2)	0,049 (2)	0,051 (2)	0,053 (2)
5 0 0	0,578	0,486	-0,124 (9)	-0,060 (5)	-0,146 (10)	-0,071 (5)
3 3 0	0,601	1,005	0,041 (4)	0,041 (4)	0,035 (4)	0,035 (4)
4 2 0	0,612	1,228	0,040 (2)	0,049 (3)	0,041 (2)	0,051 (3)

Les coefficients d'agitation thermique valent :

$$\beta_{11}(\text{Th}) = 0,06 \quad \beta_{11}(\text{Co}_I) = 0,16 \quad \beta_{11}(\text{Co}_{II}) = 0,08$$

$$\beta_{33}(\text{Th}) = 0,09 \quad \beta_{33}(\text{Co}_I) = 0,10 \quad \beta_{22}(\text{Co}_{II}) = 0,10$$

$$\beta_{33}(\text{Co}_{II}) = 0,11$$

Tableau III-10

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites des valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , pour ThCo_5 (A) à 175 K dans un champ respectivement de 48 et 20 kOe.

h k l	$\sin\theta/\lambda$	$F_N (10^{-12} \text{ cm})$	H = 48 kOe		H = 20 kOe	
			γ	$F_M (10^{-12} \text{ cm})$	γ	$F_M (10^{-12} \text{ cm})$
1 0 0	0,116	0,481	-0,815 (11)	-0,392 (5)		
1 1 0	0,200	1,202	0,220 (1)	0,264 (2)	0,221 (1)	0,266 (2)
2 0 0	0,231	1,452	0,261 (2)	0,379 (3)	0,255 (2)	0,371 (3)
2 1 0	0,306	0,476	-0,582 (4)	-0,277 (2)	-0,593 (4)	-0,282 (2)
3 0 0	0,341	1,137	0,121 (1)	0,137 (1)	0,118 (1)	0,134 (1)
2 2 0	0,400	2,033	0,239 (3)	0,486 (7)	0,228 (3)	0,463 (6)
3 1 0	0,417	0,473	-0,373 (4)	-0,177 (2)	-0,365 (4)	-0,172 (2)
4 0 0	0,462	1,366	0,108 (1)	0,147 (2)	0,101 (1)	0,138 (1)
3 2 0	0,502	0,461			-0,220 (7)	-0,101 (3)
4 1 0	0,530	1,030			0,048 (2)	0,049 (2)
5 0 0	0,578	0,446			-0,146 (10)	-0,065 (4)
333 0	0,601	0,987			0,032 (4)	0,031 (4)
4 2 0	0,612	1,278			0,040 (2)	0,051 (3)

Les coefficients d'agitation thermique valent :

$$\begin{aligned}
 \beta_{11}(\text{Th}) &= 0,11 & \beta_{11}(\text{Co}_I) &= 0,22 & \beta_{11}(\text{Co}_{II}) &= 0,12 \\
 \beta_{33}(\text{Th}) &= 0,17 & \beta_{33}(\text{Co}_I) &= 0,12 & \beta_{22}(\text{Co}_{II}) &= 0,14 \\
 & & & & \beta_{33}(\text{Co}_{II}) &= 0,13.
 \end{aligned}$$

Tableau III-11

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites des valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , pour ThCo_5 (A) à 300 K dans un champ respectivement de 48 et 20 kOe.

h k l	$\sin\theta/\lambda$	$F_N (10^{-12} \text{cm})$	H = 48 kOe		H = 20 kOe	
			γ	$F_M (10^{-12} \text{cm})$	γ	$F_M (10^{-12} \text{cm})$
1 0 0	0,116	0,479	-0,842 (14)	-0,403 (7)	-0,846 (14)	-0,405 (7)
1 1 0	0,200	1,184	0,199 (1)	0,236 (1)	0,194 (1)	0,229 (1)
2 0 0	0,231	1,427	0,242 (2)	0,345 (3)	0,232 (2)	0,331 (3)
2 1 0	0,306	0,459	-0,532 (3)	-0,244 (1)	-0,518 (3)	-0,238 (1)
3 0 0	0,341	1,092	0,108 (1)	0,118 (1)	0,107 (1)	0,117 (1)
2 2 0	0,400	1,929	0,218 (3)	0,421 (5)	0,211 (3)	0,408 (5)
3 1 0	0,417	0,437	-0,338 (4)	-0,148 (2)	-0,325 (4)	-0,142 (2)
4 0 0	0,462	1,273	0,098 (1)	0,125 (2)	0,095 (1)	0,123 (2)

Les coefficients d'agitation thermique sont ceux déterminés sur SmCo_5 à la même température.

Les moments magnétiques des atomes Co_I et Co_{II} sous 48 kOe, aux différentes températures sont présentés dans le tableau III-12.

A la même température, la différence entre les facteurs de structure magnétique, $F_M(\vec{k})$, déterminés respectivement à 48 et 20 kOe, permet, à partir de la variation des moments magnétiques, ΔCo_I et ΔCo_{II} , de déduire les susceptibilités superposées correspondantes (tableau III-13). Les variations thermiques associées présentent toutes deux un maximum vers 160 K (figure III-4). La susceptibilité des atomes Co_{II} les moins magnétiques est la plus forte. Les variations thermiques des aimantations spontanées des atomes de cobalt, déduites des mesures sous 48 kOe et 20 kOe, sont représentées sur la figure III-5. A toute température, l'aimantation du site 3g est inférieure à celle du site 2c, sa variation thermique présente un maximum vers 200 K ; l'augmentation de l'aimantation du site 2c est bien plus faible.

Tableau III-12

Moments magnétiques des atomes Co_I et Co_{II} dans un champ de 48 kOe pour différentes températures

T (K)	Co_I (μ_B)	Co_{II} (μ_B)
4,2	1,21 (1)	0,96 (1)
100	1,28 (2)	1,06 (2)
175	1,31 (2)	1,14 (2)
300	1,19 (2)	1,06 (2)

Tableau III-13

Susceptibilités superposées des atomes Co_I (χ_c) et Co_{II} (χ_g) déduites de la variation respective des moments, ΔCo_I et ΔCo_{II} lorsque le champ est 20 ou 48 kOe.

T	ΔCo_I (μ_B)	ΔCo_{II} (μ_B)	χ_c $\mu_B/\text{Oe.cobalt}$	χ_g $\mu_B/\text{Oe.cobalt}$
4,2	0,017 (5)	0,022 (5)	$0,61 \cdot 10^{-6}$	$0,79 \cdot 10^{-6}$
100	0,028 (5)	0,041 (5)	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
175	0,038 (5)	0,052 (5)	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
300	0,026 (5)	0,033 (5)	$0,93 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$

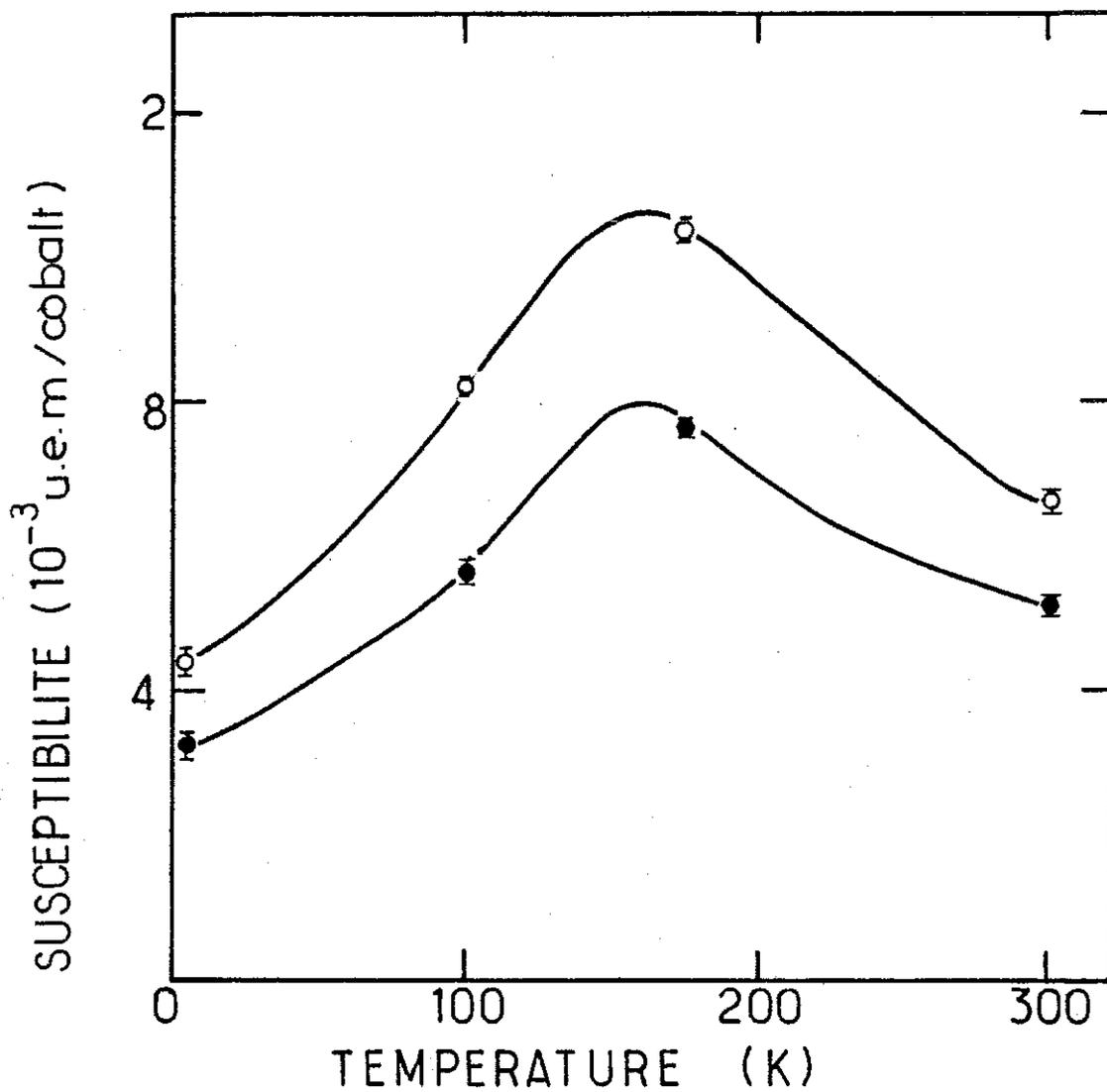


Figure III-4 : Variations thermiques des susceptibilités superposées des atomes de cobalt des sites 2c (●) et 3g (O).

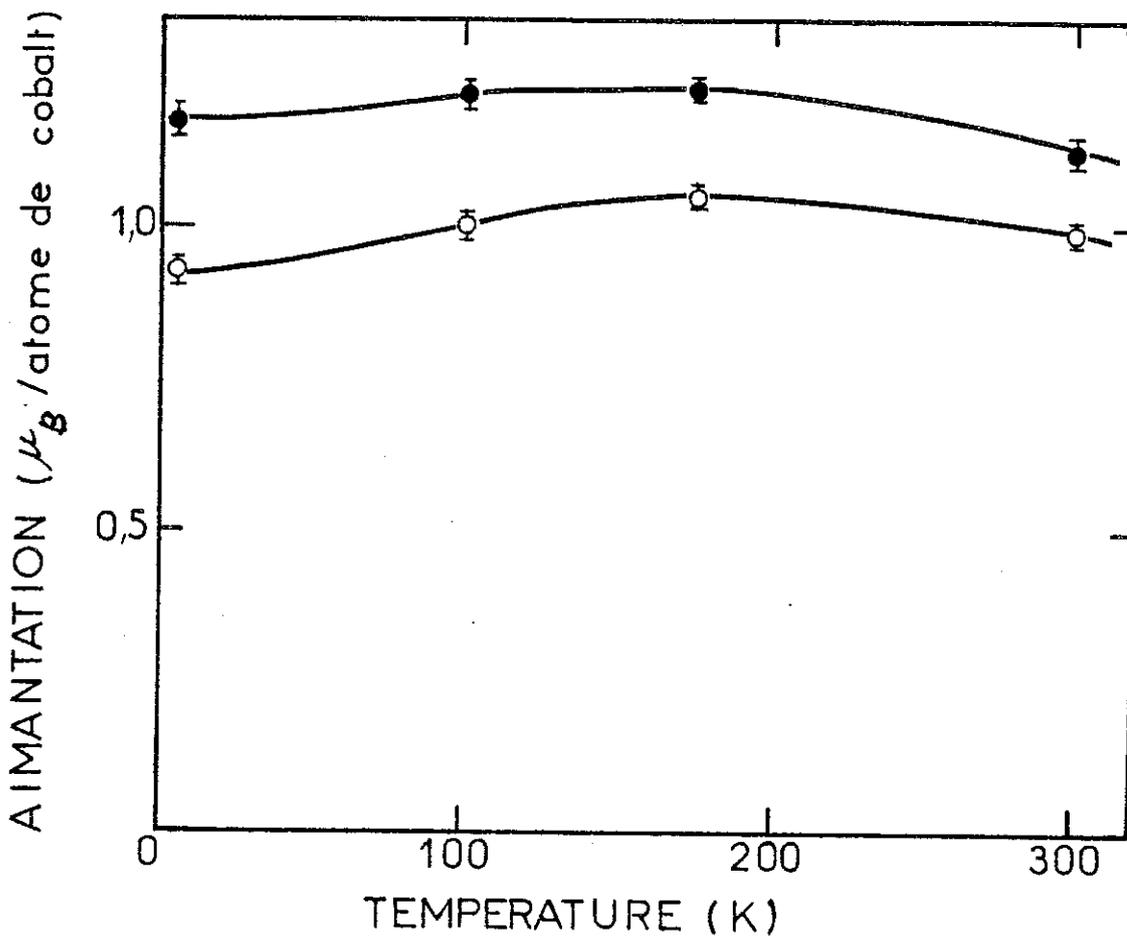


Figure III-5 : Variations thermiques des aimantations spontanées des atomes de cobalt des sites 2c (●) et 3g (○).

III-3 - VARIATION THERMIQUE DU FACTEUR DE FORME DU SAMARIUM DANS SmCo_5 [32]

Dans SmCo_5 , les mesures d'aimantation, méthode macroscopique, ne permettent pas l'analyse quantitative des propriétés du samarium, en particulier en raison de la valeur très supérieure de l'aimantation du cobalt par rapport à celle du samarium. Une étude de diffraction de neutrons polarisés à 4,2 K nous a permis de déterminer le facteur de forme de l'état fondamental de l'ion samarium. Nous avons également réalisé des mesures à 300 K. L'évolution du facteur de forme entre 4,2 K et 300 K a permis une analyse du magnétisme du samarium dans un modèle de champ d'échange et de champ cristallin qui est décrit dans le chapitre V.

III-3-1 - Facteurs de forme de l'état fondamental du samarium

a - Résultats expérimentaux

L'échantillon est un parallélépipède de 1,2 x 1,3 x 5,0 mm dont la grande dimension contient l'axe \vec{c} . La variation de l'intensité de la réflexion (100) avec la longueur d'onde, mesurée sur la diffractomètre D5, présente un maximum très aigu vers 0,5 Å (figure III-6). En effet, d'une part le flux de neutrons après le monochromateur décroît lentement entre 1 Å et 0,5 Å puis rapidement aux longueurs d'onde plus courtes, d'autre part l'absorption du samarium, gigantesque à 1 Å décroît très rapidement jusqu'à 0,4 Å (Annexe B). En conséquence, les mesures ont été réalisées à 0,42 et 0,5 Å. Les longueurs de diffusion à ces deux longueurs d'onde ont été déterminées expérimentalement elles valent respectivement $0,480 \pm 0,006 \cdot 10^{-12}$ cm et $0,532 \pm 0,006 \cdot 10^{-12}$ cm. (Annexe B). Nous avons mesuré les rapports de polarisation, R, des différentes réflexions (h,k,0) et (h,k,1) dans un champ magnétique vertical de 17 kOe, produit par un électro-aimant. La dépolarisation due à l'échantillon a été mesurée ; elle introduit un terme correctif $p_e = 0,985$. La comparaison des mesures des rapports de polarisation effectuées à 0,42 et 0,5 Å sur les mêmes réflexions permet de déterminer les effets de l'extinction. Les paramètres affinés sont $t = 5,3 \cdot 10^{-3}$ mm et $g = 2800$ correspondant à une mosaïque $\eta = 0,35'$. Le tableau III-14 montre le bon accord obtenu entre les valeurs de R observées et calculées. La correction d'extinction, Y_R , ext maximum pour la raie (220) ; elle vaut 7 %.

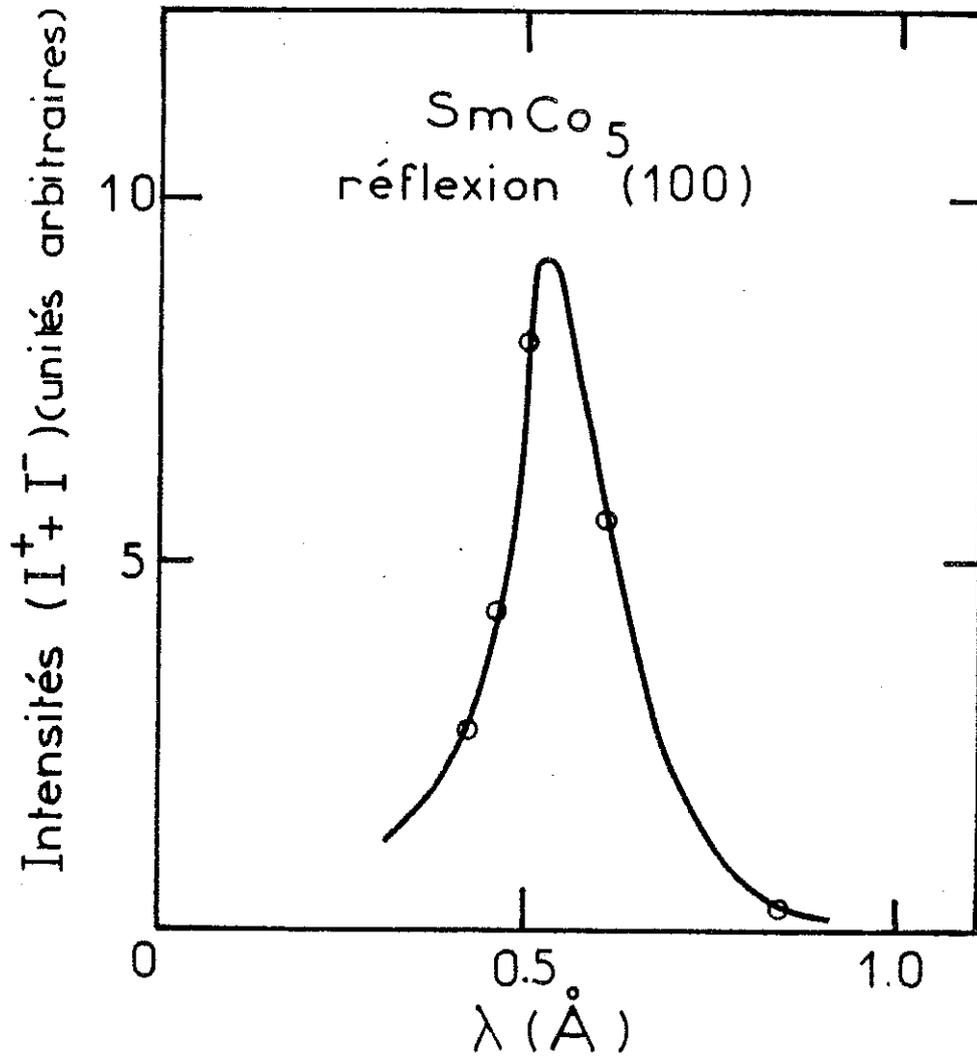


Figure III-6 : Variations de l'intensité de la réflexion (100) avec la longueur d'onde mesurée dans SmCo₅.

Tableau III-14

Affinement de l'extinction dans SmCo_5 : rapports de polarisation, R , calculés et observés à $\lambda = 0,42 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0,50 \text{ \AA}$ respectivement. Y est la correction d'extinction du rapport de polarisation.

h k l	λ	R_{obs}	ΔR_{obs}	R_{calc}	$ R_{\text{obs}} - R_{\text{calc}} $	Y_R
1 1 0	0,42	0,0863	0,0014	0,0870	0,0007	0,977
	0,50	0,1014	0,0005	0,1004	0,0010	0,966
2 0 0	0,42	0,0639	0,0007	0,0638	0,0001	0,958
	0,50	0,0686	0,0004	0,0686	0,0000	0,937
3 0 0	0,42	0,1375	0,0027	0,1398	0,0023	0,991
	0,50	0,1586	0,0019	0,1569	0,0017	0,986
2 2 0	0,42	0,1118	0,0009	0,1114	0,0004	0,952
	0,50	0,1158	0,0005	0,1159	0,0001	0,929
4 0 0	0,42	0,2107	0,0034	0,2180	0,0073	0,990
	0,50	0,2332	0,0021	0,2301	0,0031	0,985

A 4,2 K, nous avons mesuré les rapports de polarisation de 20 réflexions $(h,k,0)$ et $(h,k,1)$. Afin de déduire les valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , les coefficients de Debye-Waller β_{11} , β_{12} et β_{22} utilisés sont ceux déterminés, à 4,2 K, pour le composé ThCo_5 (A) mais les coefficients β_{33} ne sont pas connus. Puisqu'ils n'interviennent que pour le calcul des réflexions $(h,k,1)$ peu nombreuses nous les avons évalués par comparaison avec les autres coefficients. Le coefficient β_{33} du samarium qui, à 300 K, vaut près du double de β_{11} a été pris égal à $0,05 \text{ \AA}^2$. Les coefficients β_{33} des deux sites de cobalt ont été pris égaux à $0,04 \text{ \AA}^2$. Les valeurs correspondantes de γ et F_M sont présentées dans le tableau III-15.

Tableau III-15

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites des valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , pour SmCo_5 à 4,2 K.

h k l	$\sin\theta/\lambda$	$F_N(10^{-12}\text{cm})$	γ	$F_M(10^{-12}\text{cm})$
1 0 0	0,115	0,031	-22,81 (72)	-0,700 (22)
1 0 1	0,171	0,519	0,215 (13)	0,112 (6)
1 1 0	0,200	0,767	0,667 (7)	0,512 (5)
2 0 0	0,231	1,022	0,730 (6)	0,746 (6)
1 1 1	0,236	1,245	0,814 (18)	1,014 (23)
2 1 0	0,305	0,046	- 6,050(570)	-0,277 (26)
2 1 1	0,330	0,522	0,385 (15)	0,201 (8)
3 0 0	0,346	0,737	0,539 (10)	0,397 (7)
3 0 1	0,368	1,215	0,615 (8)	0,748 (10)
2 2 0	0,400	1,683	0,599 (8)	1,007 (14)
3 1 1	0,435	0,515	0,483 (62)	0,249 (32)
4 0 0	0,462	1,006	0,408 (6)	0,410 (6)
3 2 1	0,519	0,531	0,438 (59)	0,233 (32)
4 1 0	0,529	0,700	0,423 (17)	0,296 (12)
3 3 0	0,600	0,692	0,330 (21)	0,229 (15)
4 2 0	0,611	0,976	0,321 (12)	0,313 (12)
6 0 0	0,692	1,518	0,216 (6)	0,328 (9)
4 4 0	0,800	1,448	0,126 (5)	0,182 (7)
6 6 0	1,199	1,163	0,020 (11)	0,023 (13)
12 0 0	1,385	1,020	0,000 (35)	0,000 (35)

b - Séparation des contributions magnétiques du samarium et du cobalt

La projection de Fourier, parallèlement à l'axe \vec{c} , de la densité magnétique du composé SmCo_5 , à 4,2 K est représentée sur la figure III-7. Les densités d'aimantation des deux sites de cobalt sont positives et peu différentes : $3,0 \mu_B/\text{Å}^2$ sur le site 2c et $3,1 \mu_B/\text{Å}^2$ sur le site 3g. La densité d'aimantation du samarium fortement positive au centre du site décroît très vite, devient négative au-delà de $0,35 \text{ Å}$ pour s'annuler à $0,65 \text{ Å}$ (figure III-7). La figure III-8 présente une coupe de la densité d'aimantation selon la direction $[100]$. Nous avons aussi représenté en trait pointillé la projection calculée en attribuant à tous les facteurs de structure mesurés la valeur théorique en supposant que seul le samarium est magnétique et porte un moment égal à celui de l'ion libre ($0,714 \mu_B$). La densité expérimentale est inférieure à celle calculée. Ainsi, à 4,2 K, le moment du samarium n'a pas sa valeur maximale. Intégrant la densité d'aimantation sur un rayon de $1,2 \text{ Å}$ autour du samarium, on obtient une valeur approximative du moment de $0,3 \mu_B$. Le moment du samarium, fortement réduit, est couplé ferromagnétiquement aux moments de cobalt.

L'analyse quantitative du magnétisme du samarium nécessite la séparation des contributions respectives du samarium et du cobalt à chaque facteur de structure. Pour ce faire, nous introduisons la condition que les atomes de samarium occupent un site de symétrie hexagonale, la densité d'aimantation associée doit être pratiquement cylindrique. Le facteur de forme du samarium pour l'ensemble des réflexions $(h,k,0)$ ne doit pas, dans ces conditions, présenter d'anisotropie. Tenant compte de cette propriété, et supposant que les facteurs de forme du cobalt dans SmCo_5 et YCo_5 sont identiques, nous avons déterminé pour chaque réflexion les contributions respectives du cobalt et du samarium (tableau III-16). Les moments magnétiques du cobalt sur chaque site cristallographique valent respectivement $\mu_{\text{CoI}} = 1,86(3) \mu_B$ et $\mu_{\text{CoII}} = 1,77(3) \mu_B$. Les amplitudes magnétiques du samarium en fonction de $\sin\theta/\lambda$ sont portées sur la figure III-9 (a). Un maximum est observé pour $\sin\theta/\lambda \approx 0,4 \text{ Å}^{-1}$ de même que pour le facteur de forme correspondant au moment maximum de $0,714 \mu_B$. Mais aux faibles valeurs de $\sin\theta/\lambda$, les amplitudes magnétiques expérimentales sont fortement réduites.

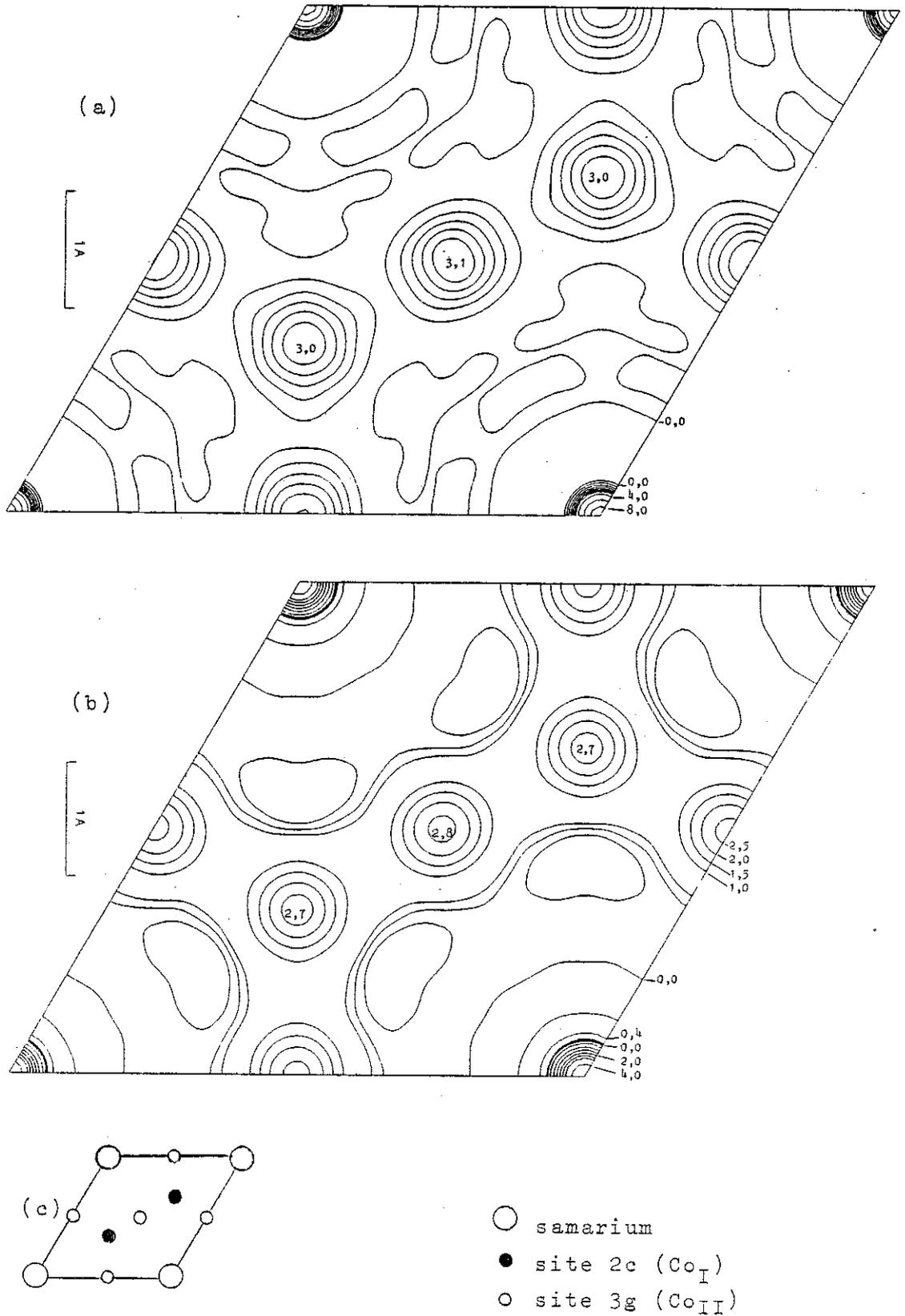


Figure III-7 : Projection de Fourier selon l'axe 001 de la densité magnétique de $SmCo_5$ à 4,2 K (a) et à 300 K (b). Contours en $\mu_B/\text{\AA}^2$. Schéma des atomes de projection (c).

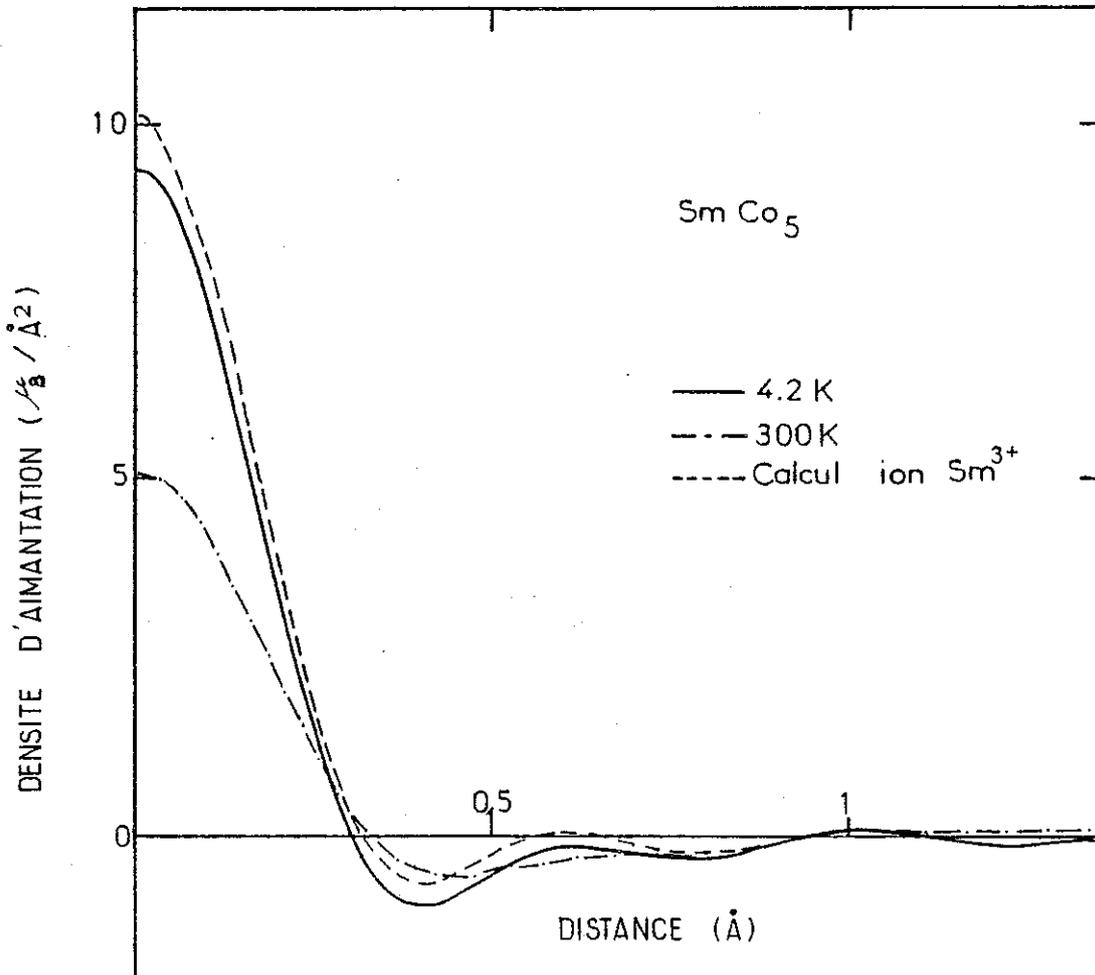


Figure III-8 : Coupe suivant l'axe a de la densité magnétique projetée selon l'axe [001] de SmCo₅ à 4,2 et 300 K. En pointillé, densité magnétique théorique de l'ion Sm³⁺.

Tableau III-16

Contribution du cobalt F_M^{Co} aux amplitudes magnétiques mesurées dans $SmCo_5$ à 4,2 K. Facteurs de structure magnétique du samarium normalisés à 0 K.

h k l	F_M^{Co} (μ_B)	F_M^{Sm} exp W_{sm} (μ_B)
1 1 0	1,410 (35)	0,431 (50)
2 0 0	2,150 (22)	0,464 (35)
3 0 0	0,818 (24)	0,645 (32)
2 2 0	2,560 (52)	0,905 (85)
4 0 0	0,671 (16)	0,741 (30)
4 1 0	0,330 (24)	0,847 (45)
3 3 0	0,237 (23)	0,664 (80)
4 2 0	0,189 (15)	0,868 (34)
6 0 0	0,382 (12)	0,790 (25)
4 4 0	0,145 (10)	0,521 (20)
6 6 0	- 0,033 (15)	0,140 (45)
12 0 0	- 0,012 (15)	0,072 (40)

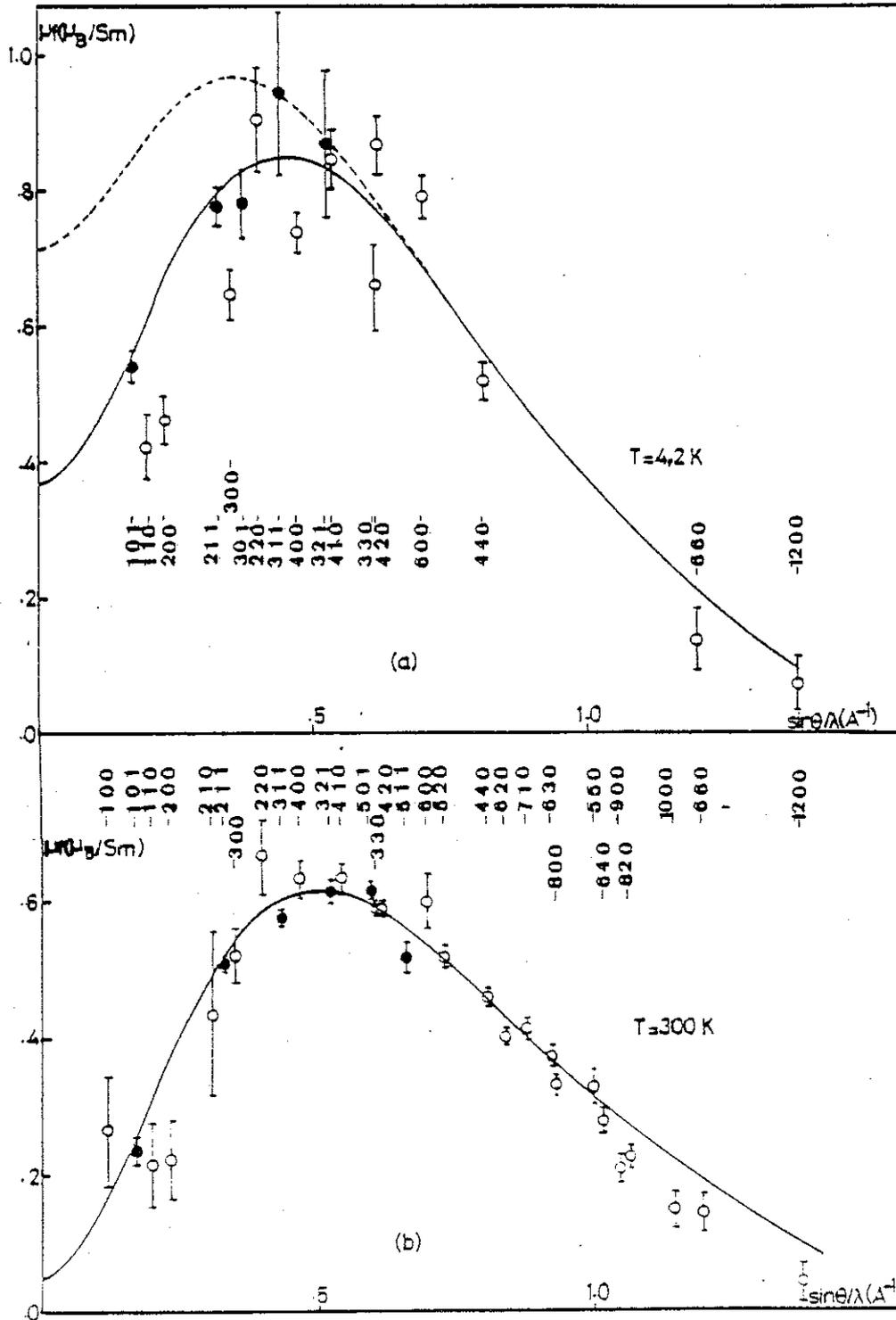


Figure III-9 : Facteurs de structure magnétique du samarium déduits des mesures de SmCo_5 . a - 4,2 K ; b - 300 K. En pointillé : facteur de forme théorique de l'ion Sm^{3+} .

III-4 - FACTEUR DE FORME DU SAMARIUM A 300 K

Nous avons mesuré, à 300 K, les rapports de polarisation de 37 raies $(h,k,0)$ et $(h,k,1)$ jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 1,38 \text{ \AA}^{-1}$. Les valeurs de γ , après corrections sont présentées dans le tableau III-17. Les facteurs de structure magnétique ont été calculés par la relation $F_M = \gamma F_N$ en utilisant les facteurs de structure nucléaire, F_N , déduits de l'affinement de la structure à la même température (tableau III-17).

La projection de la densité d'aimantation, obtenue avec l'ensemble des réflexions jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 1,20 \text{ \AA}^{-1}$ est comparée à la projection obtenue à 4,2 K, figure III-7. Les densités d'aimantation autour des sites de cobalt sont pratiquement identiques sur les deux projections, au contraire la densité d'aimantation autour du samarium est fortement réduite à 300 K. Une telle propriété met directement en évidence la prépondérance des interactions Co-Co par rapport aux interactions Sm-Co.

L'analyse des facteurs de structure magnétique a été effectuée de la même façon que à 4,2 K. Les contributions respectives du cobalt et du samarium sont reportées dans le tableau III-18. Les amplitudes magnétiques du samarium déduites sont comparées à celles déterminées à 4,2 K sur la figure III-9 (b). A 300 K, le facteur de forme du samarium présente un pic encore plus accentué que à 4,2 K. A l'intérieur du multiplet fondamental, le facteur de forme ne devrait pas dépendre de la température, nous montrons dans le chapitre V que l'évolution thermique observée doit être attribuée à l'influence des multiplets excités qui dans le cas du samarium sont à 1400 K et 3200 K au-dessus du multiplet fondamental.

Tableau III-17

Valeurs de γ et des facteurs de structure magnétique, F_M , déduites des valeurs des facteurs de structure nucléaire, F_N , pour SmCo_5 à 300 K.

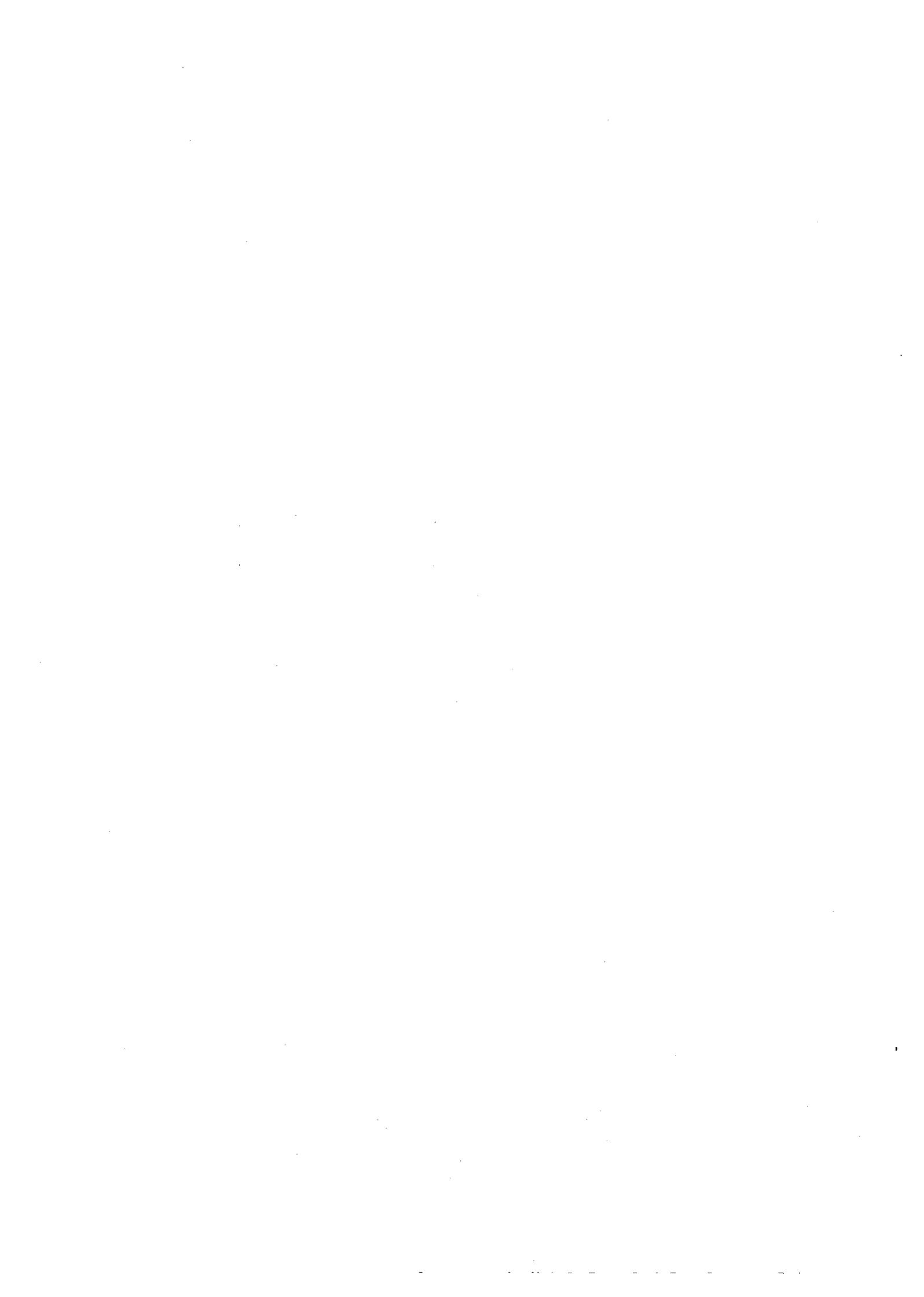
h k l	$\sin\theta/\lambda$	$F_N(10^{-12}\text{cm})$	γ	$F_M(10^{-12}\text{cm})$
1 0 0				-0,759 (19)*
1 0 1	0,171	0,491	0,059 (10)	0,029 (5)
1 1 0	0,200	0,744	0,585 (5)	0,435 (3)
2 0 0	0,231	0,991	0,669 (5)	0,663 (4)
2 1 0	0,305	0,045	-	-0,345 (28)*
1 1 1	0,236	1,194	0,846 (2)	1,01 (2)
2 0 1	0,263	-0,445	2,358	-1,049 (4)
2 1 1	0,330	0,486	0,260 (5)	0,126 (2)
3 0 0	0,346	0,680	0,475 (4)	0,323 (3)
3 0 1	0,368	1,101	0,574 (4)	0,632 (5)
2 2 0	0,400	1,511	0,554 (6)	0,837 (8)
3 1 1	0,435	0,463	0,299 (6)	0,138 (3)
4 0 0	0,462	0,900	0,379 (4)	0,341 (5)
4 0 1	0,478	0,355	0,596 (13)	-0,212 (6)
3 2 1	0,519	0,446	0,310 (10)	0,138 (5)
4 1 0	0,529	0,565	0,341 (4)	0,193 (2)
4 1 1	0,544	0,933	0,332 (3)	0,310 (3)
5 0 1	0,591	0,419	0,288 (5)	0,121 (2)
3 3 0	0,600	0,520	0,304 (7)	0,158 (3)
4 2 0	0,611	0,785	0,243 (2)	0,191 (2)
3 3 1	0,613	0,861	0,259 (2)	0,223 (1)
5 1 1	0,655	0,412	0,261 (8)	0,108 (2)
6 0 0	0,692	1,104	0,183 (4)	0,202 (2)
5 2 0	0,721	0,437	0,261 (6)	0,114 (2)
5 2 1	0,732	0,732	0,180 (5)	0,132 (4)
4 4 0	0,800	0,948	0,115 (2)	0,109 (2)
6 2 0	0,832	0,625	0,111 (2)	0,069 (2)
7 1 0	0,871	0,340	0,199 (12)	0,068 (4)
6 3 0	0,916	0,316	0,181 (12)	0,057 (4)
8 0 0	0,923	0,542	0,083 (5)	0,045 (2)
5 5 0	0,999	0,269	0,172 (25)	0,046 (7)
6 4 0	1,006	0,482	0,63 (5)	0,030 (2)
9 0 0	1,039	0,250	0,125 (15)	0,031 (4)
8 2 0	1,058	0,605	0,040 (3)	0,024 (2)
10 0 0	1,154	0,382	0,026 (13)	0,010 (3)
6 6 0	1,199	0,453	0,022 (13)	0,010 (3)
12 0 0	1,385	0,292	0,000 (15)	0,000 (5)

*Valeurs obtenues par mesure des intensités intégrées.

Tableau III-18

Contribution du cobalt, F_M^{Co} aux amplitudes magnétiques mesurées dans $SmCo_5$ à 300 K. Facteurs de structure magnétique du samarium normalisés à 0 K.

h k l	F_M^{Co} (μ_B)	F_M^{Sm} exp W_{Sm} (μ_B)
1 0 0	- 3,075 (40)	0,263 (80)
1 1 0	1,405 (40)	0,215 (60)
2 0 0	2,252 (50)	0,220 (60)
2 1 0	- 1,567 (40)	0,430 (120)
3 0 0	0,725 (25)	0,520 (45)
2 2 0	2,511 (50)	0,665 (65)
4 0 0	0,745 (16)	0,625 (25)
4 1 0	0,206 (8)	0,635 (13)
3 3 0	0,133 (8)	0,595 (15)
4 2 0	0,257 (8)	0,595 (10)
6 0 0	0,321 (15)	0,600 (35)
5 2 0	0,075 (10)	0,515 (15)
4 4 0	0,113 (7)	0,455 (10)
6 2 0	0,017 (4)	0,400 (12)
7 1 0	0,018 (4)	0,413 (16)
6 3 0	0,012 (4)	0,375 (15)
8 0 0	- 0,010 (4)	0,330 (16)
5 5 0	0,015 (5)	0,330 (26)
6 4 0	- 0,019 (5)	0,275 (1)
9 0 0	0,022 (15)	0,210 (18)
8 2 0	- 0,014 (10)	0,230 (15)
10 0 0	- 0,020 (15)	0,150 (25)
6 6 0	- 0,017 (15)	0,145 (25)
12 0 0	- 0,010 (15)	0,045 (25)
0 1 1	- 0,119 (5)	0,233 (25)
2 1 1	- 0,009 (4)	0,511 (9)
3 1 1	0,007 (5)	0,576 (11)
3 2 1	0,005 (5)	0,613 (18)
5 0 1	- 0,027 (8)	0,615 (13)
5 1 1	0,017 (8)	0,517 (17)



CHAPITRE IV

MÉTAMAGNÉTISME DU COBALT DANS LE COMPOSÉ ThCo_5

IV-1 - TRANSITION MAGNETIQUE ENTRE UN ETAT DE BASSE AIMANTATION ET

UN ETAT DE HAUTE AIMANTATION

Les mesures d'aimantation sur les monocristaux ThCo_5 ont mis en évidence une transition entre deux états magnétiques. L'étude des composés ThCo_5 (A) et ThCo_5 (C) par diffraction de neutrons polarisés à 4,2 K a permis de préciser la nature de la transition. Dans le composé ThCo_5 (A), les moments des atomes de cobalt sont couplés ferromagnétiquement, leurs valeurs sur les deux sites diffèrent. Dans le composé ThCo_5 (C), les moments des atomes des deux sites, nettement supérieurs, sont couplés ferromagnétiquement et sont égaux : le phénomène de métamagnétisme observé dans ThCo_5 ne résulte pas d'un retournement de l'aimantation, mais d'une augmentation brusque de l'aimantation des atomes de cobalt.

IV-1-1 - Aimantation et susceptibilité du cobalt de part et d'autre

de la transition

Dans l'état de basse aimantation, à 4,2 K, les moments du cobalt sur les deux sites déduits de l'étude de neutrons polarisés valent respectivement $1,21 \mu_B$ sur le site 2c et $0,96 \mu_B$ sur le site 3g. Les variations thermiques associées présentent un maximum, celui observé sur le site 3g étant plus accentué. Au-dessus de la transition, dans l'état de haute aimantation, les moments des atomes de cobalt des deux sites valent $1,61 \mu_B$. La décroissance thermique continue de l'aimantation mesurée dans un champ de 150 kOe correspond à un comportement caractéristique du ferromagnétisme "normal" (figure II-6). A 4,2 K, la suscep-

tibilité dans l'état de basse aimantation, $20 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole ($3,6 \cdot 10^{-7} \mu_B/0e$), est très importante ; sa variation thermique présente un maximum marqué vers 160 K. La valeur de la susceptibilité superposée dans l'état de haute aimantation est d'un ordre de grandeur inférieure : à 4,2 K, $2,5 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole, valeur comparable à $1,3 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole mesurée dans YCo_5 , où le moment des atomes de cobalt vaut $1,9 \mu_B$ environ. De plus, les susceptibilités dans l'état de haute aimantation sont peu sensibles à l'effet de la température.

Ainsi dans $ThCo_5$, des anomalies sont observées dans le comportement de l'aimantation et de la susceptibilité. Il peut sembler, a priori, qu'une étude par diffraction de neutrons polarisés doit permettre de différencier directement le rôle respectif des deux sites de cobalt puisqu'elle donne accès à la valeur des moments de chaque site, μ_c et μ_g et des susceptibilités χ_c et χ_g associées à une variation de champ ΔH_a :

$$\chi_c = \frac{\Delta \mu_c}{\Delta H_a} \quad (IV-1)$$

$$\chi_g = \frac{\Delta \mu_g}{\Delta H_a} \quad (IV-2)$$

Mais les moments magnétiques sont couplés par l'intermédiaire des interactions d'échange très fortes ; il en résulte que la variation de l'aimantation sur un site n'est pas indépendante de la variation sur l'autre site. Pour une analyse quantitative des propriétés il est nécessaire de tenir compte de ce couplage. Dans l'approximation du champ moléculaire, les variations des aimantations peuvent s'exprimer en fonction des susceptibilités intrinsèques χ_c^i et χ_g^i :

$$\Delta \mu_c = \chi_c^i (3n_{cc} \Delta \mu_c + 6n_{cg} \Delta \mu_g + \Delta H_a) \quad (IV-3)$$

$$\Delta \mu_g = \chi_g^i (4n_{gg} \Delta \mu_g + 4n_{cg} \Delta \mu_c + \Delta H_a) \quad (IV-4)$$

où l'on n'a tenu compte que des interactions entre premiers voisins. n_{gg} , n_{cc} et n_{cg} sont les coefficients de champ moléculaire entre deux atomes de cobalt, respectivement du site 3g, du site 2c et appartenant à deux sites différents.

La variation de l'aimantation des atomes de cobalt d'un site en fonction du champ appliqué et de la variation de l'aimantation des atomes de cobalt de l'autre site sous l'effet de ce champ s'exprime par :

$$\Delta\mu_c = \chi'_c (6n_{cg} \Delta\mu_g + \Delta H_a) \quad (\text{IV-5})$$

$$\Delta\mu_g = \chi'_g (4n_{gg} \Delta\mu_c + \Delta H_a). \quad (\text{IV-6})$$

où :

$$\chi'_c = \frac{\chi_c^i}{1 - 3n_{cc} \chi_c^i} \quad (\text{IV-7})$$

$$\chi'_g = \frac{\chi_g^i}{1 - 4n_{gg} \chi_g^i} \quad (\text{IV-8})$$

sont les susceptibilités renforcées par les interactions d'échange des atomes de cobalt du site considéré. Les susceptibilités mesurées expérimentalement s'expriment en fonction de ces susceptibilités renforcées :

$$\chi_c = \frac{\chi'_c (1 + 6n \chi'_g)}{1 - 24n^2 \chi'_c \chi'_g} \quad (\text{IV-9})$$

$$\chi_g = \frac{\chi'_g (1 + 4n \chi'_c)}{1 - 24n^2 \chi'_c \chi'_g} \quad (\text{IV-10})$$

Les distances entre atomes de cobalt premiers voisins sont proches de 2,5 Å sauf celles entre atomes du site 2c qui atteignent 2,9 Å. Dans le modèle schématique développé ici nous avons supposé les coefficients de champ moléculaire égaux. Leur valeur, n, a été estimée à partir de la valeur de la température de Curie des composés, 496 K pour ThCo₅ (A), 730 K pour ThCo₅ (C). En effet l'énergie d'interaction magnétique s'écrit :

$$E_M = \frac{1}{2} n \langle \mu \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T_c \quad (\text{IV-11})$$

Considérant qu'un atome de cobalt est entouré en moyenne de 8,5 atomes de cobalt portant un moment moyen $\langle \mu \rangle$ (de 1 μ_B pour ThCo₅ (A) et 1,6 μ_B pour ThCo₅ (C)), conduit à la valeur moyenne : $n = 0,21 \cdot 10^7$ Oe/ μ_B . Les équations (IV-5) et (IV-6) s'écrivent alors :

$$\Delta\mu_c = \chi'_c (1,26 \cdot 10^7 \Delta\mu_g + \Delta H_a) \quad (\text{IV-12})$$

$$\Delta\mu_g = \chi'_g (0,84 \cdot 10^7 \Delta\mu_c + \Delta H_a) \quad (\text{IV-13})$$

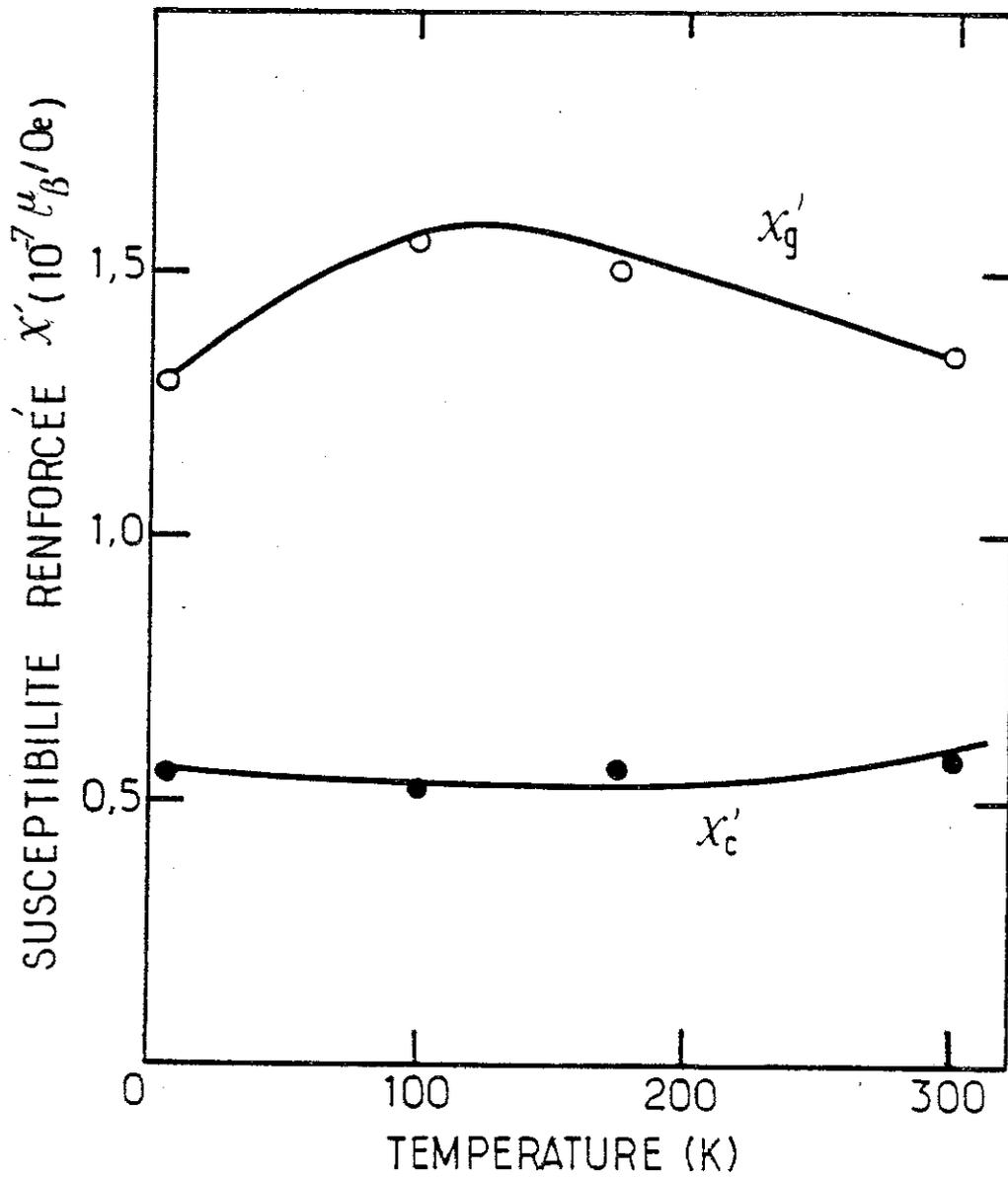


Figure IV-1 : Variations thermiques des susceptibilités renforcées des atomes de cobalt du site 2c, χ'_c et du site 3g, χ'_g , déduites de l'étude de neutrons polarisés.

Les valeurs expérimentales de $\Delta\mu_c$ et $\Delta\mu_g$ obtenues pour une variation ΔH_a de 28 kOe, permettent de déduire la susceptibilité renforcée de chaque site (tableau IV-1 et figure IV-1). La valeur de χ'_g est nettement supérieure à la valeur de χ'_c , et sa variation thermique présente un maximum peu marqué vers 150 K. Enfin, les valeurs des susceptibilités intrinsèques non renforcées d'échange χ_c^i et χ_g^i sont déduites des valeurs de χ'_c et χ'_g à partir des relations IV-7 et IV-8 (tableau IV-1). Au maximum de la variation de χ'_g est associé un maximum dans la variation de χ_g^i .

Tableau IV-1

Susceptibilités superposées expérimentales, χ , susceptibilités renforcées d'échange χ' , susceptibilités intrinsèques χ^i des atomes de cobalt des deux sites. leurs valeurs sont données en $10^{-7} \mu_B/\text{Oe.cobalt}$.

T (K)	χ_c	χ_g	χ'_c	χ'_g	χ_c^i	χ_g^i
4,2	6,1	7,9	0,55	1,29	0,41	0,62
100	10,0	14,0	0,51	1,56	0,39	0,67
175	13,0	18,0	0,56	1,50	0,41	0,66
300	9,3	11,2	0,58	1,34	0,43	0,63

Dans l'état de haute aimantation les susceptibilités superposées des atomes de cobalt de chaque site n'ont pas été déterminées directement par diffraction de neutrons polarisés. Mais les moments des atomes de cobalt ont la même valeur, leur variation thermique est régulière ; nous avons supposé que leurs susceptibilités sont les mêmes, ce qui permet de les déduire de la susceptibilité macroscopique. Sous l'effet d'une variation de champ ΔH_a , la variation totale du moment du composé s'écrit :

$$\Delta\mu_T = 2\Delta\mu_c + 3\Delta\mu_g \quad (\text{IV-14})$$

$$= \chi^i \left[2\Delta\mu_c(9n) + 3\Delta\mu_g(8n) + 5\Delta H_a \right] \quad (\text{IV-15})$$

$$\approx \chi^i (8,5n \Delta\mu_T + 5\Delta H_a) \quad (\text{IV-16})$$

où χ^i est la susceptibilité intrinsèque d'un atome de cobalt. La susceptibilité expérimentale $\chi_T = \Delta\mu_T/\Delta H_a$ s'écrit alors :

$$\chi_T = \frac{5\chi^i}{1 - 8,5n \chi^i} \quad (\text{IV-17})$$

A 4,2 K nous avons mesuré dans l'état de haute aimantation une susceptibilité moyenne, χ_T , de $4,3 \cdot 10^{-7} \mu_B/\text{Oe}$. La valeur correspondante de χ^i est $0,34 \cdot 10^{-7} \mu_B/\text{Oe}$.

IV-1-2 - Role particulier des atomes de cobalt du site 3g

Les susceptibilités expérimentales sont renforcées par les interactions d'échange (relations IV-9 et IV-10). Le coefficient $1/[1 - 24n^2 \chi'_c \chi'_g]$ varie de 4 à 14 entre 4,2 et 150 K, conduisant à un maximum très marqué dans les variations thermiques de χ_c et χ_g . Une telle augmentation résulte des variations des susceptibilités χ'_c et χ'_g avec la température, étudiées dans le paragraphe précédent : χ'_c est pratiquement indépendant de la température ; à la faible augmentation de χ'_g (ou de χ_g^i) correspond une très forte variation du coefficient $1/[1 - 24n^2 \chi'_c \chi'_g]$ car le terme $24n^2 \chi'_c \chi'_g$ est proche de la valeur 1.

Dans la même analyse la transition magnétique induite par un champ appliqué doit résulter d'une augmentation avec le champ de χ'_c ou χ'_g entraînant une divergence des susceptibilités expérimentales. Avant la transition, la susceptibilité renforcée des atomes de cobalt du site 3g, $1,29 \cdot 10^{-7} \mu_B/\text{Oe}$ à 4,2 K, est bien supérieure à celle des atomes du site 2c, $0,55 \cdot 10^{-7} \mu_B/\text{Oe}$. Au-dessus du champ critique, les susceptibilités renforcées valent environ $0,45 \cdot 10^{-7} \mu_B/\text{Oe}$; elles sont proches de celles du site 2c dans l'état de basse aimantation. La valeur constante de la susceptibilité des atomes du site 2c indique que, pour ces atomes, le magnétisme de la bande 3d n'est pas modifié au passage de la transition. Celle-ci doit donc être attribuée à une augmentation de la seule susceptibilité χ'_g avec le champ appliqué qui provoque une divergence simultanée de χ_c et χ_g et les sauts d'aimantations

associés. Après la transition la valeur du moment du cobalt sur les deux sites est supérieure et elle dépend peu du champ appliqué. La variation de l'aimantation des atomes du site 2c en fonction du champ et de la variation correspondante de l'aimantation du site 3g est donnée par la relation IV-12. A la valeur de $\Delta\mu_g$, associée à la transition, $0,61 \mu_B$, correspond une valeur calculée de $\Delta\mu_c$ de $0,42 \mu_B$. Elle est proche de la valeur expérimentale ($0,39 \mu_B$). Un tel accord était attendu puisque χ'_c a la même valeur de part et d'autre de la transition. Au contraire, χ'_g subissant une discontinuité à la transition, ce type d'analyse ne conduit pas à une valeur calculée de $\Delta\mu_g$ en accord avec l'expérience.

En conclusion, dans ThCo_5 , l'augmentation de la susceptibilité avec la température, la transition magnétique induite par un champ appliqué se manifestent sur les deux sites cristallographiques. Mais l'analyse des résultats montre que ces propriétés particulières caractérisent en fait le seul magnétisme des atomes du site 3g. Ce sont les interactions d'échange entre les atomes des deux sites qui entraînent un comportement semblable pour les atomes du site 2c.

IV-1-3 - Influence de la teneur en cobalt de l'alliage sur la transition

Les propriétés particulières de ThCo_5 dépendent fortement de la teneur en cobalt. A 4,2 K la transition a lieu dans des champs appliqués valant respectivement 63 kOe pour ThCo_5 (A) et 5 kOe pour ThCo_5 (B) ; dans l'alliage ThCo_5 (C) la transition a déjà eu lieu en champ nul. Le saut d'aimantation à la transition diminue fortement lorsque la teneur en cobalt augmente. Dans l'état de haute aimantation, l'aimantation du cobalt ne dépend, au contraire, pratiquement pas de la composition de l'échantillon.

a - Variation du champ critique avec la composition

Dans ThCo_5 (A), la valeur du champ critique est obtenue directement par l'expérience (figure II-4) ; dans tout le domaine de température étudié, le champ critique varie linéairement avec le carré de la température (figure IV-2). Dans ThCo_5 (B) une même variation est également observée permettant de déduire à 4,2 K une valeur du champ critique de 5 kOe en parfait accord avec la détermination indirecte décrite au paragraphe II-2-3, par comparaison de l'hystérésis de la transition dans les échantillons (A) et (B). Dans ThCo_5 (C) où le

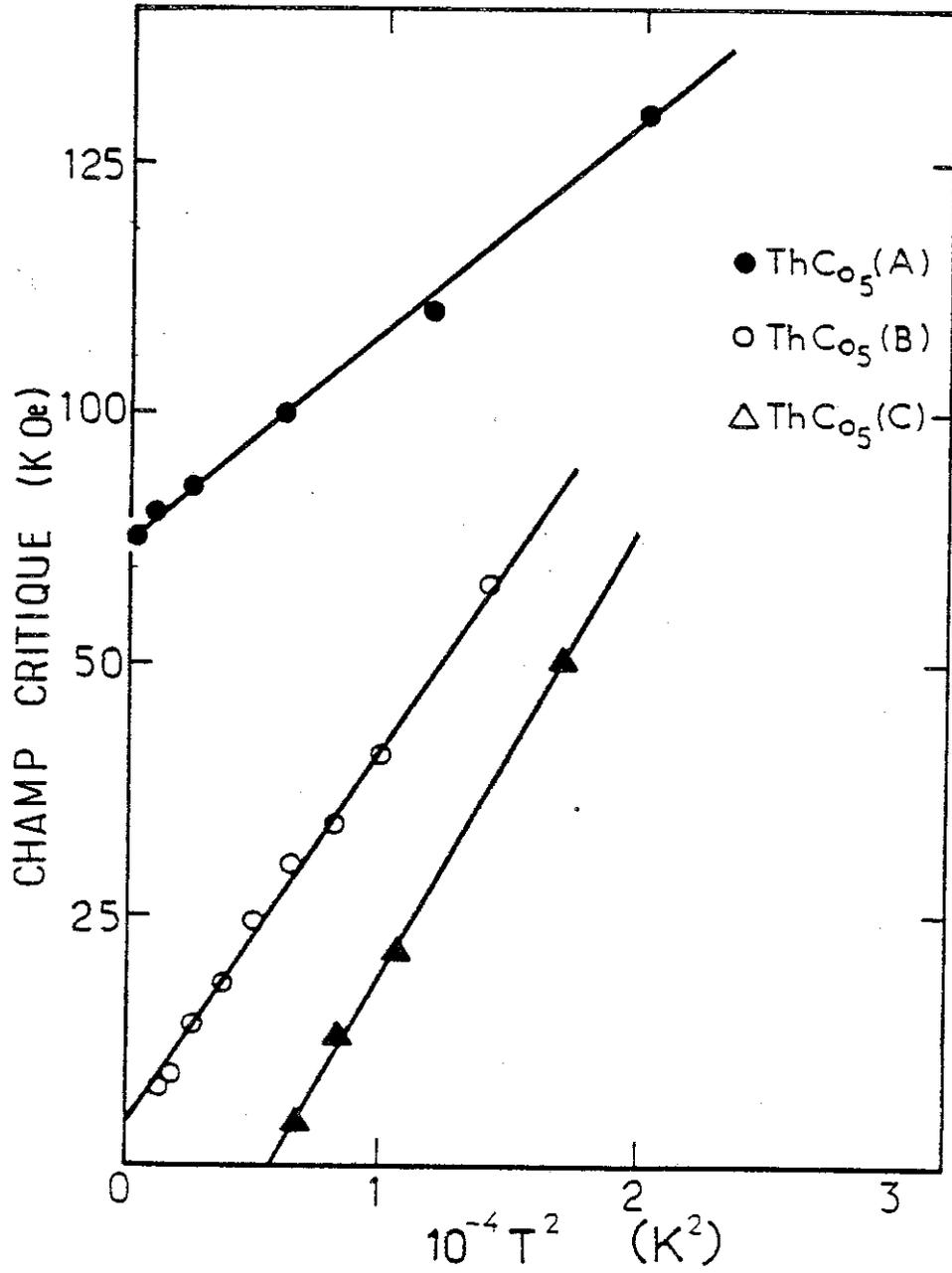


Figure IV-2 : Variation du champ critique dans les alliages ThCo₅ en fonction du carré de la température.

champ critique n'existe qu'au-dessus de 80 K, nous pouvons déduire par extrapolation vers les basses températures une valeur du champ critique de -25 kOe à 4,2 K qui met en évidence pour cet échantillon la plus grande stabilité de l'état de haute aimantation par rapport à celui de basse aimantation (figure IV-2).

Comme nous l'avons montré dans le chapitre I, la variation de composition à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase ThCo_5 est due à la présence de paires d'atomes de cobalt substitués aux atomes de thorium. Dans ThCo_5 (A) correspondant à la formule $\text{Th}_{0,965}\text{Co}_{5,07}$ ce taux est de 3,5 % ; dans ThCo_5 (B) ($\text{Th}_{0,96}\text{Co}_{5,08}$) il est de 4 %, et dans ThCo_5 (C) ($\text{Th}_{0,95}\text{Co}_{5,10}$) de 5 %. La diminution du champ critique associée à l'augmentation du taux de substitutions doit résulter des interactions magnétiques supplémentaires créées par les atomes de cobalt substitués. Sur la figure IV-3 nous avons reporté la variation du champ critique, H_c , en fonction du taux de substitutions. Une croissance de 1 % du nombre de paires d'atomes de cobalt en substitution entraîne une diminution du champ critique de 60 kOe environ. La probabilité correspondante pour un atome du site 3g d'avoir un atome substitué proche voisin est de 4 %. D'après la figure IV-3, les interactions magnétiques supplémentaires ainsi introduites sont équivalentes à un champ moléculaire de 60 kOe. Soit :

$$\Delta H_m = 60 \text{ kOe} = \frac{4}{100} n_{\text{sub}} \mu_{\text{sub}} \quad (\text{IV-18})$$

Attribuant à μ_{sub} la valeur de $1,6 \mu_B$ conduit à une valeur de n_{sub} de $0,94 \cdot 10^6 \text{ Oe}/\mu_B$, du même ordre de grandeur que celle du coefficient de champ moléculaire moyen déduit de la température de Curie.

b - Mise en évidence d'effets inhomogènes

Au-delà du champ critique, l'aimantation des alliages est pratiquement la même quel que soit le taux de substitutions, $1,6 \mu_B$ par atome. Au contraire dans l'état de basse aimantation, une augmentation de 0,5 % du taux de substitutions entraîne une augmentation de l'aimantation par atome de cobalt de $0,15 \mu_B$, soit 15 % environ. En effet les atomes de cobalt en substitutions interagissent avec les atomes de cobalt proches voisins, un atome de cobalt du site 3g est ainsi soumis à un champ moléculaire supplémentaire de l'ordre de 10^6 Oe suffisant pour induire la transition vers l'état de haute aimantation. Dans un alliage tel que ThCo_5 (A) où le taux de substitutions est de 3,5 %, 14 % des atomes de cobalt du site 3g doivent d'après cette analyse schématique être dans l'état de haute aimantation.

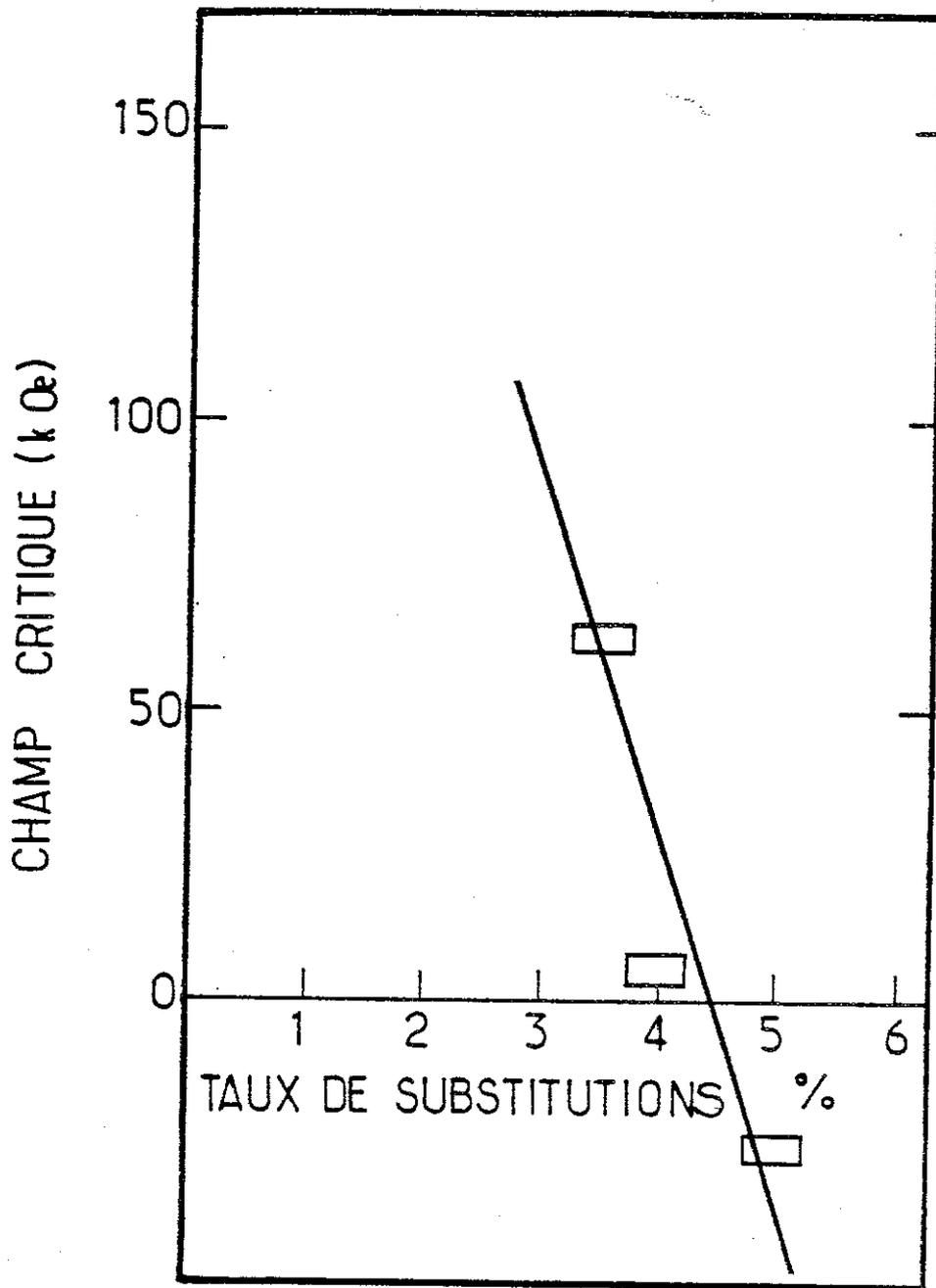


Figure IV-3 : Variation du champ critique en fonction du taux de substitutions s dans les composés $\text{Th}_{1-s}\text{Co}_{5+2s}$.

En conclusion, en raison de la présence d'un certain taux d'atomes de cobalt en substitutions, tout alliage dans lequel l'aimantation par atome de cobalt est inférieur à $1,6 \mu_B$ comporte des atomes de cobalt dans l'état de basse aimantation et des atomes dans l'état de haute aimantation. Du fait des phénomènes d'inhomogénéité, le saut d'aimantation réellement associé à la transition pour un atome du site 3g est supérieur à la discontinuité de l'aimantation moyenne des atomes de ce site.

IV-2 - METAMAGNETISME D'ELECTRONS ITINERANTS

Les propriétés particulières mises en évidence sur le site 3g du cobalt dans ThCo_5 rappellent celles qui caractérisent les composés RCo_2 [33,34] : YCo_2 est un paramagnétique de Pauli, renforcé par l'échange dont la variation thermique de la susceptibilité présente un maximum vers 150 K ; lorsque l'yttrium est remplacé par une terre rare magnétique, les interactions supplémentaires peuvent induire de façon discontinue un fort moment sur les atomes de cobalt pour une valeur critique de la température ou du champ appliqué. De tels phénomènes sont associés aux particularités de la bande 3d dans ces alliages. Elles ont été interprétées dans le modèle de métamagnétisme des électrons itinérants initialement proposé par Wohlfarth et Rhodes [35].

IV-2-1 - Le modèle du métamagnétisme d'électrons itinérants

a - Etude thermodynamique

Au voisinage des conditions d'apparition du magnétisme, il est possible de développer l'énergie libre en fonction de l'aimantation M , qui est faible :

$$f = \frac{1}{2} a_1 M^2 + \frac{1}{4} a_3 M^4 + \frac{1}{6} a_5 M^6 - \frac{1}{2} \alpha M^2 + \dots \quad (\text{IV-19})$$

où α est le coefficient de champ moléculaire.

Le champ magnétique, H , défini par $H = \partial f / \partial M$ est relié à l'aimantation suivant :

$$H(M) = (a_1 - \alpha)M + a_3 M^3 + a_5 M^5 + \dots \quad (\text{IV-20})$$

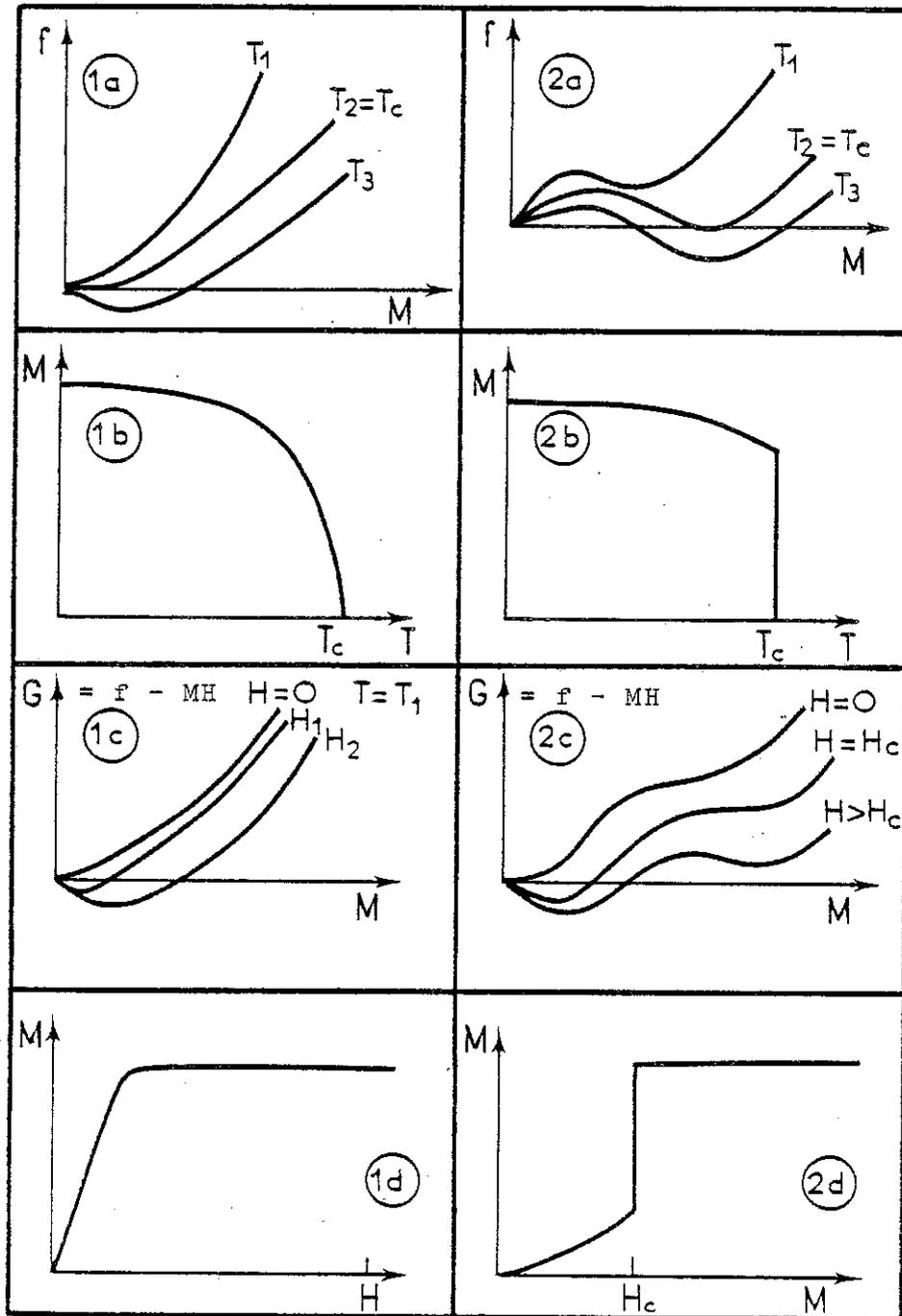


Figure IV-4 : Schémas montrant l'établissement du magnétisme pour différents champs ou températures.

Le terme $1/a_1$ est la susceptibilité magnétique non renforcée d'échange $\chi_0(T)$. De la relation IV-20 on déduit une condition suffisante de ferromagnétisme : $a_1 - \alpha < 0$, soit :

$$\frac{1}{\chi_0(T)} < \alpha \quad (\text{IV-21})$$

qui est simplement le critère de Stoner [36]. Ce cas est illustré sur le schéma 1a (figure IV-4), le ferromagnétisme apparaît à la température T_c pour laquelle $a_1 - \alpha$ s'annule. Cependant, comme l'ont discuté Wohlfarth et Rhodes [35] même si cette condition n'est pas satisfaite, un état ferromagnétique peut s'établir. Sur le schéma 2a, le ferromagnétisme apparaît à la température $T_c = T_2$ bien que $a_1 - \alpha$ soit positif ; en effet la valeur de a_3 négative, permet de rendre négative la valeur de l'énergie libre pour une forte valeur de l'aimantation. Les variations thermiques de l'aimantation associées à chacun de ces cas sont représentées respectivement sur les schémas 1b et 2b. A la température critique T_c , l'aimantation apparaît de façon discontinue dans le schéma 2b qui correspond au phénomène de métamagnétisme.

A une courbe du schéma 1a correspondent, sous un champ appliqué, les courbes du schéma 1c. La variation, déduite de l'aimantation avec le champ, est progressive (schéma 1d). Au contraire dans le cas du métamagnétisme (schémas 2c et 2d) la variation de l'aimantation, progressive en champ faible, présente une discontinuité pour une valeur critique du champ appliqué H_c . Shimizu [37] a récemment discuté de façon plus quantitative les phénomènes décrits ci-dessus ; la condition critique généralisée de ferromagnétisme est celle de Stoner lorsque a_3 est positif mais lorsque a_3 est négatif et a_5 positif, elle est donnée par :

$$a_1 - \frac{3}{16} \frac{a_3^2}{a_5} < \alpha \quad (\text{IV-22})$$

Pour qu'une transition métamagnétique puisse être induite par le champ, il faut, d'un côté que le composé ne soit pas ferromagnétique, et, à l'opposé, que la valeur négative de a_3 ne soit pas trop faible (schéma 2). Il en résulte les conditions sur les paramètres a_1 :

$$\frac{3}{16} < \frac{(a_1 - \alpha)a_5}{a_3^2} < \frac{9}{20} \quad (\text{IV-23})$$

b - Calcul des coefficients a_i dans un modèle de bande

Dans le cas d'électrons itinérants, les coefficients a_1, a_3, a_5 dépendent de la densité d'états au niveau de Fermi et de ses dérivées successives ; ils sont fonction du champ et de la température. Wohlfarth et Rhodes [35] ont calculé ces coefficients dans un modèle schématique, en utilisant un développement de l'énergie libre au 2e ordre. Récemment, Shimizu [37] a montré qu'il est important de développer l'énergie libre jusqu'au 3e ordre. Soient $N(\epsilon_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi, $N'(\epsilon_F), N''(\epsilon_F)$ les dérivées successives par rapport à l'énergie. On obtient :

$$a_1 = (2/g^2 \mu_B^2 N) \left\{ 1 + \frac{1}{6} (\pi k_B T)^2 \left[(N'/N)^2 - N''/N \right] \right\} + \dots \quad (\text{IV-24})$$

$$a_3 = 1/3 ! (g \mu_B/2)^2 a_1^3 \left[3(N'/N)^2 - N''/N \right] + \dots \quad (\text{IV-25})$$

$$a_5 = 1/5 ! (g \mu_B/2)^4 a_1^5 \left[105(N'/N)^4 - 105N''N'^2/N^3 + 10(N''/N)^2 + 15N'''N'/N^2 - N'''/N \right] + \dots \quad (\text{IV-26})$$

où N, N' et N'' sont écrits à la place de $N(\epsilon_F), N'(\epsilon_F)$ et $N''(\epsilon_F)$.

A $T = 0$, la relation IV-24 correspond à la susceptibilité à 0 K non renforcée d'échange :

$$\chi_0(0) = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 N(\epsilon_F) \quad (\text{IV-27})$$

La dépendance en température des différents termes a_i résulte de la redistribution des électrons au niveau de Fermi en accord avec la statistique de Fermi-Dirac, seul le premier terme du développement en température du coefficient a_1 est explicité. On peut donc écrire le développement de la susceptibilité en fonction de la température au premier ordre :

$$\chi_s(T) = R \chi_0(0) \left[1 + R \frac{\pi^2}{6} (N''/N - N'^2/N^2) k_B^2 T^2 \right] \quad (\text{IV-28})$$

où $R = 1/[1 - \alpha \chi_0(0)]$ est le coefficient de renforcement d'échange.

Ces relations et celle qui lie le champ et l'aimantation (relation IV-20) permettent de développer la susceptibilité en fonction des puissances croissantes de H^2 . En se limitant au premier ordre on obtient :

$$\chi_s(T,H) = \chi_s(T,0) \left[1 - a_3 \chi_s(T,0)^3 H^2 \right] \quad (\text{IV-29})$$

dans lequel $\chi_s(T,0)$ est la susceptibilité renforcée d'échange :

$$\chi_s(T,0) = \frac{\chi_0(T)}{1 - \alpha \chi_0(T)} \quad (\text{IV-30})$$

Nous avons montré dans le paragraphe précédent qu'une transition métamagnétique n'est possible que si a_3 est négatif. D'après la relation IV-25 une telle condition signifie que la courbure de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi doit être forte et positive. La susceptibilité augmente alors avec la température ou le champ appliqué (relations IV-28 et IV-29). On remarque que ces conditions sont satisfaites en particulier lorsque le niveau de Fermi est situé à un minimum de la densité d'états.

Les propriétés décrites ci-dessous caractérisent certains métaux et alliages dans lesquels le magnétisme d'électrons itinérants est renforcé par l'échange. Dans le palladium [38] ou dans TiBe_2 [39] la variation thermique de la susceptibilité présente un maximum à température finie ; sous un champ appliqué intense, une courbure positive de la variation de l'aimantation est observée. Cependant la transition métamagnétique n'a pas été observée dans ces métaux ou alliages. C'est seulement dans les composés RCO_2 , sous l'effet du champ moléculaire créé par les interactions magnétiques terres rares-cobalt que l'ordre magnétique s'établit par une transition du premier ordre : le moment du cobalt passe brusquement d'une valeur nulle à $1 \mu_B$.

Ainsi les propriétés observées dans ces alliages sont en accord qualitatif avec celles prévues dans le modèle de métamagnétisme des électrons itinérants. Pourtant la redistribution des électrons au niveau de Fermi calculée d'après la statistique de Fermi-Dirac est pratiquement négligeable à température ambiante. Les variations thermiques des coefficients a_i calculés ne peuvent donc rendre compte quantitativement des propriétés observées. En fait, Béal-Monod et Lawrence [40] ont montré dans le modèle des paramagnons, que la variation thermique de la susceptibilité résulte essentiellement de la variation thermique des fluctuations de spin. La température caractéristique d'un tel phénomène, T_{SF} , est une température de Fermi, T_F renormalisée par les interactions d'échange α ; $T_{SF} = T_F [1 - \alpha \chi_0(0)]$. La susceptibilité associée $\chi_p(T)$ dépend de $N(\epsilon_F)$, N' et N'' et se met sous la forme :

$$\chi_p(T) = R \chi_0(0) \left[1 + cR^2 \left(\frac{5}{3} \frac{N''}{N} - \frac{N'^2}{N^2} \right) k_B^2 T^2 \right]$$

dans laquelle c est un terme constant sans dimension proche de l'unité. La variation thermique correspondante a la même allure que celle prévue en tenant compte de la redistribution des électrons par la statistique de Fermi-Dirac pour un composé paramagnétique de Pauli renforcé par l'échange (relation IV-28). Cependant, le facteur de renforcement R intervient à l'ordre 2 dans le coefficient dépendant de la température pour la variation thermique de la susceptibilité associée aux fluctuations de spins. Les phénomènes de métamagnétisme d'électrons itinérants peuvent alors être prévus au voisinage de la température ambiante, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de celle correspondant aux phénomènes observés.

IV-2-2 - Métamagnétisme d'électrons itinérants dans ThCo_5

Le ferromagnétisme dans ThCo_5 est établi par les atomes de cobalt du site 2c pour lesquels le moment atteint $1,2 \mu_B$ et dont la susceptibilité est faible. Dans l'état de basse aimantation la susceptibilité intrinsèque des atomes de cobalt sur le site 3g est forte et présente un maximum vers 160 K ; comme dans le composé YCo_2 , le magnétisme du cobalt est caractéristique d'un paramagnétique de Pauli renforcé par l'échange. L'aimantation du cobalt sur ce site est essentiellement induite par les interactions d'échange magnétiques avec les atomes du site 2c. Mais, sous un champ appliqué, de 80 kOe dans ThCo_5 (A), plus faible dans les autres composés en raison de l'augmentation des interactions d'échange, le champ total agissant sur la bande 3d atteint la valeur critique de métamagnétisme : l'aimantation augmente brusquement. Dans l'état de haute aimantation, le caractère du magnétisme sur les deux sites est le même, semblable à celui observé sur le site 2c avant la transition. Ainsi les propriétés des atomes de cobalt du site 3g caractérisent un phénomène de métamagnétisme d'électrons itinérants similaires à celui observé dans les composés RCo_2 . Le maximum de la susceptibilité vers 160 K correspond à un changement de signe du terme dépendant de la température dans l'expression de la susceptibilité $\chi_s(T)$ (relation IV-28) ou $\chi_p(T)$ (relation IV-31). Pour une température voisine, le terme a_3 doit changer de signe, en effet la transition passe du premier au second ordre vers 130 K. A une augmentation de la susceptibilité avec la température devrait correspondre une diminution

du champ critique H_c . En fait ce champ augmente avec la température, en effet les interactions magnétiques créées par les atomes du site 2c ne sont pas équivalentes à un champ magnétique extérieur. Lorsque la température augmente un état fortement magnétique du composé est de moins en moins favorable, c'est ce phénomène qui est prépondérant.

Les propriétés de métamagnétisme d'électrons itinérants caractérisent plusieurs composés intermétalliques de terres rares et de métaux de transition (RCo_2 [33,34], Y_2Ni_{16} [41]). La bande d de l'alliage est formée en effet par l'association d'une bande 3d étroite et d'une bande 5d ou 6d plus large. La différence d'électronégativité, c'est-à-dire des niveaux de Fermi, des constituants conduit à un transfert des électrons 5d ou 6d vers la bande 3d d'énergie plus faible. Il se produit alors une hybridation des états d de natures différentes. La bande d résultante est schématisée sur la figure IV-5. Les énergies les plus basses ont essentiellement un caractère 3d. La jonction entre les états d'énergie à caractère 3d et 5d ou 6d entraîne une forte courbure de la densité d'états. Ces conditions sont favorables à l'existence d'une transition métamagnétique lorsque le niveau de Fermi se trouve dans cette région de la bande. Un calcul a montré qu'une telle condition était réalisée dans les composés RCo_2 [42].

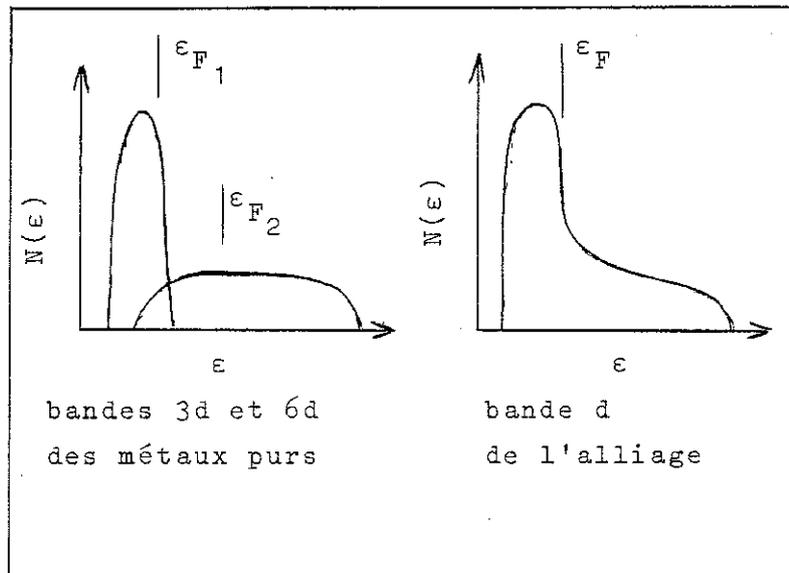


Figure IV-5 : Schéma de la modification de la structure de bande à la formation de l'alliage $ThCo_5$.

Les propriétés des alliages ThCo_5 peuvent s'interpréter comme celles des composés RCO_2 ; d'une part le thorium est tétravalent, d'autre part les électrons 6d ont un caractère plus délocalisé que les électrons 5d. Ces deux phénomènes tendent à augmenter le transfert électronique et à placer, dans ce composé plus riche en cobalt, le niveau de Fermi dans un domaine d'énergie semblable à celui qu'il occupe dans les composés RCO_2 .



C H A P I T R E V

ÉCHANGE ET ANISOTROPIE SUR LE SAMARIUM DANS SmCo_5

V-1 - INFLUENCE DES MULTIPLETS EXCITÉS DANS LE CAS DE L'ION Sm^{3+}

V-1-1 - Couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite représente l'interaction entre le moment cinétique orbital \vec{L} et le moment cinétique de spin \vec{S} :

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{V-1})$$

où λ est la constante de couplage spin-orbite. La combinaison de \vec{L} et \vec{S} détermine le moment cinétique total \vec{J} . Ce couplage lève la dégénérescence du terme spectroscopique fondamental et donne un ensemble de multiplets $(2J+1)$ fois dégénéré.

L'Hamiltonien \mathcal{H}_{so} est diagonal dans la représentation $|L, S, J, M\rangle$:

$$\langle L, S, J, M | \mathcal{H}_{so} | L, S, J, M \rangle = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (\text{V-2})$$

l'écart entre deux multiplets, caractérisés par les valeurs J et $J+1$, est $\lambda(J+1)$. La constante λ est positive pour les éléments dont la couche $4f$ est moins qu'à moitié remplie, la valeur J du multiplet fondamental vaut alors $J = L-S$. Dans le cas contraire elle est négative, la valeur J du multiplet fondamental est $L+S$.

Pour les ions terres rares, en raison du faible rayon de la couche $4f$ protégée par les couches externes $5p$ et $6s$, les effets du potentiel cristallin des atomes de l'environnement et ceux des inter-

actions d'échange sont faibles vis-à-vis du couplage spin-orbite. En général on ne considère alors que leurs effets sur le multiplet fondamental. Mais dans le samarium pour lequel la valeur de J du multiplet fondamental est faible ($J = 5/2$), l'écart avec le premier multiplet excité n'est que de 1400 K. La population thermique des états appartenant à ce multiplet excité est négligeable à température ambiante, comme pour les autres terres rares, mais les états $|LSJM\rangle$ ne peuvent plus être considérés comme des états propres de l'Hamiltonien.

V-1-2 - Le samarium, un ion particulier

a - Susceptibilité de Van Vleck du samarium sous l'effet d'un champ appliqué

Dès 1932, Van Vleck [43] a montré qu'il n'est pas possible dans le cas du samarium (ainsi que dans celui de l'euporium) de considérer l'effet de l'Hamiltonien Zeeman sur le seul multiplet fondamental. Les éléments de matrice de cet Hamiltonien sont alors de deux types. A l'intérieur d'un même multiplet, les termes sont diagonaux :

$$\langle L,S,J,M | (L_z + 2S_z) \mu_B H | L,S,J,M \rangle \quad (V-3)$$

où H est le champ magnétique appliqué.

Les termes non diagonaux couplent entre eux des états provenant de multiplets différents :

$$\langle L,S,J,M | (L_z + 2S_z) \mu_B H | L,S,J',M \rangle \quad (V-4)$$

Le développement de l'énergie, en se limitant au second ordre en H , se met sous la forme :

$$E(J,M) = E_0(J,M) + E_1(J,M)H + E_2(J,M)H^2 \quad (V-5)$$

$E_0(J,M)$ est l'énergie en l'absence de champ. $E_1(J,M)H$ est le terme du premier ordre de la variation de l'énergie dans le champ qui intervient généralement seul puisqu'on ne considère que le multiplet fondamental :

$$E_1(J,M) = \mu_B \langle J,M | L_z + 2S_z | J,M \rangle \quad (V-6)$$

étant le moment magnétique intrinsèque, indépendant du champ, associé au niveau $|JM\rangle$. $E_2(J,M)H^2$ représente le terme du second ordre, ou de Van Vleck, de la variation de l'énergie, associé à l'influence du multiplet excité :

$$E_2(J,M) = -\mu_B^2 \sum_{J' \neq J} \frac{[\langle J,M | L_z + 2S_z | J',M \rangle]^2}{E(J',M) - E(J,M)} \quad (V-7)$$

Schématiquement, à la contribution de Van Vleck correspond un moment magnétique E_2H induit par le champ. Dans ce qui suit, on suppose :

$$E_1(J,M)H + E_2(J,M)H^2 \ll k_B T \quad (V-8)$$

La susceptibilité est la somme de deux contributions :

Le terme de Curie provient de la différence, faible puisque la levée de dégénérescence du multiplet fondamental par le champ est bien inférieure à l'énergie thermique, entre les populations de niveaux tels que $|J,-M\rangle$ et $|J,+M\rangle$. La variation thermique de la susceptibilité en $\frac{C}{T}$ où C est la constante de Curie provient de la variation des populations des différents états déterminée par la statistique de Boltzmann.

Pour deux états, tels que $|J,-M\rangle$ et $|J,+M\rangle$, les contributions de Van Vleck sont de même signe (relation V-7), elles s'ajoutent donc dans le calcul de la susceptibilité de Van Vleck, χ_{VV} . Dans l'hypothèse de haute température où nous nous plaçons, les populations thermiques des différents niveaux du multiplet fondamental sont pratiquement les mêmes, égales à $1/(2J+1)$, la susceptibilité de Van Vleck totale est donc indépendante de la température.

En conclusion, la susceptibilité totale s'écrit :

$$\chi = \frac{C}{T} + \chi_{VV} \quad (V-9)$$

"L'anomalie" du moment effectif du samarium, μ_{eff} observé historiquement (voir figure V-1) résulte de la contribution de Van Vleck. En effet, imposer

$$\chi = \frac{N \mu_{eff}^2}{3k_B T}$$

comme si la loi de Curie devait s'appliquer, conduit à un moment effectif dépendant de la température :

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3k_B}{N} (C + \chi_{VV} T) \quad (V-10)$$

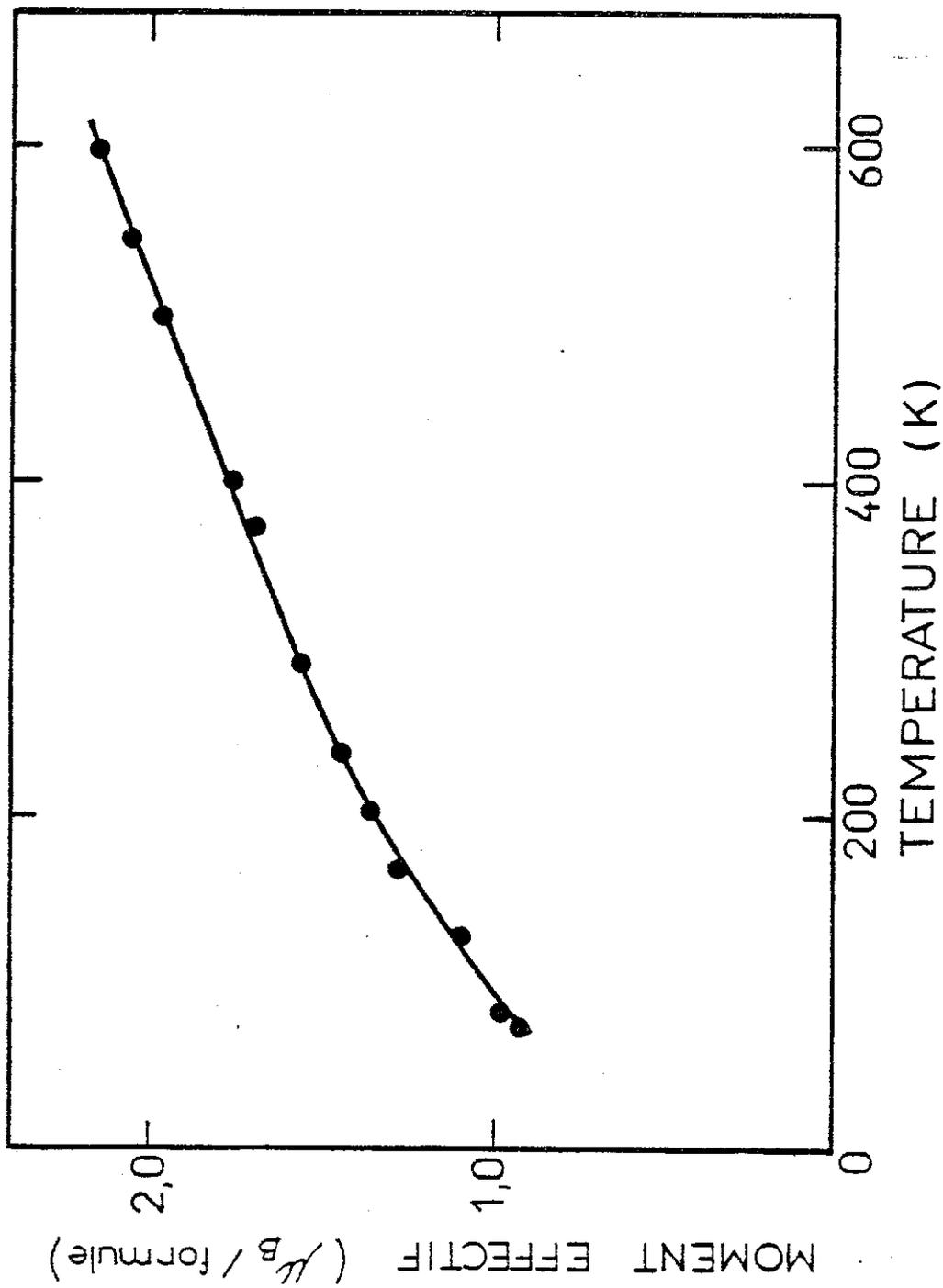


Figure V-1 : Variation thermique du moment effectif du samarium observée par différents auteurs cités par Van Vleck [39].

b - Effet de l'échange et du champ cristallin

Les interactions d'échange agissant par l'intermédiaire des spins, les éléments de matrice à considérer dans un champ d'échange, H_{ex} , sont pour les termes diagonaux :

$$\langle J, M | 2S_z \mu_B H_{ex} | J, M \rangle \quad (V-11)$$

et pour les termes non diagonaux :

$$\langle J, M | 2S_z \mu_B H_{ex} | J', M \rangle \quad (V-12)$$

Le développement de l'énergie en fonction du champ d'échange s'écrit de façon similaire à la relation V-5 :

$$E(J, M) = E_0(J, M) + E_1(J, M)H_{ex} + E_2(J, M)H_{ex}^2 \quad (V-13)$$

où :

$$E_1(J, M) = \mu_B \langle J, M | 2S_z | J, M \rangle \quad (V-14)$$

et

$$E_2(J, M) = - \mu_B^2 \sum_{J' \neq J} \frac{[\langle J, M | 2S_z | J', M \rangle]^2}{E(J', M) - E(J, M)} \quad (V-15)$$

Au terme de Van Vleck est associé un moment de spin $E_2' H_{ex}$ induit par le champ d'échange. C'est à l'aimantation totale que s'ajoute, dans le cas d'un champ appliqué, la contribution induite. Il en résulte que le champ d'échange qui représente les interactions n'est pas strictement équivalent à un champ appliqué. D'autre part, les aimantations de spin induites par la contribution de Van Vleck sur chaque état du multiplet fondamental sont différentes, il en résulte que la variation thermique de l'aimantation spontanée du samarium dans le champ d'échange est complexe.

Considérons maintenant l'effet d'un champ cristallin, l'Hamiltonian agissant sur le samarium peut être développé en fonction des harmoniques sphériques $Y_k^q(\theta, \varphi)$:

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{k, q} A_k^q \langle r^k \rangle Y_k^q(\theta, \varphi) \quad (V-16)$$

où $\langle r^k \rangle$ est la valeur moyenne de la puissance k du rayon de la couche 4f et les paramètres A_k^q représentent l'intensité du champ cristallin. En raison de l'influence des multiplets excités, les Y_k^q ne sont pas

proportionnels aux opérateurs équivalents de Stevens O_k^q [44]. Suivant de Wijn et al [45] et Sankar et al [46] il est plus simple d'utiliser les opérateurs tensoriels [47,48] :

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{k,q} N_k^q A_k^q \langle r^k \rangle U_q^k \quad (V-17)$$

où $U_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_k^q$, les N_k^q étant des facteurs de normalisation.

Le samarium dans SmCo_5 est dans un site de symétrie hexagonale. Les termes prépondérants de champ cristallin ne font intervenir que les termes U_0^k qui sont diagonaux à l'intérieur d'un même multiplet. Les termes de couplage entre multiplets sont de la forme :

$$\langle J, M | U_0^k | J', M \rangle \quad (V-18)$$

Ils font intervenir les mêmes éléments de matrice que le champ d'échange (relation V-12) : dans une symétrie hexagonale et à basses températures lorsque seul le niveau fondamental est peuplé, les effets de champ cristallin ou d'échange ne peuvent pas être séparés. Une telle séparation nécessite une étude en fonction de la température car l'étagement des niveaux dépend fortement de l'importance relative de ces termes d'énergie.

V-2 - MAGNETISME DU SAMARIUM DANS SmCo_5

V-2-1 - Méthode d'analyse des mesures d'aimantation

Les variations expérimentales de l'aimantation de SmCo_5 dans un champ appliqué à différentes températures ont permis d'évaluer l'échange et le champ cristallin agissant sur le samarium. Pour cette analyse on considère l'Hamiltonien total du samarium comme résultant de quatre contributions :

$$\mathcal{H}_t = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_{app} \quad (V-19)$$

où \mathcal{H}_{ex} , \mathcal{H}_{cc} et \mathcal{H}_{app} sont respectivement les Hamiltoniens d'échange, de champ cristallin et de champ appliqué. Le couplage spin-orbite intervient explicitement puisque l'énergie associée dépend des autres termes d'interaction.

Dans la discussion qui suit la direction de référence positive est celle de l'aimantation du cobalt.

La température d'ordre du composé SmCo_5 est élevée, très voisine de celle de YCo_5 . Comme dans tous les composés RCO_5 , les interactions de type 3d entre atomes de cobalt sont dominantes. Les interactions entre les atomes de samarium et de cobalt sont inférieures d'un ordre de grandeur et celles entre les atomes de samarium sont négligeables. Le champ d'échange agissant sur le spin du samarium est donc proportionnel au spin du cobalt :

$$\vec{H}_{\text{ex}} = n(-2\mu_B \vec{S}_{\text{Co}}) \quad (\text{V-20})$$

où n est le coefficient d'échange entre le spin du samarium, S_{Sm} , et S_{Co} le spin du cobalt. Le moment du cobalt, \vec{M}_{Co} est essentiellement un moment de spin, on peut donc écrire :

$$\vec{H}_{\text{ex}} = n \vec{M}_{\text{Co}} \quad (\text{V-21})$$

L'Hamiltonien d'échange, \mathcal{H}_{ex} , s'écrit donc :

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = 2\mu_B \vec{S}_{\text{Sm}} \cdot \vec{H}_{\text{ex}} \quad (\text{V-22})$$

L'Hamiltonien de champ cristallin \mathcal{H}_{cc} associé à la symétrie hexagonale de l'ion samarium s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{cc}} = N_2^0 A_2^0 \langle r^2 \rangle U_0^2 + N_4^0 A_4^0 \langle r^4 \rangle U_0^4 + N_6^0 A_6^0 \langle r^6 \rangle U_0^6 + N_6^6 A_6^6 \langle r^6 \rangle U_6^6 \quad (\text{V-23})$$

Les U_q^k sont les opérateurs tensoriels proportionnels au champ cristallin les coefficients N_k^q ont été calculés par Weber et Bierig [49]. Les termes A_k^q , qui représentent l'intensité du champ cristallin, correspondent à ceux utilisés dans le formalisme de Stevens [44]. Enfin, l'énergie du samarium dans le champ appliqué \vec{H}_{app} est :

$$\mathcal{H}_{\text{app}} = \mu_B (\vec{L}_{\text{Sm}} + 2\vec{S}_{\text{Sm}}) \cdot \vec{H}_{\text{app}} \quad (\text{V-24})$$

Pour le cobalt, en raison de la prépondérance des interactions d'échange 3d dans les composés RCO_5 , nous avons supposé que les interactions d'échange et l'anisotropie 3d, ont la même valeur que dans YCo_5 et nous avons inclus les interactions samarium-cobalt. L'effet du champ cristallin ne peut pas se calculer de façon exacte, on utilise un développement phénoménologique de l'anisotropie qui, en symétrie hexagonale s'écrit, en se limitant au premier ordre :

$$E_{\text{Co}}^A = K_{\text{Co}} \sin^2 \theta_{\text{Co}} \quad (\text{V-25})$$

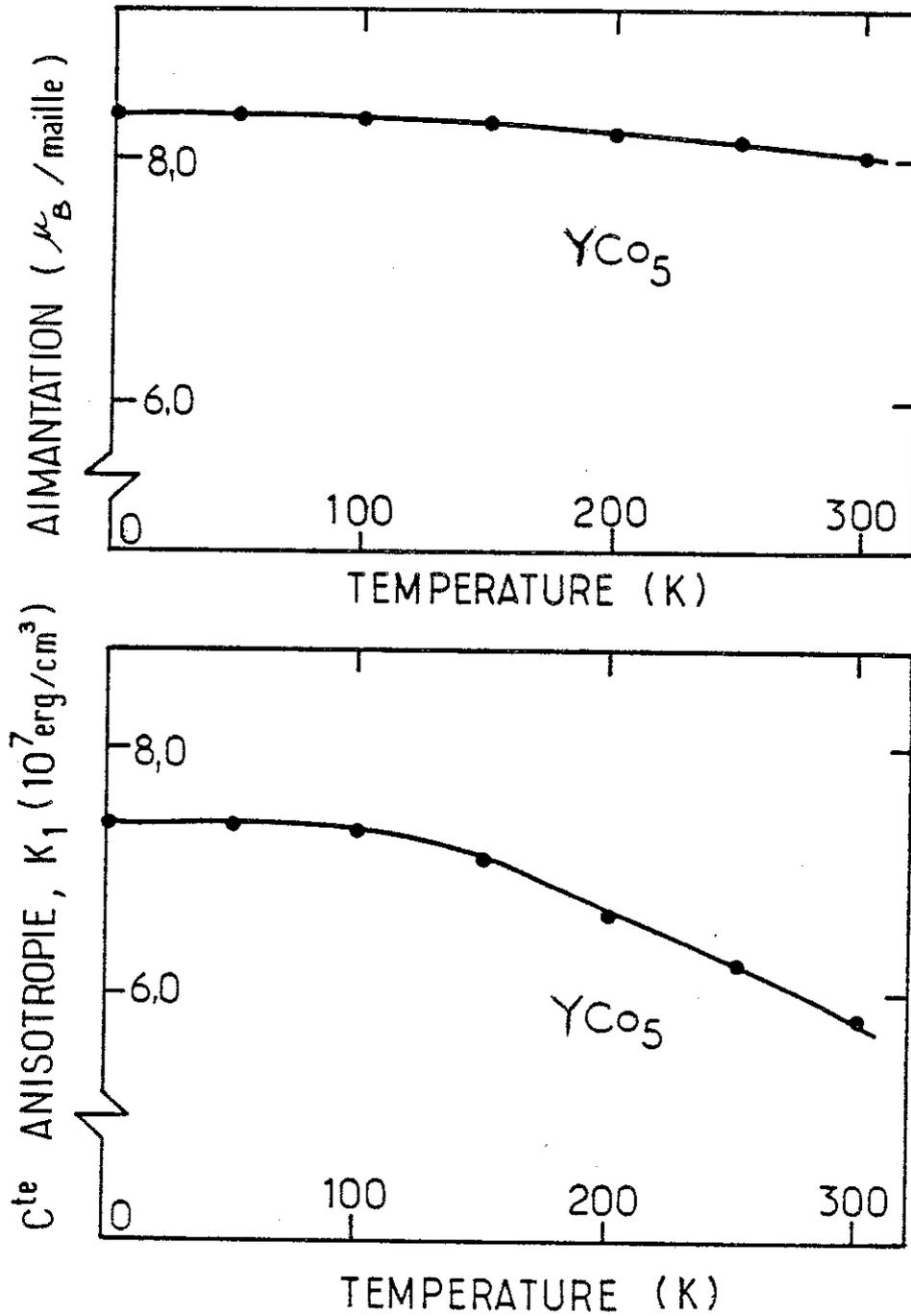


Figure V-2 : Variations thermiques respectives de l'aimantation spontanée et de l'anisotropie du composé YCo_5 [19].

où θ_{Co} est l'angle entre le moment du cobalt et l'axe \vec{c} , et K_{Co} a été mesuré dans YCo_5 [19]. L'énergie dans le champ appliqué est écrite :

$$-\vec{H}_{app}(\vec{M}_{Co} + \vec{M}_{Pol}) \quad (V-26)$$

\vec{M}_{Pol} est l'aimantation due à la polarisation de la bande de conduction ; elle est supposée antiparallèle à l'aimantation du cobalt.

L'énergie totale du cobalt s'écrit donc :

$$E_{Co} = 2n \mu_B \vec{S}_{Sm} \cdot \vec{M}_{Co} + K_{Co} \sin^2 \theta_{Co} - \vec{H}_{app}(\vec{M}_{Co} + \vec{M}_{Pol}) \quad (V-27)$$

Dans un champ donné la détermination de l'état d'équilibre du système se fait de façon autocohérente, en recherchant les angles θ_{Sm} (angle du moment du samarium avec l'axe \vec{c}) et θ_{Co} , correspondant, d'une part aux états propres du samarium dans l'Hamiltonien total (relation V-19), d'autre part au minimum de l'énergie du cobalt (relation V-27). Les hypothèses de ce modèle n'imposent pas aux moments du cobalt et de samarium d'être colinéaires. En fait, dans un champ appliqué perpendiculaire à \vec{c} , les moments du cobalt, dont l'anisotropie est plus faible et l'aimantation plus importante, tournent davantage dans la direction du champ que les moment du samarium.

V-2-2 - Echange et champ cristallin à partir des variations thermiques de l'aimantation spontanée et de l'anisotropie

L'analyse des résultats nécessite, en premier lieu, la connaissance des moments des atomes de cobalt et leur variation thermique. Leur valeur moyenne, à 4,2 K a été déduite de l'étude par neutrons polarisés (chap. III). Le moment total vaut $M_{Co} = 8,97 \mu_B$ /maille. En accord avec les hypothèses justifiées dans le paragraphe précédent, les variations thermiques de l'aimantation et de l'anisotropie du cobalt ont été supposées identiques à celle de YCo_5 [19] ; elles sont représentées sur la figure V-2. A 4,2 K, l'anisotropie du cobalt correspond à une énergie de 45 K/maille. La polarisation des électrons de conduction peut être déterminée si l'on connaît la valeur du moment du samarium. En effet :

$$M_{Pol} = M_s - |M_{Co} + M_{Sm}| \quad (V-28)$$

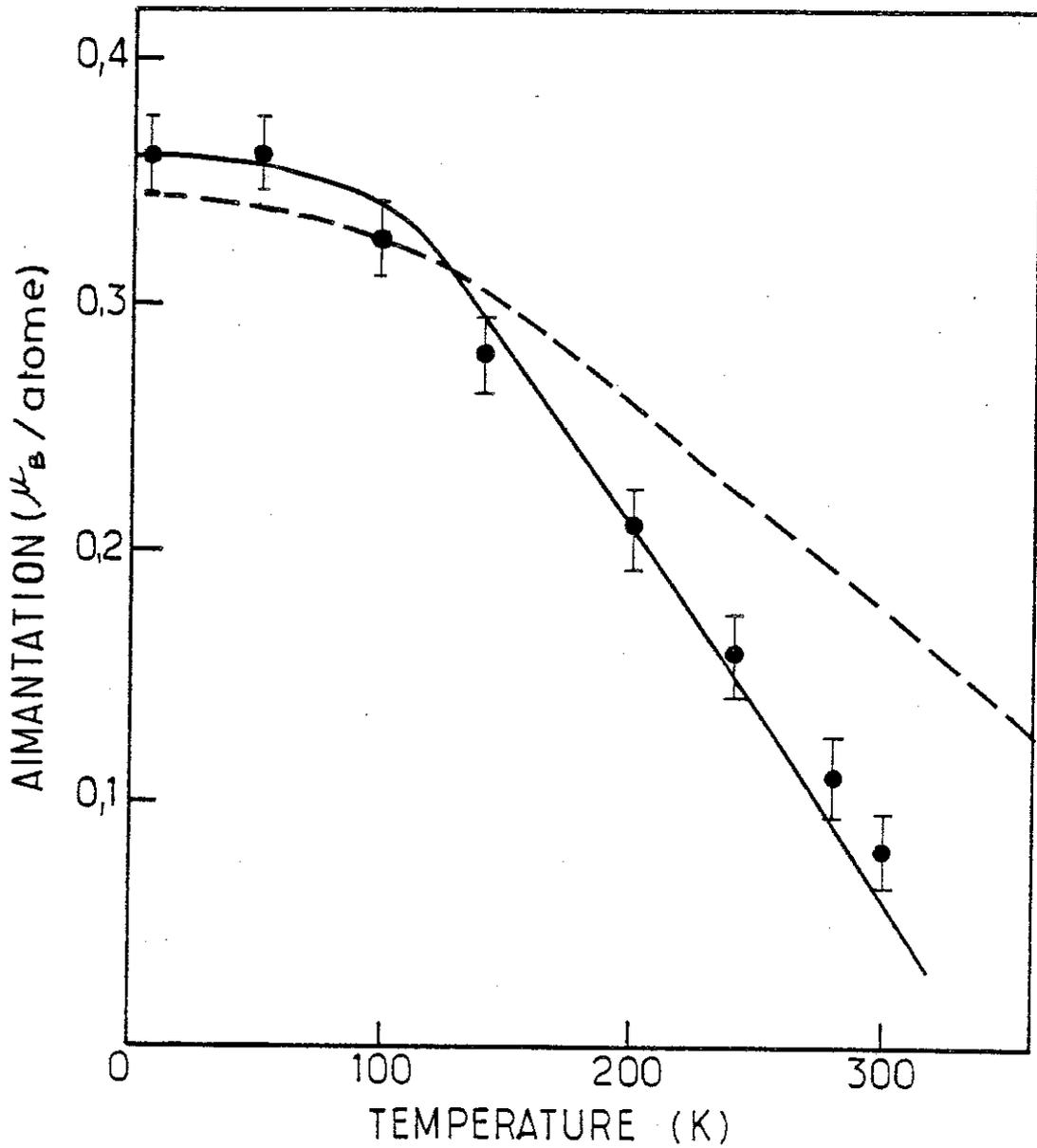


Figure V-3 : Variation thermique du moment du samarium :
● : valeurs déduites de l'expérience,
En trait plein, calcul avec le modèle d'échange et de
champ cristallin.
En pointillé, calcul selon une loi de Brillouin $B_{5/2}$.

M_s , aimantation spontanée de SmCo_5 vaut $8,11 \mu_B$ /maille à $4,2 \text{ K}$. Le moment du samarium, M_{Sm} , a été déterminé par l'étude des neutrons polarisés, il vaut $0,38 \mu_B$ à $4,2 \text{ K}$ (§ V-2-4). Il en résulte que $M_{\text{Pol}} = -1,22 \mu_B$ /maille puisque les moments du samarium et du cobalt sont colinéaires et de même sens.

Le comportement du cobalt étant supposé connu, l'analyse des courbes d'aimantation de SmCo_5 permet la détermination de paramètres caractérisant le magnétisme du samarium dans ce composé, c'est-à-dire le coefficient d'échange n et les paramètres de champ cristallin A_q^0 . A toute température les courbes d'aimantation mesurées suivant les axes \vec{a} ou \vec{b} du plan de base sont identiques, le terme $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ de champ cristallin est donc négligeable. Les variations obtenues étant linéaires avec le champ jusqu'au champ maximum appliqué (150 kOe) il n'est possible, a priori, d'accéder qu'au seul terme d'ordre 2. Les valeurs des deux paramètres n et A_2^0 ont été déterminées afin de rendre compte de l'anisotropie à $4,2 \text{ K}$ et de sa variation thermique. En fait à basses températures l'anisotropie est essentiellement fonction du champ cristallin, alors que sa variation thermique est essentiellement déterminée par les interactions d'échange. Les valeurs obtenues sont :

$$\begin{aligned} n &= 22 \pm 0,7 \text{ K}/\mu_B^2 & \text{soit } \mu_B H_{\text{ex}} &= -197 \text{ K à } 4,2 \text{ K} \\ & & &= -191 \text{ K à } 300 \text{ K} \\ A_2^0 \langle r^2 \rangle &= -190 \pm 10 \text{ K} \end{aligned}$$

La variation thermique calculée de la constante d'anisotropie K_1 (§ II-2-5) est comparée à l'expérience sur la figure II-16. A $4,2 \text{ K}$, dans un champ de 150 kOe appliqué perpendiculairement à l'axe \vec{c} , θ_{Co} et θ_{Sm} valent respectivement $14,5^\circ$ et $9,8^\circ$.

A l'aide des paramètres n et $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ ainsi déterminés, nous avons calculé la variation thermique de l'aimantation du samarium. Nous l'avons comparée à la différence entre les aimantations spontanées mesurées sur SmCo_5 et YCo_5 . En raison de la différence de polarisation de la bande de conduction des deux composés la valeur de l'aimantation spontanée expérimentale du samarium, à $4,2 \text{ K}$, a été prise égale à la valeur calculée. La variation thermique calculée est proche de celle observée expérimentalement (figure V-3). A titre de comparaison nous avons porté sur cette figure la variation de l'aimantation du samarium dans le champ moléculaire du cobalt si le multiplet fondamental $J = 5/2$ intervenait seul. Le désaccord qui apparaît dans ce cas met en évidence l'importance des termes provenant des multiplets excités.

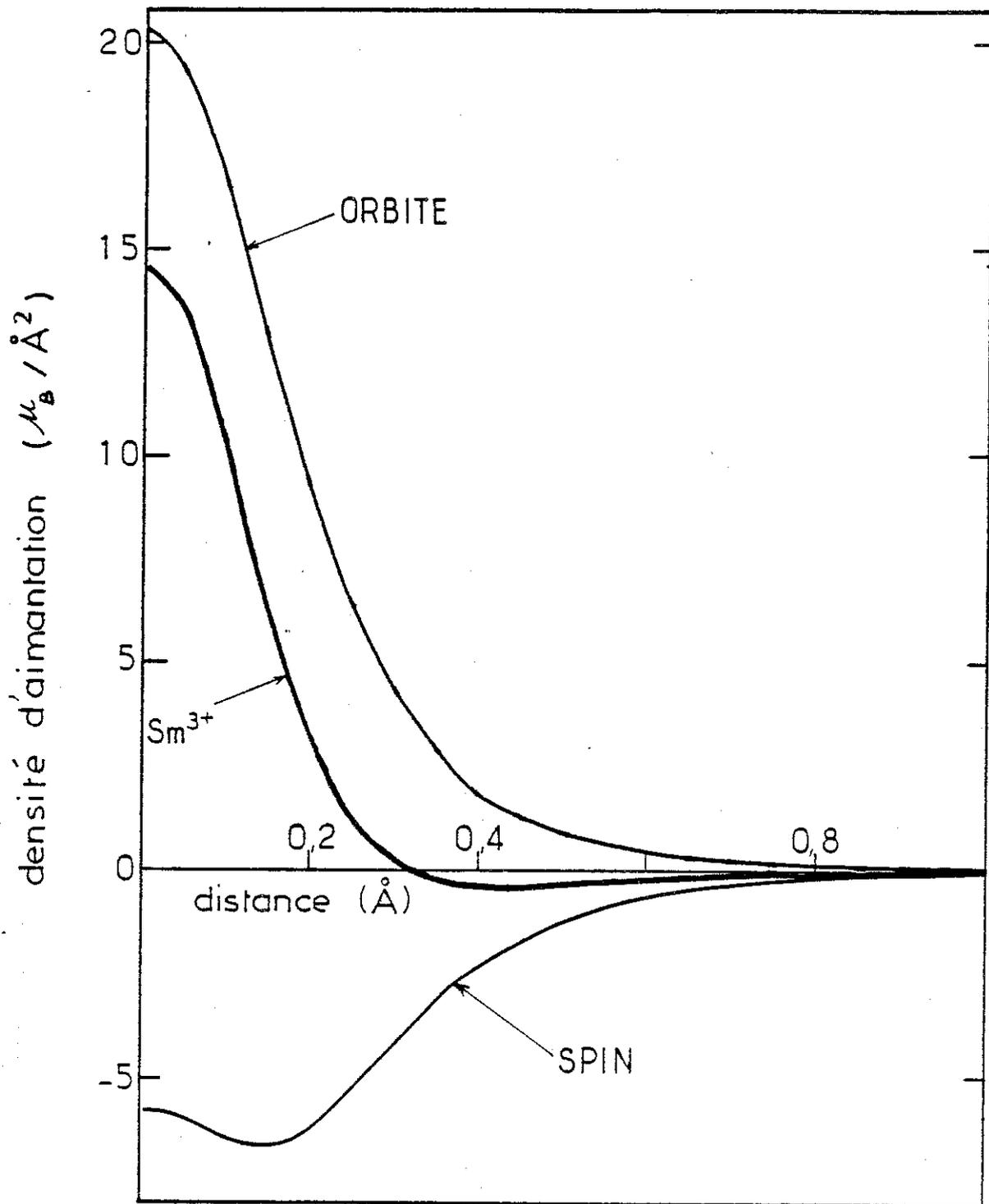


Figure V-4 : Variation avec la distance de la densité totale d'aimantation calculée pour l'ion libre Sm^{3+} à partir des contributions orbitale et de spin.

V-2-3 - Méthode d'analyse du facteur de forme du samarium dans SmCo₅

a - Le facteur de forme du samarium : mise en évidence des particularités dans l'approximation dipolaire

Le multiplet fondamental de l'ion Sm³⁺ est caractérisé par $L = 5$, $S = 5/2$, $J = L-S = 5/2$. Le moment magnétique de l'état fondamental $L_z + 2S_z = g_J(L-S)$ vaut $0,714 \mu_B$. Il résulte de la différence de deux contributions (figure V-4), une contribution orbitale et une contribution de spin légèrement inférieure. La densité d'aimantation due à l'orbite est localisée plus près du centre de l'atome que celle du spin. La densité d'aimantation totale est donc positive autour de l'atome, négative plus loin. Dans l'approximation dipolaire le facteur de forme s'écrit :

$$\mu f = -2\mu_B S_z \langle j_0 \rangle - \mu_B L_z (\langle j_0 \rangle + \langle j_2 \rangle) \quad (V-29)$$

$\langle j_0 \rangle$ et $\langle j_2 \rangle$ sont les intégrales radiales calculées pour l'ion Sm³⁺ [50] (figure V-5). Aux contributions de spin et d'orbite de signes contraires et de grandeurs comparables correspond, en raison des propriétés de la transformation de Fourier, un facteur de forme qui présente un maximum pour une valeur de $\sin\theta/\lambda$ différente de zéro (figure V-6).

Considérant le multiplet fondamental seul, L_z et S_z sont proportionnels à J_z ; il en résulte que le facteur de forme, f , qui est normalisé à 1 pour $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0$ est indépendant de la température. Mais, lors de l'analyse des mesures d'aimantation, nous avons observé que les états propres du samarium dans SmCo₅ font intervenir des états provenant des multiplets excités. L'influence du champ d'échange par l'intermédiaire du terme de Van Vleck est naturellement d'augmenter le moment de spin afin de minimiser l'énergie. J_z étant un bon nombre quantique pour les états de l'ion libre, le mélange entre les états entraîne une variation opposée presque égale de L_z ($J_z = L_z + S_z$). La variation du facteur de forme s'écrit :

$$\Delta \mu f = -\mu_B S_z (\langle j_0 \rangle - \langle j_2 \rangle) \quad (V-30)$$

Cet effet est plus marqué aux faibles valeurs de $\sin\theta/\lambda$ lorsque j_0 est grand : le maximum du facteur de forme est accentué (figure V-7).

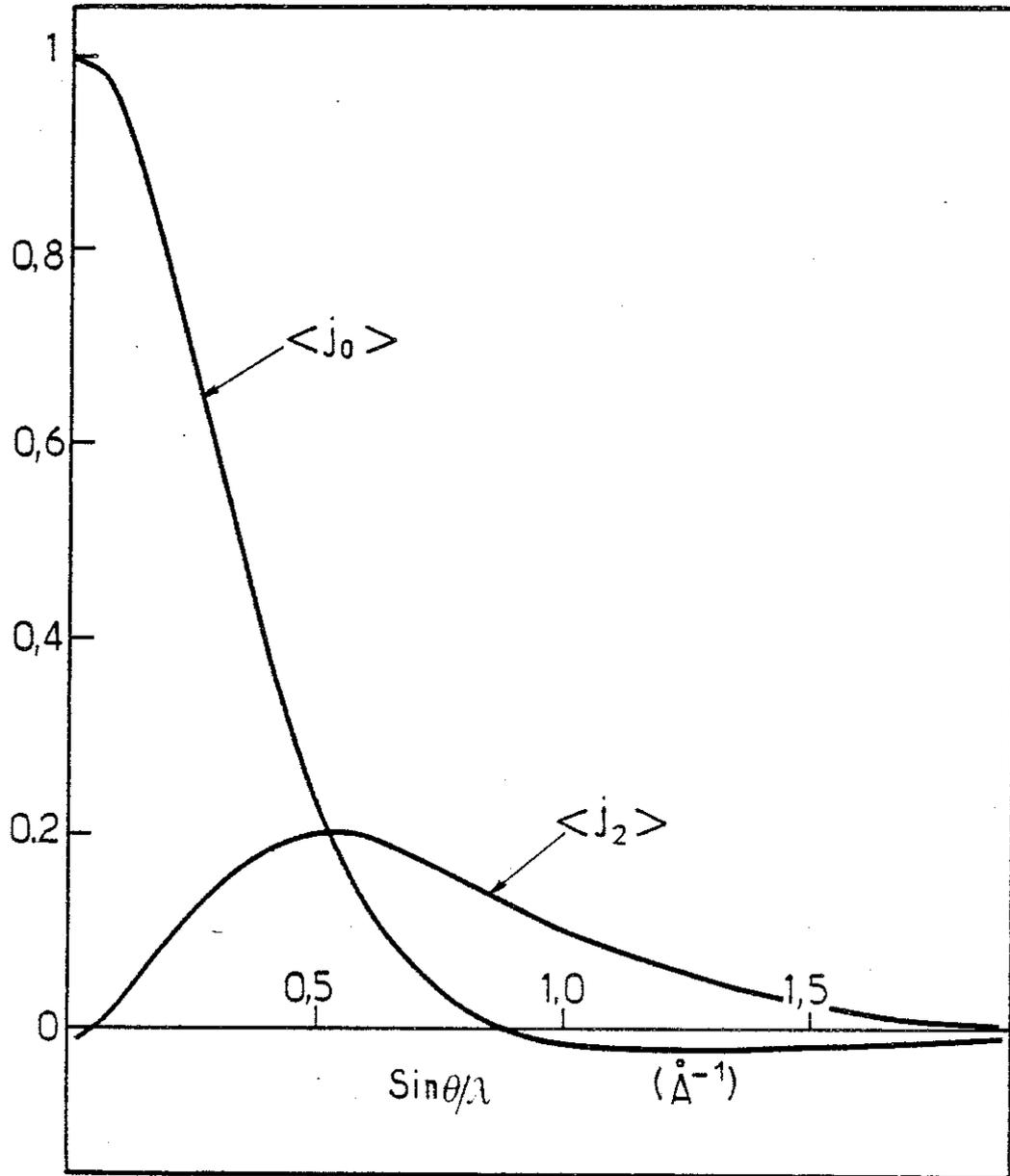


Figure V-5 : Variations en fonction de $\sin\theta/\lambda$ des intégrales radiales $\langle j_0 \rangle$ et $\langle j_2 \rangle$ calculés pour l'ion libre Sm^{3+} [46].

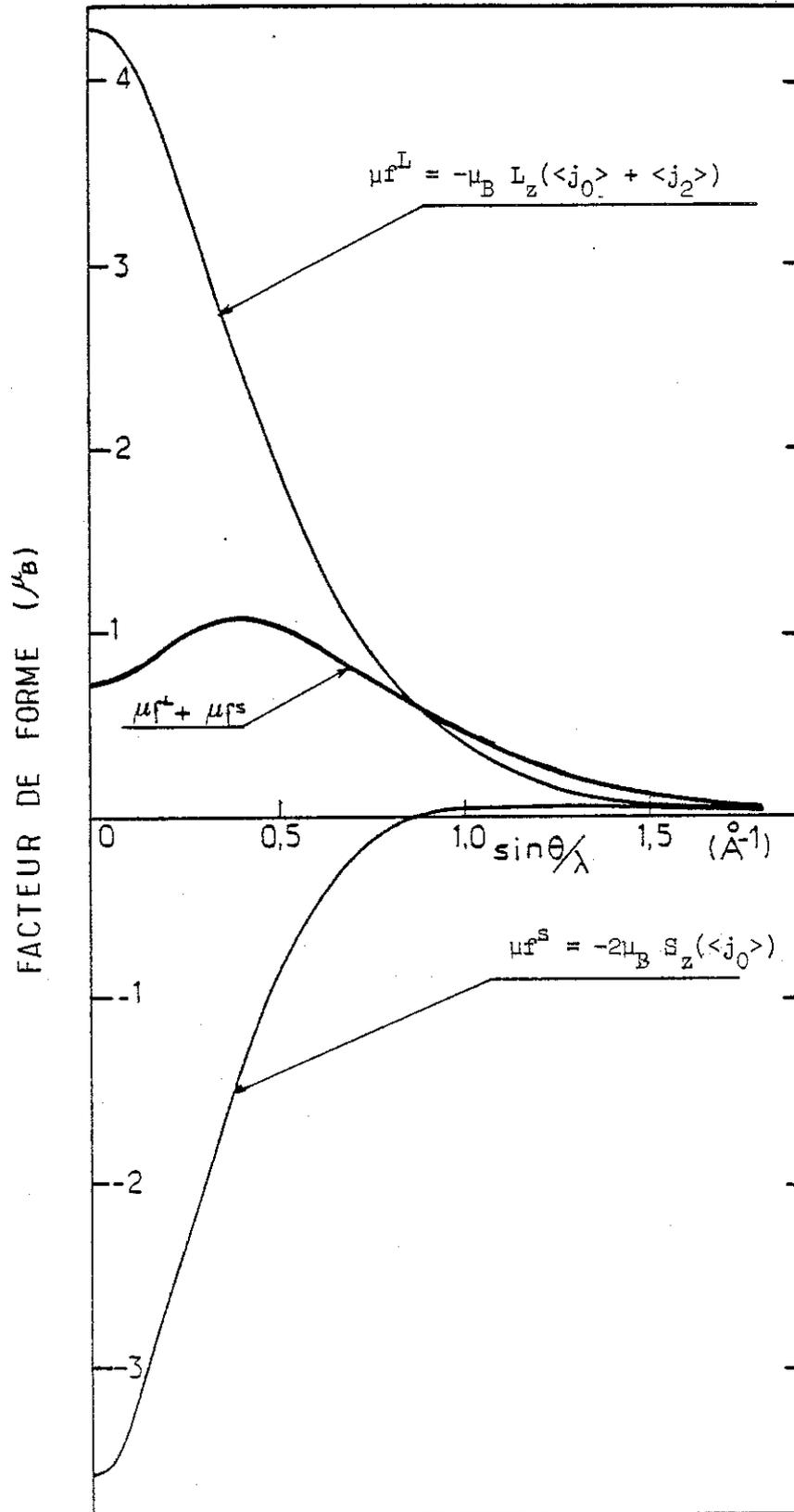


Figure V-6 : Facteur de forme calculé pour l'ion Sm^{3+} à partir des contributions d'orbite et de spin, dans l'approximation dipolaire.

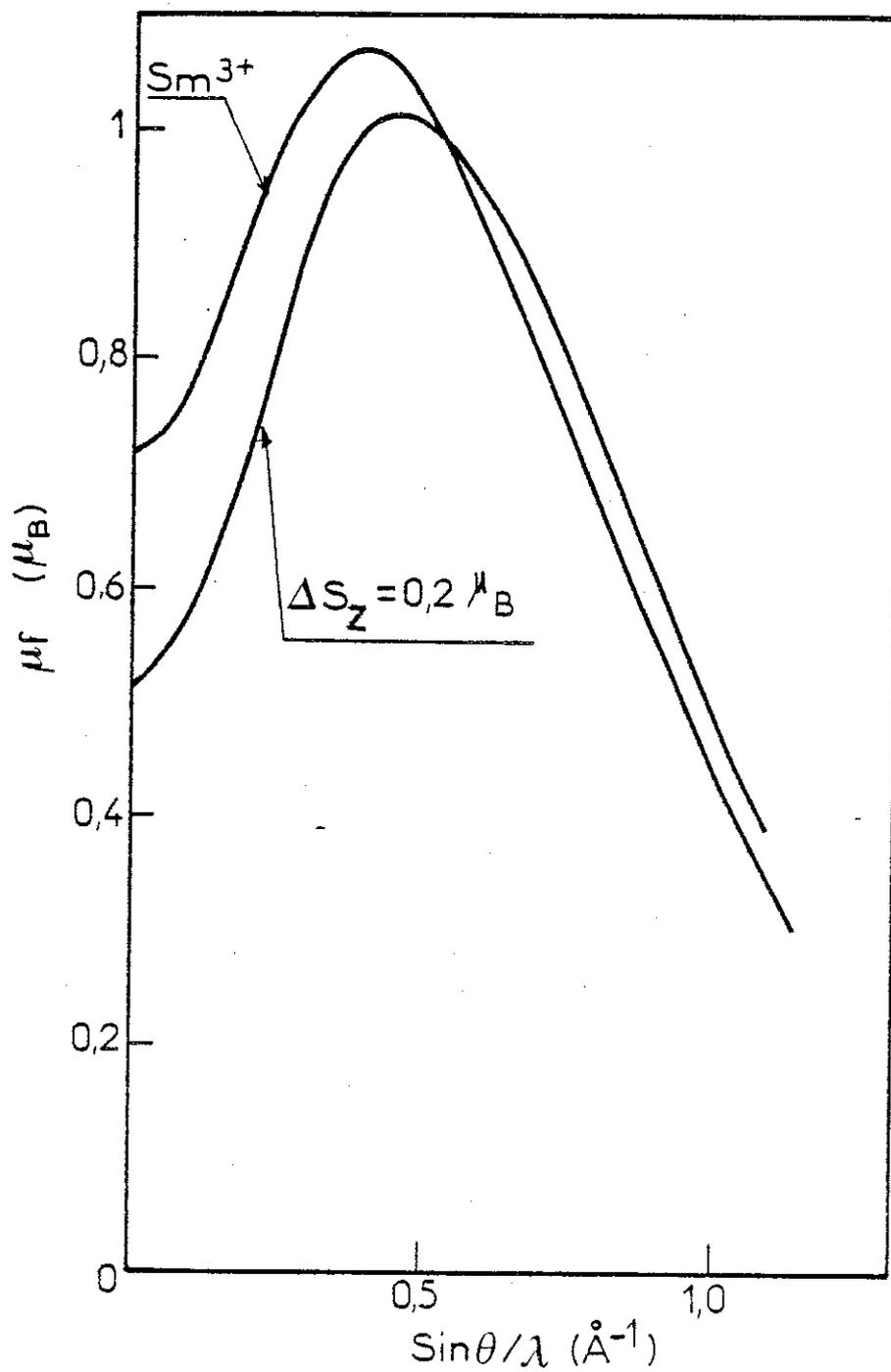


Figure V-7 : Variation du facteur de forme de l'ion Sm^{3+} calculée dans l'approximation dipolaire pour une variation $\Delta S_z = 0,2 \mu_B$.

En conclusion, dans le samarium, l'état fondamental, et le facteur de forme associé, dépendent des interactions d'échange agissant sur les états de l'ion libre. De plus, le facteur de forme est fonction de la température car la contribution de Van Vleck de spin, induite par les interactions d'échange, n'est pas proportionnelle à la valeur J_z de chaque niveau.

Aux effets du champ d'échange s'ajoutent ceux du champ cristallin. Dans SmCo_5 , où la symétrie est hexagonale, le terme d'énergie prépondérant U_0^2 tend à provoquer une augmentation de $|L_z|$ (U_0^2 est proportionnel à L_z^2) donc une augmentation de S_z qui est positif d'après la relation $\Delta S_z + \Delta L_z = 0$. En conséquence la modification du facteur de forme, induite par l'effet du champ cristallin sur l'état fondamental, ne peut pas être distinguée qualitativement de celle induite par le champ d'échange. Mais la différence, entre les étagements des niveaux excités produits respectivement, par un champ d'échange ou par un champ cristallin, conduit à des variations très différentes du facteur de forme avec la température. De même que pour les mesures d'aimantation, une étude en fonction de la température permet de déterminer quantitativement les interactions d'échange et de champ cristallin.

b - Le facteur de forme du samarium : calcul par la méthode des opérateurs tensoriels

L'approximation dipolaire permet d'expliquer schématiquement les effets du champ d'échange et du champ cristallin mais elle néglige le caractère fortement anisotrope de la distribution des électrons 4f. Pour un calcul rigoureux nous avons utilisé la méthode des opérateurs tensoriels [47,48].

L'interaction des neutrons avec les électrons magnétiques peut être décrite par un vecteur $\vec{H}_q(\vec{k})$:

$$\vec{H}_q(\vec{k}) = \sum_{K'', Q''} \sqrt{4\pi} Y_{Q''}^{K''}(\vec{k}) \sum_{J', Q'} \left[\sum_{\substack{J', M' \\ J, M}} a_{J', M'}^{J, M} a_{JM} A(K'', K') + B(K'', K') \right] \langle K' Q' J' M' | JM \rangle \langle K'' Q'' K' Q' | KQ \rangle \quad (V-31)$$

$Y_{Q''}^{K''}(\vec{k})$ sont les harmoniques sphériques.

Les a_{JM} sont les coefficients de la fonction d'onde :

$$\Psi = \sum_J \sum_M a_{JM} |JM\rangle \quad (V-32)$$

$A(K'',K')$ et $B(K'',K')$ représentent respectivement la contribution orbitale et de spin au facteur de forme. Ces deux termes font intervenir la partie radiale de la distribution $4f$ par l'intermédiaire des intégrales radiales $\langle j_K(\vec{k}) \rangle$ et la partie angulaire par l'intermédiaire des coefficients $A'(K'',K')$ et $C'(K'',K')$:

$$A(K'',K') = A'(K'',K') \left[\langle j_{K'+1}(\vec{k}) \rangle + \langle j_{K'-1}(\vec{k}) \rangle \right] \quad (V-33)$$

$$B(K'-1,K') = C'(K'-1,K') \langle j_{K'-1}(\vec{k}) \rangle (i)^{K'-1} \frac{(K'+1)}{[3(2K'+1)]^{1/2}} \\ + C'(K'+1,K') \langle j_{K'+1}(\vec{k}) \rangle (i)^{K'+1} \left[\frac{K'(K'+1)}{3(2K'+1)} \right]^{1/2} \quad (V-34)$$

Les coefficients $A'(K'',K')$ et $C'(K'',K')$ sont fonction de L, S et J . Dans le cas des ions terres rares lorsqu'on peut considérer J comme un bon nombre quantique ces coefficients ont été tabulés par Lander et Brun [51]. Dans le samarium, en raison du mélange des multiplets nous les avons calculés à l'aide du programme SCAMAG [52]. Enfin, les intégrales radiales $j_K(\vec{k})$ ont été calculées récemment par Freeman et Desclaux [50]. Dans les conditions expérimentales utilisées, seule intervient la composante E_0 du vecteur $E_q(\vec{k})$ telle que :

$$\frac{E_0}{\sin^2 \alpha} = \mu_{Sm} f_{Sm} \quad (V-35)$$

où μ_{Sm} est le moment du samarium, et f_{Sm} le facteur de forme.

V-2-4 - Echange et champ cristallin à partir de la variation thermique du facteur de forme

Le facteur de forme associé à l'état $|\frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle$ est comparé aux amplitudes magnétiques expérimentales du samarium, à 4,2 K, sur la figure III-9(a). Les points expérimentaux s'écartent de la courbe calculée, essentiellement aux faibles valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. La réduction du moment magnétique, provoquée par les interactions d'échange et de champ cristallin est de 0,3 μ_B environ, près de la moitié de la valeur de l'ion libre Sm^{3+} . Utilisant les relations décrites dans les paragraphes précédents, nous avons dans une première étape déterminé la fonction d'onde de l'état fondamental qui rend compte des points expérimentaux. Pour une telle analyse, nous avons négligé le multiplet 9/2 ; nous obtenons :

$$\Psi_G = 0,98 |5/2, -5/2\rangle - 0,20 |7/2, -5/2\rangle$$

dans lequel l'axe \vec{c} a été pris comme axe de quantification.
Le facteur de forme ainsi calculé est comparé à l'expérience sur la figure III-9(a).

Le facteur de forme du samarium à température ambiante résulte de la contribution des états excités du samarium, peuplés thermiquement. A partir des amplitudes magnétiques expérimentales, il n'est pas possible de déterminer les fonctions propres associées aux différents niveaux et leur étagement en énergie. Comme pour la mesure d'aimantation nous avons utilisé un modèle d'Hamiltonien pour analyser les résultats expérimentaux :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_t = & \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + 2\mu_B \vec{H}_{ex} \cdot \vec{S}_{Sm} + N_2^0 A_2^0 \langle r^2 \rangle U_0^2 \\ & + N_4^0 A_4^0 \langle r^4 \rangle U_0^4 + N_6^0 A_6^0 \langle r^6 \rangle U_0^6 \end{aligned} \quad (V-36)$$

Le terme $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ du potentiel cristallin a été négligé dans cette analyse puisque les mesures d'aimantation ont montré qu'il est très faible.

Les paramètres d'échange et de champ cristallin qui rendent compte simultanément des facteurs de forme observés à 4,2 K et 300 K sont :

$$\begin{aligned} \mu_B H_{ex} &= -175 \pm 25 \text{ K} & \text{soit } n &= -19,5 \text{ K}/\mu_B^2 \\ A_2^0 \langle r^2 \rangle &= -200 \pm 50 \text{ K} \\ A_4^0 \langle r^4 \rangle &= 0 \pm 50 \text{ K} \\ A_6^0 \langle r^6 \rangle &= 50 \pm 50 \text{ K} \end{aligned}$$

Le champ d'échange déterminé est le même à 300 K et à 4,2 K. La fonction d'onde de l'état fondamental calculée dans ce modèle vaut :

$$\Psi_G = 0,978(5) |5/2, -5/2\rangle - 0,205(20) |7/2, -5/2\rangle + 0,038(20) |9/2, -5/2\rangle$$

Elle est très proche de celle déterminée par l'analyse directe du facteur de forme à 4,2 K. Le moment magnétique associé vaut $0,38 \mu_B$. A 300 K, le moment a décru jusqu'à $0,04 \mu_B$. Nous avons porté sur la figure V-8 l'étagement des 5 premiers niveaux excités ainsi que leurs fonctions d'onde respectives.

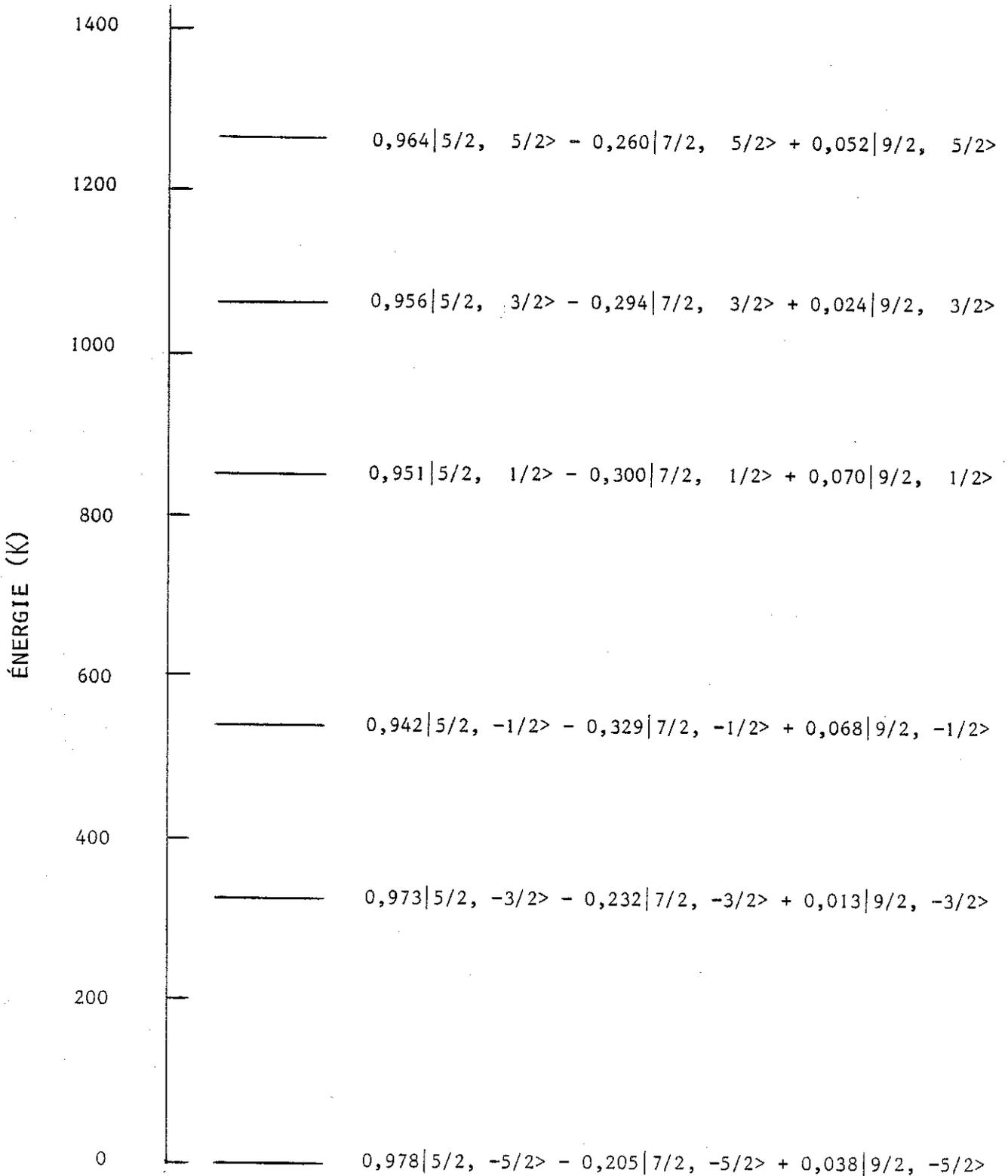


Figure V-8 : Schéma des cinq premiers niveaux excités du samarium, sous l'effet de l'échange et du champ cristallin dans SmCo_5 .

A 300 K, la contribution de spin a augmenté relativement à celle d'orbite car le mélange avec le multiplet $J = 7/2$ est plus important pour les états excités que pour l'état fondamental (figure V-8) ; cette propriété est à l'origine du maximum plus accentué du facteur de forme. Le calcul montre que le moment orbital est supérieur à celui de spin jusqu'à 350 K et qu'à plus haute température c'est le moment de spin qui l'emporte. Le couplage magnétique entre le samarium et le cobalt étant un couplage antiparallèle entre les spins, au-dessous de 350 K, SmCo_5 est ferromagnétique, alors qu'au-dessus il est ferri-magnétique ; aucune transition n'est associée à ce phénomène qui est équivalent à un point de compensation mais à l'échelle atomique.

Nous avons reporté sur le tableau V-1 les valeurs du champ d'échange et du champ cristallin agissant sur le samarium, obtenus, d'une part par l'analyse des mesures d'aimantation de SmCo_5 , d'autre part par l'analyse du facteur de forme du samarium. L'accord entre ces deux déterminations indépendantes est satisfaisant. Dans ce même tableau nous avons porté les valeurs obtenues par Sankar et al [46] et Buschow et al [53] à partir de l'analyse de la variation thermique de l'anisotropie de SmCo_5 .

Tableau V-1

Paramètres d'échange et de champ cristallin de SmCo_5 déduits respectivement des mesures d'aimantation et de neutrons polarisés.

Comparaison avec la littérature.

	mesures d'aimantation		neutrons polarisés	Sankar	Buschow
	T = 4,2 K	T = 300 K	T = 4,2 ou 300 K	et al [46]	et al [53]
$2\mu_B H_{ex} $ (K)	395 (15)	383 (15)	350 (50)	480	400
$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ (K)	-190 (10)		-200 (50)	-210*	-180
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (K)	non déterminé		0 (50)	- 2,5*	0
$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (K)	non déterminé		50 (50)	0,05*	0

* correspondant respectivement aux valeurs publiées en tenant compte des constantes d'écrantage.

Dans les alliages terres rares-métaux de transition, pour lesquels le magnétisme du métal 3d est bien établi, les interactions d'échange sur la terre rare sont bien supérieures aux effets du champ cristallin. On peut considérer que l'atome de terre rare est soumis à un champ moléculaire H_m^R provenant uniquement des atomes de métal 3d :

$$H_m^R = n' M_{3d} \quad (V-37)$$

M_{3d} étant l'aimantation du métal 3d, n' le coefficient de champ moléculaire. La variation thermique de l'aimantation de la terre rare, M_R , suit alors la fonction de Brillouin de l'ion libre correspondant :

$$M_R = B_J \left(\frac{H_m^R}{T} \right) \quad (V-38)$$

Un tel traitement a permis de rendre compte, de façon satisfaisante de la variation thermique de l'aimantation de la terre rare dans plusieurs composés RCo_5 [19,54] ainsi que de celle du dysprosium, à partir de la variation thermique du champ hyperfin dans $DyCo_5$ [55]. L'énergie associée s'écrit :

$$- (n' M_{3d}) M_R \quad (V-39)$$

En fait, puisque les interactions d'échange résultent essentiellement d'un couplage entre les spins, cette même énergie s'écrit :

$$(2\mu_B S_R) H_{ex}^R \quad (V-40)$$

avec $H_{ex}^R = n(-2\mu_B S_{3d}) \quad (V-41)$

Si il n'y a pas de mélange entre multiplets le champ d'échange et le champ moléculaire sont proportionnels

$$H_{ex}^R = \frac{g_J}{2(g_J - 1)} H_m^R \quad (V-42)$$

où g_J est le facteur de Landé.

Nous avons porté, dans le tableau V-2, les valeurs expérimentales du champ d'échange pour divers composés RCo_5 , elles sont très voisines. En effet, les interactions terres rares-cobalt s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans les composés RCo_5 , la structure de bande est analogue et le cobalt porte un moment dont la valeur dépend peu de l'ion terre rare considéré.

Tableau V-2

Valeurs expérimentales du champ d'échange agissant sur l'ion terre rare dans divers composés RCo_5 .

R	Nd [19]		Sm		Gd [54]	Dy [55]
	T=4,2 K	T=250 K	T=4,2 K	T=300 K	T=4,2 K	T=4,2 K
$2\mu_B H_{\text{ex}} $ (K)	496	412	395(15)	383(15)	328	420

Tableau V-3

Comparaison des valeurs expérimentales des paramètres $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ entre divers composés RCo_5 et RNi_5 .

R	Nd	Sm	Tb	Dy
$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ (K) RCo_5	-436	-190	- 94	-121
$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ (K) RNi_5	-521	non déterminé	-380	-362

L'anisotropie des terres rares magnétiques résulte essentiellement des effets du champ cristallin créé par les charges de l'environnement. Dans les composés NdCo_5 [19], TbCo_5 , DyCo_5 et HoCo_5 [56] qui présentent un changement d'axe de facile aimantation, l'analyse des mesures magnétiques et la valeur de la température de réorientation ont permis de déterminer les paramètres de champ cristallin, A_2^0 ; les valeurs correspondantes sont comparées à celles obtenues pour SmCo_5 dans le tableau V-3. L'ordre de grandeur est le même que celui prévu

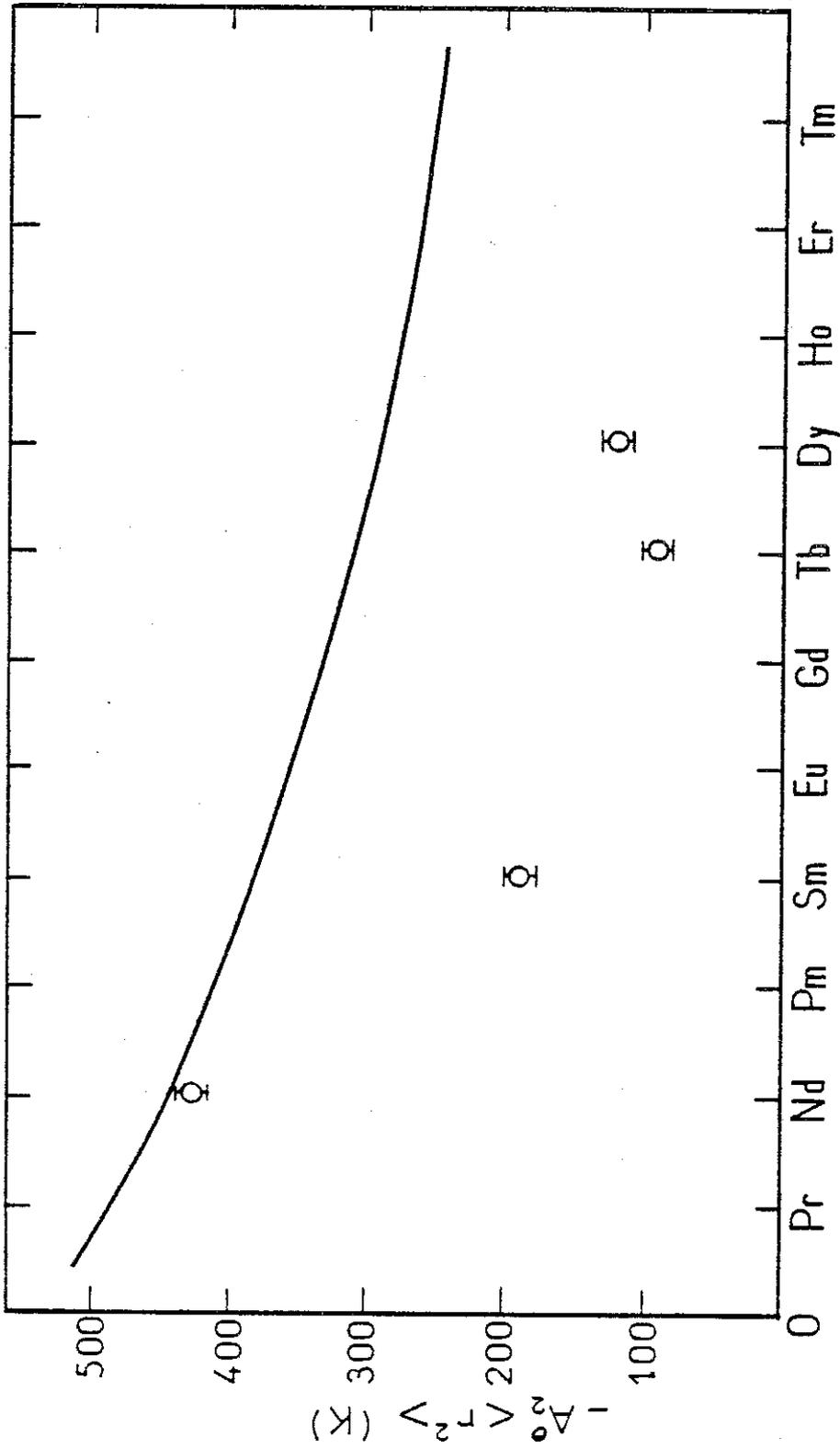


Figure V-9 - Variation du paramètre d'ordre 2 du champ cristallin dans les composés RCO_5 pour différentes terres rares, R. La courbe en trait continu correspond aux valeurs calculées dans le modèle des charges ponctuelles.

par le modèle des charges ponctuelles, comme on l'observe habituellement. La valeur du paramètre A_2^0 décroît en allant des composés des terres rares légères à ceux des terres rares lourdes (figure V-9). Dans leur ensemble, les paramètres sont inférieurs à ceux déterminés par Naït Saada [57] et Gignoux et al [58] dans les composés RNi_5 .

En conclusion, dans $SmCo_5$, le modèle utilisé, de champ cristallin et d'échange isotrope entre le samarium et le cobalt rend compte de la réduction du moment du samarium à 4,2 K comme des variations thermiques de l'aimantation et de l'anisotropie dans le domaine de températures étudié. Le même modèle n'explique pas totalement les propriétés de $NdCo_5$ [19]. En particulier, malgré l'importance des interactions d'échange, l'état fondamental du néodyme à basses températures ne correspond pas au moment maximum de $3,27 \mu_B$, ce qui peut s'interpréter par la présence de termes d'ordre supérieur dans l'énergie d'échange. Un tel phénomène n'est pas manifeste dans $SmCo_5$.

C O N C L U S I O N

Cette étude des alliages RCo_5 permet, lorsque le magnétisme du cobalt est seul présent, une meilleure compréhension des propriétés observées au voisinage des conditions d'apparition du magnétisme 3d. Lorsque l'atome R est magnétique, l'anisotropie résultant des effets combinés de l'échange et du champ cristallin agissant sur l'ion 4f est analysée de façon quantitative.

Les propriétés particulières de $ThCo_5$, associées à la transition magnétique, ont été étudiées sous champs magnétiques intenses. Un maximum de la variation thermique de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité superposée ont été mis en évidence. Grâce à une étude par diffraction de neutrons polarisés nous avons montré qu'en dessous de la température d'ordre les atomes de cobalt sont toujours couplés ferromagnétiquement. Les propriétés particulières rencontrées sont caractéristiques du seul site 3g d'atomes de cobalt. Cependant, en raison du couplage entre les deux sites par les interactions d'échange, les atomes du site 2c présentent des propriétés très similaires. L'interprétation des phénomènes observés a été faite dans le modèle du métamagnétisme d'électrons itinérants. Cette propriété a été reliée à la structure particulière de la bande d de l'alliage, dans laquelle aux électrons 3d du cobalt viennent s'ajouter les électrons 6d de la bande de conduction du thorium. Entre des états 3d et 6d d'énergies voisines l'hybridation est importante conduisant à une courbure positive de la fonction densité d'état $N(\epsilon)$. Ceci correspond, lorsque l'énergie au niveau de Fermi est voisine de celle des états hybridés aux conditions favorables pour l'observation d'une transition métamagnétique. En effet les propriétés les plus caractéristiques du métamagnétisme des électrons itinérants ont été observées dans des alliages de ce type.

En fait Béal-Monod et Lawrence ont montré que ces effets sont renforcés par les fluctuations de spins. D'autre part, par des considérations thermodynamiques, Shimizu a montré récemment [37] que, lorsqu'un atome proche des conditions de métamagnétisme est couplé à un atome ferromagnétique, l'effet des interactions d'échange est plus favorable pour l'observation d'une transition que l'application d'un champ extérieur.

Dans SmCo_5 , nous avons montré que l'analyse de l'anisotropie déduite des mesures d'aimantation permet de calculer les paramètres de champ cristallin et d'échange si l'on tient compte de l'influence des multiplets excités. Utilisant pour la première fois la diffraction de neutrons polarisés à courte longueur d'onde pour l'étude du samarium, nous avons mesuré le facteur de forme $4f$ à 4,2 K et 300 K. En raison du mélange de différents multiplets par l'échange, le niveau fondamental du samarium et son aimantation sont fonction de l'intensité des interactions d'échange. L'analyse du facteur de forme du samarium permet, dans ces conditions, une détermination indépendante des paramètres d'échange et de champ cristallin. A la différence d'autres composés intermétalliques tels NdCo_5 , HoFe_2 , l'analyse de l'ensemble des résultats à différentes températures est satisfaisante, suggérant que le modèle de champ moléculaire est adapté. La conjonction de la faible valeur du moment total du samarium et l'influence des multiplets excités conduit à une particularité originale de SmCo_5 : lorsque la température augmente la contribution de spin au moment total du samarium augmente relativement à la contribution orbitale à laquelle elle est opposée. A 350 K ces contributions sont égales, le moment du samarium s'annule. Au-dessus de 350 K le moment de spin l'emporte ; en raison du couplage antiparallèle des spins, toujours observé dans ces alliages, SmCo_5 passe de l'état ferromagnétique à l'état ferrimagnétique sans transition. Enfin l'analyse quantitative effectuée permet de mieux appréhender l'origine des propriétés d'aimant permanent exceptionnelles de SmCo_5 . D'un point de vue cristallographique le rayon atomique du samarium est tel que le taux des substitutions n'est pas trop important ; d'un point de vue magnétique l'anisotropie du samarium est forte et maintenue à température ambiante grâce à l'importance des interactions d'échange Sm-Co, l'aimantation du samarium ne s'oppose pas à celle du cobalt, ce qui permet à l'induction d'atteindre une valeur satisfaisante.

A N N E X E A

FACTEUR DE FORME 3D DANS LES COMPOSÉS RCO₅

On suppose que chaque électron i , de la bande 3d est dans un état que l'on peut décrire à l'aide d'une fonction d'onde à un électron :

$$\psi_i(\vec{r}) = R(\vec{r}) \sum_m a_m^i Y_1^m(\theta, \varphi) \quad (A-1)$$

où $R(r)$ représente la partie radiale et $\sum_m a_m^i Y_1^m(\theta, \varphi)$, la partie angulaire. Pour les électrons d, le nombre de fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ distinctes, déterminé par la symétrie locale est au maximum de 5.

La contribution de spin au facteur de forme s'écrit :

$$f_{si}(\vec{k}) = \int \psi_i^*(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (A-2)$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$f_{si}(\vec{k}) = \sum_l \langle j_l(\vec{k}) \rangle \left[\sum_m c_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) \right] \quad (A-3)$$

où $j_l(\vec{k})$ sont les intégrales radiales associées aux électrons 3d. Les intégrales j_2, j_4, j_6 qui rendent compte du magnétisme du cobalt métallique comme de celui de YCo₅ ont été tabulées par Moon [56]. Les c_l^m représentent la distribution angulaire de ces électrons 3d.

A cette contribution de spin s'ajoute, en raison du couplage spin-orbite, une contribution orbitale qui dans le cas des électrons 3d est faible. Le facteur de forme associé peut s'écrire dans l'approximation dipolaire :

Tableau A-I

Fonctions de base pour les sites Co_I et Co_{II} .

Site Co_I , symétrie $D_{3h} = \bar{6}m2$

Γ_1	Y_2^0	dz^2
Γ_5	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1})$	dxz
	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^1 - Y_2^{-1})$	dyz
Γ_6	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2})$	$d(x^2 - y^2)$
	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$	dxy

Site Co_{II} , symétrie $D_{2h} = mmm$

Γ_1^+	Y_2^0	dz^2
Γ_1^+	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2})$	$d(x^2 - y^2)$
Γ_2^+	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^1)$	dxz
Γ_3^+	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^1 - Y_2^{-1})$	dyz
Γ_4^+	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$	dxy

$$f_1(\vec{k}) = \langle j_0(k) \rangle + \langle j_2(k) \rangle \quad (\text{A-4})$$

Cette contribution orbitale correspond à un magnétisme plus localisé. En effet, créé par la rotation des électrons autour du noyau, il est essentiellement localisé à l'intérieur de leur orbite. Donc le facteur de forme d'origine orbitale décroît plus lentement que le facteur de forme dû au spin, lorsque $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ augmente.

Le facteur de forme total s'écrit :

$$f(\vec{k}) = \mu_S \sum_i w_i f_{si}(\vec{k}) + \mu_L f_1(\vec{k}) \quad (\text{A-5})$$

où w_i représente la probabilité d'occupation de l'orbite i . Dans la structure des composés RCo_5 , les atomes de cobalt sont repartis sur deux sites cristallographiques. Pour le groupe D_{3h} , associé aux atomes Co_I , le nombre d'états d'énergies différentes est de 3 ; pour le groupe D_{2h} , associé aux atomes Co_{II} , la levée de dégénérescence est complète. Les fonctions de base associées sont présentées dans le tableau A-1.

Si la population des orbites, w_i , est déterminée uniquement par la statistique, le facteur de forme a une symétrie sphérique. L'analyse des résultats expérimentaux permet de déterminer les valeurs μ_L et μ_S ainsi que la répartition des électrons sur les différents orbites.

A N N E X E B

LONGUEUR DE DIFFUSION DU SAMARIUM

Pour des longueurs d'onde voisines de 1 \AA , la très forte absorption des neutrons par le samarium (≈ 14.000 barns) rend quasiment impossible toute mesure par diffraction de neutrons thermiques. Cette absorption est due à la présence dans le samarium naturel de 13,8 % de ^{149}Sm qui présente pour $\lambda = 0,306 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0,916 \text{ \AA}$ deux pics d'absorption résonante (figure B-1). Les mesures sur SmCo_5 ont été effectuées à $0,5 \text{ \AA}$ où l'absorption n'est que de 200 barns. Au voisinage d'un pic d'absorption, l'amplitude de diffusion est complexe :

$$b = (b'_0 + \Delta b') + ib'' \quad (\text{B-1})$$

b'_0 , lié au rayon atomique du samarium est constant alors que b' et b'' varient avec la longueur d'onde suivant la formule de Breit-Wigner [60] :

$$\Delta b' = \frac{1}{2} \frac{g \omega \lambda_0 \Gamma_n (E - E_0)}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2} \quad (\text{B-2})$$

$$b'' = - \frac{1}{4} \frac{g \omega \lambda_0 \Gamma_n}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2} \quad (\text{B-3})$$

- où g est le facteur de Landé,
- ω le pourcentage de l'isotope absorbant,
- $2\pi \lambda_0$ la longueur d'onde à la résonance,
- Γ_n la largeur à la résonance,
- Γ la largeur totale,
- E l'énergie des neutrons utilisés
- E_0 l'énergie des neutrons à la résonance.

Toutes ces grandeurs caractéristiques ont été tabulées [7].

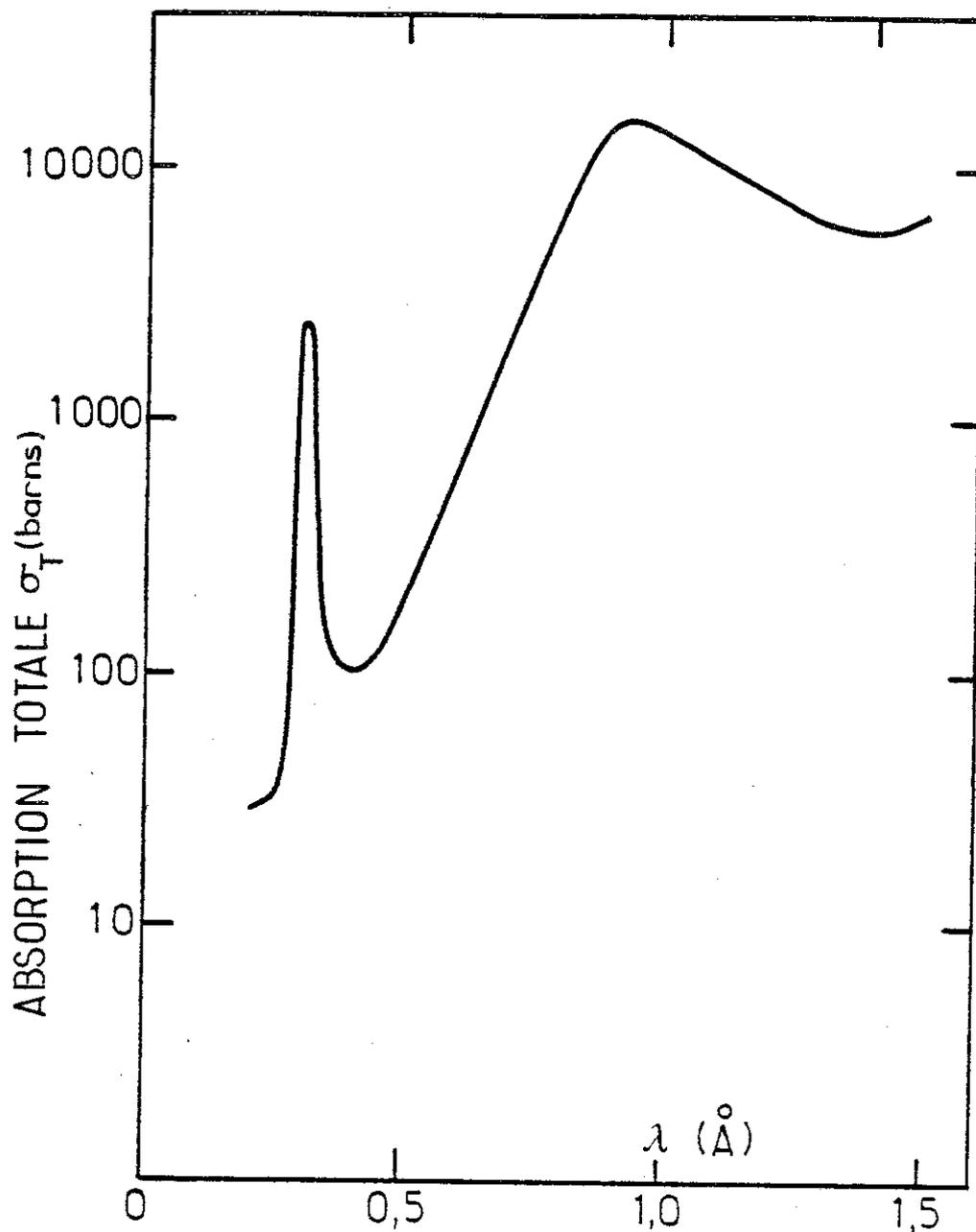


Figure B-1 : Absorption des neutrons par ^{149}Sm en fonction de la longueur d'onde [7].

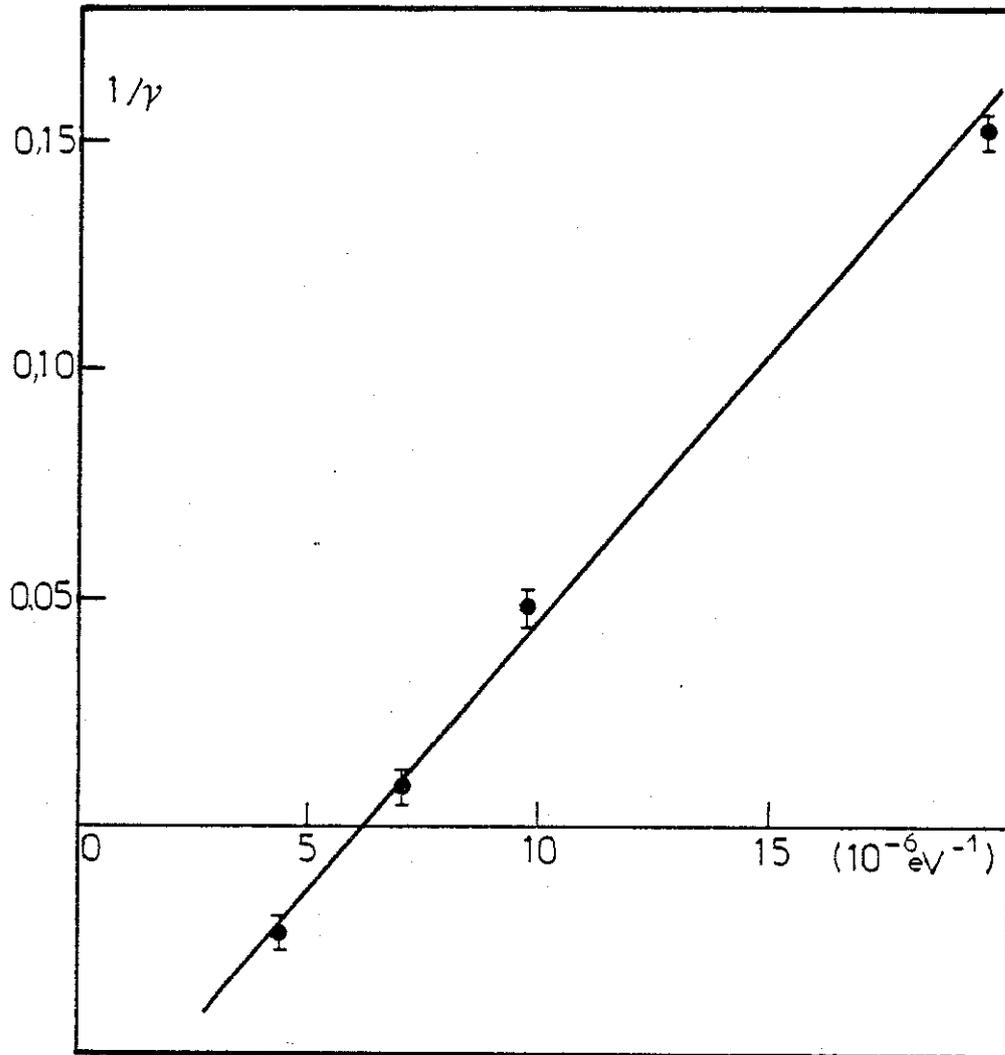


Figure B-2 : Variation de $1/\gamma$ de la réflexion (100) mesurée dans SmCo_5 pour différentes longueurs d'onde (voir texte).

Pour des longueurs d'onde voisines de $0,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $\Delta b'$ est la somme de deux contributions, l'une provenant du pic d'absorption observée pour $\lambda_0 = 0,306 \overset{\circ}{\text{Å}}$, l'autre pour $\lambda'_0 = 0,916 \overset{\circ}{\text{Å}}$. La relation B-2 s'écrit :

$$\Delta b' (10^{-12} \text{ cm}) = 10^{-6} \left(\frac{3,01}{E - E_0} + \frac{1,4}{E - E'_0} \right) \quad (\text{B-4})$$

car $\frac{\Gamma^2}{4} \ll (E - E_0)^2$ aux longueurs d'onde utilisées.

Méthode de détermination

Le facteur de structure nucléaire de SmCo_5 est donc complexe :

$$F(\vec{k}) = F_N(\vec{k}) + iF'(k) \quad (\text{B-5})$$

Lorsque $q^2 = 1$, les intensités diffractées I^+ et I^- s'écrivent :

$$I^+ = (F_N + F_M)^2 + F''^2 \quad (\text{B-6})$$

$$I^- = (F_N - F_M)^2 + F''^2 \quad (\text{B-7})$$

Le rapport de polarisation $R = I^+/I^-$ vaut 1 pour $(F_N + F_M)^2 = (F_N - F_M)^2$ qui est vérifiée pour $F_N = 0$, quelle que soit la valeur de F_M .

Dans le cas de SmCo_5 la partie réelle du facteur de structure nucléaire est toujours la somme de la contribution du cobalt et de celle du samarium. A la longueur d'onde pour laquelle $F_N = 0$, elles sont opposées permettant de calculer la partie réelle du facteur de diffusion du samarium. Des courbes $\Delta b'(\lambda)$ et $b''(\lambda)$ on détermine b à toutes les longueurs d'onde.

Mesures à 300 K

Dans SmCo_5 les rapports de polarisation des $(h,k,0)$ telles que $h + 2k \neq 3n$ sont proches de 1. Nous avons mesuré pour différentes longueurs d'onde, voisines de $0,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ les rapports de polarisation de la réflexion (100). Sur le tableau B-1 nous avons porté les valeurs correspondantes de $1/\gamma$ et les valeurs de $\Delta b'$ correspondantes calculées par l'expression B-4. $1/\gamma$ s'annule (figure B-2) pour une valeur de $\Delta b'$ correspondant à la longueur d'onde à laquelle $F_N = 0$:

$$\lambda = 0,443 \pm 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

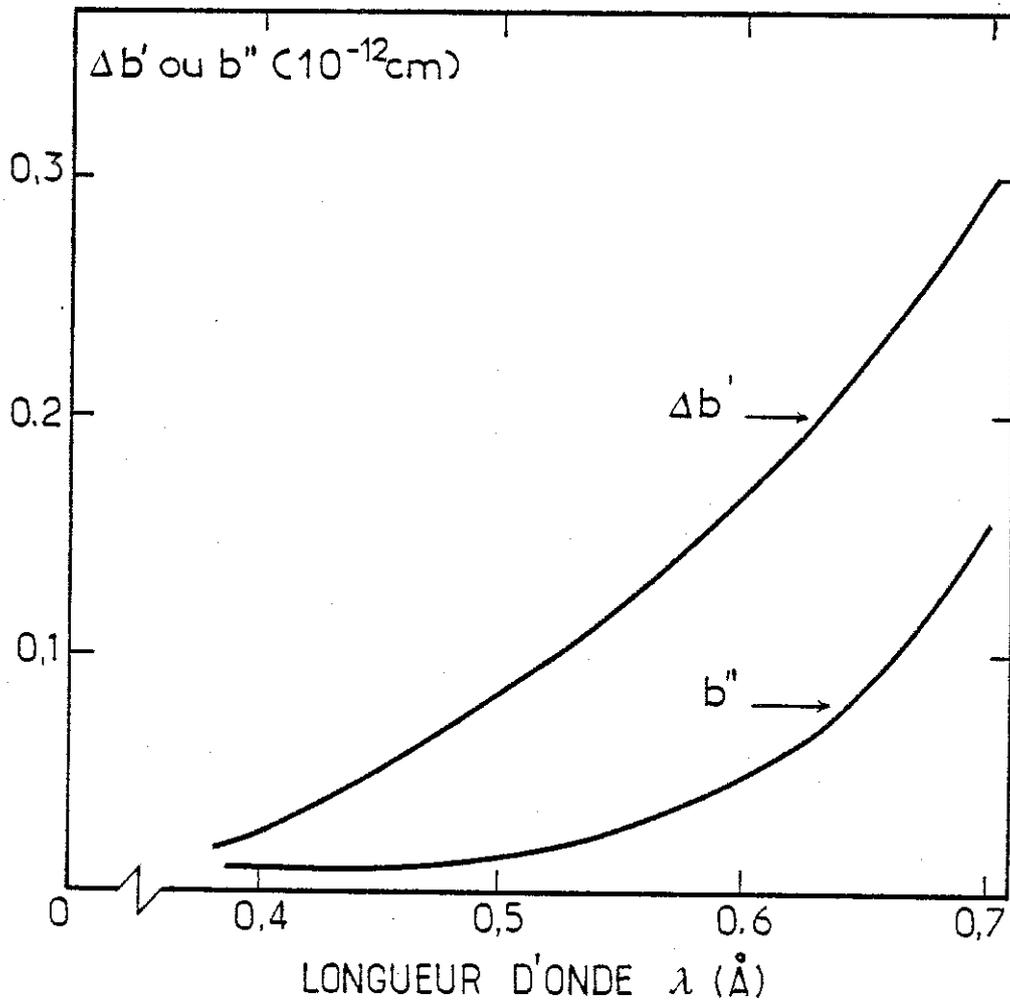


Figure B-3 : Variations de $\Delta b'$ et b'' en fonction de la longueur d'onde pour le samarium naturel.

$$\text{Or } F_N^{\text{Sm}} = (1-s)(b'_0 + \Delta b') \exp \left(-W_{\text{Sm}} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (\text{B-8})$$

où s est le taux de substitutions

et W_{Sm} le coefficient d'agitation thermique du samarium, d'où :

$(b'_0 + \Delta b') = 0,497 \pm 0,003 \cdot 10^{-12}$ cm à cette longueur d'onde. Les parties réelles du facteur de diffusion aux deux longueurs d'onde 0,42 et 0,5 Å sont respectivement $0,480 \pm 0,006 \cdot 10^{-12}$ cm et $0,532 \pm 0,006 \cdot 10^{-12}$ cm. Les parties imaginaires déduites de la courbe $b''(\lambda)$, tenant compte des deux pics d'absorption, valent respectivement 0,010 et $0,017 \cdot 10^{-12}$ cm (figure B-3).

Tableau B-1

Valeurs de $1/\gamma$ mesurées sur la réflexion (100) pour différentes longueurs d'onde ; valeurs de $\Delta b'$ correspondantes.

λ (Å)	$1/\gamma$	$\Delta b'$ (10^{-12} cm)
0,42	-0,024	4,36
0,45	0,008	7,05
0,50	0,049	9,91
0,60	0,152	19,72

R É F É R E N C E S

- [1] K.H.J. BUSCHOW et A.S. VAN DER GOOT
J. Less Comm. Metals, 14, 323 (1968).
- [2] F.J.A. DEN BROEDER et K.H.J. BUSCHOW
J. Less Comm. Metals, 29, 65 (1972).
- [3] K.H.J. BUSCHOW et F.J.A. DEN BROEDER
J. Less Comm. Metals, 33, 191 (1973).
- [4] D.L. MARTIN, J.G. SMEGGIL, W. HATTFIELD et R. BOLON
I.E.E.E. Trans. Mag., MAG 11, 1420 (1975).
- [5] J.R. THOMSON
J. Less Comm. Metals, 10, 432 (1966).
- [6] A.S. VAN DER GOOT et K.H.J. BUSCHOW
Phys. Stat. Sol. (a), 5, 665 (1971).
- [7] S.F. MUGHABGHAB et D.I. GARBER
Neutron Cross Section. Vol. 1 : Resonance Parameters (3rd Edition
BNL-A.E.C.) juin 1973.
- [8] F. TASSET
Thèse, Université de Grenoble (1975).
- J. SCHWEIZER et F. TASSET
J. Phys. F : Metal Phys., 10, 2799 (1980).
- [9] J. SCHWEIZER et F. TASSET
Mat. Res. Bull., 14, 369 (1969).
- [10] K.H.J. BUSCHOW et A.S. VAN DER GOOT
J. Less Comm. Metals, 19, 153 (1969).
- [11] J. SCHWEIZER et F. TASSET
J. Less Comm. Metals, 18, 245 (1969).

- [12] P. RUB, J.P. PICOCHÉ, H.I. SCHNEIDER-MUNTAU
Coll. Intern. C.N.R.S., n° 242, "Physique sous champs magnétiques
intenses", 149 (1974).
- [13] E.V. GANAPATHY, W.E. WALLACE et R.S. CRAIG
Proc. of the 11th Rare Earth Res. Conf. Vol. II (U.S.A.E.C.
Technical Information Center, Oak Ridge, 430 (1974)).
- [14] G. HOFFER et K.A. STRNAT
I.E.E.E. Trans. Mag., MAG 2, 487 (1966).
- [15] E. TATSUMOTO, T. OKAMOTO, H. FUJI et C. INOUE
J. Physique, 32, Suppl. C1, 550 (1971).
- [16] H.P. KLEIN, A. MENTH et R.S. PERKINS
Physica, 86-88B, 204 (1977).
- [17] J.M. ALAMEDA, D. GIVORD, R. LEMAIRE et Q. LU
J. Appl. Phys., 52, n° 3, 2079 (1981).
- [18] W. SUCKSMITH, F.R.S. THOMPSON
Proc. Roy. Soc. (London), 225, 362 (1954).
- [19] Q. LU
Thèse d'Université, Université de Grenoble (1981).
J.M. ALAMEDA, D. GIVORD, R. LEMAIRE et Q. LU
(à paraître).
- [20] E.A. NESBITT, H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK et R.C. SHERWOOD
J. Appl. Phys., 32, Suppl., 342 (1961).
- [21] L.V. CHERRY et W.E. WALLACE
J. Appl. Phys., 33, 1515 (1962).
- [22] R. LEMAIRE
Cobalt, 32, 132 (1966).
- [23] W.E. WALLACE
Prog. Rare Earth Sci. Technol., 3, 1 (1968).
- [24] K.H.J. BUSCHOW
Phys. Stat. Sol., 7, 199 (1971).

- [25] B. BARBARA, D. GIGNOUX, D. GIVORD, F. GIVORD et R. LEMAIRE
Int. J. Magn., 4, 77 (1973).
- [26] I.A. CAMPBELL
J. Phys. F : Metal Phys., 2, L47 (1972).
- [27] J.X. BOUCHERLE
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1977).
- [28] W.H. ZACHARIASEN
Acta. Cryst., 23, 558 (1967).
- [29] P. BECKER et P. COPPENS
Acta. Cryst., A30, 129 (1974).
- [30] D. GIVORD, J. LAFOREST et R. LEMAIRE
Physica, 86-88B, 204 (1977).
- [31] D. GIVORD, J. LAFOREST et R. LEMAIRE
J. Appl. Phys., 50, 7489 (1979).
- [32] D. GIVORD, J. LAFOREST, J. SCHWEIZER et F. TASSET
J. Appl. Phys., 50, 2008 (1979).
- [33] D. BLOCH, D.M. EDWARDS, M. SHIMIZU et J. VOIRON
J. Phys. F : Metal Phys., 5, 1217 (1975).
- [34] D. GIGNOUX, F. GIVORD et W.C. KOEHLER
Physica, 86-88B, 165 (1977).
- [35] E.P. WOHLFARTH et P. RHODES
Phil. Mag., 7, 1817 (1962).
- [36] E.C. STONER
Proc. Roy. Soc., A154, 656 (1936).
- [37] M. SHIMIZU
Rep. Prog. Phys., 44, 329 (1981) ; J. de Physique (à paraître).
- [38] F.A. MULLER, R. GERSDORF et L.W. ROELAND
Phys. Lett. A, 31, 424 (1970).
- [39] P. MONOD, I. FELNER, G. CHOUTEAU et D. SHALTIEL
J. Phys. Lettres, 41, L513 (1980).

- [40] M.T. BEAL-MONOD et J.M. LAWRENCE
Phys. Rev., B21, 5400 (1980).
- [41] D. GIGNOUX, R. LEMAIRE et P. MOLHO
J. Magn. Magn. Mat., 21, 119 (1980).
- [42] M. CYROT et M. LAVAGNA
J. de Physique, 40, 763 (1979).
- [43] J.H. VAN VLECK
The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford
University Press, 1932.
- [44] M.T. HUTCHINGS
Sol. Stat. Phys., 16, 227 (1964).
- [45] H.W. DE WIJN, A.M. VAN DIEPEN et K.H.J. BUSCHOW
Phys. Stat. Sol. (b), 76, 11 (1976).
- [46] S.G. SANKAR, V.U.S. RAO, E. SEGAL, W.E. WALLACE, W.G.D. FREDERICK
et H.J. GARRETT
Phys. Rev., B11, 435 (1975).
- [47] D.F. JOHNSON
Proc. Phys. Soc. (London), 88, 37 (1966).
- [48] S.W. LOVESEY et D.E. RIMMER
Rept. Progr. Phys. (London), 32, 333 (1969).
- [49] M.J. WEBER et R.W. BIERIG
Phys. Rev., 134, 1492A (1964).
- [50] A.J. FREEMAN et J.P. DESCLAUX
J. Magn. Magn. Mat., 12, 11 (1979).
- [51] G.H. LANDER et T.O. BRUN
J. Chem. Phys., 53, 1387 (1970).
- [52] E. BALCAR, S.W. LOVESEY et R.E. RIMMER
Programme SCAMAG, Institut Laue-Langevin, 1975.
- [53] K.H.J. BUSCHOW, A.M. VAN DIEPEN et H.W. DE WIJN
Sol. Stat. Commun., 15, 903 (1974).

- [54] B. DECROP, J. DEPORTES, J.F. DUFRESNE et R. LEMAIRE
I.E.E.E. Trans. Mag., MAG 17, 1290 (1981).
- [55] I. NOWICK et J.H. WERNICK
Phys. Rev., 140, 131A (1965).
- [56] J.M. ALAMEDA, D. GIVORD et Q. LU
Communication privée.
- [57] A. NAÏT SAADA
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1980).
D. GIGNOUX, B. HENNION et A. NAÏT SAADA
4th Intern. Conf. on "Crystal field and structural effects in
f-electron systems", Wroclaw, 22-25 septembre 1981.
- [58] D. GIGNOUX, A. NAÏT SAADA et R. PERRIER de la BATHIE
J. de Physique, 40, C5, 1888 (1979).
- [59] R.M. MOON
Intern. J. Magn., 1, 219 (1971).
- [60] S.W. PETERSON et M.G. SMITH
Phys. Rev. Letters, 6, n° 1, 7 (1961).



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES ALLIAGES</u> <u>SmCo₅ et ThCo₅</u>	
I-1 - Diagrammes d'état	3
I-2 - Détermination de la structure cristallographique réelle de SmCo ₅ et ThCo ₅	9
I-2-1 - Méthode expérimentale	9
a - SmCo ₅	13
b - ThCo ₅	14
I-2-2 - Affinement de la structure cristallographique	14
I-4 - Discussion	17
<u>CHAPITRE II : PROPRIETES MAGNETIQUES EN CHAMPS INTENSES DES</u> <u>COMPOSES ThCo₅ et SmCo₅</u>	
II-1 - Méthode expérimentale	23
II-1-1 - Champ magnétique	23
II-1-2 - Mesures d'aimantation	24
II-2 - Comportement métamagnétique de ThCo ₅	24
II-2-1 - Transition magnétique dans ThCo ₅ . Influence de la stoechiométrie	25
II-2-2 - Etude de la transition magnétique sur monocristaux	28
II-2-3 - Variations thermiques de l'aimantation spontanée, de la susceptibilité et du champ de transition	32
a - ThCo ₅ (A)	32
b - ThCo ₅ (B)	32
c - ThCo ₅ (C)	36

II-2-4 - Anisotropie de l'énergie, de l'aimantation et du champ de transition à 4,2 K	37
II-2-5 - Variations thermiques de l'énergie d'anisotropie et de l'anisotropie de l'aimantation - ThCo_5 (A)	39
II-3 - Magnétisme de l'ion terre rare dans les composés RCo_5 : mesures d'aimantation sur SmCo_5	44
II-3-1 - Variation thermique de l'aimantation spontanée dans SmCo_5	46
II-3-2 - Variation thermique de l'anisotropie dans SmCo_5	49

CHAPITRE III : MESURES PAR NEUTRONS POLARISÉS DES COMPOSÉS

ThCo_5 et SmCo_5

III-1 - Méthode expérimentale	53
III-1-1 - Appareillage	53
III-1-2 - Principe de la mesure	55
III-1-3 - Corrections	56
a - Polarisation du faisceau incident	56
b - Contamination en $\lambda/2$	58
c - Dépolarisation par l'échantillon	58
d - Extinction	58
III-2 - Magnétisme du cobalt dans ThCo_5 - Moments magnétiques et susceptibilités	59
III-2-1 - Ferromagnétisme du cobalt dans l'état de basse aimantation : ThCo_5 (A) 4,2 K, 48 kOe et ThCo_5 (C) 110 K, 15 kOe	59
a - Résultats expérimentaux	59
b - Analyse	63
III-2-2 - Ferromagnétisme du cobalt dans l'état de haute aimantation : ThCo_5 (C) 4,2 K, 48 kOe et 110 K, 48 kOe	65
III-2-3 - Variations thermiques des aimantations spontanées et des susceptibilités du cobalt dans l'état de basse aimantation - ThCo_5 (A)	69
III-3 - Variation thermique du facteur de forme du samarium dans SmCo_5	77
III-3-1 - Facteur de forme de l'état fondamental du samarium	77
a - Résultats expérimentaux	77
b - Séparation des contributions magnétiques du samarium et du cobalt	81
III-3-2 - Facteur de forme du samarium à 300 K	86

CHAPITRE IV : METAMAGNETISME DU COBALT DANS LE COMPOSE ThCo_5

IV-1 - Transition magnétique entre un état de basse aimantation et un état de haute aimantation	89
IV-1-1 - Aimantation et susceptibilité de part et d'autre de la transition	89
IV-1-2 - Rôle particulier des atomes de cobalt du site 3g	94
IV-1-3 - Influence de la teneur en cobalt de l'alliage sur la transition	95
a - Variation du champ critique avec la composition	95
b - Mise en évidence d'effets inhomogènes	97
IV-2 - Métamagnétisme d'électrons itinérants	99
IV-2-1 - Le modèle du métamagnétisme d'électrons itinérants	99
a - Etude thermodynamique	99
b - Calcul des coefficients a_i dans un modèle de bande	102
IV-2-2 - Métamagnétisme d'électrons itinérants dans ThCo_5	104

CHAPITRE V - ECHANGE ET ANISOTROPIE SUR LE SAMARIUM DANS SmCo_5

V-1 - Influence des multiplets excités dans le cas de l'ion Sm^{3+}	107
V-1-1 - Couplage spin-orbite	107
V-1-2 - Le samarium, un ion particulier	108
a - Susceptibilité de Van Vleck du samarium sous l'effet du champ appliqué	108
b - Effet de l'échange et du champ cristallin	111
V-2 - Magnétisme du samarium dans SmCo_5	112
V-2-1 - Méthode d'analyse des mesures d'aimantation	112
V-2-2 - Echange et champ cristallin à partir des variations thermiques de l'aimantation spontanée et de l'anisotropie	115
V-2-3 - Méthode d'analyse du facteur de forme du samarium dans SmCo_5	119
a - Le facteur de forme du samarium : Mise en évidence des particularités dans l'approximation dipolaire	119
b - Le facteur de forme du samarium : Calcul par la méthode des opérateurs tensoriels	123
V-2-4 - Echange et champ cristallin à partir de la variation thermique du facteur de forme	124

CONCLUSION

133

ANNEXE A : FACTEURS DE FORME 3d DANS LES COMPOSES RCo₅

135

ANNEXE B : LONGUEUR DE DIFFUSION DU SAMARIUM

139

REFERENCES

145