

THESE

Présentée par

Pascale GERARD

pour obtenir le titre de Docteur
de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

(Arrêté Ministériel du 5 Juillet 1984)

Spécialité : Science des Matériaux

Contribution à l'étude magnétostatique des systèmes intermétalliques $R(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$

Date de soutenance : 3 avril 1992

Composition du Jury :

M. FAYARD	Président
G. CHOUREAU C. LACROIX	Rapporteurs
R. BALLOU J.J.M. FRANSE R. LEMAIRE	Examineurs

Thèse préparée au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS

à David

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS à Grenoble. C'est avec plaisir que je remercie R. Lemaire, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie chaleureusement et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur M. Fayard pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Monsieur J.J.M. Franse, Monsieur G. Chouteau et Madame C. Lacroix ont accepté de faire partie de ce jury; je les en remercie.

Rafik Ballou a assuré la responsabilité de ce travail. Je lui adresse mes sincères remerciements pour l'aide qu'il m'a toujours apportée. J'ai fort apprécié ses qualités humaines et scientifiques; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. *Salut Chef! Je pense qu'il ne t'a pas toujours été aisé de me supporter, alors, une fois encore, Merci pour tout!*

Les mesures de diffraction de neutrons ont été effectuées à l'institut Laüe-Langevin. Je remercie F. Tasset pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

Je remercie D. Givord, nouveau directeur du laboratoire, pour son soutien à la fin de ma thèse.

Je veux enfin remercier le personnel technique du laboratoire. Que les techniciens et ingénieurs concernés sachent combien j'ai apprécié leur gentillesse, leur efficacité et leur disponibilité. C'est toujours avec le sourire qu'ils ont répondu à mes "appels au secours" et c'est fort agréable! Je pense en particulier à B. Gorges, A. Barlet, P. Lethuiller, M. Maeder, M. Bouvier, R. Raphel, J.C. Genna ...

Je n'oublie pas, bien sûr, "maman Yvette" que je remercie pour le réconfort qu'elle m'a apporté *lors des "grands jours de détresse", quand tout est gris et que tout va mal!...*

Et puis, SALUT à tous les copains!...

avec une pensée particulière pour David en mémoire de nos longues réflexions sur la coercivité... *Merci pour avoir été mon "shelter".*

et merci à Andrew, Christophe, Chika, Claire, Jésus, Ken, Jean-Pierre, Olivier, Oran, Orphée, Pierre-Antoine, Thierry et Yun pour avoir agrémenté, pimenté ou importuné (selon l'humeur du jour) de leur présence, mes "breaks"; à Eddy pour son coup de main ou "ses tentatives d'ordre dans mon désordre".

Il me reste également à remercier M. Jaudon et B. Pichand du service de la reprographie, pour leur disponibilité et leur efficacité.

Enfin, je voudrais exprimer une tendre pensée à mes parents et à mes sœurs, que j'ai trop peu abreuvés de mes visites durant ces deux dernières années; Qu'ils sachent ici que je ne les oublie pas et que je les remercie de leur compréhension et de leur soutien. A Valérie pour la remercier de son amitié et d'avoir su être là quand j'avais besoin d'elle. A Isotope pour me faire pardonner de l'avoir délaissé durant la rédaction de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
Etude magnétostatique du système $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$	5
I-1 Etudes antérieures	5
I-2 Métallurgie	7
I-3 Mesures d'aimantation.....	10
I-4 Anisotropies magnétiques.....	24
I-5 Coercivité magnétique	34
En Conclusion	43
CHAPITRE II	
Etude magnétostatique du système $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$.....	47
II-1 Mesures d'aimantation.....	47
II-2 Anisotropies magnétiques	54
En Conclusion	63
CHAPITRE III	
Etude de la densité d'aimantation du composé	
YCo_3Ni_2.....	65
III-1 Principe expérimental.....	65
III-2 Description de l'appareillage	67
III-3 Mesures et corrections expérimentales.....	68
III-4 Affinement de la structure nucléaire.....	71
III-5 Densité d'aimantation.....	78
III-6 Estimation des moments magnétiques	82
En Conclusion	86
CONCLUSION.....	89
REFERENCES.....	93



INTRODUCTION

INTRODUCTION

Au sein des matériaux magnétiques, s'opère selon les utilités technologiques, une séparation entre matériaux canalisant l'induction magnétique, ou matériaux doux, et matériaux produisant de l'induction, ou matériaux durs. A ces derniers correspondent les aimants permanents, dont les qualités sont rendues optimales par la conjonction de l'aimantation la plus forte, celle-ci fixant la valeur de l'induction produite, de la température de Curie la plus élevée pour s'affranchir des effets d'atténuation thermique sur une grande gamme de température, de l'anisotropie la plus importante, afin d'induire une barrière d'énergie efficace au retournement de l'aimantation dans un champ externe inverse, et enfin de la coercivité optimum inhibant la nucléation de domaines d'aimantation inverse sur les inhomogénéités intrinsèques ou extrinsèques du matériau, ou bloquant la croissance de domaines déjà nucléés. Ces caractéristiques procèdent de mécanismes microscopiques dont une connaissance approfondie s'avère essentielle pour améliorer les propriétés des aimants existant et pour fixer des perspectives d'études de matériaux nouveaux. L'étude de ces mécanismes entre dans le cadre d'une tradition éprouvée au laboratoire mais n'en continue pas moins de susciter des interrogations. Elle fait actuellement l'objet d'un contrat européen Brite-Euram intitulé "BIREM" (i.e. Basic Interactions in Rare Earth Magnets), associant le Laboratoire à l'Université d'Amsterdam, au Maspec Institute de Parme et à l'Université de Saragosse.

Afin de pouvoir élaborer des schémas de compréhension généraux et synthétiques du magnétisme des matériaux concernés, des études expérimentales systématiques sont nécessaires. Ainsi un des rôles majeurs impartis au laboratoire, dans le cadre du contrat

BIREM, est d'approfondir nos connaissances du magnétisme des composés intermétalliques pseudobinaires, $R(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ où R désigne l'yttrium ou un lanthanide. La présente thèse s'inscrit dans cette perspective.

Nous abordons dans un premier chapitre, l'étude du système $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. L'yttrium n'étant pas magnétique, ce système offre l'opportunité d'une étude approfondie du magnétisme itinérant du sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$. Nous décrivons au préalable, les propriétés métallurgiques des composés que nous avons étudiés, et la méthode d'élaboration de monocristaux que nous avons adoptée pour notre étude. Nous présentons ensuite les résultats des mesures d'aimantation effectuées sur différents composés du système, à partir desquelles nous déduisons l'évolution du magnétisme du sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$ en fonction de la concentration x en nickel. L'analyse de ces mesures permet également de préciser les anisotropies magnétiques associées à ce magnétisme. Nous discutons ensuite de la coercivité magnétique des différents monocristaux que nous avons élaborés. L'avantage de l'étude sur monocristaux est que les défauts structuraux, gouvernant cette coercivité peuvent être caractérisés de façon précise. Nous observons que cette coercivité devient importante dans les composés riches en nickel. Nous cherchons alors à déceler le mécanisme à l'origine de cet effet par l'analyse de l'évolution thermique de cette coercivité, de sa dépendance par rapport à l'orientation d'un champ appliqué inverse et par des mesures de traînage magnétique.

Nous considérons dans un second chapitre, l'influence sur le magnétisme du sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$ d'un lanthanide R magnétique. Le système $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ est alors le plus approprié car le gadolinium, étant dans un état singulet orbital, ne présente pas d'anisotropie magnétique. Nous pouvons ainsi, non seulement appréhender l'effet du champ d'échange associé au gadolinium sur la stabilité du magnétisme du sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$, mais aussi évaluer la conséquence sur les anisotropies magnétiques de l'arrangement ferrimagnétique entre les moments du sous-réseau R et ceux du sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$.

Un troisième chapitre est consacré à une étude par diffraction de neutrons polarisés et non polarisés du composé YCo_3Ni_2 . Une connaissance fine de sa structure cristallographique est alors obtenue. Nous déterminons également la carte de la distribution de la densité d'aimantation moyenne dans ce composé.

Une conclusion générale résume enfin l'ensemble des résultats pertinents de notre travail.

CHAPITRE I

ETUDE MAGNETOSTATIQUE DU SYSTEME $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$

CHAPITRE I

ETUDE MAGNETOSTATIQUE

DU SYSTEME $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$

Les composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ se prêtent à une étude approfondie du magnétisme 3d des composés intermétalliques entre terres rares R et métaux de transition M du type RM_5 , car l'yttrium n'est pas magnétique. Ceci étant, le composé YCo_5 présente un fort ferromagnétisme et se caractérise par des anisotropies magnétiques élevées, tandis que le composé YNi_5 ne présente qu'un paramagnétisme de Pauli renforcé par l'échange. L'étude du système $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ permet ainsi d'estimer l'évolution progressive du magnétisme 3d entre ces deux comportements très différents.

I-1 ETUDES ANTERIEURES

En 1959, Wernick et Geller [1] ont montré que les composés RCo_5 comme les composés RNi_5 , où R désigne l'Yttrium ou un élément de la série des terres rares, cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu_5 . Les propriétés magnétostatiques des deux séries de composés sont cependant différentes.

En 1960, Nassau et Al. [2] entament les premières études magnétostatiques des composés RCo_5 et observent des températures de Curie élevées de l'ordre de 1000 K, pratiquement indépendantes de l'élément R allié. Nesbitt et Al. [3] puis Cherry et Wallace [4] montrent par la suite que dans ces alliages, les interactions magnétiques cobalt-cobalt sont dominantes et

concluent au couplage anti-parallèle du moment du cobalt et du spin de la terre rare; ce qui conduit à un ordre ferromagnétique avec les terres rares légères et à un ordre ferrimagnétique avec les terres rares lourdes. En 1966, Hoffer et Strnat [5] effectuent les premières mesures d'aimantation sur un monocristal de YCo_5 et mettent en évidence une forte anisotropie magnétocristalline dans ce composé. Cette étude initia une intense investigation expérimentale des composés RCO_5 récemment compilée par Kirchmayr et Burzo [6]. L'intérêt que ces composés ont suscité est en effet double : Ces matériaux étaient d'une part, appropriés à l'élaboration d'aimants permanents de très haute performance, et d'autre part, permettaient d'approfondir la connaissance du magnétisme des composés intermétalliques 3d-4f en raison de la structure cristallographique relativement simple de ces composés.

Les premières études magnétostatiques sur les composés RNi_5 ont été entreprises par Nesbitt et Al. [3] parallèlement à celles qu'ils ont effectuées sur les composés RCO_5 . Ils ont montré que les composés avec les terres rares magnétiques ont un comportement ferromagnétique mais avec de faibles températures de Curie dont le maximum dans le composé GdNi_5 n'excède pas 33 K. Avec un élément R non magnétique, comme YNi_5 , un paramagnétisme de Pauli renforcé par l'échange est observé [7]. Les études ultérieures sur les composés RNi_5 ont confirmé que le magnétisme de ceux-ci relève essentiellement des interactions d'échange R-R avec une aimantation du nickel induite par le couplage R-Ni. Dans GdNi_5 , l'aimantation du nickel atteint $0.16 \mu_B/\text{Ni}$ et s'oppose à l'aimantation du gadolinium [7]. De nombreuses études expérimentales ont suivi et ont permis de mieux caractériser le magnétisme 4f des ions R. Celles-ci sont également mentionnées dans la monographie de Kirchmayr et Burzo [6].

Une étude de l'évolution du magnétisme 3d, entre son comportement dans les composés RCO_5 et RNi_5 , peut être envisagée au travers des composés $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$.

Les premières études effectuées dans ce sens mettent en évidence une variation non linéaire de l'aimantation et de la température de Curie quand la concentration en nickel devient importante [8,9,10], indiquant l'instauration d'instabilités magnétiques. Celles-ci sont interprétées en terme de sauts discontinus de moments locaux, en fonction de l'environnement en cobalt [11,12], ou transition de Jaccarino-Walker [13]. A partir d'une étude récente par diffraction de neutrons [14], Pirogov et Al. affinent les analyses précédentes. Ils suggèrent qu'à concentration croissante en nickel, le moment magnétique associé aux atomes de cobalt est constant tant qu'il reste stable, et ils attribuent aux atomes de nickel un moment induit qui croît avec la concentration en cobalt.

Une coercivité magnétique importante a également été observée aux concentrations intermédiaires en nickel [15,16,17]. Selon que la terre rare alliée est trivalente ou tétravalente, le

maximum de champ coercitif est obtenu pour une concentration x en nickel de 0.6-0.7 ou 0.3-0.4 [16]. Une explication suggérée de cette coercivité est celle d'un ancrage de parois par les hétérogénéités magnétiques, induites par la substitution d'atomes de nickel aux atomes de cobalt [18,19]. Cependant, l'origine physique du mécanisme effectif d'ancrage n'est pas précisée.

I-2 METALLURGIE

Le diagramme d'état du système yttrium-cobalt a été déterminé entre 1974 et 1982 par Ray puis Grover et Al. [20,21]; Celui du système gadolinium-cobalt entre 1969 et 1972 par Buschow et van der Goot puis Schweizer [22,23,24]. Les composés RCO_5 se forment par réaction péritectique, à 1352°C pour le système Y-Co et à 1355°C pour le système Gd-Co. A titre d'exemple le diagramme d'état Y-Co est représenté sur la figure I-1. Comme l'avaient antérieurement noté Schweizer et Tasset [25], Buschow [26] observe que le domaine d'homogénéité de la phase pour le composé YCo_5 , est large et se situe entre $YCo_{4.9}$ et YCo_6 . Cette largeur a été interprétée [27] comme résultant d'un remplacement désordonné d'atomes de terres rares par des paires d'atomes de cobalt, à l'intérieur de la phase hexagonale de type $CaCu_5$. Par ailleurs, les composés RCO_5 sont métastables à température ambiante [28,29] : ils tendent à se décomposer en un alliage plus riche en cobalt de composition R_2Co_{17} et un alliage plus riche en élément R de composition R_2Co_7 ou R_5Co_{19} .

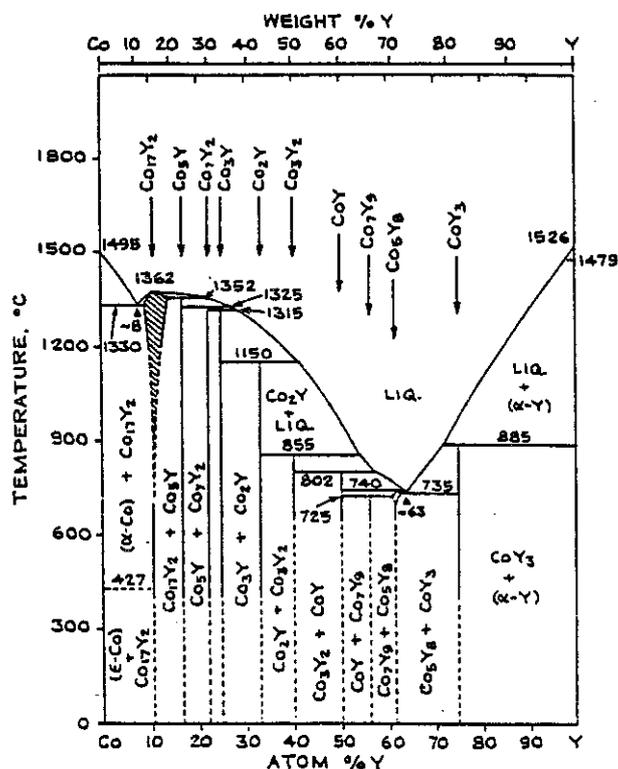


Figure I-1: Diagramme de phase du système Y-Co

Le diagramme de phase du système yttrium-nickel a été déterminé en 1960 par Beaudry et Daane [30]; Celui du système gadolinium-nickel par Copeland et Kato en 1961 [31]. Les composés RNi_5 ont une fusion congruente. Le diagramme d'état Y-Ni est représenté sur la figure I-2.

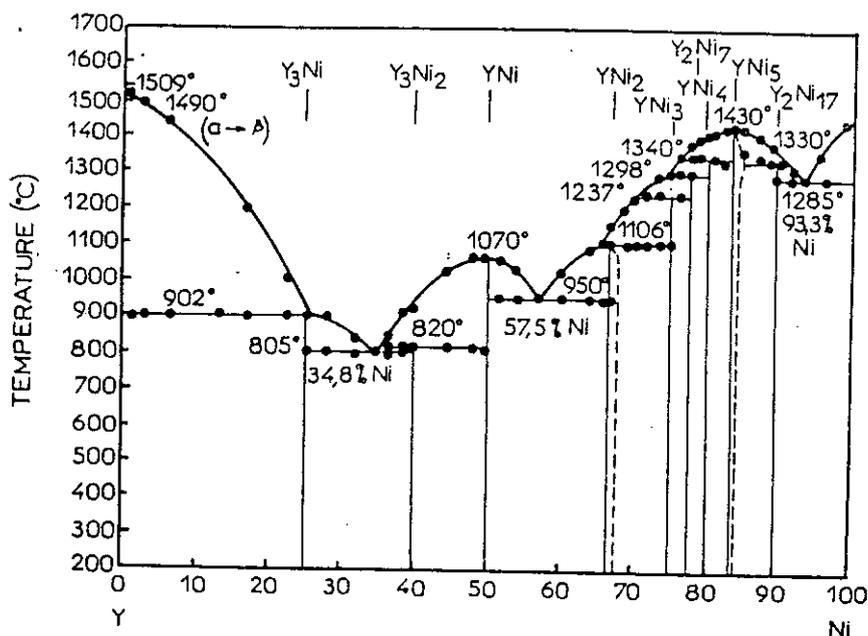


Figure I-2: Diagramme de phase du système Y-Ni

Aucun diagramme de phase ternaire des composés R-Co-Ni n'est rapporté dans la littérature. Cependant, les études antérieures [32,8] effectuées sur les composés $R(Co_{1-x}Ni_x)_5$ ont montré qu'ils stabilisent tous dans la phase de Haucke avec une distribution des atomes, sur les différents sites cristallographiques, qui n'est ni complètement aléatoire, ni complètement préférentielle. Ce fait a été mis en évidence par diffraction de neutrons [33,34]. Il se reflète sur des variations de paramètre de maille, en fonction des concentrations relatives en cobalt et en nickel, qui ne suivent pas la loi de Vegard [32,10,12]. Enfin, une étude métallurgique, portant sur la métastabilité de la phase RCo_5 , a montré que les substitutions d'atomes de nickel aux atomes de cobalt, stabilisent rapidement la phase de Haucke [35]. Elle suggère que les mécanismes de substitution de paires d'atomes de cobalt aux atomes d'yttrium, ne sont plus nécessaires à cette stabilité, dès les concentrations en nickel x supérieures à 0.2.

Notre étude expérimentale a été réalisée sur des échantillons monocristallins de forme parallélépipédique préparés par une méthode de Czochralski utilisant la technique du creuset froid. Celui-ci, en cuivre et de forme cylindrique, est divisé en secteurs refroidis à l'eau. Cinq spires tubulaires en cuivre, refroidies également à l'eau, entourent le creuset et sont alimentées

par un générateur de courant haute fréquence. Les constituants du composé placés dans le creuset sont soumis à un champ d'induction électromagnétique. Ils sont le siège de courants induits qui les portent à leur température de fusion. Par ailleurs, la forme des secteurs du creuset froid est telle, que le gradient de champ magnétique produit sur l'alliage en fusion une force ascensionnelle opposée à la pesanteur, minimisant ainsi le contact de l'échantillon avec le creuset. Cette méthode permet donc, en dépit du fort caractère électropositif des terres rares, d'éviter les risques de contamination de l'alliage par le creuset. Lorsque l'alliage en fusion est jugé homogène, on commence le tirage à partir du bain fondu dans le creuset froid. L'amorçage de la croissance est obtenu en amenant un germe, de composition proche et de structure identique au cristal que l'on veut tirer, ou à défaut une aiguille en métal réfractaire (tungstène), en contact avec le bain. On impose une direction de croissance au cristal en assurant une symétrie axiale du gradient de température par rotation du dispositif de tirage. Cette rotation entraîne par la même occasion l'homogénéisation du bain en température et en composition. L'installation est schématisée sur la figure ci-dessous.

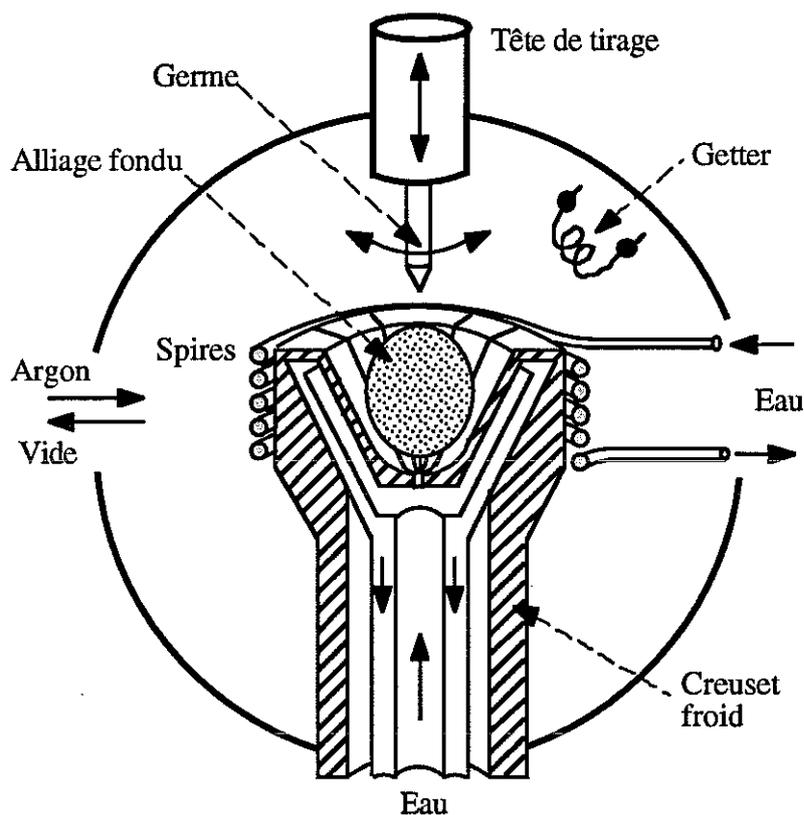


Figure I-4 : Schéma du four à induction pour tirage de monocristaux

Le creuset froid, les spires et le porte-germe sont logés dans une enceinte en acier inoxydable, mise sous pression d'argon durant le tirage. Pour éviter la contamination par les

gaz absorbés sur les surfaces du dispositif expérimental, on fait un vide très poussé (10^{-7} Torr). Un filament de tantale porté à haute température piège les impuretés et purifie l'atmosphère d'argon. La tête de tirage ou porte-germe est refroidie à l'eau. Elle est animée d'un mouvement de translation verticale à vitesse réglable et d'un mouvement de rotation. La translation de la tête de tirage permet la mise en contact du germe avec le bain dont la température est ajustée finement autour du point de fusion. Après l'amorçage du cristal, on met en route le tirage dont la vitesse est fonction des caractéristiques du composé (nature et tension de vapeur des éléments). La température du bain est réglée de manière à assurer le diamètre du cristal désiré. L'obtention d'un monocristal est fortement dépendante de la composition du bain fondu, tout particulièrement lors de l'élaboration de composés à fusion non congruente. La proportion relative initiale des constituants est estimée à partir des diagrammes d'état mais la composition conduisant à un tel succès peut n'être obtenue qu'après plusieurs essais.

La phase cristalline des échantillons ainsi obtenus a été testée par diffraction de rayons X sur poudre (méthode de Debye-Scherrer). Les clichés obtenus ont permis de déterminer les paramètres de maille des différents composés élaborés. La variation de ces paramètres, en fonction de la concentration en nickel, est en accord avec les études antérieures [32,10,12] effectuées sur ces composés. L'orientation des cristaux a été réalisée par diffraction de rayons X à l'aide de la méthode de Laüe. Ils ont ensuite été découpés par électroérosion sous forme de parallélépipèdes dont les faces sont respectivement perpendiculaires aux axes [100], [120] et [001] de la structure cristalline, pour les mesures d'aimantation.

I-3 MESURES D'AIMANTATION

Méthode expérimentale & Appareillage

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur différents appareillages en fonction de la gamme souhaitée de champs magnétiques appliqués.

Le principe de mesure est celui de l'extraction axiale. Il consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement de l'échantillon, le long de l'axe de deux bobines de champ montées en série-opposition. Au cours d'une extraction, la tension induite dans la paire de bobines par la variation du flux est intégrée à l'aide d'un voltmètre numérique fournissant une valeur directement proportionnelle à l'aimantation.

Aux champs inférieurs à 80 kOe, les mesures ont été obtenues sur l'une ou l'autre des deux installations automatiques du Laboratoire Louis Néel. Le champ magnétique y est créé par une bobine supraconductrice en Niobium-Titane. La première est munie d'un anticryostat basse température à circulation d'hélium gazeux qui permet de réguler toute température comprise

entre 1.5 et 300 K avec une stabilité de 10^{-2} K. Pour la seconde, deux anticryostats interchangeables peuvent être installés : l'un permet de faire des mesures dans la gamme de température 1.5 - 300 K alors que l'autre est un anticryostat mixte haute et basse température qui permet de réguler la température entre 2 et 800 K, avec une stabilité de $5 \cdot 10^{-2}$ K. L'anticryostat mixte est constitué de deux enveloppes extérieure et intérieure qui forment une double paroi dans laquelle on fait le vide pour isoler les échantillons du bain d'hélium liquide. Pour améliorer cette isolation lors des mesures à haute température, deux écrans antirayonnement refroidis l'un par une circulation d'alcool et l'autre par les vapeurs d'hélium qui sortent du cryostat, sont interposés dans la double paroi. Le fonctionnement à basse température est obtenu en établissant une circulation d'hélium grâce à un capillaire muni d'une impédance qui relie le tube-échantillon au bain d'hélium liquide et en arrêtant la circulation d'alcool.

Aux champs plus élevés certaines mesures ont été réalisées sur un appareillage manuel du Service National des Champs Intenses à Grenoble. Le champ magnétique est ici créé par des bobines résistives de type Bitter concentriques, et peut atteindre 200 kOe. Un enroulement chauffant, bobiné en double spirale, permet de réguler la température de l'échantillon à partir d'un bain d'hélium liquide et permet d'effectuer des mesures entre 4.2 et 300 K avec une stabilité de 0.1 K. D'autres mesures ont été réalisées sur une installation récente du laboratoire utilisant une bobine supraconductrice mixte $\text{Nb}_3(\text{SnAl})$ permettant d'obtenir des champs de 160 kOe quand la bobine est refroidie à 2.2 K par pompage. Un anticryostat à circulation d'hélium permet également de réguler la température entre 1.5 et 300 K.

Isothermes caractéristiques

Sur la figure I-5, nous avons représenté les variations isothermes de l'aimantation mesurées sur un monocristal de $\text{YCo}_{4.25}\text{Ni}_{0.75}$ ($x=0.15$) à 5 K, 300 K et 550 K, selon les trois directions principales de symétrie \vec{a} [100], \vec{b} [120] et \vec{c} [001] de la structure cristalline. L'axe sénéaire \vec{c} est l'axe de facile aimantation comme pour tous les composés $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. En champs faibles, la variation linéaire de l'aimantation, quand le champ est appliqué selon cet axe, rend compte de l'effet de champ démagnétisant. L'aimantation spontanée atteint $7.34 \mu_B/\text{formule}$ à 5 K. Elle décroît à température croissante et vaut $5.92 \mu_B/\text{formule}$ à 550 K. Une forte anisotropie magnétocristalline est observée: à 5 K, la saturation magnétique selon la direction perpendiculaire à l'axe \vec{c} , n'est obtenue que pour un champ voisin de 195 kOe. Le champ d'anisotropie diminue quand la température augmente; il est de l'ordre de 125 kOe à 300 K et de 70 kOe à 550 K. Une forte anisotropie de l'aimantation est également mise en évidence. Elle vaut $\Delta M = 0.26(1) \mu_B/\text{formule}$ à 5 K. Aucune anisotropie n'est détectée dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

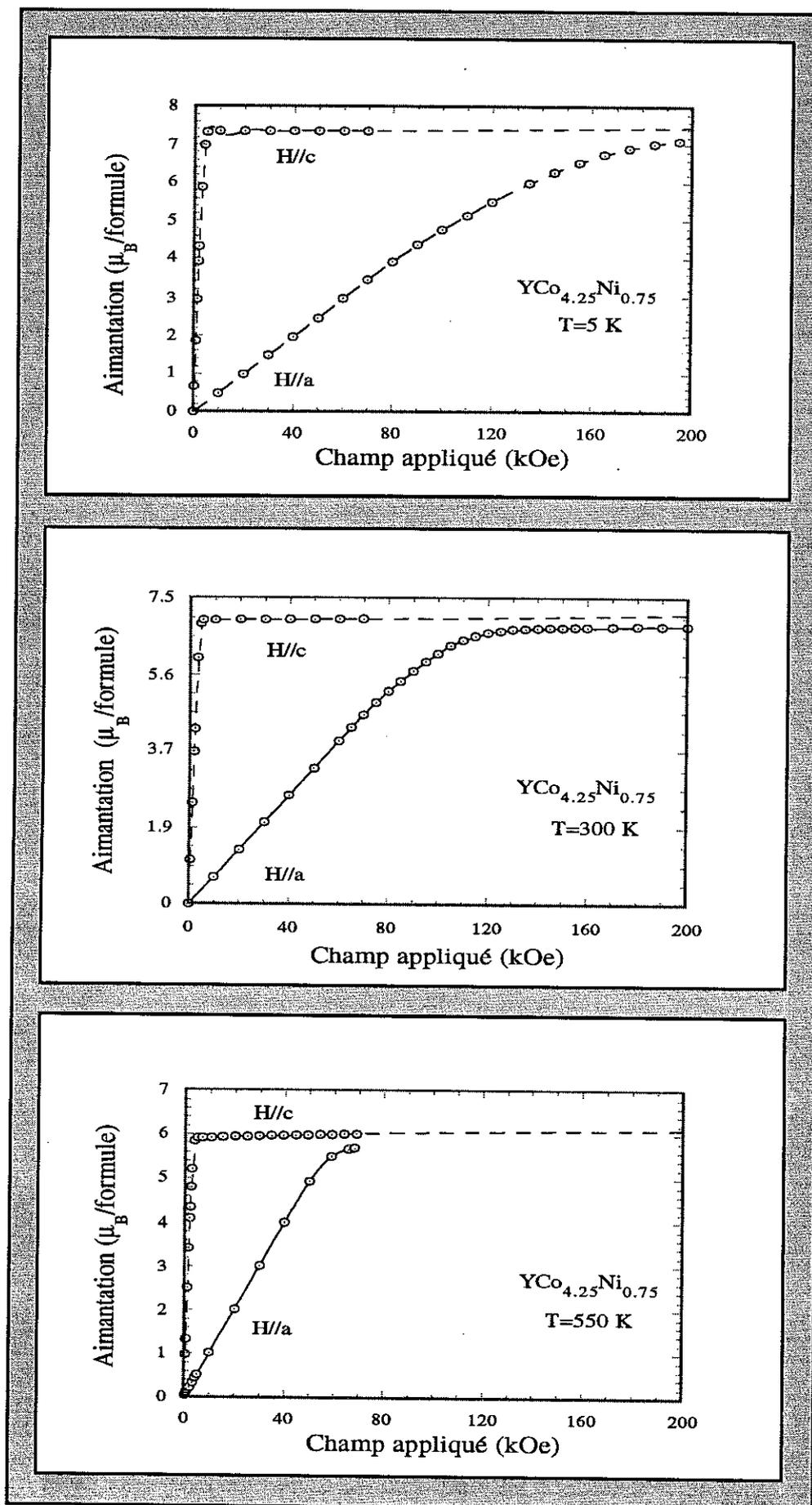


Figure I-5: Isothermes de l'aimantation à $T=5\text{ K}$, $T=300\text{ K}$ et $T=550\text{ K}$ du composé $\text{YCo}_{4.25}\text{Ni}_{0.75}$

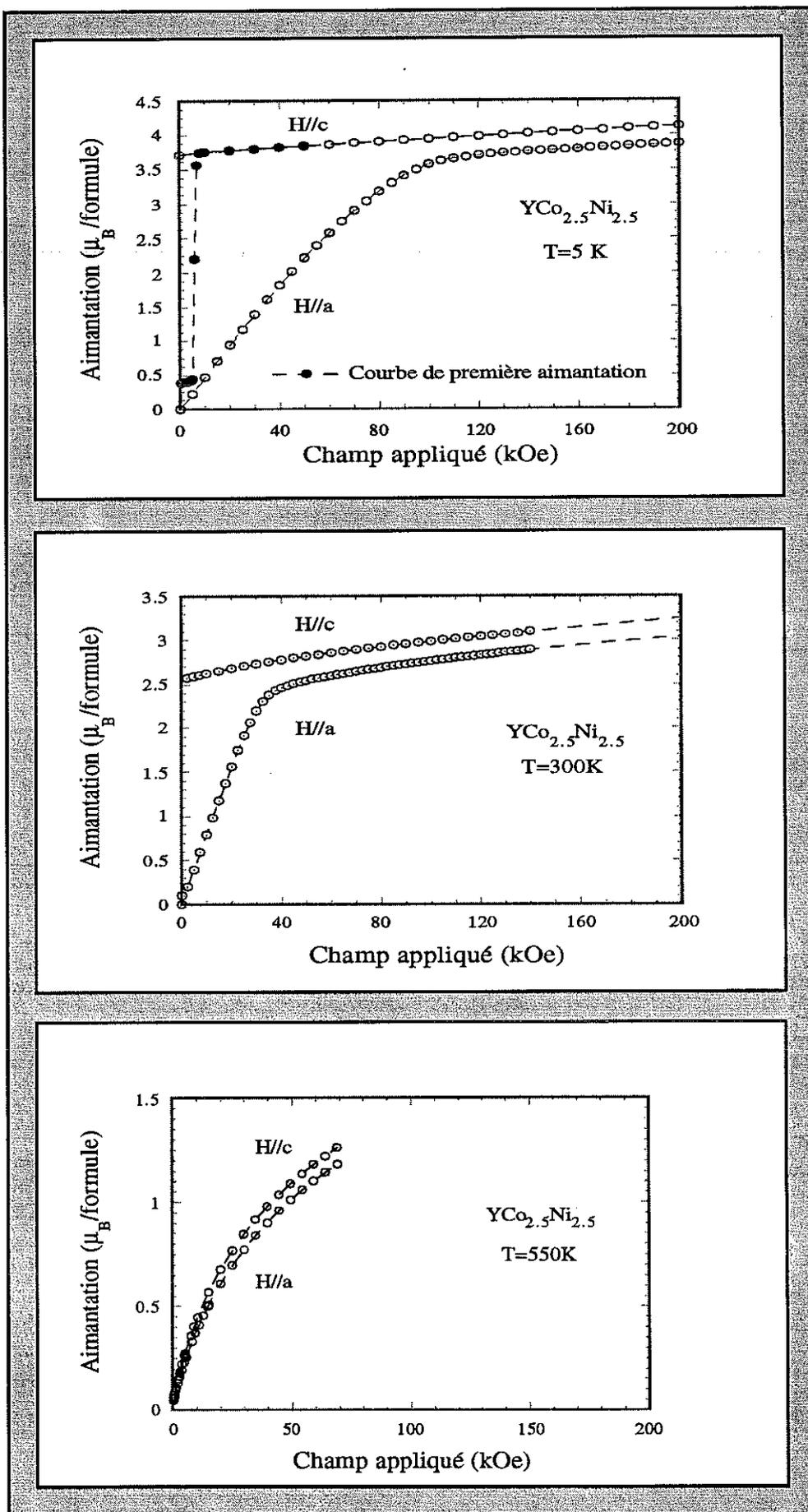


Figure I-6: Isothermes de l'aimantation à $T=5\text{ K}$, $T=300\text{ K}$ et $T=550\text{ K}$ du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$

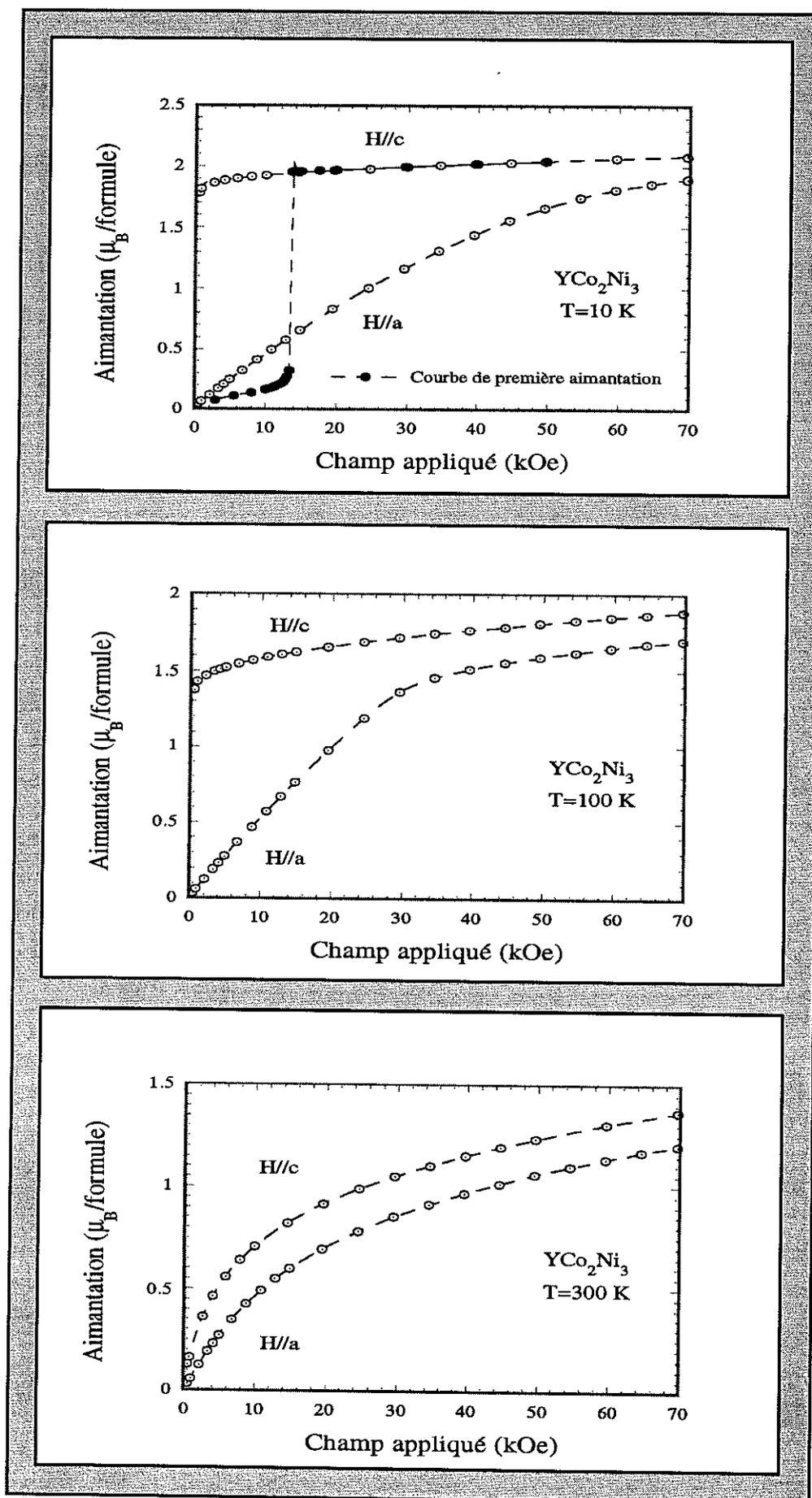


Figure I-7: Isothermes de l'aimantation à $T=10$ K, $T=100$ K et $T=300$ K du composé YCo_2Ni_3

Les isothermes de l'aimantation mesurées dans tous les composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ aux concentrations en nickel x inférieures ou égales à 0.4 sont similaires. Aux concentrations en nickel x supérieures à 0.4, les isothermes de l'aimantation présentent de nouvelles caractéristiques.

Sur la figure I-6, nous avons représenté les isothermes de l'aimantation obtenues pour le composé $Y\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) aux températures $T=5$ K, $T=300$ K et $T=550$ K. La courbe de première aimantation à 5 K présente un palier de basse aimantation aux champs inférieurs à 5 kOe, puis une saturation brutale. En champs décroissants, une aimantation rémanente est observée. Elle diffère très peu de l'aimantation spontanée. Ces caractéristiques témoignent de l'existence d'une forte coercivité magnétique du monocristal étudié, que nous discutons ultérieurement. A l'exception de cet effet, les isothermes à basse température, présentent les mêmes caractéristiques que celles observées pour $Y\text{Co}_{4.25}\text{Ni}_{0.75}$ ($x=0.15$). L'aimantation spontanée mesurée selon l'axe \vec{c} est de $3.81 \mu_B/\text{formule}$ à 5 K. La saturation dans le plan de difficile aimantation est obtenue pour un champ de 110 kOe à 5 K et l'anisotropie de l'aimantation vaut $\Delta M=0.29 \mu_B/\text{formule}$. Les isothermes mesurées à 550 K ne présentent plus d'aimantation spontanée. Elles caractérisent la phase paramagnétique du composé. Ces isothermes présentent néanmoins une anisotropie encore notable.

Sur la figure I-7, nous avons reporté les isothermes de l'aimantation obtenues pour le composé $Y\text{Co}_2\text{Ni}_3$ ($x=0.6$) aux températures $T=10$ K, $T=100$ K et $T=300$ K. A 10 K, on retrouve, comme dans le composé $Y\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$), des caractéristiques relatives à une forte coercivité magnétique. On remarque par contre que l'aimantation, quand le champ est appliqué selon l'axe de facile aimantation, ne varie linéairement avec le champ que lorsque celui-ci est supérieur à 10 kOe. Une courbure importante caractérise également l'isotherme de l'aimantation, quand le champ est appliqué dans une direction de difficile aimantation. Cette courbure s'atténue quand la température augmente, comme l'indique l'isotherme mesurée à 100 K. La variation non linéaire de l'aimantation, quand le champ est appliqué selon l'axe de facile aimantation, s'étend par contre sur une gamme de champs allant jusqu'à 30 kOe. Ces effets ne peuvent en aucun cas être attribués à la qualité monocristalline de notre échantillon (que nous avons testé par diffraction de Laüé) ni à d'éventuelles désorientations, en raison même de leur évolution thermique. Ils ne peuvent pas, non plus, exprimer une désaimantation associée aux interactions dipolaires, en raison même de la gamme de champs de non linéarité des isothermes selon l'axe de facile aimantation. Ils rendent compte d'une instabilité du magnétisme: à basse température le composé passe progressivement d'un état de basse aimantation à un état de haute aimantation sous l'effet du champ appliqué.

Analyse des mesures

Les variations thermiques de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité superposée dans l'état ordonné, ainsi que de la susceptibilité dans la phase paramagnétique, ont été déterminées pour tous les composés, à partir des isothermes de l'aimantation que nous avons mesuré.

A basse température, l'aimantation croît faiblement et linéairement avec le champ appliqué; elle s'exprime sous la forme $M(H,T) = M_S(0,T) + \chi_S(0,T).H$. La détermination de l'aimantation spontanée M_S et de la susceptibilité superposée χ_S est alors immédiate. En ce qui concerne le composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$), les valeurs de M_S et de χ_S déterminées sont relatives à l'état de haute aimantation car l'aimantation à basse température ne varie linéairement avec le champ appliqué que pour les valeurs élevées de ce champ.

Au voisinage de la température de Curie, l'aimantation ne varie plus linéairement avec le champ en raison du désordre thermique. Dans ce domaine de température, l'aimantation est faible et l'énergie libre peut se développer selon Landau [36], c'est-à-dire dans un modèle de champ moyen, en puissances croissantes de l'aimantation, soit:

$$\Delta F = \frac{A}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 + \dots - \vec{M} \cdot \vec{H}$$

En limitant le développement au 4^e ordre, et en minimisant l'énergie libre par rapport à l'aimantation, on obtient la relation:

$$M^2 = -\frac{A}{B} + \frac{1}{B} \frac{H}{M}$$

Le carré de l'aimantation varie alors linéairement en fonction du rapport H/M , ce qui conduit aux tracés d'Arrot [37]. L'ordonnée et l'abscisse à l'origine de ces droites permettent de déterminer respectivement l'aimantation spontanée et la susceptibilité superposée qui vaut:

$$\chi_S(0,T) = \frac{\partial M}{\partial H}(0,T) = \frac{1}{2A}$$

La température de Curie correspond à l'isotherme qui passe par l'origine. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure I-8, les tracés d'Arrot pour le composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$) entre 450 K et 550 K. La température de Curie pour ce composé vaut $T_C=495(2)$ K.

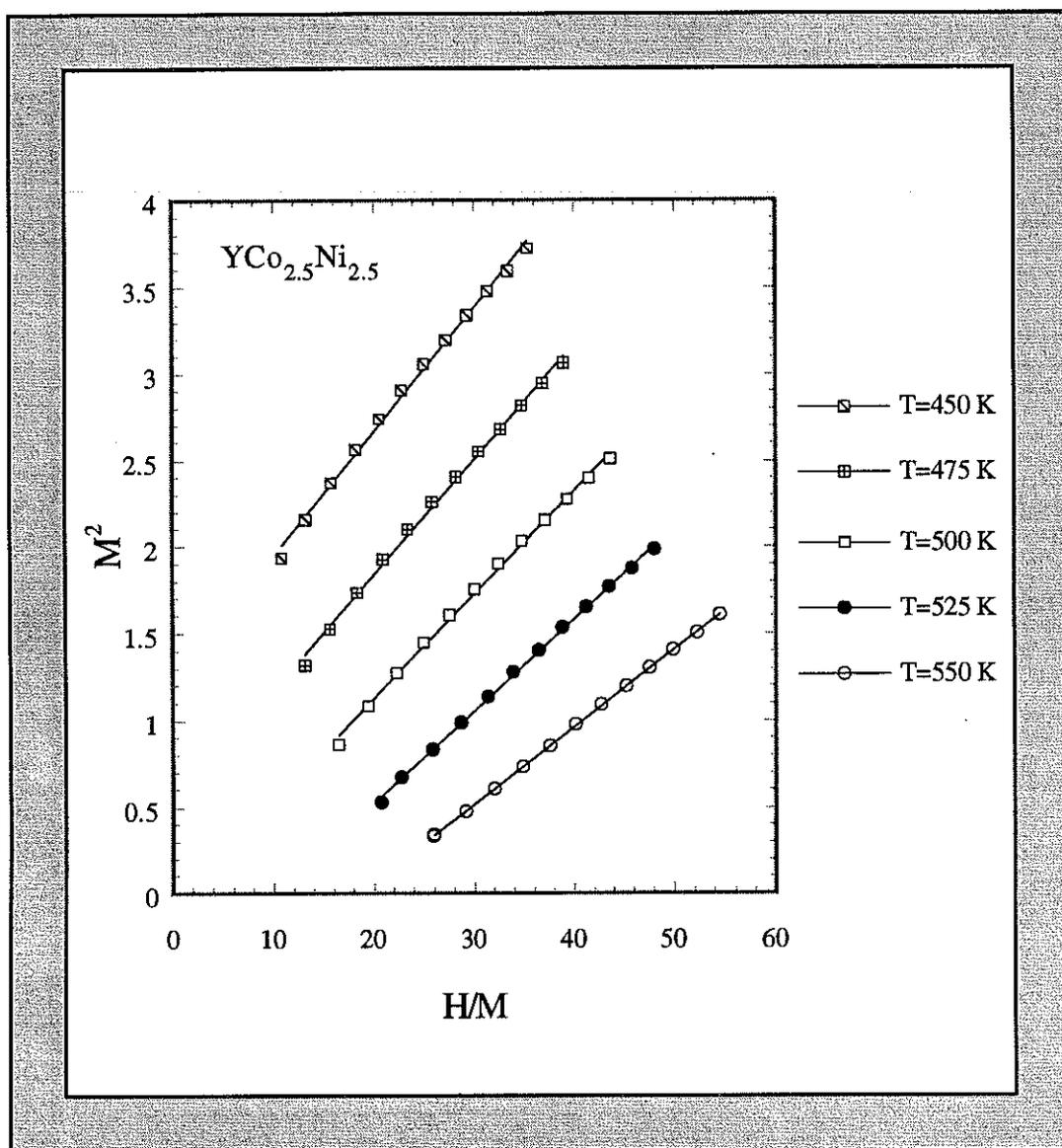


Figure I-8: Tracés d'Arrot pour le composé YCo_{2.5}Ni_{2.5} entre T=450 K et T=550 K.

La variation thermique de l'aimantation spontanée du composé YCo_{2.5}Ni_{2.5} (x=0.5) est reportée sur la figure I-9. Elle est comparée à la variation correspondant à la disparition de l'aimantation par des excitations individuelles dans un magnétisme de bandes, telle que l'exprime le modèle de Stoner, soit: $M^2 = M_0^2 (1 - (T/T_C)^2)$. Le magnétisme du composé YCo₅ est en effet descriptible, en première approximation, par ce modèle simple, négligeant les excitations collectives [38]. On observe une plus grande décroissance, quand la température augmente, de l'aimantation spontanée mesurée expérimentalement.

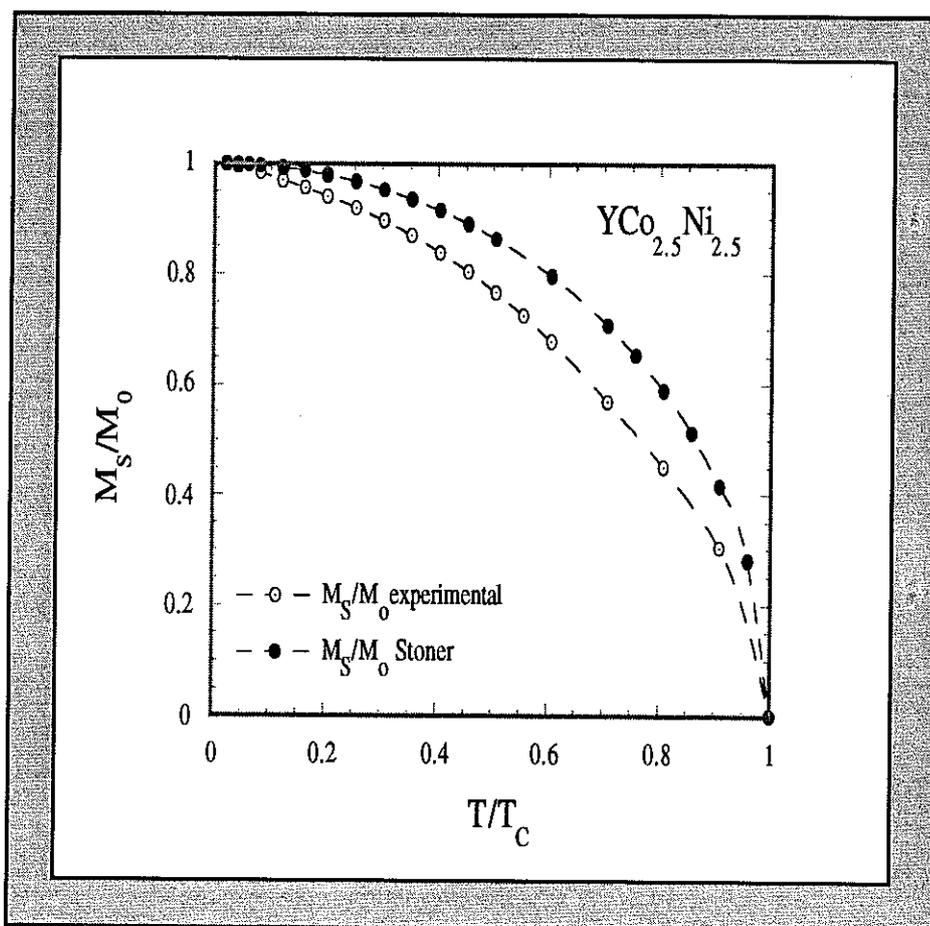


Figure I-9: Variation thermique de l'aimantation spontanée du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$.

Sur la figure I-10, nous avons porté la variation thermique de la susceptibilité, superposée à l'aimantation spontanée du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$). Celle-ci vaut $2.2 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{formule}/\text{kOe}$ à 5 K. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité dans la phase paramagnétique est également représentée. Elle varie linéairement avec la température, et définit une température de Curie paramagnétique $\theta_p=527(2)$ K, alors que la température d'ordre ferromagnétique vaut 495 K. En supposant que seul le cobalt contribue à la susceptibilité paramagnétique, et en assimilant celle-ci à une loi de Curie-Weiss, on déduit une constante de Curie conduisant à un moment effectif de $5.45 \mu_B/\text{Co}$ qu'il convient de comparer au moment du cobalt ($1.67 \mu_B$) mesuré à basse température dans YCo_5 . Comme dans le cobalt pur, le fort moment effectif ainsi obtenu, témoigne du caractère itinérant des électrons d, responsables du magnétisme dans les composés $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$. Il rend compte de la persistance de paquets cohérents de moments magnétiques dans la phase paramagnétique. Ces paquets cohérents ont pour origine le fait que le temps caractéristique des fluctuations magnétiques associées au couplage des moments, est beaucoup plus grand que celui associé au processus de sauts électroniques [39].

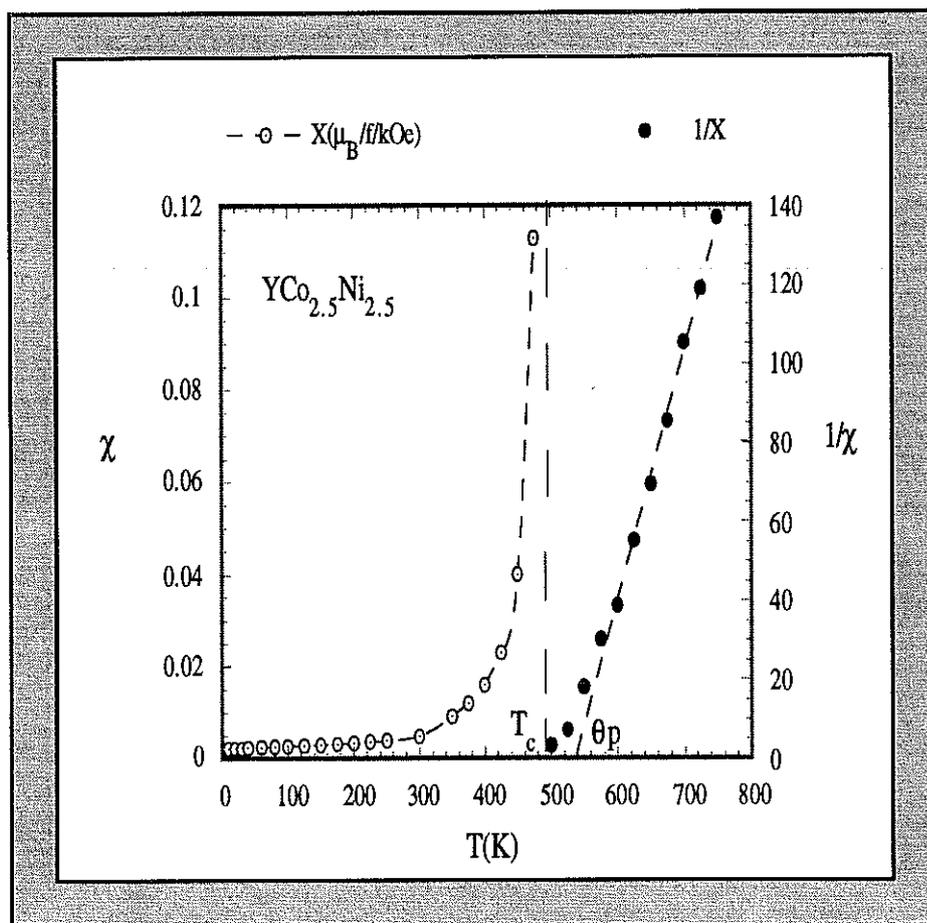


Figure I-10: Variation thermique de la susceptibilité superposée χ_S et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique $1/\chi_S$ pour le composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$.

La variation thermique de l'aimantation spontanée de tous les composés, en unités réduites, est représentée sur la figure I-11. Une plus grande décroissance de l'aimantation à température croissante est obtenue, quand la concentration en nickel augmente. Elle rend compte de l'instauration progressive d'instabilités magnétiques. Ces instabilités doivent survenir de manière inhomogène, comme le suggère la variation thermique de l'aimantation spontanée du composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$). Dans ce composé, l'aimantation à basse température est celle déduite par extrapolation linéaire des isothermes en champ fort, i.e. celle de l'état de haute aimantation. A haute température, l'aimantation spontanée est celle déduite des tracés d'Arrot. En ce sens, elle caractérise l'état de basse aimantation. La zone d'inflexion de la variation thermique de l'aimantation spontanée tend à exprimer l'existence de transitions métamagnétiques à électrons collectifs qui seraient locales. les champs magnétiques nécessaires à la restauration de l'état de haute aimantation sont d'autant plus importants que la température augmente.

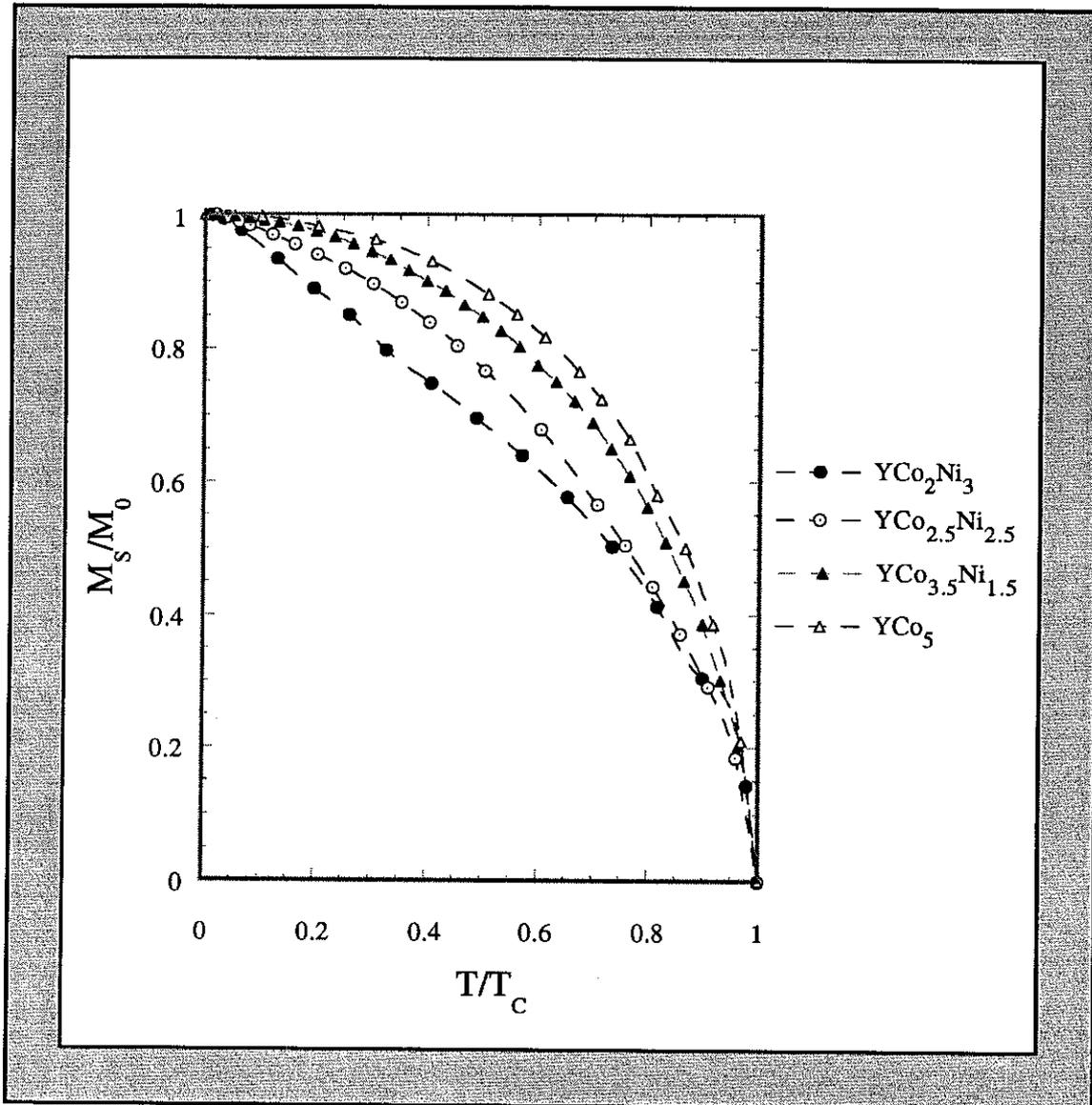


Figure I-11: Variation thermique de l'aimantation spontanée en unités réduites des composés $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$ pour $x=\{0; 0.3; 0.5; 0.6\}$.

Les variations de l'aimantation spontanée et de la température de Curie en fonction de la concentration en nickel sont représentées sur la figure I-12. Aux faibles concentrations en nickel ($x \leq 0.4$), ces variations sont homothétiques ($M_s(x) \approx T_c(x)$) comme le prévoit le ferromagnétisme de Stoner [40]. Aux concentrations supérieures, l'aimantation spontanée décroît plus vite que la température de Curie, comme l'indique l'encart de la figure I-12. Cet effet témoigne d'une évolution de la structure de bande des alliages au niveau de Fermi, associée à l'apparition de l'instabilité du magnétisme. Cependant, on constatera avec intérêt que le carré de l'aimantation spontanée varie linéairement avec la concentration x en nickel jusqu'au composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$) (c.f. figure I-16).

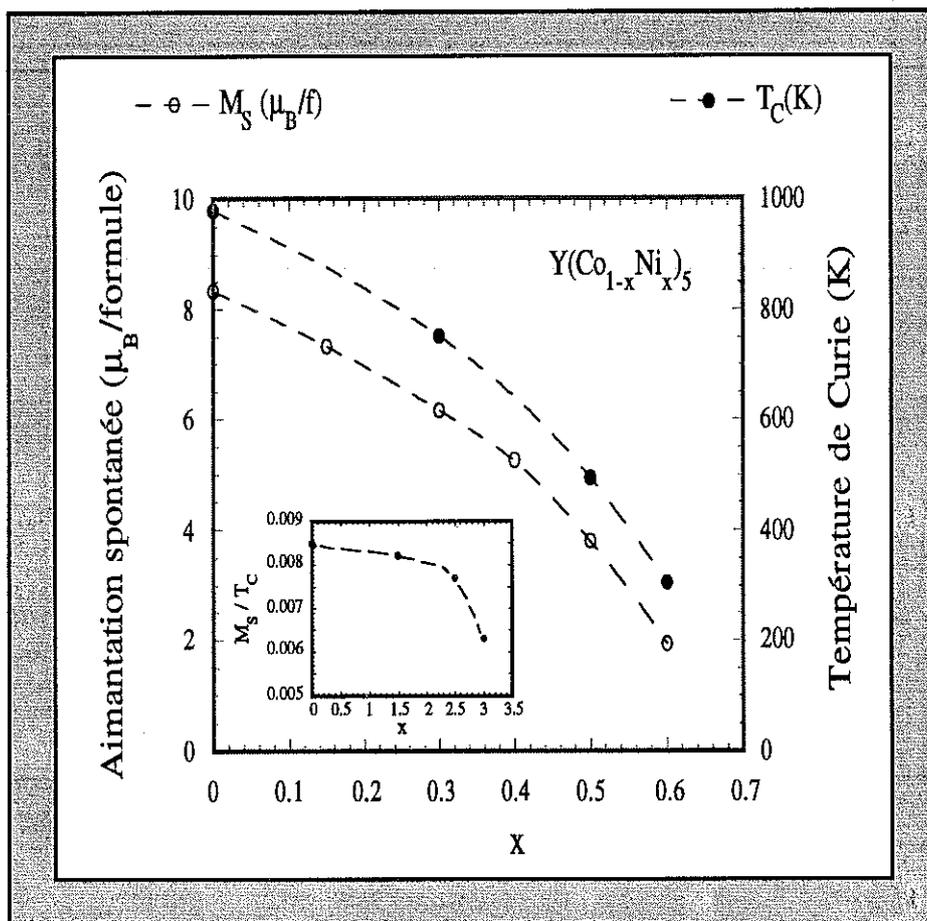


Figure I-12: Variations de l'aimantation spontanée M_s et de la température de Curie T_c en fonction de la concentration x en nickel.

En encart: Variation du rapport M_s/T_c en fonction de x

On peut analyser les évolutions précédentes, de comportement magnétique en fonction de la concentration en nickel, dans un modèle du type Jaccarino-Walker [13]. En effet, ces évolutions expriment l'apparition d'instabilités, affectant localement les amplitudes de moments. Celles-ci relèvent du terme de stabilité des moments $\Lambda^0 \mu_i^2$ autant que du couplage $\Lambda^{ij} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$ des moments qui apparaissent dans l'expression de l'énergie associée à une distribution de moments d'électrons itinérants proposée par Friedel [41,42]. En reprenant le modèle de Friedel, Moriya [43] a alors montré qu'un moment magnétique μ_i apparaît de façon discontinue en fonction de l'environnement local.

On considère que les atomes de cobalt sont magnétiques et couplés ferromagnétiquement s'ils ont au moins j atomes de cobalt proches voisins. En supposant une répartition statistique uniforme des atomes de cobalt et de nickel sur les sites cristallographiques de la structure qu'ils

occupent, la probabilité, pour un atome de cobalt, d'avoir au moins j voisins cobalt, dans un échantillon de concentration x en nickel, est:

$$P(N,j,x) = \sum_{n=j}^N \frac{N!}{n! (N-n)!} (1-x)^n x^{N-n}$$

où N est le nombre total de voisins. La structure cristalline des composés étudiés appartient au groupe d'espace $P_{6/mmm}$. Les atomes de cobalt et de nickel s'y répartissent sur deux sites cristallographiques: le site $2c$ de symétrie locale $\bar{6}m2$ et le site $3g$ de symétrie locale mmm (c.f.Chapitre III). Sur le site $2c$, un atome de cobalt peut avoir trois atomes proches voisins du même site et six atomes proches voisins du site $3g$. Sur le site $3g$, un atome de cobalt peut avoir quatre atomes proches voisins du même site et quatre atomes proches voisins du site $2c$. L'aimantation spontanée, pour le composé de concentration x en nickel, est alors:

$$M(x) = 2 \mu_{2c}(x).(1-x).P(9,l,x) + 3 \mu_{3g}(x).(1-x).P(8,k,x)$$

En supposant, de plus, que l'amplitude des moments de cobalt ne dépend pas de la concentration en nickel, le meilleur ajustement aux valeurs expérimentales est obtenu pour $l=4$ et $k=4$. Cet ajustement est représenté sur la figure I-13. La probabilité de tels environnements n'est significative qu'à concentration en nickel x supérieure à 0.4. Ainsi, comme le suggère l'évolution des variations thermiques de l'aimantation spontanée, en fonction de la concentration en nickel, les instabilités magnétiques doivent s'instaurer à partir du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$).

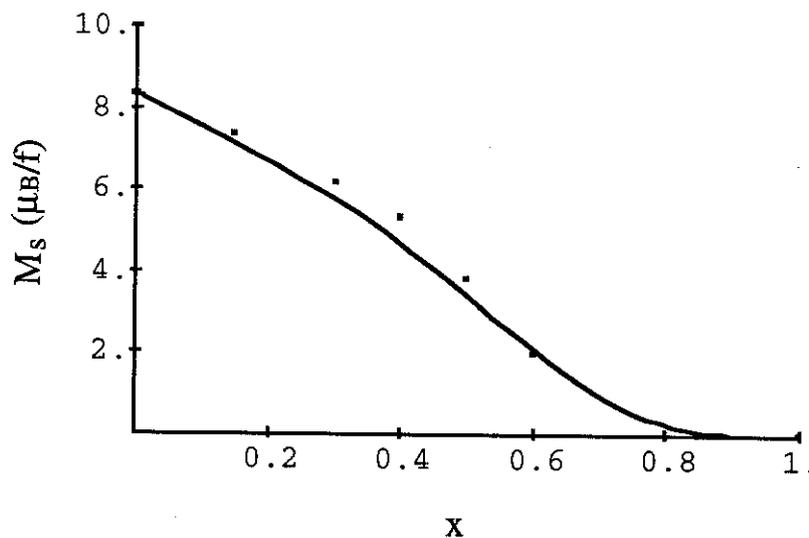


Figure I-13: . Aimantation spontanée expérimentale.
 — Aimantation spontanée calculée pour $l=4$ et $k=4$

L'analyse précédente n'est en fait qu'indicative. Elle ne prend pas en compte l'existence d'une aimantation qu'un fort environnement en cobalt induit sur le nickel. Ainsi, en maintenant l'aimantation du cobalt comme dans le composé YCo_5 , on peut estimer cette aimantation induite à $0.18 \mu_B/Ni$ dans le composé YCo_3Ni_2 ($x=0.4$), à $0.29 \mu_B/Ni$ dans le composé $YCo_{3.5}Ni_{1.5}$ ($x=0.3$) et à $0.49 \mu_B/Ni$ dans le composé $YCo_{4.25}Ni_{0.75}$ ($x=0.15$), à 5 K. Par contre, l'aimantation spontanée du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$) et des composés à concentration en nickel supérieure, conduit à un moment du cobalt nettement inférieur à celui déduit du composé YCo_5 , même en supposant le nickel non magnétique. Ceci indique encore que les instabilités magnétiques s'instaurent aux concentrations x en nickel supérieures à 0.4. L'hypothèse d'un moment de cobalt de même amplitude, à toutes les concentrations en nickel, n'est également pas entièrement rigoureuse. Le nickel est porteur d'une charge électronique supplémentaire. Celle-ci est partiellement transférée au cobalt, nécessairement vers les états de spin minoritaires, car le cobalt se caractérise par un fort ferromagnétisme. Le moment du cobalt devrait donc décroître quand la concentration en nickel augmente.

Il convient enfin de mentionner les études antérieures par diffraction de neutrons sur poudre, des composés $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$ [33,34], mettant en évidence l'existence d'une répartition inégale des atomes de cobalt sur les deux sites de la structure: le cobalt occupe préférentiellement le site 3g, avec une probabilité qui dépend des conditions de préparation de l'échantillon. Cette probabilité d'occupation préférentielle du site 3g par le cobalt, augmente quand l'échantillon est recuit à une température proche de la température de fusion. On constate alors une évolution des propriétés magnétiques. Cette évolution est représentée sur la figure I-14, dans le cas du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$). Après un recuit à $1100^\circ C$ pendant 72 heures, l'aimantation spontanée comme le champ d'anisotropie diminuent. A 10 K, une décroissance de 1.5 % de l'aimantation spontanée et de 12 % du champ d'anisotropie est observée. Cet effet montre l'inéquivalence magnétique des deux sites 2c et 3g. Quand le cobalt occupe le site 2c, le magnétisme qui lui est associé est beaucoup plus stable, et l'anisotropie magnétocristalline correspondante, nettement plus élevée. Ceci est en accord avec les études par diffraction de neutrons polarisés effectuées sur les composés YCo_5 [44] et $ThCo_5$ [45]. En effet, la première étude a, pour la première fois, mis en évidence une forte aimantation orbitale du cobalt associée au site 2c de symétrie axiale. La seconde étude a prouvé que la transition métamagnétique observée dans le composé $ThCo_5$ est inhérente aux atomes de cobalt occupant le site 3g. En l'absence d'étude par diffusion de neutrons appropriée, nous n'excluons évidemment pas l'éventualité d'une séparation de phase YCo_5 - YNi_5 , par le recuit. Elle ne nous paraît cependant pas réaliste, en raison de la métastabilité de la phase YCo_5 , et elle n'expliquerait à priori pas l'évolution des comportements magnétiques observés.

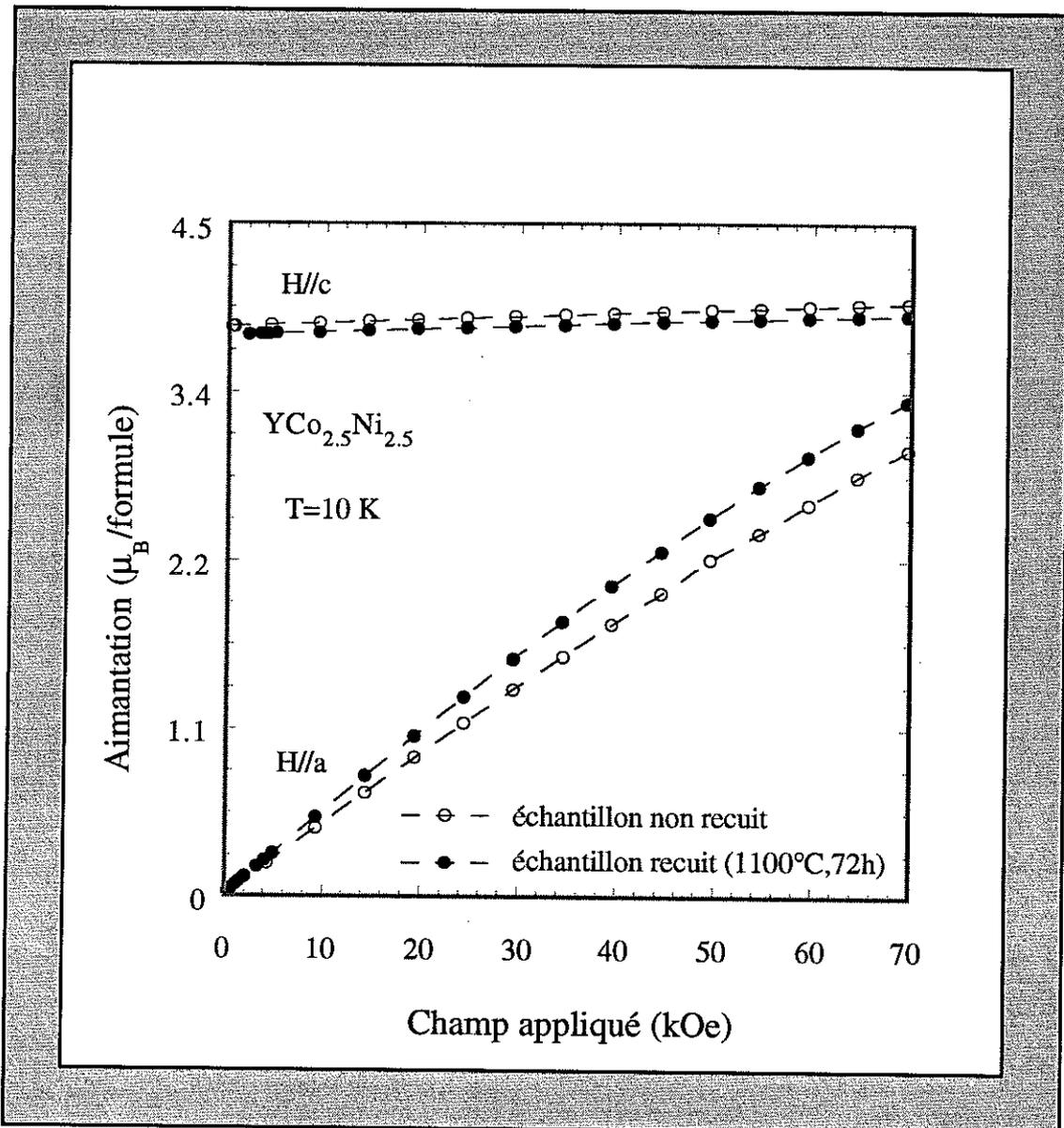


Figure I-14: Effet de recuit sur les propriétés magnétiques du composé YCo_{2.5}Ni_{2.5} à T=10 K

I-4 ANISOTROPIES MAGNETIQUES

Les variations isothermes de l'aimantation mesurées sur les différents composés Y(Co_{1-x}Ni_x)₅ mettent en évidence de fortes anisotropies de l'énergie et de l'aimantation. Ces anisotropies relèvent des effets conjugués de levée de dégénérescence orbitale et de couplage spin-orbite, relatifs à des électrons 3d itinérants. Une estimation ab-initio de ces anisotropies requiert en toute rigueur la connaissance de la structure de bande de l'alliage et de ses modifications par le couplage spin-orbite. Elle est cependant complexe et n'a été jusqu'à présent conduite que sur des métaux de transition purs [46]. L'étude de ces anisotropies reste donc

essentiellement phénoménologique: l'hamiltonien régissant le comportement magnétique anisotrope des électrons concernés contient des termes proportionnels aux opérateurs de spin et d'orbite des électrons et à leur carré (interaction spin-orbite, interaction spin-spin). Ainsi, lorsqu'on applique la théorie des perturbations, la contribution anisotrope à l'énergie est automatiquement obtenue comme un développement suivant les puissances des composantes du vecteur aimantation. Cette énergie est invariante par renversement du temps tandis que l'aimantation change de signe lors de cette transformation. L'énergie d'anisotropie doit donc être une fonction paire des cosinus directeurs de l'aimantation. Cette dépendance se transcrit en développant l'énergie libre dans la base des harmoniques de surface S_l :

$$E_{ANI} = \sum_l \kappa_l S_l(\vec{M})$$

où les κ_l , appelés coefficients d'anisotropie, sont proportionnels à la puissance l -ième de l'aimantation et les $S_l(\vec{M}) = \sum_m a_l^m Y_l^m(\vec{M})$ sont des harmoniques de surface de degré l par rapport aux variables angulaires de l'aimantation.

En symétrie uniaxiale, comme c'est le cas pour les composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$, l'anisotropie de l'énergie libre est plus usuellement exprimée sous la forme:

$$E_{ANI} = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots$$

où θ définit l'angle entre le vecteur aimantation et l'axe \vec{c} de symétrie cylindrique, et où K_1, K_2, \dots , appelées constantes d'anisotropie, sont reliées aux coefficients d'anisotropie par les relations:

$$\kappa_2 = (K_1 + \frac{8}{7} K_2 + \dots); \kappa_4 = (K_2 + \dots) \text{ en posant } a_2^0 = \frac{4}{15} \sqrt{5\pi}, a_4^0 = \frac{16}{105} \sqrt{\pi}, \dots$$

A l'anisotropie de l'énergie, est nécessairement associée une anisotropie de l'aimantation provenant de la dépendance des états propres par rapport à l'orientation de l'aimantation. Elle doit également être une fonction paire des cosinus directeurs du vecteur aimantation. En effet, l'énergie magnétique des moments, dans le champ magnétique responsable de leur rotation, est invariante par inversion du temps, alors que le champ, comme les moments, change de signe.

En symétrie uniaxiale, et en supposant que l'axe \vec{c} de symétrie cylindrique est de facile aimantation, l'anisotropie de l'aimantation est exprimée sous la forme:

$$M(\theta) = M_S (1 - p \sin^2\theta) \text{ avec } p = \frac{\Delta M}{M_S}$$

où M_S désigne l'aimantation spontanée et ΔM la différence entre M_S et la saturation magnétique atteinte suivant une direction de difficile aimantation.

Les définitions précédentes s'appliquent à un matériau dans lequel tous les moments magnétiques sont équivalents. Dans les composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$, le magnétisme est dû à la fois aux atomes de cobalt et aux atomes de nickel présentant une aimantation induite. De plus, les atomes de cobalt comme les atomes de nickel sont répartis sur des sites cristallographiques différents, de sorte qu'ils peuvent alors avoir des caractéristiques magnétiques, des aimantations et des anisotropies locales différentes. Cependant, quel que soit le site qu'ils occupent, les interactions entre les atomes de cobalt d'une part, et entre les atomes de cobalt et de nickel d'autre part, sont ferromagnétiques et très fortes. A l'exception des composés riches en nickel, au sein desquels des gradients locaux d'orientation de moments peuvent se manifester, l'application d'un champ magnétique le long d'une direction qui n'est pas de facile aimantation, n'induit pas de non colinéarité significative entre les moments magnétiques associés aux électrons 3d. On peut donc considérer que ces moments constituent un système rigide. Ainsi, l'anisotropie mesurée représente les contributions additives des différentes anisotropies locales et donc une propriété moyenne de l'ensemble des éléments 3d. Les processus d'aimantation à différentes températures, peuvent alors s'analyser à partir des isothermes mesurées sur les différents monocristaux au travers de la méthode de Sucksmith-Thomson [47] généralisée [48,49]. La configuration magnétique dans un champ magnétique H appliqué selon la direction de difficile aimantation, est obtenue par minimisation de l'énergie totale suivante:

$$E = E_{\text{ANI}} - HM_S (1 - p \sin^2\theta) \cos(\theta - \psi) + \frac{n}{2} M_S^2 \cos^2(\theta - \psi) (1 - p \sin^2\theta)^2$$

où n est le coefficient de champ démagnétisant et ψ l'angle entre le champ appliqué et l'axe sénaire \vec{c} . Compte tenu de l'expression de l'aimantation mesurée M_E :

$$M_E = M_S (1 - p \sin^2\theta) \cos(\theta - \psi)$$

la minimisation de E par rapport à θ conduit à une relation linéaire entre $H / (M_E/M_S)$ et $(M_E/M_S)^2$, s'exprimant comme suit:

$$\frac{H}{M_E/M_S} = \frac{2K_1}{M_S} + nM_S + 2 \frac{2K_1}{M_S} \left(\frac{K_2}{K_1} + 2p \right) \left(\frac{M_E}{M_S} \right)^2 \quad \text{quand } \psi = \frac{\pi}{2}$$

Les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 sont ainsi directement déterminées à partir des tracés $H/m = f(m^2)$, où $m = M_E/M_S$, pour chaque isotherme. En fait, les tracés déduits de l'expérience présentent des écarts à la courbe théorique de Sucksmith-Thomson, associés à la désorientation $\varepsilon = \frac{\pi}{2} - \psi$ du cristal par rapport au champ appliqué. L'effet de cette désorientation, surtout manifeste aux champs proches de la saturation magnétique, ainsi que l'effet des processus multidomains aux champs faibles, peuvent être pris en compte dans les équations précédentes. Il en est de même en ce qui concerne la susceptibilité superposée χ_S des

composés. Ces effets conduisent au tracé représenté sur la figure I-15, déduit de l'isotherme mesurée sur le composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) à 25 K.

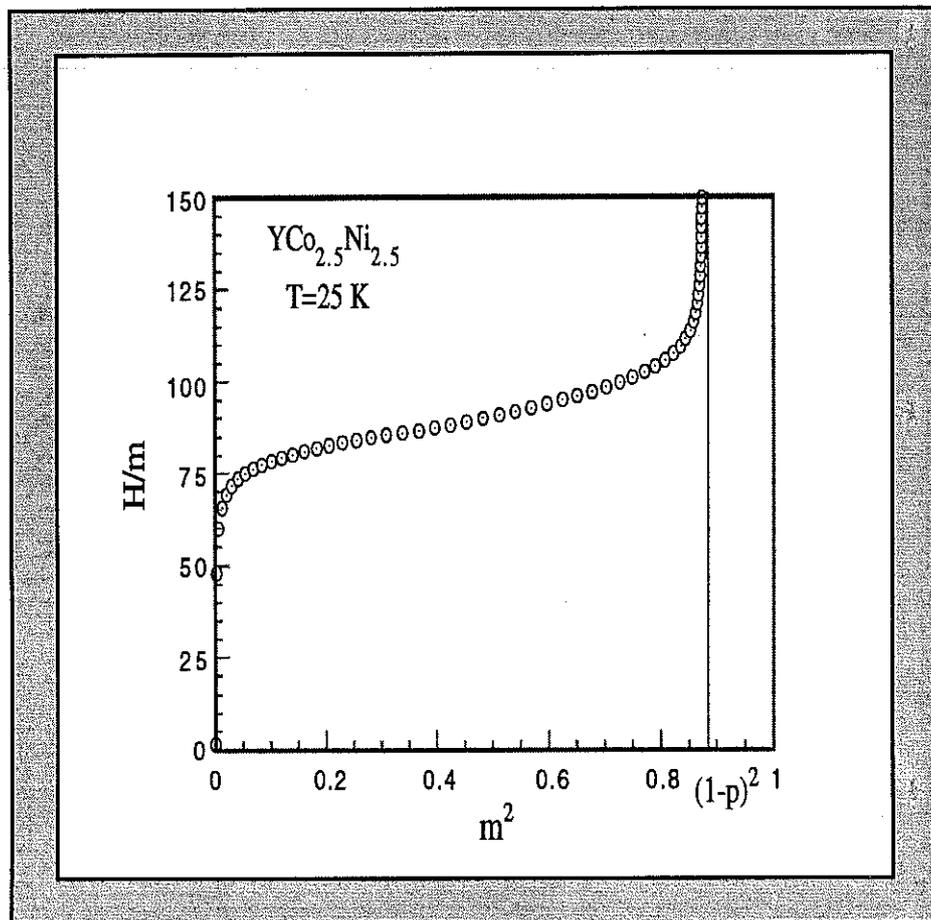


Figure I-15: Tracé de Sucksmith-Thomson à 25 K pour le composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$.

Les paramètres d'anisotropie déterminés à partir de ce tracé sont $K_1=9.73$ K/f, $K_2=0.68$ K/f et $p=0.06$. La désorientation du cristal est estimée à $0.3(1)^\circ$.

Sur la figure I-16, nous avons représenté la variation de la première constante d'anisotropie K_1 en fonction de la concentration x en nickel. Cette variation est linéaire. En fait, la constante K_1 reste proportionnelle au carré M_s^2 de l'aimantation spontanée des composés, qui présente également une variation linéaire avec la concentration x en nickel. Quantitativement, nous avons $K_1(x) = K_1(0) (1-x/x_0)$ et $M_s^2(x) = M_s^2(0) (1-x/x_0)$ avec $x_0 = 0.634$ (6). Cette propriété est remarquable, au sens où elle conduit à une énergie d'échange moyenne proportionnelle aux énergies d'anisotropie et dipolaire moyennes, indépendamment de la concentration x en nickel, si on néglige la variation non homothétique de la température d'ordre

avec l'aimantation spontanée. Les densités de ces énergies doivent par contre présenter des modulations locales importantes, associées à la substitution du nickel au cobalt.

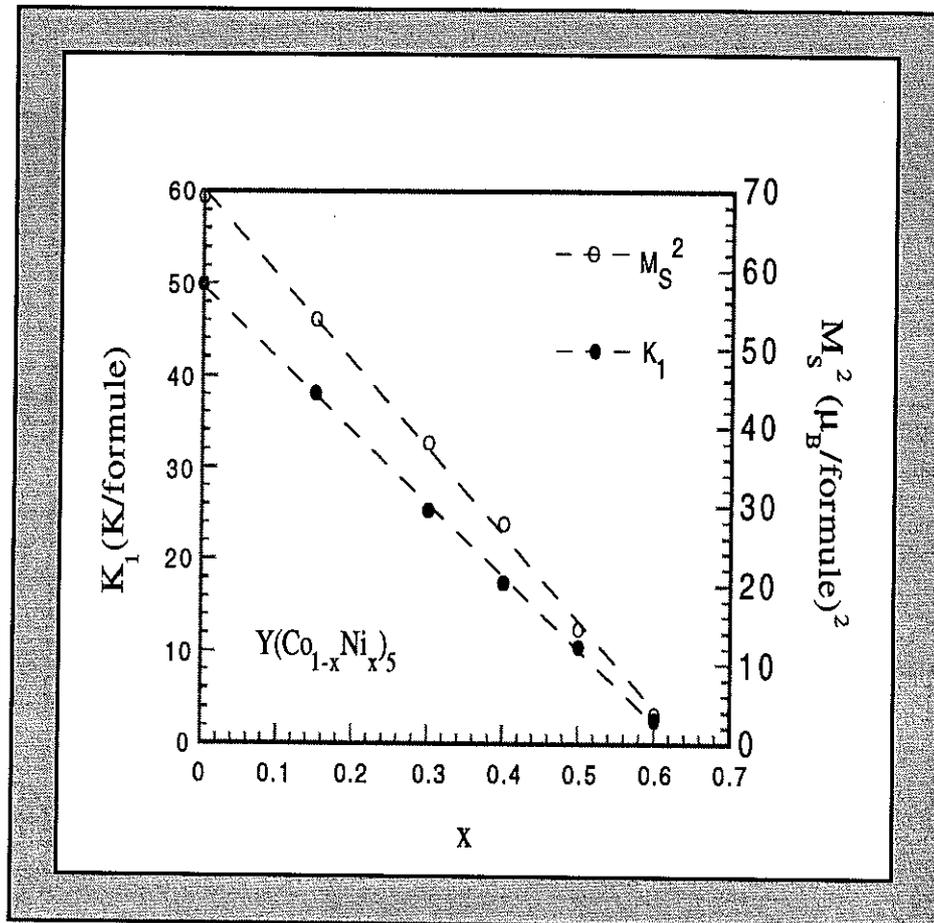


Figure I-16: Variation de la constante d'anisotropie K_1 et de l'aimantation spontanée au carré M_s^2 , en fonction de la concentration x en nickel.

Sur la figure I-17, nous avons représenté la variation du rapport K_2/K_1 en fonction de la concentration x en nickel. Ce rapport est négatif et faible dans le composé YCo_5 où il vaut -2.4%. Il augmente avec x , atteignant 15% dans le composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$). Cette augmentation est rapide pour $x > 0.4$. Elle est liée à l'instabilité du magnétisme dans cette gamme de concentration. En effet, quand on applique le champ perpendiculairement à l'axe de facile aimantation, un état de plus haute aimantation est progressivement induit. Cet effet de champ se manifeste au travers d'une susceptibilité superposée non linéaire lorsque le champ est appliqué selon l'axe de facile aimantation. Il en résulte que l'énergie d'anisotropie, et donc K_1 , augmentent avec le champ appliqué, ce qui se traduit par une pseudo-constante K_2 . A cet effet, s'ajoute celui d'éventuelles non-colinéarités d'aimantation locales, associées aux clusters de faible densité d'aimantation riches en nickel.

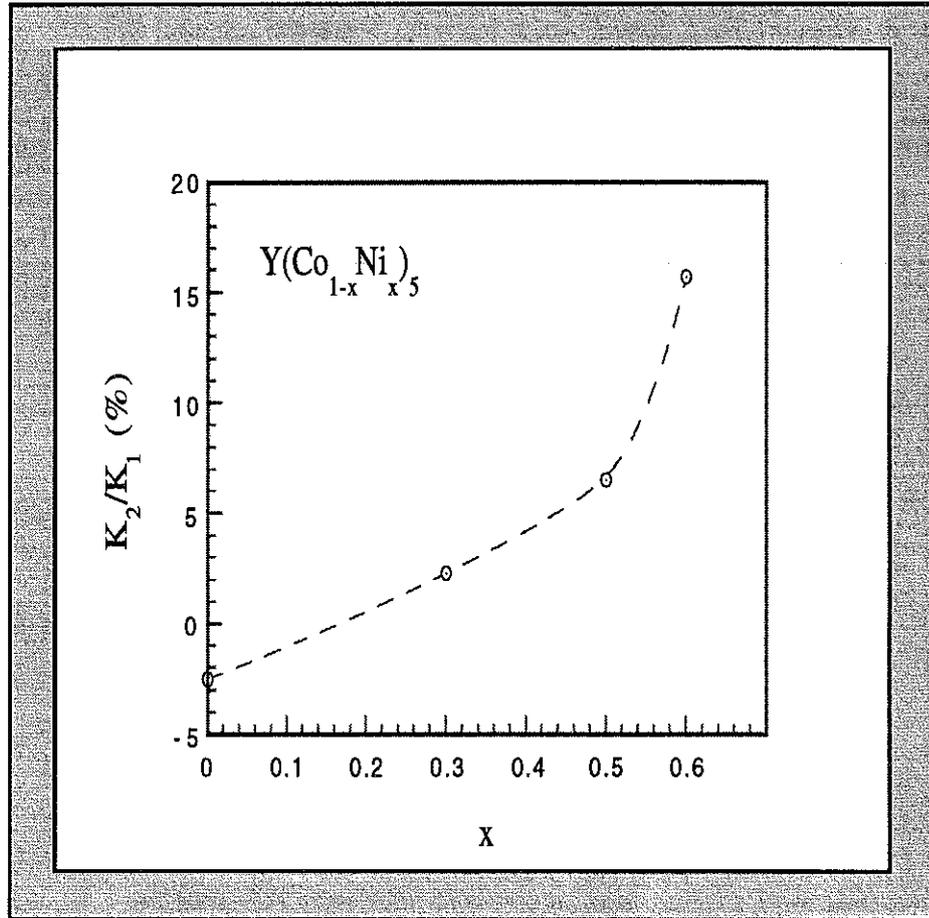


Figure I-17: Variation du rapport K_2/K_1 en fonction de la concentration en nickel

Les variations thermiques des paramètres d'anisotropie des différents composés ont été déterminées en appliquant la méthode de Sucksmith-Thomson généralisée aux isothermes d'aimantation mesurées aux différentes températures. Au voisinage de la température de Curie, les susceptibilités magnétiques superposées ne sont plus linéaires. Les paramètres d'anisotropie ont alors été déterminés en intégrant l'anisotropie de l'énergie, dans le développement de Landau de l'énergie libre en puissances croissantes de l'aimantation, soit:

$$\Delta F = \frac{A}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 + \dots - \vec{M} \cdot \vec{H} - \tilde{\kappa}_2 (M_z^2 - \frac{1}{3} M^2) \quad \text{où } \tilde{\kappa}_2 = \kappa_2 / M_S^2$$

En minimisant cette énergie par rapport à la composante de l'aimantation parallèle au champ appliqué, selon que ce champ est appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de facile aimantation, il vient successivement:

$$\left(\frac{H}{M}\right)_{H \parallel \vec{c}} = A - \frac{4}{3} \tilde{\kappa}_2 + B_{\parallel} M_{H \parallel \vec{c}}^2$$

$$\left(\frac{H}{M}\right)_{H \perp \vec{c}} = A + \frac{2}{3} \tilde{\kappa}_2 + B_{\perp} M_{H \perp \vec{c}}^2$$

On obtient deux équations respectivement linéaires en $M_{H//c}^2$ et $M_{H//a}^2$ dont la différence des ordonnées à l'origine donne accès à l'anisotropie de l'énergie $K_1 = K_2 = \tilde{\kappa}_2 M^2$, tandis que les pentes $B_{//}$ et B_{\perp} des deux équations précédentes, diffèrent en raison de l'anisotropie de l'aimantation. Une telle approche pré-suppose que les proportions d'aimantation d'orbite et de spin ne varient pas avec la température.

Le formalisme semi-phénoménologique ainsi développé, permet également d'appréhender la phase paramagnétique. Il rend compte de l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique en terme d'anisotropie de l'énergie. A titre illustratif, nous avons représenté sur la figure I-18 les variations expérimentales correspondantes pour le composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$) à 550 K i.e dans la phase paramagnétique. Elle met en évidence une anisotropie de l'énergie aussi bien qu'une anisotropie de l'aimantation. $\tilde{\kappa}_2$ atteint $0.28 \text{ K}/\mu_B^2$.

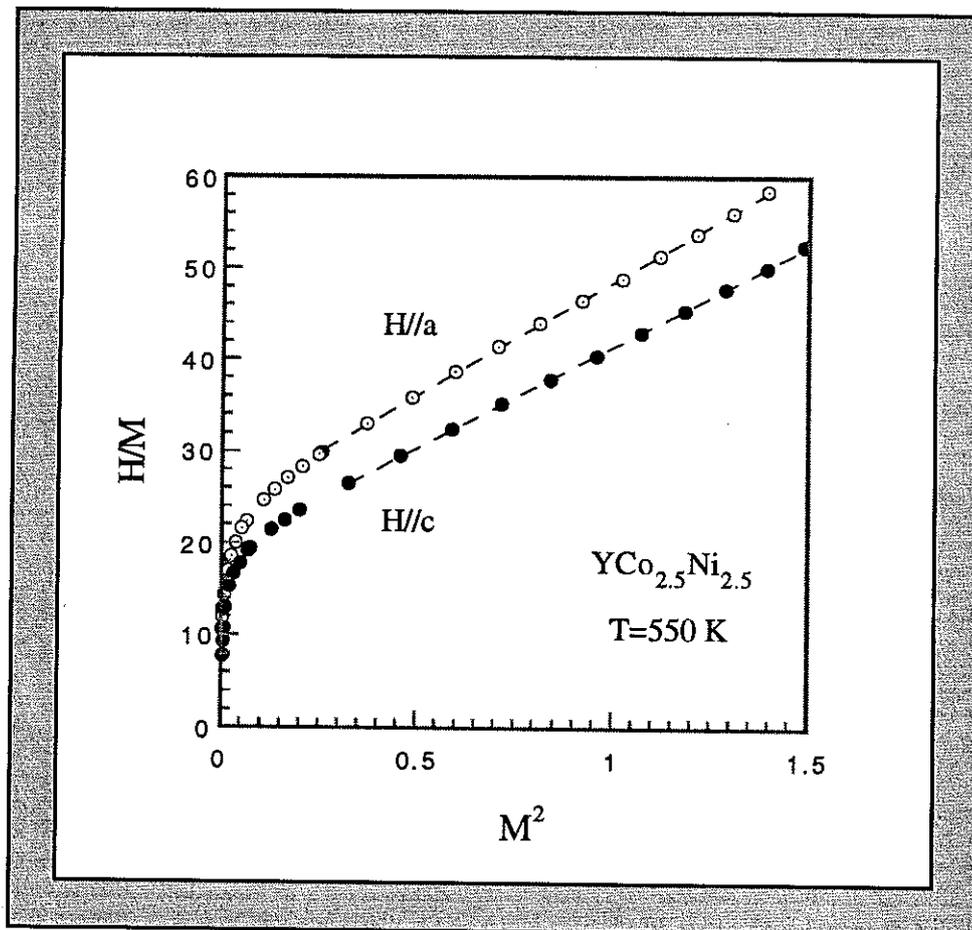


Figure I-18: Variations du rapport H/M en fonction de M^2 , selon la direction du champ appliqué, dans la phase paramagnétique du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$

Sur la figure I-19, nous avons représenté les variations thermiques des constantes d'anisotropie $K_1(T)$, $K_2(T)$ et la variation thermique du paramètre d'anisotropie de l'aimantation p du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$) obtenues dans la phase ordonnée.

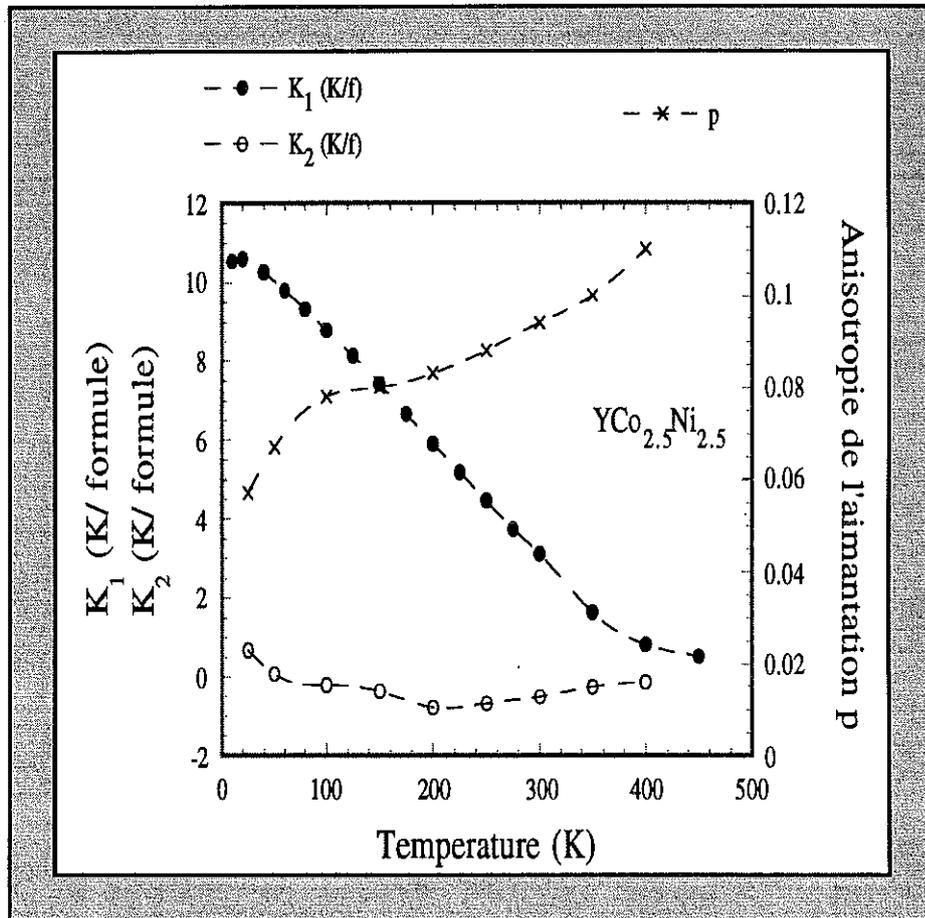


Figure I-19: Variation thermique des constantes d'anisotropie K_1 , K_2 et du paramètre d'anisotropie de l'aimantation p du composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$.

Les variations thermiques des différents paramètres d'anisotropie $\tilde{\kappa}_2, \dots, K_1, \dots, p, \dots$, ont été considérés par Callen et Callen [50], dans un modèle quantique de moments à module fixe, en n'autorisant donc que les fluctuations thermiques transverses des moments magnétiques. Dans la limite semi-classique des fluctuations angulaires de moments non quantifiés, ils montrent que la variation thermique des coefficients d'anisotropie K_1 s'expriment sous la forme:

$$f_1(T) = \frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \hat{I}_{1+1/2} \left(\hat{I}_{3/2}^{-1} \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right) \right)$$

$$\text{où } \hat{I}_{l+1/2}(x) = \frac{I_{l+1/2}(x)}{I_{l/2}(x)} \quad \text{et} \quad I_{l+1/2}(x) = \int_{-1}^1 Y_l^0 \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right) \exp \left(x \frac{M(T)}{M(0)} \right) d \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right)$$

Ceci conduit à basse température à une loi en puissance $l(l+1)/2$ de l'aimantation réduite $M(T)/M(0)$. Associée à ces variations thermiques des coefficients de l'énergie d'anisotropie, existe en plus, une anisotropie de l'aimantation liée à l'anisotropie des fluctuations transverses de l'aimantation inhérente à l'anisotropie de l'énergie. Sa variation thermique a également été formulée par Callen et Callen [51]. Elle augmente avec la température, en première approximation proportionnellement à la susceptibilité superposée. Callen et Strikman [52] ont montré que les lois de variation ainsi établies dans une approximation de champ moléculaire, s'inscrivent dans un cadre plus général de relations entre moyenne statistique de différentes puissances de l'aimantation et s'appliquent même lorsque l'approximation de champ moléculaire n'est plus justifiée. La seule restriction à la formulation de Callen et Callen concerne en fait le module des moments. Si les contributions de spin et d'orbite de ces moments varient différemment avec la température ou si le système est le siège de fluctuations longitudinales de l'aimantation, générées par exemple par les instabilités d'un magnétisme itinérant, la formulation de Callen et Callen ne s'applique plus. Enfin, il convient de mentionner que cette formulation ne tient pas compte de l'existence d'une anisotropie de l'aimantation d'origine intrinsèque qui est la seule à se manifester à 0 K.

Les variations thermiques expérimentales des paramètres d'anisotropie que nous avons mesurées sur les différents composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ne suivent pas les prédictions de Callen et Callen. La constante d'anisotropie K_1 expérimentale décroît plus vite. La constante K_2 ne présente pas de variation monotone et le paramètre p n'a pas la variation attendue.

Sur la figure I-20, nous avons reporté la variation thermique de la constante $\tilde{\kappa}_2$ aussi bien dans la phase ordonnée que dans la phase paramagnétique. Dans la phase ordonnée, cette constante est obtenue en divisant la constante K_1 par la fonction $M_s(0)^2 f_2(T)$ de Callen et Callen. Elle représente donc toutes les causes de décroissance de l'anisotropie de l'énergie, autres que celles liées aux fluctuations transverses de l'aimantation. On observe une décroissance qui s'amorce à 100 K et qui s'accélère à 300 K. Cette décroissance rend compte de deux effets que l'on ne peut dissocier: Un accroissement des fluctuations longitudinales de l'aimantation inhérent à un magnétisme itinérant, et une atténuation thermique de la contribution orbitale à l'aimantation différente de celle de la contribution de spin, et donc une évolution thermique de la proportion d'aimantation de spin et d'orbite.

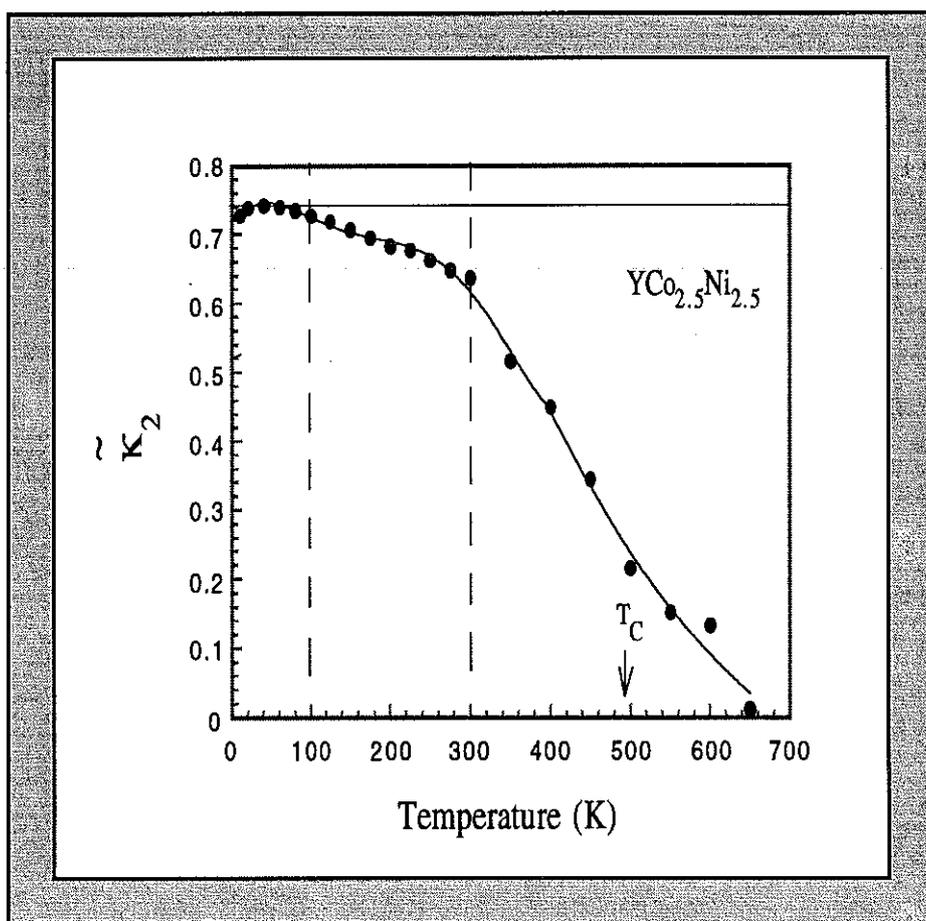


Figure I-20: Variation thermique de la constante \tilde{K}_2 (phase ordonnée et phase paramagnétique)

La constante K_2 mesurée ne représente pas l'énergie d'anisotropie au deuxième ordre réelle du composé. En effet, selon Friedel [42], les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 associées à un magnétisme de bande sont respectivement de l'ordre de $\frac{\lambda^2}{W}$ et $\frac{\lambda^4}{W^3}$ où λ est l'énergie de couplage spin-orbite et W la largeur de bande. Un rapport $\frac{K_2}{K_1}$ de l'ordre de $\left(\frac{\lambda}{W}\right)^2 \approx 10^{-4}$ est alors attendu. Or, nous mesurons des valeurs de ce rapport de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} . En fait, la constante K_2 que nous mesurons, résulte d'une combinaison d'effets associés à la dépendance, par rapport au champ appliqué de la constante K_1 , que nous négligeons dans nos déterminations.

Le paramètre p d'anisotropie de l'aimantation reflète, lui, la contribution de deux termes, dont les variations thermiques sont opposées: Une contribution intrinsèque qui décroît quand la température augmente et la contribution mentionnée par Callen qui croît avec la température.

I-5 COERCIVITE MAGNETIQUE

Les courbes de première aimantation mesurées sur les différents composés du système $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ montrent qu'une coercivité magnétique importante se développe à concentration croissante en nickel. Afin de caractériser cette coercivité, des mesures de cycles d'hystérésis en champ parallèle à l'axe de facile aimantation, des mesures de retournement de l'aimantation dans des champs à orientations variées et des mesures de traînage magnétique ont été effectuées. Ces mesures ont été réalisées sur monocristaux, avec les appareillages automatiques du Laboratoire Louis Néel que nous avons décrit antérieurement. L'inversion du champ magnétique est obtenue par inversion automatique de la polarité de l'alimentation des bobines supraconductrices.

Cycles d'hystérésis

Sur la figure I-21, nous avons représenté les cycles d'hystérésis extrêmes, mesurés à basse température sur les composés $Y\text{Co}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}$ ($x=0.3$), $Y\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}$ ($x=0.5$) et $Y\text{Co}_2\text{Ni}_3$ ($x=0.6$).

Le composé $Y\text{Co}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}$ ($x=0.3$) se caractérise par un cycle étroit et incliné. La pente correspondante est celle de champ démagnétisant. Le champ coercitif, qu'on définit comme la valeur du champ où la susceptibilité différentielle dM/dH est maximum, est faible. Il vaut 0.2 kOe. Ceci est le cas de tous les composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ à concentration en nickel inférieure ou égale à 0.4. La faible coercivité de ces composés s'interprète en termes de nucléation de domaines inverses sur les défauts structuraux, caractéristiques de la métastabilité de la phase $Y\text{Co}_5$. Ces défauts, dont nous démontrons l'existence dans les composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ jusqu'aux concentrations x en nickel au moins égales à 0.4 (c.f. Chapitre III), correspondent à des remplacements aléatoires d'atomes d'yttrium par des paires d'atomes de cobalt, disposés en haltères alignés selon l'axe sénaire de la structure cristallographique. Ils induisent des déplacements locaux d'atomes qui s'éloignent ainsi d'une position de haute symétrie axiale. Il en résulte une baisse locale d'anisotropie qui favorise la nucléation de domaines inverses. La croissance de ces domaines s'établit, compte tenu du champ démagnétisant, par propagation libre des parois, conduisant au cycle d'hystérésis observé. La modélisation de la nucléation et de la croissance de domaines, induites par des défauts d'anisotropie, montre en effet que le champ nécessaire à la nucléation d'un domaine inverse, i.e. le champ de nucléation H_n , est d'une manière générale supérieur au champ nécessaire à la croissance du domaine nucléé, i.e. au champ H_p de propagation des parois [53,54]. Le champ coercitif correspond alors au champ de nucléation le plus faible dans le matériau. Nous ne discuterons pas par la suite de cette coercivité.

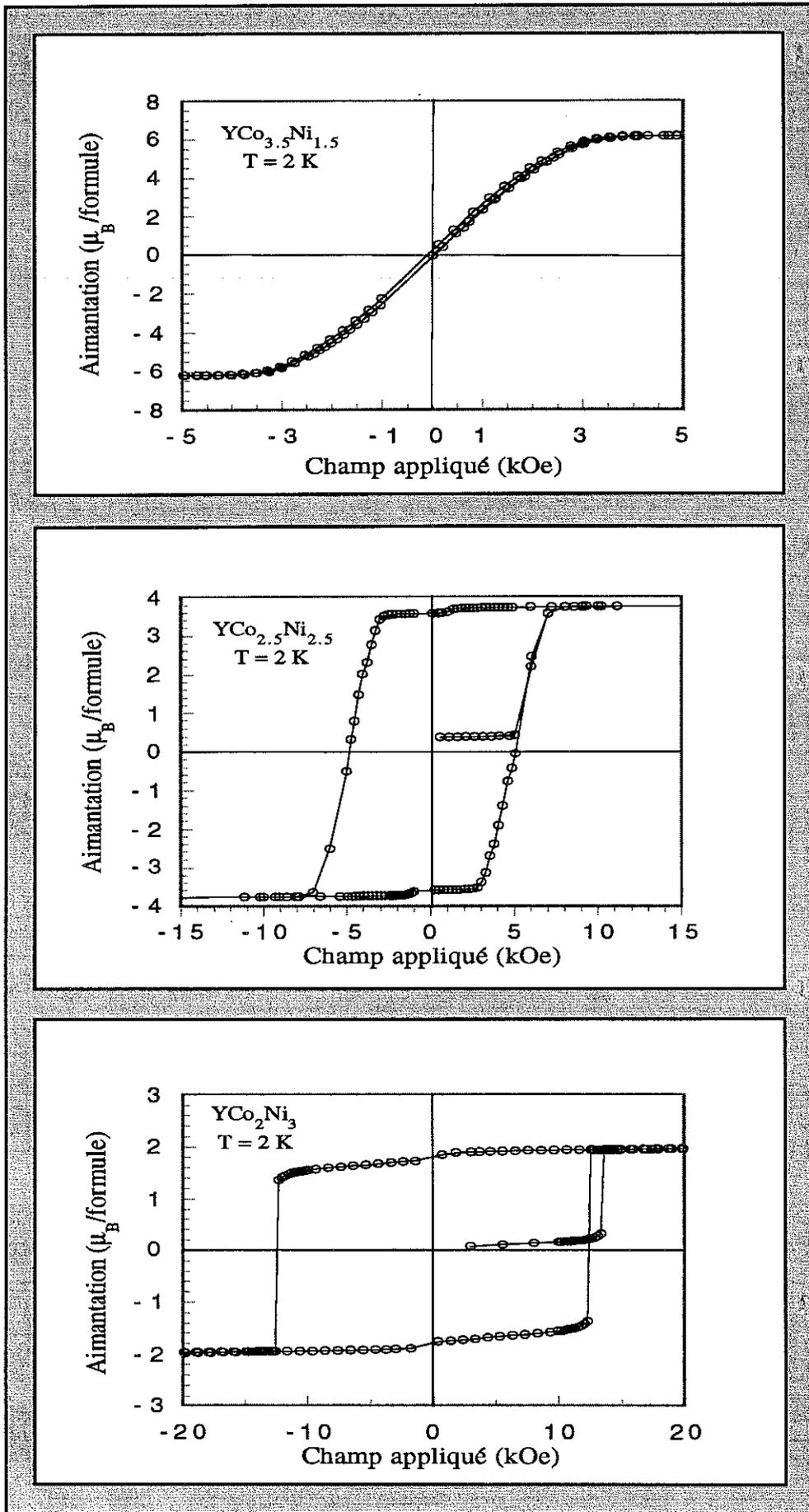


Figure I-21: Cycles d'hystérésis des composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ pour les concentrations en nickel $x=\{0.3, 0.5, 0.6\}$ à $T=2\text{ K}$

Aux concentrations x en nickel plus importantes, une forte coercivité magnétique se manifeste.

Le cycle relatif au composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) est un cycle large. Le champ coercitif vaut 4.5 kOe. Le cycle est incliné avec une pente correspondant à celle du champ démagnétisant. Ce cycle peut exprimer un processus à champ de nucléation élevé et à propagation libre de parois, mais il peut également traduire un effet de fort ancrage des parois. La courbe de première aimantation permet alors de discerner ces deux possibilités. En effet, la courbe de première aimantation présente un palier de faible amplitude, variant très faiblement avec le champ. Elle caractérise un processus dont l'état initial est un état polydomaine désaimanté. L'existence d'une amplitude non nulle de l'aimantation en champ proche de zéro, exprime un amorçage de propagation libre des parois. Cependant, la faible variation de cette aimantation en champs croissants indique que ces parois sont rapidement piégées. Celles-ci le restent jusqu'au voisinage du champ coercitif où les parois se propagent, compte tenu des effets de champ démagnétisant.

Le cycle associé au composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$) est encore plus large. Le champ coercitif atteint 12.6 kOe. Le cycle est cette fois un cycle à bords latéraux verticaux, exprimant soit un processus analogue à une surfusion, où toute nucléation est suivie d'une croissance explosive, soit un processus à ancrage de parois caractérisé par un champ seuil. La courbe de première aimantation suggère un ancrage intense des parois. Cet ancrage persiste jusqu'à un champ seuil de 13.4 kOe, supérieur au champ coercitif déduit du cycle d'hystérésis. Cette différence est due au champ démagnétisant. Dans le processus décrivant un cycle, le renversement de l'aimantation s'effectue à partir d'un état d'aimantation pratiquement saturé. Cet état crée un champ démagnétisant opposé à l'aimantation, qui s'ajoute au champ appliqué. Quand la somme de ces deux champs atteint le champ seuil, la propagation des parois se réalise par avalanche.

En fait, les courbes de première aimantation et les cycles d'hystérésis des composés à concentration x en nickel supérieure ou égale à 0.5, s'apparentent à ceux des matériaux à parois étroites [55]. L'énergie γ et l'épaisseur δ d'une paroi de Bloch dans un matériau homogène, caractérisé par une énergie d'échange $-J\mu^2 \sum_i \cos(\theta_i - \theta_j)$ et une énergie d'anisotropie $K\mu^2 \sin^2\theta$, sont fournies en première approximation, par les relations: $\gamma = \mu^2 \sqrt{6JK}$ et $\delta = a\pi \sqrt{J/2K}$, où a est la distance entre deux moments voisins selon la normale à la paroi. Nous estimons une largeur de paroi d'environ 90 Å dans le composé YCo_5 , soit de l'ordre de 18 distances interatomiques. En admettant en première approche, que les composés $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ sont homogènes, nous n'attendons pas une évolution importante de la largeur de paroi en fonction de la concentration x en nickel. En effet, nous montrons dans les paragraphes précédents de ce chapitre, que les énergies moyennes d'échange et d'anisotropie restent en première approximation en proportion invariante, indépendamment de la concentration x en

nickel. Ainsi, l'hypothèse d'une coercivité intrinsèque associée à des parois étroites [15] ne paraît pas plausible. La coercivité que nous mesurons dans les composés $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) et YCo_2Ni_3 ($x=0.6$) doit être associée aux modulations locales importantes de la densité d'aimantation, associées aux instabilités locales du magnétisme induites par la substitution du nickel au cobalt. Une étude antérieure [19] par diffusion de neutrons aux petits angles, a permis l'observation de ces modulations.

Variation thermique du champ coercitif

Sur la figure I-22, nous avons reporté les variations thermiques des champs coercitifs déterminés expérimentalement dans les composés $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) et YCo_2Ni_3 ($x=0.6$) à partir des cycles mesurés. Ces variations peuvent être empiriquement représentées par une loi exponentielle du type $H_C(T) = H_C(0) \exp(-T / T_0)$, qui à basse température, se met sous la forme:

$$\frac{H_C(T)}{H_C(0)} = -\frac{T}{T_0} + \sqrt{1 + \left(\frac{T}{T_0}\right)^2}$$

Nous déterminons à partir de cette loi une valeur de $H_C(0)$ égale à 5.09 kOe et une valeur de T_0 égale à 60 K pour le composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$, une valeur de $H_C(0)$ égale à 14.8 kOe et une valeur de T_0 égale à 18.2 K pour le composé YCo_2Ni_3 . Un tel comportement est analogue à celui prédit pour la coercivité intrinsèque de parois étroites [56]. Elle décrit un processus de diffusion de parois à travers une barrière d'énergie intrinsèque (associée au gradient d'orientation des moments dans la paroi), selon les effets conjugués d'une activation thermique et d'un effet tunnel quantique. A haute température, surtout dans le composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$), un écart à cette prédiction se manifeste. On peut l'imputer à une évolution thermique différente de la viscosité magnétique dans nos composés, associée à des effets d'activation thermique propres.

Dépendance angulaire du champ coercitif

A l'aide de nos mesures de retournement de l'aimantation à partir d'un état saturé, sous des champs appliqués inverses, à des orientations variées par rapport à l'axe de facile aimantation, nous avons déterminé la dépendance angulaire du champ coercitif, pour les deux composés $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) et YCo_2Ni_3 ($x=0.6$), à basse température. Les variations angulaires correspondantes sont reportées sur la figure I-23. Elles sont très différentes. Pour le composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$), nous pouvons exprimer la dépendance angulaire du champ coercitif sous la forme: $H_C(\theta) = H_C(0) / \cos\theta$. Elle exprime que seule la composante du champ appliqué parallèle (et opposée) à l'aimantation de l'état saturé est active dans les processus de

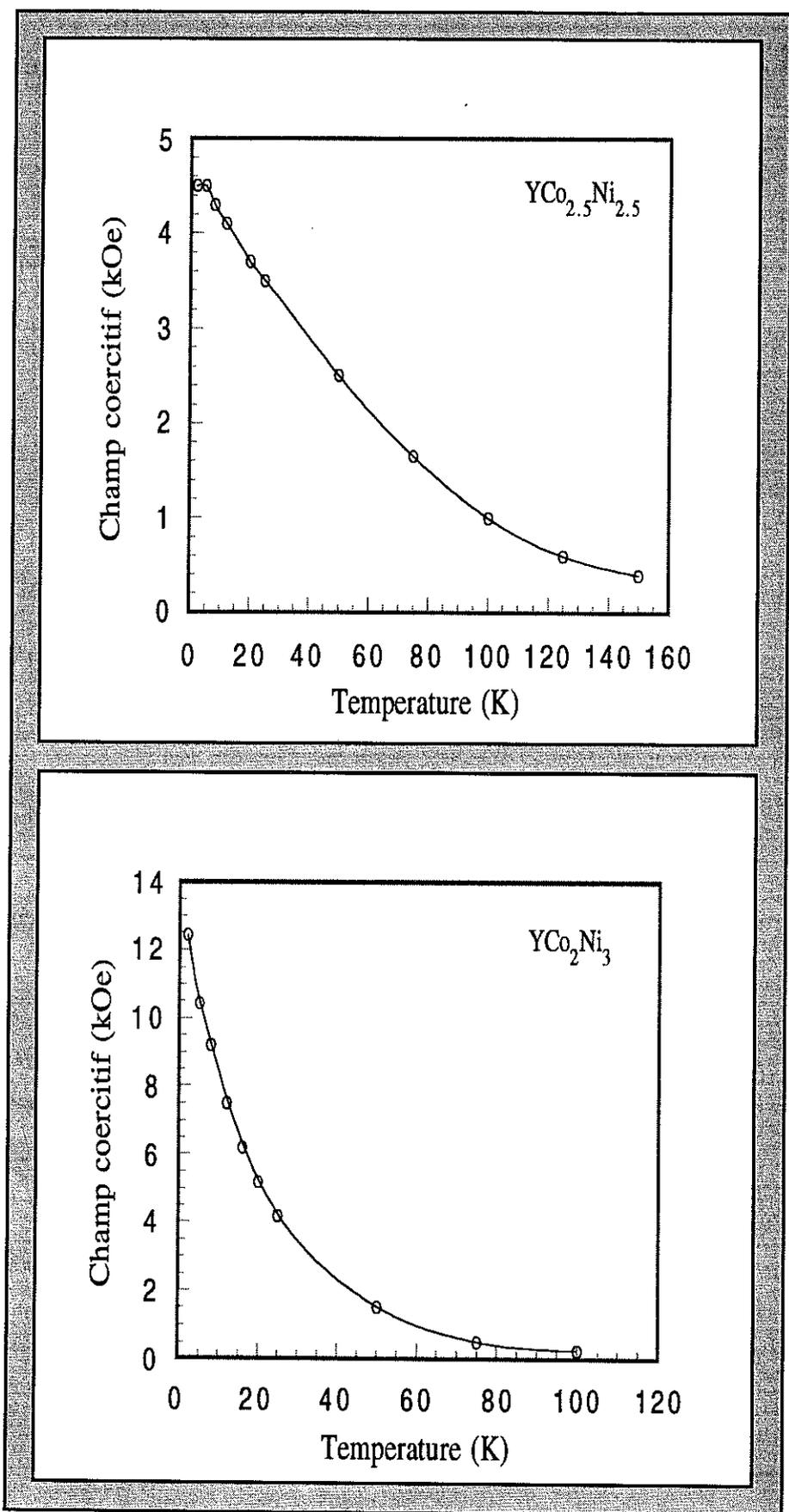


Figure I-22: Variations thermiques du champ coercitif des composés $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ et YCo_2Ni_3

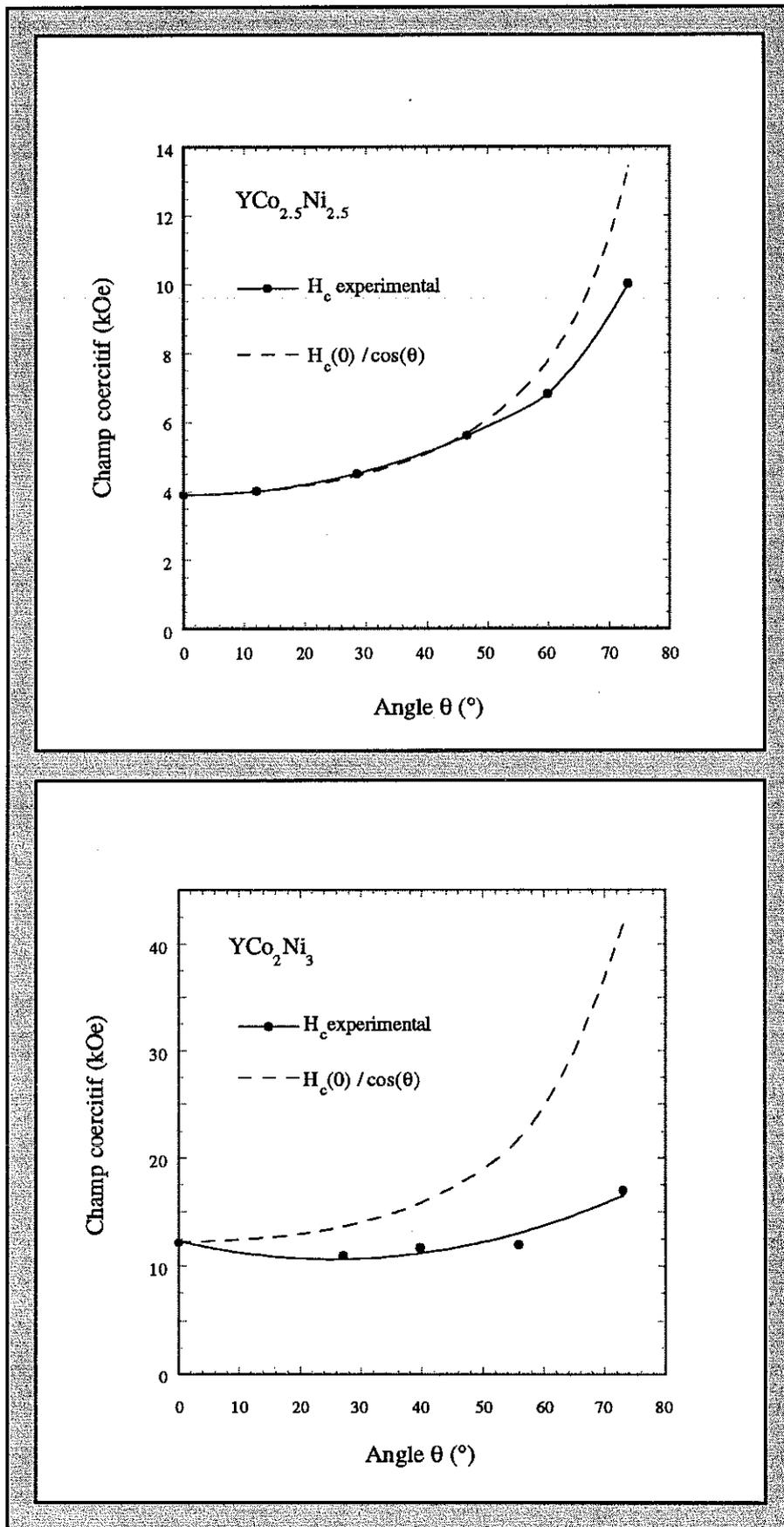


Figure I-23: Variations du champ coercitif en fonction de l'orientation du champ appliqué par rapport à l'axe de facile aimantation mesurées pour les composés $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ et YCo_2Ni_3

décrochement des parois. Aux valeurs élevées de l'angle θ supérieures à 45° , un écart à la loi en $1/\cos\theta$, est cependant observé. Il traduit l'effet d'une légère rotation cohérente de l'aimantation de l'état saturé initial. Dans le composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$), le champ coercitif ne varie pratiquement pas avec l'orientation du champ appliqué. Nous constatons même une légère diminution du champ coercitif aux angles intermédiaires. Un tel comportement ne peut pas être entièrement attribué à un effet de rotation cohérente de l'aimantation [57] car le champ coercitif, bien qu'élevé, n'excède pas le tiers de la valeur du champ d'anisotropie du composé. La faible dépendance angulaire du champ coercitif confère au champ seuil de décrochement des parois dans le composé YCo_2Ni_3 un caractère d'isotropie qu'il convient de rapprocher de l'invariance par rotation des interactions d'échange, suggérant que les défauts relevant de la coercivité sont surtout des défauts d'échange.

Traînage magnétique

Afin de compléter notre approche de la coercivité des composés $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) et YCo_2Ni_3 ($x=0.6$), des mesures de traînage magnétique ont été nécessaires. On mesure alors la décroissance de l'aimantation en fonction du temps, à partir de l'état saturé, sous un champ appliqué constant voisin du champ coercitif, à une température donnée: le traînage magnétique est une estimation des temps caractéristiques du système pour franchir la barrière d'énergie associée au retournement de l'aimantation à champ et température fixes.

Expérimentalement, cela consiste à désaimanter l'échantillon, avant chaque mesure, à température ambiante, à le refroidir ensuite à la température de mesure, température à laquelle il sera alors aimanté à saturation sous un champ de 70 kOe. Lorsque l'échantillon est saturé, on applique un champ magnétique inverse, proche du champ coercitif et l'aimantation est mesurée à intervalles de temps réguliers.

Sur la figure I-24, nous avons représenté les variations de l'aimantation $\Delta M = M(t) - M(t_0)$ mesurées, en fonction du logarithme du temps $(t - t_0)$, à $T=75$ K pour le composé $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) et à $T=12$ K pour le composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$), pour différents champs de mesure proches du champ coercitif. A l'exception des mesures réalisées aux faibles valeurs de $t - t_0$, nous observons une variation pratiquement linéaire. La variation non linéaire aux temps t voisins du temps initial t_0 tient au caractère non instantané de l'établissement du champ appliqué. Aux grandes valeurs du temps t , une non linéarité associée aux effets de saturation de l'aimantation inverse se manifeste également. En ne considérant de ces variations que leur portion linéaire et en les prolongeant à l'origine, on définit un temps $Ln\tau$ moyen de retournement de l'aimantation.

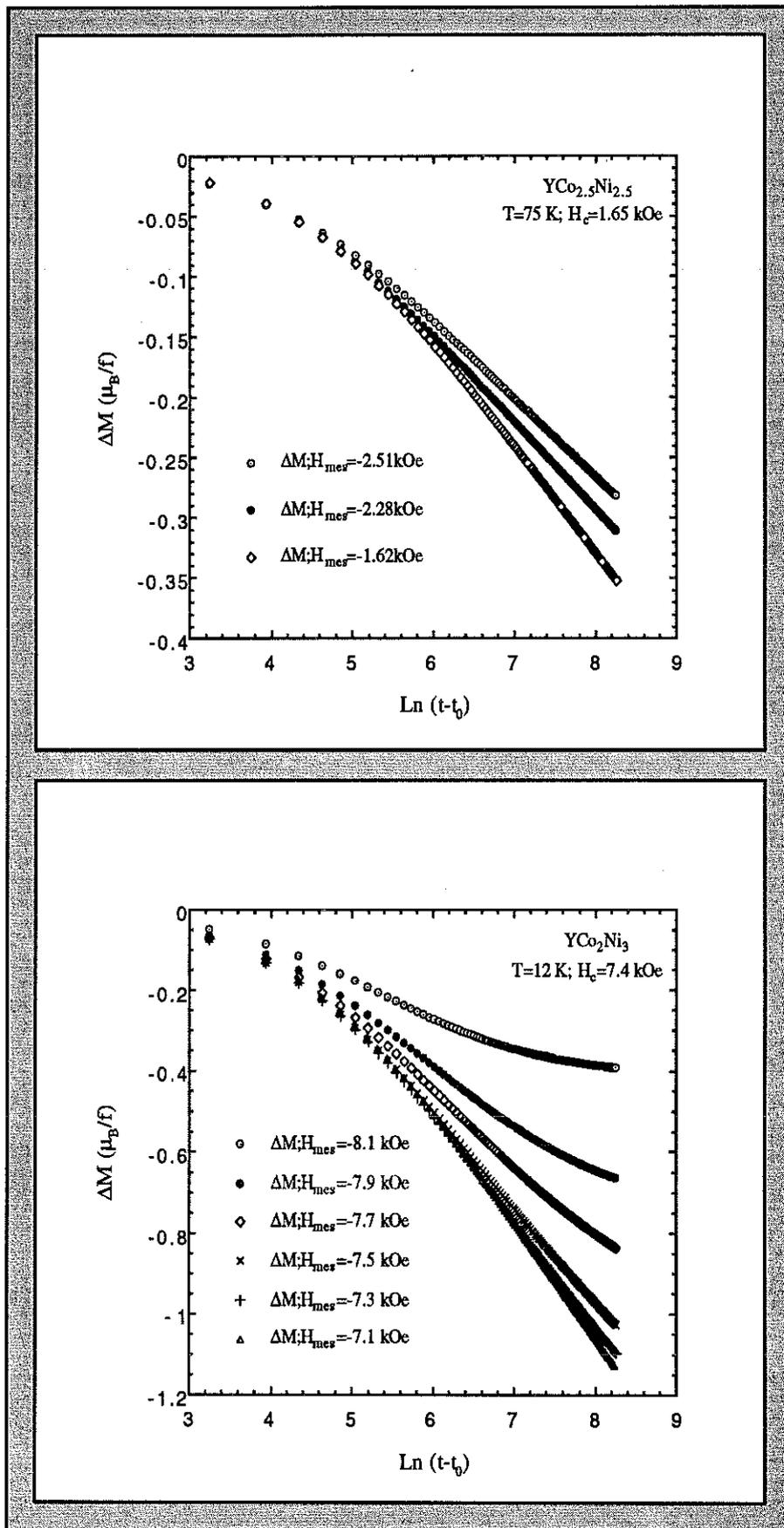


Figure I-24: variations de l'aimantation ΔM en fonction de $\ln(t-t_0)$ mesurées pour les composés $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ et YCo_2Ni_3

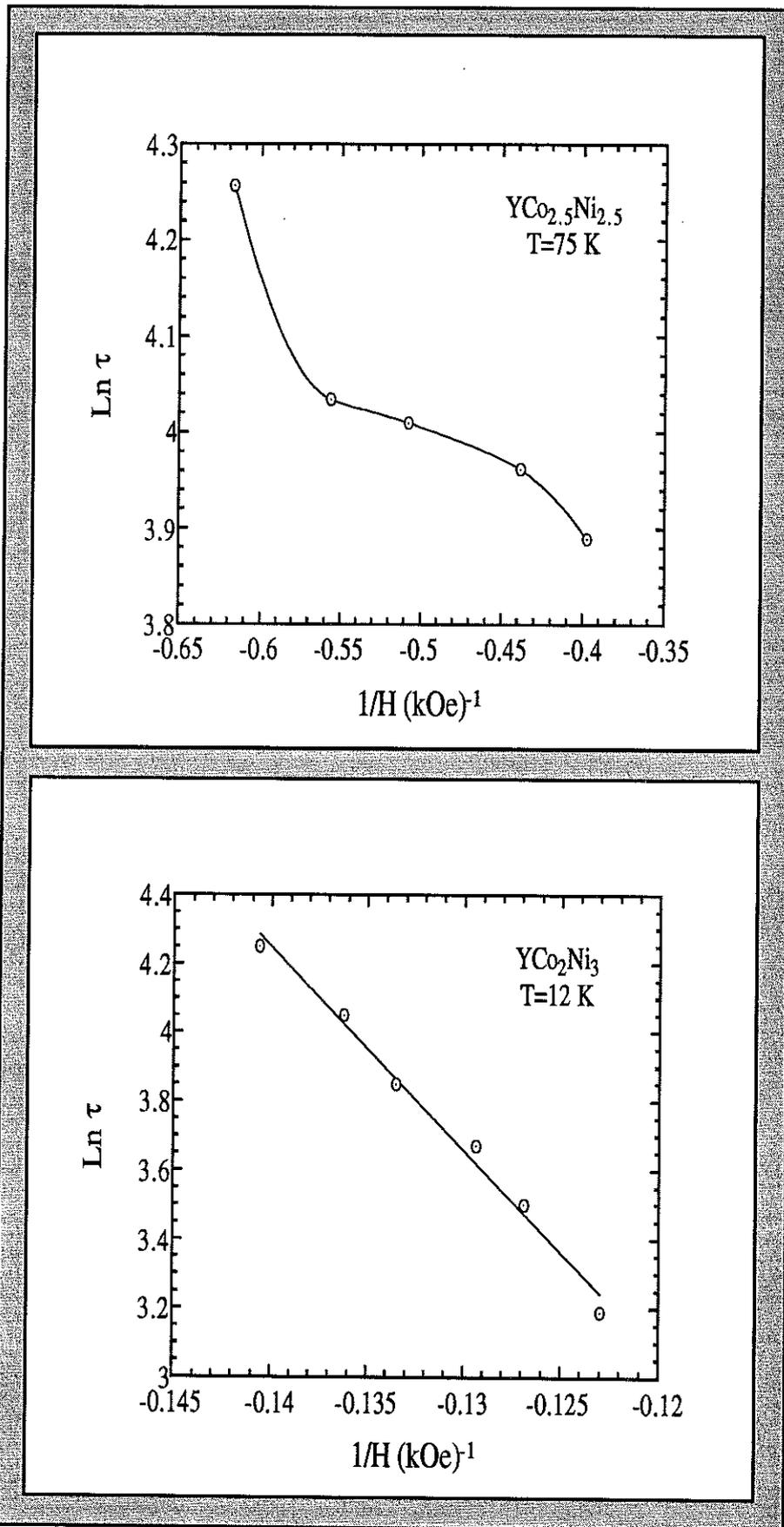


Figure I-25: Variations du temps moyen de retournement de l'aimantation $\text{Ln } \tau$ en fonction de l'inverse du champ appliqué pour les composés $\text{YCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ et YCo_2Ni_3

Le temps de relaxation τ relatif au passage par activation thermique, d'une barrière d'énergie E séparant deux états d'équilibre, s'écrit $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ où τ_0 représente le temps minimal de transition. Les mesures de traînage magnétique effectuées à différentes valeurs du champ appliqué inverse H , permettent ainsi de caractériser la dépendance des énergies de barrière E par rapport au champ H . On montre alors qu'une dépendance linéaire en H est caractéristique d'une propagation de paroi rigide tandis qu'une variation en $1/H$ révèle l'existence de parois flexibles, se propageant par décrochement locaux [58]. Dans ce dernier cas, le volume d'activation est de l'ordre de δ^3 où δ est l'épaisseur de paroi et les mécanismes d'activation thermiques sont relevants dès les basses températures.

Sur la figure I-25, nous avons représenté la variation du temps moyen de retournement de l'aimantation $L\tau$ en fonction de l'inverse du champ appliqué, à $T=75K$ pour le composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$) et à $T=12 K$ pour le composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$). Une variation linéaire est obtenue pour le composé YCo_2Ni_3 ($x=0.6$) montrant que les parois, dans ce composé, sont flexibles. La variation de $L\tau$ en fonction du champ appliqué dans le composé $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$) n'est ni linéaire en H , ni linéaire en $1/H$, suggérant des parois semi-flexibles. Il faut également tenir compte dans ce composé des effets de champ démagnétisant vu par la paroi. Ceux-ci doivent être fonction de son déplacement et de l'aimantation réalisée par son environnement.

EN CONCLUSION

L'évolution du magnétisme des électrons d dans le système $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$, entre le fort ferromagnétisme itinérant, associé au composé YCo_5 , et le paramagnétisme de Pauli caractéristique du composé YNi_5 , se réalise de manière inhomogène. Les instabilités affectent les amplitudes des moments en fonction des environnements locaux. Il en résulte une densité d'aimantation modulée localement et reflétant les fluctuations de la probabilité de distribution des atomes de cobalt et de nickel. Le carré de l'aimantation spontanée varie cependant linéairement avec la concentration x en nickel, inférant en première approximation, une variation similaire de la densité d'énergie d'échange moyenne. Les densités d'énergie d'anisotropie et dipolaire varient également linéairement.

L'analyse des anisotropies magnétiques nous révèle indirectement le caractère itinérant des électrons d, responsables du magnétisme des composés. La variation thermique de la constante d'anisotropie du premier ordre K_1 ne résulte pas seulement de fluctuations thermiques transverses des moments mais également de fluctuations longitudinales et d'une éventuelle évolution thermique des proportions d'aimantation de spin et d'orbite. La constante K_2 devient positive et importante à l'approche des instabilités magnétiques. Elle traduit la forte dépendance de la constante K_1 avec le champ appliqué, liée aux instabilités tout autant qu'aux éventuels gradients d'orientation des clusters de faible aimantation en champ perpendiculaire à l'axe de facile aimantation.

Une coercivité magnétique importante se manifeste dans les composés $YCo_{2.5}Ni_{2.5}$ ($x=0.5$) et YCo_2Ni_3 ($x=0.6$). Elle présente une forte analogie avec la coercivité intrinsèque de parois étroites mais doit être dans notre cas, reliée aux modulations en amplitude locales de la densité d'aimantation associées à la substitution du nickel au cobalt. Ces modulations induisent des défauts d'échange et d'anisotropie. Nous interprétons cette coercivité en termes d'ancrage de parois flexibles, c'est-à-dire dont la propagation au voisinage du champ coercitif se réalise par déformations locales irréversibles dans le temps et dans l'espace, similaires à des sauts de Barkhausen locaux.

CHAPITRE II

ETUDE MAGNETOSTATIQUE DU SYSTEME $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$

CHAPITRE II

ETUDE MAGNETOSTATIQUE

DU SYSTEME $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$

Les composés $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$ sont des composés ferrimagnétiques colinéaires à couplage anti-parallèle entre moments 3d du sous-réseau ($Co_{1-x}Ni_x$) et moments 4f du sous-réseau de gadolinium. Ils permettent d'étudier l'influence d'une terre rare magnétique isotrope sur le comportement magnétique des électrons 3d, observé dans le système $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$.

II-1 MESURES D'AIMANTATION

Sur la figure II-1, nous avons représenté les variations isothermes de l'aimantation mesurées sur un monocristal de $GdCo_{3,5}Ni_{1,5}$ ($x=0.3$) à 5 K, 100 K et 300 K, selon les trois directions principales de symétrie \vec{a} [100], \vec{b} [120] et \vec{c} [001] de la structure cristalline. L'axe sénaire \vec{c} est l'axe de facile aimantation. Ceci est le cas de tous les composés $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$ comme pour les composés $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$ et résulte de l'isotropie magnétique des électrons f du gadolinium qui sont dans un état singulet orbital. Les isothermes représentées sont celles obtenues en champs décroissants, à partir de l'état saturé. En effet, une forte coercivité magnétique se manifeste dans ce composé jusqu'à la température ambiante, empêchant l'accès à l'état désaimanté. L'aimantation rémanente obtenue aux différentes températures diffère très peu de l'aimantation spontanée. Celle-ci atteint $0.36 \mu_B/\text{formule}$ à 5 K. Elle diminue quand la température augmente jusqu'à

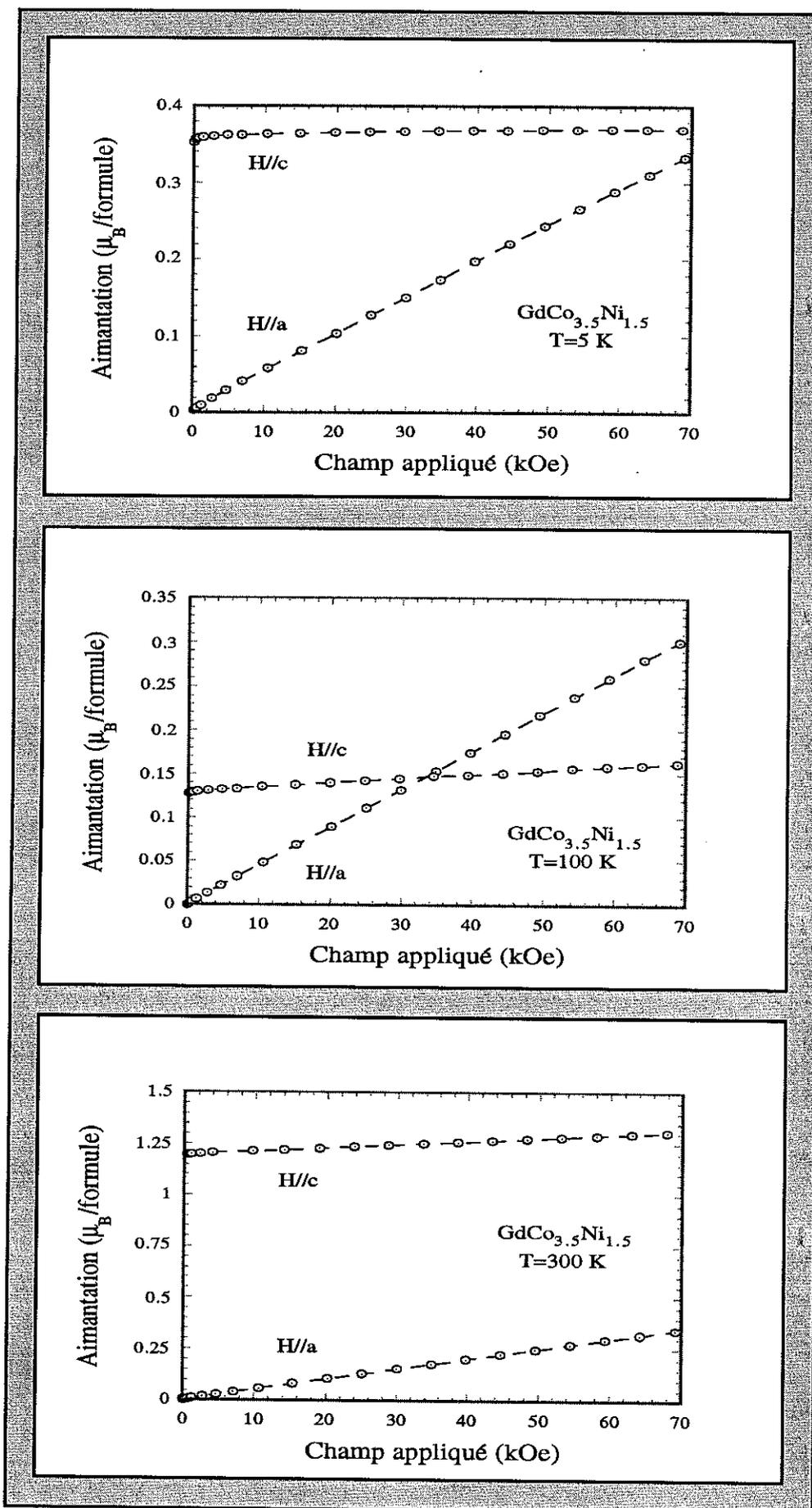


Figure II-1: Isothermes de l'aimantation à T=5 K, 100 K et 300 K du composé $\text{GdCo}_{3.5}\text{Ni}_{1.5}$

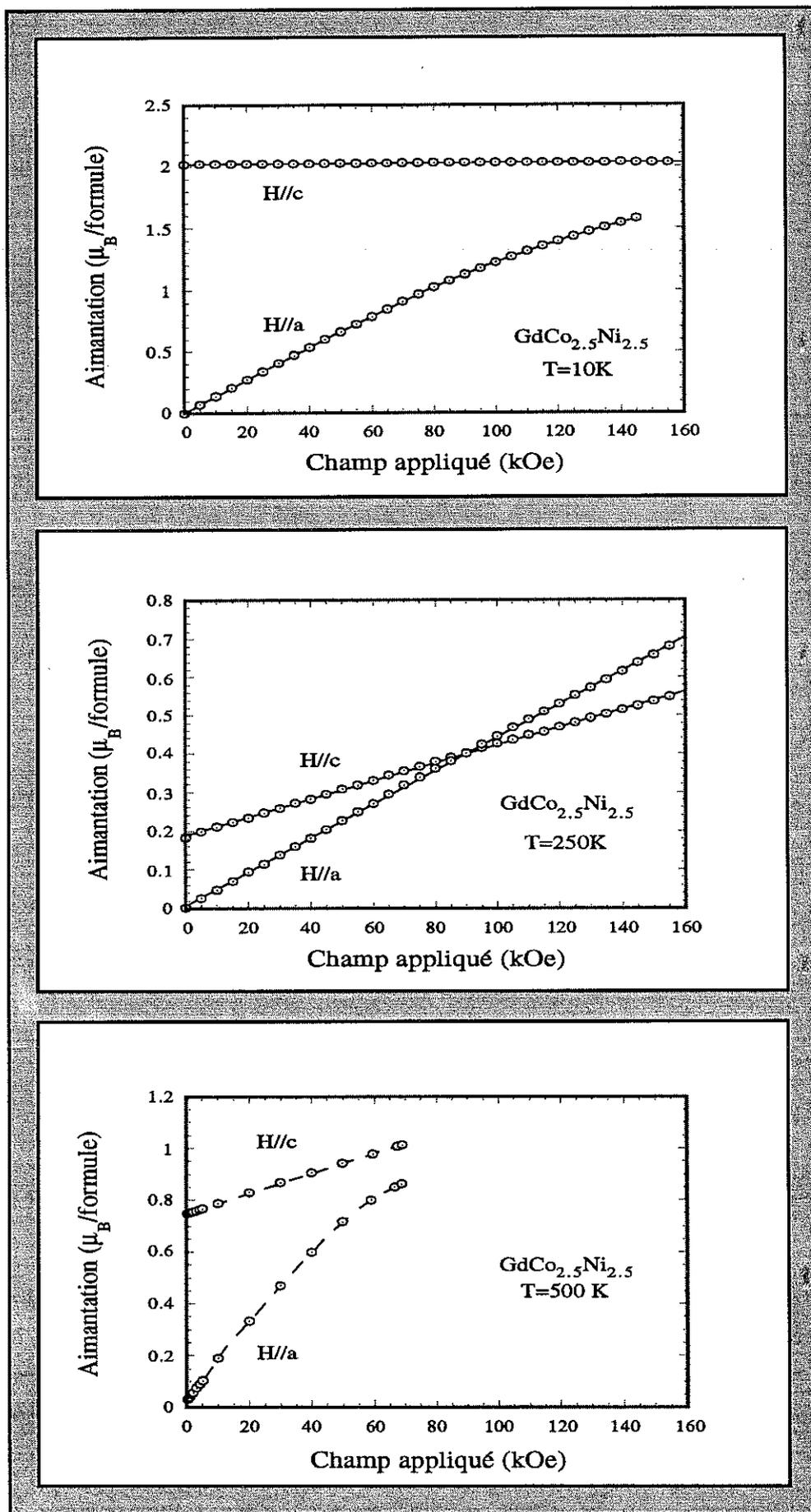


Figure II-2: Isothermes de l'aimantation à T=10 K, 250 K et 500 K du composé $\text{GdCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$

$T=120$ K. A 100 K, elle vaut $0.13 \mu_B/\text{formule}$. Une augmentation avec la température de cette aimantation spontanée est, par contre, observée à plus haute température. A 300 K, elle vaut $1.20 \mu_B/\text{formule}$. Cet effet traduit l'existence d'une température de compensation des aimantations des deux sous-réseaux $3d$ et $4f$. L'isotherme de l'aimantation, mesurée suivant l'axe de facile aimantation, varie faiblement et linéairement avec le champ appliqué. La susceptibilité superposée correspondante vaut $1.1 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{formule}/\text{kOe}$ à 5 K. Elle augmente avec la température, atteignant $1.6 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{formule}/\text{kOe}$ à 300 K. Elle est du même ordre de grandeur que celle observée pour le composé de l'yttrium de même concentration en nickel; ce qui témoigne de la stabilité du magnétisme $3d$ dans les composés $\text{RCo}_{3.5}\text{Ni}_{1.5}$ ($R=\text{Y}, \text{Gd}$). En effet, les fortes interactions d'échange négatives entre les sous réseaux de gadolinium et de cobalt figent les moments du gadolinium vis à vis des fluctuations thermiques, et n'induisent pratiquement pas de surplus d'aimantation $3d$. Les isothermes de l'aimantation mesurées selon les deux directions perpendiculaires à l'axe sénaire, mettent en évidence une forte anisotropie magnétocristalline entre l'axe \vec{c} et le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Aucune anisotropie dans ce plan n'est détectée, comme pour les composés $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. Il est intéressant de remarquer qu'à 100 K, l'isotherme de l'aimantation mesurée selon une direction de difficile aimantation, intersecte l'isotherme mesurée selon l'axe de facile aimantation, dans un champ appliqué de 33.4 kOe. Cet effet ne peut se comprendre qu'en supposant une non colinéarité du ferrimagnétisme induite par le champ. Il en résulte que l'anisotropie magnétique, observée sur les isothermes de l'aimantation, relève d'un effet combiné de cette déformation de la structure ferrimagnétique induite sous champ et de l'anisotropie intrinsèque du cobalt. Celle-ci n'est donc pas accessible directement, comme pour les composés $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ et nécessite une analyse spécifique.

Sur la figure II-2, nous avons également représenté les variations isothermes de l'aimantation, mesurées sur le composé $\text{GdCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) à 10 K, 250 K et 500 K. On retrouve les mêmes caractéristiques que celles observées pour le composé précédent. Cependant, les isothermes obtenues à 10 K et 500 K présentent une tendance à la saturation magnétique en champ fort, quand celui-ci est appliqué selon une direction de difficile aimantation. Cet effet traduit la stabilisation sous champ, d'une structure ferrimagnétique colinéaire perpendiculaire à la direction de facile aimantation. Cet état ne peut jamais être atteint quand la température est proche de la température de compensation, comme l'exprime le croisement des isothermes de l'aimantation, mesurées à 250 K parallèlement et perpendiculairement à l'axe sénaire du composé.

A partir des isothermes de l'aimantation mesurées à différentes températures, les variations thermiques de l'aimantation spontanée des différents composés élaborés ont été déterminées. Celles-ci sont représentées sur la figure II-3. Aux concentrations

suffisamment riches en nickel, une température de compensation est observée. Elle vaut 120 K pour $\text{GdCo}_{3.5}\text{Ni}_{1.5}$ ($x=0.3$), 270 K pour $\text{GdCo}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ ($x=0.5$) et 300 K pour GdCo_2Ni_3 ($x=0.6$). La température de Curie n'est accessible que pour les concentrations en nickel x supérieures ou égale à 0.5.

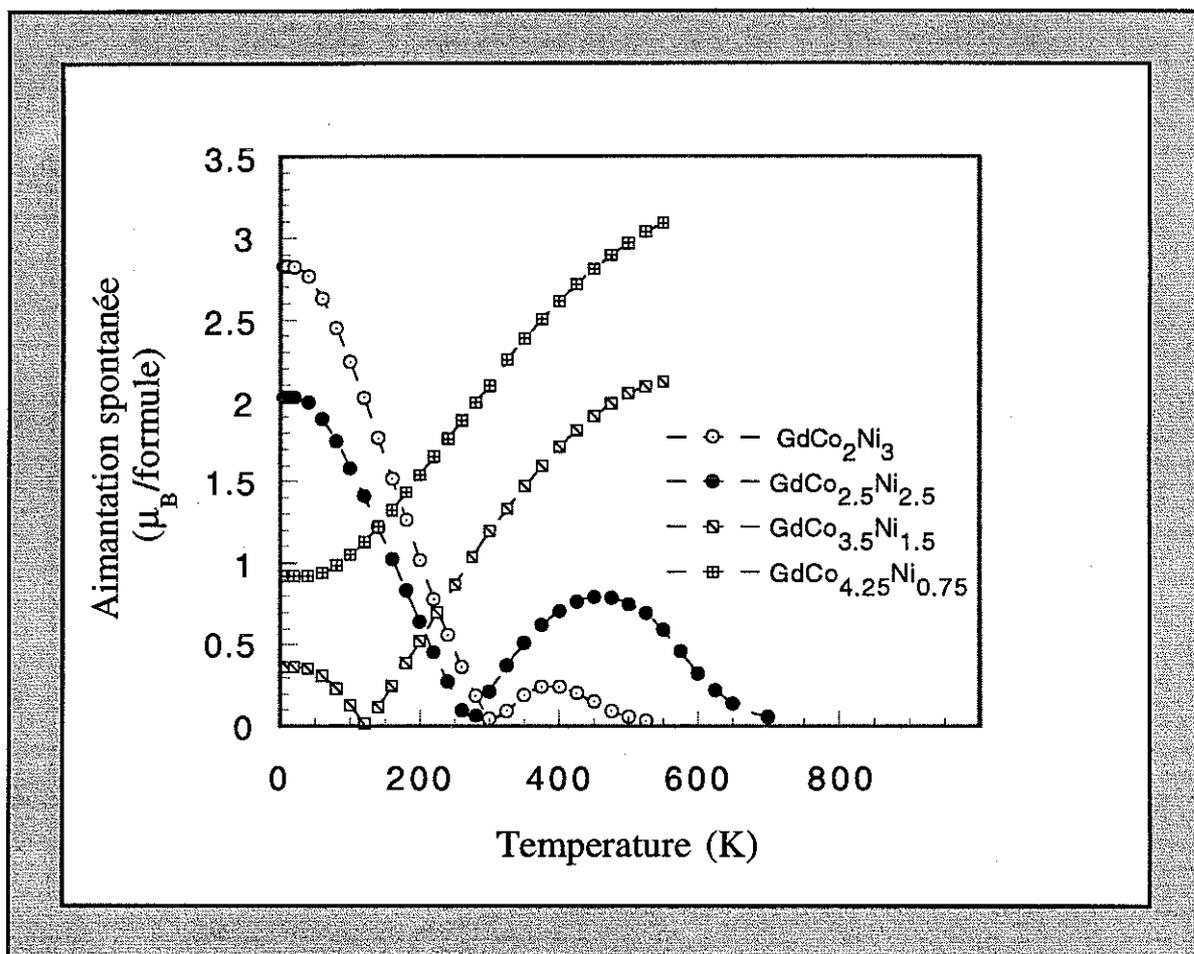


Figure II-3: Variations thermiques de l'aimantation spontanée des composés $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ pour $x=\{0.15; 0.3; 0.5; 0.6\}$

En attribuant une aimantation de $7 \mu_B$ aux atomes de gadolinium, qui est celle des électrons f dans l'ion libre Gd^{3+} , on déduit la variation, en fonction de la concentration x en nickel, de l'aimantation associée aux électrons itinérants. Cette variation est représentée sur la figure II-4, où elle est comparée à la variation de l'aimantation spontanée obtenue pour les composés isomorphes du système $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. Aux concentrations en nickel x inférieures ou égale à 0.4, l'effet du champ d'échange associé au gadolinium est négligeable. Il n'induit pas d'aimantation additionnelle significative. Ceci témoigne de la

stabilité du magnétisme 3d dans les composés $R(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ où R est une terre rare, dans la gamme de concentration mentionnée ci-dessus. Aux concentrations en nickel supérieures, la différence d'aimantation due aux électrons d, entre les composés de l'yttrium et du gadolinium, devient importante. Elle traduit le renforcement, sous l'effet du champ d'échange dû au gadolinium, du magnétisme des électrons d, devenu instable dans les composés du système $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$.

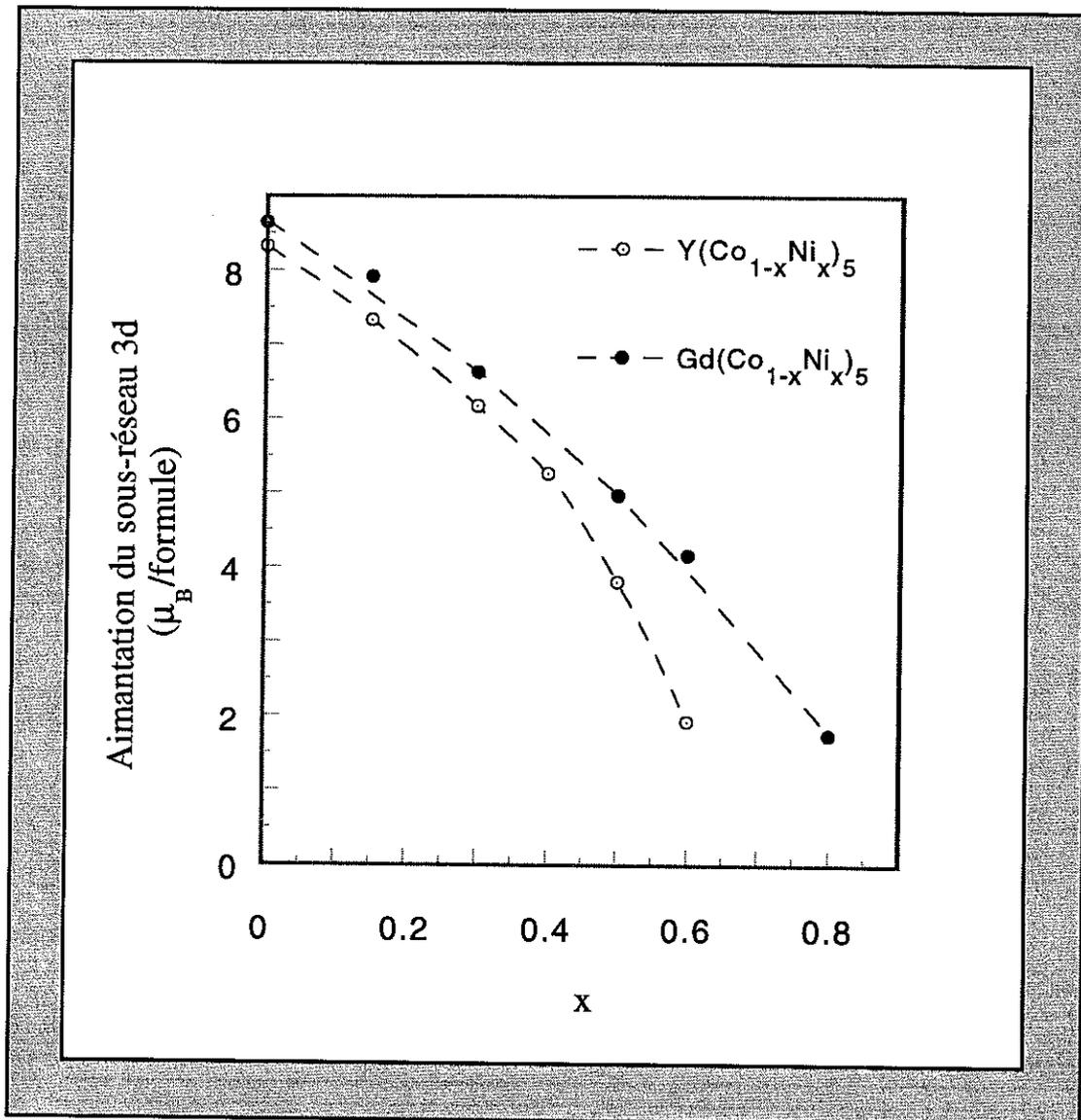


Figure II-4: Variation de l'aimantation associée au sous-réseau 3d des composés $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ en fonction de la concentration x en nickel comparée à la variation de l'aimantation spontanée des composés $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$

Comme pour les composés du système $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$, nous avons procédé à une analyse du type Jaccarino-Walker, de la variation de l'aimantation du sous-réseau des électrons d, en fonction de la concentration x en nickel. Le meilleur ajustement de l'aimantation calculée à l'aimantation expérimentale, est obtenue en considérant que, pour qu'un atome de cobalt soit magnétique, il lui suffit d'avoir un atome de cobalt proche voisin ($k=l=1$, cf. chapitre I). Cet ajustement est représenté sur la figure II-5.

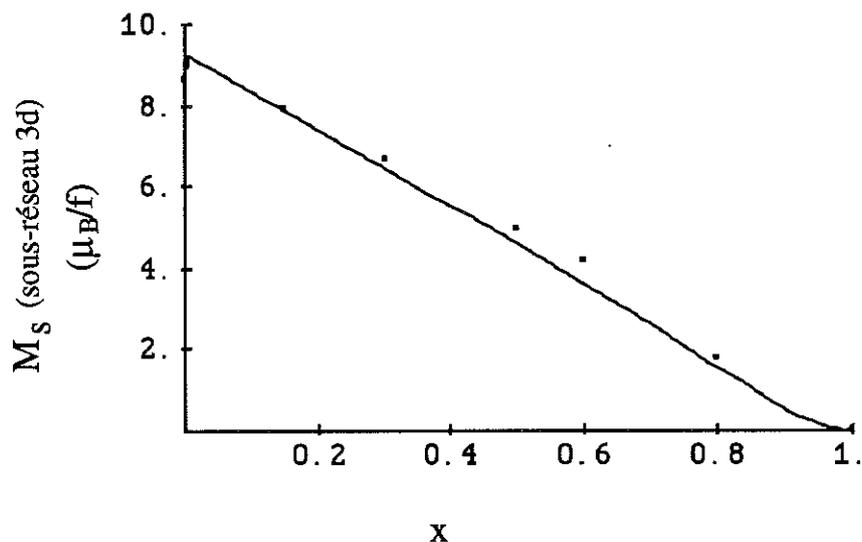


Figure II-5: • Aimantation spontanée expérimentale.
 — Aimantation spontanée calculée pour $l=1$ et $k=1$

Ce fait confirme la stabilisation du magnétisme 3d par le champ d'échange dû au gadolinium. En effet, dans les composés de l'yttrium, pour qu'un atome de cobalt soit magnétique, dans ce type d'analyse, il lui faut avoir au moins quatre atomes de cobalt proches voisins ($k=l=4$). Comme dans le cas des composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$, l'analyse effectuée ne prend pas en compte l'existence d'une aimantation induite sur les atomes de nickel. En attribuant au cobalt la même aimantation que dans le composé GdCo_5 ($1.73 \mu_B/\text{Co}$), celle-ci est estimée à $0.75 \mu_B/\text{Ni}$ pour le composé $\text{GdCo}_{4.25}\text{Ni}_{0.75}$ ($x=0.15$), à $0.23 \mu_B/\text{Ni}$ pour le composé GdCo_2Ni_3 ($x=0.6$) et à $0.03 \mu_B/\text{Ni}$ pour le composé GdCoNi_4 ($x=0.8$). On note que cette dernière valeur est inférieure à l'aimantation de $0.16 \mu_B/\text{Ni}$, induite sur les atomes de nickel par le seul champ d'échange dû au gadolinium, dans le composé GdNi_5 [59]. Ceci témoigne d'un léger affaiblissement du magnétisme du cobalt à partir du composé GdCoNi_4 .

II-2 ANISOTROPIES MAGNETIQUES

ANISOTROPIE DE L'INTERACTION D'ECHANGE 3d-4f

Le gadolinium étant dans un état singulet orbital, ne contribue pas à l'anisotropie magnétocristalline des composés $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$. Cependant, à la différence des composés isomorphes du système $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$, les processus d'aimantation ne peuvent pas s'analyser avec la méthode de Sucksmith-Thomson. Les sous-réseaux de métal 3d et de gadolinium sont en effet couplés anti-parallèlement, et ce par l'intermédiaire d'une interaction d'échange d'un ordre de grandeur inférieur au couplage entre sous-réseaux 3d. Il en résulte des non-colinéarités de moments magnétiques induites sous champ, pouvant atteindre des valeurs non négligeables. L'ensemble des moments associés aux électrons 3d et 4f constituent un système de moments flexibles, schématisé sur la figure II-6.

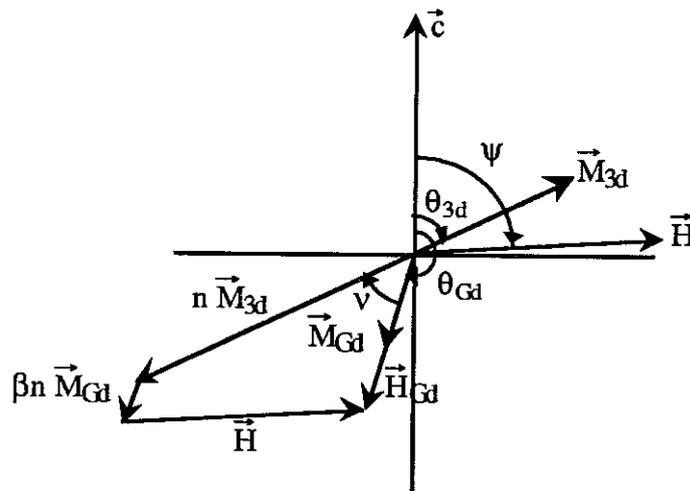


Figure II-6: Configuration magnétique sous champ d'un système flexible.

v : angle de non-colinéarité

L'analyse des processus d'aimantation donne lieu à des constantes d'anisotropie qui dépendent du champ comme l'ont montré Rinaldi et Pareti [60], et Sarkis et Callen [61]. Afin d'obtenir des constantes exprimant les caractéristiques intrinsèques du sous-réseau 3d, les isothermes de l'aimantation doivent être analysées en minimisant numériquement l'énergie libre du système de moments. Celle-ci s'écrit, dans l'approximation de champ moléculaire:

$$F = -\frac{1}{2} n \alpha M_{3d}(T)^2 - \frac{1}{2} n \beta M_{Gd}(T)^2 - n M_{3d}(T) M_{Gd}(T) \cos(\theta_{3d} - \theta_{Gd}) + E_{DIP} \\ + E_{ANI}(\theta_{3d}) - H M_{3d}(T) (1 - p \sin^2 \theta_{3d}) \cos(\theta_{3d} - \psi) - H M_{Gd}(T) \cos(\theta_{Gd} - \psi)$$

et est minimisée par rapport aux variables θ_{3d} et θ_{Gd} définissant respectivement les angles des moments du sous-réseau 3d et du sous-réseau de gadolinium (4f) avec l'axe \vec{c} (cf.fig.II-6). Les coefficients $n \alpha$, n et $n \beta$ représentent respectivement les intégrales d'échange 3d-3d, 3d-4f et 4f-4f. E_{DIP} est l'énergie dipolaire qui s'exprime, dans la symétrie du cristal:

$$E_{DIP} = S_{Gd}^{Gd} M_{Gd}^2 \sin^2(\theta_{Gd}) + S_{Gd}^{3d} M_{3d} M_{Gd} (\sin \theta_{3d} \sin \theta_{Gd} - 2/3 \cos(\theta_{3d} - \theta_{Gd}))$$

le terme $S_{3d}^{3d} M_{3d}^2 \sin^2(\theta_{3d})$ étant inclus dans le développement au premier ordre de l'énergie d'anisotropie intrinsèque du sous-réseau 3d:

$$E_{ANI}(\theta_{3d}) = (K_1 + S_{3d}^{3d} M_{3d}^2) \sin^2(\theta_{3d}) + K_2 \sin^4(\theta_{3d})$$

Les sommes de réseau S_m^n sont calculées en considérant la contribution des atomes m sur un atome n à l'intérieur d'une sphère centrée sur l'atome n et dont le rayon est fixé par la convergence des sommes de réseau. Les valeurs des moments $M_{3d}(T)$, associés au sous-réseau 3d, sont déduites des courbes d'aimantation réduites $M(T/T_c) / M(0)$ obtenues pour les composés isomorphes du système $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$, où $M(0)$ est déterminé à partir de l'aimantation spontanée en attribuant un moment de $7 \mu_B$ aux atomes de gadolinium. La procédure se justifie par les très fortes interactions d'échange 3d-3d ($-\alpha \gg 1$). L'aimantation du gadolinium $M_{Gd}(T)$ se calcule au moyen de la fonction de Brillouin d'indice $J = 7/2$:

$$M_{Gd}(T) = M_{Gd}(0) B_J(g_J \mu_B J H_{Gd} / k_B T) \quad g_J = 2$$

où k_B est la constante de Boltzman et H_{Gd} le champ total agissant sur les moments du gadolinium. Celui-ci résulte de la somme vectorielle du champ appliqué et des champs moléculaires relatifs aux interactions d'échange inter-réseaux 3d-4f et intra-réseau 4f-4f soit:

$$H_{Gd} = H \cos(\theta_{Gd} - \psi) + n M_{3d}(T) \cos(\theta_{3d} - \theta_{Gd}) + n \beta M_{Gd}(T)$$

Il convient de noter que l'échange 4f-4f est d'un ordre de grandeur inférieur ($-\beta \ll 1$) à l'échange 3d-4f et que son effet est pratiquement négligeable.

Pour un ensemble de valeurs des quatre paramètres n (échange 3d-4f) et K_1 , K_2 , p (paramètres intrinsèques d'anisotropie du sous-réseau 3d) fixés, la minimisation de l'énergie libre F fournit les variations isothermes calculées de l'aimantation

$$M(H,T) = M_{3d}(T) (1 - p \sin^2 \theta_{3d}) \cos (\theta_{3d} - \psi) + M_{Gd}(T) \cos (\theta_{Gd} - \psi)$$

que l'on compare aux isothermes expérimentales. Les paramètres n , K_1 , K_2 et p sont ajustés lorsque l'accord entre le calcul et l'expérience est satisfaisant. D'éventuelles désorientations sont estimées en affinant l'angle ψ . La variable de champ moléculaire n est préalablement obtenue par affinement de la variation thermique de l'aimantation spontanée $M_s(T) = |M_{Gd}(T) - M_{3d}(T)|$. La contribution de champ démagnétisant, traduisant l'anisotropie de forme de l'échantillon, est prise en compte en soustrayant l'énergie correspondante à l'énergie libre. Enfin, la minimisation de l'énergie libre est introduite dans une procédure de moindres carrés, qui minimise la fonction:

$$\Phi = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} |M(H_i, T) - M_E(H_i)|^2 \quad \text{où } \sigma_i \text{ représente la précision des mesures.}$$

En sus de la non-colinéarité v des moments induite par le champ appliqué, il est intéressant de noter l'effet de la variation du module de l'aimantation du gadolinium sur la flexibilité de la configuration des moments. En effet, cette variation, due à la variation du champ H_{Gd} agissant sur les moments du gadolinium, négligeable à basse température, modifie notablement l'angle v de non-colinéarité à plus haute température, en raison d'une modification importante de l'énergie d'échange $-n M_{3d}(T) M_{Gd}(T) \cos (\theta_{3d} - \theta_{Gd})$.

A titre illustratif, nous avons représenté sur la figure II-7, les résultats de l'affinement effectué pour le composé monocristallin $GdCo_5$, antérieurement à notre étude [62]. Les isothermes calculées ont été ajustées à l'expérience en ne libérant parmi les paramètres inconnus que la constante K_1 associée au cobalt; la constante K_2 ainsi que le paramètre p ont été fixés comme dans YCo_5 . L'affinement du coefficient de champ moléculaire n conduit à la valeur $n = -16,5 \text{ K}/\mu_B^2$. Celui-ci correspond à un champ moléculaire agissant sur les moments du gadolinium $nM_{3d} = 2,19 \text{ MOe}$ à 4,2 K. En retranchant les interactions dipolaires entre les moments du cobalt, existant déjà dans YCo_5 , la contribution dipolaire liée à l'existence du magnétisme du gadolinium vaut -1.67 K/formule . Le meilleur affinement de l'isotherme de l'aimantation mesurée à 4,2 K est obtenu avec une constante K_1 associé au cobalt, atteignant 78.25 K/formule . Cette valeur est de 50% supérieure à celle mesurée pour le composé YCo_5 .

La constante d'anisotropie apparente K_{1a} du composé, déterminée expérimentalement à partir des isothermes de l'aimantation par la méthode usuelle de Sucksmith-Thompson, augmente avec la température. Cette variation, anormale par rapport à celle correspondant au composé YCo_5 , est une conséquence de la flexibilité induite sous champ de la configuration des moments qui s'amenuise à mesure que la température augmente. L'analyse quantitative des processus d'aimantation, à différentes températures, tenant compte de cette flexibilité sous champ, fournit la constante

d'anisotropie intrinsèque K_1 affinée du cobalt dans ce composé. Sa variation thermique est représentée en traits pointillés sur la figure II-7. Elle est homothétique aux variations thermiques expérimentales de la constante K_1 associée au cobalt, déterminées pour les composés YCo_5 et $LaCo_5$ [63]. Celles-ci sont également représentées sur la figure II-7. Cependant, les valeurs calculées obtenues sont nettement supérieures à celles mesurées pour les deux composés YCo_5 et $LaCo_5$. Un tel excès d'anisotropie ne peut résulter, comme nous le montrons par la suite, que d'une anisotropie de l'interaction d'échange 3d-4f.

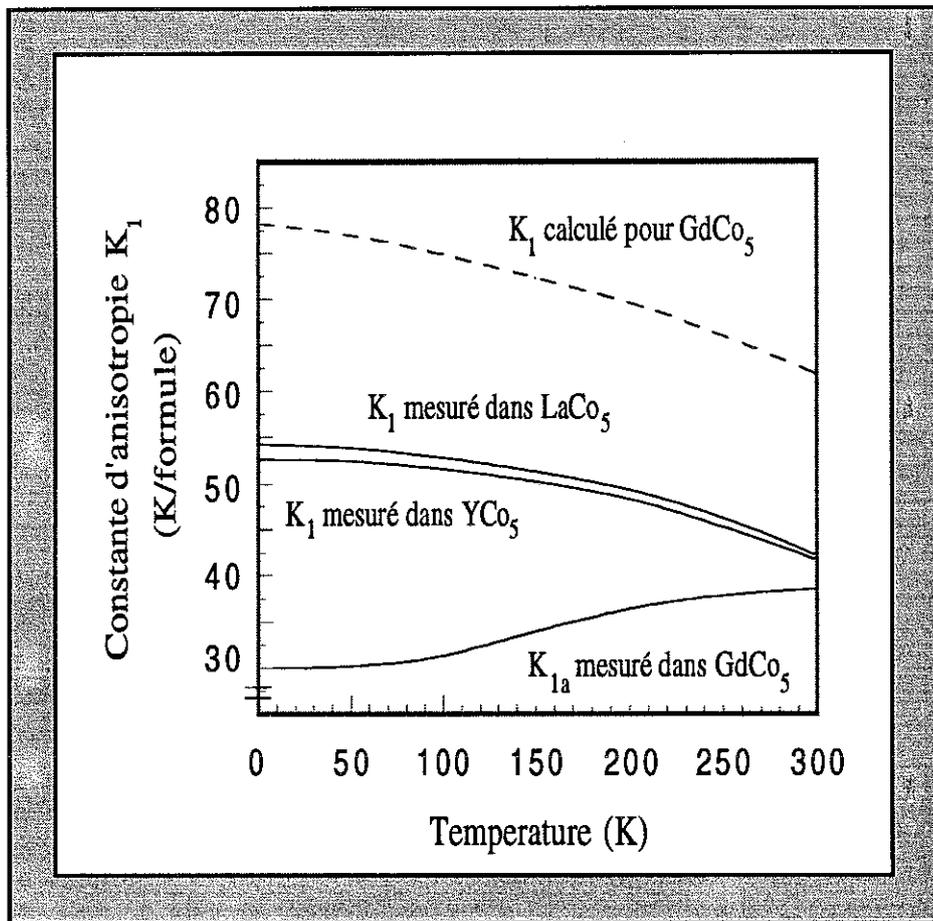


Figure II-7: Variations thermiques des constantes d'anisotropie du premier ordre mesurées dans YCo_5 et $LaCo_5$, de la constante apparente mesurée dans $GdCo_5$ et variation thermique de la constante d'anisotropie du premier ordre affinée pour $GdCo_5$

Une étude quantitative des processus d'aimantation des différents composés $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$ que nous avons élaborés, peut être effectuée dans le modèle à deux sous réseaux développé précédemment, tant que le magnétisme 3d associé au sous-réseau

(Co_{1-x}Ni_x) reste un magnétisme bien établi. En effet, ce modèle ne peut rendre compte des effets de champ magnétique sur d'éventuelles instabilités du magnétisme 3d qui nécessiteraient une analyse spécifique. Par ailleurs, la comparaison de la constante d'anisotropie K₁ intrinsèque, associée au magnétisme 3d, avec celle déduite expérimentalement des composés isomorphes du système Y(Co_{1-x}Ni_x)₅, suppose implicitement que le magnétisme 3d dans ces derniers est également bien établi. Ceci impose de ne considérer que les composés dont la concentration en nickel x est inférieure ou égale à 0.4. Comme pour le composé GdCo₅, un excès systématique d'anisotropie intrinsèque associée au sous réseau 3d, est alors mis en évidence par la procédure de minimisation numérique ci-dessus considérée.

En raison de la gamme de températures de mesure utilisée, il nous a été possible de mettre directement en évidence cet excès d'anisotropie, en comparant simplement la variation thermique expérimentale de la constante d'anisotropie apparante K_{1a} d'un composé du système Gd(Co_{1-x}Ni_x)₅ à la variation thermique expérimentale de la constante d'anisotropie K_{1,y} mesurée sur le composé isomorphe du système Y(Co_{1-x}Ni_x)₅. En effet, dans tous les composés du système Gd(Co_{1-x}Ni_x)₅, la déformation de la structure ferrimagnétique sous champ implique que la constante d'anisotropie K_{1a} soit toujours inférieure à la contribution intrinsèque K₁ du sous réseau des électrons d et ce à toute température. Ceci est explicite quand la déformation, i.e. l'angle de non colinéarité ν de la structure ferrimagnétique, reste faible. On montre alors analytiquement que les constantes K_{1a} et K₁ sont reliées par la relation:

$$\frac{1}{K_{1a}} = \frac{1}{K_1} - \frac{2}{M_s^2(T)} \frac{M_{Gd}(T)}{n M_{3d}(T)}$$

Cette expression est obtenue en linéarisant, en premier lieu, l'énergie libre F au second ordre en ν , puis en la minimisant par rapport à cette variable. On en déduit, en première approximation $\nu = -\frac{H M_{3d}}{n M_{Gd} M_{3d}} \sin\theta_{3d}$. Cet angle de non colinéarité est réintroduit dans l'expression de l'énergie libre qui est alors minimisée par rapport à la variable θ_{3d} d'orientation de l'aimantation du sous-réseau 3d. On obtient alors la relation linéaire:

$$M = \left(\frac{M_s^2}{2 K_1} - \frac{1}{n} \frac{M_{Gd}}{M_{3d}} \right) H$$

en négligeant les effets d'ordre supérieur des anisotropies magnétiques, i.e. p et K₂. Ceci n'est valide qu'en champ magnétique appliqué faible, pour lesquels ne se manifestent, en première approximation, que les effets liés à la constante d'anisotropie du premier ordre, combinés à une faible déformation de la structure ferrimagnétique. Ceci est le cas dans la gamme de champs de nos mesures. On observe alors une isotherme de l'aimantation

quasiment linéaire quand le champ est appliqué selon une direction de difficile aimantation, définissant K_{1a} au travers de la relation:

$$M = \frac{M_s^2}{2 K_{1a}} H, \text{ d'où la relation sus décrite entre } K_{1a} \text{ et } K_1.$$

Il résulte des considérations précédentes que s'il existe une gamme de températures pour laquelle $K_{1a} > K_{1,Y}$, alors nécessairement $K_1 > K_{1,Y}$ et un excès d'anisotropie est de visu, mis en évidence. Sur les figures II-8 et II-9, nous avons reporté les variations thermiques des constantes d'anisotropie apparente et intrinsèque, K_{1a} et $K_{1,Y}$, respectivement obtenues pour des concentrations en nickel x égales à 0.15 et 0.3. Dans

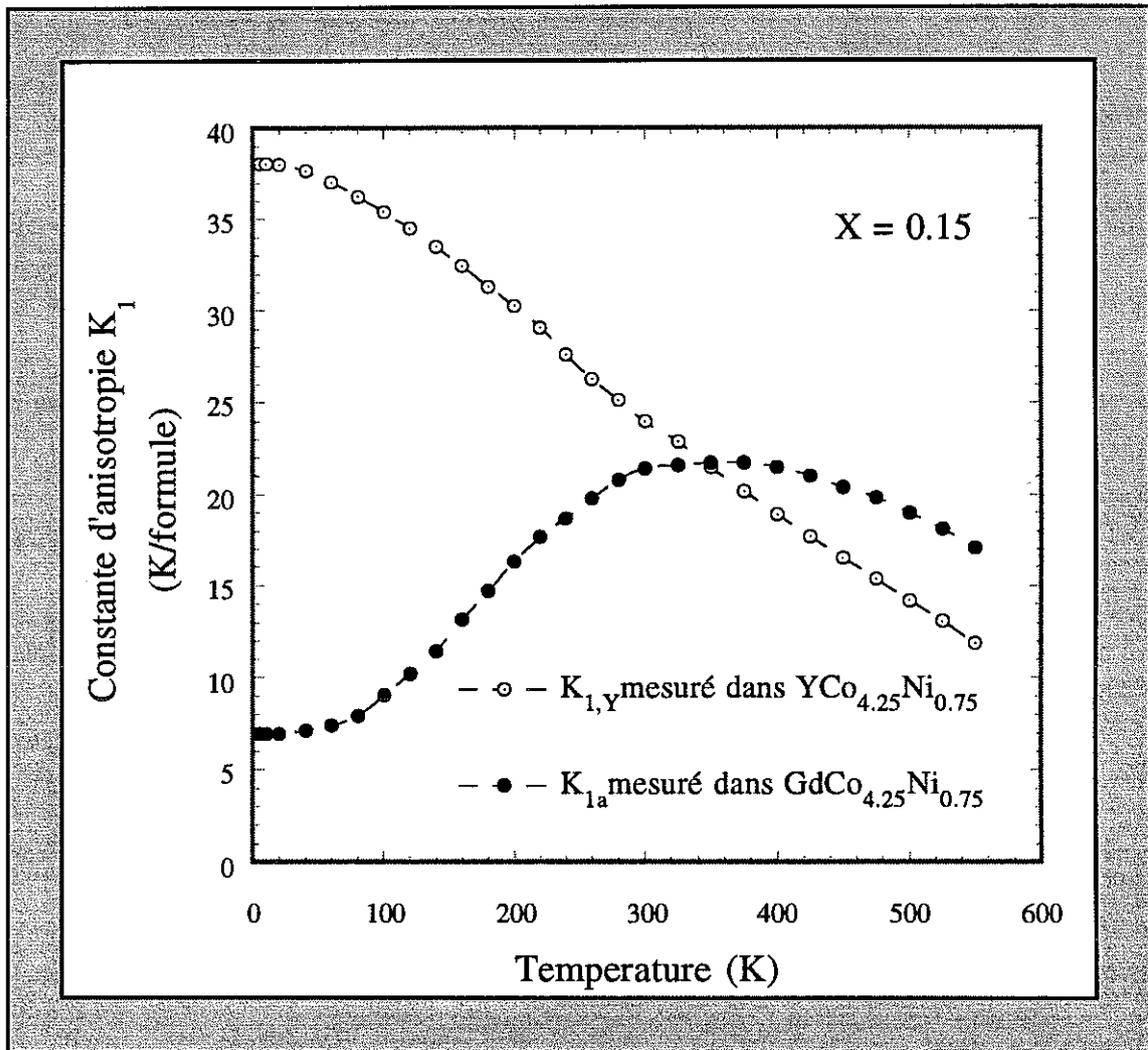


Figure II-8: Variation thermique de la constante d'anisotropie apparente du premier ordre K_{1a} mesurée dans $GdCo_{4.25}Ni_{0.75}$ comparée à la variation thermique de la constante d'anisotropie du premier ordre $K_{1,Y}$ mesurée dans $YCo_{4.25}Ni_{0.75}$

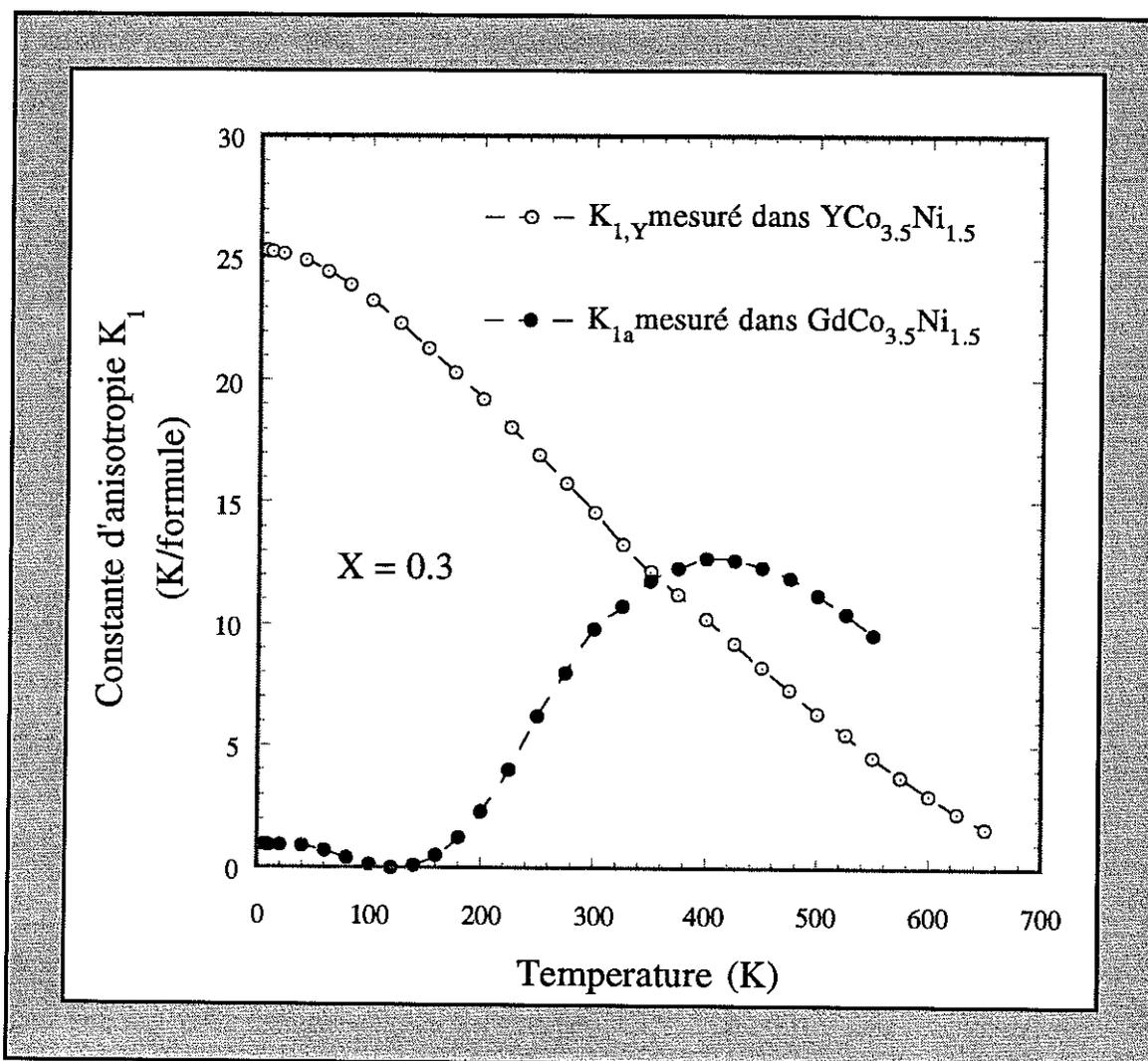


Figure II-9: Variation thermique de la constante d'anisotropie apparente du premier ordre K_{1a} mesurée dans $GdCo_{3.5}Ni_{1.5}$ comparée à la variation thermique de la constante d'anisotropie du premier ordre $K_{1,Y}$ mesurée dans $YCo_{3.5}Ni_{1.5}$

les deux cas, pour les températures supérieures à 350 K, on observe des valeurs de la constante d'anisotropie apparente K_{1a} , mesurées sur les composés $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$, supérieures à celles de la constante d'anisotropie intrinsèque $K_{1,Y}$, mesurée sur les composés $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$. Un excès d'anisotropie est donc mis en évidence dans les composés du système $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$ à magnétisme 3d bien établi. Cet excès d'anisotropie est expérimentalement manifeste à haute température car alors les effets de non-colinéarité de la configuration ferrimagnétique, induite par le champ, deviennent moins drastiques. En appliquant à basse température la relation reliant K_{1a} et K_1 , on estime l'excès d'anisotropie $\Delta K = K_1 - K_{1,Y}$ à 25 K/formule dans $GdCo_5$, à 21 K/formule dans $GdCo_{4.25}Ni_{0.75}$ ($x=0.15$) et à 18 K/formule dans $GdCo_{3.5}Ni_{1.5}$

($x=0.3$). Cette dernière valeur est moins précise que les précédentes, compte tenu de la proximité d'un point de compensation, où K_{1a} perd toute signification physique.

L'excès d'anisotropie intrinsèque ΔK , mis en évidence dans les composés du système $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$, ne peut être attribué à une contribution d'origine dipolaire, relative au fort moment du gadolinium. En effet, celle-ci est estimée à -1.67 K/formule dans $GdCo_5$. Elle est négative, et surtout, elle est d'un ordre de grandeur inférieur à ΔK . Elle ne peut, non plus, être raisonnablement attribuée aux effets de substitutions aléatoires d'atomes de gadolinium par des paires d'atomes de cobalt, caractéristiques de la métastabilité de la phase RCO_5 . Ces substitutions ont pour effet de diminuer l'anisotropie intrinsèque des électrons d [64] mais conduiraient à des écarts stoechiométriques irréalistes des composés, d'autant plus que le nickel stabilise rapidement la phase RCO_5 . Enfin, des études par diffraction de neutrons polarisés ont montré que le magnétisme orbital des électrons d, dans les composés YCo_5 et $NdCo_5$ [65,66], est sensiblement le même. Il est donc difficile, pour expliquer l'excès ΔK , d'invoquer une différence de magnétisme orbital, qui serait alors trop important, entre les composés du système $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$ et ceux du système $Y(Co_{1-x}Ni_x)_5$. On peut indiquer, comme preuve supplémentaire d'un magnétisme orbital des électrons d peu différent d'un composé RCO_5 à l'autre, le fait que l'énergie d'anisotropie mesurée dans le composé $LaCo_5$ est proche de celle mesurée dans le composé YCo_5 . Il convient enfin de mentionner que l'existence d'un excès d'anisotropie du même type que celui que nous avons mis en évidence, n'est pas propre aux composés RCO_5 . Il a également été observé dans le système $RCO_{4-x}Fe_xB$ par Drzazga [67] et très récemment dans le système $Y_{1-x}Gd_xCo_4B$ par Hong et al.[68].

L'excès d'anisotropie ΔK observé résulte en fait d'une anisotropie des interactions d'échange 3d-4f. Celle-ci participe au bilan énergétique, déterminant les processus d'aimantation du système $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$, au même titre que la constante d'anisotropie effective $K_1 + S_{3d}^{3d} M_{3d}^2$ du sous-réseau 3d, et s'ajoute donc à celle-ci.

Les interactions d'échange 3d-4f procèdent d'un mécanisme relativement complexe et sont médiées par les électrons 5d [69]. A la formation d'un alliage entre une terre rare R et un métal de transition 3d M, les états 5d de la terre rare et les états 3d du métal s'hybrident fortement. Quand un moment se stabilise sur un site du métal, l'énergie des états de spin majoritaires est abaissée, réduisant pour ces états, l'hybridation 3d-5d. Ceci diminue le nombre d'électrons 5d dans l'état de spin majoritaire des électrons 3d. L'effet inverse se produit pour les états de spin minoritaires des électrons 3d, le tout induisant une densité d'aimantation 5d opposée à l'aimantation 3d. Les électrons 5d interagissent à leur tour avec le spin des électrons 4f de l'élément R, au travers d'une interaction d'échange locale positive. Il en résulte un couplage négatif entre le moment des électrons 3d et le spin des électrons 4f. Compte tenu du magnétisme orbital des électrons f, le

couplage effectif R-M entre les moments 3d et 4f est alors soit positif soit négatif (figure II-10).

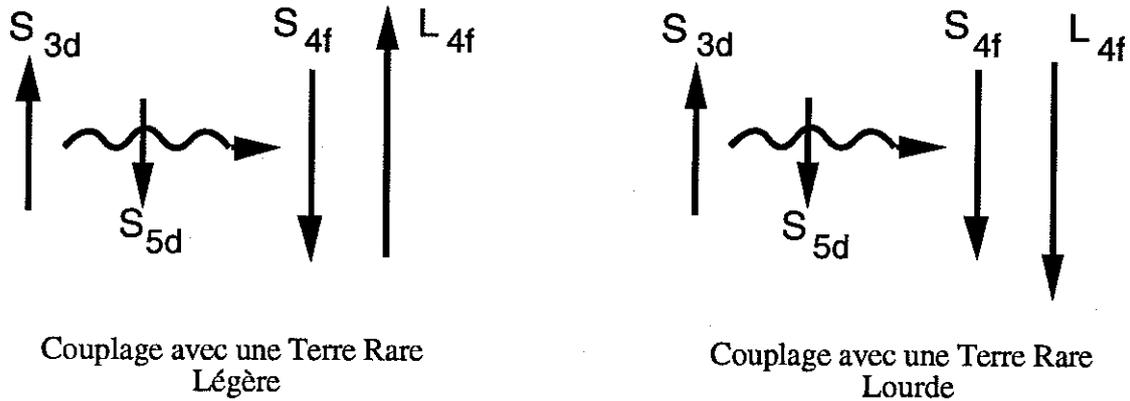


Figure II-10: Schématisation du couplage d'échange 3d-4f

Selon Brooks et al. [70], le coefficient n_{R-M} du couplage R-M est proportionnel à la polarisation moyenne des électrons 5d. Une anisotropie de cette polarisation devrait alors conduire à une dépendance angulaire du coefficient n_{R-M} , à l'origine d'une anisotropie des interactions d'échange R-M. Elle conduirait à un champ moléculaire tensoriel donnant lieu à une énergie d'échange de la forme $-n (1 - \xi \sin^2 \theta_{3d}) \vec{M}_{3d} \cdot \vec{M}_{Gd}$ où ξ représente l'anisotropie de la polarisation des électrons 5d. Il en résulte une énergie d'anisotropie du type $K_{1,3d-4f} \sin^2 \theta_{3d}$ où $K_{1,3d-4f}$ est égale à $-n \xi M_{3d} M_{Gd} \cos v$. Cette quantité est constante au premier ordre par rapport à l'angle de non-colinéarité v entre les moments des sous-réseaux 3d et 4f. Ceci étant, Kondorski et Straube [71] ont montré, en appliquant le couplage spin-orbite en perturbation sur la structure électronique du nickel métallique, qu'une anisotropie de la contribution de spin à l'aimantation de l'ordre de 10^{-4} en valeur relative pouvait être induite. Le couplage spin-orbite agissant sur les électrons 5d d'une terre rare est de deux ordres de grandeur supérieur. Une anisotropie relative, de l'ordre de $\xi=10^{-2}$ de la contribution de spin à la polarisation des électrons 5d, est alors attendue. Elle fournirait une anisotropie de l'énergie d'échange 3d-4f de l'ordre du centième de sa valeur. Celle-ci est estimée, à partir de la variation thermique de l'aimantation du sous-réseau de gadolinium, à 1188 K/formule dans les composés $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_5$ et conduit à des valeurs de l'anisotropie de l'échange 3d-4f de l'ordre des excès d'anisotropie ΔK observés expérimentalement.

EN CONCLUSION

L'étude du système $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ a permis d'apprécier l'effet des interactions d'échange 3d-4f sur les instabilités du magnétisme 3d du sous-réseau ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$). On montre en effet que l'aimantation de ce sous-réseau a pratiquement la même valeur que dans les composés $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$, dans la gamme de concentration $x \leq 0.4$ (i.e. pour les composés riches en cobalt). Par contre, pour les composés riches en nickel, les aimantations correspondantes diffèrent de manière importante, en raison du champ d'échange dû au gadolinium qui stabilise alors un état de haute aimantation.

L'étude quantitative des processus d'aimantation, mesurés dans les différents composés, a par ailleurs, montré que les effets de non-colinéarité du ferrimagnétisme induite sous champ, sont drastiques. Ils conduisent à une anisotropie magnétocristalline effective des composés beaucoup plus faible que celle inhérente au sous-réseau ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$). En corrigeant ces effets de non-colinéarité, nous mettons en évidence l'existence d'une anisotropie de l'interaction d'échange 3d-4f. Celle-ci est interprétée comme résultant d'une anisotropie de la polarisation des électrons 5d, médiateurs de ces interactions d'échange. Cependant, d'autres sources de cette anisotropie d'échange sont envisageables. Un effet d'hybridation 3d-5d préférentielle en composante orbitale des fonctions d'onde n'est, par exemple, pas à exclure.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DENSITE D'AIMANTATION DU COMPOSE YCO_3Ni_2

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DENSITE D'AIMANTATION DU COMPOSE YCo_3Ni_2

Une analyse microscopique fine de l'aimantation dans un cristal peut s'effectuer par diffraction de neutrons polarisés. Cette expérience a été réalisée sur le composé YCo_3Ni_2 , en utilisant le diffractomètre D3B de l'institut Laue-Langevin à Grenoble.

III-1 PRINCIPE EXPERIMENTAL

La diffusion d'un neutron par une autre particule magnétique dépend entre autres de l'orientation relative des moments magnétiques portés par les deux particules en interaction. Les noyaux atomiques dans un cristal sont en général de spin non nul. Cependant, ce spin nucléaire s'oriente de manière aléatoire dans les conditions usuelles de température et de champ magnétique appliqué, de sorte que la section efficace de diffusion cohérente sur ces noyaux est indépendante de la polarisation du faisceau de neutrons incidents. A l'opposé, les électrons non appariés peuvent conduire à un ordre magnétique dans le cristal. Dans ce cas, la section efficace de diffusion cohérente dépend de la polarisation du faisceau et de la direction de l'aimantation.

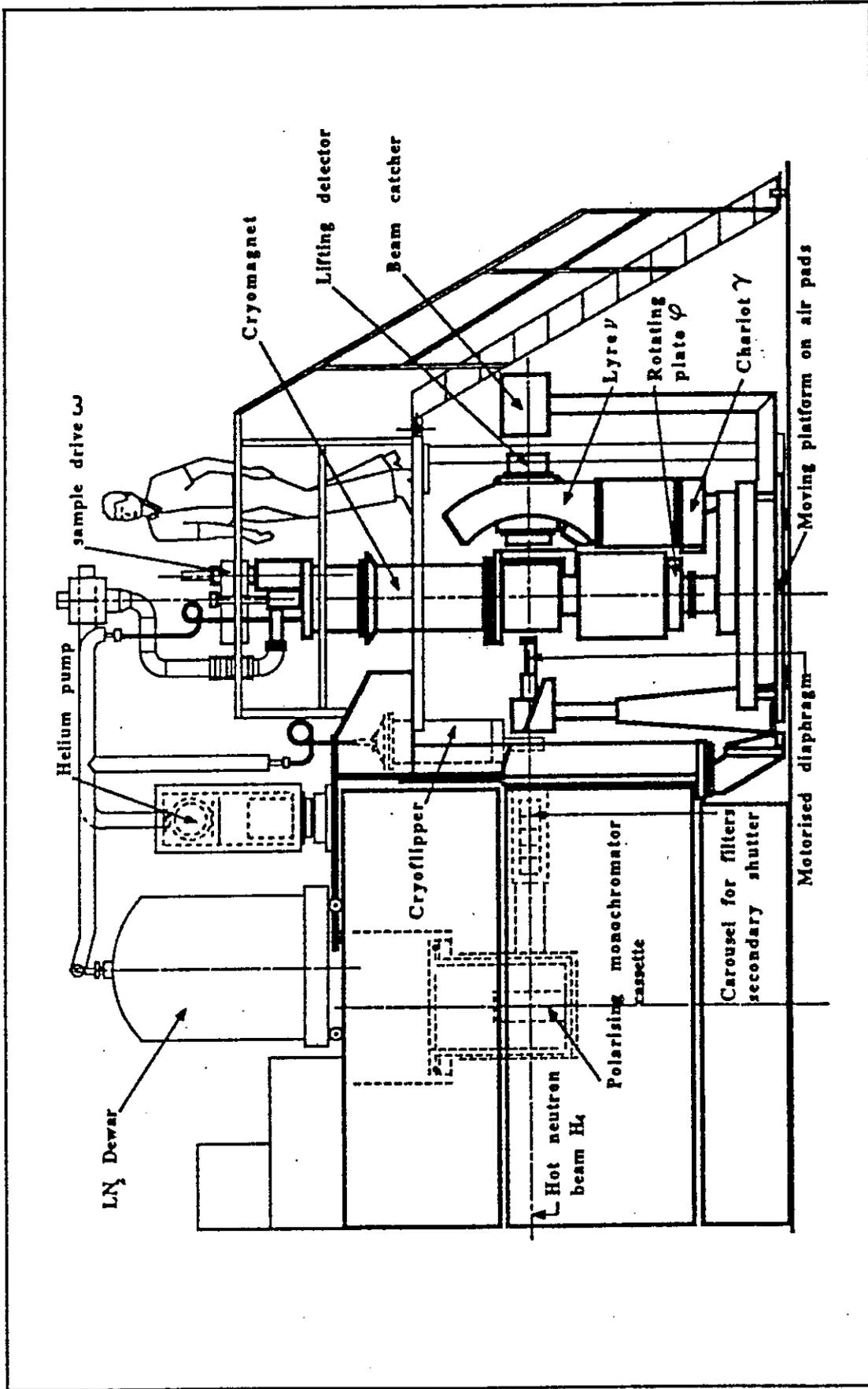


Figure III-1: Schématisation du diffractomètre D3B de l'institut Laue-Langevin à Grenoble

Ainsi, pour un cristal ferromagnétique et un faisceau de neutrons parfaitement polarisé dans la direction (+) ou en sens inverse (-) de l'aimantation, les sections efficaces cohérentes des pics de Bragg sont données, dans l'approximation de Born de la théorie cinématique, par:

$$\sigma^{\pm}(\vec{h}) = F_N^2(\vec{h}) + q^2 F_M^2(\vec{h}) \pm 2q^2 F_N(\vec{h}) F_M(\vec{h})$$

où $F_N(\vec{h})$ et $F_M(\vec{h})$ sont respectivement les facteurs de structure nucléaire et magnétique. Le facteur q^2 est égal à $\sin^2\alpha$ où α est l'angle entre le vecteur de diffusion \vec{h} et la direction du ferromagnétisme. Il exprime le fait que seule la composante de l'aimantation perpendiculaire au vecteur de diffusion donne lieu à la diffusion.

Le principe de mesure par diffraction de neutrons polarisés est de comparer les intensités diffractées pour les deux états opposés de polarisation initiale du faisceau incident. Le rapport de ces deux intensités définit le rapport de polarisation $R(\vec{h})$. Si le cristal est centrosymétrique, les facteurs de structure nucléaires et magnétiques sont réels. Le rapport de polarisation s'écrit alors:

$$R(\vec{h}) = \frac{1/q^2 + \gamma^2(\vec{h}) + 2\gamma(\vec{h})}{1/q^2 + \gamma^2(\vec{h}) - 2\gamma(\vec{h})} \quad \text{avec} \quad \gamma(\vec{h}) = \frac{F_M(\vec{h})}{F_N(\vec{h})}$$

La mesure du rapport de polarisation $R(\vec{h})$ d'un pic de Bragg, caractérisé par un vecteur de diffusion \vec{h} , permet d'obtenir $\gamma(\vec{h})$ et donc le facteur de structure magnétique $F_M(\vec{h}) = \gamma(\vec{h}) F_N(\vec{h})$ par résolution de l'équation précédente.

En raison du terme croisé $F_N(\vec{h}) F_M(\vec{h})$, inexistant en diffraction de neutrons non polarisés, cette méthode permet une grande sensibilité dans la détermination des facteurs de structure magnétique $F_M(\vec{h})$ mais suppose une connaissance précise du facteur de structure nucléaire $F_N(\vec{h})$.

III-2 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareillage que nous avons utilisé est un diffractomètre deux axes installé près de la source à haut flux de neutrons thermiques à l'I.L.L.. Il est représenté sur la figure III-1. Le faisceau de neutrons non polarisés est diffracté par un monochromateur amovible qui a le double rôle d'extraire un faisceau de neutrons monocinétique et de le polariser. Ce monochromateur peut être un cristal de fer-cobalt ($\text{Fe}_{0.08}\text{Co}_{0.92}$) ou un alliage d'Heusler (Cu_2MnAl). Si celui-ci est un cristal de fer-cobalt, on utilise la réflexion de Bragg (2 0 0) dont le rapport F_M/F_N est égal

à +1. S'il s'agit de l'alliage d'Heusler, on utilise la réflexion (1 1 1) pour laquelle on a F_M/F_N égal à -1. Un champ magnétique polariseur vertical rend le cristal monodomaine, de sorte qu'il ne réfléchisse qu'un des deux états du spin. La polarisation est maintenue sur tout le trajet du faisceau incident par un champ guide d'une centaine d'Oersted. Le renversement du sens de la polarisation est obtenu par retournement brusque (non adiabatique) du champ guide par l'intermédiaire d'un écran supraconducteur. L'échantillon étudié est placé au centre magnétique d'une bobine supraconductrice à accès axial, avec l'axe \vec{c} de facile aimantation vertical et parallèle au champ magnétique appliqué. Il est alors refroidi jusqu'à 4.2 K sous ce champ appliqué de 46 kOe, afin d'éviter la formation de domaines magnétiques.

III-3 MESURES ET CORRECTIONS EXPERIMENTALES

Nous avons entrepris la mesure des rapports de polarisation R de tous les pics de Bragg (h k 0) de la strate équatoriale de diffusion, contenus dans le disque de l'espace réciproque de rayon $d^*/2 = \sin\theta/\lambda = 1\text{\AA}^{-1}$. Ces mesures ont été effectuées pour une longueur d'onde du faisceau de neutrons incident de 0.843 Å. Le diffractomètre comportant un détecteur à compteur levant, des mesures de rapports de polarisation peuvent également être effectuées sur des pics de Bragg des strates de diffusion supérieures. Ces mesures ont été entreprises pour la strate l=1. Celle-ci est la seule accessible pour la longueur d'onde utilisée du faisceau de neutrons incident, compte tenu de la limitation en angle de levée du détecteur (23°). Afin d'obtenir les rapports de polarisation des pics de Bragg des strates de diffusion supérieures l=2 et l=3, des mesures ont été effectuées avec des longueurs d'onde λ du faisceau de neutrons incident de 0.711 Å et de 0.477 Å.

Pour déduire les rapports γ des rapports de polarisation R mesurés, deux types de corrections expérimentales sont à effectuer. Le premier type est relatif aux imperfections expérimentales, à savoir une polarisation du faisceau incident non idéale et une contamination par la composante harmonique de longueur d'onde moitié $\lambda/2$. Le second type est spécifique au processus de diffraction dans le cristal. Il s'agit de la dépolarisation des neutrons par l'échantillon, de l'extinction tenant compte des effets de couplage entre onde incidente et onde réfléchie et de la diffraction multiple que nous considérerons négligeable. La correction d'absorption, dont nous devons tenir compte dans des mesures d'intensités de diffraction de neutrons non polarisés, n'intervient pas au niveau du rapport de polarisation. En effet, cette correction affecte de façon identique les intensités, pour

les deux sens de polarisation initiale du faisceau incident et disparaît donc lors du rapport de ces intensités.

Les formules, permettant de calculer les quantités γ à partir des rapports de polarisation R mesurés, en tenant compte de ces corrections expérimentales peuvent être entièrement explicitées [65]. Ces formules montrent que les imperfections expérimentales affectent fortement les raies pour lesquelles la quantité γ est voisine de +1, i.e. pour des valeurs du rapport R très grand, ou pour lesquelles γ est proche de -1, i.e. pour des valeurs de R voisines de 0.

La correction de polarisation incomplète du faisceau de neutrons incident, ainsi que la contamination en $\lambda/2$, sont obtenues en mesurant les rapports de polarisation du pic de Bragg (2 0 0) d'un cristal test de fer-cobalt ($\text{Fe}_{0,08}\text{Co}_{0,92}$). Le facteur de structure magnétique, à la température ambiante, pour cette réflexion dite polarisante, est égal au facteur de structure nucléaire, de sorte que le rapport de polarisation est en principe infini si la polarisation du faisceau incident est parfaite. En réalité, il vaut $R = \frac{1+p}{1-pe}$ où p est la polarisation du faisceau de neutrons incident et e l'efficacité du renversement du sens de la polarisation. En raison de l'utilisation d'un écran supraconducteur, ce renversement est parfait et e vaut 1. On en déduit $p = \frac{R-1}{R+1}$. Aux longueurs d'onde λ du faisceau de neutrons incident, sélectionnées pour notre étude, les rapport de polarisation R mesurés sur le cristal test et les polarisations du faisceau incident qui s'en déduisent, sont reportés dans le tableau III-1. La contamination en $\lambda/2$, aux différentes longueurs d'onde, est rendue très faible par l'utilisation de filtres absorbants appropriés (In à $\lambda=0.477 \text{ \AA}$, Ir à $\lambda=0.711 \text{ \AA}$ et Er à $\lambda=0.843 \text{ \AA}$).

λ (Å)	$R(\lambda)$	p	$C(\lambda)$
0.843	71.43(32)	0.972(5)	0.0009(4)
0.711	56.53(38)	0.965(5)	0.0009(3)
0.477	36.36(70)	0.945(8)	0.0005(5)

Tableau III-1: Rapports de polarisation R , polarisation du faisceau incident et contamination en $\lambda/2$, aux longueurs d'onde $\lambda=\{0.843 \text{ \AA}, 0.711 \text{ \AA}, 0.477 \text{ \AA}\}$ pour la réflexion polarisante (2 0 0).

Les valeurs $C(\lambda)$ du rapport du flux de la composante harmonique sur le flux de la composante principale sont également reportées dans le tableau III-1. L'effet de dépolarisation des neutrons par l'échantillon, qui résulterait d'éventuelles inhomogénéités de lignes de champ à la surface de l'échantillon YCo_3Ni_2 étudié, a été considéré en mesurant la variation thermique du rapport de polarisation de la réflexion polarisante (1 0 0) du cristal. Ce rapport de polarisation vaut 23.12(8) à 2 K. Il augmente avec la température car le facteur de structure magnétique diminue. Il atteint 41.15(25) à 270 K. Il en résulte que la dépolarisation des neutrons par l'échantillon est faible. On calcule un facteur de dépolarisation $d = \frac{p'}{p}$ où p' est la polarisation effective après traversée de la surface de l'échantillon, supérieur à 0.98.

Un cristal réel est trop gros pour être traité par la théorie cinématique de la diffraction et en général trop imparfait pour être décrit par la théorie dynamique. On utilise alors le modèle du cristal mosaïque, pour lequel il est possible d'employer la théorie cinématique en introduisant la notion d'extinction. Dans ce modèle, le cristal est défini comme une juxtaposition de petits blocs parfaits, suffisamment petits pour que dans chacun d'eux le terme correctif à la théorie cinématique, correspondant à l'extinction primaire, soit faible. Ces petits blocs sont légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Le cristal comporte un nombre important de blocs qui se trouvent en position de réflexion. Un même faisceau incident pourra alors donner plusieurs diffractions successives avec une intensité chaque fois affaiblie, ce qui correspond à l'extinction secondaire. De plus, les petits blocs provoquent un élargissement du faisceau diffracté, ce qui donne une contribution à l'extinction secondaire liée à la taille des blocs. Le cristal mosaïque est donc décrit à l'aide de deux paramètres: t , la taille des blocs, et g , relié à la mosaïque η du cristal par la relation $g = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\eta}$. L'extinction primaire est décrite à l'aide du paramètre t et l'extinction secondaire à l'aide des deux paramètres t et g .

Afin d'apprécier ce phénomène d'extinction dans le cristal, fortement dépendant de la longueur d'onde λ du faisceau incident (en fait proportionnelle à λ^3), nous avons mesuré le rapport de polarisation de plusieurs pics de Bragg de forte intensité, aux différentes longueurs d'onde $\lambda = \{0.42 \text{ \AA}, 0.515 \text{ \AA}, 0.711 \text{ \AA}, 0.843 \text{ \AA}\}$ du faisceau de neutrons incident. Nous avons déterminé les paramètres d'extinction par un affinement de moindres carrés, en affinant également les facteurs de structure magnétiques, nécessaires au calcul des rapports de polarisation théoriques. Nous avons obtenu, pour la dimension moyenne t des blocs parfaits, une valeur de 6.45(90) μm , correspondant à une extinction primaire négligeable, et

une valeur de g égale à $860(80) \text{ rad}^{-1}$, traduisant une mosaïcité η_0 de $1.13(10)$ minute d'arc. Elle donne lieu à la contribution dominante de l'extinction secondaire.

En raison de la nécessité, inhérente à la méthode expérimentale, d'une connaissance précise de la structure cristallographique du composé étudié, i.e. de la série de ses facteurs de structure nucléaires, nous avons procédé à des mesures d'intensités de diffraction de neutrons non polarisés sur notre échantillon. Nous avons pour ce faire, utilisé un monochromateur de cuivre, sélectionnant les longueurs d'onde du faisceau incident via la réflexion de Bragg (2 2 0). Comme pour les rapports de polarisation R , nous avons mesuré les intensités des réflexions de Bragg ($k k l$) des strates de diffusion $l=0, 1, 2$ et $l=3$, respectivement aux longueurs d'onde $\lambda=0.843 \text{ \AA}$, $\lambda=0.711 \text{ \AA}$ et $\lambda=0.477 \text{ \AA}$ du faisceau de neutrons incident.

III-4 AFFINEMENT DE LA STRUCTURE NUCLEAIRE

La structure cristalline idéale des composés RM_5 où M désigne le sous-réseau ($Co_{1-x}Ni_x$), de classe cristalline holoèdre, appartient au groupe d'espace $P6/mmm$. Nous l'avons représentée sur la figure III-2. Elle peut être considérée comme un empilement compact alterné de deux types de couches planes d'atomes. La première couche est formée d'atomes R et M dans la proportion d'un atome R pour deux

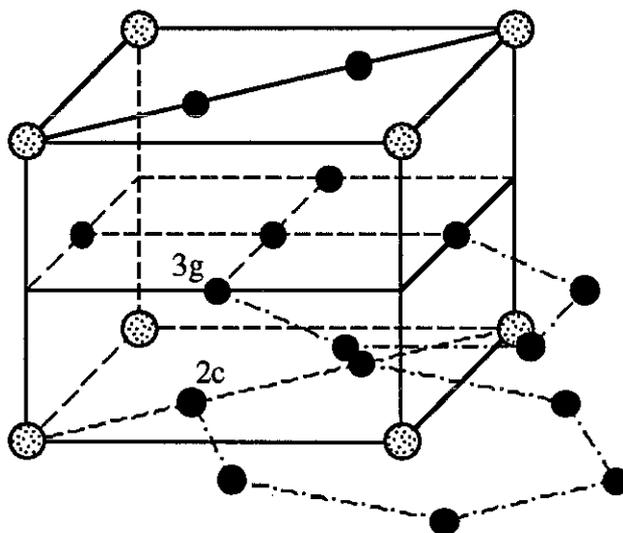


Figure III-2 : Structure des composés RM_5

Atomes	Sites	Symétries ponctuelles	Positions
R 	1a	6/mmm	(0,0,0)
M 	2c	$\bar{6}m2$	(1/3,2/3,0) (2/3,1/3,0)
	3g	mmm	(1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2) (1/2,1/2,1/2)

Tableau III-2 : Positions des atomes dans la structure hexagonale

atomes M (M_{2c}). Les atomes R sont situés au centre des hexagones formés par les atomes M_{2c} . La seconde couche ne comporte que des atomes M (M_{3g}) formant un réseau kagomé. Les positions atomiques et les symétries locales des sites occupés par ces atomes sont reportées sur le tableau III-2.

Cette structure cristallographique a été affinée par une méthode de moindres carrés. Les valeurs expérimentales des intensités intégrées ont été corrigées du facteur de Lorentz par le programme d'intégration des raies, et de l'absorption au moyen du facteur correctif $\exp(-\mu L_{\vec{h}})$, où $L_{\vec{h}}$ désigne, pour une réflexion de vecteur de diffusion \vec{h} , le parcours moyen des neutrons dans le cristal, et μ le coefficient linéaire d'absorption. Celui-ci varie avec la longueur d'onde et vaut $\mu(\lambda) = (0.7529 + 0.7784/\lambda) \text{ cm}^{-1}$. Le terme constant de cette expression provient pour l'essentiel, d'une contribution associée à une diffusion incohérente du nickel de nature isotopique non négligeable [72]. Le terme de l'expression dépendant de λ , résulte d'une contribution dominante de la section efficace d'absorption vraie du cobalt.

La contribution magnétique aux intensités intégrées mesurées I_{hkl} a été prise en compte à l'aide des valeurs du rapport $\gamma(hkl) = F_M(hkl)/F_N(hkl)$, déduites des mesures de rapports de polarisation R, effectuées pour les réflexions considérées. L'affinement a ainsi consisté à minimiser la quantité:

$$\Phi = \sum_{hkl} \frac{1}{\sigma_{hkl}^2} \left[|Y(hkl) - k F_N(hkl)|^2 \right]$$

avec $Y(hkl) = \left[\frac{I(hkl)}{1 + \gamma^2(hkl)} \right]^{1/2}$, et où F_N désigne le facteur de structure nucléaire, σ_{hkl}^2 la variance affectée à la réflexion (hkl) et k un facteur d'échelle.

Compte tenu des positions atomiques dans la structure, le facteur de structure nucléaire s'écrit:

$$F_N = b_Y T_Y + 2(O_{Co}^{2c} b_{Co} T_{Co2c} + O_{Ni}^{2c} b_{Ni} T_{Ni2c}) \cos \frac{2\pi}{3} (h-k) \\ + (O_{Co}^{3g} b_{Co} T_{Co3g} + O_{Ni}^{3g} b_{Ni} T_{Ni3g}) [(-1)^{h+1} + (-1)^{k+1} + (-1)^{h+k+1}]$$

où b_Y , b_{Co} , b_{Ni} sont les longueurs de Fermi de l'yttrium, du cobalt et du nickel, T_Y , T_{Co2c} , T_{Co3g} , T_{Ni2c} , T_{Ni3g} sont les facteurs de température associés à l'yttrium, au cobalt et au nickel pour les différents types de sites qu'ils occupent, et O_{Co}^{2c} , O_{Co}^{3g} , O_{Ni}^{2c} , O_{Ni}^{3g} , les probabilités d'occupation des sites 2c et 3g par les atomes de cobalt et de nickel.

Les longueurs de Fermi utilisées pour l'affinement sont $b_Y = 0.765 \cdot 10^{-12}$ cm pour l'yttrium, $b_{Co} = 0.25 \cdot 10^{-12}$ cm pour le cobalt et $b_{Ni} = 1.034 \cdot 10^{-12}$ cm pour le nickel [72]. La longueur de Fermi du nickel étant très supérieure à celle du cobalt, les taux d'occupation des sites 2c et 3g par les atomes de cobalt et de nickel pourront être déterminés très précisément.

Les facteurs de température T_Y , T_{Co2c} , T_{Co3g} , T_{Ni2c} , T_{Ni3g} rendent compte de l'agitation thermique des atomes d'yttrium, de cobalt et de nickel dans le cristal et dépendent de la symétrie des sites qu'ils occupent. D'une façon générale, ils s'expriment sous la forme:

$$\exp [-(\beta_{11} h^2 a^{*2} + \beta_{22} k^2 b^{*2} + \beta_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} h k a^* b^* + 2\beta_{31} h l a^* c^* + 2\beta_{23} k l b^* c^*)]$$

où \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* définissent le réseau réciproque. Le nombre de coefficients indépendants β_{ij} peut être réduit en tenant compte de la symétrie locale de chacun des sites [73]. Pour les sites 1a et 2c, on a: $\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}$, β_{33} et $\beta_{23} = \beta_{31} = 0$, et pour le site 3g: β_{11} , $\beta_{22} = 2\beta_{12}$, β_{33} et $\beta_{23} = \beta_{31} = 0$. En raison du peu de différence des masses atomiques du nickel et du cobalt, nous avons imposé dans l'affinement des facteurs de température égaux pour ces deux atomes ($T_{Co3g} = T_{Ni3g}$, $T_{Co2c} = T_{Ni2c}$).

Si O_{Co}^{3g} est la probabilité pour qu'un atome de cobalt occupe un site 3g avec $O_{Co}^{3g} = s$, la probabilité pour qu'un atome de cobalt occupe un site 2c vaut $O_{Co}^{2c} = \frac{3(1-s)}{2}$, la probabilité pour qu'un atome de nickel occupe un site 2c vaut $O_{Ni}^{2c} = 1 - \frac{3(1-s)}{2}$ et la probabilité pour qu'un atome de nickel occupe un site 3g, O_{Ni}^{3g} , est égale à $1-s$ ou encore à $\frac{2}{3}(1 - O_{Ni}^{2c})$.

Les paramètres d'extinction utilisés sont ceux que nous avons affinés à partir des mesures de rapport de polarisation R en fonction de la longueur d'onde du faisceau de neutrons incident.

Un affinement satisfaisant de la structure nucléaire est obtenu avec les paramètres reportés sur le tableau III-3. Le facteur de confiance pondéré de l'affinement vaut:

$$\sqrt{\frac{\Phi}{\sum_{hkl} \frac{1}{\sigma_{hkl}^2} |Y(hkl)|^2}} = 0.04, \text{ soit } 4\%$$

Sites	Atomes	Facteurs de Debye-Waller (Å ²)	Taux d'occupation des sites
1a	Y	$\beta_{11}(=\beta_{22}=2\beta_{12}) = 0.24$ (2) $\beta_{33} = 0.33$ (6) $\beta_{23}(=\beta_{31}) = 0$	1
2c	Co Ni	$\beta_{11}(=\beta_{22}=2\beta_{12}) = 0.43$ (2) $\beta_{33} = 0.25$ (8) $\beta_{23}(=\beta_{31}) = 0$	$O_{Co}^{2c} = 0.43$ (2) $O_{Ni}^{2c} = 0.57$ (2)
3g	Co Ni	$\beta_{11} = 0.24$ (3) $\beta_{22}(=2\beta_{12}) = 0.25$ (3) $\beta_{33} = 0.30$ (8) $\beta_{23}(=\beta_{31}) = 0$	$O_{Co}^{3g} = 0.71$ (1) $O_{Ni}^{3g} = 0.29$ (1)
Longueurs de diffusion utilisées: $b_Y = 0.765 \cdot 10^{-12}$ cm $b_{Co} = 0.250 \cdot 10^{-12}$ cm $b_{Ni} = 1.034 \cdot 10^{-12}$ cm		$\beta_{ij}^{2c}_{Co} = \beta_{ij}^{2c}_{Ni}$ $\beta_{ij}^{3g}_{Co} = \beta_{ij}^{3g}_{Ni}$ imposé dans l'affinement	Paramètres d'extinction: $t = 6.45$ (90) μm $g = 860$ (80) rad ⁻¹

Tableau III-3: Paramètres affinés de la structure nucléaire du composé YCo₃Ni₂ supposé sans défauts

Une occupation préférentielle du site 3g par les atomes de cobalt est mise en évidence. Le taux d'occupation correspondant est de 71%. Cette valeur est nettement supérieure à celle qui serait associée à une répartition aléatoire des atomes

de cobalt et de nickel dans la structure, auquel cas on aurait $s=3/5$. On remarquera par ailleurs, que le facteur de température associé au site 2c est, comparativement à ceux des sites 1a et 3g, très anisotrope. Il traduit une agitation thermique des atomes occupant ce site, plus importante dans le plan de base de la structure cristallographique que le long de l'axe \vec{c} .

En fait, la précision expérimentale de nos mesures nous permet d'apprécier la présence éventuelle des deux défauts structuraux caractéristiques de la phase RM_5 . L'un d'eux, caractéristique de la métastabilité des composés RCO_5 , consiste en un remplacement aléatoire d'atomes d'yttrium par des paires d'atomes de cobalt. L'autre type de défaut est celui rencontré dans les composés RNi_5 et consiste en un remplacement aléatoire d'atomes de nickel du site 2c par des atomes d'yttrium.

Le premier type de défaut mentionné est représenté sur la figure III-3. Un atome d'yttrium est remplacé par une paire d'atomes de cobalt constituant une haltère dont l'axe est perpendiculaire aux plans atomiques (\vec{a}, \vec{b}) . Une telle substitution provoque localement des déplacements, parallèlement à l'axe \vec{c} , des atomes occupant les sites 3g car la distance entre les deux atomes de l'haltère serait trop faible. Par contre les atomes occupant les sites 2c se ressèrent autour du centre de l'haltère. Ces substitutions sont celles qui, lorsqu'elles sont ordonnées selon une séquence bien définie, engendrent la phase R_2M_{17} . Nous noterons que les déplacements atomiques associés à ce type de défaut brisent la symétrie locale axiale des atomes du site 2c concerné, conduisant à une baisse locale d'anisotropie importante. A ce type de défaut structural est donc associé un défaut d'anisotropie magnétocristalline. Si on ne considère que ce type de défaut, l'affinement cristallographique est amélioré. le facteur de confiance pondéré vaut alors 2% et le taux de substitutions affiné est égal à 0.012(6).

Le second type de défaut consiste à remplacer un atome de nickel du site 2c par un atome d'yttrium et à opérer un glissement de vecteur $(1/3 \ 2/3 \ 0)$ des plans supérieurs au plan de substitution. Les atomes d'yttrium occupant les sites 1a étant alors trop proches de l'atome d'yttrium de substitution, s'éloignent du plan de substitution qui n'est plus matérialisé que par l'atome de nickel ou de cobalt du site 2c, non substitué. Ce type de défaut est schématisé sur la figure III-4. Il permet de générer les phases RM_2 , RM_3 , R_2M_7 et R_5M_{19} , lorsqu'il se produit de façon ordonnée, selon une séquence définie. Si on considère ce type de défaut dans l'affinement, celui-ci ne présente pas d'amélioration sensible et fournit un taux de substitutions égal à 0.004(8) qui n'est pas significatif. Il est ainsi peu probable que ce type de défaut survienne.

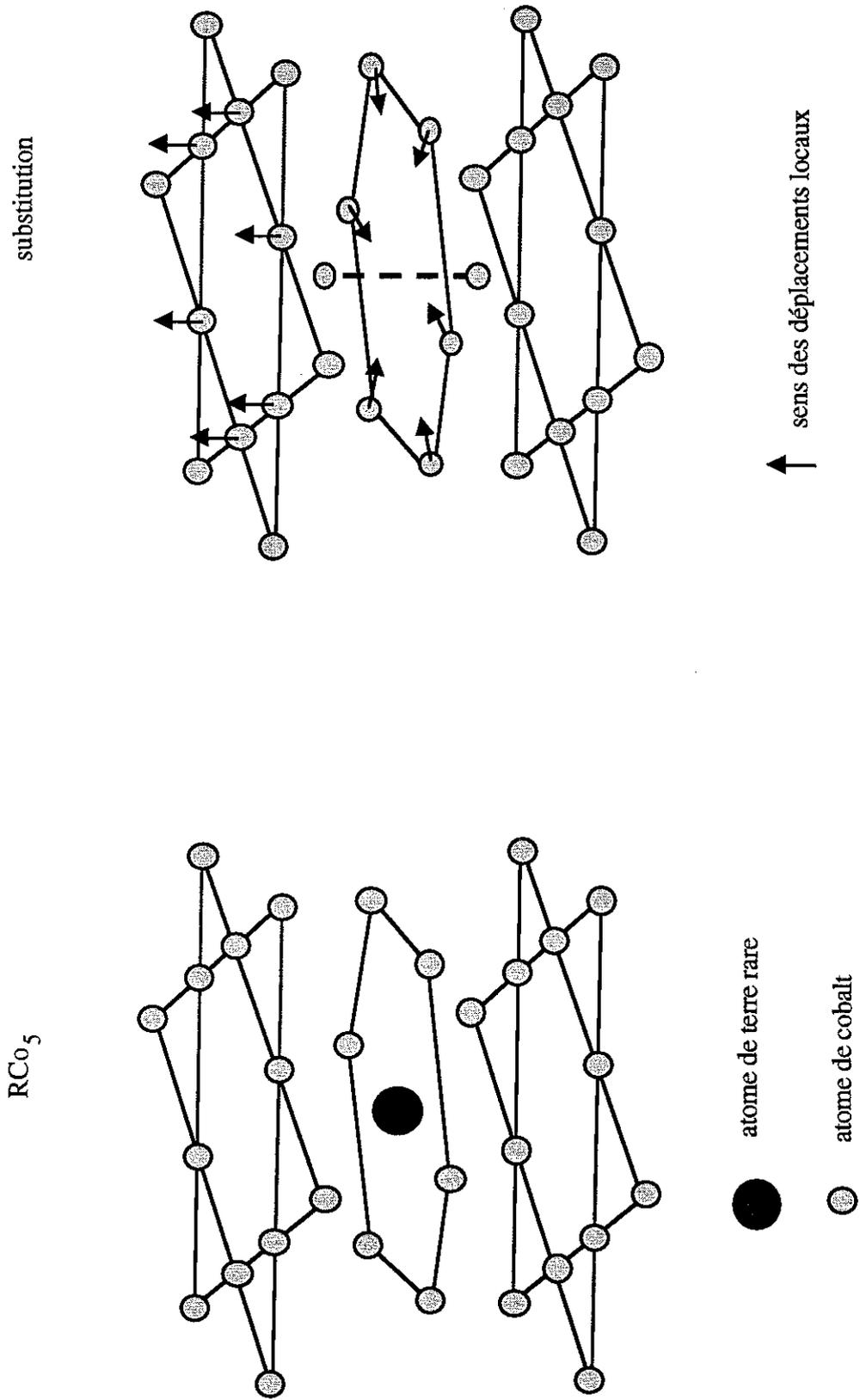


Figure III-3: Schématisation du défaut structurel caractéristique de la métastabilité des composés RCO_5

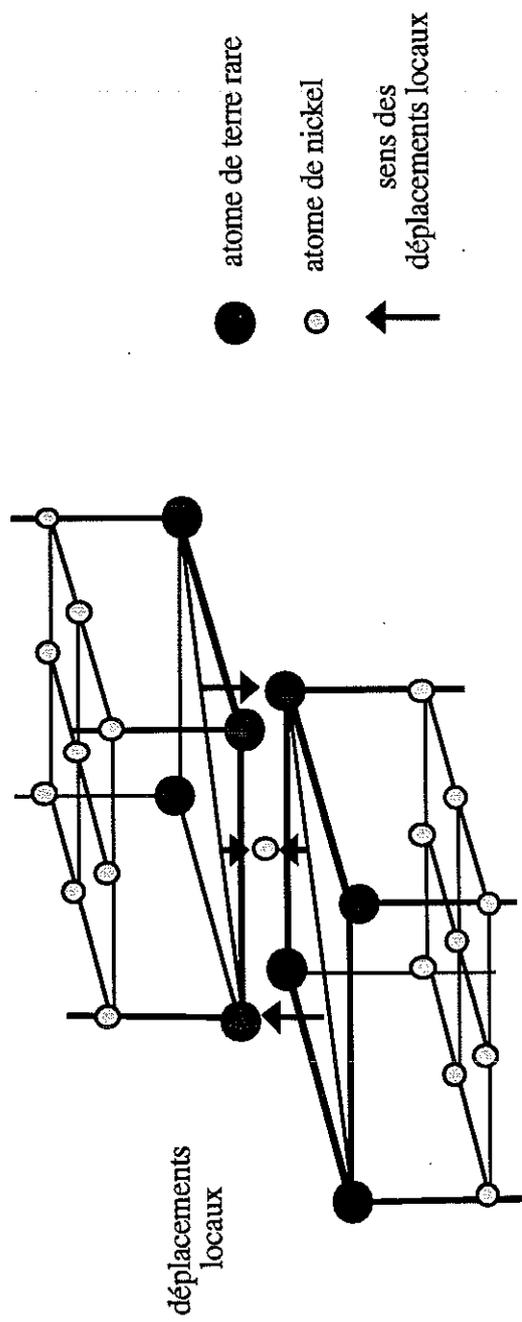
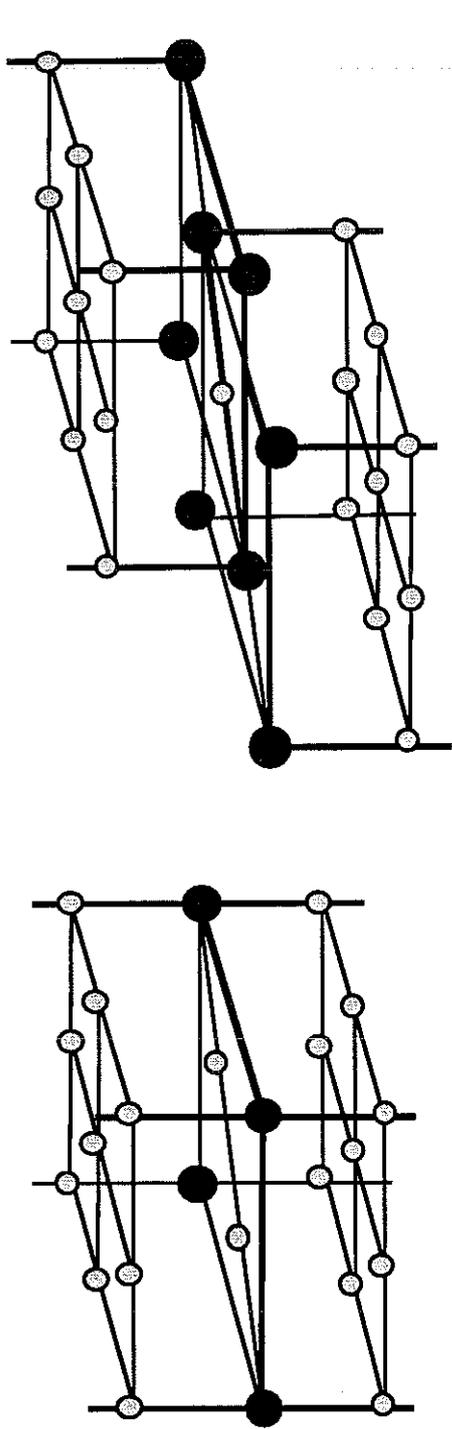


Figure III-4: Schématisation du défaut structural caractéristique des composés RNi₅

III-5 DENSITE D'AIMANTATION

A partir des quantités $\gamma(hkl)$ issues des rapports de polarisation mesurés R , et des facteurs de structure nucléaires $F_N(hkl)$ affinés précédemment, les facteurs de structure magnétiques $F_M(hkl)$ sont obtenus avec une bonne précision au moyen de la relation $F_M = \gamma F_N$. Nous les avons reportés sur le tableau III-4.

Les facteurs de structure magnétiques $F_M(hkl)$ ainsi obtenus sont des coefficients de la décomposition en série de Fourier de la densité d'aimantation $\rho(xyz)$ dans l'espace réel tripériodique du cristal:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_M(hkl) \exp 2\pi i (hx+ky+lz)$$

où V est le volume de la maille cristallographique.

La projection ρ_α de cette densité d'aimantation sur le plan réticulaire $(0\ 0\ 1)$, perpendiculaire à l'axe \vec{c} de la structure cristallographique du composé étudié, s'obtient par intégration sur la variable z , soit:

$$\rho_\alpha(xy) = \int_0^c \rho(xyz) dz = \frac{1}{S} \sum_{hk} F_M(hk0) \exp 2\pi i (hx+ky)$$

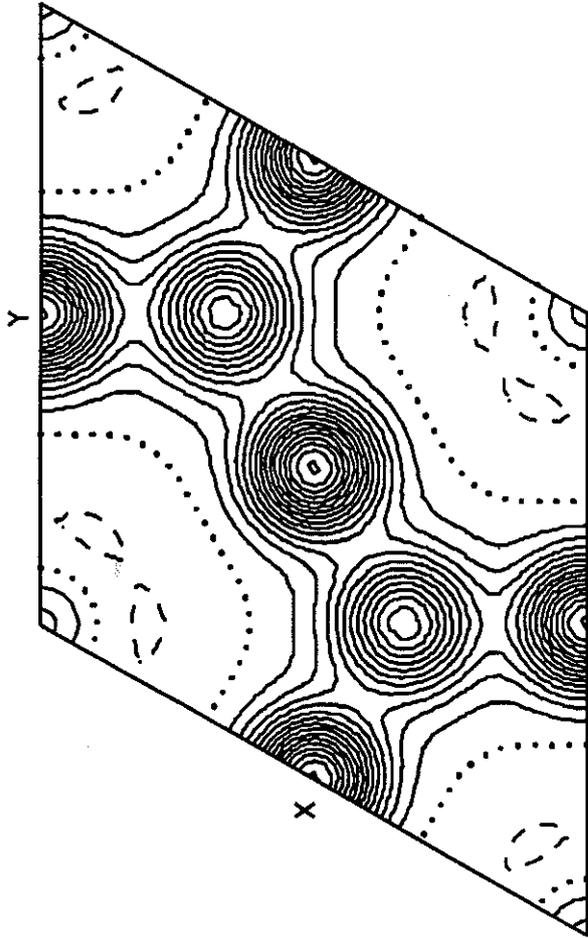
où S est la surface de la maille cristallographique projetée et c le paramètre de maille selon l'axe sénaire de la structure. La suite des facteurs de structure magnétiques mesurés dans la strate équatoriale de diffusion nous permet alors de générer cette projection. Néanmoins, le calcul de cette projection nécessite, en toute rigueur, la connaissance de la suite infinie des coefficients de Fourier $F_M(hk0)$. En fait, les réflexions mesurées correspondent aux coefficients de Fourier contenus dans un disque de rayon 1\AA^{-1} centré sur l'origine. Cette limitation expérimentale équivaut à une coupure dans l'espace réciproque, conduisant à une densité d'aimantation dont la résolution est finie. Elle entraîne que deux points trop voisins de l'espace réel ne sont pas séparables. En fait, les régions de densité fortement accidentées, telles que les pics de densité sur les atomes, sont bien résolus en raison des gradients locaux et l'effet de troncature de la série de Fourier ne conduit qu'à de très légers élargissements des pics. L'effet n'est surtout notable que dans les zones à densité lentement variable, où des oscillations spatiales de la densité, dénuées de sens physique, peuvent apparaître.

Nous avons reporté sur la figure III-5, la projection de la densité d'aimantation calculée à partir de la série des facteurs de structure magnétiques que nous avons obtenus. Les courbes de niveaux représentées sont des contours

h	k	l	F_M	dF_M
1	0	0	-2.05400	-0.01325
2	0	0	1.71618	0.00951
3	0	0	0.30107	0.00147
4	0	0	0.59151	0.00207
5	0	0	-0.13229	-0.00390
6	0	0	0.17338	0.00296
7	0	0	-0.02360	-0.00215
8	0	0	-0.00683	0.00248
1	1	0	0.64875	0.00549
2	1	0	-0.75195	-0.00381
3	1	0	-0.41389	-0.00530
4	1	0	0.08210	0.00376
5	1	0	-0.06493	-0.00300
6	1	0	-0.01753	-0.00148
7	1	0	0.00791	0.00197
2	2	0	1.48555	0.01619
3	2	0	-0.24372	-0.00295
4	2	0	0.21911	0.00240
5	2	0	0.01775	0.00230
6	2	0	0.02521	0.00209
7	2	0	0.00078	-0.00180
3	3	0	0.05045	0.00224
4	3	0	-0.04164	-0.00329
5	3	0	-0.01770	-0.00164
6	3	0	0.00264	0.00170
2	0	1	-2.47113	-0.01205
3	0	1	1.01605	0.01103
4	0	1	-0.75286	-0.00363
6	0	1	-0.00391	0.01010
1	1	1	1.95830	0.02471
4	1	1	0.33618	0.00266
2	2	1	-0.50689	0.01000
4	2	1	-0.26668	-0.00344
5	2	1	0.06997	0.00279
3	3	1	0.19507	0.00220
1	0	2	-1.17746	-0.02571
2	0	2	0.98092	0.00587
3	0	2	0.12207	0.00356
4	0	2	0.37951	0.00353
5	0	2	-0.11039	-0.00448
1	1	2	0.31677	0.00471
2	1	2	-0.57344	-0.00506
3	1	2	-0.28846	-0.00366
4	1	2	0.04098	0.00362
5	1	2	-0.08034	-0.01148
2	2	2	0.99014	0.00502
3	2	2	-0.17405	-0.00618
4	2	2	0.15197	0.00410
3	3	2	0.04142	0.00382
2	0	3	-1.00422	-0.01547
3	0	3	0.51030	0.00964
4	0	3	-0.35580	-0.00818
1	1	3	0.81618	0.01621
4	1	3	0.17107	0.00827
2	2	3	-0.20125	0.02368
4	2	3	-0.12157	-0.01107
3	3	3	0.10080	0.00632

Tableau III-4: Série des facteurs de structure magnétiques mesurés

YCo₃Ni₂ T = 4.2 K H = 4.62 T INST : D3B



CONTOURS
-1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15

FOURIER PROJECTION DOWN	0	0	1
X parallel to	1	0	0 from 0 to 1
Y parallel to	0	1	0 from 0 to 1
Coefficients are FCALC multiplied by 10			

Figure III-5: Projection de la densité d'aimantation du composé YCo₃Ni₂ sur le plan (001)

d'isodensité de l'aimantation, espacés de $1 \mu_B/\text{\AA}^2$. Afin de faciliter la lecture de cette carte, nous avons schématisé sur la figure III-6, la projection de la maille cristallographique correspondante.

La carte de densité magnétique isole essentiellement deux familles de pics d'intensité différente, p_1 et p_2 . Les plus intenses, p_1 , correspondent à la projection de la densité d'aimantation localisée sur les atomes occupant les sites 3g. La densité au sommet de ces pics atteint $15 \mu_B/\text{\AA}^2$. Les pics moins intenses, p_2 , sont relatifs à la projection de la densité d'aimantation localisée sur les atomes occupant les sites 2c. La densité aux sommets de ces pics vaut $11 \mu_B/\text{\AA}^2$. Ces deux familles de pics de densité magnétique se recouvrent légèrement en projection, bien que leurs centres soient bien séparés. Il est alors difficile de calculer le moment magnétique associé à chacun des deux sites 2c et 3g, par intégration de la densité d'aimantation, mais il est clair que le moment magnétique μ_{3g} , associé au site 3g, est nettement supérieur au moment μ_{2c} , relatif au site 2c. Ces moments sont des moyennes des moments du cobalt et du nickel, μ_{Co} et μ_{Ni} , pondérées par les probabilités d'occupation des sites 2c et 3g, et par les probabilités des différents environnements des atomes, susceptibles de conduire à des valeurs de μ_{Co} ou μ_{Ni} différentes.

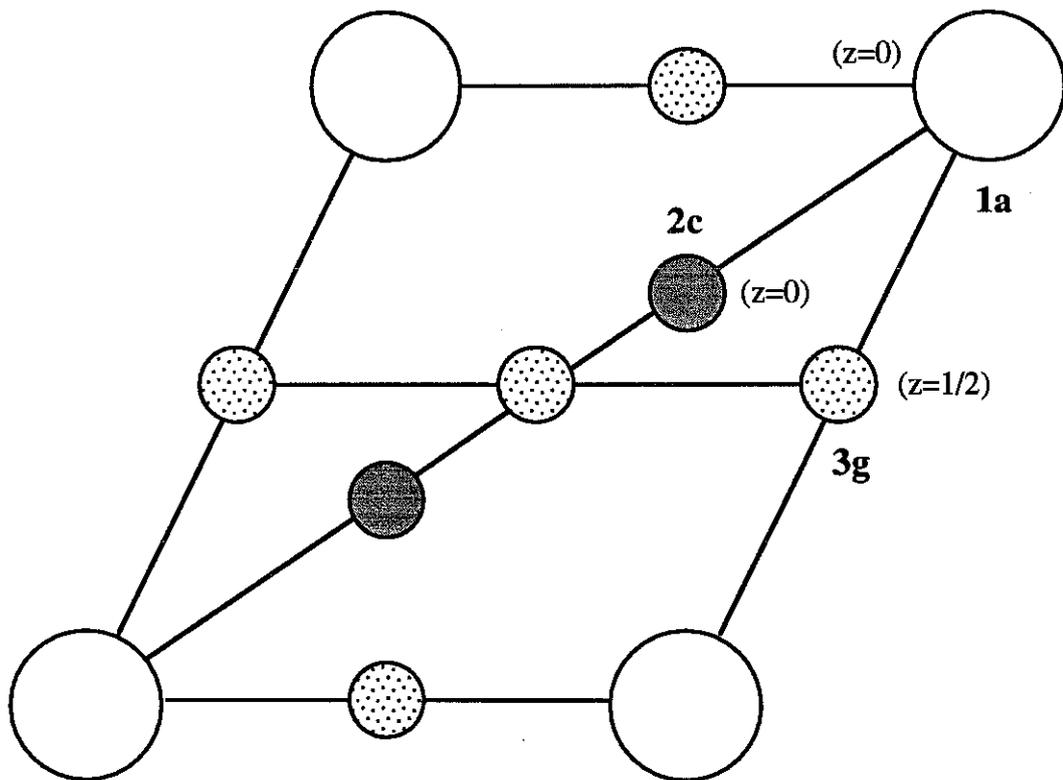


Figure III-6: projection de la maille cristallographique sur le plan (0 0 1)

La carte de densité magnétique présente, à l'origine de la maille cristallographique, c'est-à-dire sur le site occupé par l'yttrium, un très faible pic de densité d'aimantation, atteignant $1 \mu_B/\text{\AA}^2$. Ce pic relève des défauts structurels du composé étudié. Il correspond à la projection de la densité d'aimantation, localisée sur les paires d'atomes de cobalt, qui ont alors remplacé l'yttrium.

Entre les pics de densité d'aimantation, et tout particulièrement au voisinage de l'origine, la densité d'aimantation est faible mais négative. Elle représente la contribution associée à la polarisation des électrons 5d, induite par l'hybridation 3d-5d (c.f. Chapitre II)

III-6 ESTIMATION DES MOMENTS MAGNETIQUES

En négligeant l'existence d'aimantation diffuse, en l'occurrence celle associée à la polarisation négative des électrons 5d, les facteurs de structure magnétiques, que nous avons mesurés, s'expriment en terme de densité d'aimantation localisée, sous la forme:

$$F_M(\vec{h}) = \sum_{\substack{i \text{ atomes} \\ j \text{ sites}}} O_i^j \mu_i^j f_i(\vec{h}) T^j \exp [2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_i]$$

où O_i^j est la probabilité d'occupation du site j par l'atome i et T^j son facteur de Debye-Waller. μ_i^j est le moment magnétique moyen de l'atome i sur le site j et $f_i(\vec{h})$ son facteur de forme, décrivant sa densité dans l'espace réciproque. Ce facteur de forme est la représentative, dans les états électroniques, du potentiel d'interaction magnétique \hat{Q} du neutron dans le cristal. Il exprime la contribution magnétique totale localisée sur l'atome i . Il convient ici de mentionner que l'opérateur \hat{Q} est vectoriel et que la représentative que nous considérons, est celle de sa composante selon la direction de ferromagnétisme. Les facteurs de structure magnétiques, extraits de l'expérience, restent proportionnels à cette composante, tant que le vecteur \hat{Q} reste colinéaire aux moments magnétiques, ce qui en pratique est le cas pour les différentes strates de diffusion que nous avons considérées [74].

L'expression de la représentative \hat{Q} est complexe et s'exprime au moyen des opérateurs de Racah [75,76]. Néanmoins, si on se restreint à l'approximation dipolaire, auquel cas on néglige les asymétries de densité d'aimantation, la représentative se met sous la forme très simplifiée suivante [77]:

$$\mu_i^j f_i(\vec{h}) = \langle \Psi_i^j | 2 \langle j_0(\vec{h}) \rangle S + (\langle j_0(\vec{h}) \rangle + \langle j_2(\vec{h}) \rangle) L | \Psi_i^j \rangle$$

où L et S sont les opérateurs de moment orbital et de spin, et $|\Psi_i\rangle$ les états électroniques de l'atome i . Les fonctions $\langle j_l(h) \rangle$ décrivent l'influence de la dépendance radiale $|R(r)|^2$ des états $|\Psi_i\rangle$:

$$\langle j_l(h) \rangle = \int_0^\infty j_l(hr) |R(r)|^2 r^2 dr$$

où j_l est la fonction de Bessel sphérique d'indice l . Ces fonctions sont tabulées [78]. La fonction $\langle j_0 \rangle$ est associée, dans l'approximation dipolaire, à la distribution dans l'espace réciproque, de la densité d'aimantation orbitale et de spin, alors que la fonction $\langle j_2 \rangle$ n'est relative qu'à la contribution orbitale. On peut réécrire l'expression de $\mu_i^j f_i(\vec{h})$ sous la forme symbolique $\mu_i^j (\langle j_0 \rangle + P_{aoi}^j \langle j_2 \rangle)$ où P_{aoi}^j représente la proportion d'aimantation orbitale de l'atome i sur le site j .

Nous avons représenté sur la figure III-7, la fonction $\langle j_0 \rangle$ pour le cobalt et le nickel. Elle est pratiquement la même pour les deux atomes. Il en est de même pour la fonction $\langle j_2 \rangle$, reportée sur la figure III-8. Il en résulte une difficulté majeure pour différencier les moments des atomes de cobalt et de nickel.

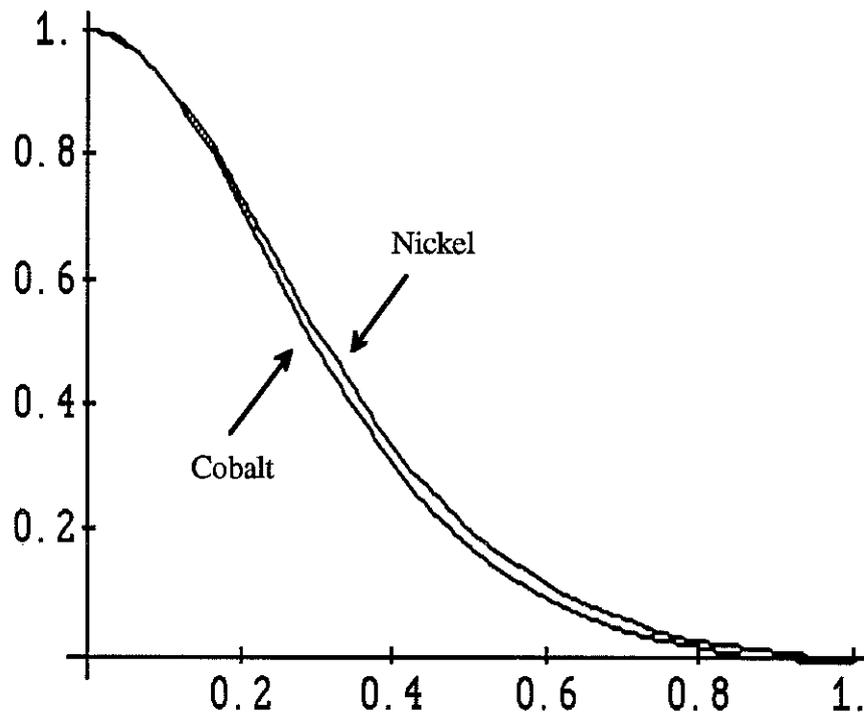


Figure III-7: Composante radiale $\langle j_0 \rangle$ des facteurs de forme du nickel et du cobalt

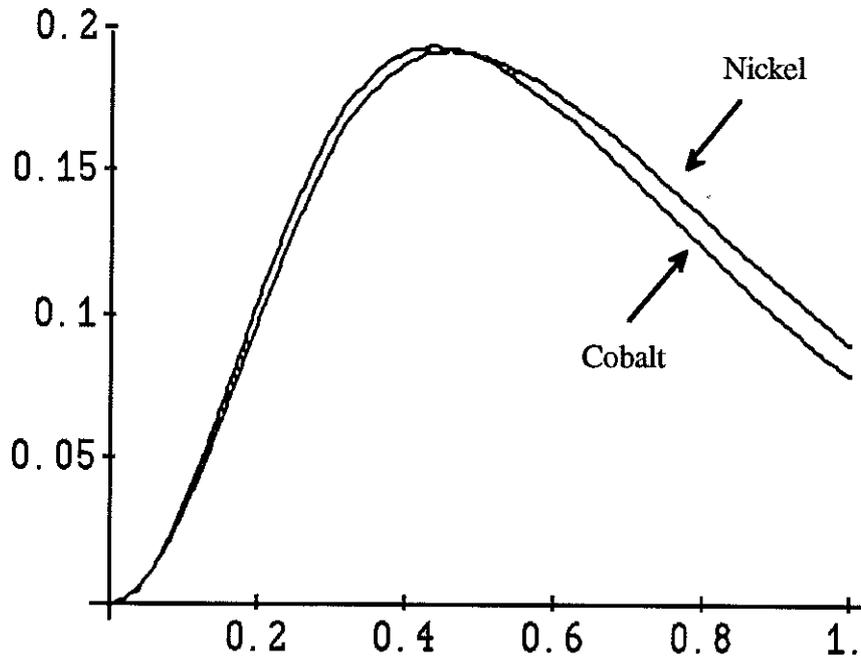


Figure II-8: Composante radiale $\langle j_2 \rangle$ des facteurs de forme du nickel et du cobalt

Nous avons procédé à un affinement par moindres carrés, des facteurs de structure magnétiques observés. Les paramètres de l'affinement sont les moments μ_i^j et les proportions d'aimantation orbitale $P_{ao_i}^j$ des atomes de cobalt et de nickel sur les sites 2c et 3g. En raison de la faible différence des fonctions $\langle j_0 \rangle$ et $\langle j_2 \rangle$ pour le cobalt et le nickel, les corrélations entre les paramètres μ_{Co}^j et μ_{Ni}^j ($j = 2c, 3g$), et entre les paramètres $P_{ao_{Co}}^j$ et $P_{ao_{Ni}}^j$ sont trop importantes pour que l'affinement se réalise sans ambiguïté. Nous avons alors conduit l'affinement en ne libérant que les paramètres relatifs au cobalt. Les paramètres relatifs au nickel sont dans cette première étape, fixés à des valeurs nulles. Les moments du nickel ont ensuite été libérés, en fixant la proportion d'aimantation orbitale comme dans le cobalt, et en bloquant les paramètres relatifs au cobalt. Ces derniers ont alors été de nouveau libérés en fixant les moments du nickel à leur nouvelle valeur. Cette procédure a été itérée plusieurs fois jusqu'à convergence. Nous avons tenu compte dans cet affinement, du magnétisme associé aux défauts structuraux, correspondant au remplacement aléatoire d'atomes d'yttrium par des paires d'atomes de cobalt dans le composé. Un moment magnétique fixe, égal à sa valeur dans le cobalt métallique, a alors été attribué aux atomes de cobalt des haltères de substitution.

Le résultat de l'affinement est reporté sur le tableau III-5. Le moment magnétique affiné pour le cobalt, sur les deux sites cristallographiques de la structure, est proche de la valeur qu'il a dans le composé YCo_5 avec une proportion d'aimantation orbitale analogue [65]. Le moment du nickel sur le site 3g reste pratiquement nul. Par contre, celui du nickel sur le site 2c présente une valeur finie. Ces valeurs affinées des moments magnétiques n'indiquent cependant que des tendances, en raison de la forte corrélation existant entre les paramètres. Il est important de mentionner que l'affinement est meilleur en contraignant la proportion d'aimantation orbitale du nickel à être égale à celle du cobalt, plutôt qu'en la fixant nulle. Ceci tend à montrer que le nickel possède une aimantation orbitale conséquente. Enfin, la somme des moments localisés que nous affinons, atteint $5.629 \mu_B$ pour une maille cristallographique. Cette valeur est nettement supérieure à celle que l'on déduit des mesures d'aimantation, à savoir $5.285 \mu_B$ pour une maille. La différence correspond à la densité d'aimantation diffuse, associée à la polarisation des électrons 5d. Celle-ci est estimée à $0.34 \mu_B$ /maille.

Atome	Site	Moments magnétiques μ_i^j (μ_B)	Proportion d'aimantation de spin = $(1 - P_{ao_i}^j)$
Co	3g	1.68 (6)	89 (7) %
	2c	1.70 (4)	71 (6) %
Ni	3g	0.10 (16)	89 % imposé
	2c	0.44 (12)	71 % imposé
Aimantation des haltères de cobalt de substitution fixée à $2 \mu_B/Co$			

Tableau III-5: Valeurs des moments magnétiques affinés du cobalt et du nickel sur les sites 2c et 3g, et des proportions d'aimantation de spin correspondantes

EN CONCLUSION

L'étude par diffraction de neutrons polarisés que nous avons effectuée, nous a d'une part, permis de déterminer avec une très grande précision, la structure cristallographique du composé YCo_3Ni_2 , et d'autre part d'établir une carte de la densité d'aimantation dans le composé.

La détermination de la structure cristalline a permis de mettre clairement en évidence, un taux préférentiel d'occupation des sites 3g par les atomes de cobalt et des sites 2c par les atomes de nickel. Un recuit approprié de ce composé pourrait à priori contribuer à optimiser ce taux d'occupation (c.f. Chapitre I). Il serait intéressant de préciser un tel effet car la question se pose de l'éventuelle existence d'un cristal ternaire, où tous les atomes de cobalt occuperaient les sites 3g et tous les atomes de nickel les sites 2c. Un tel cristal serait cependant difficile à stabiliser, en raison des défauts structurels caractéristiques du composé YCo_5 . Nous montrons en effet, que ces défauts existent encore, à l'état de traces, dans le composé YCo_3Ni_2 .

La densité d'aimantation obtenue est riche d'enseignement. Elle confirme en effet, que l'aimantation dans le composé YCo_3Ni_2 est localisée sur les atomes de cobalt. Une aimantation induite des atomes de nickel est toutefois observée, celle-ci étant principalement localisée sur les atomes occupant les sites 2c. Une densité d'aimantation diffuse négative est enfin mise en évidence. Celle-ci correspond à la polarisation des électrons 5d induite par l'hybridation 3d-5d.

CONCLUSION

CONCLUSION

Au terme de notre travail, nous espérons avoir contribué de manière conséquente à une meilleure compréhension des propriétés magnétiques des systèmes intermétalliques pseudobinaires $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ et $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$.

Les instabilités magnétiques dans le système $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ne sont pas homogènes. Elles s'établissent localement affectant les atomes de cobalt à environnement riche en nickel. La densité d'aimantation doit alors présenter de fortes fluctuations associées à celles de la distribution des atomes de cobalt et de nickel. Une forte modulation des densités d'énergie d'échange, d'anisotropie et dipolaire s'en suit. Cette modulation donne lieu à un ancrage de parois intense. Elle est à l'origine de la forte coercivité magnétique, observée dans les composés riches en nickel. Nous interprétons cette coercivité dans un modèle de parois flexibles, se déplaçant par décrochements locaux à partir de champs seuils, par analogie avec la coercivité intrinsèque de parois étroites. Cependant, l'origine physique de l'ancrage des parois est différente. Alors que pour les parois étroites, cet ancrage est relatif au gradient d'orientation des moments dans la paroi, il résulte dans notre cas de clusters de faible densité d'aimantation. Des études par diffusion de neutrons aux petits angles permettraient de préciser la taille et la forme de ces défauts. Ces études sont d'autant plus souhaitables que les densités d'anisotropie moyennes des monocristaux varient avec la concentration en nickel, comme le carré de l'aimantation spontanée, suggérant ainsi une largeur de paroi moyenne indépendante du composé considéré. Si la taille de la modulation locale de la densité

d'aimantation est comparable à cette largeur, des variations locales de celle-ci ne sont pas à exclure.

Grâce à l'utilisation de dispositifs de mesures d'aimantation couvrant une large gamme de température, l'évolution thermique des anisotropies magnétiques des différents composés du système $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ est mieux connue. Les variations observées ne suivent pas celles prédites pour des fluctuations thermiques transverses des moments magnétiques. Elles révèlent le caractère itinérant des électrons responsables du magnétisme du sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$ auquel des fluctuations longitudinales de moments, plus ou moins importantes, sont toujours associées.

Avec les composés du système $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$, un résultat remarquable est obtenu: l'existence d'une anisotropie des interactions d'échange 3d-4f entre le gadolinium et le sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$. Nous l'interprétons comme résultant d'une anisotropie de la polarisation des électrons 5d du gadolinium, participant au mécanisme microscopique de l'échange 3d-4f. Cette anisotropie doit être prise en compte dans l'analyse des processus d'aimantation de tous les composés $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$.

L'étude par diffraction de neutrons que nous avons effectuée, nous renseigne enfin sur différentes caractéristiques microscopiques du composé YCo_3Ni_2 . Un taux préférentiel d'occupation du site 3g par le cobalt et du site 2c par le nickel est clairement mis en évidence. Cette non uniformité de la probabilité de distribution de cobalt et de nickel doit se retrouver dans toute la série des composés $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. D'autre part, nous avons constaté que les défauts structurels, caractéristiques du composé métastable YCo_5 existent encore dans le composé YCo_3Ni_2 . Nous avons également déterminé la densité d'aimantation microscopique moyenne dans ce composé. Celle-ci est essentiellement localisée sur les atomes de cobalt. Cependant une densité d'aimantation induite existe sur le nickel. Nous avons finalement confirmé l'existence d'une polarisation des électrons 5d, se traduisant par une densité d'aimantation diffuse.

REFERENCES

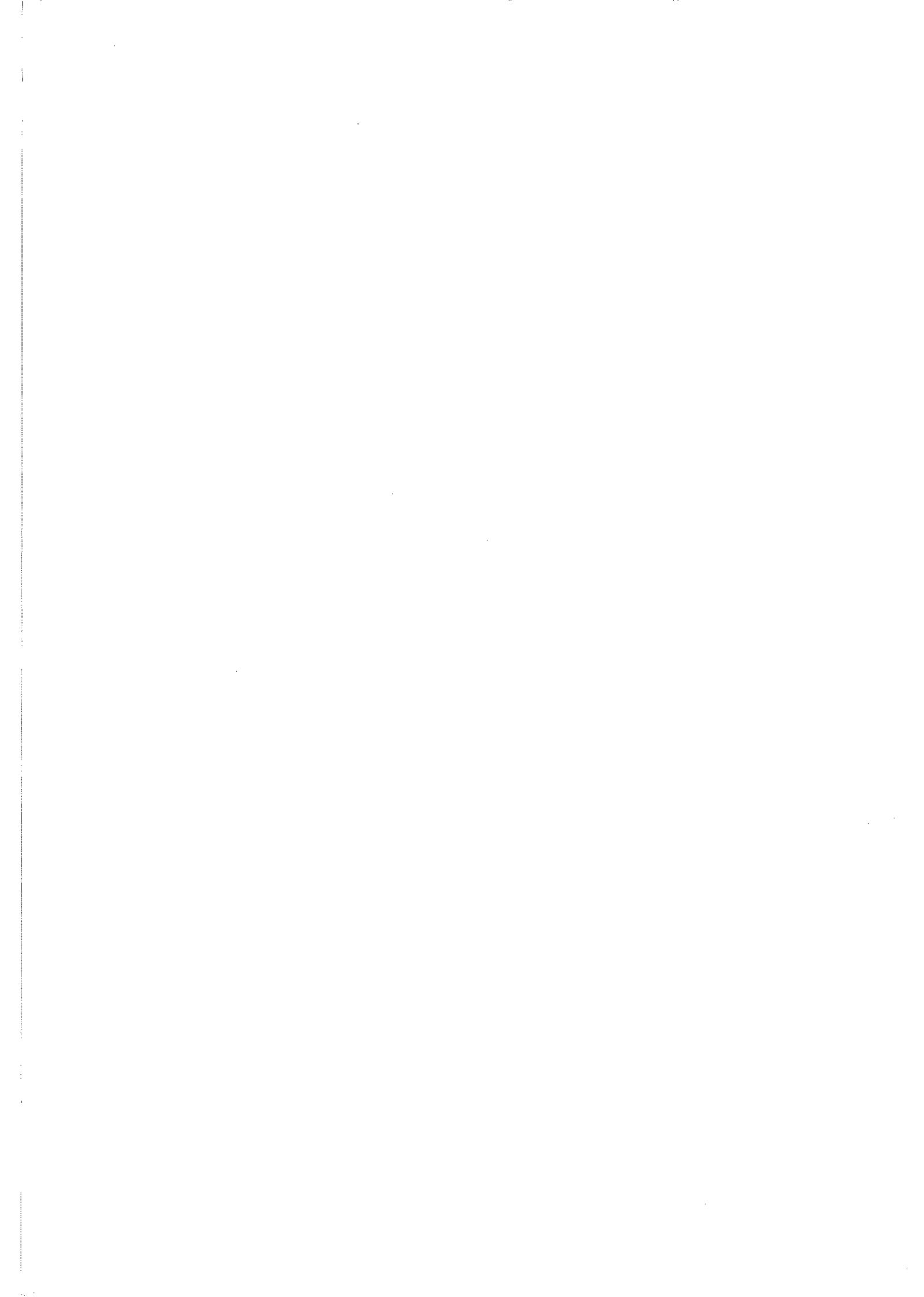
- [1] : J.H.Wernick and S.Geller
Acta Crys., 12, 662 (1959)
- [2] : K.Nassau, L.V.Cherry and W.E.Wallace
J. Phys. Chem. Solids, 16, 131 (1960)
- [3] : C.A.Nesbitt, H.J.Williams, J.H.Wernick and R.C.Sherwood
J. Appl. Phys., 32, 342 S (1961)
- [4] : L.V.Cherry and W.E.Wallace
J. Appl. Phys., 33, 1515 (1962)
- [5] : J.Hoffer and K.Strnat
I.E.E.E. Trans. Mag., 2, 487 (1966)
- [6] : H.R. Kirchmayr and E. Burzo ,
Magnetic properties of Rare Earth elements, alloys, compounds,
Landolt-Bornstein vol. 19 subvolume d2 (Springer 1990)
- [7] : D.Gignoux, D.Givord and A.Del Moral
Sol. Stat. Commun., 19 (1976) 891
- [8] : K.N.R Taylor and C.A.Poldy
J.Phys.F: Metal Phys., vol.5, 1593 (1975)
- [9] : M.Brouha and K.H.J.Buschow
J.Phys.F: Metal Phys., vol.5, 543 (1975)
- [10] : Y.C.Chuang, C.H.Wu, T.C.Li, S.C.Chang and M.S.Wang
J.Less Common Metals, 78 (1981) 219-226
- [11] : K.H.J.Buschow, M.Brouha, J.W.M.Biesterbos and A.G.Dirks
Physica 91B (1977) 261-270
- [12] : Y.C.Chuang, C.H.Wu and Y.C.Chang
J.Less.Common Metals 84 (1982) 201-213
- [13] : V.Jaccarino and L.R.Walker
Phys.Rev.Letters vol.15 N°6 (1965) 258
- [14] : A.N.Pirogov, V.V.Kelarev, A.S.Ermolenko, V.V.Chuev, S.K.Sidorov and
A.M.Artamonova, Sov.Phys.JETP 56 (4), 804 (1982)
- [15] : K.H.J.Buschow and M.Brouha
J.Appl.Phys., vol.47 , N°4, 1653 (1976)
- [16] : A.S.Ermolenko, A.V.Korolyov and A.F.Rozhda
I.E.E.E Trans.Mag., vol.Mag-13 N°5, 1339 (1977)
- [17] : A.S.Ermolenko, A.Z.Menshikov and YU.A.Dorofeev
Phys.Stat.Sol.(a) 54, K113 (1979)

- [18] : A.S.Ermolenko and A.F.Rozda
Fiz.Met.Metalloved., 43 (1977) 312
- [19] : A.S.Ermolenko
Fiz.Met.Metalloved., 42 (1976) 518
- [20] : Ray A.E.
"A review of the Binary Rare Earth-Cobalt Alloy System"
COBALT;1974,n°1; pp13-20.
- [21]: Grover A.K.,Coles B.R.,Sarkissian B.V.B. and Stone H.E.N.
"The Y-Co System: a Partial Phase Diagram Study"
JLCM;86 (1982); pp29-36.
- [22]: Buschow K.H.J. and van der Goot A.S.
"The Intermetallic Compounds in the Gadolinium-Cobalt System."
JLCM;17 (1969); pp249-255.
- [23]: Buschow K.H.J.
"Rare-Earth-Cobalt Intermetallic Compounds"
Philips Res. Reports; 26 (1971); pp49-64
- [24]: Schweizer J.
"Research on Rare Earth-Cobalt Alloys and Compounds"
AFML-TR-72-82; U.Dayton Res.Lab.; May 1972; pp 6-1 to 6-3.
- [25]: J.Schweizer, F.Tasset
Mat.Res.Bull., 14, 369 (1969)
- [26]: K.H.J. Buschow
Philips Res. Rep., 26, 49 (1971)
- [27]: J.Schweizer, F.Tasset
J.Less.Comm.Metals, 18, 245 (1969)
- [28]: F.A.J. Den Broder, K.H.J. Buschow
J.Less.Comm.Metals, 29, 65 (1972)
- [29]: K.H.J. Buschow
J.Less.Comm.Metals, 29, 283 (1972)
- [30]: B.Beaudry et A.H.Daane
Trans.AIME, 218 (1960) 854
- [31]: Copeland M. et Kato H.
Proc. of the second conf. on Rare Earth Research,
Gordon and Breach (1961) 137
- [32]: K.N.R. Taylor and C.A. Poldy
J.Less.Comm.Metals, 27, 255 (1972)
- [33]: J.Déportes, D.Givord, J.Schweizer, F.Tasset
IEEE Trans.Magn., Vol.MAG-12, N° 6, Nov.1976
- [34]: A.N.Pirogov, A.S.Yermolenko, V.N.Dvinyaninov,
V.V.Chuyev and V.V.Kelarev
Phys.Met.Metall. Vol.49, N°3, pp 120-124, 1980

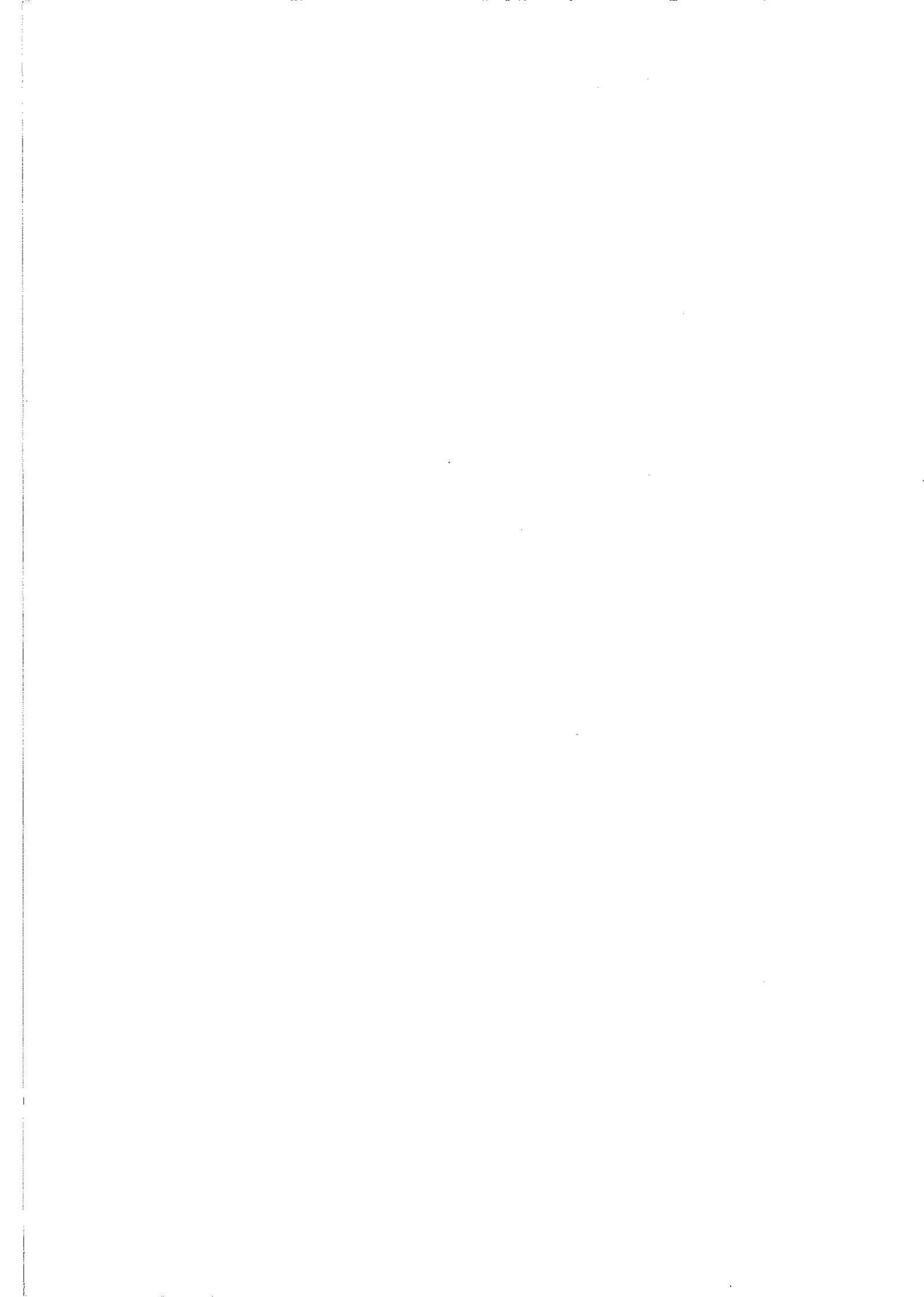
- [35]: Y.C.Chuang, C.H.Wu and Y.C.Chang
J.Less.Comm.Metals, 83 (1982) 235-241
- [36]: L.D.Landau et E.M.Lifshitz
Electrodynamique des milieux continus, Ed.Mir (1969) 195
- [37]: A.Arrot
Phys.Rev., 108 (1957) 1394
- [38]: P.Mohn and E.P.Wohlfarth
J.Phys.F: Met.Phys.17 (1987) 2421-2430
- [39]: P.J.Brown, H. Capellmann, J. Déportes, D. Givord, S.M. Johnson, J.W. Lynn
and K.R.A. Ziebeck,
J. de Phys., 46 (1985) 827
- [40]: D.M. Edwards et E.P. Wohlfarth,
Proc. Roy. Soc., A303, 127, (1968)
- [41]: J. Friedel,
J. Appl. Phys., 32, 3255, (1961)
- [42]: J. Friedel,
The Physics of Metals-1: Electrons ed. J.M. Ziman p.340
- [43]: T. Moriya,
Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism (1985) (Springer-Verlag, NY)
- [44]: J. Schweizer and F. Tasset
J. Phys. F: Metal Phys., 10 (1980) 2799
- [45]: D. Givord, J. Laforest and R. Lemaire,
Physica B, 86-88 (1977) 204;
J. Appl. Phys., 50 (1979) 7489.
J. Laforest, Thèse, Université de Grenoble (1981)
- [46]: P. Strange, H. Ebert, J.B. Staunton and B.L. Gyorffy,
J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) 3947-3955
- [47]: W. Sucksmith and F.R.S. Thomson,
Proc. Roy. Soc. (London), 225 (1954) 225
- [48]: Q. Lu,
Thèse d'Université, Université de Grenoble (1981)
- [49]: B. Kebe,
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1983)
- [50]: H.B. Callen et E. Callen,
J. Phys. Chem. Sol., 27 (1966) 1271
- [51]: E.R. Callen et H.B. Callen,
J. Phys. Chem. Sol., 16 (1960) 310
- [52]: H.B. Callen et S. Strickman,
Sol. State Com., 3 (1965) 5

- [53]: H. Kronmüller,
6th Intern. Workshop on RE-Co Permanent Magnets and their Applications,
(Baden/Vienna), 555 (1982)
- [54]: H. Kronmüller,
Phys. Stat. Sol. (b), 144, 352 (1987)
- [55]: B. Barbara,
J. de Phys. 34, 1039 (1973)
- [56]: T. Egami,
Phys. Stat. Sol.(b) 75, 211 (1973)
- [57]: E.C. Stoner et E.P. Wohlfarth
Phys. Trans. Roy. Soc.(London) 240A, 599 (1948)
- [58]: B. Barbara,
Proc. 2nd Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth
Transition Metal Alloys. (San Diego July 1st 1978) Ed. Karl J. Strnat.
- [59]: A. Naït-Saada,
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1980)
- [60]: S. Rinaldi et L. Pareti,
J. Appl. Phys., 50 (1979) 7719
- [61]: A. Sarkis, E Callen,
Phys. Rev. B. Vol 26 n°7 (1982) 3870
- [62]: R. Ballou, J. Deportes and R. Lemaire,
J.M.M.M. 70 (1987) 306-308
- [63]: A.S. Yermolenko,
Phys. Met. and Met., 50 (1980) 57, Proc. ICM 73 Moscow Vol.1 231
- [64]: J. Desportes, D. Givord, J. Schweizer, F. Tasset,
IEEE Trans. Mag. Vol. MAG-12, n°6 (1976)
- [65]: J. Schweizer, F. Tasset,
J. Phys. F: Metal Phys., 10 (1980) 2799
- [66]: J.M. Alameda J.M., D. Givord., Q. Lu,
The Rare Earth In Modern Science and Technology.
New York Plenum Press 1981 Vol 3 p399
- [67]: Z. Drzazga,
Physica B 168 (1991) 115-120
- [68]: N.M. Hong, P.N. Minh and N.P. Thuy,
Preprint, à paraître dans Solid State Com. (1992)
- [69]: I.A. Campbell,
J. Phys. F: Metal Phys., 2 (1972) L47
- [70]: M.S.S. Brooks, L. Nordström and B. Johansson,
Physica B, 172 (1991) 95-100

- [71]: E.I. Kondorski et E. Straube,
Pis. Red., 17 (1973) 29
- [72]: Bacon,
Neutron Diffraction, 2nd Edition, Oxford University Press (1962)
- [73]: H.A. Levy,
Acta Cryst., 9 (1956) 679
- [74]: J.X. Boucherle,
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1977)
- [75]: D.F. Johnston,
Proc. Roy. Soc., 88 (1966) 37
- [76]: S.W. Lovesey and D.E. Rimmer,
Rep. Prog. Phys., 32 (1969) 32
- [77]: W. Marshall and W. Lovesey,
Theory of thermal neutron scattering, Oxford: Clarendon (1971)
- [78]: P.J. Brown,
International Tables of Crystallography, Vol.C, 1988



*"Je ne souhaite pas d'autre repos
que celui du sommeil de la mort"*



Résumé

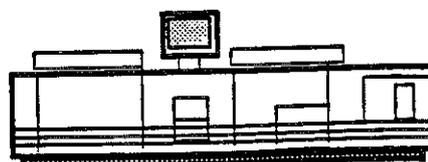
Une étude de l'évolution du magnétisme des électrons 3d dans le système $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ (entre le fort ferromagnétisme itinérant associé au composé YCo_5 et le paramagnétisme de Pauli caractéristique du composé YNi_5) est effectuée. On montre qu'aux fortes concentrations en nickel, les instabilités du magnétisme s'instaurent de manière inhomogène, en fonction des environnements locaux. On précise ensuite les anisotropies associées à ce magnétisme. Elles révèlent le caractère de magnétisme itinérant du sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$. Une étude de la coercivité magnétique, associée aux défauts d'échange et d'anisotropie introduits par la substitution du nickel au cobalt, est également menée sur les composés monocristallins du système riches en nickel. Cette coercivité est interprétée dans un modèle de parois flexibles ancrées sur les clusters de faible densité d'aimantation.

Nous considérons ensuite l'influence sur le magnétisme 3d, associé au sous-réseau $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)$, d'une terre rare magnétique isotrope. Cette étude est réalisée sur le système $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. Elle permet d'appréhender l'effet du champ d'échange, associé au gadolinium, sur la stabilité relative du magnétisme du sous-réseau 3d, et de mettre en évidence expérimentalement une anisotropie des interactions d'échange entre les sous-réseaux 3d et 4f.

Nous présentons enfin une étude par diffraction de neutrons polarisés et non polarisés du composé YCo_3Ni_2 . Une détermination fine de la structure cristallographique de ce composé est réalisée. On met en évidence une répartition non aléatoire des atomes de cobalt et de nickel dans les deux types de sites qu'ils occupent. Une carte de la densité d'aimantation moyenne dans ce composé est établie. Elle met en évidence l'existence d'une polarisation des électrons 5d, médiateurs des interactions d'échange 3d-4f, et permet en outre, d'évaluer la contribution orbitale au magnétisme du composé.

Mots clés:

- Composés intermétalliques Terre Rare - Métaux de transition
- Instabilités magnétiques inhomogènes
- Anisotropies magnétiques à électrons collectifs
- Anisotropie des interactions d'échange 3d-4f
- Coercivité magnétique de monocristaux
- Diffraction de neutrons polarisés
- Densité d'aimantation



Impression réalisée sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.

