

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Francis CHAISSÉ

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS FERRIMAGNETIQUES SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

- LES FERRITES DE TERRES RARES A STRUCTURE GRENAT
- LES COMPOSÉS INTERMETALLIQUES TERRES RARES-COBALT

Deuxième Thèse

(proposition donnée par l'Université)

Soutenues le 28 septembre 1971 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. L. NEEL

Président

R. PAUTHENET

R. LEMAIRE

D. BLOCH

} *Examineurs*

A la mémoire de mon père.

Les travaux faisant l'objet de ce Mémoire ont été effectués à Grenoble au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal dirigé par le Professeur L. Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique. Je tiens à lui témoigner ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'assurer la Présidence du Jury de thèse.

Monsieur le Professeur R. Pauthenet m'a accueilli dans le laboratoire et a toujours suivi avec attention le développement de mes recherches. Je tiens à lui témoigner ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur R. Lemaire, Maître de Recherche au C.N.R.S. Ses conseils et son intérêt pour ce travail m'ont été d'une aide constante. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur D. Bloch, Maître de Conférences, a proposé et dirigé cette étude. Ses fructueuses suggestions, son dynamisme, la qualité des rapports humains existant au sein de son équipe de recherche ont fortement stimulé mon travail. Je tiens à le remercier ici de son aide de tous les jours.

Le Professeur A.S. Pavlovic a suivi mon travail avec beaucoup d'intérêt. Je lui exprime ma profonde gratitude.

Monsieur H. Bartholin a été mon co-équipier pour la mise au point de l'appareillage expérimental. Je le remercie sincèrement.

Monsieur et Madame Givord ont contribué à la réussite de ce travail, je tiens à les remercier pour leur esprit de collaboration.

Monsieur R. Maury a été mon collaborateur dans la réalisation du système de mesure des compressibilités par jauges de contraintes. J'ai beaucoup apprécié son aide amicale.

Messieurs, J. Voiron et E. Burzo m'ont fait profiter de leurs résultats expérimentaux sur les composés intermétalliques. Je tiens à les remercier pour leur aide et leurs conseils.

Je remercie vivement les techniciens du Bureau d'Etudes et de l'Atelier Central du Laboratoire, en particulier MM. Tarentini, Treille et Trévisson pour leur participation active à la construction de l'appareillage expérimental.

Monsieur G. Dampne, technicien de notre laboratoire a contribué à la réussite de ce travail. Je le remercie sincèrement.

Je remercie Mademoiselle G. Menéroud qui a accepté avec beaucoup de gentillesse, la tâche ingrate de dactylographier ce manuscrit.

J'associe dans une pensée amicale tous les chercheurs et techniciens du laboratoire qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Je termine mes remerciements en pensant à ma femme et à mon fils qui sont souvent restés seuls en fin de semaine ; le soutien moral qu'ils m'ont apporté est inestimable.

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

Deux faits essentiels caractérisent les propriétés magnétiques des états ordonnés : le moment magnétique et l'énergie d'échange qui existe entre ces moments. Ces deux grandeurs physiques dépendent exclusivement des propriétés électroniques atomiques et interatomiques. Les modèles mathématiques et les hypothèses de calcul sont différents suivant qu'il s'agit de composés ioniques ou métalliques. Dans les composés ioniques le moment magnétique dépend de l'état électronique localisé des ions magnétiques ; cette localisation du moment permet également de comprendre un certain nombre de propriétés magnétiques des terres rares métalliques. Dans les composés métalliques d'éléments de transition, le moment résulte d'une répartition d'équilibre des électrons collectifs dans les différentes bandes d'énergie participant au magnétisme. Les interactions entre électrons découplent en deux bandes d'énergie les électrons collectifs et permettent d'interpréter leur comportement magnétique.

L. Néel proposa en 1948 un modèle magnétique tout à fait nouveau, le ferrimagnétisme, qui utilise l'approximation du champ moléculaire et qui interprète les propriétés magnétiques des substances à deux sous-réseaux d'ions magnétiques. Dix ans plus tard, en 1958, R. Pauthenet interprète les propriétés thermomagnétiques des ferrites de terres rares à structure grenat suivant le modèle du ferrimagnétisme proposé par L. Néel. En 1966, R. Lemaire étudie toute une série de composés intermétalliques ferrimagnétiques entre les métaux de transition et les métaux de terres rares. Les ferrites de terres rares à structure grenat et les composés intermétalliques entre les métaux de transition et les métaux de terres rares possèdent des propriétés thermomagnétiques semblables bien que l'origine du moment soit différente.

Afin de mieux connaître les propriétés du moment magnétique et des interactions d'échange dans ces composés ferrimagnétiques, il importe de rassembler un grand nombre de résultats expérimentaux sur ces corps magnétiques. Il nous a semblé utile d'étudier l'influence de la pression sur les températures de Curie et de compensation qui sont fonction des valeurs des moments et des interactions d'échange. Nous avons entrepris des études systématiques dans ce domaine et nous présentons ici ce travail qui constitue une contribution à l'étude des propriétés magnétiques des composés ferrimagnétiques sous pression hydrostatique.

Dans le premier chapitre, nous décrivons les différents dispositifs expérimentaux mis au point pour déterminer les variations des points d'ordre sous pression entre 30 K et 800 K.

Dans le second chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus concernant les variations des températures de Curie et de compensation des ferrites de terres rares à structure grenat et nous les interprétons.

Dans le troisième chapitre nous étudions le paramagnétisme des composés intermétalliques terres rares-cobalt de formule TCo_2 , les variations des températures d'ordre sous l'action de la pression, et leur nature au point de vue thermodynamique.

Dans le quatrième chapitre nous présentons un nouveau modèle pour interpréter le paramagnétisme du composé $GdCo_3$, ainsi que les variations, sous pression, des températures de Curie et de compensation des composés TCo_3 et T_2Co_7 .

Dans ces différents chapitres nous discutons nos résultats à l'aide du modèle de champ moléculaire et nous mettons en évidence les grandeurs physiques les plus sensibles à l'effet de la variation de volume résultant de l'action de la pression hydrostatique appliquée.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - DETERMINATION DES TEMPERATURES DE TRANSITION MAGNETIQUES

La méthode utilisée consiste à étudier la variation thermique de la susceptibilité magnétique, en champ alternatif faible, pour différentes valeurs maintenues constantes de la pression hydrostatique appliquée. L'échantillon est placé au centre de deux enroulements électriques présentant entre eux un coefficient de mutuelle inductance dont la valeur est proportionnelle à la susceptibilité magnétique de l'échantillon (BI-62, BI-66, Ba-70, Au-67) (figure 1). Cette technique est utilisable lorsque les courbes de variation thermique de la susceptibilité magnétique, à différentes pressions présentent soit une variation très rapide au voisinage du point d'ordre (figure 2), soit des extrema accentués (figures 3, 4).

L'échantillon et la bobine de mesure, placés dans une enceinte non magnétique, sont soumis à une pression hydrostatique ; l'échantillon est situé au centre des deux enroulements A. Les enroulements B placés en opposition, compensent la variation thermique de l'inductance mutuelle à vide.

Lorsque l'échantillon polycristallin est soumis à un champ magnétique $\vec{\Delta H} = \vec{h} e^{i\omega t}$, il en résulte un moment magnétique induit $\vec{\Delta M} = \vec{m} e^{i(\omega t - \varphi)}$; $\vec{\Delta M} = \chi \vec{\Delta H}$, où χ représente la susceptibilité différentielle complexe $\chi = \chi' - i\chi''$ de l'échantillon. Le

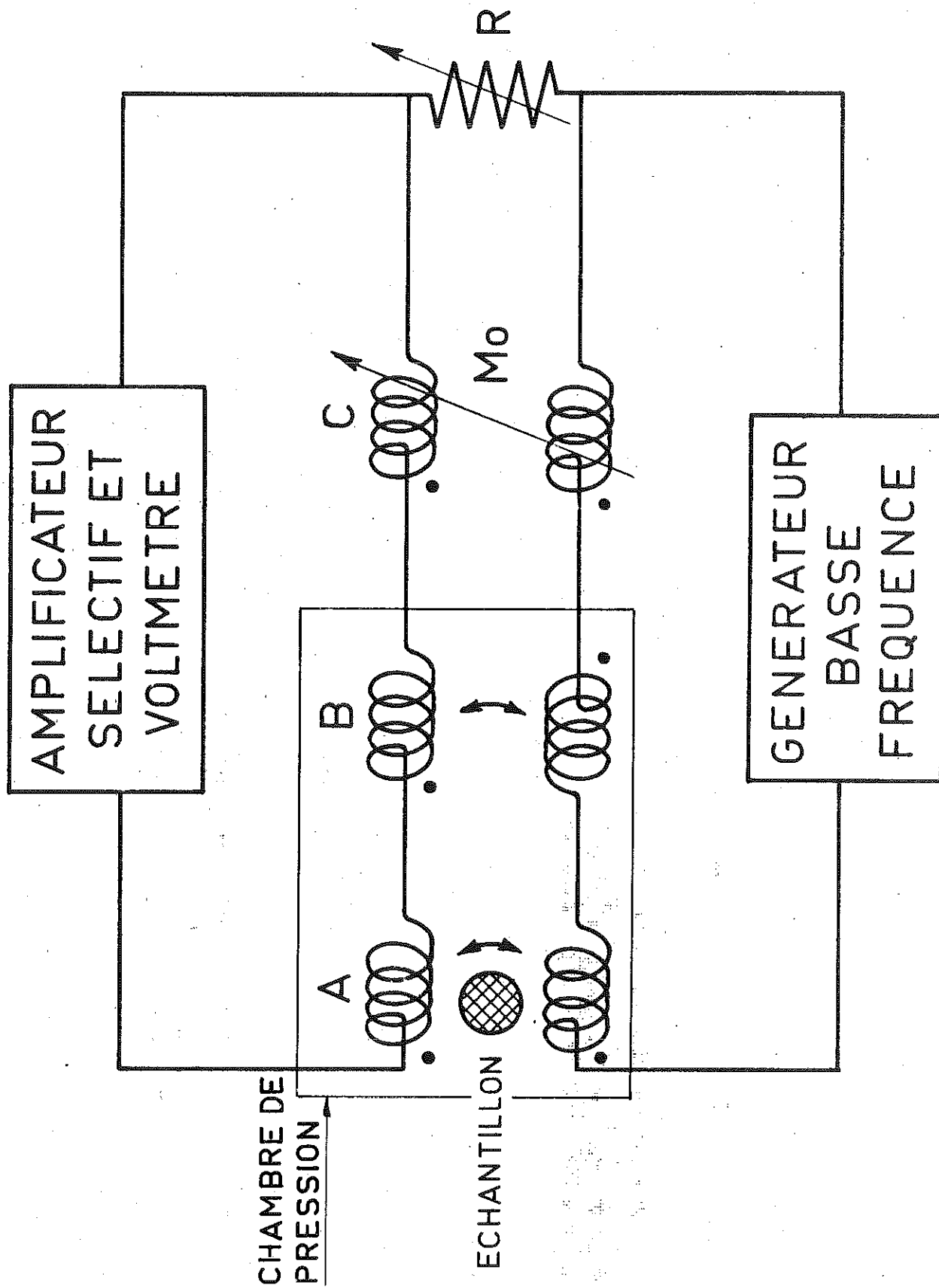


Figure 1 : Circuit de mesure des inductances mutuelles

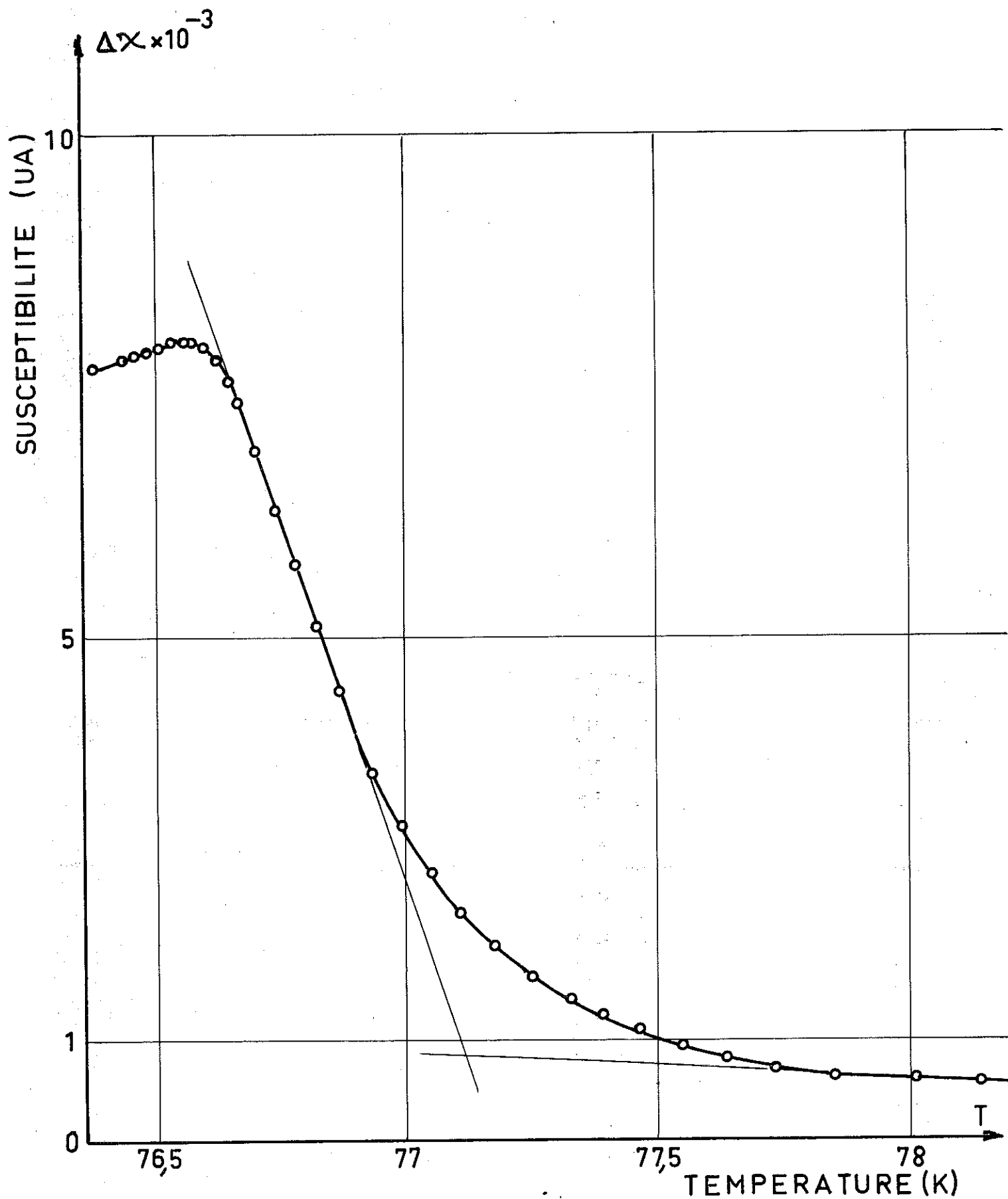


Figure 2 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité initiale en champ alternatif du composé GdNi_2 à 530 bar

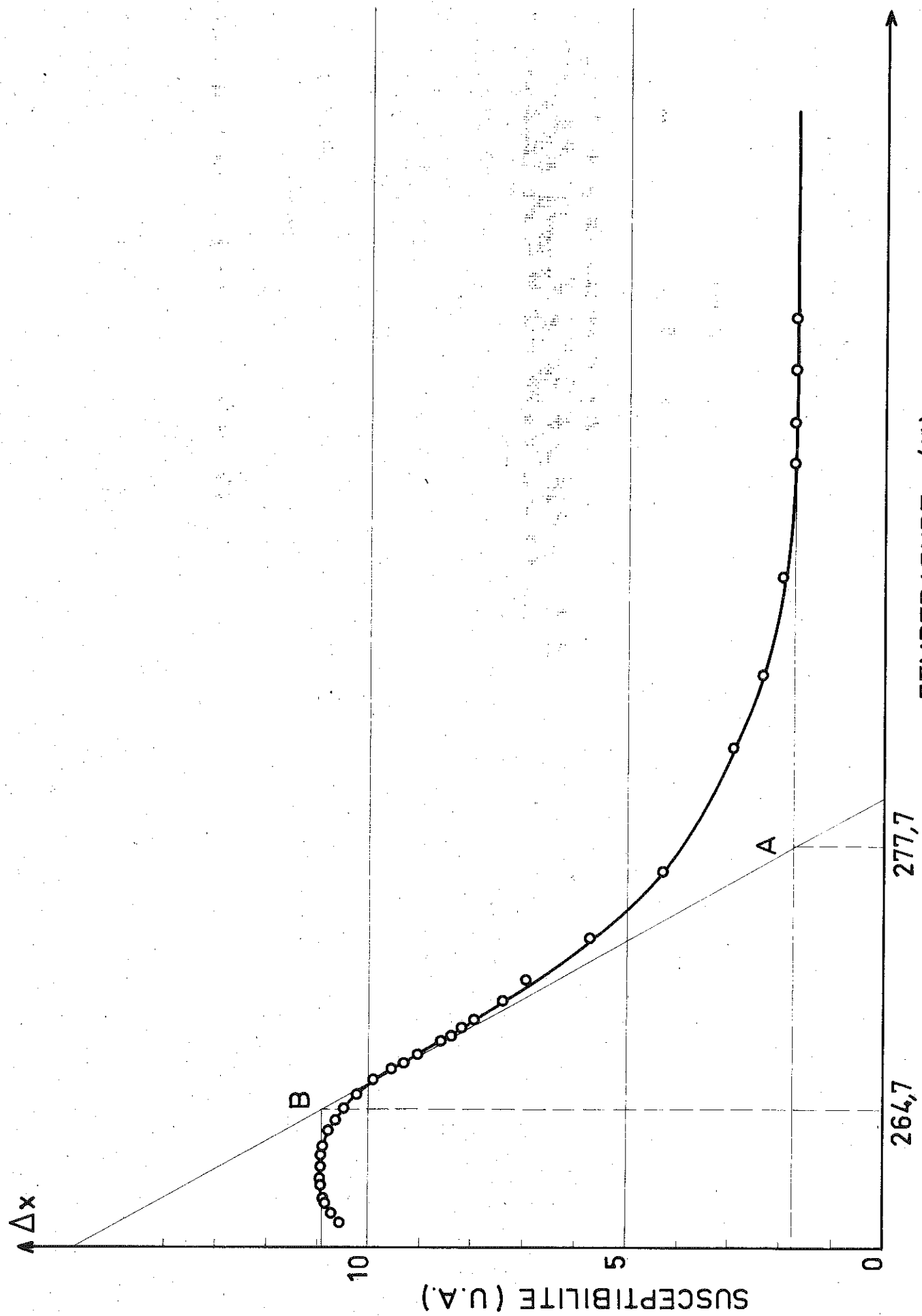


Figure 3 : Variation en fonction de la température, de la susceptibilité initiale en champ alternatif du composé YCo_3 à 5350 bar

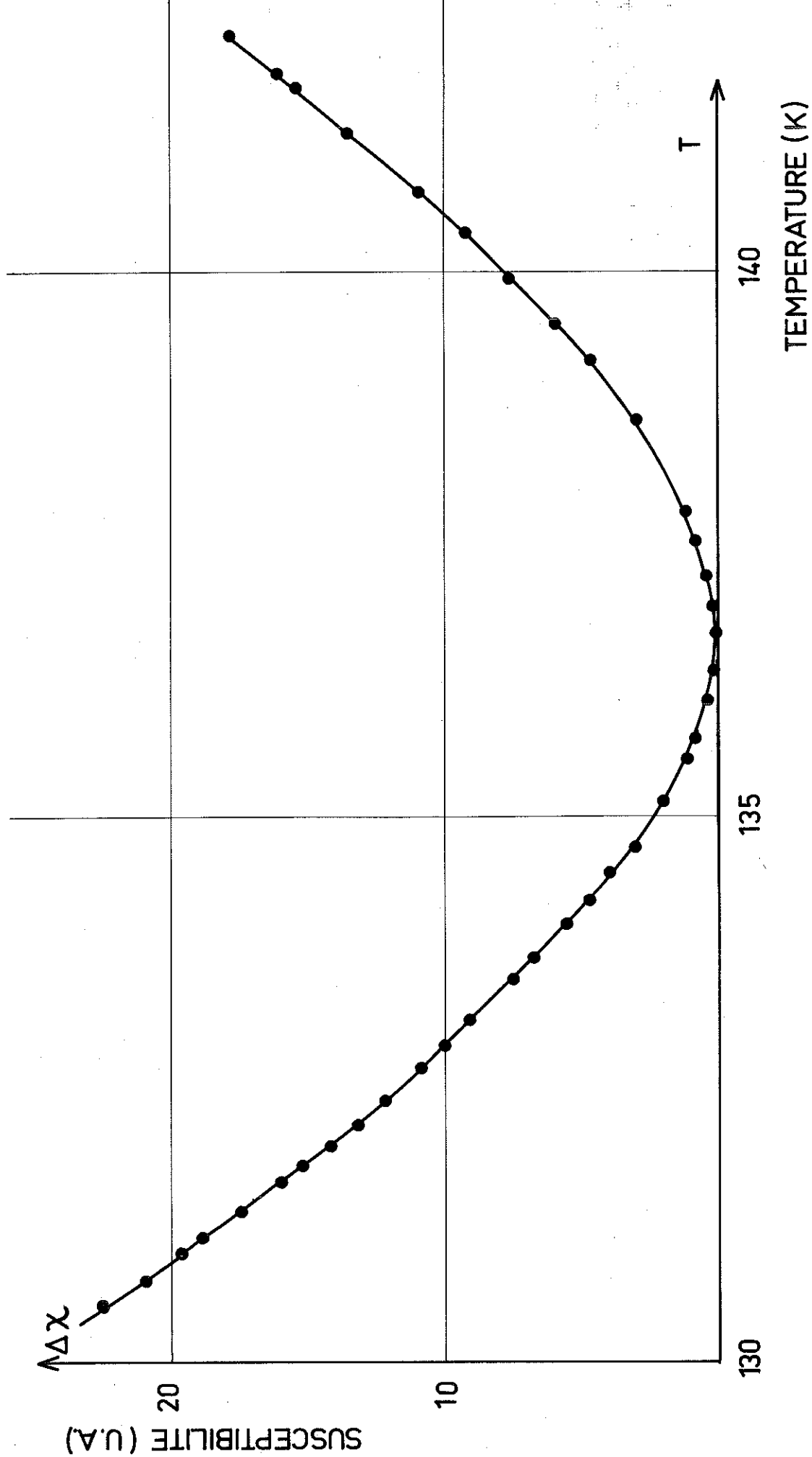


Figure 4 : Définition de la température de compensation du ferrite grenat d'holmium à 1420 bar.

coefficient de mutuelle inductance entre les bobines de mesure est proportionnel à X et peut alors s'écrire $M = M' - iM''$. On utilise un pont de Hartshorn pour la détermination de l'équilibre. La sensibilité de l'appareillage permet d'apprécier $\pm 0,1 \mu H$. Le calcul montre que la partie réelle M' de la mutuelle est égale à M_0 (inductance mutuelle variable étalonnée) ; M'' dépend des pertes par courants de Foucault ; elle est proportionnelle à $\frac{1}{R}$, R étant la résistance variable d'équilibrage du pont.

Les températures de transition magnétique sont déterminées à partir des courbes de variation thermique de la susceptibilité magnétique à différentes pressions, le champ alternatif appliqué à l'échantillon est de l'ordre de un Oersted, la fréquence est de 495 Hertz, elle correspond à un bruit de fond minimum.

B - MESURE DE LA TEMPERATURE

Pour mesurer la température nous avons utilisé un thermocouple cuivre-constantan, à basses températures, et un thermocouple platine-platine rhodié, à hautes températures. La soudure du thermocouple est placée en contact thermique avec le porte-échantillon. Nous avons utilisé des sorties électriques isolées et étanches montées sur la culasse du multiplicateur de pression. La température est uniforme le long de la sortie électrique et égale à la température ambiante. Pour mesurer les variations de température avec une grande précision, nous avons adopté comme source froide, celle fournie par une cellule à point triple de l'eau^(Do-57). La température de référence ainsi obtenue est de 273,16 K, elle est stable à 10^{-4} sur une semaine^(Be-59). Cette technique a été développée avec la collaboration de H. Bartholin. Les cellules à point triple de l'eau sont préparées sur place au laboratoire. La précision obtenue sur la mesure des forces électromotrices par une méthode potentiométrique est de $1 \mu V$.

Les effets de la pression sur la force électromotrice des thermocouples avaient fait l'objet d'études systématiques, principalement à hautes températures (Br-18, Bu-61, Ge-70). Nous avons étudié avec D. Bloch et H. Bartholin les effets de la pression sur la force électromotrice de deux thermocouples à basses températures, le thermocouple cuivre-constantan et le thermocouple cuivre-(or 2,1 % at. de cobalt) (Bl-67, Ba-69). A une température donnée, la variation de la force électromotrice est une fonction linéaire de la pression appliquée, dans le domaine des pressions utilisées (figure 5) ; nous avons reporté (figure 6) la variation de la force électromotrice thermoélectrique avec la pression, en fonction de la température, les sorties isolées étant maintenues à 295 K. Nous constatons que les variations mesurées ne sont pas négligeables. Ainsi, pour le thermocouple cuivre-constantan, la variation observée à 77 K est de $-4,5 \mu\text{V-kbar}^{-1}$; elle correspond à une augmentation apparente de température égale à $0,27 \text{ K-kbar}^{-1}$.

C - MESURE DE LA PRESSION

La pression hydrostatique est appliquée à l'échantillon au moyen d'un gaz (l'azote ou l'hélium aux basses températures, l'argon à hautes températures). Nous mesurons la variation de pression à partir de la variation de la résistance électrique d'un fil bobiné de manganine, placé dans l'enceinte de pression, à la température ambiante ; cette résistance est compensée thermiquement par une autre bobine de fil de manganine non soumise à la pression, qui constitue la branche adjacente d'un pont d'extensométrie. La variation relative de la résistance observée sous l'action de la pression est étalonnée au moyen d'une jauge à piston libre. Nous mesurons la pression avec une précision de 1 % (Bl-66, Ba-70).

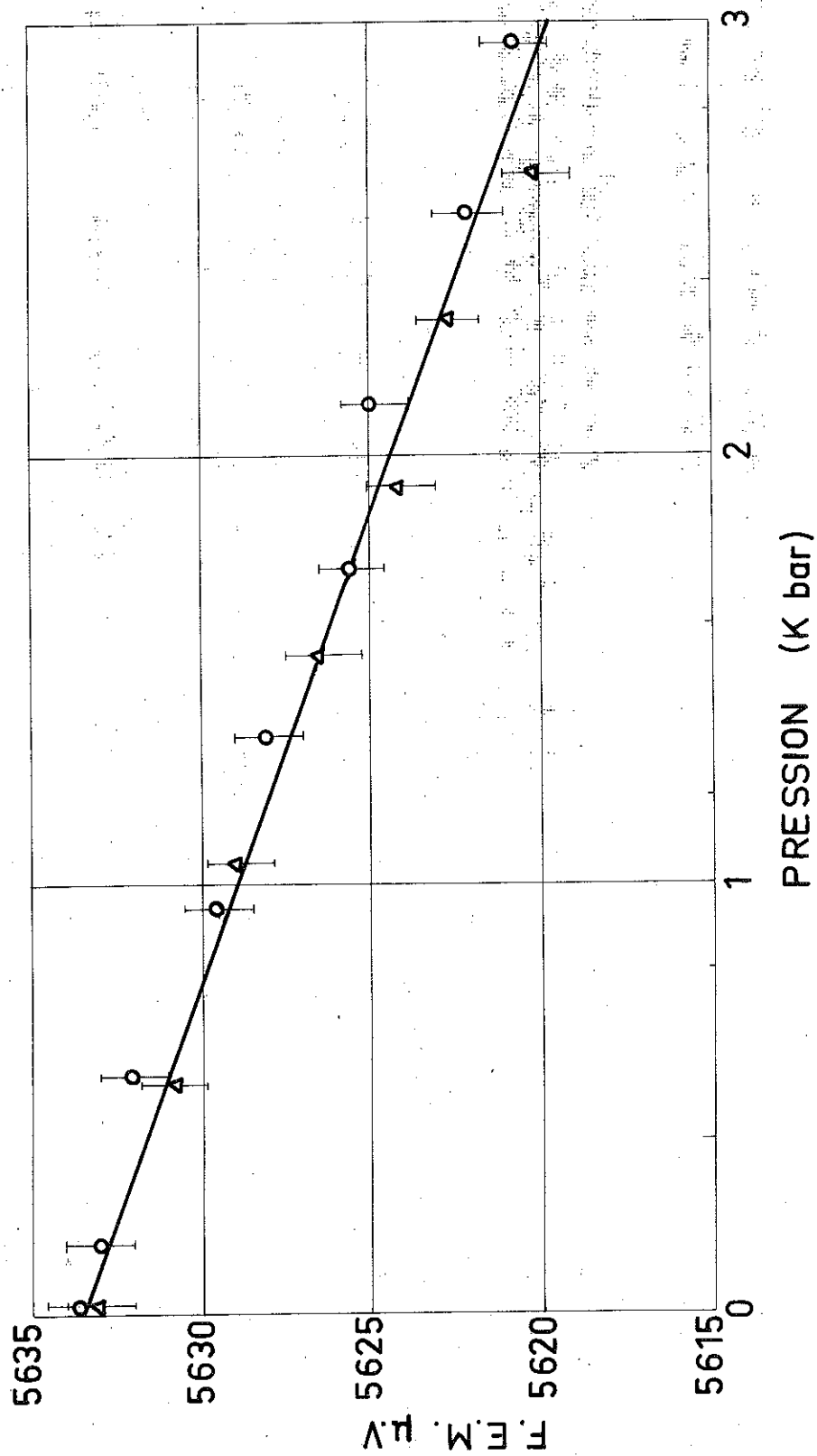


Figure 5 : Variation avec la pression de la f.e.m. thermoélectrique du thermo-couple cuivre-constantan à 77 K.

VARIATION DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE AVEC LA PRESSION

($\mu\text{V} / \text{K bar}$)

+10
+5
0
-5
-10

0

100

200

300

400

TEMPERATURE (K)

Figure 6 : Variation, avec la température, du coefficient de variation de la f.e.m. thermoélectrique avec la pression
 (A) : thermo-couple cuivre-constantan
 (B) : thermo-couple cuivre-or- 2 % at. cobalt

($\mu\text{V} / \text{K bar}$)

+10
+5
0
-5
-10

0

100

200

300

400

TEMPERATURE (K)

Figure 6 : Variation, avec la température, du coefficient de variation de la f.e.m. thermoélectrique avec la pression
 (A) : thermo-couple cuivre-constantan
 (B) : thermo-couple cuivre-or- 2 % at. cobalt

D - MESURE DE LA COMPRESSIBILITE LINEAIRE ISOTHERME

Nous avons étudié avec R. Maury la compressibilité des composés intermétalliques terres rares-métaux de transition (Ma-70). Nous avons soumis les échantillons à des pressions hydrostatiques variant de 0 à 4000 bar en comprimant de l'azote gazeux dans une enceinte à parois épaisses. Une jauge de contrainte, type BUDD C15-121 est collée sur la surface du matériau dont on veut déterminer la compressibilité. Elle subit les variations relatives de longueur de l'échantillon. La variation relative de la résistance de la jauge est proportionnelle à sa variation de longueur. Elle est déterminée au moyen d'un pont d'extensométrie.

La compressibilité linéaire est obtenue par comparaison avec celle d'un échantillon témoin. On appelle R_a la résistance de la jauge collée sur l'échantillon de compressibilité inconnue K_a et R_o celle de la jauge collée sur le matériau témoin de compressibilité connue K_o .

Les jauges J_a et J_o sont placées dans des branches adjacentes du pont d'extensométrie ; à l'équilibre du pont :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{mesuré}} = \frac{\Delta R_a}{R_a} - \frac{\Delta R_o}{R_o}.$$

Les jauges sont supposées parfaitement identiques : les coefficients de jauge, de pression et de température sont les mêmes et l'on obtient :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{mesuré}} = G.(K_a - K_o).P.$$

$\frac{\Delta R}{R}$ varie linéairement avec la pression dans le domaine des pressions utilisées ; G est le coefficient de jauge (figure 7).

La précision obtenue par cette méthode de comparaison est de l'ordre de 5 %.

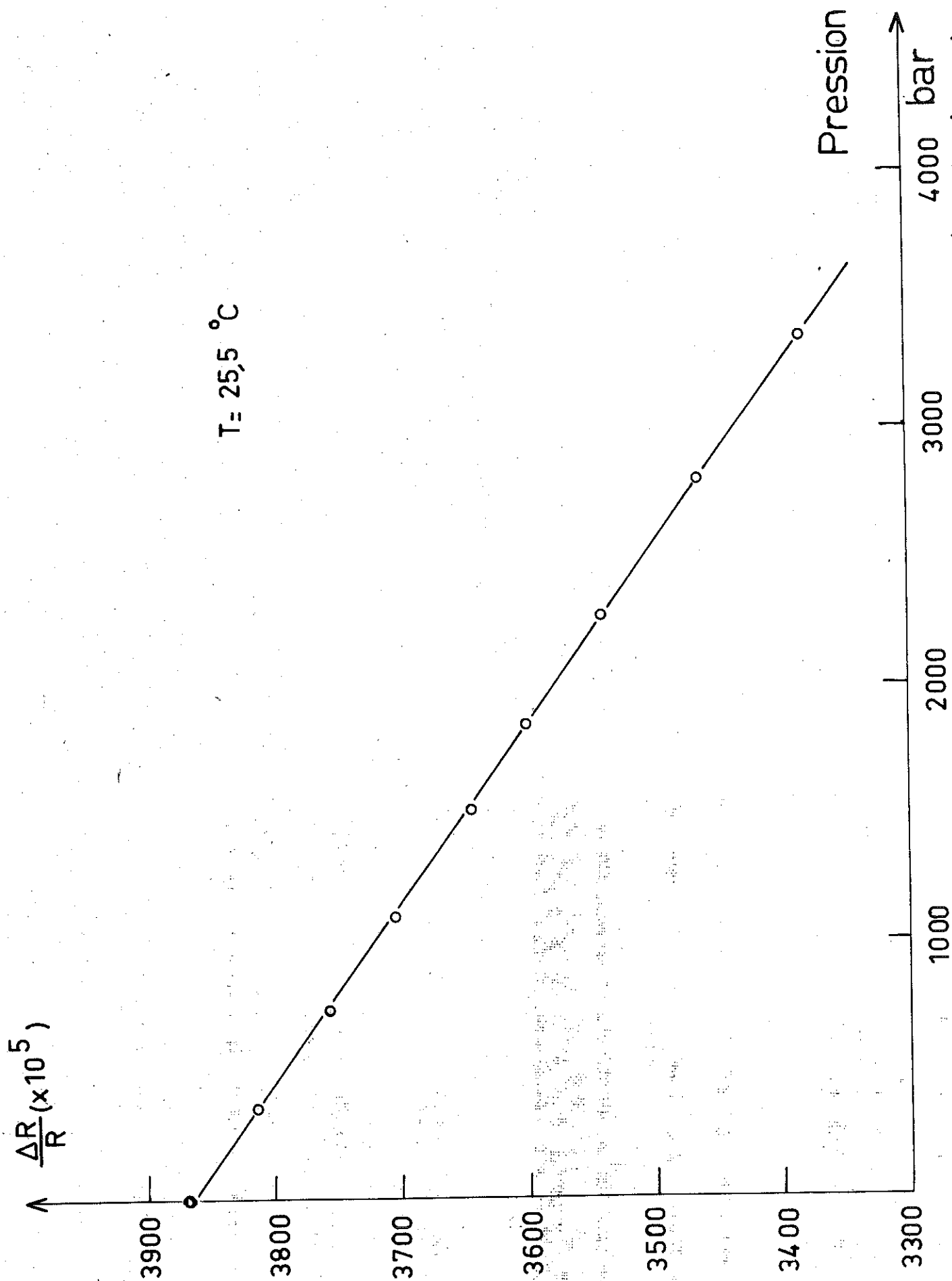


Figure 7 : Variation relative de la résistance en fonction de la pression. Une jauge de contrainte est collée sur le cobalt et l'autre sur le gadolinium

E - GENERATEUR DE PRESSION

Le générateur de pression fait appel à deux processus successifs de compression. Tout d'abord le gaz est comprimé par un compresseur à membrane, type Aminco, qui permet d'atteindre des pressions de 2100 bar. Pour obtenir des pressions supérieures on réduit au moyen d'un multiplicateur de pression type Basset^(Ba-54), le volume de l'enceinte dans laquelle le gaz est contenu. Ces techniques permettent d'obtenir en phase gazeuse et à la température ambiante, des pressions de 10000 bar dans les chambres d'expériences.

L'appareillage utilisé pour étudier la variation des températures de transition magnétiques en fonction des pressions hydrostatiques a été réalisé par D. Bloch^(Bl-66). Nous avons adapté et complété cet appareillage pour les mesures à basses et hautes températures^(Ba-70, Ch-66, Ch-69).

F - CHAMBRE D'EXPERIENCE BASSE TEMPERATURE

La chambre d'expérience est réalisée en alliage non magnétique de cuivre contenant 2 % atomique de béryllium. Cet alliage est traité thermiquement à 590 K pendant trois heures pour obtenir des propriétés mécaniques adaptées à la fabrication d'enceintes sous pression.

Après traitement, la résistance à la rupture est de 120 hbar. Elle est voisine de celle présentée par de bons aciers. Cet alliage possède une fois traité, une excellente résistance à la fatigue et garde des propriétés élastiques satisfaisantes.

L'ensemble de mesure et l'échantillon sont placés à l'intérieur de la chambre d'expérience (figure 8), les quatre sorties isolées sont réalisées au moyen de joints coniques et l'isolement électrique est constitué par un cône d'araldite ou de téflon. Entre 150 K et 450K le milieu compresseur est de

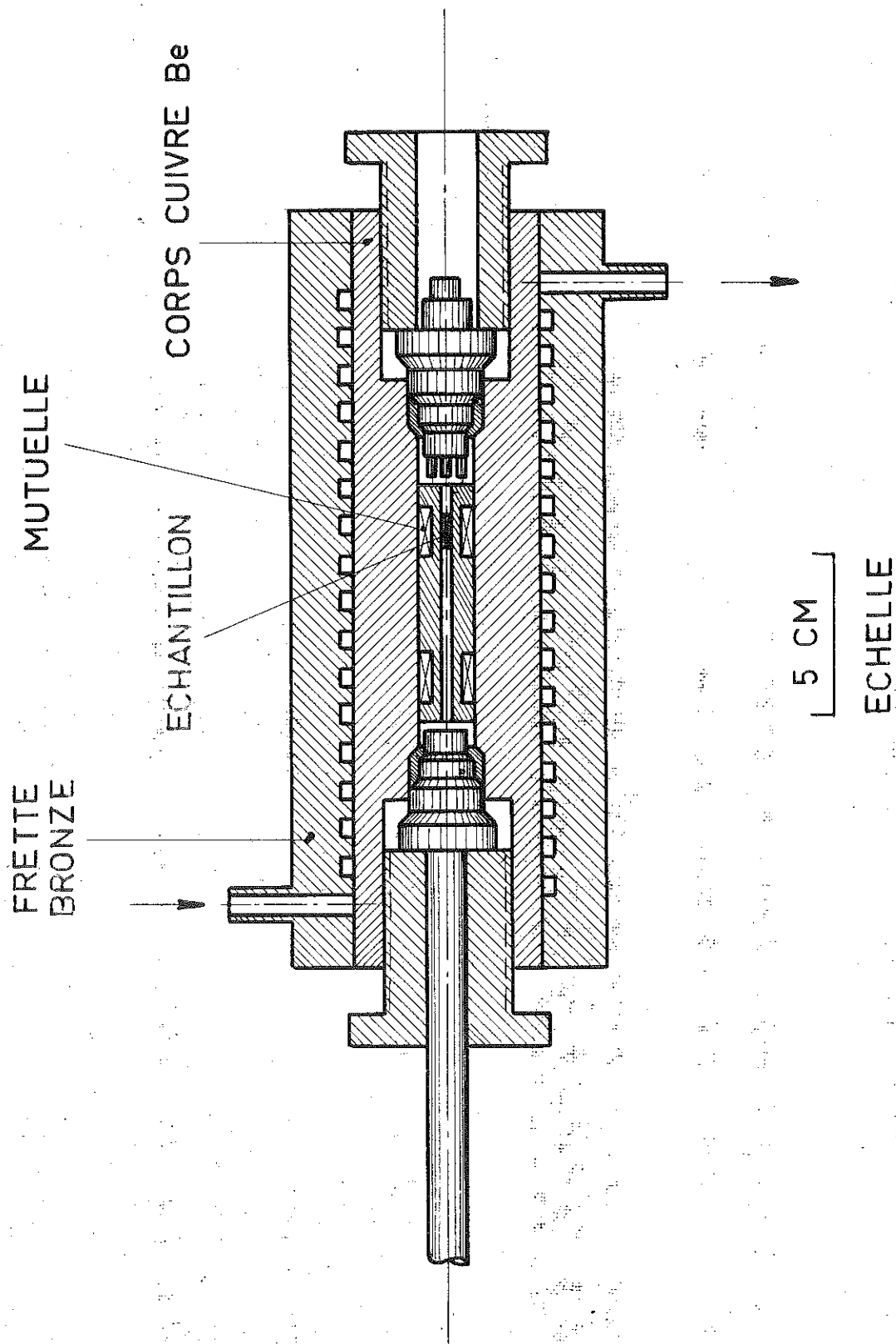


Figure 8 : Chambre haute pression en cuivre-beryllium avec bobines de mesure

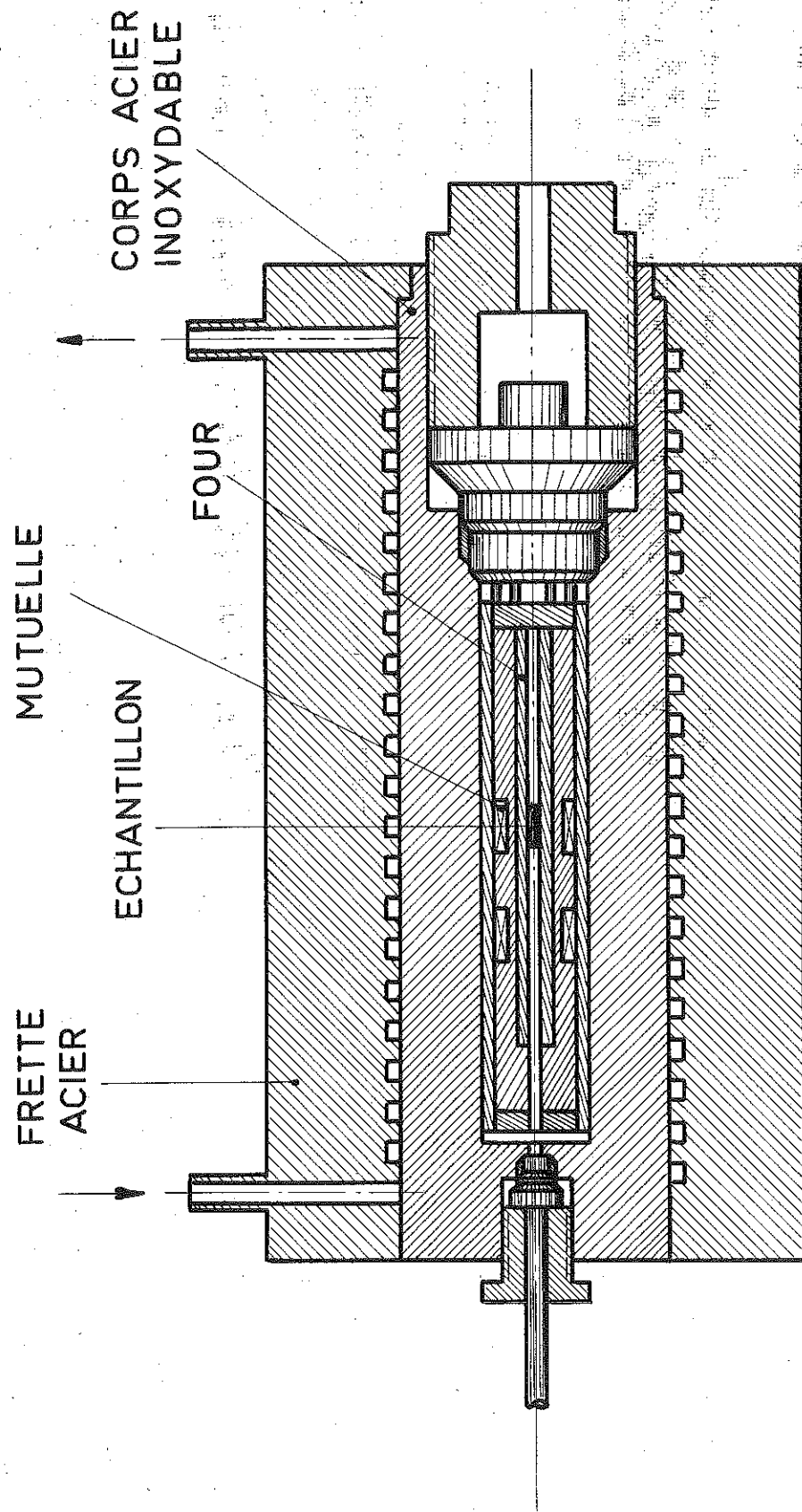
l'azote, aux températures inférieures, on utilise l'hélium gazeux. Les pressions réellement hydrostatiques obtenues à basses températures sont limitées car la pression de solidification de l'hélium à 20 K est de 1,8 kbar ; à 77 K cette pression est de 14 kbar^(Be-68). Un fluide d'échange, l'hydrogène liquide ou l'azote liquide, circule dans un filetage usiné dans la paroi interne de la frette de la chambre d'expérience. Ce dispositif permet d'obtenir une température variant au niveau de l'échantillon entre 30 K et 300 K. Pour des températures comprises entre 300 K et 450 K, on utilise une circulation d'huile silicone ; la température de l'huile est stabilisée par un thermostat. L'isolement thermique de la chambre haute pression est réalisé, à basses températures, par une couche de chlorure de polyuréthane et entre 300 et 400 K par une couche de laine de verre.

Les variations de température sont obtenues par action sur le débit du fluide circulant dans la frette de la chambre d'expérience. Cet ensemble expérimental permet d'effectuer des variations de la température de l'échantillon à une vitesse inférieure à 0,02 degré par minute.

La faible dérive thermique ainsi obtenue nous a permis d'étudier la reproductibilité et l'hystérésis thermique des transitions magnétiques dans de bonnes conditions.

G - CHAMBRE D'EXPERIENCE HAUTE TEMPERATURE

Nous avons réalisé une enceinte hautes pressions contenant un four capable de fournir des températures entre 450 K et 1000 K. Cette enceinte, refroidie par une circulation d'eau, est réalisée dans un acier inoxydable, réfractaire, à haute limite élastique, contenant 15 % de chrome et 26 % de nickel. Cet acier, fabriqué par les Etablissements Aubert et Duval, possède une perméabilité relative de 1,006 à la température ordinaire. Le four et les enroulements de mesure sont placés à l'intérieur de la chambre de pressions (figures 9, 10) ; le courant de chauffage,



10 CM

ECHELLE

Figure 9 : Chambre haute pression en acier inoxydable avec four et bobines de résure

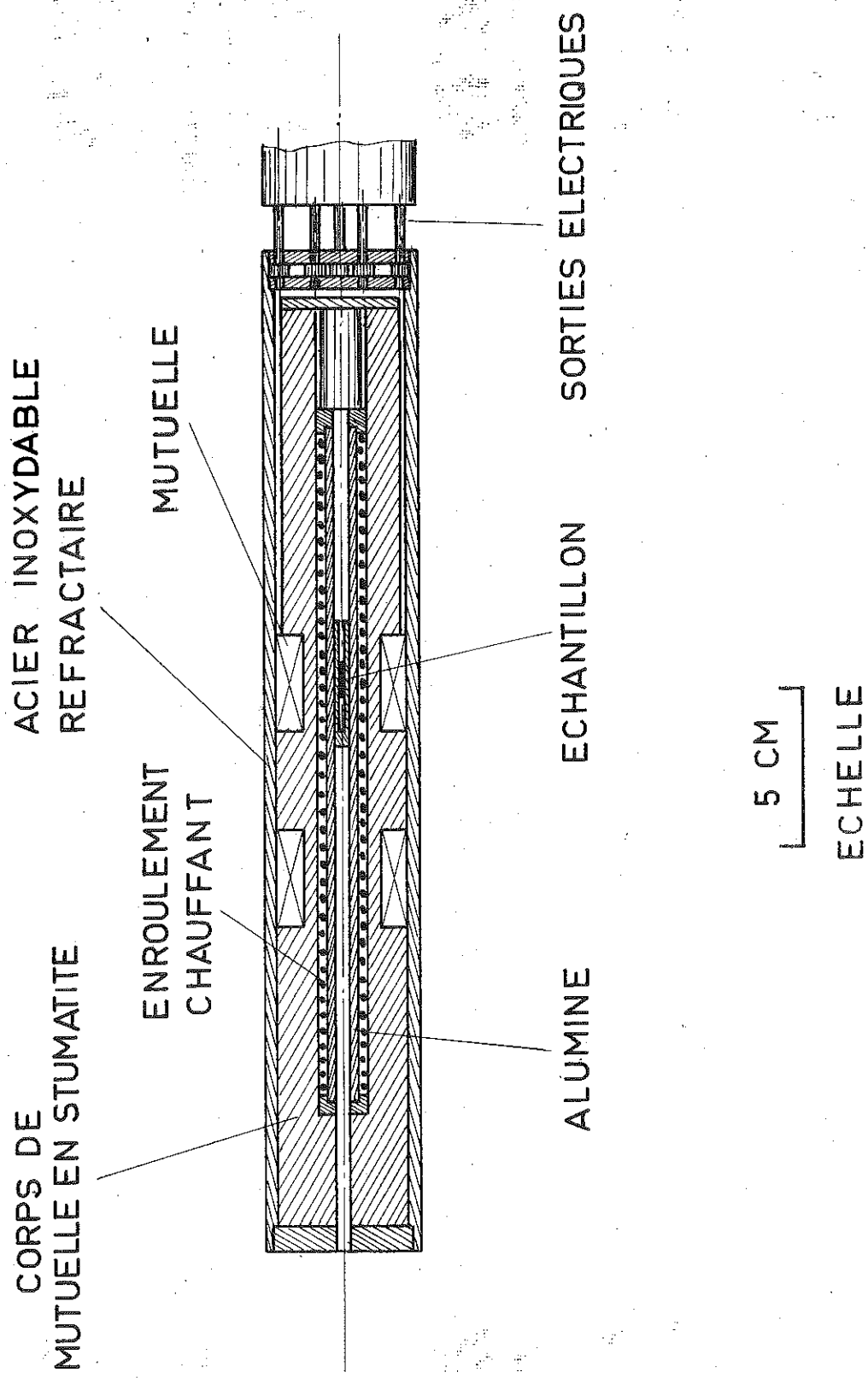


Figure 10 : Four hautes températures, hautes pressions, avec bobines de mesure

fourni par une alimentation stabilisée en courant, permet de disposer d'une puissance de 2,6 KW. L'enroulement chauffant du four est réalisé au moyen d'un fil de nickel-chrome. Sa résistance est de 15 Ω .

Des études antérieures^(Ch-66) nous ont montré qu'une détection par un bobinage extérieur à la chambre de pression diminue beaucoup la sensibilité des mesures, en raison des courants de Foucault dans la chambre d'expérience. Par ailleurs les propriétés mécaniques des matériaux décroissent rapidement à hautes températures.

La réalisation d'un four fonctionnant sous pression est cependant difficile^(Vi-66, La-66, Bl-66) du fait des échanges thermiques et des instabilités dues au mouvement du gaz comprimé et chauffé. Nous avons cherché à limiter au maximum ces phénomènes. On notera cependant que la puissance consommée à 700 K augmente de 100 W à 1000 W lorsque la pression croît de 1 à 4000 bar. La stabilité thermique au niveau de l'échantillon est de 0,1 degré à 700 K.

Un système de lames en cuivre refroidies par contact avec la chambre de pression, nous permet d'obtenir au niveau des bobines de mesure, une température compatible avec l'isolation électrique des fils, la température admissible étant au maximum de 470 K. Les sorties isolées électriques, deux pour l'alimentation du four et quatre pour les bobines de mesure sont adaptées sur une culasse en cuivre-béryllium traité thermiquement. La circulation d'eau dans la frette de la chambre d'expérience maintient à la température ambiante ces sorties isolées.

Grâce à cet appareillage, entièrement construit au laboratoire, nous avons étudié des variations de point d'ordre magnétique en fonction de la pression jusqu'à des températures de 800 K (figures 11, 12).

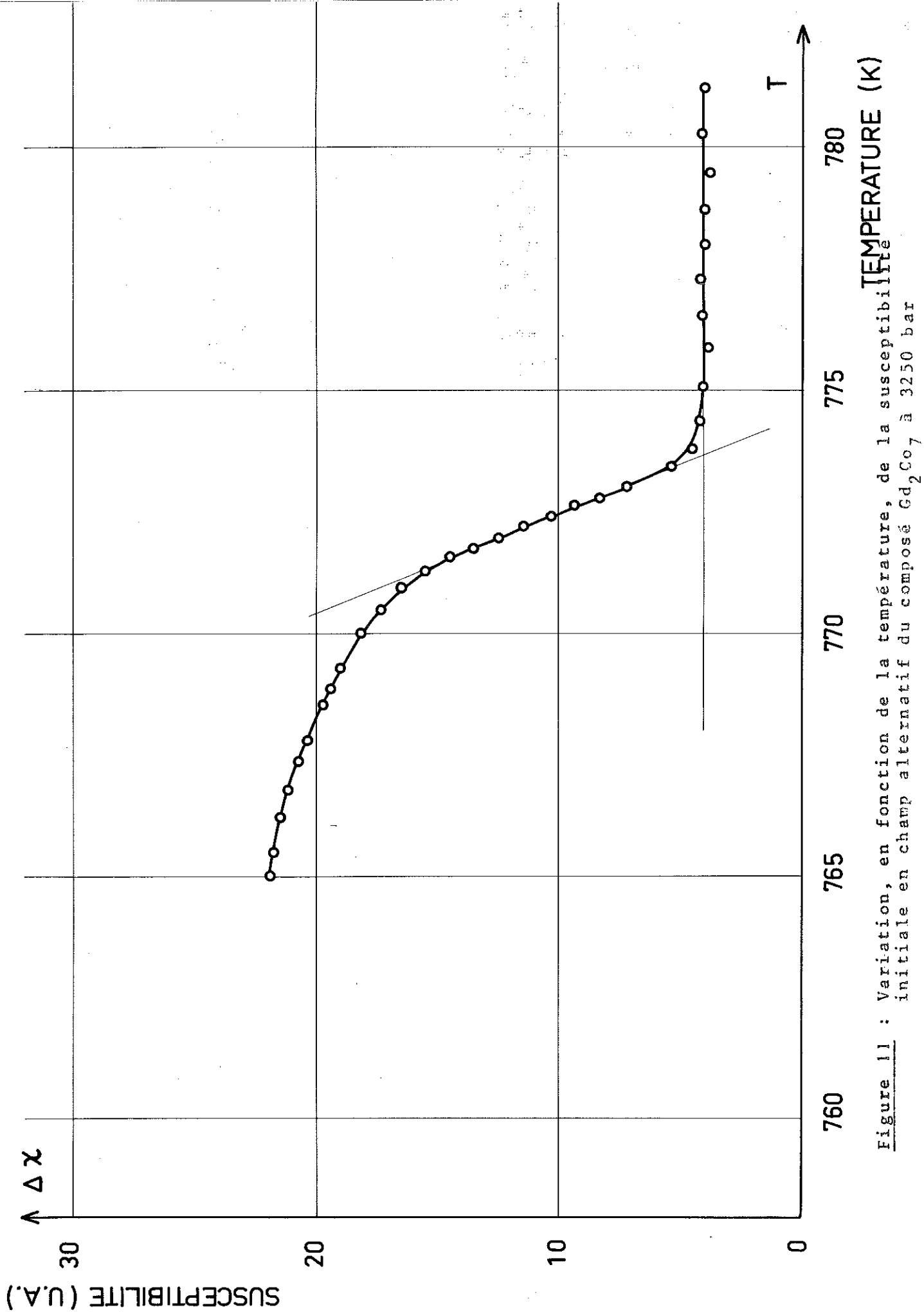


Figure 11 : Variation, en fonction de la température, de la susceptibilité initiale en champ alternatif du composé Gd_2Co_7 à 3250 bar

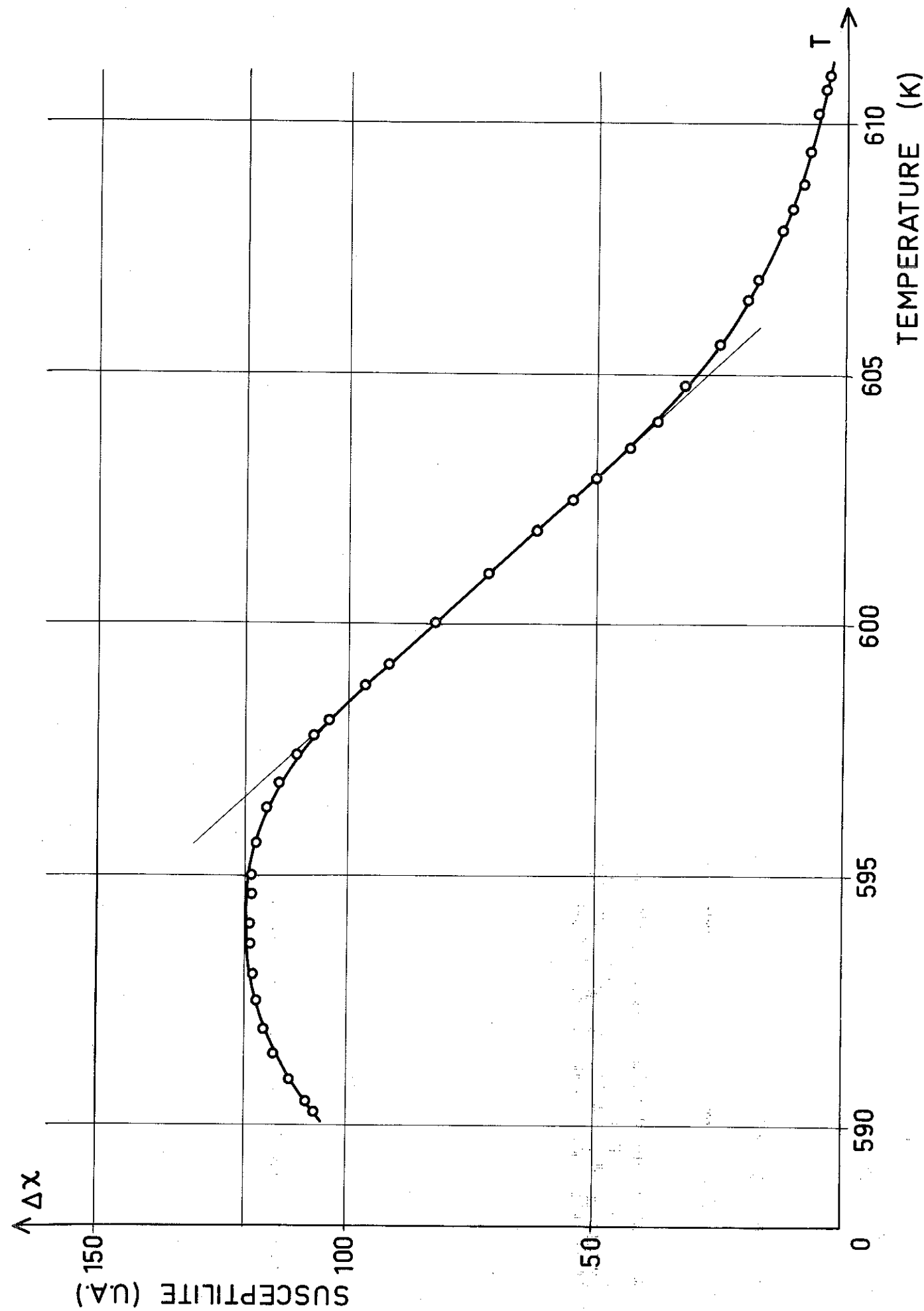


Figure 12 : Variation, en fonction de la température, de la susceptibilité initiale en champ alternatif du composé Y_2Co_7 à 4370 bar.

H - CONCLUSION

Nous avons réalisé et mis au point un appareillage expérimental permettant de déterminer les variations de points d'ordre magnétiques entre 30 et 800 K sous l'action de pressions hydrostatiques jusqu'à 5000 bar. Nous avons aussi élaboré une méthode de mesure permettant de déterminer avec une bonne précision, la compressibilité des composés que nous avons à étudier.

CHAPITRE II

LES FERRITES DE TERRES RARES A STRUCTURE GRENAT

A - INTRODUCTION

Les ferrites de terres rares à structure grenat présentent de l'intérêt aussi bien du point de vue pratique que théorique. Leur formule chimique est $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$ où M est un ion terre rare trivalent ou bien l'ion yttrium Y^{3+} . Les moments magnétiques sont localisés ; les interactions entre proches voisins sont de superéchange, par l'intermédiaire des anions oxygène.

La répartition des ions magnétiques au sein de la maille de type cubique corps centré (Be-56) est définie par l'empilement des ions oxygène qui déterminent trois sortes de sites cristallographiques. La maille élémentaire comprend 32 atomes magnétiques répartis sur 32 sites ; 8 sites octaédriques (a) sont occupés par des ions Fe^{3+} , 12 sites tétraédriques (d) par des ions Fe^{3+} et 12 sites pseudo-cubiques par les ions M^{3+} .

Le modèle du ferrimagnétisme proposé par L. Néel (Ne-48) permet d'interpréter leurs propriétés thermomagnétiques (Pa-58, Pa-59, An-64, Ge-65).

La température de Curie des ferrites grenats de terres rares varie peu d'un ferrite à un autre. On peut donc la considérer comme indépendante des propriétés magnétiques des ions terres rares dans le réseau. Les positions cristallographiques

des ions fer et oxygène étant sensiblement identiques on en conclut que la température de Curie θ_f est principalement définie par les interactions entre les ions fer. Cette interaction dépend de la distance entre les ions Fe^{3+} et de l'angle défini par la liaison $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$.

L'assemblage ferrimagnétique des ions fer aimante les ions terre rare, situés sur le sous-réseau c, en sens inverse de sa propre aimantation résultante. Les ferrites grenat de terre rare $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{M}_2\text{O}_3$, avec $\text{M} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ et Tm possèdent une température de compensation à laquelle l'aimantation totale est nulle.

Les températures de Curie et de compensation sont fonction des interactions entre porteurs magnétiques ; il nous a semblé intéressant d'étudier leurs variations avec la pression. La pression constitue un moyen efficace pour faire varier les distances interatomiques. Ces distances varient également avec la température en raison de la dilatation thermique. Il peut être également intéressant de comparer les effets de la pression aux effets de la dilatation thermique.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Variation avec la pression de la température de Curie des ferrites de terres rares à structure grenat.

Les composés polycristallins ont été préparés au Laboratoire des Rayons X du L.E.P.M. Nous avons étudié, suivant les méthodes indiquées au chapitre I, les variations des points de Curie θ_f en fonction de la pression (figure 13)^(Ch-66, Bl-66). Nous avons obtenu les résultats reportés tableau II-1.

Les températures de Curie à la pression atmosphérique sont en bon accord avec celles déduites des expériences antérieures de R. Pauthenet.

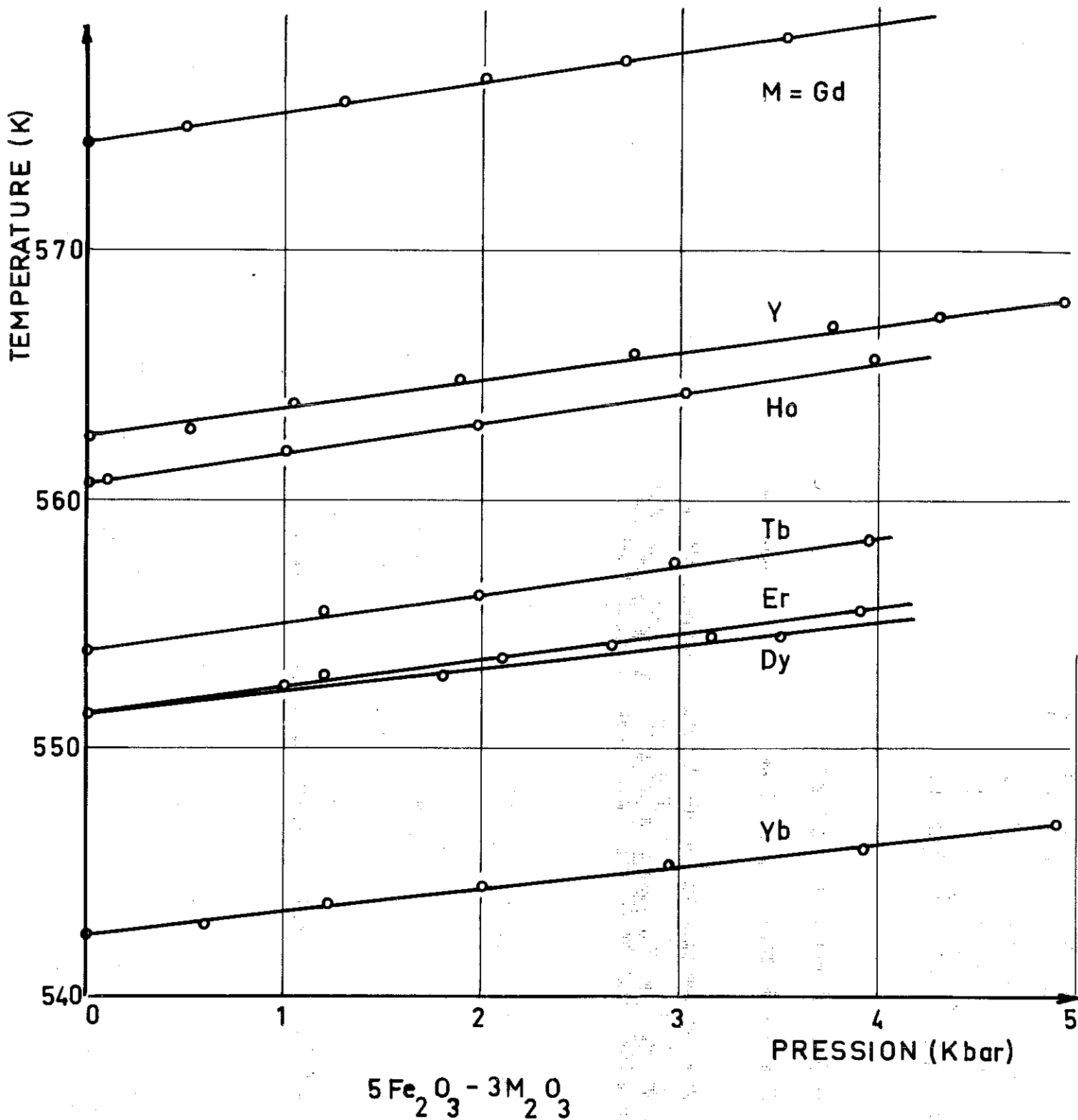


Figure 13 : Variation de la température de Curie des ferrites de terres rares à structure grenat en fonction de la pression

T A B L E A U 11-1

M^{3+}	$\theta_f (K)$	$\frac{d\theta_f}{dp} (K\text{-bar}^{-1})$	$\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp} (\text{bar}^{-1})$
Y^{3+}	562,7	$(1,25 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-6}$
Gd^{3+}	574,6	$(1,28 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$2,23 \times 10^{-6}$
Tb^{3+}	554,2	$(1,23 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-6}$
Dy^{3+}	551,4	$(1,15 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-6}$
Ho^{3+}	561,5	$(1,28 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-6}$
Er^{3+}	551,4	$(1,22 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$2,21 \times 10^{-6}$
Yb^{3+}	542,6	$(1,08 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-6}$

Nous constatons que θ_f croît linéairement avec la pression ; les variations relatives $\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp}$ sont du même ordre de grandeur pour les différents ferrites étudiés.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux déduits de mesures effectuées plus récemment, mais jusqu'à 60 kbar, sur des ferrites grenats de dysprosium et d'yttrium^(Bo-70).

2 - Variation avec la pression de la température de compensation des ferrites de terres rares à structure grenat

Nous avons étudié l'influence de la pression sur la température de compensation des ferrites grenats $5Fe_2O_3, 3M_2O_3$ avec $M = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$.

Nous n'avons pu expérimentalement étudier la température de compensation du grenat de thullium, celle-ci étant inférieure à 20 K.

La température de compensation θ_c a été définie à une pression donnée comme celle pour laquelle la courbe de la variation thermique de la susceptibilité initiale présente un minimum (figure 4). En répétant l'expérience pour différentes pressions, nous avons ainsi déterminé la variation de θ_c en fonction de la pression (Tableau II-2)^(BI-67).

T A B L E A U II-2

M^{3+}	θ_c (K)	$\frac{d\theta_c}{dp} (K\text{-bar}^{-1})$	$\frac{1}{\theta_c} \frac{d\theta_c}{dp} (\text{bar}^{-1})$
Gd^{3+}	287,2	$(0,95 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-6}$
Tb^{3+}	248,6	$(0,77 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-6}$
Dy^{3+}	220,4	$(0,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-6}$
Ho^{3+}	136,3	$(0,3 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-6}$
Er^{3+}	83,5	$(0,25 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$2,99 \times 10^{-6}$

Dans tous les cas, nous constatons que la température de compensation augmente linéairement en fonction de la pression. La valeur de $\frac{d\theta_c}{dp}$ décroît du ferrite de gadolinium au ferrite d'erbium, mais la variation relative $\frac{1}{\theta_c} \frac{d\theta_c}{dp}$ est sensiblement constante d'un composé à l'autre.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Les températures de Curie

La température de Curie est principalement définie par les interactions entre ions fer, l'étude au voisinage du point de Curie se ramène ainsi à celle d'une substance ferrimagnétique décomposable en deux sous-réseaux (a) et (d) d'ions ferriques^(Pa-58). On peut supposer que les constantes de Curie C_a et C_d des ions sur les sites (a) et (d) ne varient pas avec le volume ; cette hypothèse est raisonnable, les ions magnétiques Fe^{3+} étant dans des états électroniques de type S^(Ka-61).

Nous admettons que les trois coefficients de champ moléculaire n_{aa} , n_{ad} , n_{dd} représentatifs des interactions entre les divers ions ont des variations ne dépendant que du volume sous application de la pression. Dans le domaine de pression utilisé nous supposons le coefficient de dilatation linéaire $\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ et la compressibilité isotherme $K = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ indépendants de la pression.

Si n_{ij} représente l'un des trois coefficients n_{aa} , n_{ad} , n_{dd} à la pression atmosphérique et à la température T, on établit la relation :

$$\frac{d \log n_{ij}}{d \log V} = \frac{\frac{1}{n_{ij}} \left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial T} \right)_p}{3\alpha} = \frac{- \frac{1}{n_{ij}} \left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial p} \right)_T}{K}$$

également valable à une pression quelconque.

On peut déterminer la valeur commune de ces rapports en considérant qu'à la pression atmosphérique la variation thermique du coefficient de champ moléculaire peut se représenter sous la forme

$$n_{ij} = n_{ij}^0 (1 + \gamma_{ij} T).$$

L'application de cette relation, avec $\gamma_{aa} = \gamma_{ad} = \gamma_{dd} = \gamma$ a permis l'interprétation des propriétés paramagnétiques des ferrites de terres rares à structure grenat^(Al-60). Dans cette hypothèse on déduit :

$$\frac{d \log n_{aa}}{d \log V} = \frac{d \log n_{dd}}{d \log V} = \frac{d \log n_{ad}}{d \log V} = \frac{\gamma}{3\alpha} \cdot \frac{1}{1+\gamma T}$$

Pour le ferrite d'yttrium, aux températures supérieures à la température de Curie, $\gamma = -1.10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Pa-58),

$\alpha = 9.9.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Sa-62, Ge-69) ; on en déduit $\frac{d \log n_{ij}}{d \log V} = -3.5$, à la température de Curie.

La variation des coefficients n_{ij} avec le volume peut également être obtenu à partir de la variation du point de Curie avec le volume. En effet, θ_f s'exprime par la relation^(Pa-58)

$$\theta_f = \frac{C}{2} \cdot \left[\lambda n_{aa} + \mu n_{dd} + \sqrt{(\lambda n_{aa} - \mu n_{dd})^2 + 4\lambda\mu(n_{ad})^2} \right]$$

dans laquelle λ et μ désignent les proportions respectives d'ions fer sur les sites a et d et C la constante de Curie d'un ion Fe^{3+} . Compte tenu des hypothèses précédentes, on établit que :

$$\frac{d \log \theta_f}{d \log V} = \frac{d \log n_{ij}}{d \log V}.$$

Ce rapport s'exprime en fonction de la variation de θ_f avec la pression. En considérant qu'au cours de l'expérience, la variation de volume résulte non seulement de l'application de la pression, mais aussi de l'élévation de la température, on obtient :

$$\frac{d \log \theta_f}{d \log V} = -\frac{1}{K} \frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp} \cdot \frac{1}{1 - \frac{3\alpha}{K} \frac{d\theta_f}{dp}}.$$

La compressibilité du ferrite d'yttrium^(Cl-61) à la température ordinaire est égale à $0.68.10^{-6} \text{ bar}^{-1}$; nous adoptons cette valeur à la température de Curie et quel que soit le ferrite

considéré. Les valeurs ainsi déterminées pour $\frac{d \log n_{ij}}{d \log V}$ sont en accord avec la valeur - 3,5 déterminée plus haut (tableau 11-3).

T A B L E A U 11-3

M^{3+}	Y^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}
$-\frac{1}{K} \frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp}$							
	-3,45	-3,48	-3,45	-3,22	-3,55	-3,44	-3,08
$1 - \frac{3\alpha}{K} \frac{d\theta_f}{dp}$							

Nous pouvons remarquer que $\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$ possède approximativement la même valeur pour l'oxyde de cobalt, les ferrites à structure grenat ou spinelle^(Bl-66). Deux paramètres principaux caractérisent l'énergie de couplage dans les isolants^(An-63) : une énergie d'ionisation U et une intégrale de transfert b correspondant au transfert d'un électron sans changement de spin. La température d'ordre est proportionnelle à b^2/U . Il est raisonnable d'admettre que l'énergie U qui dépend principalement des données atomiques, est indépendante des distances interatomiques, ainsi l'intégrale de transfert doit être proportionnelle à $V^{-5/3}$.

La variation de la température de Curie des ferrites grenats de terres rares est de sens contraire à celle que l'on pouvait attendre de la variation du point de Curie des différents ferrites en fonction de leur paramètre cristallin (figure 14). En réalité ce paramètre n'est pas le seul facteur définissant l'amplitude des interactions de superéchange. Celles-ci sont également fonction de l'angle formé par la liaison

$$Fe_{(a)}^{3+} \text{ --- } O^2 \text{ --- } Fe_{(d)}^{3+}.$$

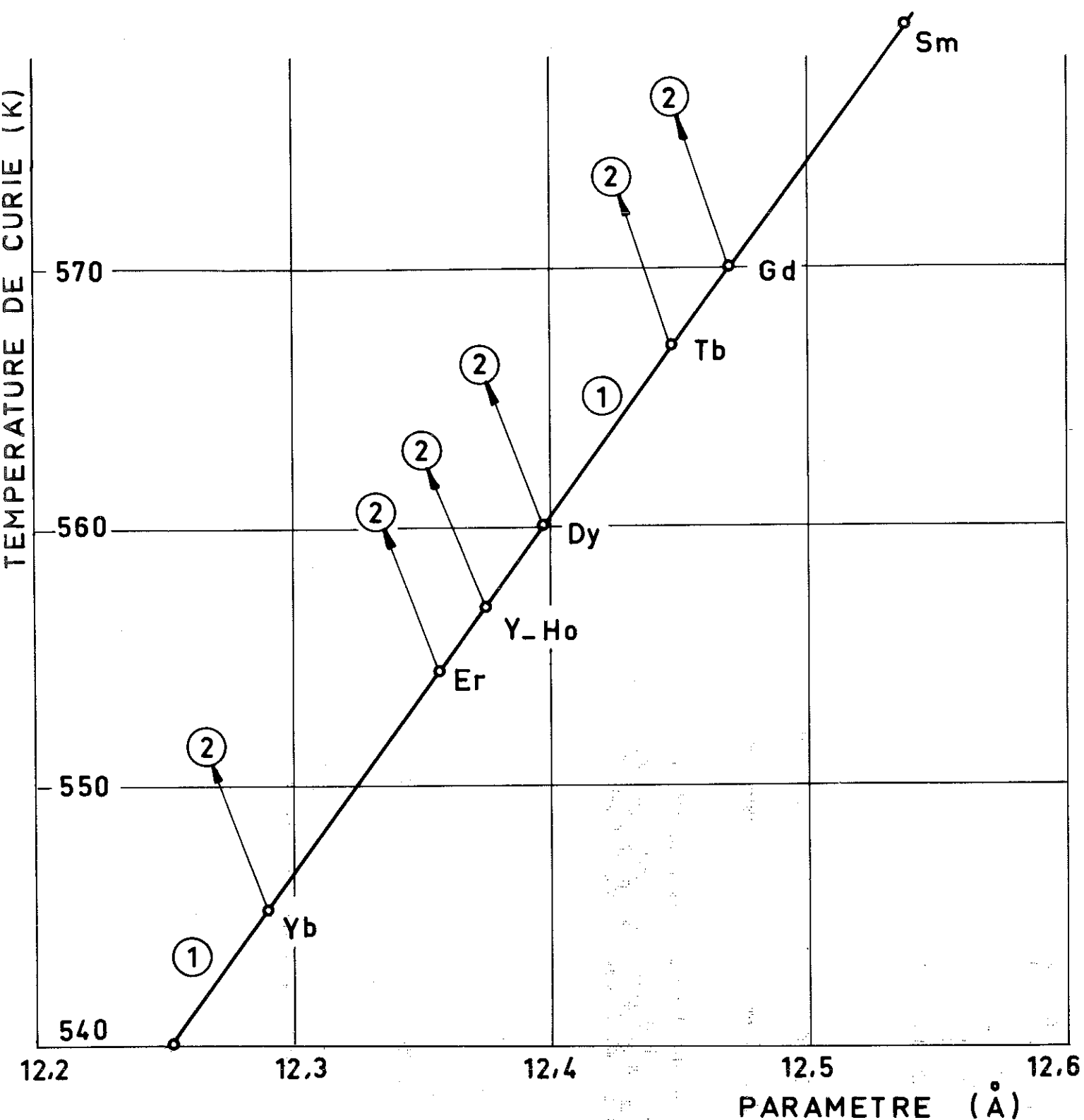


Figure 14 : (1) : Variation de la température de Curie avec la valeur du paramètre a de la maille cristallographique (schématique)
 (2) : Variation de la température de Curie avec la pression

Nous admettrons en première approximation que la pression hydrostatique modifie les distances sans modifier les angles d'interactions. La substitution d'une terre rare à une autre modifie à la fois les distances et les angles d'interaction (Eu-65).

Ainsi le paramètre a , définissant la maille cristalline décroît régulièrement avec le rayon ionique de la terre rare, ce qui est compatible avec la règle de contraction des lanthanides, du ferrite de samarium [$a = (12540 \pm 4) \times 10^{-3} \text{ \AA}$] au ferrite de lutécium [$a = (12278 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ \AA}$].

Simultanément l'angle d'interaction décroît de la valeur $127,1 \pm 0,3$ degré pour le ferrite de samarium à $123,9 \pm 0,5$ degré pour le ferrite de lutécium. Les interactions d'échanges décroissent généralement lorsque la valeur de l'angle d'interaction s'éloigne de 180 degré (Gi-68) ; aussi on peut penser que la variation de la température de Curie avec la terre rare est principalement définie par la variation de l'angle d'interaction.

2 - Les températures de compensation

Le coefficient moyen n de champ moléculaire entre l'ensemble des ions fer et des ions M^{3+} est beaucoup plus important en module que le coefficient de champ moléculaire n_{cc} entre les ions M^{3+} eux-mêmes (Pa-58).

Pour des températures T supérieures à 100 K , en première approximation l'aimantation des ions terres rares suit approximativement une loi de Curie $\vec{M}_{TR} = \frac{C_{TR}}{T} \cdot n \vec{M}_{Fe}$, où C_{TR} est la constante de Curie des ions M^{3+} ; $n \vec{M}_{Fe}$ représente le champ moléculaire créé par l'ensemble des deux sous-réseaux ferrimagnétiques d'ions fer. A la température de compensation $T = \theta_c$, on a :

$$\theta_c = n \cdot C_{TR},$$

$$\text{d'où : } \frac{d \log \theta_c}{d \log V} = \frac{d \log n}{d \log V} + \frac{d \log C_{TR}}{d \log V}.$$

$\frac{d \log \theta_c}{d \log V}$ peut être calculé à partir de la relation

$$\frac{d \log \theta_c}{d \log V} = \frac{-\frac{1}{K} \frac{1}{\theta_c} \frac{d\theta_c}{dp}}{1 - \frac{3\alpha}{K} \frac{d\theta_c}{dp}} ; \text{ en négligeant le terme } \frac{3\alpha}{K} \frac{d\theta_c}{dp} \text{ qui est}$$

de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ devant l'unité, on trouve que le rapport $\frac{d \log \theta_c}{d \log V}$ est de l'ordre de - 4 (tableau II-4).

T A B L E A U II-4

M^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}
$\frac{d \log \theta_c}{d \log V}$	- 4,8	- 4,5	- 2,7	- 4,2	- 4,4

La température de blocage des ions terres rares est plus petite que la température de compensation ; on peut donc considérer les constantes de Curie comme indépendantes du volume car le moment gJ atomique est alors bien défini et indépendant de la pression. Il s'en suit que la variation relative de la température de compensation est égale à celle du coefficient n de champ moléculaire. Cette conclusion est approchée en ce qui concerne le ferrite d'erbium ; la température de blocage étant voisine de la température de compensation.

Dans tous les cas, le sens de variation des températures de compensation est positif et la variation est linéaire avec la pression dans le domaine des pressions utilisées.

Si nous rapportons le coefficient de champ moléculaire n , précédemment défini, au moment de spin seul des ions terres rares participant à la liaison magnétique, nous sommes conduit à remplacer le coefficient n par un coefficient A défini par la relation $A = n \frac{g_J}{g_J - 1}$ (tableau 11-5). Dans cette expression, g_J est le facteur de Landé associé au nombre quantique J de la terre rare.

T A B L E A U 11-5

M^{3+}	$\frac{g_J}{g_J - 1}$	n (Pa-58)	A
Gd ³⁺	2	107	214
Tb ³⁺	3	57,2	172
Dy ³⁺	4	46,4	185
Ho ³⁺	5	26,7	133
Er ³⁺	6	22,1	133

Nous constatons que $\frac{d\theta_c}{dp}$ et A décroissent du ferrite de gadolinium au ferrite d'erbium (tableaux 11-2 et 11-5). Les valeurs de $\frac{d \log \theta_c}{d \log V}$ obtenues (tableau 11-4) sont peu différentes de celles obtenues pour $\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$ (tableau 11-3).

D - ANOMALIE DE VOLUME AU ZERO ABSOLU DU FERRITE D'YTTRIUM

A STRUCTURE GRENAT

Au zéro absolu l'énergie totale du ferrite d'yttrium est définie comme étant la somme de l'énergie de champ moléculaire W_M et de l'énergie élastique du réseau W_e . Ces deux grandeurs, ramenées à un ion-gramme, s'écrivent :

$$W_M = - \frac{1}{2} \lambda \vec{M}_a^0 \cdot \vec{h}_a^0 - \frac{1}{2} \mu \vec{M}_d^0 \cdot \vec{h}_d^0,$$

$$W_e = \frac{1}{2K_0} \frac{(V - V_0)^2}{V_0}.$$

Dans ces expressions, $\vec{M}_a^0$ et $\vec{M}_d^0$ représentent les aimantations à saturation absolue des ions Fe^{3+} sur les sites a et d ; $\vec{h}_a^0$ et $\vec{h}_d^0$ définissent les champs moléculaires représentatifs des interactions dues aux proches voisins ; V_0 représente le volume spécifique à 0 K en l'absence de contraintes induites par les interactions d'échange et K_0 la compressibilité isotherme du réseau cristallin au zéro absolu. Nous prendrons pour K_0 la valeur mesurée à la température ambiante en l'absence d'autres informations expérimentales.

Soient n_{ad}^0 , n_{aa}^0 et n_{dd}^0 les coefficients de champ moléculaire définis au zéro absolu, nous pouvons écrire :

$$\vec{h}_a^0 = \lambda n_{aa}^0 \vec{M}_a^0 + \mu n_{ad}^0 \vec{M}_d^0$$

$$\vec{h}_d^0 = \lambda n_{ad}^0 \vec{M}_a^0 + \mu n_{dd}^0 \vec{M}_d^0.$$

L'énergie magnétique W_M prend alors la forme :

$$W_M = - \frac{1}{2} \lambda^2 n_{aa}^0 M_a^{02} - \frac{1}{2} \mu^2 n_{dd}^0 M_d^{02} - \lambda \mu n_{ad}^0 \vec{M}_a^0 \cdot \vec{M}_d^0$$

L'étude de la variation de la température de Curie avec la pression nous a montré que :

$$\frac{d \log \theta_f}{d \log V} = \frac{d \log n_{ij}}{d \log V} = \beta \approx - \frac{10}{3}.$$

Nous pouvons donc écrire au zéro absolu :

$$n_{ij}^0 = n_{ij}^{0'} \left[1 + \beta \frac{V-V_0}{V_0} \right] \quad \text{où } n_{ij}^{0'} \text{ est la valeur que prendrait le coefficient de champ moléculaire en l'absence de contraintes.}$$

L'énergie totale W du système au zéro absolu s'écrit :

$$W = \left(-\frac{1}{2} \lambda^2 n_{aa}^{0'} M_a^2 - \frac{1}{2} \mu^2 n_{dd}^{0'} M_d^2 - \lambda \mu n_{ad}^{0'} \vec{M}_a^0 \cdot \vec{M}_d^0 \right) \left[1 + \beta \frac{V-V_0}{V_0} \right] + \frac{1}{2K_0} \frac{(V-V_0)^2}{V_0}$$

Nous supposons que $\vec{M}_a^0$ et $\vec{M}_d^0$ ne varient pas avec la pression. Cette hypothèse est raisonnable pour les ions Fe^{3+} , la variation relative du facteur de Landé avec la pression étant très faible devant celle de l'échange (Ka-61).

La valeur $\frac{V-V_0}{V_0}$ qui rend minimale l'énergie W du système est définie par la condition d'équilibre $\frac{\partial W}{\partial V} = 0$; on obtient par un calcul simple :

$$\frac{V-V_0}{V_0} = \left(\frac{1}{2} \lambda^2 n_{aa}^{0'} M_a^2 + \frac{1}{2} \mu^2 n_{dd}^{0'} M_d^2 + \lambda \mu n_{ad}^{0'} \vec{M}_a^0 \cdot \vec{M}_d^0 \right) \cdot \frac{K_0}{V_0} \cdot \beta \quad (11-1)$$

Cette relation montre que l'anomalie de volume au zéro absolu du grenat d'yttrium est fonction de la variation relative de la température de Curie avec le volume, en écrivant la relation :

$$\frac{V-V_0}{V_0} = - \frac{K_0}{V_0} \cdot W_M^0 \cdot \frac{d \log \theta_f}{d \log V},$$

où W_M^0 serait l'énergie magnétique en l'absence de contraintes.

La maille du ferrite grenat d'yttrium contient 20 sites occupés par des ions fer et 12 sites occupés par les ions yttrium, V_0 est défini par $N \cdot a^3/32$, où N représente le nombre d'Avogadro et a le paramètre de la maille cristallographique.

Les différents paramètres ont les valeurs suivantes :

$$N = 6,023 \times 10^{23}$$

$$a_o = 12,36 \text{ \AA}$$

$$\lambda = \frac{1}{4} ; \mu = \frac{3}{8}$$

$$M_a^o = gJ N \mu_B = 27\,920$$

$$M_d^o = gJ N \mu_B = -27\,920$$

$$\beta = -\frac{10}{3} ; K_o = 0,68 \times 10^{-12} \text{ baryes}^{-1}$$

$$n_{aa}^{o'} = -351,9 \text{ (Pa-58)}$$

$$n_{ad}^{o'} = -742 \text{ (Pa-58)}$$

$$n_{dd}^{o'} = -210,5 \text{ (Pa-58)}.$$

En reportant ces valeurs dans l'expression (II-1) nous obtenons :

$$\frac{V-V_o}{V_o} = -2,16 \times 10^{-3}.$$

Nous pouvons comparer ce résultat à celui déduit des mesures de paramètres cristallins effectuées sur le ferrite grenat d'yttrium entre 296 K et 1400 K^(Ge-69).

La variation thermique du réseau est déterminée en adoptant pour la température de Debye θ_D , la valeur $550 \pm 30 \text{ K}$ ^(Br-62) (figure 15).

L'anomalie de volume que nous avons calculée au zéro absolu est compatible avec celle $((-2 \pm 1) \cdot 10^{-3})$ déduite des résultats expérimentaux de S.Geller ; des mesures plus précises du paramètre cristallin, à basses températures, sont actuellement effectuées au laboratoire^(Sa-71). Elles devraient permettre une meilleure détermination de l'anomalie magnétique de volume au zéro absolu.

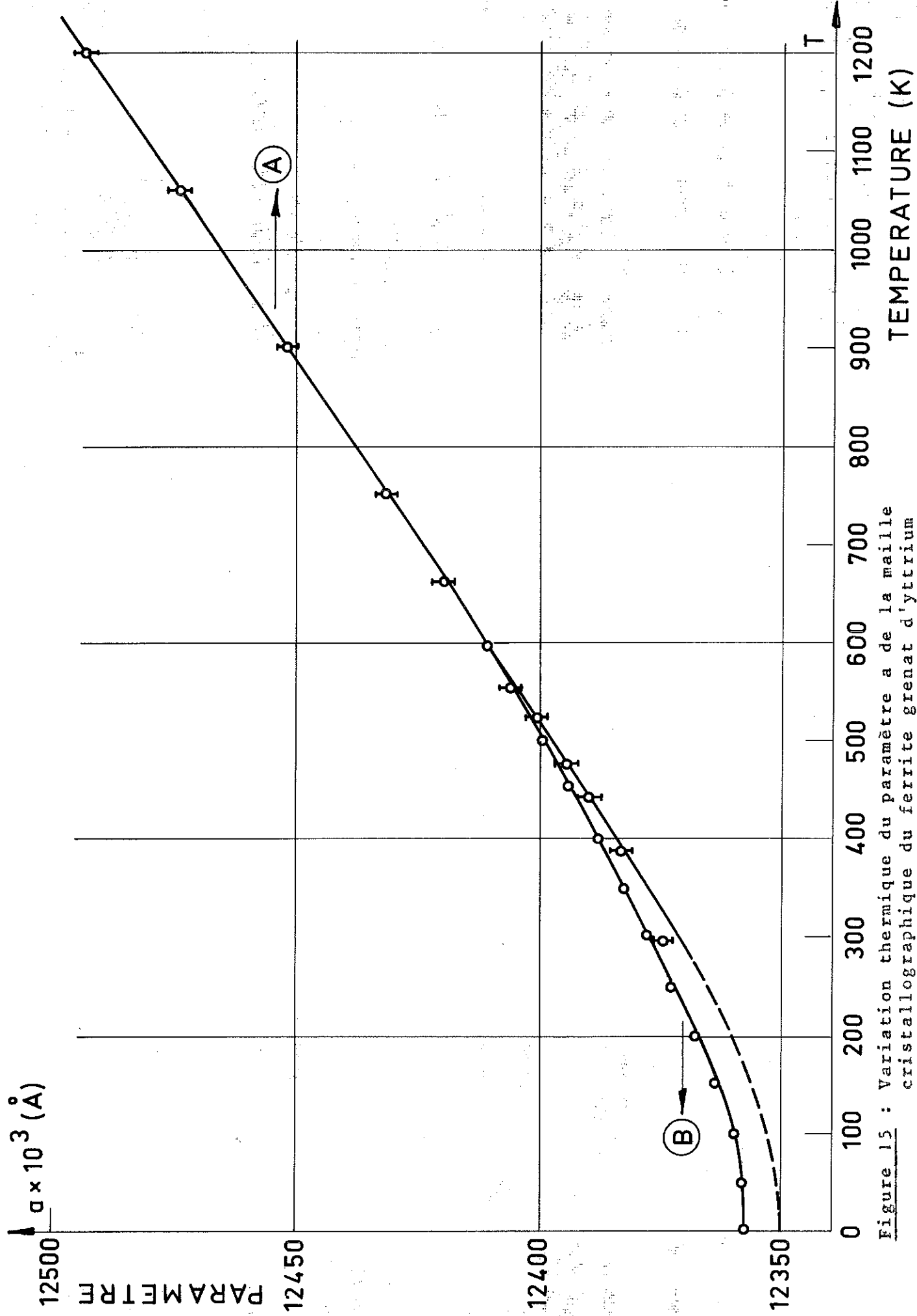


Figure 15 : Variation thermique du paramètre a de la maille cristallographique du ferrite grenat d'yttrium

A - Courbe expérimentale

B - Courbe extrapolée en prenant une température de Debye égale à $(550 \pm 30 \text{ K})$

CHAPITRE III

LES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES DE FORMULE TCo_2 DANS LAQUELLE T DESIGNE L'YTTRIUM OU UNE TERRE RARE

A - INTRODUCTION

Les composés intermétalliques entre le cobalt et les métaux de terres rares ou l'yttrium ont fait l'objet de nombreuses études cristallographiques et magnétiques (Le-66, St-67, Le-68, Gi-71). Dans ces composés, la température de Curie et le moment magnétique du cobalt varient avec la stoechiométrie et avec la nature de l'atome de terre rare. Ces variations ne semblent pas provenir essentiellement du changement des distances interatomiques. Par contre les modifications de la configuration électronique du cobalt par l'apport d'électrons de conduction fournis par les atomes de terres rares et les modifications des interactions magnétiques entre le cobalt et les terres rares semblent jouer un rôle prépondérant. Le cas le plus typique est celui constitué par la série des composés intermétalliques cubiques de formule TCo_2 (Le-66). C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la variation avec la pression de leur température d'ordre magnétique. Nous cherchons à préciser le mécanisme d'interaction entre les atomes de terres rares et les atomes des éléments de transition ainsi que la contribution de la bande 3d au moment magnétique.

Les composés avec l'yttrium présentent un intérêt considérable bien que l'yttrium ne soit pas une terre rare. L'yttrium possède des couches 5s et 4d occupées par trois élec-

trons comme le sont les couches 6s et 5d des terres rares ; le niveau 4f n'est pas occupé, et le moment magnétique intrinsèque est nul. On notera que le rayon atomique de l'yttrium est voisin de celui du dysprosium.

B - PREPARATION

Les composés terres rares-cobalt ont été préparés par Mme Givord au L.E.P.M. La pureté des éléments de départ est de 99,9 %. Les échantillons sont obtenus en fondant les différents éléments dans un four à lévitation pour éviter toute contamination par contact entre l'alliage et le creuset. Les échantillons sont ensuite recuits sous vide secondaire pendant trois jours à une température inférieure à la température de transformation péritectique. La pureté et les paramètres des mailles cristallines sont contrôlées par diffraction des rayons X.

C - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET PROPRIETES MAGNETIQUES

La structure cristalline des composés TCo_2 est isomorphe de la phase de Laves MgCu_2 . Elle appartient au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. La maille cubique contient huit atomes de terres rares et seize atomes de cobalt^(We-60).

A l'exception des composés YCo_2 , ScCo_2 et LuCo_2 ^(Le-66, Bl-71), les composés TCo_2 présentent un ordre magnétique à basse température. La température d'ordre varie entre 18 K et 400 K. Elle a une valeur d'autant plus importante que le spin de la terre rare est élevé : elle est maximale pour le composé GdCo_2 . Les études de diffraction neutronique^(Sc-68) ont montré que les moments des atomes de terre rare sont un peu inférieurs aux moments des ions libres ; cette différence est surtout sensible dans le cas des alliages contenant du praséodyme ou du néodyme.

Le moment du cobalt n'est pas constant d'un composé à l'autre, il est voisin de $1,1 \mu_B$ dans $GdCo_2$; sa valeur est de $0,8 \mu_B$ pour $NdCo_2$ et $0,5 \mu_B$ pour $PrCo_2$; elle est nulle dans YCo_2 et $LuCo_2$ (Le-66, Sc-68). De même dans les composés ternaires $Gd_xY_{1-x}Co_2$ (Le-66), le moment des atomes de cobalt croît régulièrement d'une valeur nulle dans YCo_2 à la valeur $1,1 \mu_B$ pour $GdCo_2$.

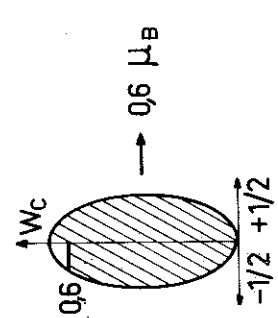
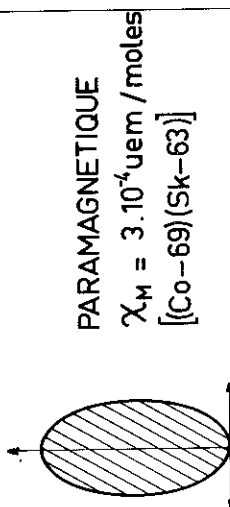
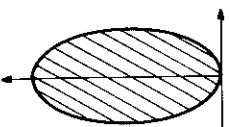
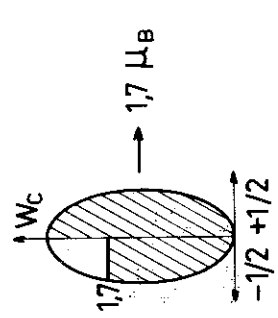
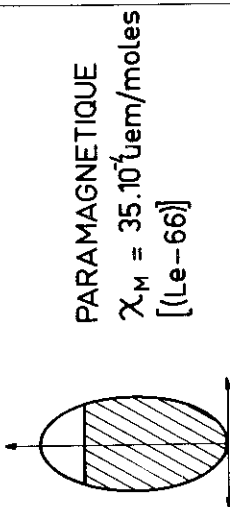
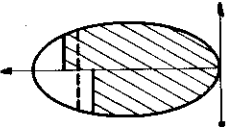
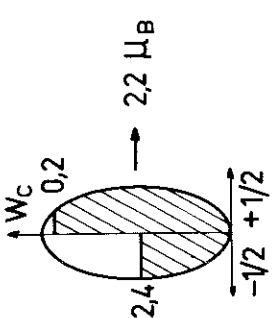
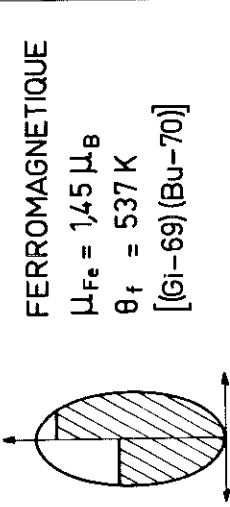
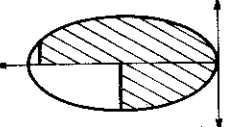
Le couplage entre les moments magnétiques des atomes de terres rares et des atomes de cobalt est ferromagnétique pour les composés avec le praséodyme et le néodyme, et ferrimagnétique avec les terres rares de la deuxième série. Le couplage entre le spin du cobalt et le spin de la terre rare est donc négatif, le moment du cobalt étant essentiellement un moment de spin.

D - COMPARAISON DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES TNi_2 , TCo_2 et TFe_2

1 - Comparaison des propriétés magnétiques du fer, du cobalt et du nickel

Le fer, le cobalt et le nickel sont des éléments de la première série de transition. Le remplissage électronique des couches extérieures de l'atome libre est de la forme $3d^n 4s^2$; n varie de 6 à 8 lorsque l'on passe par numéro atomique croissant du fer au cobalt puis au nickel. Un modèle de bande permet d'expliquer pourquoi les moments magnétiques de ces métaux ferromagnétiques ne correspondent pas à un nombre entier de magnétons de Bohr (He-68). Les électrons extérieurs remplissent plus ou moins complètement la bande 3d. Nous avons reporté, figure 16, première colonne, le schéma classique pour l'interprétation du magnétisme dans le modèle des électrons collectifs. Nous avons porté l'énergie cinétique des électrons en fonction de la densité d'état dans la bande 3d. L'excès de trous dans la bande 3d par rapport à ceux de la bande 3d↑ correspond au nombre de magnétons de Bohr par atome.

Figure 16 : Modèle d'électron collectif. Métaux de transition et composés TA_2

A	EXCES DE TROUS $3d/3d^+$ DANS LE METAL	YA_2	GdA_2
Ni		 PARAMAGNETIQUE $\chi_M = 3.10^4 \text{ uem / moles}$ [(Co-69)(Sk-63)]	 FERROMAGNETIQUE $\mu_{Gd} = 7 \mu_B$ $\mu_{Ni} = 0 \mu_B$ $\theta_f = 77 \text{ K}$ [(Sk-63)]
Co		 PARAMAGNETIQUE $\chi_M = 35.10^4 \text{ uem / moles}$ [(Le-66)]	 FERRIMAGNETIQUE $\mu_{Gd} = 7 \mu_B$ $\mu_{Co} = 1.1 \mu_B$ $\theta_f = 395 \text{ K}$ [(Le-66)]
Fe		 FERROMAGNETIQUE $\mu_{Fe} = 1.45 \mu_B$ $\theta_f = 537 \text{ K}$ [(Gi-69)(Bu-70)]	 FERRIMAGNETIQUE $\mu_{Gd} = 7 \mu_B$ $\mu_{Fe} = 1.6 \mu_B$ $\theta_f = 798 \text{ K}$ [(Gi-69)(Bu-70)]

Le moment magnétique du fer, du cobalt et du nickel est principalement défini par la différence dans le remplissage des bandes $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$; il diminue lorsque l'on passe du fer au nickel.

2 - Les composés intermétalliques YNi_2 , YCo_2 et YFe_2

Les bandes $3d$ de ces composés sont différentes de celles du métal de transition pur. La bande $3d$ de YNi_2 est remplie par les électrons de conduction de l'yttrium et le faible paramagnétisme observé est essentiellement dû aux électrons $4s$ (Co-69, Sk-63). Le composé YCo_2 présente un fort paramagnétisme de Pauli (Le-66) ; on peut penser que les électrons s fournis par l'yttrium ne remplissent que partiellement la bande $3d$. Les interactions d'échanges entre porteurs ne sont pas assez fortes pour découpler la bande $3d$ en deux demi-bandes $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$ (Annexe 1) (Wo-68), et il en résulte un renforcement de la susceptibilité. On peut penser que le modèle du paramagnétisme renforcé s'applique à YCo_2 ou à $LuCo_2$. Le composé YFe_2 présente un comportement différent ; les deux demi-bandes $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$ sont inégalement remplies, le fer possède dans ce composé un moment de $1,45 \mu_B$ et le composé est ferromagnétique.

3 - Les composés intermétalliques $GdNi_2$, $GdCo_2$ et $GdFe_2$

L'atome de gadolinium est dans l'état fondamental $8S_{7/2}$; le moment orbital étant nul, cet état est peu sensible au champ cristallin. Nous considérerons que la valeur du moment magnétique du gadolinium dans ces composés est celle de l'ion libre, soit $7 \mu_B$.

Le composé YNi_2 est faiblement paramagnétique ; le composé $GdNi_2$ présente un comportement ferromagnétique avec un moment à saturation absolue de $7 \mu_B$.

On peut donc raisonnablement supposer que la bande 3d du nickel, dans les composés TNi_2 , est complètement remplie par les électrons de conduction fournis par la terre rare. Le nickel ne possède pas de moment magnétique et le moment observé est celui du gadolinium.

Le composé YCo_2 est fortement paramagnétique. Le moment du cobalt dans le composé $GdCo_2$ est de $1,1 \mu_B$. Le champ d'échange créé par le gadolinium induit un moment magnétique sur l'atome de cobalt. La différence d'énergie entre les deux états de spin des électrons 3d du cobalt est due à ce champ d'échange et le moment sur le cobalt est proportionnel à la différence des concentrations électroniques qui en résulte dans les deux demi-bandes $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$. Il faut noter que ce moment induit est plus faible que le moment magnétique existant dans le cobalt métallique en raison du transfert d'électrons de conduction de la terre rare vers la bande 3d du cobalt.

Dans le composé $GdFe_2$, le moment du fer est de $1,6 \mu_B$; il est peu différent de la valeur du moment du fer dans le composé YFe_2 ($1,45 \mu_B$), mais là encore inférieur, et pour la même raison, à celui du fer pur ($2,2 \mu_B$).

Nous indiquons, figure 16, les modes de remplissage de la bande 3d pour les différents métaux de transition en présence du gadolinium ou de l'yttrium.

E - PARAMAGNETISME DES COMPOSES TERRES RARES - COBALT DE TYPE TCo_2

Le comportement paramagnétique des composés TCo_2 peut être interprété par le modèle du paramagnétisme renforcé. Le cobalt possède, selon ce modèle, un moment induit par le champ et par les interactions avec les atomes magnétiques voisins (BI-70).

On considère que dans un alliage formé de deux types d'atomes A et B, localisés sur deux sites cristallographiques différents, l'atome A possède un moment magnétique bien localisé et que B possède une bande d'énergie électronique donnant lieu à une susceptibilité paramagnétique renforcée. A hautes températures, les aimantations des atomes A et B dans un champ magnétique appliqué H sont :

$$M_a = \frac{C_a}{T} [n_{aa} M_a + n_{ab} M_b + H] \quad (III-1)$$

$$M_b = \chi_{bo} [n_{ab} M_a + n_{bb} M_b + H] \quad (III-2)$$

Dans ces expressions χ_{bo} désigne la susceptibilité paramagnétique de la bande 3d ; C_a la constante de Curie des atomes A, et n_{aa} , n_{ab} , n_{bb} les coefficients de champ moléculaire représentatifs des interactions à l'intérieur de chaque sous-réseau et entre les sous-réseaux.

Lorsque l'aimantation de l'atome A est nulle, la susceptibilité totale est la susceptibilité renforcée par l'échange

$$\chi_y = \frac{\chi_{bo}}{1 - \chi_{bo} n_{bb}} \quad (III-3)$$

Les expressions (III-1), (III-2) et (III-3), permettent d'obtenir la susceptibilité magnétique de l'échantillon,

$$\chi = \frac{C_a + \chi_y [T - E \cdot C_a]}{T - \theta_f}, \quad (III-4)$$

$$\text{avec } E = n_{aa} - 2n_{ab} \quad (III-5)$$

La température d'ordre est donnée par :

$$\theta_f = C_a [n_{aa} + n_{ab}^2 \chi_y]. \quad (III-6)$$

L'équation (III-4) exprimant la susceptibilité paramagnétique contient deux paramètres, E et χ_y ; θ_f est déterminé expérimentalement, c'est la température de Curie paramagnétique.

En première approximation nous pouvons supposer que ces paramètres sont indépendants de la température ; les points expérimentaux représentatifs de l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température, pour les différents composés étudiés, sont reportés figure 17. Nous avons également reporté les courbes théoriques calculées d'après les différentes valeurs des paramètres χ_y et E données tableau III-1. L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est très satisfaisant^(BI-70, BI-71).

T A B L E A U III-1

	$\theta_f(K)$	χ_y ($\times 10^{-4}$ uem/mole)	E	J_{aa}	J_{ab}
PrCo_2	70	13,1	- 377,2	- 25,5	- 748
NdCo_2	115	11,1	- 638,1	- 107	- 810
GdCo_2	395	36	170	60	- 140
TbCo_2	240	28	119	58	- 159
DyCo_2	150	35	78,5	66	- 140
HoCo_2	100	39	60	52	- 140
ErCo_2	60	33	40	66	- 120

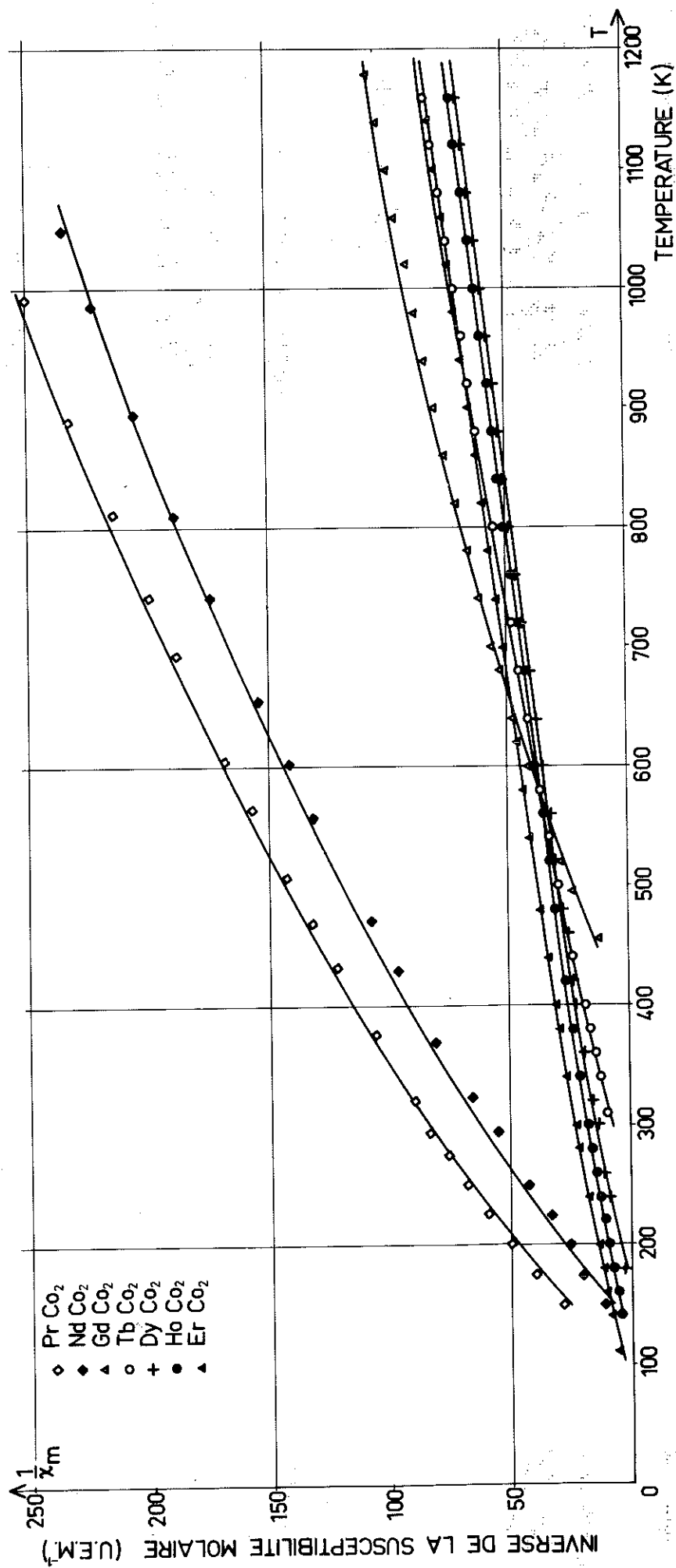


Figure 17 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire des composés TCo₂

Les valeurs de χ_y obtenues pour les composés formés avec les terres rares de la seconde série sont en bon accord avec les valeurs de la susceptibilité paramagnétique à la température ambiante des composés non magnétiques YCo_2 (39×10^{-4} u.e.m./mole^(Le-66)), ScCo_2 (20×10^{-4} u.e.m./mole^(Co-69)) et LuCo_2 (30×10^{-4} u.e.m./mole^(Bl-71)). Les équations (III-5) et (III-6) permettent, à partir de E et χ_y , de calculer n_{aa} et n_{ab} . Cependant il est beaucoup plus intéressant de considérer les coefficients d'interaction d'échange J_{aa} et J_{ab} qui ne dépendent pas de la valeur du spin de la terre rare. Leurs valeurs sont données par :

$$J_{ab} = \frac{g_J}{g_J - 1} n_{ab} \quad (\text{III-7})$$

et

$$J_{aa} = \frac{1}{2} \left(\frac{g_J}{g_J - 1} \right)^2 n_{aa}$$

g_J étant le facteur de Landé associé au nombre quantique J de la terre rare.

Les valeurs obtenues pour J_{aa} et J_{ab} sont du même ordre de grandeur pour tous les composés avec les terres rares lourdes. Une fraction des électrons 4f de Pr ou Nd dans les composés PrCo_2 et NdCo_2 est transférée de la couche 4f de l'atome de terre rare vers la bande 3d du cobalt en raison de la plus grande extension spatiale de la couche 4f de ces éléments. Il en résulte une diminution du moment du cobalt, donc une diminution des interactions cobalt-cobalt. Dans ces conditions χ_y diminue, comme le montre les propriétés paramagnétiques de PrCo_2 et NdCo_2 . La différence entre les valeurs des interactions d'échange dans ces deux composés, par rapport aux valeurs obtenues avec les composés formés avec les terres rares de la seconde série, résulte en partie du fait que dans toute l'étude précédente nous avons considéré les propriétés magnétiques de la terre rare comme étant celles de l'ion libre T^{3+} . En fait, ce mode de raisonnement est très approché pour les terres rares de la première série. On notera de plus

que dans les composés PrCo_2 et NdCo_2 , l'énergie d'échange terre rare - terre rare est comparable en amplitude avec l'énergie due au champ cristallin^(Bl-63, De-69).

La température d'ordre des composés TCo_2 s'écrit :

$$\theta_f = C_a n_{aa} + C_a n_{ab}^2 x_y.$$

Elle est la somme de deux contributions ; l'une proportionnelle aux interactions d'échange entre les atomes de terres rares ; $C_a n_{aa}$, l'autre est fonction des interactions d'échange terre rare - métal de transition : $C_a n_{ab}^2 x_y$. Les interactions d'échange varient avec la concentration en électrons de conduction. Cette concentration ne varie pas dans la série TCo_2 ou TNi_2 avec la terre rare considérée. Les composés GdNi_2 et GdIr_2 ^(Bo-59) isomorphes de la phase de Laves MgCu_2 ont des températures de Curie respectivement égales à 90 K et 88 K, bien inférieures à celles de GdCo_2 , soit 395 K. La température de Curie des alliages à base de nickel est donnée par $n'_{aa} C_a$, n'_{aa} étant représentatif des interactions entre terres rares dans TNi_2 .

L'étude paramagnétique des composés TCo_2 montre que les deux contributions $C_a n_{aa}$ et $C_a n_{ab}^2 x_y$ à la température d'ordre θ_f sont du même ordre de grandeur. Par comparaison avec la température de Curie des composés TNi_2 ^(St-63) on déduit que les interactions terres rares - terres rares sont deux fois plus importantes dans les composés TCo_2 que dans les composés TNi_2 bien que les distances interatomiques soient pratiquement les mêmes. Ceci indique que les électrons de la bande 3d incomplète du cobalt participent à l'interaction d'échange entre terres rares.

Nous indiquerons, Annexe II, les résultats obtenus dans l'analyse paramagnétique des composés TCo_2 en suivant le modèle de L. Néel pour les ferrimagnétiques.

F - EFFET DE LA PRESSION SUR LA TEMPERATURE D'ORDRE DES COMPOSES TCo_2

1 - Résultats expérimentaux

L'étude paramagnétique des composés TCo_2 a permis de préciser l'existence et la valeur d'un moment induit pour le cobalt en dehors du domaine ordonné magnétiquement. L'étude sous pression de la variation des températures d'ordre pour ces composés doit permettre de préciser le mécanisme d'interaction entre les terres rares et le métal de transition ainsi que la nature de la transition observée à la température d'ordre magnétique.

En utilisant les techniques expérimentales décrites chapitre I, nous avons déterminé la variation avec la pression de la température de transition magnétique θ_f des composés TCo_2 . Dans le domaine des pressions utilisées, jusqu'à 4500 bar, cette température décroît linéairement avec la pression (tableau III-2). La variation avec la pression de la température de Curie du composé isomorphe GdNi_2 est nulle. Les variations observées sont connues avec une précision de $\pm 0,05 \text{ K-kbar}^{-1}$. Nous avons représenté figures 18 à 22, les courbes de variation de la mutuelle inductance au voisinage des températures d'ordre pour les composés GdCo_2 , TbCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 , ErCo_2 . Nous avons constaté expérimentalement que les transitions d'ordre magnétique des composés PrCo_2 , NdCo_2 , TbCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 et ErCo_2 présentent une hystérésis en température (figure 23). Nous en avons conclu que ces transitions étaient du premier ordre. Cette hystérésis est de quelques degrés et présente une valeur maximale de 6,35 K pour DyCo_2 . Les mesures effectuées en température croissante ou décroissante ont donné la même valeur de la variation de θ_f avec la pression (figure 24) dans les limites des incertitudes associées à l'expérience.

SUSCEPTIBILITE (U.A.)

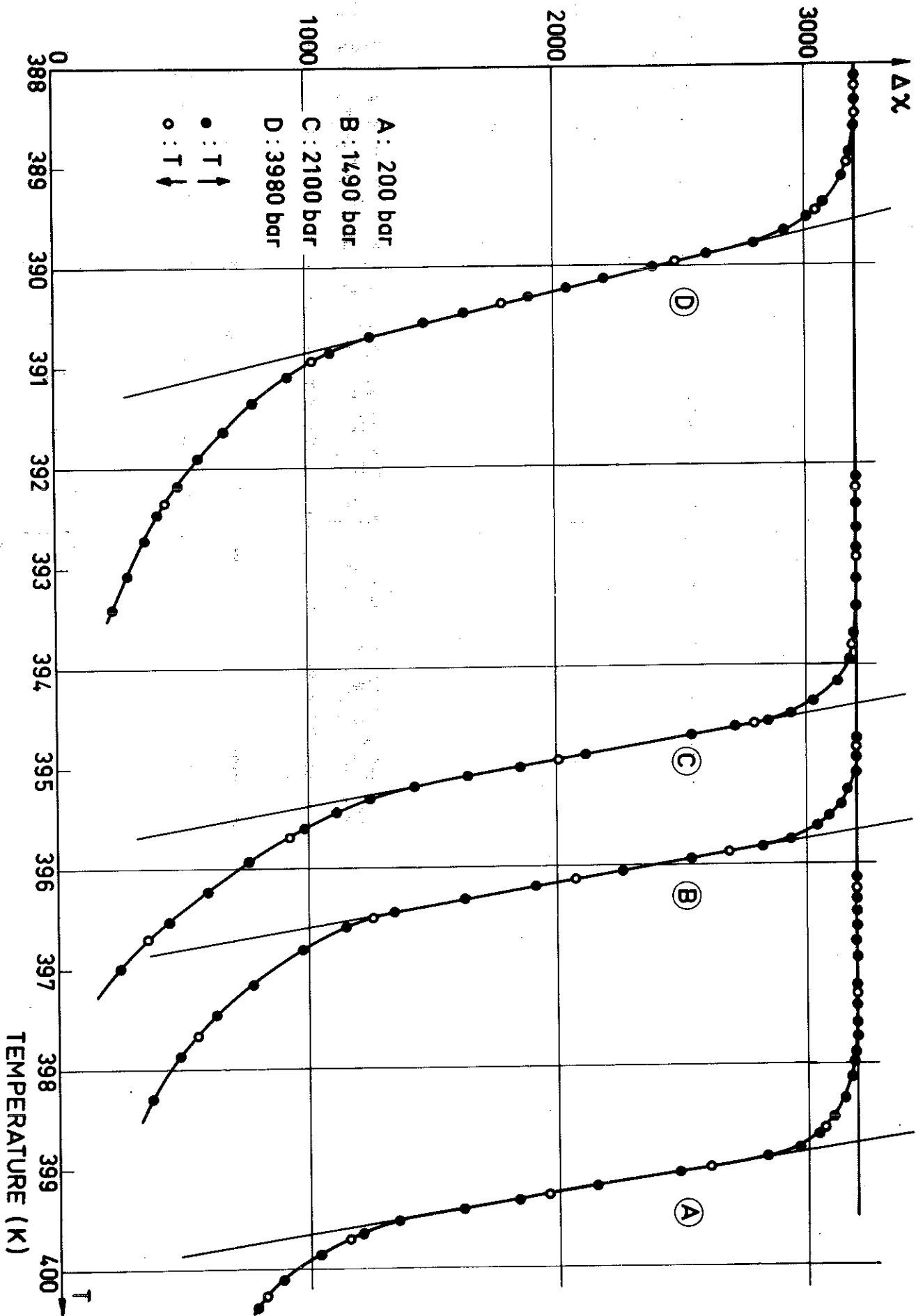


Figure 19 : Variation en fonction de la température, de la susceptibilité initiale en champ alternatif et à différentes pressions du composé $GdCo_2$.

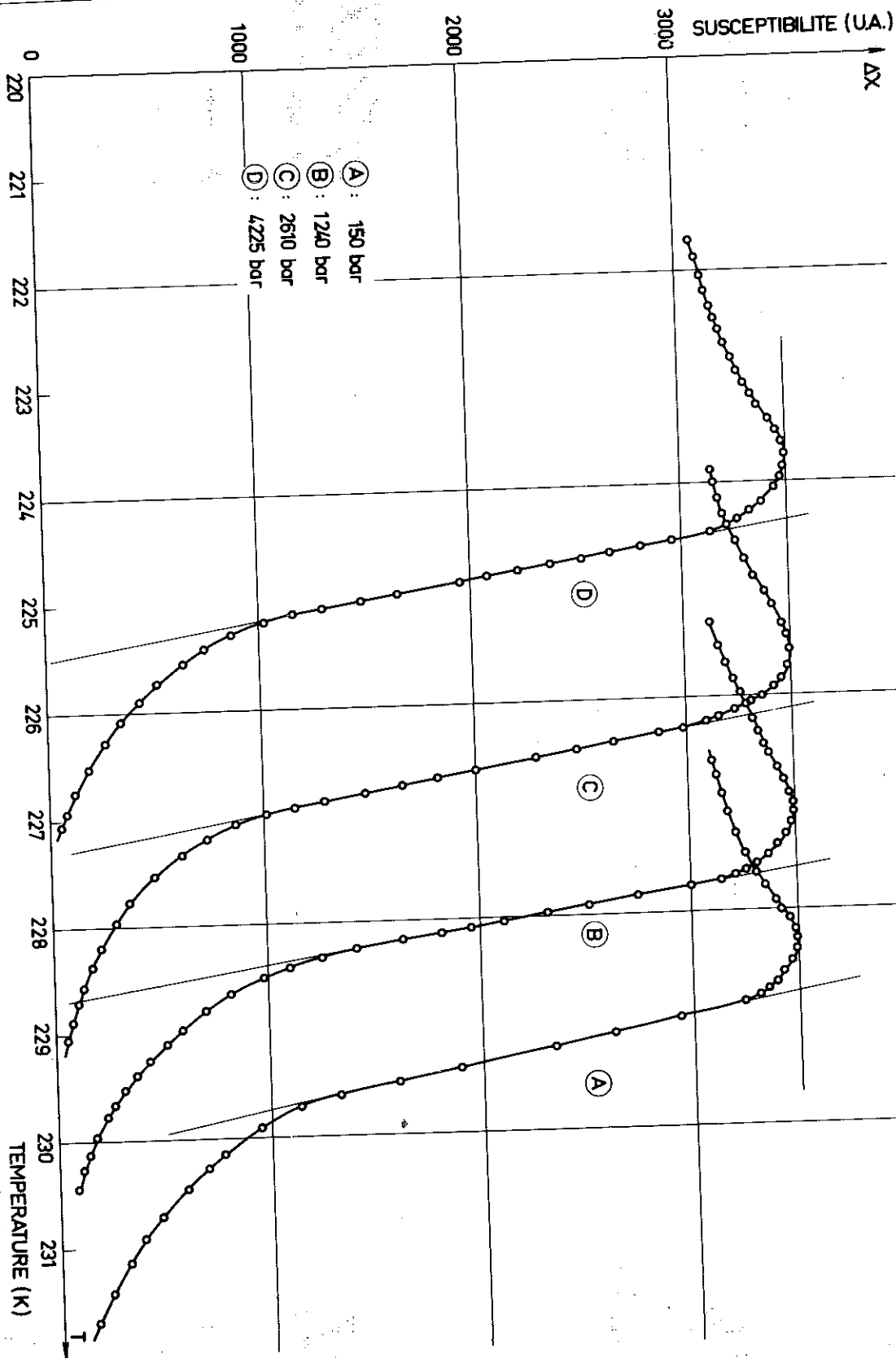


Figure 19 : Variation, en fonction de la température, de la susceptibilité initiale en champ alternatif et à différentes pressions du composé $TbCo_2$ (température croissante)

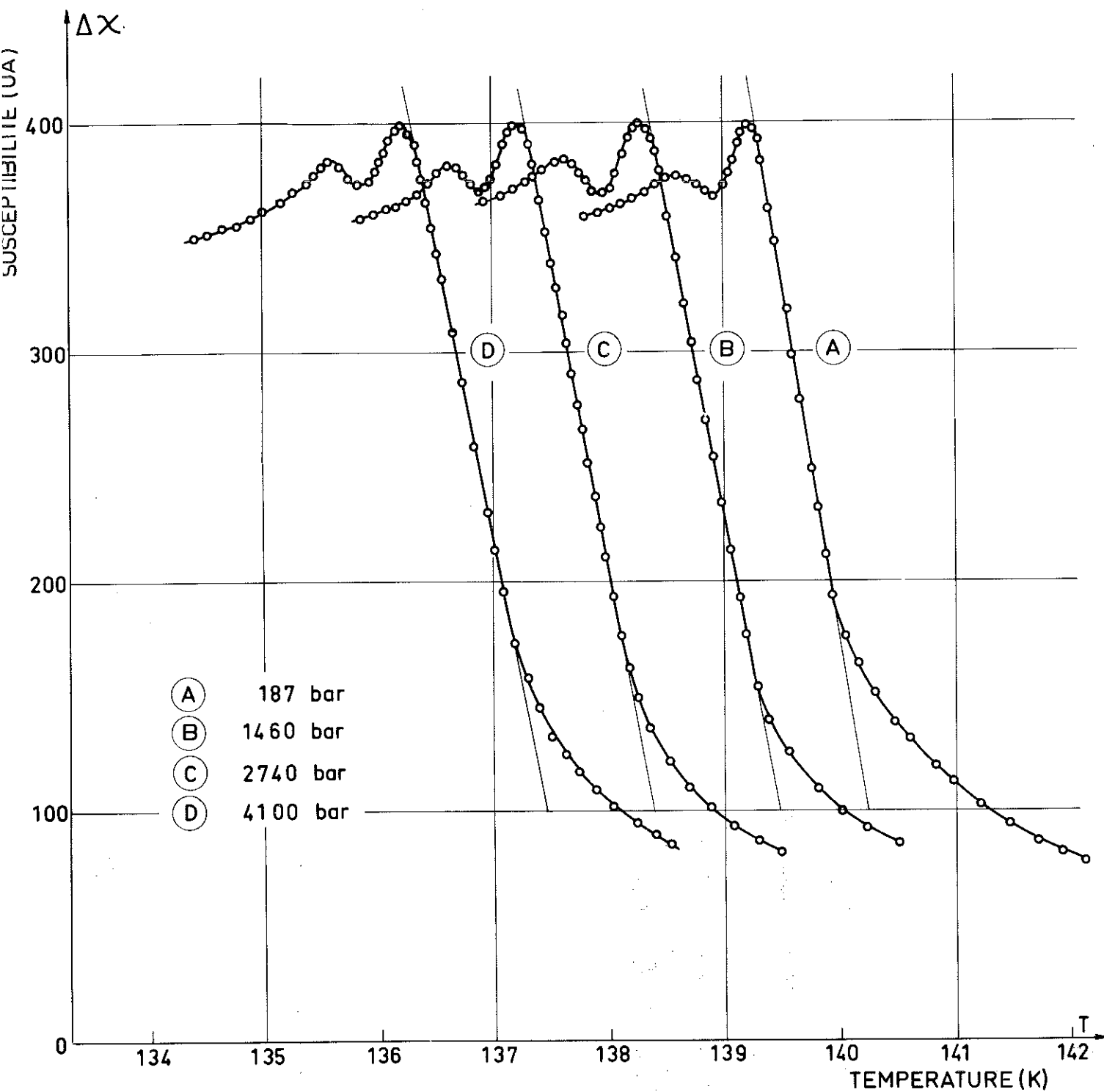


Figure 20 : Variation thermique de la susceptibilité initiale en champ alternatif et à différentes pressions du composé DyCo_2 (température croissante).

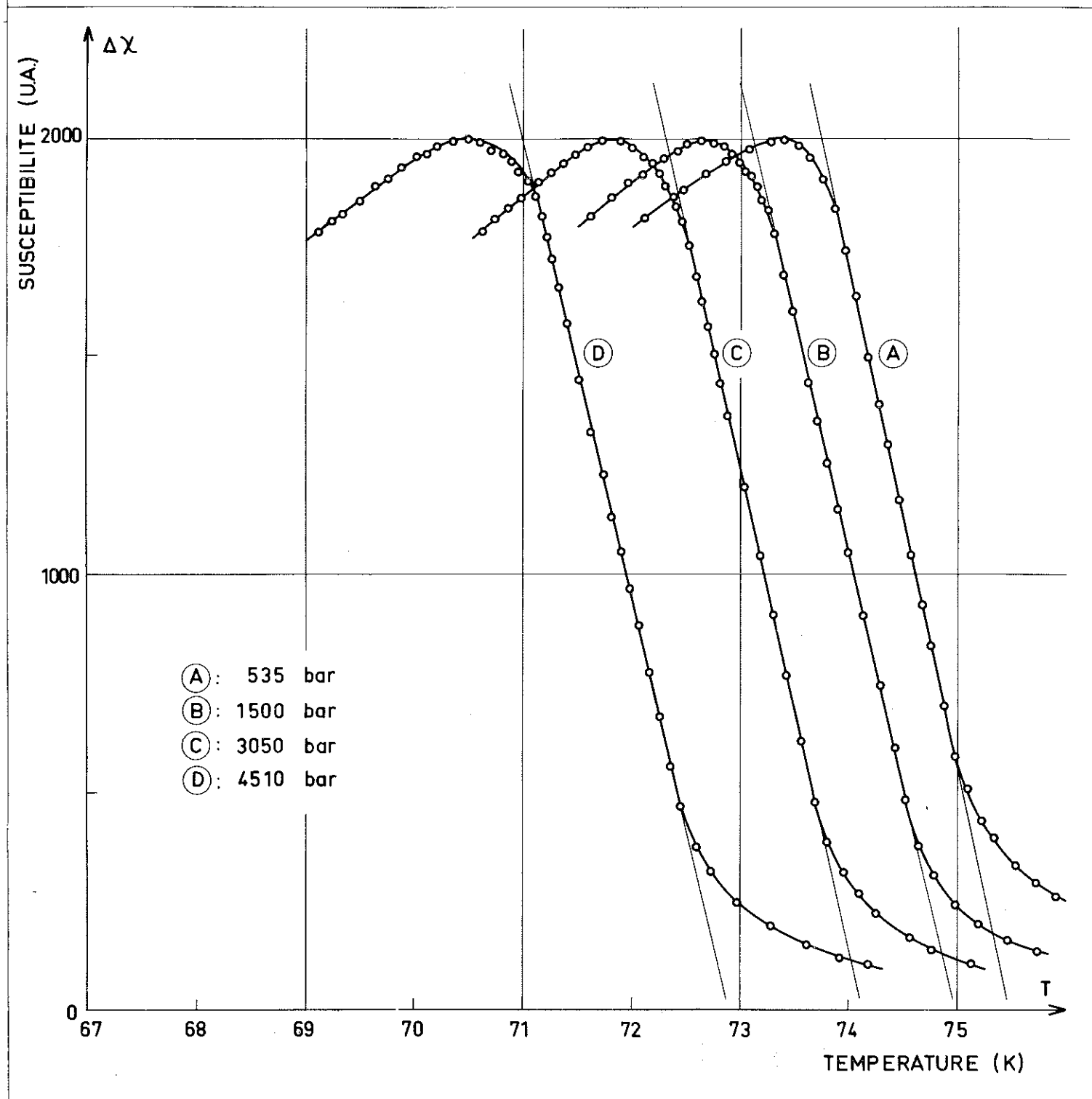


Figure 21 : Variation thermique de la susceptibilité initiale en champ alternatif et à différentes pressions du composé HoCo_2 (température croissante).

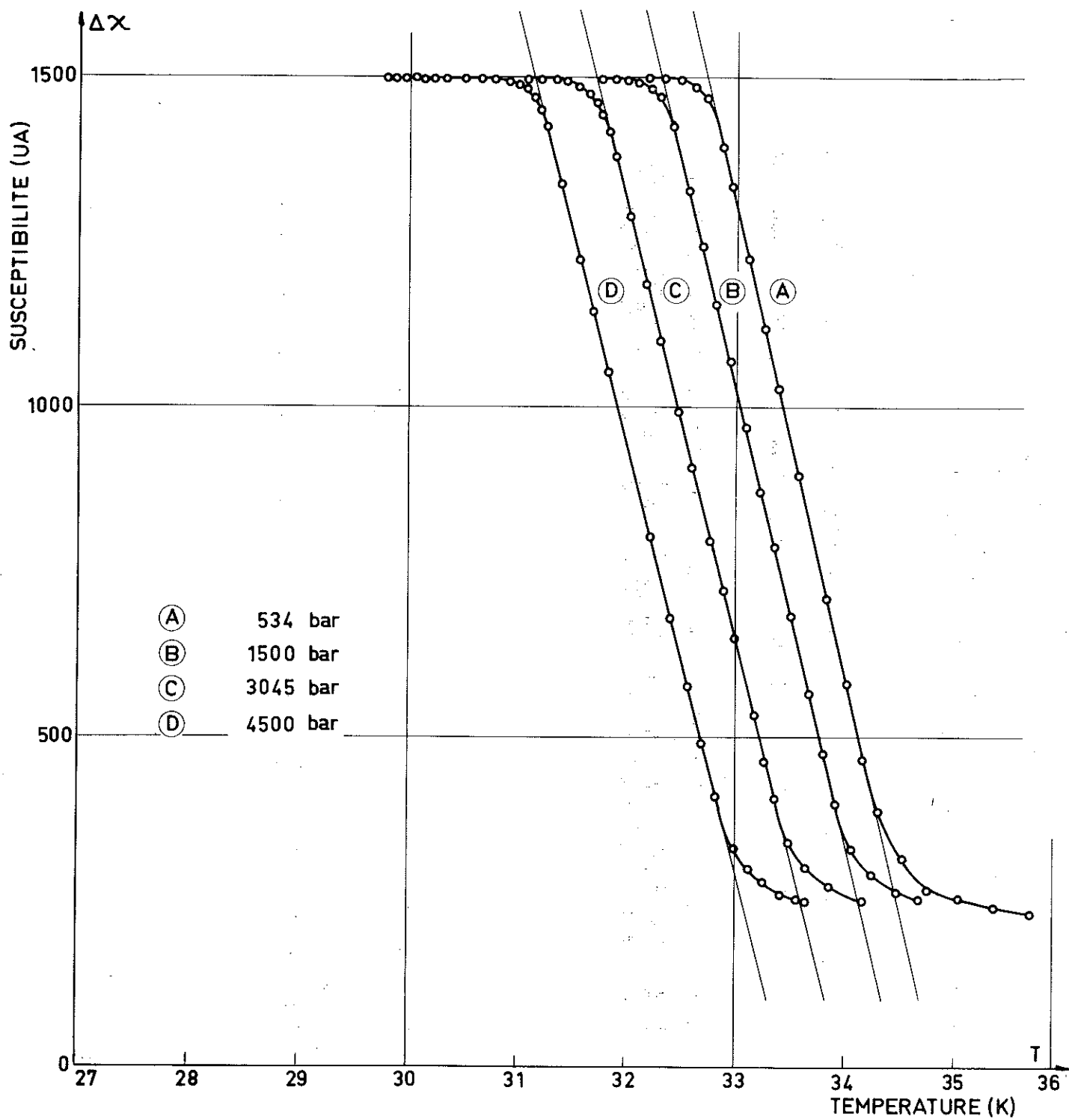


Figure 22 : Variation thermique de la susceptibilité initiale en champ alternatif et à différentes pressions du composé ErCo_2 (température croissante).

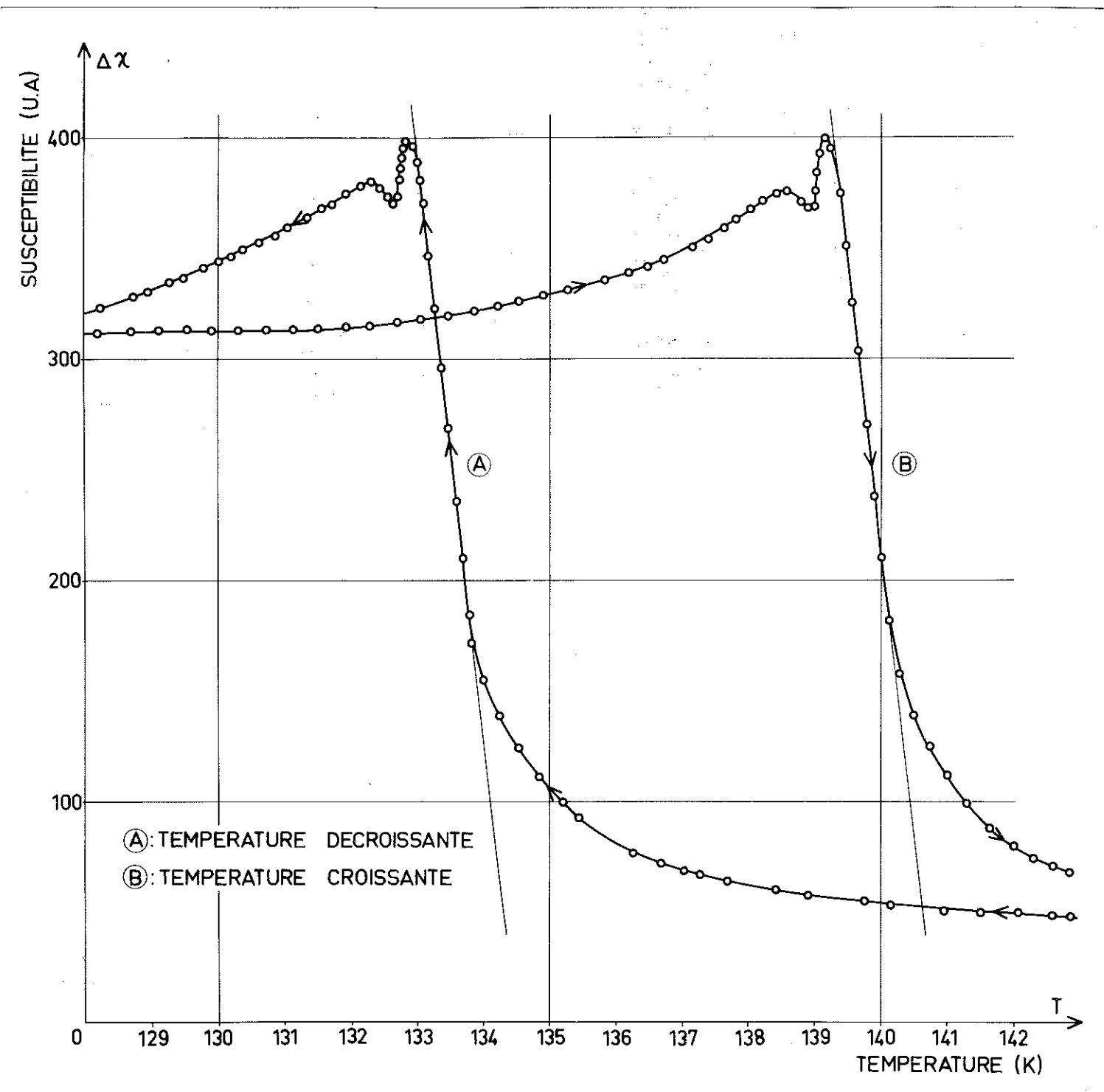


Figure 23 : Cycle d'hystérésis en température, au voisinage du point de transition du composé PyCo_3 . Mesures effectuées à 187 bar.

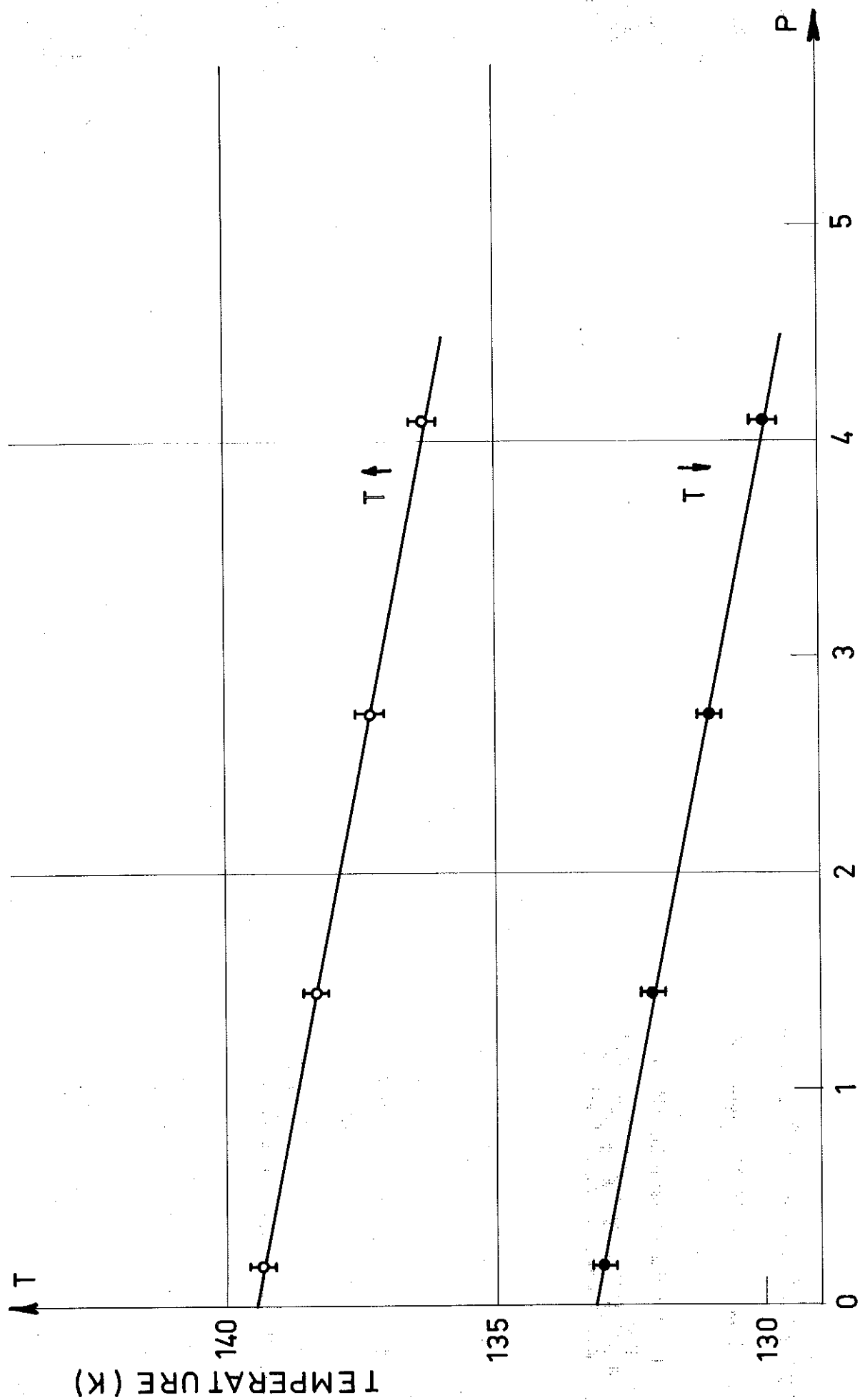


Figure 24 : Variation de la température de transition, en fonction de la pression, du composé DyCo_2 .

TABLEAU III-2

PrCo ₂		NdCo ₂		GdCo ₂		TbCo ₂		DyCo ₂		HoCo ₂		ErCo ₂		GdNi ₂	
$\theta_{f_0} = 54 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = - 0,74$ (K-kbar ⁻¹)		$\theta_{f_0} = 98 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = - 0,8$ (K-kbar ⁻¹)		$\theta_{f_0} = 399 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = - 2,45$ (K-kbar ⁻¹)		$\theta_{f_0} = 228 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = - 1,1$ (K-kbar ⁻¹)		$\theta_{f_0} = 135 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = - 0,8$ (K-kbar ⁻¹)		$\theta_{f_0} = 74 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = - 0,65$ (K-kbar ⁻¹)		$\theta_{f_0} = 33 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = - 0,4$ (K-kbar ⁻¹)		$\theta_{f_0} = 77 \text{ K}$ $\frac{d\theta_f}{dp} = 0$ (K-kbar ⁻¹)	
P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)
275	54,05	171	99,53	200	398,76	150	228,75	187	139,35	535	73,75	534	32,72	530	77,12
1545	53,03	1050	98,73	1490	395,66	1240	227,61	1460	138,32	1500	73,13	1500	32,3	1510	77,23
2580	52,25	1800	98,2	2100	394,36	2160	226,13	2740	137,30	3050	72,31	3045	31,71	2660	76,87
3730	51,47	3800	96,5	3980	389,56	4225	224,35	4100	136,35	4510	71,04	4500	31,15	4500	77,33

Cette hystérésis ne peut être cependant observée que pour des échantillons soigneusement recuits et d'une composition légèrement déficitaire en cobalt pour compenser la vaporisation de la terre rare au cours de la préparation.

Si ces conditions ne sont pas réalisées, les transitions observées ont lieu à des températures différentes et la variation de θ_f en fonction de la pression également n'a plus la même valeur (tableau III-3) sauf pour le composé $GdCo_2$.

T A B L E A U III-3

	θ_f (K)	$\frac{d\theta_f}{dp}$ (K-kbar ⁻¹)
NdCo ₂	95	- 1,43
GdCo ₂	395	- 2,43
TbCo ₂	263	- 2,6
DyCo ₂	189	- 1,71

Cette étude met en relief le rôle prépondérant du traitement thermique et de la préparation dans les propriétés magnétiques des composés TCo_2 (Le-66).

2 - Discussion

La variation relative de la température de transition avec le volume est donnée par :

$$\frac{d \log \theta_f}{d \log V} = - \frac{1}{K \theta_f} \frac{d \theta_f}{dp} \times \frac{1}{1 - \frac{\alpha_0}{K} \frac{d \theta_f}{dp}}$$

Dans cette expression α_0 est le coefficient de dilatation volumique du réseau non magnétique à la température de transition. Il est voisin de $35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour GdCo_2 (Ma-68).

La compressibilité K , à la température ordinaire est voisine de celle $0,94 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, obtenue pour HoCo_2 (Ma-70). En utilisant les résultats expérimentaux, tableau III-2, nous obtenons les valeurs $\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$ pour les différents composés étudiés (tableau III-4).

T A B L E A U III-4

	PrCo_2	NdCo_2	GdCo_2	TbCo_2	DyCo_2	HoCo_2	ErCo_2	GdNi_2
$\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$	14,5	9	6,5	5	6	9	13	0

Les variations des températures d'ordre magnétiques des composés TCO_2 sont d'un ordre de grandeur très supérieur à celui obtenu pour le nickel^(Bl-66), le fer ou le cobalt et bien supérieur à celui obtenu pour les terres rares métalliques pures^(Ba-68).

La température de Curie est fonction des interactions d'échange J_{aa} et J_{ab} et de la valeur de la susceptibilité renforcée $\chi_y = \frac{\chi_{bo}}{1 - \chi_{bo} n_{bb}}$ où n_{bb} est le coefficient de champ moléculaire représentatif des interactions entre atomes de cobalt et χ_{bo} la susceptibilité de la bande 3d. La valeur de $\chi_{bo} n_{bb}$ est voisine de l'unité comme le montre la forte susceptibilité de YCo_2 et de LuCo_2 .

Dans les composés TCo_2 , des modifications même faibles des densités électroniques, telles que celles résultant de la pression, peuvent conduire à une modification importante de la température d'ordre par l'intermédiaire du terme χ_y .

C'est ce que l'on observe effectivement. La température de Curie des composés isomorphes terres rares-nickel ne varie pas avec la pression, la bande 3d étant alors pleine ; par contre la variation avec la pression des températures d'ordre des composés TCo_2 est importante.

On peut écrire la température de Curie θ_f sous la forme :

$$\theta_f = \frac{N\mu_B^2}{3k} J(J+1)(g_J - 1)^2 \times \left[2J_{aa} + J_{ab}^2 \chi_y \right] \quad (III-8)$$

où N est le nombre d'Avogadro,

μ_B le magnéton de Bohr,

k la constante de Boltzmann,

J le nombre quantique principal,

g le facteur de Landé de l'ion terre rare,

on peut raisonnablement admettre que $\frac{1}{J_{aa}} \frac{dJ_{aa}}{dp}$ et $\frac{1}{J_{ab}} \frac{dJ_{ab}}{dp}$ sont

bien inférieurs à $\frac{1}{\chi_y} \frac{d\chi_y}{dp}$; il en résulte :

$$\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp} \approx \frac{J_{ab}^2 x_y}{2J_{aa} + J_{ab}^2 x_y} \frac{1}{x_y} \frac{dx_y}{dp} \quad (III-9)$$

Cette expression s'applique à condition que la constante de Curie atomique de la terre rare soit indépendante de la pression appliquée, ce qui est une bonne approximation.

De la formule (III-9) on déduit que :

$$\frac{d \log \theta_f}{d \log V} \approx \frac{J_{ab}^2 x_y}{2J_{aa} + J_{ab}^2 x_y} \times \frac{d \log x_y}{d \log V} \quad (III-10)$$

Cette dernière relation permet de déterminer $\frac{d \log x_y}{d \log V}$ pour les différents composés TCo_2 (tableau III-5), en utilisant les valeurs de J_{ab} , J_{aa} , x_y du tableau III-1.

T A B L E A U III-5

	PrCo ₂	NdCo ₂	GdCo ₂	TbCo ₂	DyCo ₂	HoCo ₂	ErCo ₂
$\frac{d \log x_y}{d \log V}$	13,5	6,4	19,2	12,3	17	21,5	58

Nous constatons que les valeurs de $\frac{d \log x_y}{d \log V}$ obtenues pour les différents composés sont du même ordre de grandeur. Cependant, il faut remarquer que de faibles variations de x_{bo} ou de n_{bb} , par substitution d'une terre rare à une autre, peuvent faire varier d'une manière très importante la valeur du coefficient de renfor-

cement $R = \frac{1}{1 - X_{bo} n_{bb}}$ et par suite la valeur de $\frac{d \log X_y}{d \log V}$ qui s'écrit :

$$\frac{d \log X_y}{d \log V} = R \cdot \frac{d \log X_{bo}}{d \log V} + (R-1) \frac{d \log n_{bb}}{d \log V} .$$

3 - Influence de la dilatation thermique du réseau sur le paramagnétisme des composés de type TCo_2

Les valeurs de $\frac{d \log X_y}{d \log V}$ déterminées au paragraphe précédent permettent le calcul du coefficient de variation thermique γ de X_y dans le domaine paramagnétique à hautes températures. En effet, à pression nulle X_y peut s'écrire sous la forme

$$X_y = X_y^0 [1 + \gamma T] \quad (III-11)$$

L'expression $\frac{d \log X_y}{d \log V}$ s'écrit en supposant X_y fonction uniquement du volume :

$$\frac{d \log X_y}{d \log V} = \frac{1}{\alpha_o} \frac{1}{X_y} \left(\frac{\partial X_y}{\partial T} \right)_p \quad (III-12)$$

Nous prendrons comme valeur de α_o pour tous les composés, celle du composé $GdCo_2$ dans le domaine paramagnétique.

En comparant les relations (III-11) et (III-12), on obtient :

$$\gamma \approx \alpha_o \frac{d \log X_y}{d \log V} .$$

Les valeurs de γ sont données tableau III-6.

T A B L E A U III-6

	PrCo ₂	NdCo ₂	GdCo ₂	TbCo ₂	DyCo ₂	HoCo ₂	ErCo ₂
$\gamma(K^{-1})$	$4,7 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	6×10^{-4}	$7,5 \times 10^{-4}$	20×10^{-4}

Ces valeurs de γ permettent de tenir compte de la variation de χ_y avec la température dans le domaine paramagnétique. Le paramètre E est fonction de n_{aa} et n_{ab} seuls, sa variation thermique sera négligée devant celle de χ_y .

Soit θ_f^0 la température d'ordre en l'absence de dilatation thermique du réseau et θ_f la température d'ordre réelle. Les températures d'ordre supérieures ou égales à la température de Debye du réseau (voisine de 200 K^(De-69)) s'écrivent :

$$\theta_f = \theta_f^0 \left[1 + \frac{d \log \theta_f}{d \log V} \cdot \alpha_o \cdot T \right].$$

L'expression $\frac{C_a}{T - \theta_f}$ devient $\frac{C_a^x}{T - \theta_f}$ avec $C_a^x = \frac{C_a}{1 - \theta_f^0 \frac{d \log \theta_f}{d \log V} \alpha_o}$

Dans cette expression C_a est la constante de Curie atomique théorique et θ_f^0 est déterminé par $\theta_f^0 = \frac{\theta_f}{1 + \theta_f \frac{d \log \theta_f}{d \log V} \alpha_o}$.

Cette correction est négligeable pour les composés ErCo₂, HoCo₂, PrCo₂ qui ont des températures d'ordre beaucoup plus faibles que la température de Debye.

Dans le cas général, la susceptibilité magnétique prend la forme :

$$\chi = \frac{C_a^x}{T - \theta_f} + \frac{X_y^0 T (1 + \gamma T)}{T - \theta_f} - \frac{X_y^0 E C_a^x (1 + \gamma T)}{T - \theta_f} .$$

Nous avons calculé, en utilisant l'ordinateur du laboratoire les nouvelles valeurs de X_y^0 et E qui vérifient la relation précédente compte tenu des valeurs de γ du tableau III-6, et des valeurs expérimentales. Nous obtenons, tableau III-7 :

T A B L E A U III-7

	$X_y^0 (\times 10^{-4} \text{ u.e.m./mole})$	E
PrCo_2	8,3	- 625
NdCo_2	7	- 989,5
GdCo_2	26,4	178,4
TbCo_2	28,8	115,7
DyCo_2	27,6	76,8
HoCo_2	22,1	71,4
ErCo_2	16,2	47,7

Si nous comparons les valeurs ainsi obtenues pour x_y^0 et E avec les valeurs du tableau III-1, nous constatons que les nouvelles valeurs de E sont peu différentes de celles calculées précédemment. Les valeurs obtenues pour x_y^0 sont en bon accord avec les valeurs de x_y extrapolées au zéro absolu pour YCo_2 (20×10^{-4} u.e.m./mole) et $LuCo_2$ (21×10^{-4} u.e.m./mole) (Le-66, Bl-71).

En comparant les valeurs de x_y^0 obtenues pour $ErCo_2$ et $GdCo_2$ avec les valeurs du paramètre de la maille cristalline qui sont pour $GdCo_2$ $a = 7,2421 \text{ \AA}$ et pour $ErCo_2$ $a = 7,1392 \text{ \AA}$, on obtient une variation relative de x_y par rapport au volume $\frac{d \log x_y}{d \log V}$ égale à 28, en bon accord avec les résultats obtenus dans le tableau III-5.

Les composés formés avec le praséodyme et le néodyme présentent des valeurs de E très différentes, comme nous l'avons indiqué antérieurement.

4 - Etude de la transition magnétique du premier ordre

En utilisant les formules de Clapeyron relatives aux transitions du premier ordre, nous pouvons calculer l'anomalie de volume $(\frac{\Delta V}{V})_{1-2}$ ainsi que la chaleur latente L_{1-2} de transformation à la température de transition :

$$V_1 - V_2 = - (\Delta M_{1-2}) \times \frac{\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp}}{\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dH}} \quad (III-13)$$

et

$$L_{1-2} = - \frac{V_1 - V_2}{\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp}} \quad (III-14)$$

Dans ces deux expressions, 1 et 2 représentent les deux états magnétiques de part et d'autre de la transition ; ΔM_{1-2} la variation d'aimantation au cours du passage de l'état 1 à 2. La formule III-13 peut s'écrire aussi :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{1-2} = - (\Delta M_{1-2}) \cdot \frac{\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp}}{\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dH}} \cdot \rho \quad (\text{III-15})$$

où ρ est la masse spécifique du composé.

Lemaire^(Le-66) a montré pour le composé HoCo_2 et Farrell^(Fa-66) pour le composé ErCo_2 , que la transition magnétique est du premier ordre. G. Petrich^(Pe-69) interprète la nature de la transition pour le composé ErCo_2 dans le cadre de la théorie de Bean et Rodbell^(Be-62). En utilisant les résultats expérimentaux relatifs aux mesures effectuées sur les composés HoCo_2 et ErCo_2 (figures 25, 26) et les valeurs de $\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp}$ déduites du tableau III-2, on obtient tableau III-8 :

T A B L E A U III-8

	$\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dp}$ (baryes ⁻¹)	$\frac{1}{\theta_f} \frac{d\theta_f}{dH}$ (Oe ⁻¹)	ΔM_{1-2} (uem/g)	ρ (g/cm ³)	$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{1-2}$	L_{1-2} (cal-g ⁻¹)
HoCo_2	$-8,8 \times 10^{-12}$	5×10^{-6}	100	10,3	$+1,7 \times 10^{-3}$	+ 0,45
ErCo_2	-12×10^{-12}	3×10^{-6}	95	10,4	$+4,2 \times 10^{-3}$	+ 0,8

Les valeurs de $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{1-2}$ ainsi déterminées sont obtenues par application de formules thermodynamiques générales, indépendantes du modèle physique. La valeur de $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{1-2}$ calculée pour le composé

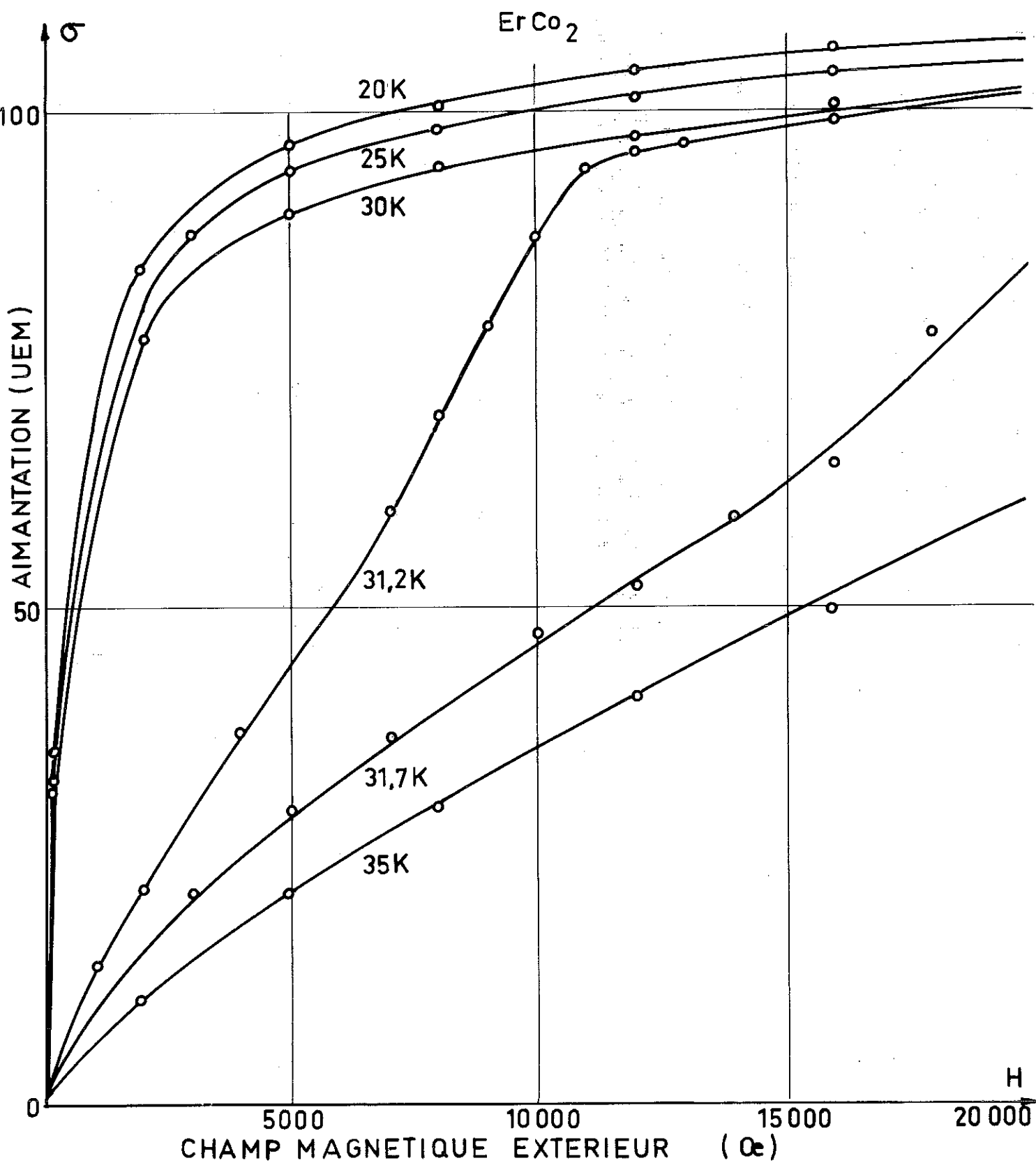


Figure 25 : Variation isotherme de l'aimantation du composé ErCo_2 en fonction du champ magnétique extérieur.

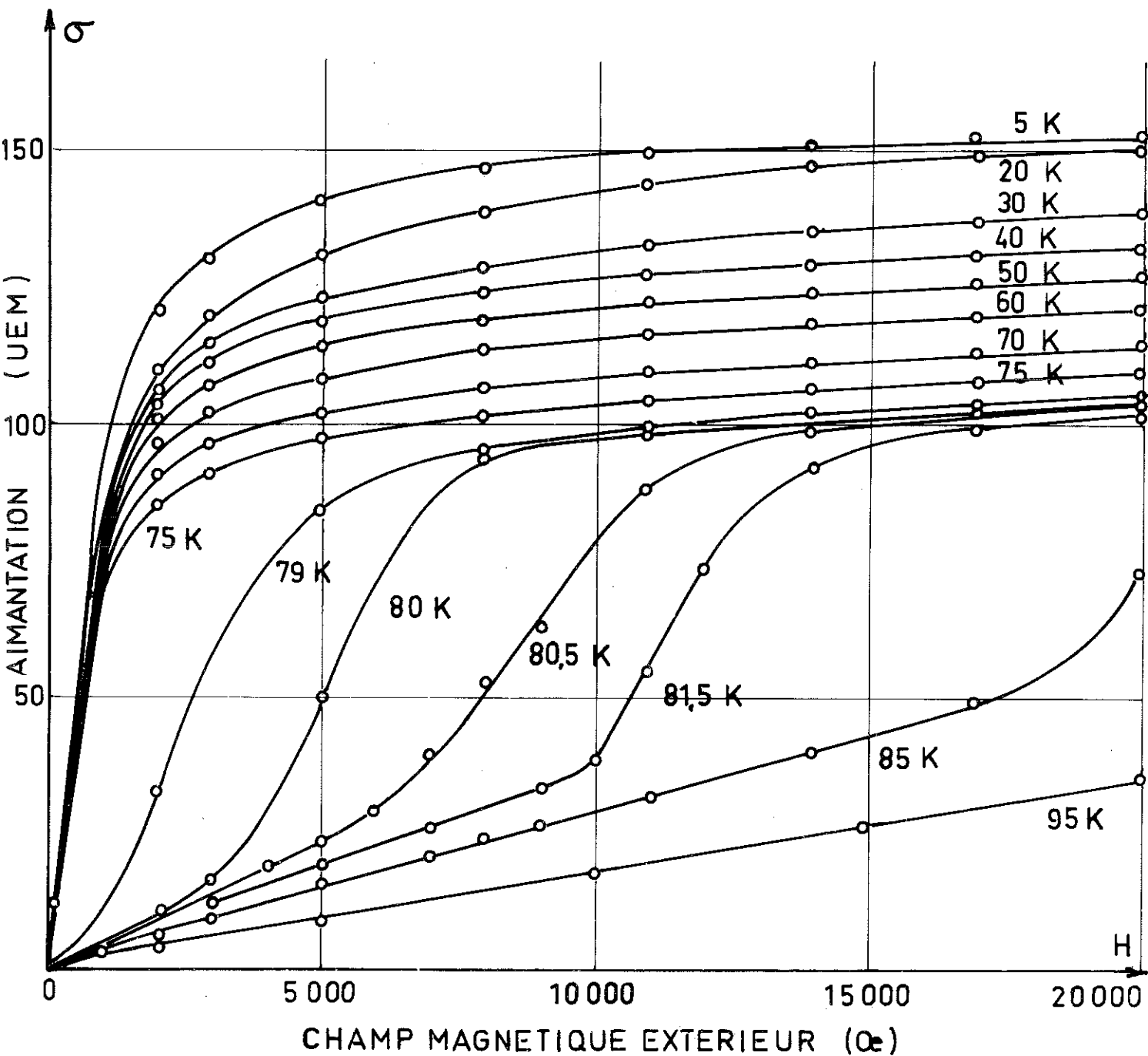


Figure 26 : Variation isotherme de l'aimantation du composé HoCo_2 en fonction du champ magnétique extérieur.

ErCo_2 est en bon accord avec celle obtenue par G. Petrich : $4,2 \times 10^{-3}$ (Pe-69).

Cependant, le mécanisme de magnétostriction d'échange (Be-62) ne peut être invoqué pour interpréter les transitions magnétiques du premier ordre. Le coefficient $n = 2,5 N k K \theta_f \left(\frac{d \log \theta_f}{d \log V} \right)^2$ où N est le nombre d'atomes de terres rares par unité de volume et k la constante de Boltzman, doit être supérieure à l'unité, selon ce modèle, pour que la transition soit du premier ordre. Pour tous les composés TCo_2 étudiés ce coefficient est nettement inférieur à l'unité avec des valeurs comprises entre 0,04 et 0,1. Ce modèle avait cependant été utilisé (Pe-69) pour interpréter la transition du premier ordre dans le composé ErCo_2 . La valeur suggérée pour $\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$ était 724, alors que nos mesures ont conduit à la valeur 13 (tableau III-4).

G - CONCLUSION

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les composés TCo_2 montre l'importance des phénomènes de polarisation de la bande 3d du métal de transition dans la compréhension des propriétés magnétiques de ces composés.

Les atomes de cobalt subissent une double influence des atomes de terres rares. D'une part les électrons apportés par ces derniers remplissent partiellement la bande 3d du cobalt, d'autre part les moments des atomes de terres rares induisent un moment supplémentaire sur les atomes de cobalt. La différence d'énergie entre les deux états de spin des électrons 3d du cobalt, due à l'interaction d'échange entre le moment de la terre rare et les électrons de conduction, est proportionnelle au spin de la terre rare.

De nombreuses études expérimentales sont nécessaires pour mieux connaître le mécanisme de cette transition du premier ordre. Des mesures de chaleur spécifique, d'aimantation en champ fort et sous pression dans le domaine des basses températures doivent nous permettre une meilleure connaissance de la densité des états électroniques dans la bande 3d, et une meilleure compréhension du magnétisme des composés de type TCO_2 .

CH A P I T R E I V

LES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE FORMULE TCo_3 DANS

LAQUELLE T DESIGNE L'YTTRIUM OU UNE TERRE RARE

A - RAPPEL DES PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES

Les composés intermétalliques TCo_3 cristallisent dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Ils sont isomorphes du composé PuNi_3 . Dans cette structure de symétrie rhomboédrique, les atomes de terres rares sont répartis en deux sites différents. Il y a trois sites pour le cobalt^(Le-67).

Les échantillons sont préparés par fusion vers 1900 K des éléments constitutants par une méthode d'induction haute fréquence qui permet la lévitation.

Les propriétés magnétiques de ces composés s'interprètent en considérant un couplage antiparallèle des spins des atomes de terres rares et de ceux du cobalt. Ce couplage conduit au ferrimagnétisme pour les alliages avec les terres rares de la seconde série, avec apparition d'une température de compensation, et au ferromagnétisme pour les alliages avec les terres rares de la première séquence. Les composés YCo_3 et LuCo_3 sont ferromagnétiques et les moments du cobalt dans ces composés sont respectivement de 0,5 et 0,6 μ_B . Ces valeurs sont déduites de mesures d'aimantation dans des champs de 80 000 Oe, mais l'approche à la

saturation est difficile à obtenir car ces composés présentent une forte anisotropie magnétocristalline. Cette anisotropie se retrouve d'ailleurs pour tous les composés de formule TCo_3 .

Dans ces composés, le moment moyen du cobalt croît avec le spin de la terre rare ; il est de $0,5 \mu_B$ dans YCo_3 , sa valeur est de $1,6 \mu_B$ pour $GdCo_3$, et dans $TbCo_3$, $HoCo_3$ et $ErCo_3$ il est voisin de $1,4 \mu_B$. Le moment du cobalt est fortement influencé par les interactions magnétiques avec les atomes de terres rares. La température de Curie des composés TCo_3 varie avec l'élément de terre rare allié. Cette variation est importante, la température de Curie étant de 310 K pour YCo_3 et de 612 K pour $GdCo_3$.

B - ETUDE DU PARAMAGNETISME DU COMPOSE $GdCo_3$

1 - Choix du modèle

On considère un alliage formé de deux types d'atomes A et B, situés en deux sites cristallographiques différents. L'atome A possède un moment magnétique bien localisé, et B possède à la fois un moment magnétique localisé et une bande d'énergie électronique donnant lieu à une susceptibilité paramagnétique renforcée.

A hautes températures, les aimantations des atomes A et B dans un champ magnétique appliqué H sont :

$$M_a = \frac{C_a}{T} [n_{aa} M_a + n_{ab} M_b + H] \quad (IV-1)$$

$$M_b = \left(\frac{C_b}{T} + \chi_b \right) [n_{ab} M_a + n_{bb} M_b + H] \quad (IV-2)$$

Dans ces deux expressions χ_b désigne la susceptibilité paramagnétique de la bande 3d ; C_a et C_b les constantes de Curie des atomes A et B. Les coefficients n_{aa} , n_{ab} , n_{bb} sont représentatifs des interactions à l'intérieur de chaque sous-réseau et entre les sous-réseaux. Les expressions (IV-1) et (IV-2) sont applicables

à un certain nombre de cas limites. En effet, les composés TCo_2 correspondent à $C_b = 0$ et les composés TNi_3 à $x_b = 0$ et $M_b = 0$ (Pa-67).

Le paramagnétisme de YCo_3 peut s'étudier à partir des expressions (IV-1) et (IV-2). Dans ce cas $M_a = 0$ et la susceptibilité χ est donnée par :

$$\chi_{(\text{YCo}_3)} = \frac{C_b^x + \chi_y T}{T - C_b^x n_{bb}} \quad (\text{IV-3})$$

Dans cette expression, $C_b^x = \frac{C_b}{1 - \chi_b n_{bb}}$

et

$$\chi_y = \frac{\chi_b}{1 - \chi_b n_{bb}}.$$

La température d'ordre θ_{f_0} du composé YCo_3 est définie à partir de la relation (IV-3) par :

$$\theta_{f_0} = C_b^x n_{bb}. \quad (\text{IV-4})$$

Les expressions (IV-1) et (IV-2) permettent d'obtenir la susceptibilité de l'échantillon considéré dans le cas général :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^2 - T(C_b^x n_{bb} + C_a n_{aa} + C_a n_{ab}^2 \chi_y) + C_a C_b^x (n_{aa} n_{bb} - n_{ab}^2)}{\chi_y T^2 + T [(C_a + C_b^x - C_a \chi_y (n_{aa} - 2n_{ab})) - C_a C_b^x (n_{aa} + n_{bb} - 2n_{ab})]} \quad (\text{IV-5})$$

Lorsque χ_y est égal à zéro on obtient la loi classique du paramagnétisme des ferrimagnétiques à deux sous-réseaux ; telle qu'elle s'applique par exemple au ferrite d'yttrium à structure grenat. Dans le cas où C_b est égal à zéro nous retrouvons la loi de paramagnétisme des composés TCo_2 .

2 - Application au paramagnétisme de GdCo_3

Le couplage antiparallèle des spins des atomes de terres rares et des atomes de cobalt conduit à adopter un signe négatif pour n_{ab} , et positif pour n_{aa} et n_{bb} .

Les températures de Curie des composés TCo_3 sont comprises entre 300 et 600 K ; nous n'avons donc pas d'informations directes sur l'ordre de grandeur des coefficients d'interactions d'échange. Mais on peut estimer que $n_{aa} < |n_{ab}| < n_{bb}$. En effet la température de Curie du composé isomorphe GdNi_3 est de 116 K^(Pa-67) et la température de compensation des composés TCo_3 est supérieure à 116 K. Nous verrons par la suite que cette température de compensation est proportionnelle aux coefficients n_{aa} et n_{ab} en première approximation.

Nous ferons l'hypothèse simplificatrice suivante :

$$n_{aa} n_{bb} - n_{ab}^2 \approx 0 \quad (\text{IV-6})$$

Cette hypothèse se justifie par la forme de l'expression (IV-5) qui se simplifie et prend alors la forme :

$$\frac{1}{\chi} \approx \frac{T^2 - T(C_b^x n_{bb} + C_a n_{aa} + C_a n_{ab}^2 x_y)}{x_y T^2 + T[C_a + C_b^x - C_a x_y (n_{aa} - 2n_{ab})] - C_a C_b^x (n_{aa} + n_{bb} - 2n_{ab})} \quad (\text{IV-7})$$

La température d'ordre θ_f est définie comme étant celle qui annule $\frac{1}{\chi}$. Elle est donnée par

$$\theta_f = C_b^x n_{bb} + C_a n_{aa} + C_a n_{ab}^2 x_y \quad (\text{IV-8})$$

En utilisant les résultats expérimentaux relatifs au paramagnétisme du composé GdCo_3 ^(Bu-70) et en utilisant la relation (IV-7)

nous obtenons les valeurs suivantes des différents paramètres :

$$C_b^x = 2,6 \quad (IV-9)$$

$$n_{aa} = 38 \quad (IV-10)$$

$$n_{ab} = -66 \quad (IV-11)$$

$$n_{bb} = 115 \quad (IV-12)$$

$$x_y = 9,3 \times 10^{-4} \text{ u.e.m./mole} \quad (IV-13)$$

Nous avons adopté pour C_b la valeur 7,88 qui est la constante de Curie atomique de Gd^{3+} . Les différentes valeurs obtenues sont compatibles d'une part avec la relation (IV-6) et d'autre part avec la détermination expérimentale de θ_f pour $GdCo_3$ ($\theta_f = 620$ K). De plus l'accord entre les valeurs expérimentales de $\frac{1}{\chi}$ et celles calculées par la relation (IV-7) est satisfaisant (figure 27). Les valeurs obtenues pour C_b^x , n_{bb} et x_y nous permettent de calculer le coefficient de renforcement $R = \frac{1}{1 - x_b n_{bb}}$ et la valeur de x_b . Nous obtenons $R = 1,1$

$$C_b = 2,35$$

$$x_b = 8,4 \times 10^{-4} \text{ u.e.m./mole.}$$

Avec la valeur de C_b ainsi calculée, nous obtenons un moment paramagnétique de $1,4 \mu_B$ par atome de cobalt ; ce qui correspondrait à un moment de $0,8 \mu_B$ dans l'état ordonné. Cette dernière valeur est en accord satisfaisant avec l'expérience, le moment du cobalt dans le composé YCo_3 étant de $0,5 \mu_B$.

3 - Détermination de la température de Curie des composés TCo_3

Les valeurs des coefficients de champ moléculaire obtenues en (IV-10) et (IV-11) permettent de calculer les valeurs des intégrales d'échange J_{aa} et J_{ab} , qui sont indépendantes du spin de la terre rare. On utilise les relations :

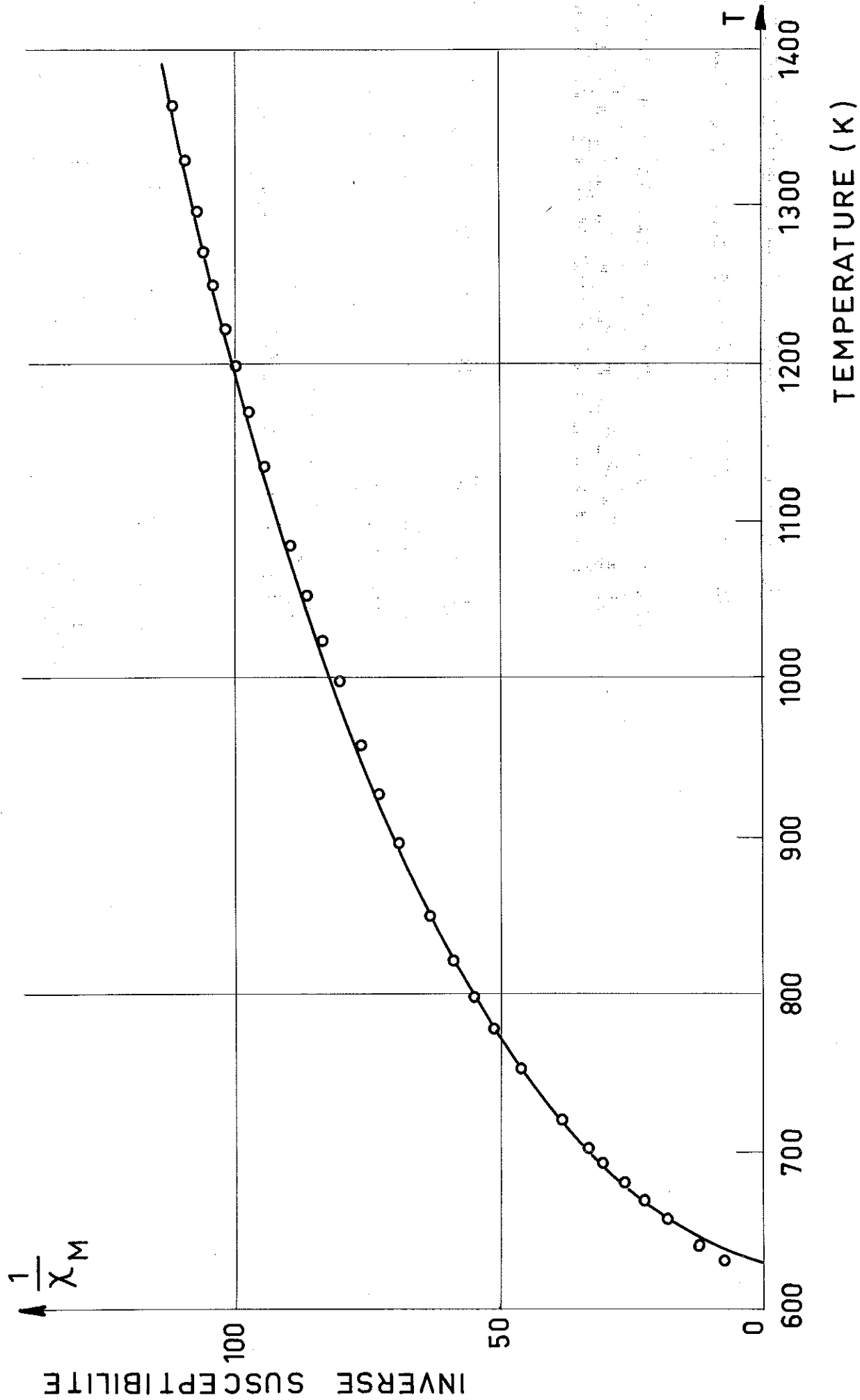


Figure 27 : Courbe représentative de l'inverse de la susceptibilité molaire, en fonction de la température, du composé GdCo_3 .
(trait continu : courbe calculée).

$$J_{aa} = \frac{1}{2} \left(\frac{g_J}{g_J - 1} \right)^2 n_{aa}$$

$$J_{ab} = \frac{g_J}{g_J - 1} n_{ab},$$

où g_J est le facteur de Landé de l'ion terre rare. En utilisant les résultats obtenus par l'analyse du comportement paramagnétique du composé $GdCo_3$ nous obtenons :

$$J_{aa} = 76$$

$$J_{ab} = -132.$$

Nous pouvons écrire la relation (IV-8) sous la forme :

$$\theta_f = C_b^x n_{bb} + \frac{N}{3k} \frac{B}{J(J+1)(g_J-1)^2} \left[2J_{aa} + J_{ab}^2 x_y \right] \quad (IV-14)$$

Dans cette relation N est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr, k la constante de Boltzman et J le nombre quantique principal.

Nous supposerons que les valeurs de J_{aa} et J_{ab} sont les mêmes pour tous les composés formés avec les terres rares de la seconde série et $C_b^x n_{bb} = 300$ K le même pour tous les composés. Cette valeur est en bon accord avec les températures de Curie du composé YCo_3 (310 K) et $LuCo_3$ (362 K) (Gi-71).

Nous obtenons (tableau IV-1) :

T A B L E A U IV-1

	θ_f expérimental (Le-67)	θ_f calculé
GdCo ₃	612 K	630 K
TbCo ₃	506 K	520 K
DyCo ₃	450 K	449 K
HoCo ₃	418 K	395 K
ErCo ₃	401 K	354 K
TmCo ₃	370 K	325 K

Nous constatons que l'accord est satisfaisant, ce qui justifie les hypothèses de calcul. Dans la suite de cette étude nous considérerons donc que la température de Curie des composés TCo₃ est donnée par l'expression (IV-8).

4 - Détermination de la température de compensation des composés TCo₃

Les composés TCo₃ avec les terres rares de la seconde série possèdent une température de compensation à l'exception des composés GdCo₃ et TbCo₃^(Le-67). Le moment moyen de la terre rare dans ces composés est voisin de celui $g_J.J$, de l'ion libre. Le moment du cobalt est voisin de $1,4 \mu_B$ à basses températures, donc les trois atomes de cobalt possèdent un moment global

voisin de $4,2 \mu_B$ bien inférieur à celui de la terre rare. La température de compensation est définie par l'égalité en module des aimantations des deux sous-réseaux terre rare et cobalt, M_a et M_b .

Au voisinage de la température de compensation nous pourrions écrire en première approximation

$$M_a = \frac{C_a}{T} [n_{aa} M_a + n_{ab} M_b] .$$

Dans ces conditions la température de compensation s'écrit sous la forme :

$$\theta_c = C_a (n_{aa} + |n_{ab}|) .$$

Cette dernière relation peut aussi s'écrire :

$$\theta_c = C_a \frac{g_J^{-1}}{g_J} \left[|J_{ab}| + 2 \frac{g_J^{-1}}{g_J} J_{aa} \right] \quad (IV-15)$$

En utilisant les valeurs obtenues pour J_{aa} et J_{ab} on obtient (tableau IV-2) :

T A B L E A U IV-2

	θ_f expérimental (Le-67)	θ_c calculé
$DyCo_3$	400 K	585 K
$HoCo_3$	326 K	445 K
$ErCo_3$	224 K	296 K
$TmCo_3$	115 K	154 K

L'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est assez important.

C - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES TEMPERATURES DE CURIE ET DE COMPENSATION DES COMPOSES TCO_3

La température de compensation θ_c du composé ferri-magnétique HoCo_3 définie en tant que température pour laquelle la susceptibilité présente un minimum est de 330,3 K à la pression ordinaire. Elle décroît linéairement au taux de $-(0,2 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ K-bar}^{-1}$ (figure 28) (BI-69).

Nous avons étudié l'effet de la pression sur la température de Curie θ_f des composés suivants : YCo_3 , PrCo_3 , NdCo_3 , GdCo_3 , TbCo_3 , ErCo_3 , LuCo_3 .

La variation thermique de la susceptibilité initiale de ces composés présente au voisinage de la température de Curie l'allure indiquée figure 3. On définit les points A et B en tant qu'intersection de la tangente d'inflexion avec l'axe des températures ou avec la tangente horizontale. On a supposé que la variation avec la pression de la température de Curie de ces composés était égale à la variation des températures θ_A ou θ_B .

Dans le cas où nous avons pu déterminer θ_A et θ_B avec une bonne précision (YCo_3) on a observé que θ_A et θ_B présentent la même variation avec la pression. On a utilisé la définition θ_B lorsque la variation présentait un maximum accentué, et la définition θ_A lorsque la susceptibilité était suffisamment forte pour que cette température puisse être déterminée avec précision. La température de Curie pour tous ces composés décroît avec la pression. Leur variation est linéaire pour les composés GdCo_3 , TbCo_3 , ErCo_3 , LuCo_3 (figure 29). Les températures de Curie de YCo_3 , PrCo_3 , NdCo_3 ne varient pas linéairement dans le domaine de pression utilisé (figure 30).

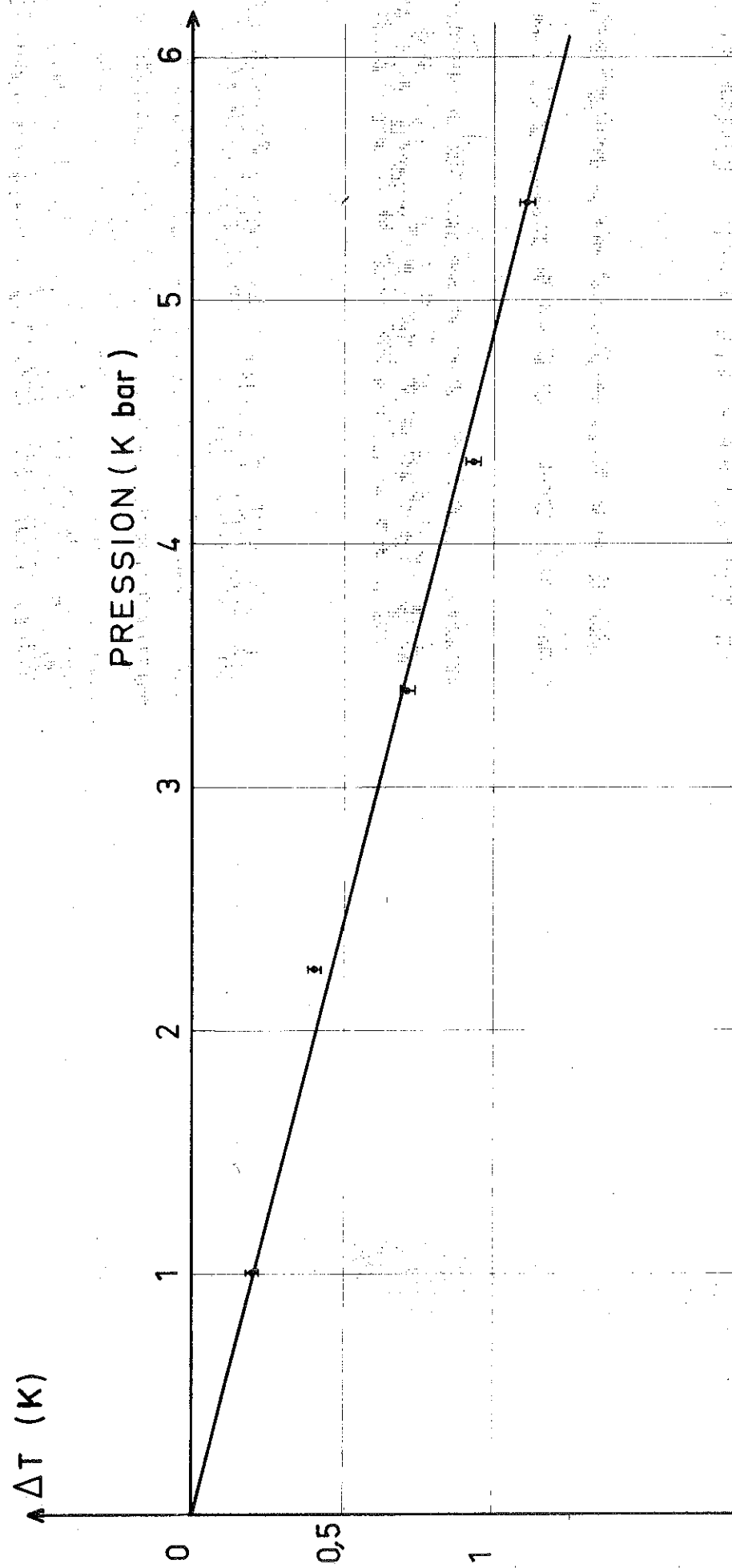


Figure 28 : Variation en fonction de la pression de la température de compensation
du composé HoCo_3

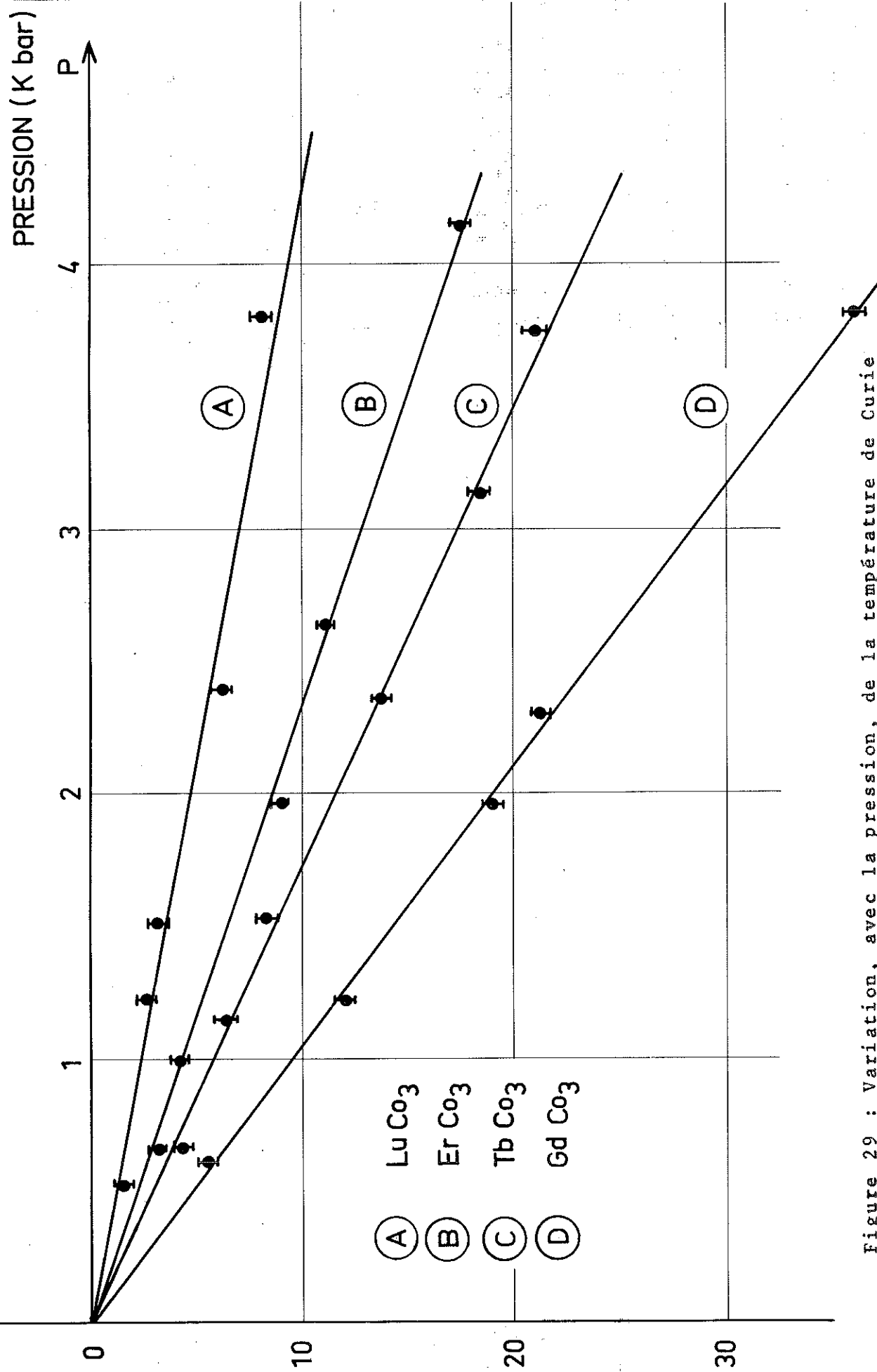


Figure 29 : Variation, avec la pression, de la température de Curie des composés GdCo_3 , TbCo_3 , ErCo_3 , LuCo_3 .

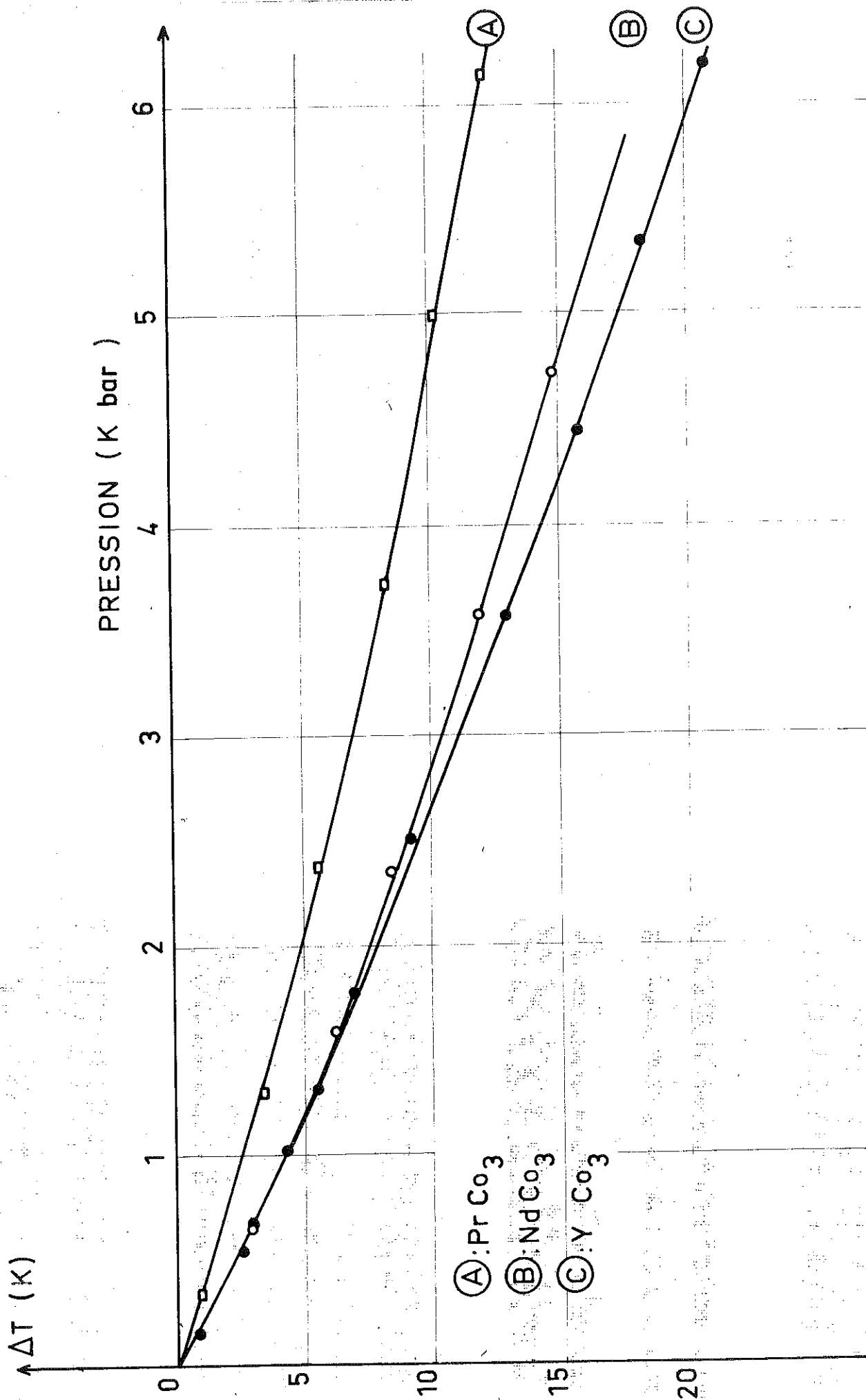


Figure 30 : Variation, avec la pression, de la température de Curie des composés YCo_3 , PrCo_3 , NdCo_3 .

Nous avons porté, tableau IV-3, les résultats expérimentaux ainsi obtenus^(BI-69). Ils permettent de calculer la variation relative de la température d'ordre avec la pression et avec le volume en adoptant pour la compressibilité K , que l'on supposera indépendant de la température, la valeur

$$K = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 7,8 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1} \text{ (Ma-70)}. \text{ Nous obtenons ainsi}$$

(tableau IV-4) :

T A B L E A U IV-4

	$\frac{1}{\theta_{f_0}} \left(\frac{d\theta_f}{dp} \right)_{p=0} (\text{bar}^{-1})$	$\left(\frac{d \log \theta_f}{d \log V} \right)_{p=0}$	$\left(\frac{d\theta_f}{dp} \right)_{p=0} (\text{K-bar}^{-1})$
YCo_3	$- 16,1 \times 10^{-6}$	$+ 20,6$	$- 4,55 \times 10^{-3}$
PrCo_3	$- 8,2 \times 10^{-6}$	$+ 10,5$	$- 2,7 \times 10^{-3}$
NdCo_3	$- 11,8 \times 10^{-6}$	$+ 15,1$	$- 4,55 \times 10^{-3}$
GdCo_3	$- 15,3 \times 10^{-6}$	$+ 19,6$	$- 9,5 \times 10^{-3}$
TbCo_3	$- 11,3 \times 10^{-6}$	$+ 14,5$	$- 5,7 \times 10^{-3}$
ErCo_3	$- 10,7 \times 10^{-6}$	$+ 13,7$	$- 4,17 \times 10^{-3}$
LuCo_3	$- 6,64 \times 10^{-6}$	$+ 8,5$	$- 2,33 \times 10^{-3}$
	$\frac{1}{\theta_{c_0}} \left(\frac{d\theta_c}{dp} \right)_{p=0} (\text{bar}^{-1})$	$\left(\frac{d \log \theta_c}{d \log V} \right)_{p=0}$	$\left(\frac{d\theta_c}{dp} \right)_{p=0} (\text{K-bar}^{-1})$
HoCo_3	$- 6,1 \times 10^{-7}$	$+ 0,8$	$- 0,2 \times 10^{-3}$

T A B L E A U IV-3

YCo ₃		PrCo ₃		NdCo ₃		GdCo ₃		TbCo ₃		ErCo ₃		LuCo ₃		HoCo ₃	
$\theta_{f_0} = 282,9$ (K)		$\theta_{f_0} = 330,5$ (K)		$\theta_{f_0} = 386,9$ (K)		$\theta_{f_0} = 619,7$ (K)		$\theta_{f_0} = 504,2$ (K)		$\theta_{f_0} = 389,5$ (K)		$\theta_{f_0} = 350,8$ (K)		$\theta_{c_0} = 330,26$ (K)	
P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)
1	282,9	1	330,5	1	386,9	1	619,7	1	504,2	1	389,5	1	350,8	1	330,26
149	282	330	329,46	650	383,95	606	614,2	670	500	655	386,4	525	349,4	1000	330,06
530	280,35	1295	227,05	1580	380,62	1220	607,8	1150	497,9	1000	385,39	1225	348,2	2250	329,86
687	280	2340	324,96	2350	378,41	1960	600,8	1525	495,9	1970	380,56	1490	347,9	3400	329,55
1025	278,6	3720	322,16	3575	374,97	1980	600,5	2360	490,5	2680	378,67	2390	344,4	4360	329,34
1310	277,4	5000	320,23	4725	372,03	2300	598,5	3140	485,9	4150	372,16	3800	342,8	5400	329,16
1780	276,02	6150	318,3			3810	583,6	3750	483,1						
2510	273,7														
3560	270,1														
4450	267,1														
5350	264,7														
6180	262,2														

D - INTERPRETATION

La variation avec la pression de la température de compensation du composé HoCo_3 montre que les intégrales d'échange J_{aa} et J_{ab} varient lentement avec les distances interatomiques. En conséquence, on peut attribuer la variation avec la pression des températures de Curie des composés TCo_3 aux modifications de la structure de bande du cobalt. Nous pourrions écrire que $\frac{1}{J_{aa}} \frac{dJ_{aa}}{dp}$ et $\frac{1}{J_{ab}} \frac{dJ_{ab}}{dp}$ sont très inférieures à $\frac{1}{x_y} \frac{dx_y}{dp}$.

La température de Curie θ_f s'écrit :

$$\theta_f = C_b^x n_{bb} + C_a n_{aa} + C_a n_{ab}^2 x_y.$$

Elle comprend une partie $\theta_1 = C_b^x n_{bb}$ due à l'interaction cobalt-cobalt et une autre partie $\theta_2 = C_a n_{aa} + C_a n_{ab}^2 x_y$ résultant de l'influence de la terre rare.

Le terme $C_b^x n_{bb}$ sera pris égal à 300 K, d'après l'analyse du comportement paramagnétique de GdCo_3 . Nous adopterons cette valeur pour les composés formés avec les terres rares de la seconde séquence.

En utilisant la relation (IV-14) on obtient finalement :

$$\frac{d\theta}{dp} = \frac{d\theta_1}{dp} - \theta_2 \cdot K \cdot \frac{J_{ab}^2 x_y}{2J_{aa} + J_{ab}^2 x_y} \frac{d \log x_y}{d \log V}, \quad (\text{IV-16})$$

en supposant que n_{bb} varie peu d'un composé à l'autre. Nous prendrons pour valeur de $d\theta_1/dp$, celle du composé YCo_3 ; la valeur de θ_2 sera prise égale à la différence existant entre la température de Curie du composé considéré, et la température de Curie de YCo_3 .

La relation (IV-16) nous montre que $\frac{d\theta_f}{dp}$ croît avec θ_2 . On note effectivement que $\frac{d\theta_f}{dp}$ décroît de GdCo_3 à ErCo_3 (tableau IV-4). L'utilisation de la relation IV-16 et des valeurs de J_{aa} , J_{ab} , χ_y déduites de l'analyse du paramagnétisme de GdCo_3 nous conduisent à prendre pour $\frac{d \log \chi_y}{d \log V}$ la valeur 150. Elle est extrêmement élevée. On obtient alors les résultats suivants (tableau IV-5) :

T A B L E A U IV-5

	θ_2 (Le-67) (K)	$\frac{d\theta_f}{dp}$ cal. (K-bar ⁻¹)	$\frac{d\theta_f}{dp}$ expér. (K-bar ⁻¹)
GdCo_3	311	- 8,2x10 ⁻³	- 9,5 x10 ⁻³
TbCo_3	205	- 6,9x10 ⁻³	- 5,7 x10 ⁻³
ErCo_3	100	- 5,7x10 ⁻³	- 4,17x10 ⁻³

Nous constatons que l'accord entre les valeurs $\frac{d\theta_f}{dp}$ calculées et expérimentales est satisfaisant. Ceci justifie les hypothèses du calcul et le choix du modèle.

E - CAS DES COMPOSES YCo_3 ET LuCo_3

Les composés YCo_3 et LuCo_3 présentent un intérêt particulier car l'yttrium et le lutécium ne sont pas magnétiques. Les mesures des paramètres de la maille rhomboédrique en indexation hexagonale montrent que le volume de la maille élémentaire de LuCo_3 est inférieur à celui du composé YCo_3 . Le moment du

cobalt dans les composés YCo_3 et LuCo_3 est respectivement de $0,54 \mu_B$ et $0,60 \mu_B$ et la température de Curie de 310 K et 362 K (Gi-71).

L'augmentation de la température de Curie et du moment magnétique du cobalt pour le composé LuCo_3 par rapport aux valeurs prises par ces grandeurs dans le composé YCo_3 ne semble pas compatible avec les résultats expérimentaux relatifs à la variation de la température d'ordre de YCo_3 et de LuCo_3 sous l'action de la pression.

On remarque cependant que leurs aimantations et leurs points de Curie sont voisins et varient dans une certaine mesure avec le mode de préparation, le traitement thermique et le traitement mécanique qu'a subi l'échantillon. Cet effet est lié aux fautes d'empilement des couches d'atomes dans la structure cristalline ; il se forme localement des arrangements type TCo_2 ou T_2Co_7 . Les propriétés magnétiques en sont affectées car le moment du cobalt est fonction du nombre d'atomes de terre rare ou d'yttrium dans son voisinage (Kr-69). La température de Curie des composés YCo_3 ou LuCo_3 peut s'écrire

$$\theta_{f_0} = C_b^x n_{bb} = C_b \cdot R \cdot n_{bb} \quad \text{où } R = \frac{1}{1 - x_b n_{bb}} \text{ est le coefficient de renforcement.}$$

Nous pouvons en déduire :

$$\frac{d \log \theta_{f_0}}{d \log V} = \frac{d \log C_b}{d \log V} + (R-1) \frac{d \log x_b}{d \log V} + R \frac{d \log n_{bb}}{d \log V} \quad (\text{IV-17})$$

La relation (IV-17) montre que la valeur $\frac{d \log \theta_{f_0}}{d \log V}$ dépend fortement de la valeur de R dans les deux composés considérés et ce coefficient peut varier d'un composé à l'autre. C'est pourquoi les valeurs de $\frac{d \log \theta_{f_0}}{d \log V}$ obtenues pour les deux composés sont différentes (tableau IV-4).

En fait, nous n'avons pas d'informations expérimentales concernant le paramagnétisme des composés YCo_3 et LuCo_3 pour évaluer les différents paramètres mis en jeu dans la relation (IV-17). L'étude expérimentale entreprise a montré que la valeur de la susceptibilité était très difficile à évaluer du fait de la préparation délicate de l'échantillon et des impuretés magnétiques locales qui possèdent des points de Curie à hautes températures.

Dans tous les cas, la forte diminution de la température d'ordre de ces composés avec la pression résulte principalement des modifications de la structure électronique du cobalt par l'intermédiaire du terme $\frac{d \log X_b}{d \log V}$, qui présente une forte variation positive comme le montre l'étude entreprise sur les différents composés considérés.

F - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES TEMPERATURES DE CURIE DES COMPOSES Y_2Co_7 ET Gd_2Co_7

En utilisant les techniques expérimentales du chapitre I, nous avons étudié l'action de la pression, sur les températures de Curie des composés Y_2Co_7 et Gd_2Co_7 (figures 11, 12, 31). Nous avons obtenu les résultats indiqués tableau IV-6.

Les températures de Curie obtenues à la pression atmosphérique sont en bon accord avec les valeurs déterminées par R. Lemaire^(Le-66). Les résultats, tableau IV-6, permettent de déterminer la variation relative de la température d'ordre avec le volume en adoptant pour la compressibilité K la valeur $7 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ (Ma-70). Nous obtenons (tableau IV-7) :

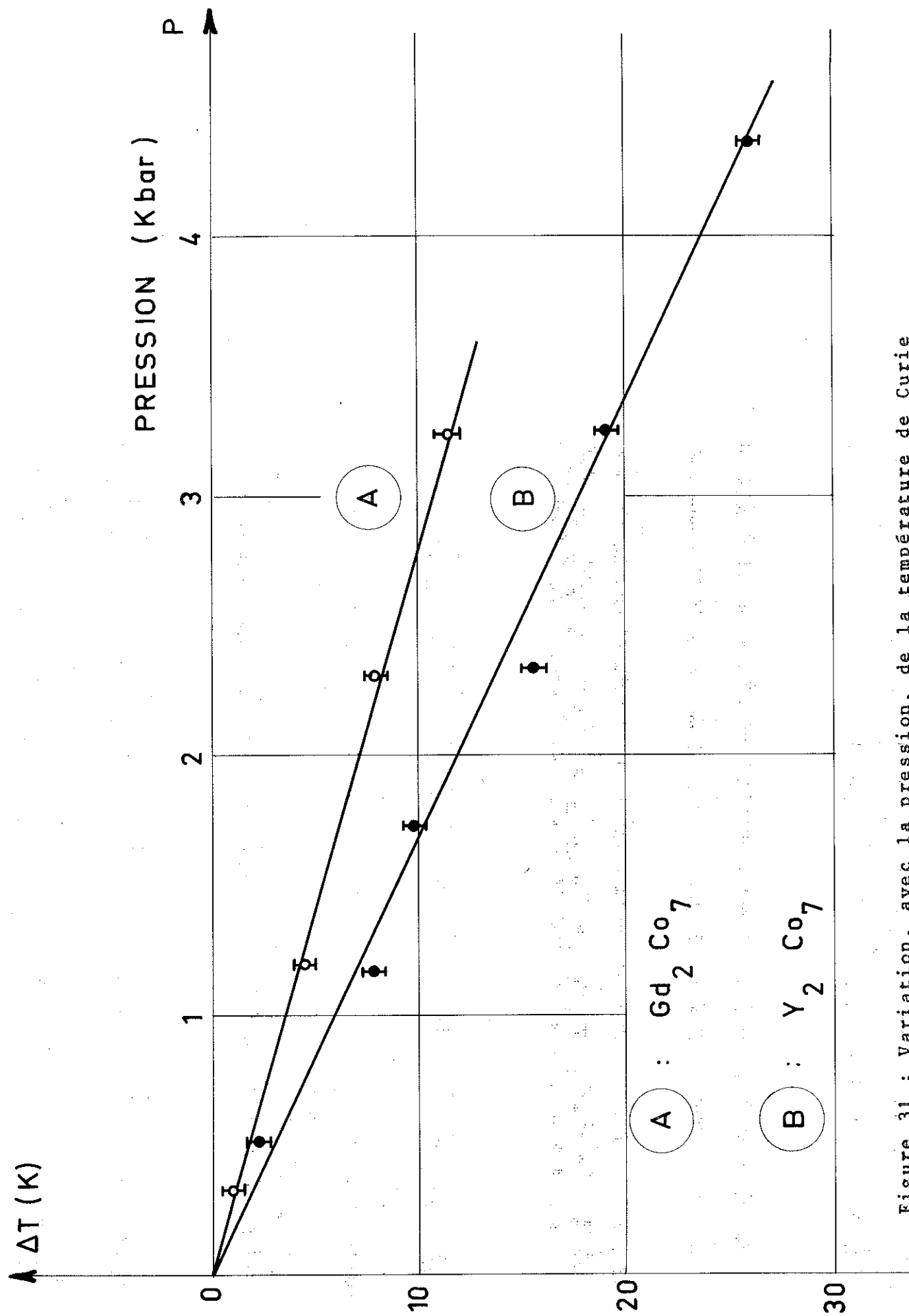


Figure 31 : Variation, avec la pression, de la température de Curie des composés Y_2Co_7 et Gd_2Co_7 .

T A B L E A U IV-6

Y_2Co_7		Gd_2Co_7	
$\theta_{f_o} = 622,6 \text{ K}$		$\theta_{f_o} = 785 \text{ K}$	
P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)
1	622,6	1	785
530	620,25	320	784
1170	614,8	1195	780,65
1730	612,9	2310	777,16
2340	607	3250	773,66
3260	603,75		
4370	596,6		

T A B L E A U IV-7

	$\frac{d\theta_f}{dp} \text{ (K-bar}^{-1}\text{)}$	$\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$	$\frac{1}{\theta_{f_o}} \frac{d\theta_f}{dp} \text{ (bar}^{-1}\text{)}$
Y_2Co_7	$- 5,9 \times 10^{-3}$	$+ 13,5$	$- 9,5 \times 10^{-6}$
Gd_2Co_7	$- 3,53 \times 10^{-3}$	$+ 6,4$	$- 4,5 \times 10^{-6}$

Le nombre des électrons de conduction fournis par la terre rare ou l'yttrium et participant à la structure de bande du cobalt diminue lorsque croît la proportion de cobalt dans les composés T_nCo_m . Il en résulte une augmentation progressive du moment du cobalt qui tend vers la valeur $1,7 \mu_B$ et une diminution de la valeur de X_y .

Dans les composés riches en cobalt, l'importance du terme $C_a n_{ab}^2 X_y$ dans l'expression de la température d'ordre diminue et la température de Curie est pratiquement indépendante de la terre rare dans les composés TCo_5 et T_2Co_{17} . De plus la température de Curie et le moment tendent vers ceux du cobalt métallique. Nous obtenons des valeurs de moins en moins fortes pour la variation des températures d'ordre en fonction du volume

lorsque croît la teneur en cobalt (tableaux IV-4 et IV-7)
 $\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$ étant nul pour le cobalt métallique (Lé-67).

G - CONCLUSION

Les études de la variation des températures de Curie et de compensation des composés intermétalliques terres rares-cobalt nous ont permis de mettre en évidence l'influence prépondérante de la modification électronique du cobalt dans les propriétés magnétiques de ces composés. La structure de la bande 3d est modifiée par la contribution des électrons de conduction et par le champ d'échange créé au niveau du cobalt du fait de la présence des terres rares. La non linéarité dans la variation de la température d'ordre sous l'action de la pression, pour certains composés de type TCo_3 peut provenir de la forte variation du terme X_b en fonction du volume, qui diminue le coefficient de renforcement de Stoner. Dans le composé YCo_3 par exemple, la variation de $\frac{d \log \theta_f}{d \log V}$ passe de 20,6 à 13,5 quand la pression croît de 1 à 6000 bar (figure 30).

C O N C L U S I O N

Ce travail a nécessité la réalisation et la mise au point d'un ensemble expérimental permettant de déterminer les variations des points d'ordre magnétiques sous l'action de la pression hydrostatique jusqu'à 6000 bar, à des températures variant entre 30 K et 800 K. Nous avons également mis au point un système de mesure par jauges de contraintes permettant la mesure des compressibilités.

Au terme de ce mémoire, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

- 1 - L'étude de la variation, sous l'action de la pression, des des températures de Curie θ_f des ferrites de terres rares à structure grenat, a montré que les interactions entre ions Fe^{3+} diminuaient avec le volume suivant une puissance de l'ordre de $-\frac{10}{3}$ de celui-ci. Cette loi simple rend compte des variations avec la pression de l'amplitude des interactions d'échange dans les composés ioniques. Appliquée au calcul de l'anomalie de volume au zéro absolu du ferrite d'yttrium, cette loi de variation nous a permis d'obtenir une valeur compatible avec les résultats expérimentaux.
- 2 - Nous avons montré que la température de compensation θ_c de ces ferrites, sous certaines conditions, pouvait être directement reliée au coefficient de champ moléculaire moyen n , entre l'ensemble des ions Fe^{3+} et les ions terres rares. La variation de la température de compensation, c'est-à-dire le coefficient n , diminue avec le volume suivant une puissance

de l'ordre de -4 de celui-ci. On notera que la variation obtenue est voisine de celle déterminée à partir de la variation de la température d'ordre ; l'écart résulte principalement des approximations faites dans la relation liant θ_c à n .

- 3 - La variation des températures d'ordre des ferrites de terres rares à structure grenat en fonction de la pression a précisé le rôle de l'angle des interactions de superéchange dans la variation de la température d'ordre, à pression ambiante, par substitution d'une terre rare à une autre.

- 4 - Nous avons comparé entre elles les propriétés magnétiques des composés intermétalliques de type TA_2 et mis en évidence l'influence des électrons de conduction de la terre rare dans la structure de la bande 3d du métal de transition. Nous en avons déduit que le paramagnétisme des composés YCo_2 et $LuCo_2$ était renforcé par l'échange. Cette hypothèse a permis d'interpréter avec succès le paramagnétisme des composés de type TCo_2 . Nous avons alors montré que la forte variation de la température d'ordre dans ces composés était due non pas aux variations des interactions d'échange mais à la variation de la structure de bande 3d du cobalt en fonction du volume.

Les températures d'ordre des composés TCo_2 sont des transitions magnétiques du premier ordre à l'exception peut être du composé $GdCo_2$. Un mécanisme de magnétostriction d'échange, seul, ne peut rendre compte de la nature de la transition observée. L'utilisation des relations de Clapeyron a permis de déterminer l'anomalie de volume associée ; elle est faible, sa valeur relative étant de l'ordre de 10^{-3} .

- 5 - Nous avons interprété le paramagnétisme du composé $GdCo_3$ dans un modèle qui tient compte à la fois de l'existence d'un moment permanent et d'une contribution au paramagnétisme de la bande 3d du cobalt. Ce modèle est utilisable dans les

deux cas limites suivants : le paramagnétisme des ferrites de terres rares et le paramagnétisme des composés de type TCo_2 . Nous avons déterminé les interactions d'échange J_{ab} et J_{aa} entre les sous-réseaux terres rares et cobalt, et montré que la contribution au paramagnétisme du renforcement de Stoner et de la susceptibilité de la bande 3d étaient très faibles du fait de la valeur du moment du cobalt, qui dans le composé $GdCo_3$, est voisine de celle du métal. Des faibles variations des températures de compensation, et des très fortes variations des températures d'ordre dans ces composés, nous avons conclu que l'amplitude des interactions d'échange ne variaient que très faiblement en fonction des distances interatomiques. Les fortes variations fonction de la pression s'interprètent par une modification de la densité d'état au niveau de Fermi de la bande 3d du cobalt sous l'action de la pression ; ce qui entraîne une variation importante du coefficient de renforcement de Stoner.

- 6 - Pour les composés de type T_nCo_m , riches en cobalt, nous avons constaté que la variation relative des températures d'ordre en fonction du volume diminuait lorsque le moment du cobalt dans ces composés devenait pratiquement indépendant de la terre rare alliée, et se rapprochait de la valeur $1,7 \mu_B$ dans le cobalt pur. Ce résultat est compatible avec le fait que la température de Curie du cobalt ne varie pas avec la pression.

A N N E X E I

Le ferromagnétisme de Stoner

Le champ moléculaire H_m est donné par $H_m = nM$ où n est une constante de champ moléculaire et M l'aimantation.

Le modèle de Stoner utilise à la fois les notions de bande d'énergie, la statistique de Fermi-Dirac et le champ moléculaire.

Les grandeurs thermodynamiques caractérisant le système magnétique sont définies à partir de la somme des états énergétiques $Z = Z^+ + Z^-$ où Z^+ et Z^- sont associés aux états énergétiques des spins $+$ et $-$. On a :

$$Z^{\pm} = \int_0^{\infty} N(\epsilon) \cdot \log \left[1 + \exp(-\epsilon + \mu \pm \beta(H + H_m))/kT \right] \cdot d\epsilon$$

Dans cette expression $N(\epsilon)$ est la densité d'état pour une direction de spin ; μ , le potentiel thermodynamique du système est égal à E_F (énergie de Fermi) quand $T = 0$; β est le magnéton de Bohr.

En minimisant l'énergie magnétique par rapport à l'aimantation on peut montrer que le système devient ferromagnétique si

$$k\theta' \geq n_0/2N(E_F) \quad (1)$$

et qu'il devient paramagnétique pour

$$k\theta' < n_0/2N(E_F) \quad (2)$$

n_0 étant le nombre d'électrons et θ' une température définissant les interactions de la manière suivante :

$$\beta H_m = \beta n M = k \theta' \xi \quad \text{où } \xi = \frac{M}{M_0} \text{ est l'aimantation relative.}$$

Lorsque la condition (2) est réalisée physiquement, un moment magnétique M est induit sous l'influence d'un champ extérieur H et le rapport M/H est la susceptibilité de spin du système.

Le moment est donné par $M = kT \frac{\partial Z}{\partial H}$, et

$$\chi(T) = \frac{2/n_0 \cdot \beta^2 N(E_F)}{1 - 2/n_0 \cdot k\theta' N(E_F)}, \quad (3)$$

où $2/n_0 \cdot \beta^2 N(E_F)$ est la susceptibilité en ne tenant pas compte des interactions.

L'effet de champ moléculaire est de renforcer la valeur de la susceptibilité magnétique : le terme $\frac{1}{1 - \frac{2}{n_0} \cdot k\theta' N(E_F)}$ est appelé coefficient de renforcement de Stoner.

A N N E X E I I

Etude du paramagnétisme des composés intermétalliques TCo₂ en supposant les moments localisés

L'inverse de la susceptibilité paramagnétique de ces composés suit une loi hyperbolique en fonction de la température.

En adoptant les notations de L. Néel^(Né-48), on obtient :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi'} + \frac{T}{C'} - \frac{\sigma'}{T - \theta'} \quad (1)$$

Les valeurs numériques du tableau ci-dessous permettent de décrire correctement les résultats expérimentaux pour des températures supérieures de 100 K au moins à la température de Curie.

	$1/\chi'$	C'	σ'	θ'
GdCo ₂	- 7,86	10	1646	430
TbCo ₂	- 3,50	13,26	1178	260
DyCo ₂	- 0,30	16,53	534	170
HoCo ₂	2,90	16,84	618	110
ErCo ₂	5,84	15,15	600	80

En identifiant la relation (1) avec celle que l'on déduit de la résolution du système :

$$M_a = \frac{C_a}{T} \left[n_{aa} M_a + n_{ab} M_b + H \right],$$

$$M_b = \frac{C_b}{T} \left[n_{ab} M_a + n_{bb} M_b + H \right],$$

c'est-à-dire en gardant les notations utilisées pour l'étude du paramagnétisme renforcé, C_b étant la constante de Curie de l'atome b, on obtient :

	n_{aa}	n_{ab}	n_{bb}	J_{aa}	J_{ab}
GdCo ₂	24	- 75	310	48	- 150
TbCo ₂	11	- 47,5	177	49,5	- 142
DyCo ₂	6,5	- 34	205	52	- 136
HoCo ₂	3,75	- 28	183	47	- 140
ErCo ₂	3	- 21	225	53	- 126

Les valeurs de n_{ij} ainsi obtenues, ne tiennent pas compte de la variation thermique des coefficients de champ moléculaire. Les valeurs J_{ij} sont du même ordre de grandeur que celles obtenues tableau III-1.

Ceci tient au fait que le modèle proposé dans les deux études fait appel au même type de combinaison linéaire, seule l'expression C_b/T est remplacée par x_b . Néanmoins, les valeurs de C_b obtenues sont fortes puisqu'elles correspondent à un moment de 1,2 μ_B pour le cobalt dans GdCo₂ et 1,57 μ_B pour le cobalt dans ErCo₂.

La substitution proposée dans l'étude du paramagnétisme renforcé présente les avantages suivants :

- interprétation du paramagnétisme de YCo_2 et de LuCo_2 ,
- variation du moment du cobalt avec le spin de la terre rare dans les composés TCo_2 ,
- variation du moment du cobalt avec la concentration dans les composés de type $\text{T}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1918

Br-18 : P.W. BRIDGMAN
Proc. Amer. Acad. Arts Sc., 53, 269, (1918).

1948

Ne-48 : L. NÉE I
Ann. de Phys., 3, 137, (1948).

1954

Ba-54 : J. BASSET, J. BASSET
J. Phys. Rad., 15, 574, (1954).

1956

Be-56 : E.F. BERTAUT, F. FORRAT
C. R. Acad. Sc. Paris, 242, 382, (1956).

1957

Do-57 : Y. DOUCHET, J. P. RAVOUX
J. Phys. Rad., 18, 41A, (1957).

1958

- Gi-58 : M.A. GILLO
Phys. Rev., 109, 777, (1958).
- Pa-58 : R. PAUTHENET
Ann. de Phys., 3, 424, (1958).

1959

- Be-59 : R.J. BERRY
Can. J. Phys., 37, 1230, (1959).
- Bo-59 : R.M. BOZORTH, B.T. MATTHIAS, H. SUHL
Phys. Rev., 115, 1595, (1959).
- Pa-59 : R. PAUTHENET
J. Phys. Radium, 20, 388, (1959).

1960

- Al-60 : R. ALÉONARD
J. Phys. Chem. Sol., 15, 167, (1960).
- We-60 : J.H. WERNICK, S. GELLER
Trans. A.I.M.E., 218, 867, (1960).

1961

- Bu-61 : F.P. BUNDY
J. Appl. Phys., 32, 483, (1961).

1961

Cl-61 : A.E. CLARK, R.E. STRACKNA
J. Appl. Phys., 32, 1172, (1961).

Ka-61 : I.P. KAMINOW, R.V. JONES
Phys. Rev., 123, 1122, (1961).

1962

Be-62 : C.P. BEANS, D.S. RODBELL
Phys. Rev., 126, 104, (1962).

Bl-62 : D. BLOCH, R. PAUTHENET
C.R. Acad. Sc. Paris, 254, 1222, (1962).

Br-62 : A. BROOKS HARRIS, Horst MAYER
Phys. Rev., 127, 101, (1962).

Sa-62 : F. SAYETAT
D. E. S., Grenoble, (1962).

1963

An-63 : P.W. ANDERSON
Solid State Phys., 14, 99, (1963).

Bl-63 : B. BLEANEY
Proc. Roy. Soc. (London), A276, 19, (1963).

Sk-63 : E.A. SKRABECK, W.E. WALLACE
J. Appl. Phys., 34, 1356, (1963).

1964

An-64 : E.E. ANDERSON
Phys. Rev., 134, 1581, (1964).

1965

Eu-65 : F. EULER, J.A. BRUCE
Acta Cryst., 19, 971, (1965).

Ge-65 : S. GELLER
Phys. Rev., 137, 1034, (1965).

1966

BI-66 : D. BLOCH, F. CHAISSE[†], R. PAUTHENET
C. R. Acad. Sc. Paris, 262, 407, (1966).

BI-66 : D. BLOCH
Ann. Phys., 1, 93, (1966).

BI-66 : D. BLOCH, F. CHAISSE[†], R. PAUTHENET
J. Appl. Phys., 37, 1401, (1966).

BI-66 : D. BLOCH
J. Phys. Chem. Sol., 27, 881, (1966).

Ch-66 : F. CHAISSE[†]
Thèse 3e Cycle, Université de Grenoble, (1966).

La-66 : A. LACAM, D. VIDAL, M. LALLEMAND
Instrument et Laboratoires, 36, (1966).

Le-66 : R. LEMAIRE
Cobalt, 32-33, 132, 201, (1966).

1966

VI-66 : D. VIDAL, G. PORTEVIN, M. LALLEMAND, A. LACAM
Revue Générale de Thermique, 5, 60, 1235, (1966).

1967

Au-67 : I.G. AUSTIN, P.K. MISKRA
Phil. Mag., 15, 529, (1967).

BI-67 : D. BLOCH, F. CHAISSE¹
J. Appl. Phys., 38, 409, (1967).

BI-67 : D. BLOCH, F. CHAISSE¹, R. PAUTHENET
J. Appl. Phys., 38, 1029, (1967).

Le-67 : R. LEMAIRE, R. PAUTHENET, J. SCHWEIZER, I.S. SILVERA
J. Phys. Chem. Solids, 28, 2471, (1967).

Lé-67 : J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR
Solid State Comm., 5, 755, (1967).

Pa-67 : D. PACCARD, R. PAUTHENET
C. R. Acad. Sc. Paris, 264, 1056, (1967):

St-67 : K.J. STRNAT
Cobalt, 36, 133, (1967).

1968

Ba-68 : H. BARTHOLIN, D. BLOCH
J. Phys. Chem. Solids, 29, 1063, (1968).

Be-68 : J.M. BESSON, W. PAUL, A.R. CALAWA
Phys. Rev., 173, 699, (1968).

1968

- HE-68 : A. HERPIN
Théorie du Magnétisme, P.U.F., (1968).
- Le-68 : R. LEMAIRE, D. PACCARD, R. PAUTHENET, J. SCHWEIZER
J. Appl. Phys., 39-2-1092, (1968).
- Ma-68 : R.C. MANSEY, G.V. RAYANOR, I.R. HARRIS
J. Less. Common Metals, 14, 329, (1968).
- Sc-68 : J. SCHWEIZER
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, (1968).
- Wo-68 : E.P. WOHLFARTH
Elements of theoretical magnetism, Iliffe Books, Ltd,
London, (1968).

1969

- Ba-69 : H. BARTHOLIN, D. BLOCH, F. CHAISSÉ
C. R. Acad. Sc. Paris, 269, 467, (1969).
- Bl-69 : D. BLOCH, F. CHAISSÉ
C. R. Acad. Sc. Paris, 268, 660, (1969).
- Ch-69 : F. CHAISSÉ, G. DAMPNE, M. HUMBERT, J. VOIRON
Colloque International du C.N.R.S. "Propriétés physiques
des solides sous pression", 505, (1969).
- Co-69 : E.W. COLLINS, R.D. SMITH, G.R. LECANDER
J. Less Common Metals, 18, 251, (1969).
- De-69 : M.J. McDERMOTT, K.K. MARKLUND
J. Appl. Phys., 40, 1007, (1969).
- Ge-69 : S. GELLER, G.P. ESPINOSA, P.B. GRANDALL
J. Appl. Cryst., 2, 86, (1969).

- Gi-69 : F. GIVORD
Thèse 3e Cycle, Université de Grenoble, (1969).
- Kr-69 : K. KREN, J. SCHWEIZER, F. TASSET
Phys. Rev., 186, 479, (1969).
- Pe-69 : G. PETRICH
Z. Physik, 221, 431, (1969).

1970

- Ba-70 : H. BARTHOLIN
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, (1970).
- Bo-70 : G. BOCQUILLON, C. SUSSE, B. VODAR, J. LORIER
C. R. Acad. Sc. Paris, 270, 997, (1970).
- Ge-70 : I.C. GETTING, G.C. KENNEDY
J. Appl. Phys., 41, 4552, (1970).
- Bl-70 : D. BLOCH, R. LEMAIRE
Phys. Rev., B, 2, 2648, (1970).
- Ma-70 : R. MAURY
C. R. Acad. Sc. Paris, 271, 950, (1970).
- Bu-70 : E. BURZO, F. GIVORD
C. R. Acad. Sc. Paris, 271, 1159, (1970).
- Bu-70 : E. BURZO
Communication personnelle, (1970).

1971

BI-71 : D. BLOCH, E. BURZO, F. CHAISSE¹, F. GIVORD
J. Phys. Radium, 32, 659, (1971).

GI-71 : F. GIVORD, R. LEMAIRE
Cobalt, 50, 16, (1971).

Sa-71 : F. SAYETAT
Communication personnelle, (1971).

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>Chapitre 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	3
A - Détermination des températures de transitions magnétiques	3
B - Mesure de la température	4
C - Mesure de la pression	5
D - Mesure de la compressibilité linéaire et isotherme	6
E - Générateur de pression	7
F - Chambre d'expérience basse température	7
G - Chambre d'expérience haute température	8
H - Conclusion	10
<u>Chapitre II : LES FERRITES DE TERRES RARES A</u> <u>STRUCTURE GRENAT</u>	
A - Introduction	11
B - Résultats expérimentaux	12

1 - Variation avec la pression de la température de Curie des ferrites de terres rares à structure grenat	12
2 - Variation avec la pression de la température de compensation des ferrites de terres rares à structure grenat	13
C - Interprétation des résultats expérimentaux	15
1 - Les températures de Curie	15
2 - les températures de compensation	18
D - Anomalie de volume au zéro absolu du ferrite d'yttrium à structure grenat	21
 <u>Chapitre III : LES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE</u> <u>FORMULE TCO_2 DANS LAQUELLE T DESIGNE</u> <u>L'YTTTRIUM OU UNE TERRE RARE</u>	
A - Introduction	24
B - Préparation	25
C - Structure cristallographique et propriétés magnétiques	25
D - Comparaison des propriétés magnétiques des composés TNi_2 , TCO_2 et TFe_2	26
1 - Comparaison des propriétés magnétiques du fer, du cobalt et du nickel	26
2 - Les composés intermétalliques YNi_2 , YCo_2 , YFe_2	27
3 - Les composés intermétalliques $GdNi_2$, $GdCo_2$ et $GdFe_2$	27
E - Paramagnétisme des composés terres rares-cobalt de type TCO_2	28

Pages

F - Effet de la pression sur la température d'ordre des composés de type TCo_2	33
1 - Résultats expérimentaux	33
2 - Discussion	36
3 - Influence de la dilatation thermique du réseau sur le paramagnétisme des composés de type TCo_2	39
4 - Etude de la transition magnétique du premier ordre	42
G - Conclusion	44

Chapitre IV : LES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE FORMULE
 TCo_3 DANS LAQUELLE T DESIGNE L'YTTRIUM
OU UNE TERRE RARE

A - Rappel des propriétés cristallographiques et magnétiques	46
B - Etude du paramagnétisme du composé GdCo_3	47
1 - Choix du modèle	47
2 - Application au paramagnétisme de GdCo_3	49
3 - Détermination de la température de Curie des composés TCo_3	50
4 - Détermination de la température de compensation des composés TCo_3	52
C - Influence de la pression sur les températures de Curie et de compensation des composés TCo_3	54
D - Interprétation	57

	Pages
E - Cas des composés YCo_3 et LuCo_3	58
F - Influence de la pression sur les températures de Curie des composés Y_2Co_7 et Gd_2Co_7	60
G - Conclusion	62
<u>CONCLUSION</u>	63
<u>ANNEXE I</u>	66
<u>ANNEXE II</u>	68
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	71
<u>TABLE DES MATIERES</u>	79