

THÈSE

présentée par

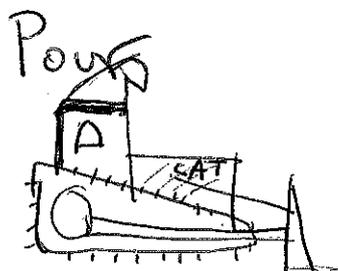
Estanislao Pablo TOMEY LOPEZ

pour obtenir le titre de
DOCTEUR

de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

(Spécialité: Physique)



A handwritten signature in black ink, appearing to read "E. Tomey Lopez".

**Contribution à l'étude des propriétés structurales et
magnétiques des composés intermétalliques de terre rare
 $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$. Effets des éléments interstitiels H, C et N**

**Soutenue le 15 décembre 1994 devant la Commission
d'Examen:**

Président:	Mr.	E. F. Bertaut
Rapporteurs:	Mrs.	J. Bartolomé J. M. D. Coey
Examineurs:	Mme.	M. Bacmann
	Mrs.	D. Fruchart D. Gignoux

Thèse préparée au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S.

— GRENOBLE —



Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans la ligne d'une collaboration franco-espagnole qui s'est développée entre l'*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón de Zaragoza* et le Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. de Grenoble. Je remercie Monsieur D. Raoux, Directeur de Recherches au C.N.R.S, Directeur du Laboratoire, pour son accueil et les facilités mises à ma disposition au cours de mon séjour à Grenoble.

Monsieur E. F. Bertaut, Membre de l'Institut de France, m'a fait le très grand honneur de présider la commission d'examen. Je lui exprime ma très respectueuse gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma plus vive reconnaissance à Monsieur. D. Fruchart, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui a animé les relations de coopération entre Grenoble et *Zaragoza*, concrétisées par la création du Laboratoire Européen Associé "MANES". Qu'il soit assuré de ma plus profonde gratitude pour le concours qu'il m'a apporté sur les plans scientifiques et matériels tout au long de ce travail pendant lequel j'ai fort apprécié son enthousiasme et dynamisme.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur J. M. D. Coey, Professeur au Trinity College Dublin, Responsable du C.E.A.M. (Concerted European Action on Magnets) et du contrat BRITE-EURAM CT-91-405 dont provient le financement de ma bourse C.E.E, et à Monsieur J. Bartolomé, Directeur de Recherches à l'*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón*, qui est à l'origine de mon initiation à la recherche. Ils ont bien voulu juger ce travail, qu'ils soient assurés de tous mes remerciements.

C'est avec beaucoup de plaisir que je remercie Madame M. Bacmann, Chargée de Recherches au C.N.R.S., pour sa patiente et sa constante disponibilité. J'ai beaucoup apprécié ses qualités scientifiques et humaines. Qu'elle reçoive ici mon témoignage d'affection.

Je suis également très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur. D. Gignoux, Professeur à l'Université Joseph Fourier. Sa présence dans ce jury m'est particulièrement agréable et je le remercie très sincèrement de m'avoir fait part de ses connaissances sur le magnétisme des alliages.

Je tiens à remercier Monsieur J. L. Soubeyroux pour sa contribution aux études par diffraction neutronique et sa disponible efficacité. J'ai reçu, aussi, l'aide amicale de Monsieur P. Wolfers, dont les conseils sur les plans scientifique et informatique m'ont toujours été très précieux, qu'il trouve ici mes remerciements les plus chaleureux. Avec Monsieur R. V. Skolozdra, de l'Université de Lviv (Ukraine), nous avons entrepris la synthèse de carbures et de monocristaux d'alliages; j'ai beaucoup apprécié son savoir-faire et son amitié. Je remercie également Monsieur D. Schmitt pour la mise à disposition des logiciels du Laboratoire Louis Néel.

Que tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont aidé durant ce travail, trouvent ici ma reconnaissance, en particulier mes compagnons de bureau O. Isnard, O. Chmaissem et E. Pernot, mais aussi le reste des collègues du Laboratoire.

Avec M. Artigas et R. Ferré, j'ai partagé beaucoup de choses, nationalité, bureau, logement et de nombreuses discussions scientifiques et "mondaines", mais surtout de l'amitié!. Recevez tous ici, ma sincère gratitude.

Je n'oublierai jamais les collègues espagnols qui pour des périodes plus ou moins longues, ont partagé avec moi leur séjour à Grenoble. Ils peuvent trouver ici ma pensée amicale.

Je remercie tous les "*pitufos*": Lionel, Momo, Luc et Bea, Pascal, Sampa, Fred, Enrick, J. E., Laurent(s), Massimo, Carley, Orphé, Jean Louis, Pierre, Pedro et Ingrid, et aussi Andrew(s), Hermann et Christophe qui ont rendu mon séjour à Grenoble plus agréable.

Alfredo, Fernando y Fermín, ha sido muy agradable encontrar que cuando he vuelto a La Almunia, siempre habeis estado alli , gracias!.

Y a mi familia, por supuesto.

A Ester

A mis padres, Benito y Carmen

"En l'espèce, les approximations
sont indispensables et leur succès se
mesure surtout à leur capacité à
prévoir des phénomènes nouveaux.
Personnellement, je préfère explorer
les forêts vierges que cultiver un
jardin de curé".

Louis Néel, Prix Nobel de Physique, 1970.

Table des Matières

◆ Introduction	1
----------------------	---

Chapitre 1 ◆ Méthodes expérimentales et techniques d'analyse

1.1.- Préparation des composés	9
1.1.1.- Alliages à l'état polycristallin	9
1.1.2.- Monocristaux	10
1.1.3.- Insertion des atomes interstitiels	10
1.1.3.1.- Réaction en phase gazeuse	11
1.1.3.2.- Réaction à l'état solide. Synthèse des carbures	12
1.2.- Diffractométrie et techniques d'analyse	12
1.2.1.- Diffraction par des polycristaux	13
1.2.2.- Appareillages utilisés et techniques d'analyse	14
1.2.2.1.- Diffraction des rayons X	14
1.2.2.2.- Diffraction des neutrons	15
1.3.- Mesures magnétiques	17
1.3.1.- Orientation des échantillons	17
1.3.2.- Susceptibilité alternative $\chi_{a.c.}$	19
1.3.3.- Mesures d'aimantation	20
Appendice:	
A.1.1.- Définition des facteurs de diffusion atomique	22

Chapitre 2 ◆ Les composés $R(Fe-M')_{12}$. Rappel des travaux antérieurs. Analyse de la stabilité des alliages

2.1.- Domaine de stabilité des composés	27
2.2.- Structure cristalline	27
2.3.- Rôle de l'élément M'	31
2.4.- Composés interstitiels	32
2.5.- Propriétés magnétiques	33

Chapitre 3 ♦ Propriétés structurales des alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et des composés interstitiels correspondants.

3.1.- Propriétés structurales des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$	38
3.2.- Effets de l'insertion des éléments interstitiels	39
3.2.1.- Hydrures	40
3.2.2.- Carbures	42
3.2.3.- Nitrures	46
3.3.- Discussion	48
3.4.- Conclusion	52

Chapitre 4 ♦ Etude expérimentale du magnétisme des alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et de leurs composés interstitiels

4.1.- Généralités	57
4.2.- Propriétés magnétiques des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$	58
4.2.1.- Température de Curie	58
4.2.2.- Direction des moments magnétiques à l'ambiante	60
4.2.3.- Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante	63
4.3.- Effets de l'insertion d'éléments interstitiels	69
4.3.1.- Hydrures	69
4.3.1.1.- Température de Curie	69
4.3.1.2.- Direction des moments magnétiques à l'ambiante	70
4.3.1.3.- Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante	73
4.3.2.- Nitrures	76
4.3.2.1.- Température de Curie	76
4.3.2.2.- Direction des moments magnétiques à l'ambiante	77
4.3.2.3.- Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante	80
4.3.3.- Carbures	83
4.3.3.1.- Température de Curie	83
4.3.3.2.- Direction des moments magnétiques à l'ambiante	85
4.3.3.3.- Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante	87
4.4.- Analyse et discussion	90
4.5.- Conclusion	103

Chapitre 5 ♦ Etude par diffraction neutronique des composés DyFe_{10,5}Mo_{1,5} et ErFe_{10,5}Mo_{1,5}Z_x (Z=D, C; x=0 et 0,9)

5.1.- Le composé DyFe _{10,5} Mo _{1,5}	107
5.1.1.- Méthode expérimentale	107
5.1.2.- Analyses des données et résultats	108
5.2.- Le système ErFe _{10,5} Mo _{1,5} D _x	113
5.2.1.- Méthode expérimentale et traitement des données	113
5.2.2.- Analyse des résultats	117
5.3.- Le composé ErFe _{10,5} Mo _{1,5} C _x	118
5.4.- Discussion	123

Chapitre 6 ♦ Etude d'un monocristal du composé DyFe_{10,5}Mo_{1,5}

6.1.- Méthode expérimentale	131
6.2.- Propriétés magnétiques	131
6.3.- Analyse des résultats	135
6.3.1.- Contribution du réseau 3d	137
6.3.2.- Paramètre d'échange	142
6.3.3.- Paramètres de champ cristallin	143
6.4.- Analyse des directions de l'aimantation...	148
6.5.- Conclusion	153
Appendices:	
A.6.1.- Modèle pour décrire le magnétisme des alliages...	154
A.6.2.- Analyse des courbes d'aimantation sur poudre...	157
A.6.3.- Relations entre les modèles micro et macroscopique...	160

♦ Conclusion générale	167
-----------------------------	-----

Références bibliographiques	173
-----------------------------------	-----

Annexe: Publications de l'auteur	183
--	-----

Introduction

Après la découverte des composés RCO_5 par Strnat [STR65], un énorme intérêt a été porté à l'étude des composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux du groupe du fer (Fe-Co-Ni). Les performances de ce type de composés comme matériaux de départ pour aimants permanents, ont entraîné une intense activité de recherche dans le domaine des composés intermétalliques. Dans ces systèmes, on peut espérer cumuler une température d'ordre située bien au-dessus de l'ambiante, une aimantation importante fournie par les éléments 3d et une grande anisotropie magnétocristalline provenant de la terre rare. Les hautes performances du composé $Nd_2Fe_{14}B$ ont conduit à l'utiliser à la place des meilleurs aimants d'alors de type R-Co, avec notamment une réduction du coût de fabrication. Cependant, ce composé, comme généralement l'ensemble des alliages riches en fer, présente une température de Curie assez basse. Cette caractéristique résulte du comportement ferromagnétique faible du fer. Pour pallier la déficience du fer en terme de contribution à la température de Curie, la première idée fut de procéder à des substitutions de cobalt, élément dont les alliages R-Co ont des températures de Curie plus élevées. Généralement l'inconvénient est triple: si la température de Curie est améliorée, l'aimantation par formule décroît, l'anisotropie magnétocristalline est moindre et le coût des alliages augmente.

La mise en évidence de l'augmentation importante de la température de Curie après hydruration de ces alliages ($R_2Fe_{14}B$: jusqu'à 25 %, R_2Fe_{17} de 60 à 100 %...) a révélé une voie nouvelle.

Dans le cadre de cette recherche systématique, un fait déterminant a été l'insertion d'éléments légers dans la matrice métallique, comme l'azote, ou le carbone dans les composés R_2Fe_{17} [BLO86, COE90]. Les modifications introduites par l'élément interstitiel améliorent les propriétés magnétiques de certains composés qui peuvent alors prétendre rivaliser d'une façon avantageuse avec les alliages Sm-Co et $Nd_2Fe_{14}B$.

La stabilisation des composés pseudo-ternaires de type $ThMn_{12}$ et leur modification ultérieure par l'insertion de H, C ou N offrent un nouveau créneau dans la

recherche des matériaux magnétiques. L'étude des propriétés fondamentales de ces matériaux très riches en fer s'avère indispensable pour définir leurs applications technologiques potentielles. D'autres éléments (Ti, V, Cr, Si, Al,...) ayant une densité électronique moindre que celle du fer, mais aussi le molybdène, se prêtent à la stabilisation des alliages 1-12 à base de fer.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de la série, encore peu étudiée, de composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et de leurs composés interstitiels (à l'hydrogène, au carbone et à l'azote). L'analyse des résultats a été menée de façon comparative selon deux axes principaux: en fonction de l'élément de terre rare et en fonction de l'élément interstitiel.

Les liens établis entre la structure cristalline et les propriétés magnétiques permettent d'analyser les mécanismes fondamentaux qui contrôlent le comportement macroscopique de ces matériaux. Les techniques de diffraction de rayons X et les mesures thermomagnétiques ont été largement appliquées sur poudre libre ou orientée. Des études détaillées portant sur les propriétés structurales et magnétiques ont été entreprises par la technique de diffraction neutronique sur poudre. L'obtention de monocristaux a permis l'étude approfondie des propriétés magnétiques proprement dites. Des calculs sur ordinateur, liés à des modèles complexes, ont été développés pour reproduire les résultats de mesures macroscopiques.

Le schéma que nous allons suivre, pour présenter ce travail, est le suivant:

Dans le **chapitre 1**, nous décrivons les méthodes expérimentales et les techniques d'analyse utilisées.

Le **chapitre 2** est dédié à une brève description des connaissances sur les composés de type $ThMn_{12}$. En particulier, la stabilité des phases 1:12 est analysée.

Dans le **chapitre 3**, nous étudions les propriétés structurales des alliages et de leurs composés interstitiels (H, C et N). Une étude comparative des paramètres cristallographiques en fonction de l'atome interstitiel et de l'élément de terre rare est entreprise.

Le **chapitre 4** est consacré à l'étude des propriétés magnétiques des alliages et de leurs composés interstitiels (H, C et N). En particulier, la température d'ordre, la valeur

de l'aimantation et les propriétés d'anisotropie magnétocristalline sont analysées. Les diagrammes de phases magnétiques sont présentés.

L'analyse des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre par la méthode de profil dite de "Rietveld" est faite au **chapitre 5**. Les composés étudiés sont les alliages $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ et $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ ainsi que l'hydrure (deutérure) $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x$ et le carbure $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_x$.

Le **chapitre 6** est consacré à l'analyse des courbes d'aimantation dans le composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$. L'approche choisie est le modèle d'interaction d'échange et de champ cristallin. Les paramètres obtenus à partir de cette analyse sont appliqués à l'étude des phases magnétiques, à basse température, dans la série des alliages (dans l'approximation de champ d'échange fort). Une nouvelle méthode pour obtenir les constantes d'anisotropie à partir des courbes d'aimantation sur poudre orientée est élaborée et appliquée au composé $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$.

Finalement, la synthèse des résultats est présentée dans une **conclusion générale**.

*Chapitre 1 ♦ Méthodes expérimentales et
techniques d'analyse*

Après une brève description des appareillages utilisés, nous précisons ci-dessous les conditions opératoires adoptées tant pour l'élaboration des échantillons que pour leurs caractérisations structurales et magnétiques.

1.1.- Préparation des composés

Les préparations de composés intermétalliques polycristallins et de leurs interstitiels ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie. Nous avons de plus réussi la synthèse de monocristaux d'alliage en utilisant les installations du Laboratoire Louis Néel.

1.1.1.- Alliages à l'état polycristallin

Les alliages étudiés ont été synthétisés par fusion directe des métaux dans un four à induction à haute fréquence (H.F.) selon la technique du creuset froid. Un schéma simplifié du dispositif est montré dans la figure 1.1. Une bobine en cuivre refroidie à l'eau est alimentée par le courant haute fréquence délivré par un générateur aperiodique ($W_{\max}=50$ kW, $v_{\max}=120$ kHz). Les courants induits en surface (courants de Foucault) provoquent par effet Joule la fusion des matériaux métalliques. La forme du creuset froid est choisie pour créer une force électromagnétique qui contrebalance l'action de la pesanteur. La fusion est réalisée sous gaz neutre de haute pureté (Ar: 5N5); après quelques balayages gazeux, l'enceinte de réaction est finalement purifiée par le chauffage au rouge d'un barreau de titane. Le résultat est une fusion propre en absence de contact direct entre l'alliage et le creuset lors de la fusion.

Les échantillons sont synthétisés à partir d'éléments de pureté 4N pour le fer et 3N5 pour le molybdène et les métaux de terres rares. La fusion des alliages est faite en deux étapes. Une première réaction permet d'abaisser le point de fusion (du molybdène) en formant un alliage Fe-Mo. L'élément de terre rare est ensuite introduit en excès de

l'ordre de 10% pour R=Sm et de 2-3% pour les autres éléments. Les alliages ainsi obtenus sont refroidis et refondus 5 fois, pour homogénéiser les lingots.

Dans le cas des composés des éléments Ce, Pr et Nd, un traitement thermique supplémentaire est nécessaire. De petits morceaux du produit brut de fusion sont empaquetés dans une fine feuille de tantale et introduits dans des ampoules de silice qui sont ensuite scellées sous une pression légèrement inférieure à 0,1 MPa d'argon (pureté 5N). Le recuit est effectué dans des fours à résistance électrique pendant une durée de 15 jours et à une température comprise entre 950-1000°C. Après le recuit, les ampoules sont trempées à l'eau.

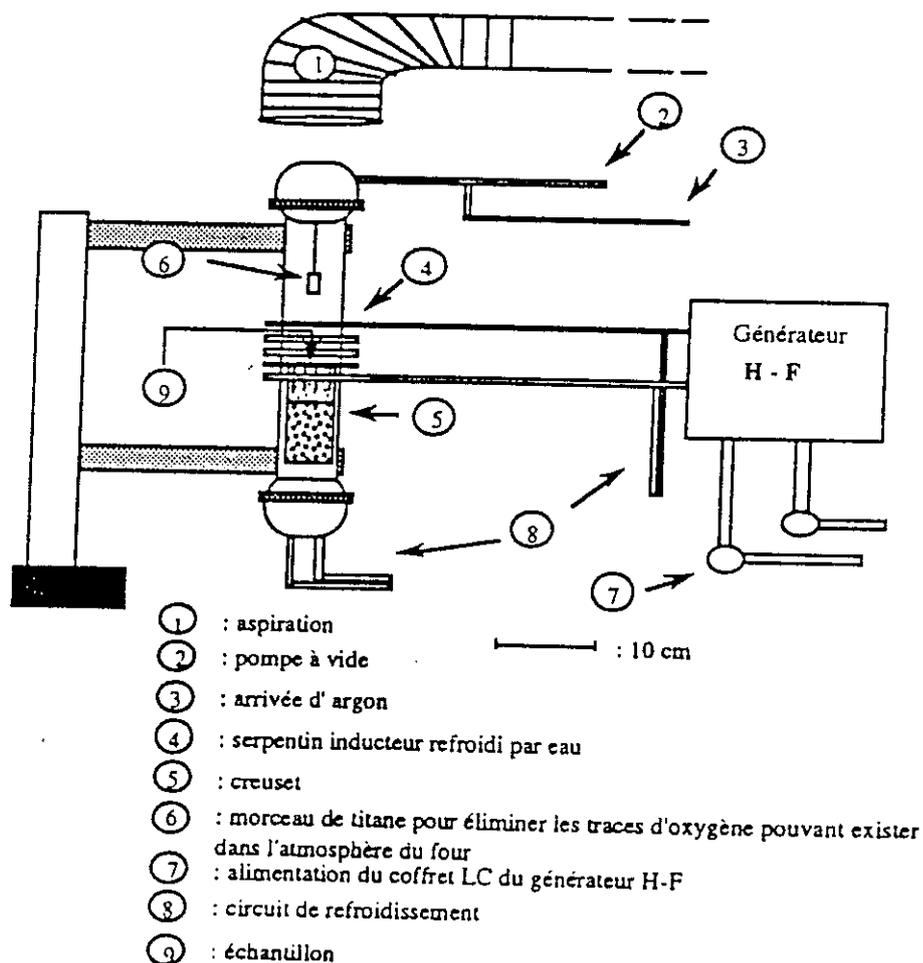


Figure 1.1.- Schéma de l'installation de fusion H. F. en creuset froid.

1.1.2.- Monocristaux

La synthèse des monocristaux a été effectuée par la méthode de Czochralski. Un lingot de l'alliage, préalablement obtenu par fusion au four H.F., est chauffé jusqu'à la fusion dans un creuset froid du même type que celui décrit dans le paragraphe précédent. A partir du bain, le cristal est tiré en amenant un germe déjà monocristallin du même composé ou une aiguille métallique réfractaire (tungstène) en contact avec l'alliage fondu. Le germe est en rotation, ce qui permet d'homogénéiser la croissance cristalline. Plusieurs tirages ont été effectués pour obtenir des cristaux d'une taille finale convenable.

1.1.3.- Insertion des atomes interstitiels

Deux techniques ont été utilisées pour l'insertion des éléments interstitiels. La première, par réaction solide-gaz permet de préparer les hydrures et les nitrures. La seconde, en phase solide, conduit à l'obtention des carbures.

1.1.3.1.- Réaction en phase gazeuse

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir les alliages de départ en phase solide avec l'hydrogène ou l'azote. La réaction a lieu dans des autoclaves en acier inoxydable spécialement conçus pour cette élaboration. Le montage expérimental est montré dans la figure 1.2. Les alliages sont finement broyés dans un mortier d'agate (sous alcool ou acétone, pour éviter l'oxydation en surface pendant le broyage) et soigneusement tamisés jusqu'à des tailles de particules inférieures à 40 μm . L'alliage est placé dans des ampoules en Pyrex dans l'enceinte. Le gaz est d'une pureté de 5N dans les deux cas. Les conditions expérimentales sont différentes dans le cas des hydrures et celui des nitrures:

- Pour les hydrures, la température d'activation est de 280° C et la pression d'hydrogène de 0,5 MPa. Dans ces conditions, le système est maintenu pendant 30 minutes puis refroidi jusqu'à la température ambiante. En répétant 5 fois ce processus, l'hydrure est formé. Une technique gravimétrique permet d'évaluer la quantité d'hydrogène dans la matrice, en mesurant l'augmentation du poids une fois le traitement terminé.
- Dans le cas des nitrures, les conditions de préparation sont plus sévères. Après broyage et tamisage, dans les mêmes conditions que précédemment, la poudre est chauffée jusqu'à 380° C sous une pression d'azote de 1,5 MPa. Le système gaz-

métal est maintenu pendant 20 heures à cette température puis refroidi à la température ambiante. Le même contrôle gravimétrique que précédemment est effectué.

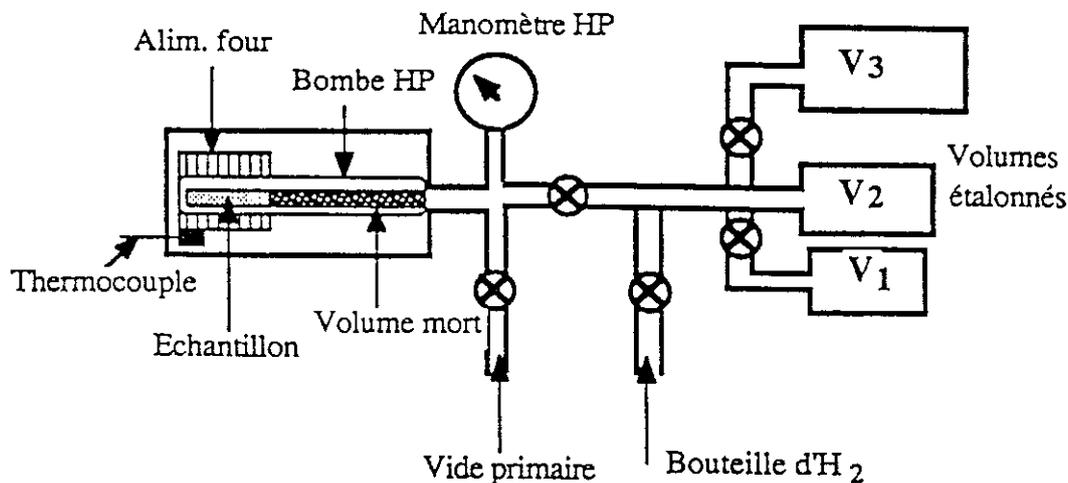


Figure 1.2.- Autoclaves employés pour l'insertion des éléments interstitiels par réaction solide-gaz.

1.1.3.2.- Réaction à l'état solide. Synthèse des carbures

Les carbures de la série sont obtenus par une technique complètement différente. La poudre de l'alliage finement broyée et tamisée (mêmes conditions que dans les cas précédents) est soigneusement mélangée avec une quantité sur-stoechiométrique de carbone amorphe. Ce mélange est compacté en tablettes, d'environ 3 g de produit, jusqu'à une pression de 500 MPa. Les pastilles ainsi obtenues sont introduites dans des ampoules en silice puis, scellées sous vide. La diffusion du carbone à l'état solide a lieu dans des fours à résistance. Les meilleurs résultats sont obtenus par frittage de l'échantillon à une température de 600° C avec un temps de réaction compris entre 4 et 10 jours en fonction de l'atome de terre rare et de la composition désirée. Le dépassement de cette température conduit à une démixtion de l'alliage de départ en fer α et carbures de fer et de terre rare.

1.2.-Diffraction et techniques d'analyse

Pour l'identification et la caractérisation précise de nos échantillons polycristallins les techniques de diffraction des rayons X du Laboratoire de Cristallographie et celles de diffraction neutronique du C.E.N. de Grenoble ont été largement utilisées. La méthode de

Laue aux rayons X a permis l'orientation des monocristaux étudiés ultérieurement sous champ magnétique.

1.2.1.- Diffraction par des polycristaux

Les principes de la diffraction décrits dans de nombreux ouvrages [GUI57, CUL78, EBE76] ne seront pas repris ici.

Rappelons seulement que l'intensité d'un faisceau diffracté par un échantillon polycristallin peut être décrit par l'expression suivante (théorie cinématique):

$$I(h, k, l) = (I_0 \lambda^3 l_s / 8\pi r) K_R K_G \frac{j_h}{V_c} L_P |F(h, k, l)|^2 \quad (1.1.a-b)$$

$$F(h, k, l) = \sum_{\text{maille}} f_i(h, k, l) \exp(-2\pi i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) - W_i)$$

avec:

- I_0 intensité du faisceau incident
- λ longueur d'onde du rayonnement
- l_s hauteur de la fente du détecteur
- r distance entre l'échantillon et le détecteur
- j_h multiplicité d'une réflexion associée à un vecteur de diffusion $\mathbf{k}=(h,k,l)$.

Nombre de (h,k,l) équivalents par symétrie

- V_c volume de la maille élémentaire
- L_P facteur de Lorentz et polarisation pour la géométrie du diffractomètre:

$$\text{cas des rayons X non polarisés: } L_P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{(\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)} \quad (1.2.a)$$

$$\text{cas des neutrons (Lorentz seulement): } L = 1/\sin 2\theta \sin \theta \quad (1.2.b)$$

- W_i facteur de déplacement atomique (facteur d'agitation thermique)

$$W_i = 8\pi^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \langle u \rangle^2 \quad (1.3)$$

- $\langle u \rangle^2$ déplacement quadratique moyen (approximation isotrope). Le facteur de Debye-Waller est défini comme $B = 8\pi^2 \langle u \rangle^2$

- K_R et K_G dépendent de l'échantillon et de la configuration expérimentale

- f_i facteur de diffusion atomique (décrits dans l'appendice A.1.1)

Dans la pratique, toutes les constantes apparaissant dans l'expression (1.1.a) sont rassemblées dans un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

1.2.2.- Appareillages utilisés et techniques d'analyse

1.2.2.1.- Diffraction des rayons X

Après chaque élaboration, un contrôle standard est effectué sur tous les échantillons par la méthode de diffraction sur poudre aux rayons X, pour nous permettre d'identifier les phases présentes et déterminer les paramètres de maille des composés. Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés: celui d'une chambre à focalisation et celui d'un diffractomètre à poudre.

• *Chambre à focalisation*

Nous avons utilisé une chambre à focalisation de type Guinier-Hägg [GUI57], en montage en transmission asymétrique, associé à un monochromateur à lame courbe en quartz, le rayon de la chambre étant de 57,3 mm. La radiation est celle du fer ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,9373 \text{ \AA}$) ce qui permet une bonne résolution des raies de diffraction et un faible fond continu (pas de fluorescence).

Le produit est mélangé avec du silicium de haute pureté (5N) qui sert d'étalon interne (Tableau 1.1). Le mélange est réparti en fine pellicule sur un film adhésif. Les raies de diffraction apparaissent sur le film photographique qui sert de détecteur. L'analyse du diagramme obtenu est effectuée à l'aide d'un micro-densitomètre. L'utilisation du logiciel SCANPI permet de connaître la valeur des intensités et des angles de diffraction correspondant à chaque réflexion.

• *Diffractomètre à poudres θ - 2θ*

Deux diffractomètres à poudre, munis d'anticathodes de fer et de cuivre respectivement, ont été utilisés. Le dispositif fonctionnant à la radiation K_{α} du cuivre est équipé d'un monochromateur arrière en graphite afin d'éliminer le rayonnement de fluorescence. Le montage en réflexion est de type Bragg-Brentano. L'enregistrement des spectres en mode pas à pas est contrôlé par le logiciel MACGONIO (développé au

Laboratoire de Cristallographie) implanté sur un ordinateur Macintosh. Le domaine angulaire choisi s'étend de 10 à 100 degrés (2θ).

Dans tous les cas, les paramètres de maille sont affinés à partir des données par une méthode de moindres carrés à l'aide du programme CELREF.

1.2.2.2.- Diffraction des neutrons

Les diagrammes de diffraction neutronique sur poudre ont été obtenus au Centre d'Études Nucléaires de Grenoble (C.E.N.G.), en utilisant la pile SILOE comme source de neutrons. Pour le diffractomètre double axe DN5 utilisé, la détection est assurée par un multidétecteur linéaire courbé (BANANE) rempli de gaz BF_3 comprenant 800 cellules sur un domaine angulaire en 2θ de 80 degrés. Trois monochromateurs (cuivre, graphite, graphite focalisant) permettent de travailler à différentes longueurs d'onde. Nos expériences ont été faites à $\lambda \approx 1,34 \text{ \AA}$ (cristal de cuivre, réflexion 220) et à $\lambda \approx 2,48 \text{ \AA}$ (cristal de graphite, réflexion 002). Les courbes de résolution de l'appareil DN5 sont représentées sur la figure 1.3, pour différentes longueurs d'onde. L'instrument dispose d'un ensemble cryogénique à débit d'hélium gazeux. Ce système permet de faire des diagrammes de façon quasi-continue en fonction de la température dans la gamme 1,7-300 K.

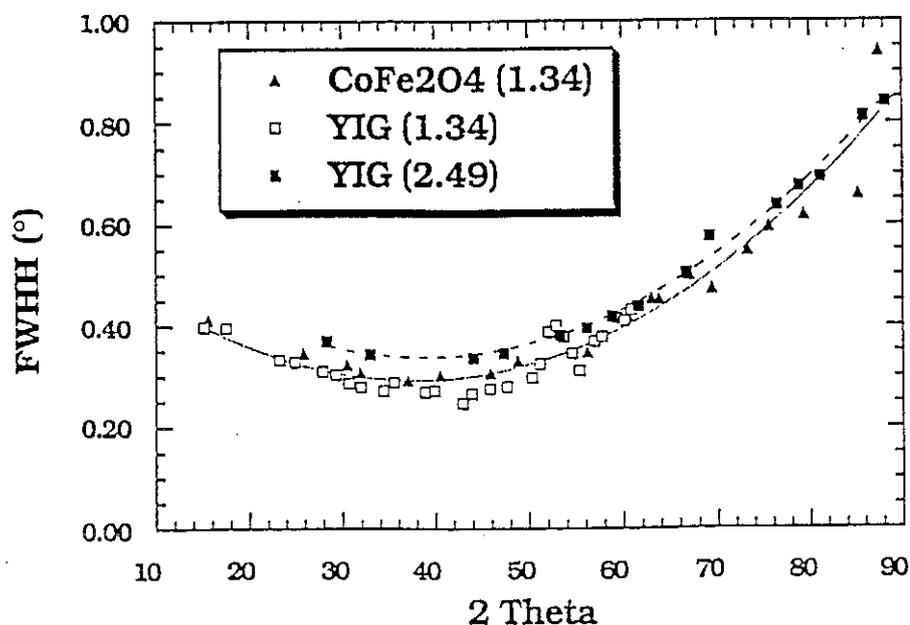


Figure 1.3.- Courbes de résolution du diffractomètre DN5. Monochromateur de cuivre, échantillons: CoFe_2O_4 (triangle) et YIG (carré). Monochromateur de graphite, échantillon: YIG (carré gras).

Les diagrammes obtenus ont été analysés par la méthode d'affinement de profil ou méthode de Rietveld [RIE67, RIE69]. A chaque point du diagramme est assignée une intensité égale à la somme des intensités de toutes les raies individuelles contribuant au profil. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel FULLPROF [ROD90], avec, comme paramètres variables au cours de l'affinement:

- les paramètres instrumentaux: profil des raies, résolution instrumentale
- les paramètres de l'expérience particulière: facteur d'échelle, déplacement de zéro du compteur, paramètres du développement polynomial pour le bruit de fond
- les paramètres de l'échantillon tels que paramètres de maille, positions atomiques et facteurs de Debye-Waller des atomes, paramètres d'orientation préférentielle, grandeur et direction des moments magnétiques, éventuellement

L'affinement est conduit selon la méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à minimiser la quantité définie par l'expression:

$$M = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (1.7)$$

où le poids assigné à chaque valeur expérimentale est $w_i = 1/y_{io}$, y_{io} et y_{ic} représentent le nombre de coups par pas observé et calculé (compte tenu du bruit de fond).

Les facteur d'accord entre le profil calculé et le diagramme observé sont donnés par les résidus suivants:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (1.8.a)$$

$$R_P = \left[\frac{\sum_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (1.8.b)$$

$$R_{\text{EXP}} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (1.8.c)$$

où N, P et C représentent successivement le nombre total de pas, le nombre total de paramètres et le nombre de contraintes entre les paramètres.

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{\text{WP}}}{R_{\text{EXP}}} \right]^2 \quad (1.9)$$

χ^2 est le critère statistique pertinent dont la valeur doit s'approcher de l'unité à la fin de l'affinement.

Le facteur d'accord sur les intensités s'écrit:

$$R_B = \left[\frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^o - I_{hkl}^c|}{\sum_{hkl} I_{hkl}^o} \right] \quad (1.10)$$

où I_{hkl}^c et I_{hkl}^o sont les valeurs calculée et observée de l'intensité intégrée correspondant à la réflexion d'indices (h,k,l) .

1.3.- Mesures magnétiques

Pour étudier les propriétés magnétiques des phases synthétisées, des mesures de susceptibilité alternative (au Laboratoire de Cristallographie) et d'aimantation (au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel) ont été mises en oeuvre.

1.3.1.- Orientation des échantillons

En plus des mesures sur des poudres libres nous avons étudié l'anisotropie magnétique des différents composés sur des poudres orientées.

Une poudre finement divisée, pour assurer le caractère monocristallin de chaque grain, soigneusement mélangée (proportion comprise entre 30-60 %) avec une résine époxy (araldite) est soumise à un champ magnétique créé par un aimant permanent

($B \approx 0,5$ T). Le durcissement progressif du mélange est effectué à une température contrôlée dans la gamme $20^\circ < T < 120^\circ$ C.

Les poudres ont été orientées dans deux types de porte-échantillons. Pour les expériences de diffraction de rayons X, la poudre est orientée dans une petite cavité (1 mm de profondeur, 10×4 mm² de surface) ménagée dans une plaquette en Téflon. La surface de la cavité est légèrement supérieure à la section du faisceau. Ce type d'expérience permet de connaître l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Pour les mesures d'aimantation le mélange est solidifié sous forme d'un cylindre de 4 mm de diamètre et d'environ 10 mm de longueur.

Deux méthodes ont été utilisées pour que les cristallites aient leurs axes c parallèles ou perpendiculaires à la plaquette de Téflon et parallèles à l'axe du cylindre. Pour les composés dont l'aimantation est selon l'axe c à la température considérée, on laisse simplement le mélange se solidifier dans le champ (perpendiculaire à la plaquette ou selon l'axe du cylindre). Pour les composés dont l'aimantation est perpendiculaire à c on utilise la méthode suivante [QUN92]: pendant le durcissement, un petit moteur électrique dont l'axe est perpendiculaire au champ fait tourner le mélange sur lui-même à une vitesse de 50 tours par minute. On oriente ainsi progressivement les cristallites avec leurs axes c parallèles à l'axe de rotation. La Figure 1.4 montre schématiquement ce dispositif d'orientation par rotation.

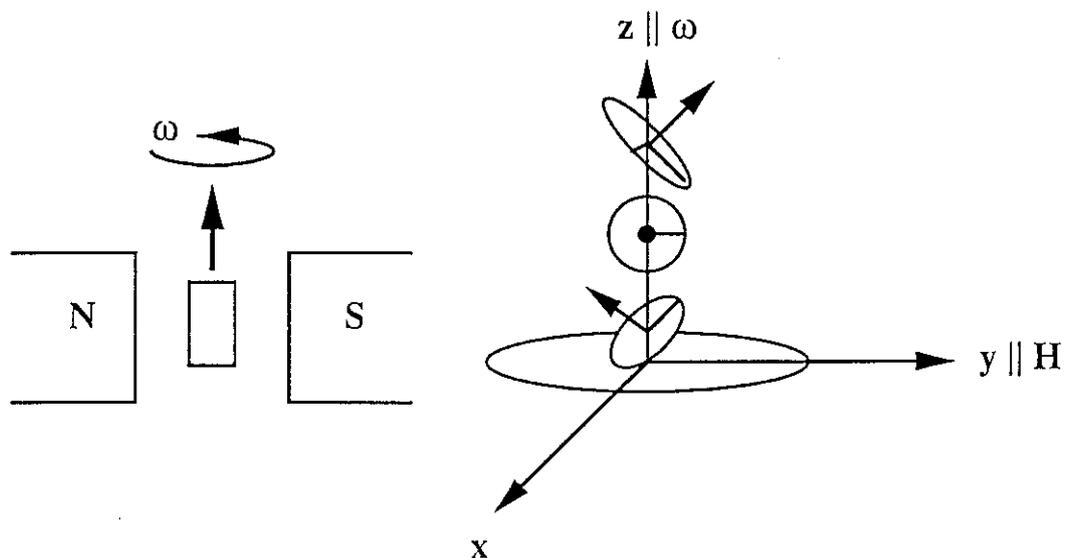


Figure 1.4.- Représentation schématisée du dispositif tournant d'orientation des poudres sous champ. La configuration la plus stable est celle où toutes les cristallites ont leur plan de base parallèle au plan xy .

Quelques spectres de diffraction X sur des poudres orientées ont été simulés à l'aide du logiciel FULLPROF, en utilisant le paramètre d'orientation préférentielle des grains. Une distribution gaussienne des axes cristallographiques a ainsi été affinée.

1.3.2.- Susceptibilité alternative $\chi_{a.c.}$

L'installation de mesure de susceptibilité alternative (ou susceptibilité a.c.) est analogue à celle développée au "Laboratorio de Termodinámica de Sólidos, ICMA-UEI V, CSIC-Universidad de Zaragoza (Espagne)".

La susceptibilité alternative, définie par $\chi_{a.c.} = (\partial M / \partial H)_T$, est déterminée par la variation d'induction mutuelle d'un ensemble de bobines de mesure. La réponse de l'échantillon à un champ magnétique alternatif (fréquence ω), peut prendre un retard de phase. On peut alors définir la susceptibilité alternative comme: $\chi_{a.c.} = \chi' - i\chi''$, χ' étant la composante en phase et χ'' la composante en quadrature. Nous avons travaillé à basse fréquence (<120 Hz), χ' est équivalente à la susceptibilité statique et χ'' est proportionnelle à l'énergie dépensée pour parcourir le cycle d'hystérésis dans l'unité de temps et de volume.

Le champ magnétique sinusoïdal a une amplitude de 1 Oe. Les bobines de mesure sont montées en série-opposition. La détection est effectuée à l'aide d'un amplificateur synchrone LOCK-IN (PAR 5210). Les signaux sont reliés aux deux composantes de la susceptibilité magnétique. La sensibilité a été améliorée par un système électronique (pont susceptométrique), qui contrebalance le signal du bruit de fond. Cette sensibilité est de 10^{-6} uem/Oe (120 Hz). L'origine de la phase du signal et le facteur d'étalonnage ont été déterminés par la mesure d'un échantillon sphérique de plomb (supraconducteur $T < 7,02$ K), où $\chi' = -3\pi/8$ et $\chi'' = 0$.

Le système cryogénique consiste en un cryostat à bain d'hélium liquide relié à l'échantillon par une enceinte à pression contrôlée d'hélium gazeux. Une enceinte extérieure avec un bain d'azote liquide permet de diminuer le gradient thermique entre le bain d'hélium et l'extérieur. Tout l'ensemble est enfermé dans un compartiment sous vide (10^{-4} Pa). Le contrôle de température est fait par un contrôleur CERBERE (développé au Laboratoire de Cristallographie). Le thermomètre est une sonde de Fe-Rh. La gamme de température de fonctionnement du système va de 4,2 K jusqu'à 320 K avec une stabilité thermique de 10^{-2} K.

Le système de mesure est automatisé et piloté par un ordinateur PC. L'ensemble du dispositif est schématisé dans la figure 1.5. Une description plus approfondie du système est présentée dans les références [RIL86, RIL91].

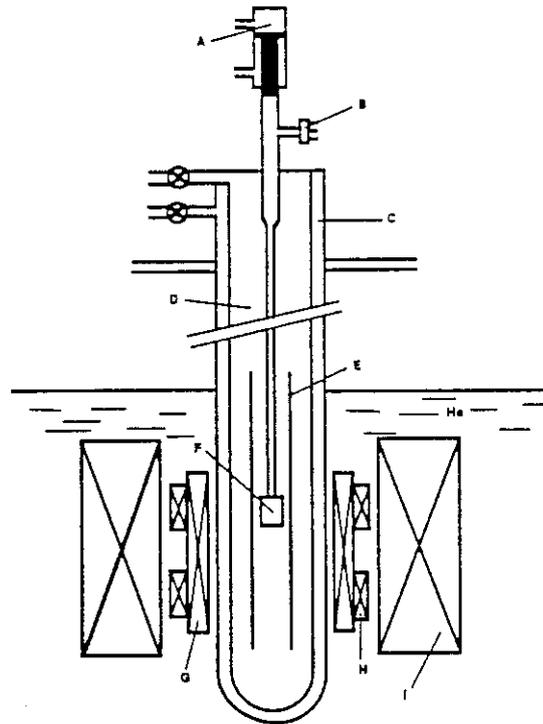


Figure 1.5.- Schéma de l'installation de mesure de susceptibilité alternative: (A) piston pneumatique, (B) connecteur de vide pour mesures de transport, (C) chambre de gaz de contact, (D) chambre de l'échantillon, (E) homogénéisateur de température "coil-foil", (F) porte-échantillon, (G) bobine d'induction, (H) bobines de mesure, (I) aimant supraconducteur.

1.3.3.- Mesures d'aimantation

Les courbes d'aimantation ont été obtenues par la méthode d'extraction axiale. L'échantillon se déplace dans un champ homogène entre deux bobines de détection montées en série-opposition. Le déplacement de l'échantillon fait varier le flux Φ à travers les bobines et induit une force électromotrice $\varepsilon = -(d\Phi/dt)$. L'intégration de cette force électromotrice au cours du déplacement fournit la variation totale de flux créée par l'échantillon, qui est proportionnelle au moment magnétique porté par celui-ci.

Le champ est produit par une bobine supraconductrice en Nb-Ti qui permet d'atteindre la valeur de 7,6 T dont l'homogénéité est de l'ordre de 10^{-4} dans la zone

d'extraction. La sensibilité de la mesure est de 3×10^{-4} uem. La régulation thermique est assurée par un ensemble cryogénique à circulation d'hélium gazeux permettant une précision de 0,05 K sur une gamme de températures comprises entre 1,5 et 300 K. Un schéma de l'installation est montré dans la figure 1.6.

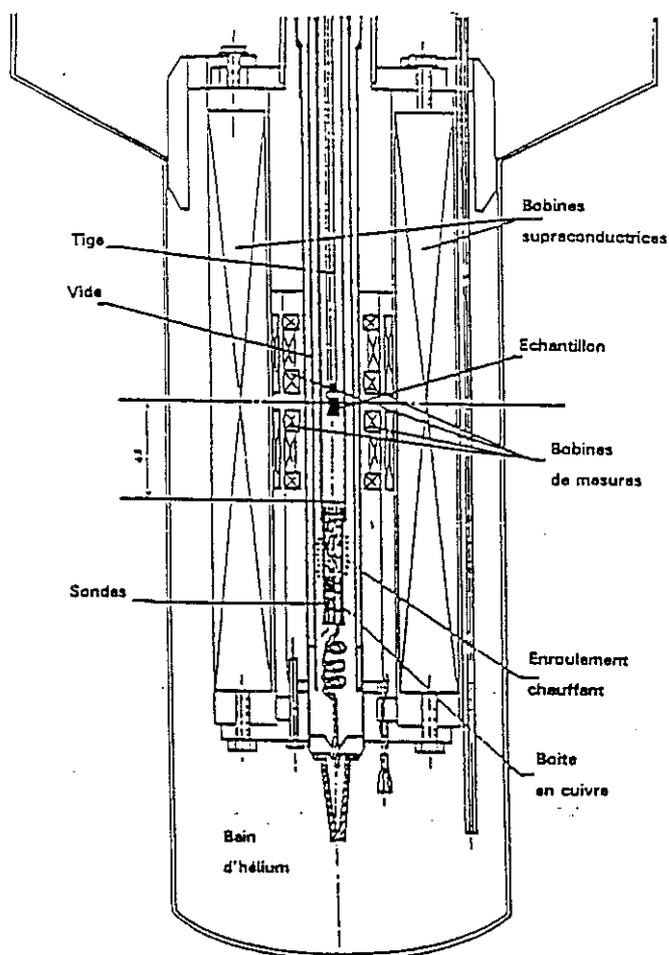


Figure 1.6.- Schéma du système de mesures d'aimantation.

Une variante de cette installation permet d'effectuer des mesures d'aimantation à haute température. Dans ce cas le système de régulation thermique est assuré par une circulation d'alcool gazeux, les températures de mesure se situent entre 300K et 800 K.

Une description plus approfondie de l'appareillage est donnée dans la référence [BAR91].

A.1.1.- Définition des facteurs de diffusion atomique

• Rayons X

L'interaction du rayonnement X avec la matière est d'origine électromagnétique (diffusion Thomson). Cette interaction est matérialisée par le facteur de diffusion atomique $f_i(\mathbf{k})$ donné par l'expression [ALS93]:

$$f_i(\vec{k}) = r^0 \int d^3r \cdot \rho_i(\vec{r}) \cdot \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{A.1.1})$$

où $r^0 = (e^2/m_e c^2) \approx 2,82$ fm) est le rayon classique de l'électron et $\rho_i(r)$ est la densité de charge atomique de l'atome considéré.

• Neutrons

L'interaction neutron-matière résulte de deux processus, le premier est une interaction de type nucléaire, le deuxième est l'interaction du neutron avec les moments magnétiques électroniques. Dans le Tableau A.1.1 nous avons reporté certaines des propriétés physiques du neutron.

Tableau A.1.1. Propriétés du neutron, d'après [SCH93].

masse	1.008664924(14) uma
spin	1/2
moment magnétique	1.91304275(45) μ_N
charge électrique	- 0.4(1)*10 ⁻²¹ e
rayon moyen de charge	0.11(2) fm
moment dipolaire électrique	- 0.7(4)*10 ⁻²¹ e cm
polarisabilité	1(1)*10 ⁻³ fm ³
fission β (neutron libre)	$n \rightarrow p^+ + e^- + \nu_e$
temps de vie	888(3) s

Interaction nucléaire

L'interaction nucléaire est représentée par le pseudo-potentiel de Fermi [LOV84]:

$$V_i(\vec{r}) = (2\pi\hbar^2 / m_n) b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{A.1.2})$$

où b_i est une amplitude ayant les dimensions d'une longueur, dite longueur de Fermi. Avec ce potentiel, le facteur de diffusion atomique s'écrit:

$$f_i(\mathbf{k}) = b_i \quad (\text{A.1.3})$$

Ce facteur est indépendant du vecteur de diffusion \mathbf{k} . Il suit une évolution aléatoire en fonction du nombre atomique. Les longueurs de Fermi que nous avons utilisées dans les affinements sont rassemblées dans le Tableau A.1.2.

Tableau A.1.2. Longueurs de Fermi utilisées dans les affinements [SEA92].

$$\begin{aligned} \bullet b(\text{D}) = 6,67 \text{ fm} & \quad \bullet b(\text{Fe}) = 9,45 \text{ fm} & \quad \bullet b(\text{Mo}) = 6,7 \text{ fm} \\ \bullet b(\text{Er}) = 7,8 \text{ fm} & \quad \bullet b(\text{Dy}) = 16,9 \text{ fm} \end{aligned}$$

$$(1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m})$$

Interaction magnétique

Le moment magnétique (μ) d'une particule (électron ou neutron) est relié au moment angulaire (\mathbf{J}) par l'expression :

$$\vec{\mu} = g \cdot (e\hbar / 2mc) \vec{\mathbf{J}} \quad (\text{A.1.4})$$

où, e est la charge de la particule, m est la masse de la particule, c la vitesse de la lumière. Le terme entre parenthèses est appelé magnéton de Bohr ou nucléaire (cas de l'électron ou du neutron, respectivement). Le facteur g est un facteur sans dimension appelé rapport gyromagnétique. Ce facteur vaut $g=2$, dans le cas de l'électron, et $g=-1,913$ pour le neutron.

L'énergie d'interaction du neutron avec le champ magnétique $\mathbf{H}_i(\mathbf{r})$ provenant des électrons porteurs du moment magnétique s'écrit [GEN63, LOV84, ROS87]:

$$V_i(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H}_i = -\vec{\mu}_n \cdot \left[\nabla \times \left(\frac{\vec{\mu}_i \times \vec{r}}{r^3} \right) - \frac{2\mu_B \vec{p}_i \times \vec{r}}{r^3} \right] \quad (\text{A.1.5})$$

où p_i est le moment cinétique. Le champ magnétique H_i est la somme de la contribution de spin (S) et du moment orbital (L). Le facteur de diffusion magnétique s'écrit, dans l'approximation dipolaire:

$$a_M(\vec{k}) = -p\vec{\sigma} \cdot \hat{k} \times [2f_S(\vec{k})\vec{S} + f_L(\vec{k})\vec{L}] \times \hat{k} \quad (\text{A.1.6.a})$$

$$a_M(\vec{k}) = -pg_J f(\vec{k}) \vec{\sigma} \cdot \vec{J}_\perp \quad (\text{A.1.6.b})$$

où f_S et f_L sont les facteurs de forme de spin et d'orbite, S et L sont les moments magnétiques de spin et orbital (en μ_B), σ est l'opérateur de spin de Pauli et $p = g_n(e^2/2m_e) = 2,696$ fm. Le facteur vectoriel J_\perp qui apparaît dans l'expression A.1.6.b est la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion \mathbf{k} du moment de l'atome (figure A.1.1).

Les facteurs de forme magnétiques $f(\mathbf{k})$ utilisés dans les affinements sont ceux de Freeman & Desclaux [FRE79] pour les atomes de terre rare. Dans le cas du fer, le facteur de forme est celui donné par Watson & Freeman [WAT61].

Les contributions nucléaire et magnétique à l'intensité des raies sont additives lorsque le rayonnement neutronique n'est pas polarisé.

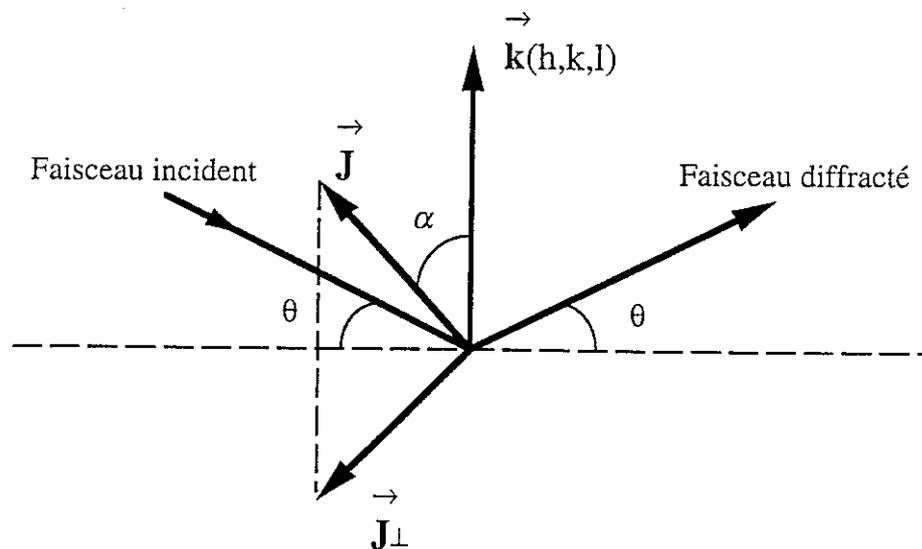


Figure A.1.1. Disposition géométrique des vecteurs impliqués dans la diffraction magnétique des neutrons.

*Chapitre 2 ♦ Les composés $R(Fe-M')_{12}$. Rappel
des travaux antérieurs. Analyse de la stabilité des
alliages*

Depuis la fin des années 80 un certain nombre de travaux de recherche ont été consacrés à l'étude structurale et magnétique des alliages de type $R(\text{MM}')_{12}$. Nous résumons ci-dessous l'état des connaissances concernant, notamment leur domaine de stabilité, leur structure cristalline ainsi que leurs propriétés magnétiques.

2.1. Domaine de stabilité des composés

A la fin des années 70, Buschow et collaborateurs ont réussi la synthèse des composés ternaires $R\text{Fe}_4\text{Al}_8$ [BUS78]. Mais ce n'est que dix ans plus tard que la première synthèse des composés riches en fer est signalée, dans l'étude du diagramme de phase ternaire du système $R(\text{Fe-Ti})$ [OHA87]. Buschow et collaborateurs [DEM88] trouvent que le composé ainsi obtenu peut être indexé dans une maille quadratique du type ThMn_{12} [FLO52], et lui assigne la formule $R(\text{Fe}_{11}\text{Ti}_1)$.

L'alliage $R\text{Fe}_{12}$ n'a pas pu être synthétisé mais des recherches systématiques menées par différents groupes ont montré que la même structure pouvait être stabilisée avec plusieurs éléments M' . Les éléments stabilisateurs sont des métaux de transition 3d (Ti, V, Cr, Mn), 4d (Mo) ou 5d (W, Re). Les composés sont aussi formés avec $M'=\text{Al}$, Ga et $M'=\text{Si}$. Le domaine de stabilité pour les différentes séries est donné dans le Tableau 2.1.

2.2. Structure cristalline

Les composés RM_{12} (dorénavant 1:12) cristallisent dans le système quadratique du groupe d'espace centré $I 4/m m m$ (No. 139), avec deux groupes de formule par maille élémentaire. La structure cristalline est celle de ThMn_{12} déterminée par Florio [FLO52]. Une représentation de la maille élémentaire est donnée dans la figure 2.1. Les

positions atomiques et la symétrie ponctuelle des différents sites occupés apparaissent dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.1. Domaine de stabilité des phases $(RFe_{12-x}M'_x)$ [LI91].

$M' = Ti$	$1 \leq x \leq 2$	
$M' = V$	$1,3 \leq x \leq 4$	
$M' = Cr$	$1,5 \leq x \leq 3,5$	
$M' = Mn$	$2 \leq x$	
$M' = Mo$	$1,5 \leq x \leq 3,75$	[MUL88]
	$0,5 \leq x \leq 4$	[SUN93]
$M' = W$	$1,5 \leq x \leq 2$	
$M' = Re$	rapporté avec $x \approx 2$	[GUE91]
$M' = Al$	$2 \leq x \leq 8$	
$M' = Si$	$1,5 \leq x \leq 2$	

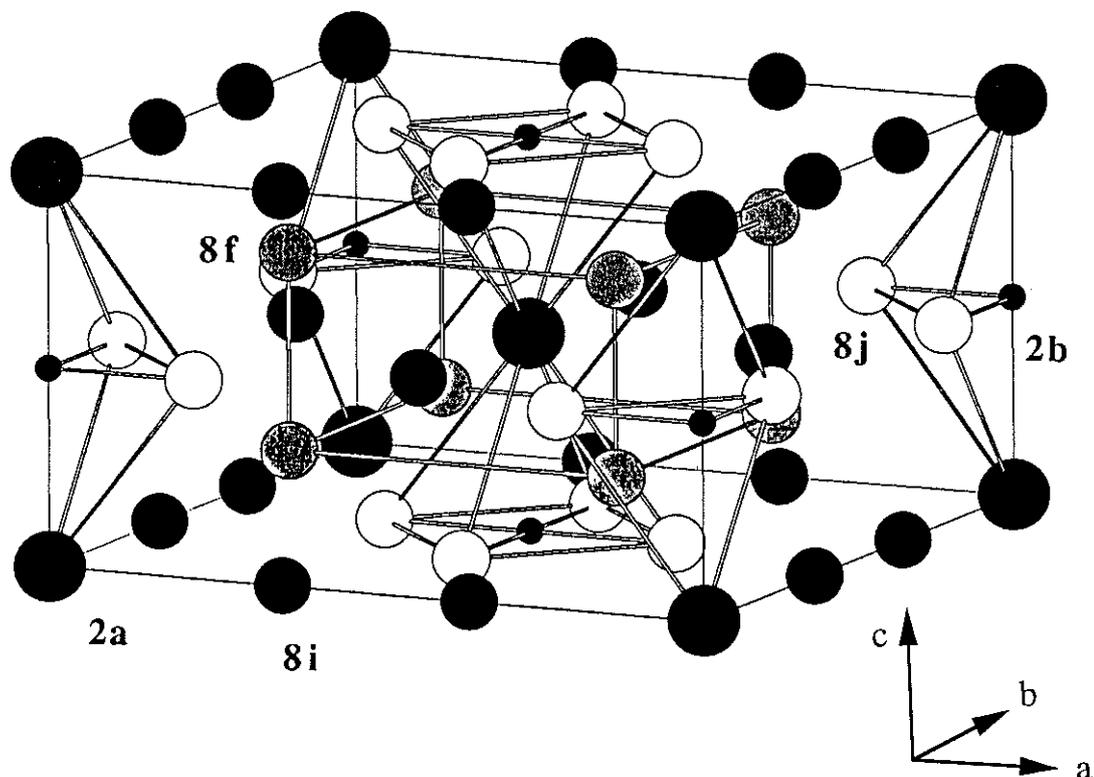
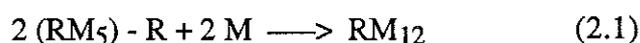


Figure 2.1. Maille élémentaire de la structure type ThMn₁₂.

Tableau 2.2. Répartition des atomes sur les différents sites, symétrie ponctuelle et coordonnées. D'après les Tables Internationales de Cristallographie [ITC83].

Atome	Site symbole de Wyckoff	Symétrie ponctuelle	Coordonnées
R	2a	4/m m m	(0,0,0)
M ₁	8f	2/m	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
M ₂	8i	m 2 m	(x,0,0) x≈0,36
M ₃	8j	m 2 m	$(x, \frac{1}{2}, 0)$ x≈0,28

La structure 1:12 est directement reliée à la structure RM₅ (dorénavant 1:5; hexagonale, groupe d'espace $P 6/m m m$, une formule par maille élémentaire, Figure 2.2). La filiation entre les composés RM₅ (type CaCu₅) et RM₁₂ peut être schématisée de la façon suivante:



où la moitié des atomes de terre rare sont substitués par un couple d'atomes de fer (appelé haltère, "dumb-bell" en anglais) d'une façon ordonnée [FLO56]. Quatre mailles élémentaires 1:5 sont requises dans la construction d'une maille élémentaire 1:12. Les relations entre les deux types de maille sont illustrées dans la figure 2.2. Les paramètres de maille des deux structures sont reliés par les expressions:

$$a = b (RM_{12}) \approx 2 * c (RM_5) \quad (2.2.a)$$

$$c (RM_{12}) \approx a (RM_5) \quad (2.2.b)$$

Les arrangements des atomes, dans les phases 1:5 et 1:12 sont comparés dans le Tableau 2.3. La paire d'atomes de fer (haltère) qui substitue la moitié des atomes de terre rare se localise exclusivement sur le site 8i.

Un site remarquable de la structure est le site 2b (Figure 2.1). Il correspond à un site octaédrique déformé. Il provient du site interstitiel 3f de la structure 1:5. Après la substitution de la moitié des atomes de terre rare par les paires d'atomes de fer, un sixième de ces sites est conservé.

Tableau 2.3. Relations entre les sites des phases 1:5 et 1:12

CaCu ₅ (P 6/m m m)		ThMn ₁₂ (I 4/m m m)	
Site	No. d'atomes	Site	No. d'atomes
1a	4 x 1/2	2a	2
1a	4 x 1/2 x (2)	8i	4
2c	4 x 1	8i	4
2c	4 x 1	8j	4
3g	4 x 1	8j	4
3g	4 x 2	8f	8

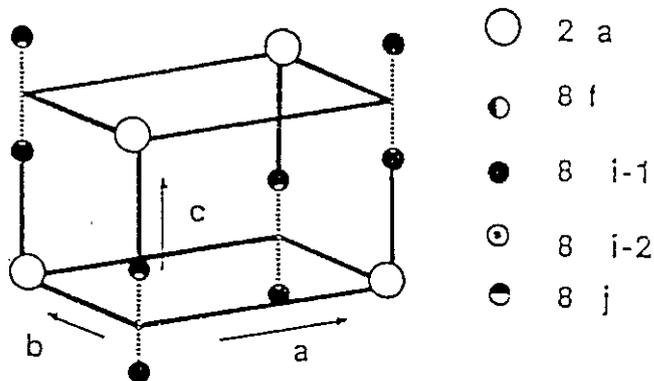
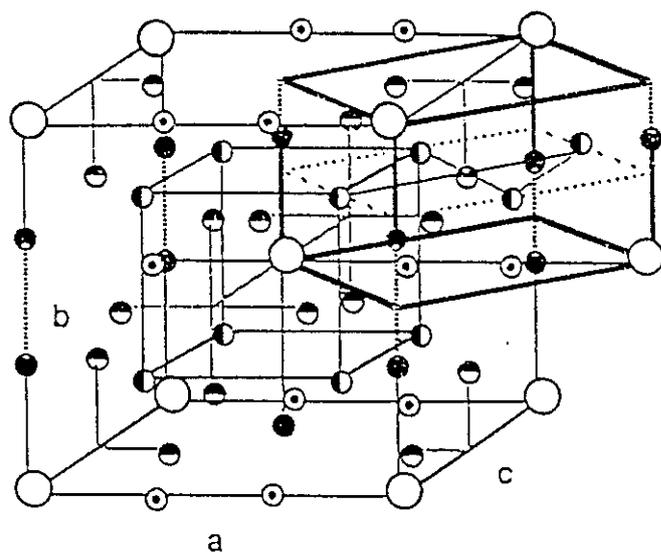


Figure 2.2. Relation géométrique des mailles élémentaires 1:12 et 1:5.

2.3. Rôle de l'élément M'

L'examen du domaine d'existence des phases $RFe_{12-x}M'_x$ conduit à considérer deux facteurs importants dans le rôle stabilisateur de l'élément M' :

- Un facteur stérique: le rayon atomique des atomes stabilisants est supérieur à celui du fer (Tableau 2.4).
- Un facteur électronique: la stabilisation des phases 1:12 exige une réduction de la densité d'électrons de valence par rapport à celle apportée par 12 atomes de fer.

Tableau 2.4. Rayons métalliques (Å) des éléments qui apparaissent dans les phases $R(M-M')_{12}$, pour une coordinence 12. D'après Teatum, Gschneidner et Waber [TEA68].

							Al	Si
							1,432	1,322
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ga	
1,462	1,346	1,282	1,307	1,274	1,252	1,246	1,353	
		Mo						
		1,40						
		W	Re					
		1,408	1,375					

Le volume des cellules de Wigner-Seitz pour les différents sites de fer vérifient la relation hiérarchique suivante [MEL87, ISN94a]:

$$V(8i) > V(8j) > V(8f) \quad [2.2]$$

Les atomes stabilisants M' vont occuper les sites $8f$, $8i$, et $8j$, substituant les atomes de fer. Les critères d'occupation des sites ont été donnés par Buschow [BUS89]. Si on ne tient compte que de considérations stériques [LI91], tous les atomes occuperaient la même position, correspondant à un volume supérieur, c'est-à-dire le site $8i$. Pour $M'=Al$, où $x > 4$, le critère est vérifié avec le remplissage progressif du site $8j$ [SCH83, MOZ90].

Cette remarque ne se vérifie pas pour $M'=Si$, Ga [ISN94b] qui occupe préférentiellement les sites 8f et 8j [BUS88]. Buschow a proposé alors de tenir compte de l'enthalpie de formation de la liaison R-M' ("heat of mixing") [BUS88]. Si on tient compte de la diminution du volume de la maille élémentaire en fonction du taux de silicium [LI91], le silicium possède dans ces composés un rayon atomique plus petit que celui du fer. Ceci a été trouvé dans la plupart des siliciures de métaux de transition [ex: DJE65], où les distances M-Si sont beaucoup plus petites que la somme des rayons atomiques (Tableau 2.4). Le critère stérique est suffisant pour établir l'ordre atomique et les atomes de Si occupent les sites 8f et éventuellement les sites 8j. Cependant avec le composé $ThMn_{12}$, on ne peut mettre en évidence la hiérarchie donnée par l'expression [2.2] qu'en considérant un état électronique différent des atomes de manganèse. L'analyse de la valeur des moments magnétiques faite au chapitre 5 va dans ce sens.

D'après les considérations discutées ci-dessus le facteur qui joue le rôle déterminant dans la stabilisation de phases $RFe_{12-x}M'_x$ est la densité d'électrons de valence.

2.4. Composés interstitiels

Les composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition du groupe VIII (Fe, Co et Ni) ont la possibilité d'absorber des quantités modérées d'hydrogène [BUS84]. Les applications de l'insertion de l'hydrogène aux matériaux magnétiques durs ont été reportées par Fruchart et Miraglia [FRU91]. Les travaux pionniers de Block et Jeitschko [BLO86] pour carburer les phases 2:17 et la modification des propriétés fondamentales par l'insertion de l'azote par Coey et al. [COE90], ont donné un nouvel élan dans la recherche de nouveaux matériaux magnétiques durs ayant de bonnes propriétés pour la fabrication d'aimants permanents de hautes performances.

Dans le cas des composés 1:12, le processus d'insertion ne modifie pas la structure cristallographique de l'alliage de départ. Les paramètres de maille sont augmentés. L'incrément de volume est environ de 1% (cas des hydrures) et de 3% (cas des nitrures, et des carbures). Zhang et Wallace [ZHA89] ont montré que pour les composés stabilisés avec $M'=Ti$, le nombre d'atomes d'hydrogène introduits était plus grand que 1 atome par formule unité. Obbade [OBB91] a proposé deux sites tétraédriques d'insertion. La saturation des sites correspond à deux atomes d'hydrogène par formule unité. Les carbures [HUR92] et les nitrures [COE91] de cette famille absorbent jusqu'à 1

atome d'interstitiel par formule unité. D'après Psycharis et al., l'azote occupe le site octaédrique **2b** (001/2) [PSY91]. En considérant les caractéristiques physico-chimiques, il est possible d'envisager que le carbone occupe la même position dans la structure.

2.5. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés isotypes de $ThMn_{12}$ ont été reportées par Li et Coey [LI91] et sont résumées ci-dessous:

- Tous les composés sont ferro (ou ferri) magnétiques.
- Les moments moyens du fer varient entre 1,34 et 1,93 μ_B . Le maximum est trouvé pour $M'=W$.
- Les températures de Curie sont comprises entre 150 et 650 K, les composés où $M'=Mo$ s'ordonnent magnétiquement dans la gamme de température 150-500 K. Pour une même famille, en fonction de l'atome de terre rare, la température de Curie suit la loi de de Gennes et est maximale pour $R=Gd$.
- L'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de fer favorise un arrangement où les moments magnétiques sont parallèles à l'axe *c*. Le champ d'anisotropie est environ de 20 kOe.
- Pour les atomes de terre rare, le paramètre de champ cristallin A_2^0 (Appendice A.6.1) est négatif et de faible amplitude (par rapport aux séries $R_2Fe_{14}B$ et RCO_5). Ce terme de champ cristallin favorise l'axe *c* pour les éléments de terre rare dont le coefficient de Stevens du second ordre α_J est positif (Sm, Er, Tm). Pour les terres rares dont α_J est négatif (Pr, Nd, Tb, Dy, Ho) la situation est inversée: l'axe *c* est de difficile aimantation. La compétition entre les anisotropies magnétocristallines du fer et de la terre rare peut alors conduire à des réorientations de spin. Le champ moléculaire agissant sur la terre rare est fort (coordination CN=20).

Les modifications des propriétés magnétiques introduites par la présence de l'atome interstitiel dans le réseau peuvent se résumer par:

- Une augmentation de la température d'ordre magnétique. Pour les hydrides du système $RFe_{11}Ti$, l'augmentation est de l'ordre de 10% [ZHA89] tandis que pour

Obbade et al. elle est comprise entre 14 et 20% [OBB88]. Dans le cas d'insertion d'azote, une augmentation de 50 % a été reportée [COE91]. Pour les carbures l'augmentation est inférieure à 40 % [HUR92].

- Une augmentation de l'aimantation du sous-réseau de fer, de l'ordre de 2 % à 4 K et 4 % à température ambiante, pour les hydrures [ZHA89]. Obbade trouve une augmentation de l'aimantation de 25 % à 4 K, après l'insertion de l'hydrogène [OBB91]. Par spectroscopie Mössbauer du noyau ^{57}Fe , Obbade rapporte une augmentation du champ hyperfin de 6% à 4 K [OBB91], Qi et al [QI92] ont montré que le champ hyperfin augmente d'environ 12 % pour les nitrures et de 1% pour les carbures, à basse température.

- Une modification du champ cristallin agissant sur l'ion terre rare due à un changement de son environnement local. Ceci se traduit par une modification importante de son anisotropie magnétocristalline. En particulier, Coey et al. ont montré après carburation et nitruration que le paramètre A_2^0 devient positif [COE91, HUR93]. Inversement avec l'hydrogène le paramètre A_2^0 , toujours négatif, augmente [ZHA89].

A cet égard, les composés intermétalliques soumis au processus d'insertion des éléments interstitiels peuvent être employés comme matériaux de départ pour la fabrication des aimants permanents. Ceci explique l'intérêt porté à l'étude de ces matériaux.

***Chapitre 3 ♦ Propriétés structurales des alliages
RFe_{10,5}Mo_{1,5} et des composés interstitiels
correspondants***

Les séries d'alliages $R(\text{Fe-Mo})_{12}$ et des composés interstitiels correspondants ont été peu étudiées jusqu'à maintenant. Citons le travail sur le domaine d'homogénéité fait par Müller [MUL88] avec une étude du point d'ordre et de l'aimantation à saturation pour la formule $R\text{Fe}_{10}\text{Mo}_{1,5}$, les mesures magnétiques d'Anagnostou et al. [ANA91a], de Kou et al. [KOU92] et de Yermolenko et al. [YER90] pour la composition $R\text{Fe}_{10}\text{Mo}_2$, ainsi que des recherches menées dans les laboratoires Philips (Eindhoven) et à l'Université d'Amsterdam [BUS89].

Au démarrage de ce travail et en ce qui concerne les composés interstitiels, aucune étude d'hydrures et de carbures n'est signalée. Pour les nitrures, une analyse comparative avec les alliages de départ a été faite [ANA91a] et des travaux partiels portent sur les composés où $R = \text{Y}, \text{Nd}$ et Sm [SUN93, ANA91b, END92, PSY91], et sur des phases produites par mécano-synthèse [GON92].

Compte tenu du nombre restreint d'études antérieures, il était intéressant d'approfondir la connaissance des propriétés structurales et magnétiques des alliages $R\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x$ et des interstitiels correspondants. La composition choisie ($x=1,5$) correspond à la limite inférieure du domaine de stabilité: $1,5 \leq x \leq 3,75$ défini par Müller [MUL88].

Dans ce chapitre, nous exposerons les propriétés structurales provenant de l'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X sur des échantillons polycristallins. Cette étude structurale sera complétée et précisée dans le chapitre 5, avec l'analyse des diagrammes de diffraction neutronique.

3.1. Propriétés structurales des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$

Tous les composés que nous avons élaborés avec différents éléments de terre rare ont été trouvés isotypes de $ThMn_{12}$. De faibles quantités de fer- α et plus rarement d'oxydes de terre rare ont été trouvées en impureté.

Le Tableau 3.1 et les Figures 3.1.a et 3.1.b montrent l'évolution des paramètres et du volume de la maille au fur et à mesure de la progression de R dans le tableau périodique. Dans les Figures 3.1.a et celles qui suivent dans ce chapitre, nous avons placé les symboles correspondants à l'yttrium, par rapport au rayon de cet élément et à ceux des éléments de terre rare. Le cérium présentant un comportement anormal, il ne sera pas pris en considération lors des diverses interpolations menées à partir des autres éléments.

Tableau 3.1. Paramètres de maille des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$. Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur la dernière décimale.

R	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
Y	8,527(2)	4,784(1)	0,5610(1)	348,1(2)
Ce	8,535(1)	4,769(1)	0,5587(2)	347,4(2)
Pr	8,600(3)	4,785(3)	0,5564(5)	353,9(3)
Nd	8,584(1)	4,780(1)	0,5568(2)	352,2(2)
Sm	8,565(2)	4,786(1)	0,5587(3)	351,1(2)
Gd	8,553(2)	4,795(1)	0,5607(2)	350,8(2)
Tb	8,526(2)	4,782(1)	0,5609(2)	347,6(2)
Dy	8,523(1)	4,782(1)	0,5611(2)	347,4(3)
Ho	8,518(3)	4,786(3)	0,5618(5)	347,3(3)
Er	8,515(2)	4,783(1)	0,5617(3)	346,8(2)
Tm	8,509(2)	4,783(1)	0,5622(3)	346,3(3)
Lu	8,483(3)	4,770(1)	0,5623(3)	343,3(3)

Le paramètre a des alliages décroît sensiblement avec le numéro atomique croissant de R et suit la loi de décroissance des lanthanides. Par contre le paramètre c est sensiblement constant (avec une très légère décroissance). Il s'ensuit que le volume décroît nettement avec R.

Le rapport c/a des paramètres de maille croît continûment depuis les éléments de terres rares légères vers les lourdes -Figure 3.1.b- en suivant une loi quadratique avec une bonne approximation.

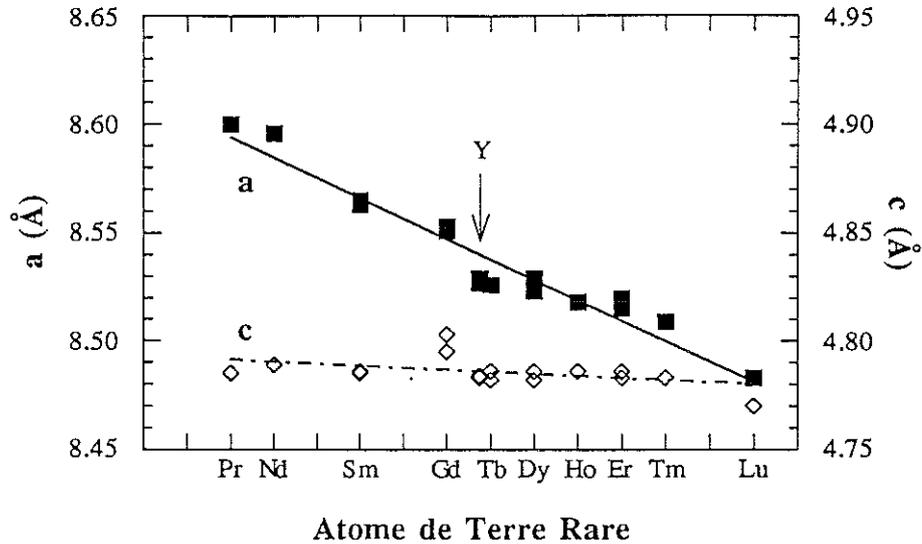


Figure 3.1.a. Evolution des paramètres de maille a et c dans la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

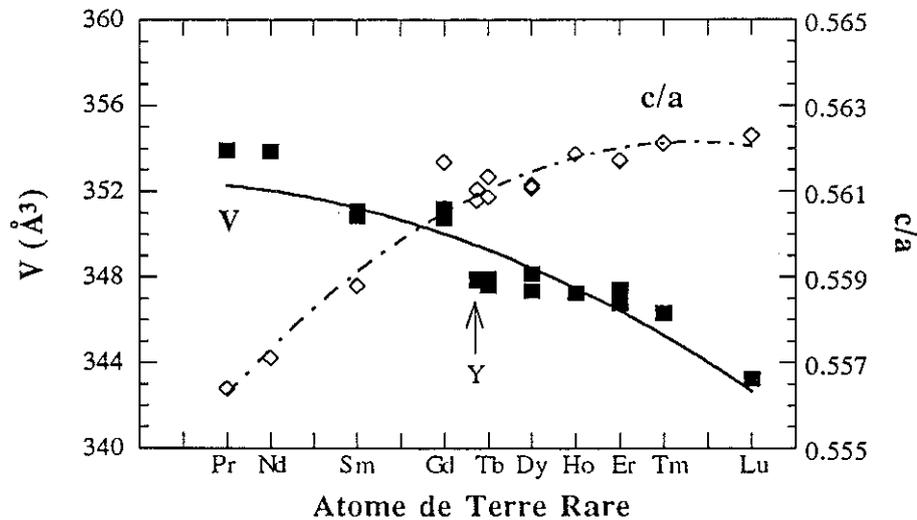


Figure 3.1.b. Evolution du volume de la maille élémentaire et du rapport c/a dans la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

3.2. Effets de l'insertion d'éléments interstitiels

Un certain nombre d'éléments légers et de petite taille (H, B, C, N ...) peuvent être généralement placés en situation interstitielle dans les composés intermétalliques sans

entraîner de modification majeure de la structure d'origine. Très généralement les éléments du groupe de symétrie sont tous respectés à l'insertion. Comme dans les cas des composés R_2Fe_{17} , l'hydrogène, le carbone et l'azote sont les seuls éléments que l'on a pu insérer dans les composés de formule RM_{12} . Les propriétés structurales des différentes familles d'hydrures, de carbures et de nitrures sont examinées ci-dessous.

3.2.1. Les hydrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$

Les hydrures ont été synthétisés par réaction solide-gaz, selon le procédé exposé dans le premier chapitre (paragraphe 1.2.1.1). Quelque soit R, la teneur en hydrogène x, mesurée par gravimétrie, reste inférieure à 1. Rappelons que pour les composés isotopes au titane, un certain nombre d'auteurs ont pu stabiliser des compositions en hydrogène comprises dans l'intervalle $0 \leq x \leq 2$ [OBB91, ZHA89, APO94].

Le Tableau 3.2 regroupe les paramètres de maille, le volume, le rapport c/a . L'augmentation relative du volume de la maille par rapport à celle de l'alliage correspondant $\Delta V/V$ est également calculée. En moyenne l'accroissement relatif du volume par atome d'hydrogène inséré est de l'ordre de 0,9 %.

Tableau 3.2. Paramètres cristallographiques des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$. Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur la dernière décimale.

R	x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	$\Delta V/V$ (%)
Y	0,9	8,558(2)	4,797(2)	351,4(3)	0,5603(4)	1,0
Ce	1,0	8,562(2)	4,789(1)	351,1(2)	0,5593(3)	1,1
Nd	0,9	8,617(3)	4,816(2)	357,6(4)	0,5589(3)	1,5
Sm	1,0	8,599(1)	4,810(1)	355,7(1)	0,5593(2)	1,3
Gd	0,8	8,569(4)	4,797(1)	352,2(5)	0,5598(4)	0,4
Tb	0,9	8,555(4)	4,791(2)	350,6(4)	0,5605(5)	0,9
Dy	0,8	8,566(3)	4,797(1)	352,0(3)	0,5600(5)	1,3
Ho	0,9	8,545(4)	4,788(3)	349,6(6)	0,5603(5)	0,7
Er	0,8	8,545(1)	4,787(1)	349,5(2)	0,5602(2)	0,8
Tm	0,9	8,539(2)	4,784(1)	348,8(3)	0,5602(2)	0,7

Les Figures 3.2.a et 3.2.b montrent que l'on peut corréler l'évolution des paramètres a et c selon deux variations linéaires.

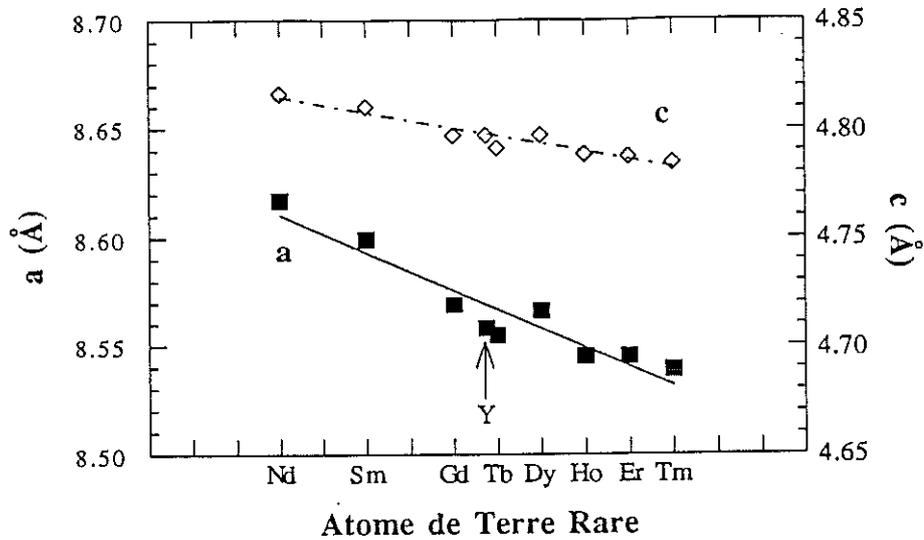


Figure 3.2.a. Evolution des paramètres de maille a et c dans la série des hydrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$.

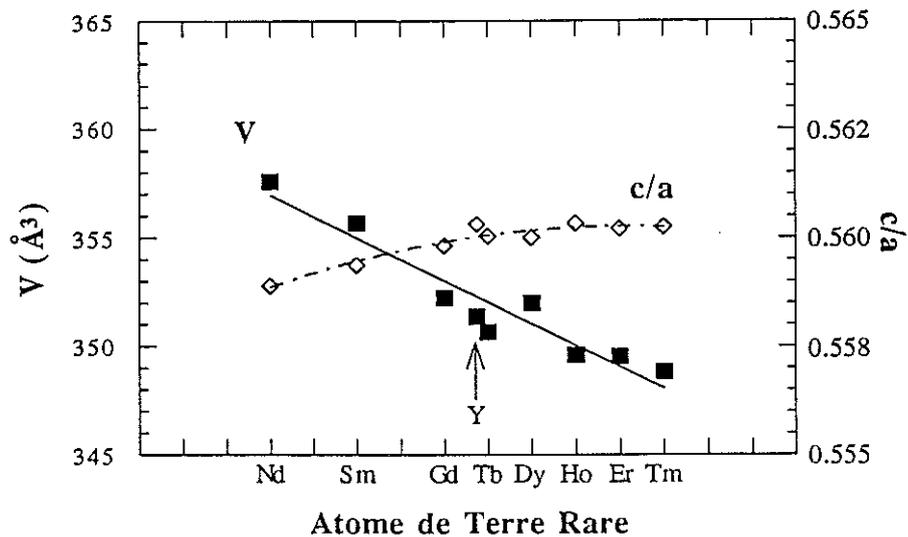


Figure 3.2.b. Evolution du volume de la maille élémentaire et du rapport c/a dans les hydrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$.

Il apparaît que la décroissance avec le nombre d'électrons 4f croissant du paramètre a des hydrures est moins marquée que pour les alliages. Le paramètre c des

hydrures décroît légèrement avec R croissant alors qu'il est quasi constant pour les alliages.

La figure 3.2.b montre l'évolution du volume de la maille avec R et celle du rapport c/a qui varie de façon moins marquée que pour les alliages.

3.2.2. Les carbures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$

Les carbures obtenus par réaction à l'état solide à partir de poudres de l'alliage mélangées à du carbone ont été soumis à la même analyse cristallographique que les échantillons précédents. L'analyse qualitative montre que ce type d'élaboration provoque une augmentation de la quantité de fer- α libre dans les échantillons. D'autres impuretés telles que le graphite et l'alliage type phase de Laves $(Nd-Mo)Fe_2$ ont été trouvées après la réaction.

L'augmentation relative du volume après carburation dépend du temps de la réaction. Le chargement en carbone par diffusion à l'état solide montre que nous avons un comportement de type solution solide. Les carbures ont été préparés en vue d'obtenir des matériaux saturés ($x=1$) intéressants pour l'étude fondamentale des propriétés extrêmes de la série. Des compositions intermédiaires avec x voisin de 0,5 ont été préparées en contrôlant autant que faire se peut la quantité initiale de carbone et surtout sa diffusion complète dans l'alliage.

La quantité de carbone absorbée en fonction de la température et du temps a été étudiée de façon plus approfondie avec les composés où $R=Nd$ et Y . Les diffractogrammes de rayons X montrent que quelle que soit la quantité de carbone introduite la phase carburée est unique et de paramètres de maille en rapport avec le taux de carbone inséré, contrairement au cas des nitrures [ISN93] et comme nous le confirmons ci-après. La Figure 3.3 montre la variation des paramètres de maille a et c en fonction de l'expansion relative de volume $\Delta V/V$ pour le composé à l'yttrium. Les courbes mettent en évidence un comportement non linéaire. Dans la gamme des faibles $\Delta V/V$, l'expansion se produit principalement dans le plan de base (Figure 3.3). La contribution relative du paramètre c à l'expansion domine alors pour les valeurs $\Delta V/V$ élevées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus sur la série $RFe_{11}TiC_x$ [HUR92] bien que dans cette référence l'insertion maximale soit loin d'être atteinte ($\Delta V/V \leq 1,8 \%$). En effet, pour les valeurs maximales de carbone inséré (préparations pour $x \approx 1$), le Tableau 3.3 montre que l'expansion relative est d'environ 3,3 % pour nos composés.

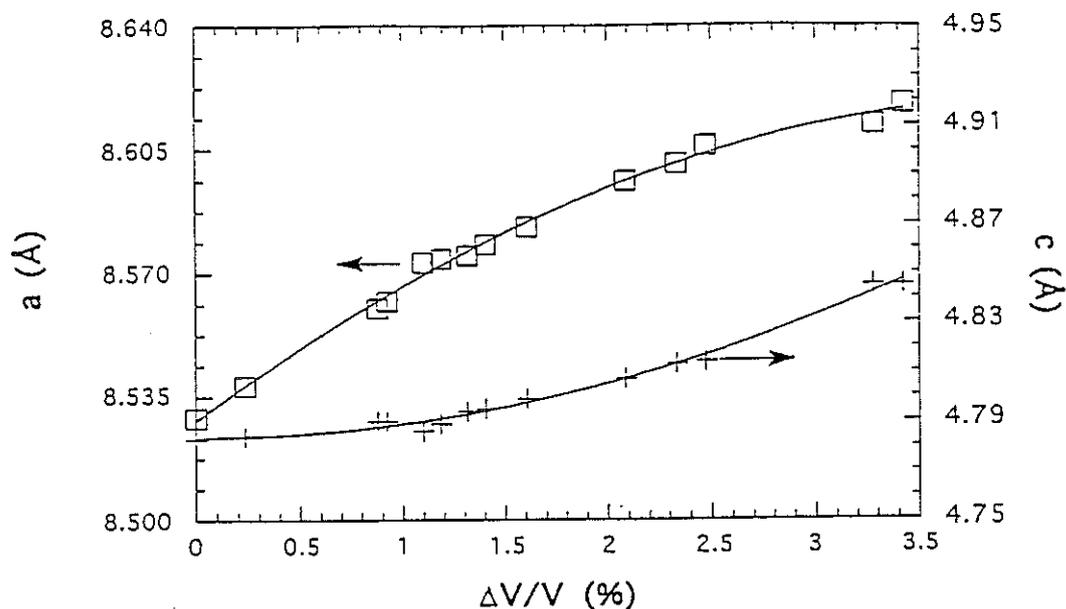


Figure 3.3. Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de l'expansion volumique ($\Delta V/V$) pour les composés $YFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$.

Les Figures 3.4.a et 3.4.b montrent également une dépendance caractéristique avec $\Delta V/V$. Ainsi pour le paramètre a on distingue une diminution nette avec R pour $\Delta V/V \approx 1,4-1,6$ % et une évolution beaucoup moins marquée avec R pour $\Delta V/V$ dans l'intervalle 2,3 à 3,3 %. Pour le paramètre c on note trois régimes avec $\Delta V/V \approx 1,4-1,6$ % (pente faible), $\Delta V/V \approx 3,2$ et 3,3 % (pente plus marquée) et avec $\Delta V/V \approx 2,3-2,8$ % (valeurs intermédiaires). Cette différenciation du comportement est tout-à-fait appréciable à partir du comportement du volume et du rapport c/a , en fonction de R est selon la gamme des valeurs de $\Delta V/V$ -Figures 3.4.b-.

Tableau 3.3. Paramètres cristallographiques des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$. Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur la dernière décimale.

R	x	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	$\Delta V/V(\%)$
Y	-	8,529(3)	4,783(3)	0,5605(5)	347,9(5)	-
Y	$\approx 0,5$	8,583(3)	4,799(3)	0,5591(5)	355,8(5)	1,6
Y	$\approx 1,0$	8,618(3)	4,845(3)	0,5622(5)	359,8 (5)	3,3
Pr	-	8,600(3)	4,785(3)	0,5564(5)	353,9(5)	-
Pr	$\approx 0,4$	8,636(3)	4,814(3)	0,5574(5)	359,0(5)	1,4
Nd	-	8,596(3)	4,789(3)	0,5571(5)	353,8(5)	-
Nd	$\approx 0,5$	8,635(3)	4,822(3)	0,5584(5)	359,5(5)	1,6
Nd	$\approx 0,7$	8,624(3)	4,867(3)	0,5644(5)	361,9(5)	2,3
Sm	-	8,563(3)	4,785(3)	0,5588(5)	350,8(5)	-
Sm	$\approx 0,4$	8,604(3)	4,806(3)	0,5586(5)	355,7(5)	1,4
Gd	-	8,551(3)	4,803(3)	0,5617(5)	351,1(5)	-
Gd	$\approx 0,8$	8,631(3)	4,841(3)	0,5609(5)	360,4(5)	2,7
Tb	-	8,526(3)	4,786(3)	0,5613(5)	349,1(5)	-
Tb	≈ 1	8,618(3)	4,852(3)	0,5630(5)	360,4(5)	3,2
Dy	-	8,529(3)	4,786(3)	0,5611(5)	348,1(5)	-
Dy	$\approx 0,7$	8,600(3)	4,821(3)	0,5606(5)	356,6(5)	2,4
Ho	-	8,518(3)	4,786(3)	0,5618(5)	347,3(5)	-
Ho	≈ 1	8,612(3)	4,830(3)	0,5608(5)	358,2(5)	3,3
Er	-	8,520(3)	4,786(3)	0,5617(5)	347,3(5)	-
Er	$\approx 0,8$	8,615(3)	4,814(3)	0,5588(5)	357,2(5)	2,8
Er	≈ 1	8,618(3)	4,830(3)	0,5604(5)	358,7(5)	3,3

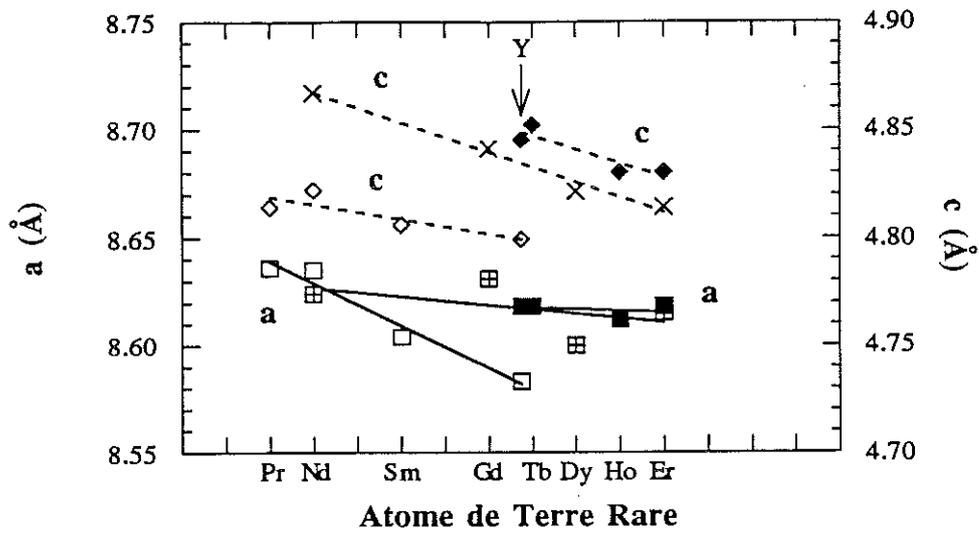


Figure 3.4.a. Evolution des paramètres de maille a et c dans les carbures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$.

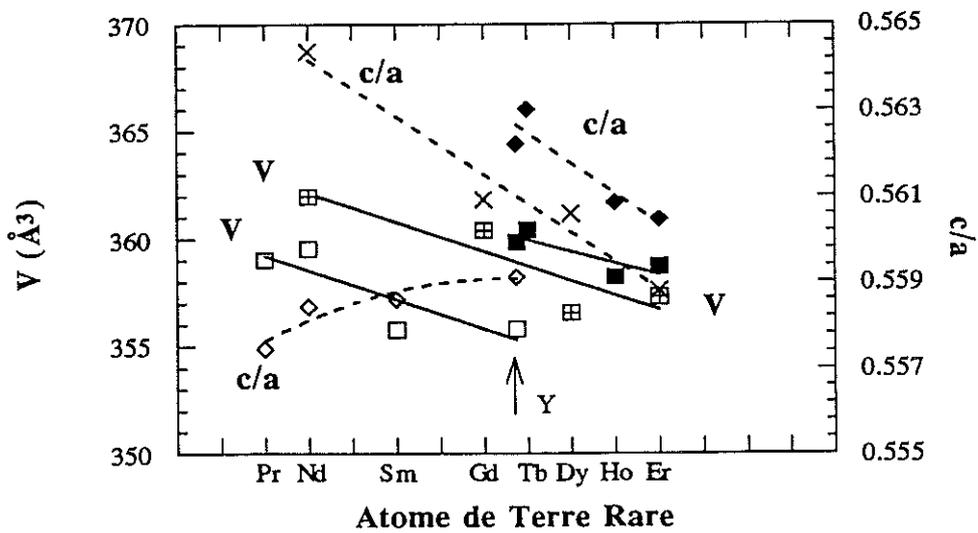


Figure 3.4.b. Evolution du volume de la maille élémentaire et du rapport c/a dans les carbures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$.

3.2.3. Les nitrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_x$

Les réactions solide-gaz à pression normale où encore sous quelques 1 à 2 MPa d'azote conduisent toujours selon la température (350-420° C) et le temps à l'apparition d'un composé ternaire fortement chargé. Les diffractogrammes X révèlent donc un comportement diphasé à la réaction. La prise de masse après le processus de nitruration mené à son terme indique une teneur en azote telle que $x \leq 1$. Ceci est en accord avec les résultats de Coey et al. [COE90] et de Psycaris et al. [PSY91] qui ont trouvé pour des composés voisins des teneurs maximales égales à 1 (formule $RFe_{11}TiN_x$ et $(Sm-Nd)Fe_{10}Mo_2N_x$ respectivement). Dans notre cas, pour le composé au cérium, aucun des essais de nitruration n'a abouti.

Les composés préparés présentent les caractéristiques structurales reportées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4. Paramètres cristallographiques des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_x$. Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur la dernière décimale.

R	x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	$\Delta V/V$ (%)
Y	0,8	8,629(3)	4,783(2)	356,2(3)	0,5544(4)	2,4
Nd	0,9	8,635(2)	4,846(1)	361,3(1)	0,5612(2)	2,6
Sm	1,0	8,634(3)	4,828(2)	359,9(4)	0,5592(4)	2,5
Gd	0,8	8,637(3)	4,818(2)	359,4(3)	0,5578(4)	2,5
Tb	0,9	8,638(1)	4,803(1)	358,4(1)	0,5561(3)	3,0
Dy	0,9	8,639(2)	4,794(1)	357,8(1)	0,5550(3)	3,0
Ho	0,8	8,612(3)	4,778(1)	354,8(2)	0,5550(3)	2,2
Er	0,8	8,629(3)	4,779(1)	355,8(2)	0,5538(3)	2,6
Tm	0,9	8,642(1)	4,777(1)	356,8(1)	0,5528(1)	3,0

En moyenne, l'accroissement relatif du volume est de 2,7 % par atome d'azote, soit trois fois plus important que celui mesuré avec les hydrures mais aussi environ 15 à 20 % moindre que l'accroissement relatif dû au carbone.

La Figure 3.5.a montre une situation inverse à celle des alliages, à savoir la décroissance marquée du paramètre de maille c (constant pour les alliages) et la constance du paramètre a (décroissant pour les alliages), lorsque le numéro atomique de l'élément R croît.

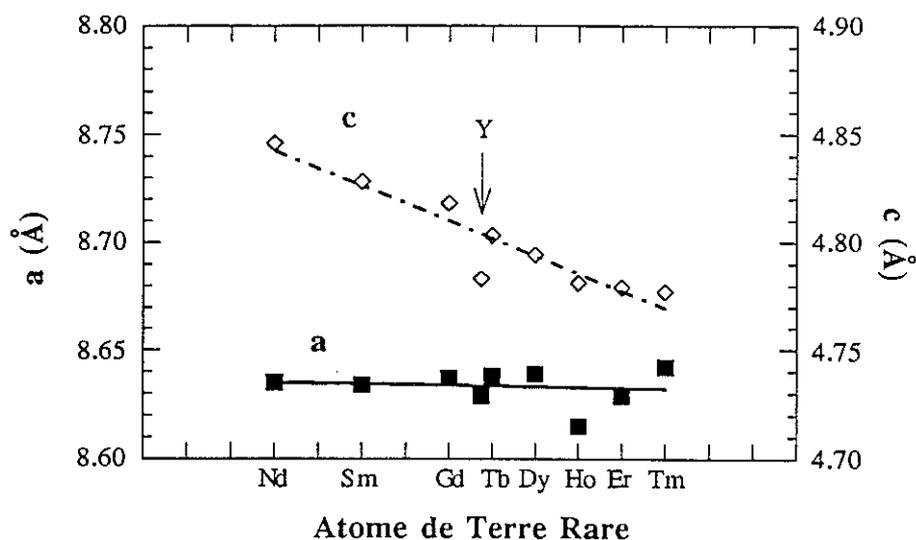


Figure 3.5.a. Evolution des paramètres de maille a et c dans la série des nitrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_x$.

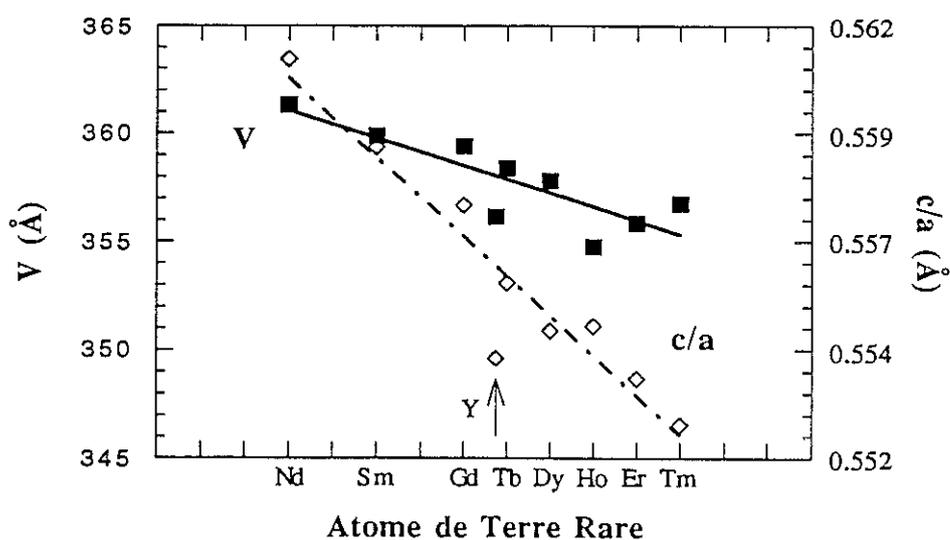


Figure 3.5.b. Evolution du volume de la maille élémentaire et du rapport c/a dans les nitrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_x$.

3.3.- Discussion

Le Volume V

La Figure 3.6. montre la variation du volume croissant avec la taille du métal de terre rare pour les familles d'alliages, d'hydrures, de carbures et de nitrures étudiés. L'augmentation du volume de la maille élémentaire avec la taille de l'élément R est de 11 \AA^3 soit exactement l'accroissement du passage de R=Lu à R=Pr. Ceci est bien observé avec la série des alliages, des hydrures et des carbures (à faible $\Delta V/V$). Pour les carbures à fort $\Delta V/V$ et les nitrures la pente de variation du volume est un peu plus faible, en accord avec la présence de l'élément Z. On note que le volume de la maille croit avec la nature de l'interstitiel, selon le schéma alliages, hydrures, carbures (non stoechiométriques), nitrures ($x \approx 1$) et carbures ($x \approx 1$). Ainsi, comme dans les composés intermétalliques, le carbone apparaît légèrement plus volumineux que l'azote. Cependant ces variations progressives du volume avec la taille de l'élément interstitiel recouvrent une phénoménologie plus compliquée et anisotrope de l'expansion de la maille qu'il convient d'analyser.

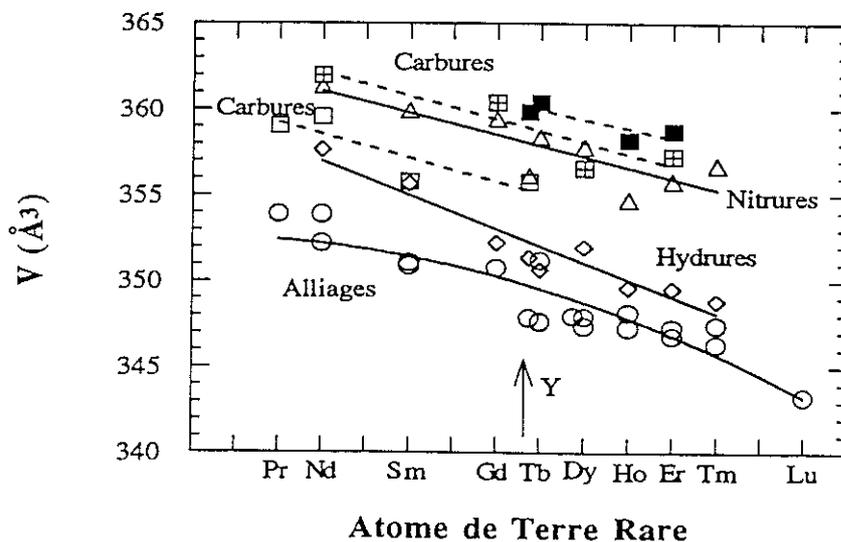


Figure 3.6. Evolution du volume de la maille élémentaire en fonction de R pour les différentes séries d'alliages, hydrures, carbures et nitrures.

Le paramètre a

Alors que dans l'alliage la variation de a avec R traduit bien l'évolution du rayon de cet élément, cet effet est réduit voire annulé pour les séries saturées avec N et C -Figure 3.7-. Selon l'axe a de la maille se succèdent les sites $R\ 2a$ -(Fe-Mo) $8i$ -(Fe-Mo) $8i$ - $R\ 2a$ avec des distances interatomiques courtes pour des éléments métalliques (8,55 Å expérimentalement contre 8,62 Å en prenant $R=Gd$, $M=Fe$, et sans tenir compte du molybdène). Il s'ensuit que l'expansion du réseau dans le plan de base provoquée par l'insertion d'interstitiels dilate les sous-réseaux $3d$ et relaxe le site $2a$ où l'élément R trouve alors plus facilement sa place.

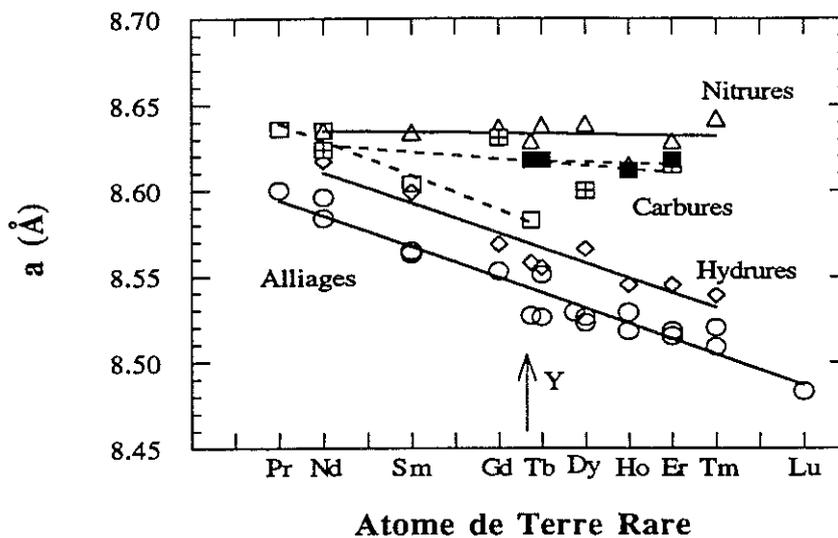


Figure 3.7. Evolution du paramètre de maille a en fonction de R pour les différentes séries d'alliages, hydrures, carbures et nitrures.

Le paramètre c

Avec le paramètre c , l'effet contraire est observé, à savoir le métal de terre rare imprime sa variation de taille selon c si et seulement si l'interstitiel est inséré en quantités proches de la stoechiométrie -Figure 3.8-. En effet, dans l'alliage, la chaîne d'atomes de fer $8f$ - $8f$ est aussi relativement comprimée ($c \approx 4,79$ Å avec $R=Gd$, soit $d_{Fe-Fe} \approx 2,39$ Å). La bipyramide $R(2a)$ - $4Fe(8j)$ s'étirant selon c peut alors contrôler ce paramètre et donc la chaîne $8f$. Si les métaux de terre rare ne sont pas initialement en contact ($d_{R-R} = c$ et $2r(Gd) = 3,60$ Å), la "sphère" d'insertion située au site $2b$ est limitée à $r \approx 0,6$ selon c . Un élément interstitiel inséré contribue alors à l'élongation de ce paramètre de la maille.

On verra au chapitre 5 et grâce aux résultats obtenus par diffraction neutronique, que la détermination des positions et des distances interatomiques permet de suivre ces mécanismes de dilatation.

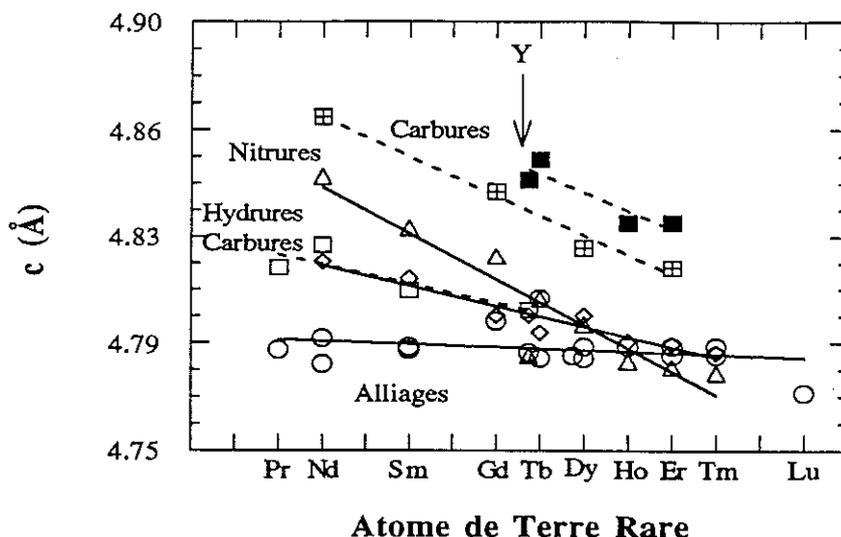


Figure 3.8. Evolution du paramètre de maille c en fonction de R pour les différentes séries d'alliages, hydrures, carbures et nitrures.

Le rapport c/a

Ce rapport varie avec la nature (taille) et la quantité d'interstitiels insérée. Pour des petits interstitiels (H) et les faibles concentrations (C), le rapport c/a croissant avec le numéro atomique de R pour les alliages devient alors essentiellement constant -Figure 3.9-. L'accroissement relatif de a compense à peu près la décroissance relative de c . On a en quelque sorte un comportement moyen (ou de solution solide avec C par exemple). Pour les fortes charges et les grandes tailles (C, N), c'est l'effet sur le paramètre c de la taille du métal R qui domine et le rapport c/a est nettement décroissant avec la taille décroissante de R .

Remarque: l'alliage $CeFe_{10,5}Mo_{1,5}$

Le composé $CeFe_{10,5}Mo_{1,5}$ s'écarte du comportement général. Dans la Figure 3.10, nous avons introduit les valeurs du rayon atomique selon Teatum et al. [TEA68] pour les états de valence 3^+ et 4^+ de l'atome de cérium. En comparant la valeur expérimentale du paramètre a à celles des autres alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ nous pouvons

estimer $\langle r(\text{exp}) \rangle_{\text{Ce}} \approx 1,78 \text{ \AA}$. L'atome de cérium présenterait donc un état de valence intermédiaire [RÖL87] $V=3+v$ avec $v=0,33 \pm 0,03$, selon:

$$\langle r(\text{exp}) \rangle = (1-v)\langle r(3^+) \rangle + v \langle r(4^+) \rangle \quad [3.1]$$

Une étude par spectroscopie XANES [CHA94] a permis d'estimer la valence du cérium dans le composé isotype $\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$ à $V=3,33 \pm 0,03$ en bon accord avec notre détermination.

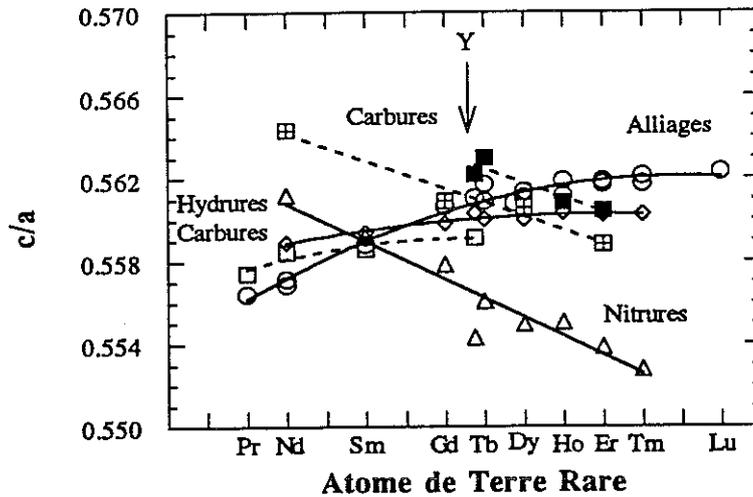


Figure 3.9. Evolution du rapport c/a en fonction de R pour les différentes séries d'alliages, hydrures, carbures et nitrures.

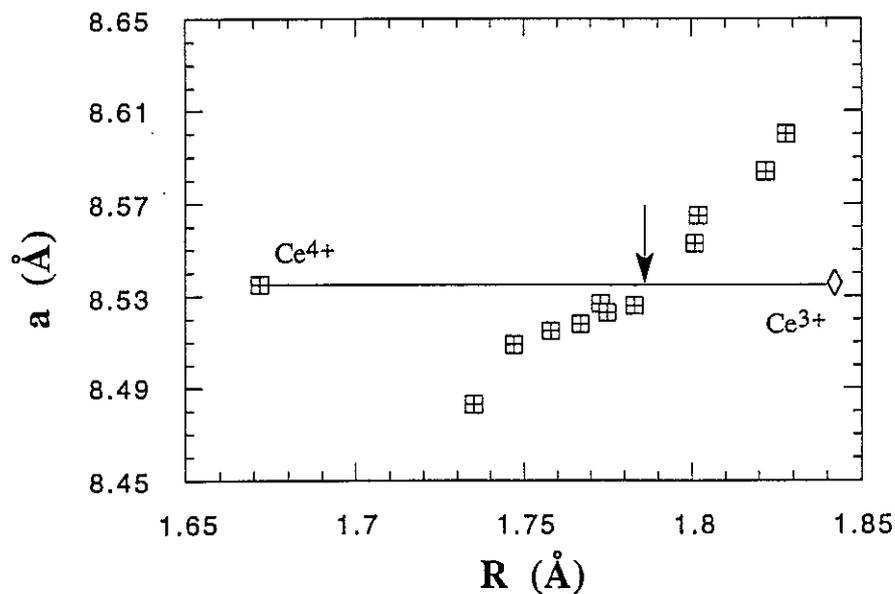


Figure 3.10. Evolution du paramètre a en fonction des rayons atomiques de Teatum [TEA68] pour les atomes de terre rare dans la série $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$.

3.4.- Conclusion

Notre analyse expérimentale de l'évolution des paramètres de maille des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ à l'insertion d'interstitiels conforte l'analyse de Pearson [PEA80] quant à la stabilité structurale de la phase $ThMn_{12}$.

Les facteurs qui contrôlent ces paramètres de maille sont:

- Le réseau de Kagomé -Figure 3.11- formé par les atomes de fer **8f** et **8j**, dans le plan $(\frac{1}{4}00)$. Si ce réseau non déformé détermine le volume de la maille, le rapport c/a théorique vaut 0,577.
- La chaîne d'atomes $R(2a)-M(8i)-M(8i)-R(2a)$, où l'haltère est placée. Cette chaîne peut jouer un rôle fondamental pour le paramètre a .
- Les bipyramides carrées $R(2a)-4M(8j)$ qui ont une influence sur le paramètre c .

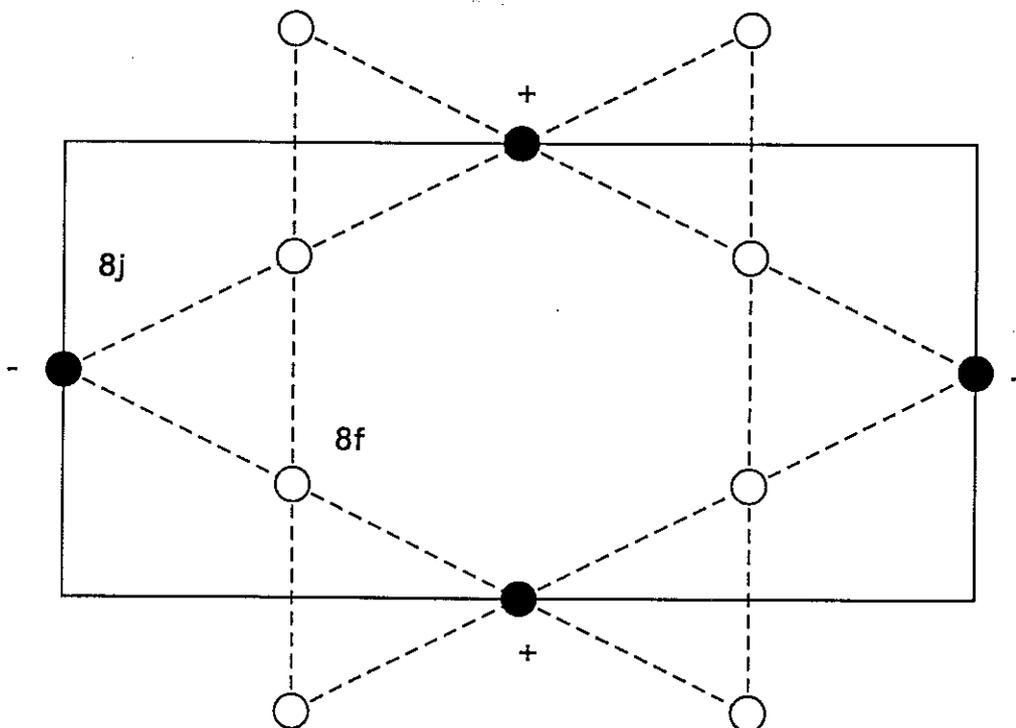


Figure 3.11. Réseau de Kagomé dans la structure 1:12 des atomes métalliques. Les axes horizontal et vertical correspondent aux axes a et c . La cote est $y=1/4$ ou $3/4$ en unités cristallographiques. Les signes (+/-) indiquent les déformations du réseau de Kagomé selon la direction perpendiculaire au plan du dessin.

Dans la Figure 3.10 nous avons montrée l'évolution de la valeur du paramètre a en fonction des rayons atomiques de Teatum et al. [TEA68] pour les atomes de terre rare. L'évolution de ce paramètre montre que le deuxième facteur est celui qui joue le rôle essentiel dans le cas des alliages tandis que pour le paramètre c c'est le réseau de Kagomé qui impose sa valeur, à partir du remplissage d'interstitiel.

Lorsqu'un atome d'interstitiel est de petite taille ou inséré en petite quantité, les variations des paramètres de maille a et c reflètent l'effet de la terre rare lorsqu'on décrit la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}Z_x$

La relaxation du réseau fait apparaître des différences selon a et c liées à la nature de l'élément C ou N. Selon l'axe a , où le "contact" $p-3d$ assume l'expansion du réseau, c'est l'azote qui est plus "gros" que le carbone, avec peut-être un plus fort transfert d vers les états p de l'azote. Selon l'axe c où le "contact" $p-(5d,6s)$ contrôle l'expansion du réseau, c'est le carbone qui est de loin le plus efficace, le transfert $R \rightarrow 2sp^2$ assurant à l'élément interstitiel C une plus grande expansion spatiale que le transfert $R \rightarrow 2p^3$ (N).

***Chapitre 4 ♦ Etude expérimentale du magnétisme
des alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et de leurs composés
interstitiels***

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermomagnétiques des matériaux $RFe_{10,5}Mo_{1,5}Z_x$ sous forme de poudre libre ou orientée.

Cette étude est complétée par l'interprétation des résultats de diffraction neutronique dans le chapitre suivant. Dans les alliages, une analyse plus approfondie des propriétés d'anisotropie magnétocristalline à partir des courbes d'aimantation obtenues sur monocristal est présentée dans le chapitre 6.

4.1.- Généralités

Müller [MUL88] dans l'étude du diagramme de phases R-Fe-Mo, décrit les propriétés magnétiques des composés $RFe_{10}Mo_{1,5}$ qui correspondent en fait à 10,43 Fe et 1,57 Mo. Les valeurs des températures de Curie varient entre ≈ 350 K (Ce) et ≈ 475 K (Gd). Le moment magnétique moyen du fer à température ambiante et sous un champ appliqué de 7 Tesla est de l'ordre de $2 \mu_B$. Les champs d'anisotropie $\mu_0 H_A$ trouvés à température ambiante sont voisins de 8 et 3,7 Tesla pour R= Sm et Gd respectivement.

Pour la série $RFe_{10}Mo_2$, l'équipe de Yermolenko [YER90] trouve que la température de Curie varie entre 260 K (R=Ce) et 500 K (R=Gd). Les moments magnétiques du sous-réseau 3d (sous champ $\mu_0 H = 9$ Tesla à $T = 4,2$ K) varient entre $\approx 1,3$ et $\approx 1,7 \mu_B$, pour les composés où R=Y et Gd. L'analyse de l'orientation préférentielle à l'ambiante des échantillons en poudre soumis à un champ magnétique montre que: i) les composés où R=Nd et Pr ont leurs moments magnétiques dans le plan de base et ii) ceux où R=Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Lu ont leurs aimantations selon l'axe c. Les mesures d'aimantation, en-dessous de 280 K, montrent que dans les composés où R=Tb, Dy et Er, des réorientations de spin ont lieu. Le composé où R=Sm possède une grande anisotropie magnétocristalline ($\mu_0 H_A > 9$ Tesla, à température ambiante).

Anagnostou et al. [ANAG91a] rapportent les valeurs des températures de Curie et de l'aimantation pour les alliages et les nitrures de la série avec $x=2$. Les valeurs de T_c varient entre 260 et 440 K (pour Lu et Gd respectivement). Pour les nitrures l'augmentation relative des valeurs de T_c est comprise entre 80 % (R=Lu) et 28 % (R=Gd). Le moment magnétique moyen du fer est voisin de $1,6 \mu_B$ pour les alliages. Il se réduit à environ $1,3 \mu_B$ dans les nitrures (valeurs extrapolées à 4,2 K selon la loi d'approche à saturation).

Pour ces mêmes composés ($x=2$), Kou et al. [KOU92] ont étudié, à basse température, l'anisotropie magnétocristalline et les transitions magnétiques avec les techniques SPD (Singular Point Detection [AST74]) et de susceptibilité alternative. Ils ont mis en évidence des transitions magnétiques dans les cas de R=Nd, Dy ($T_f=150$ K) et d'autres comportements "non identifiés" lorsque R=Y, Ho, Er, Tm et Lu ($T_f > 200$ K).

Récemment, le groupe de Hiroshima [SUN93] a étudié les propriétés magnétiques de la solution solide $YFe_{12-x}Mo_x$ ($0,5 \leq x \leq 4$) et de ses nitrures. Il trouve une forte dépendance du moment magnétique et de la température de Curie avec la composition. Pour le composé avec $x \approx 4$, le magnétisme 3d a disparu mais pour cette composition, l'insertion d'azote rétablit l'ordre magnétique.

4.2.- Propriétés magnétiques des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$

Après une présentation des résultats de nos mesures magnétiques sur les alliages nous montrerons l'évolution des propriétés magnétiques des composés après l'insertion des éléments interstitiels, tels que l'hydrogène, l'azote et le carbone.

4.2.1. Température de Curie

Les températures de Curie ont été mesurées à l'aide du magnétomètre à extraction axiale décrit au paragraphe 1.4.3.3, dans le domaine de température $300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$. Nous avons pris comme valeur de T_c la température du point d'inflexion des courbes $M(T)$ mesurées sous champ faible ($\mu_0 H = 0,1$ Tesla) sur des échantillons sous forme de poudre libre. Pour évaluer la validité de cette approche nous avons testé ce critère à l'aide des tracés d'Arrott $M^2 = f(H/M)$ [ARR57]. La Figure 4.1 montre les tracés d'Arrott à des températures proches du point de Curie, pour le composé $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$. Ces tracés permettent de situer la valeur de T_c entre 430 K et 450 K, en parfait accord avec celle

correspondant au point d'inflexion de l'évolution thermique de l'aimantation (Figure 4.2).

La Figure 4.3 montre l'évolution des températures de Curie tout au long de la série des terres rares. Elles sont comprises entre 350 K (R=Lu) et 460K (R=Gd). Dans cette figure nous avons inclus les valeurs du facteur de de Gennes $G_J=(g_J-1)^2J(J+1)$. Ces valeurs de T_c sont reportées dans le Tableau 4.1.

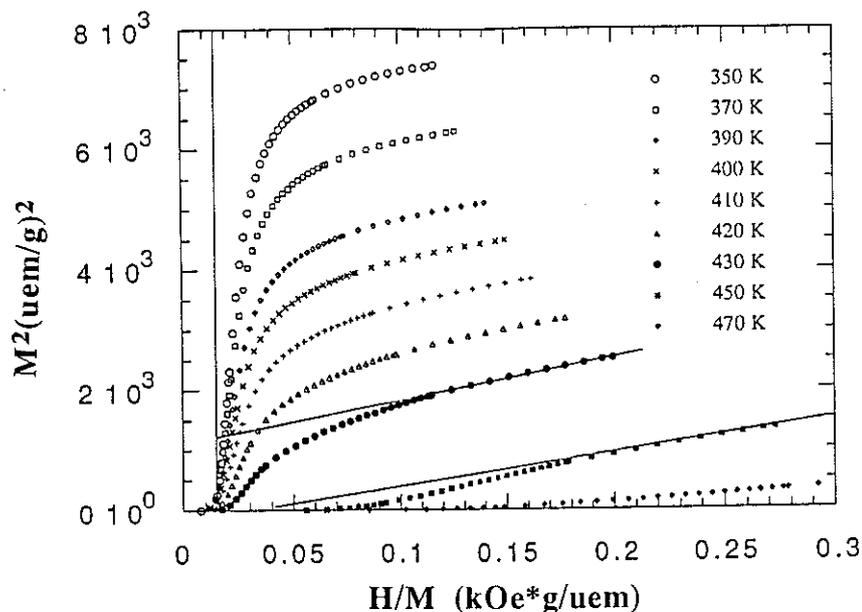


Figure 4.1. Tracés d'Arrott pour le composé $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$ à des températures voisines de la température de Curie.

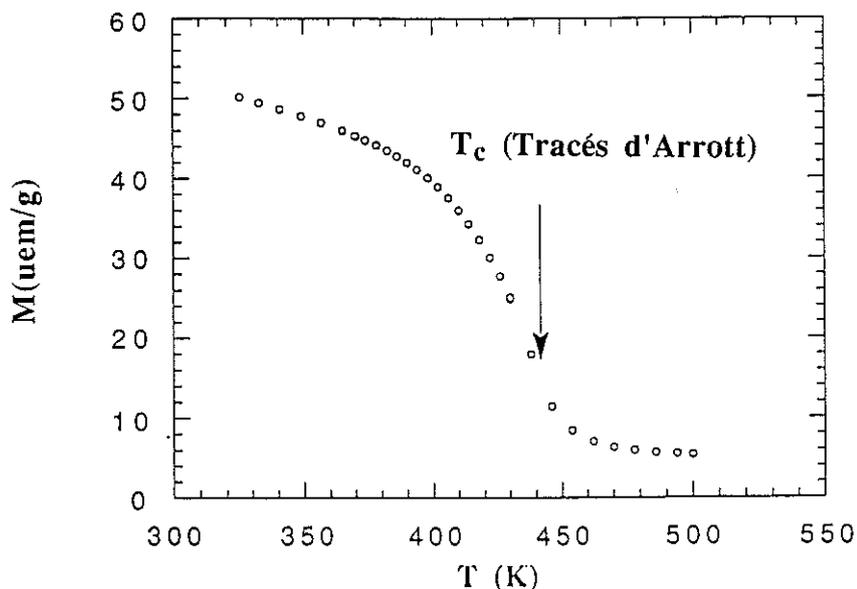


Figure 4.2. Variation thermique de l'aimantation sous un champ appliqué de 0,1 T mesurée sur le composé $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$. La flèche indique la température de Curie obtenue par la méthode des tracés d'Arrott.

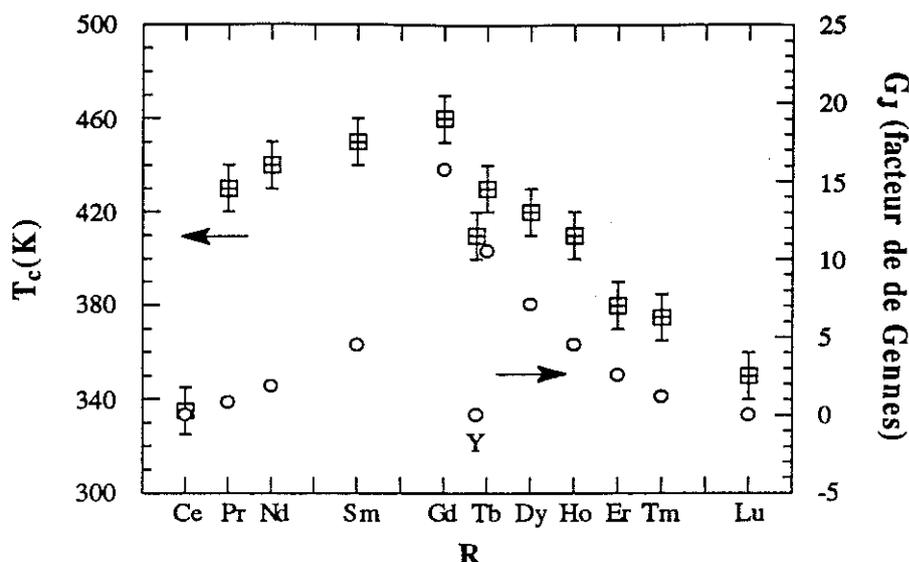


Figure 4.3. Températures de Curie pour la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$. Nous avons inclus les facteurs de de Gennes $G_J = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ pour les différents éléments de terre rare R. Comme dans le chapitre 3, nous avons placé l'yttrium, dans cette figure (et dans celles représentant T_c), selon son rayon atomique par rapport à ceux des terres rares.

4.2.2. Direction des moments magnétiques à l'ambiante

L'analyse des orientations préférentielles mises en évidence par les diagrammes de diffraction aux rayons X sur poudres orientées, permet de connaître la direction des moments magnétiques à température ambiante. Les Figures 4.4.a et 4.4.b montrent les diagrammes de diffraction sur poudres orientées pour les composés où $R = Y, Pr, \text{ et } Nd$ et Sm, Tb et Dy respectivement.

Pour $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$, lorsque le champ d'orientation est perpendiculaire à la surface de diffraction, les raies de type $(00l)$ sont prépondérantes et l'aimantation est alors selon l'axe c . Les résultats montrent ce comportement pour tous les échantillons à l'exception des composés correspondant à $R = Pr$ et Nd . La même analyse dans le cas où $R = Pr$ révèle une aimantation dans le plan de base (présence des réflexions d'indices $(hk0)$ seulement). Cependant, l'augmentation préférentielle des raies $(hh0)$ conduit à attribuer une direction $\langle 110 \rangle$ pour les moments magnétiques. Pour le composé où $R = Nd$, l'ensemble des triplets (hkl) est observé, avec cependant des rapports d'intensité différents de ceux trouvés dans les diagrammes de rayons X sur poudres libres. Ceci indique que la direction des moments magnétiques est intermédiaire entre l'axe c et le plan de base.

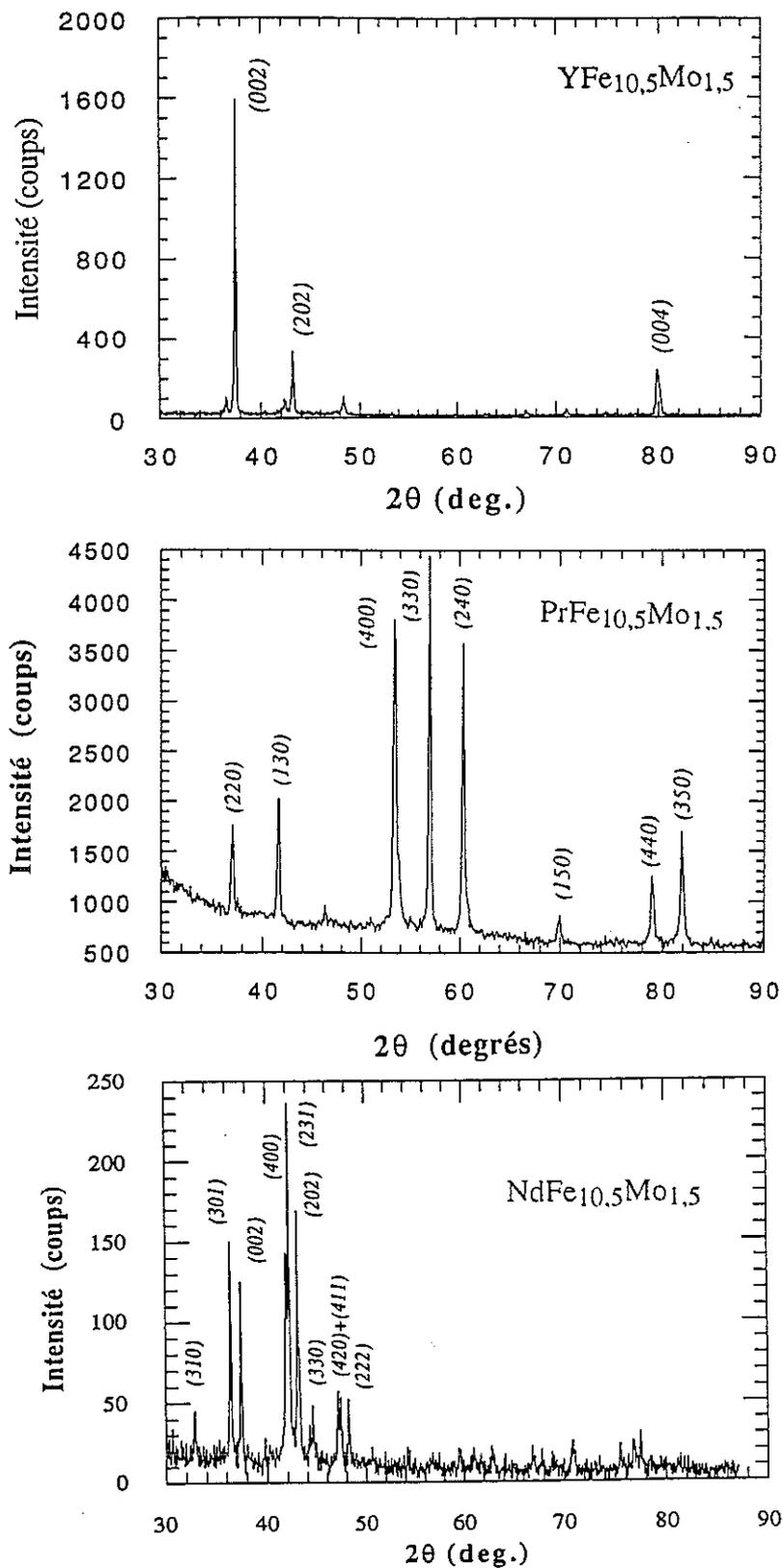


Figure 4.4.a. Diagrammes de diffraction X sur des poudres orientées des alliages où $R=\text{Y}$, Pr et Nd (champ d'orientation perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cas Y et Nd $\lambda\text{-K}_\alpha$ Cu ; cas $R=\text{Pr}$, $\lambda\text{-K}_\alpha$ Fe).

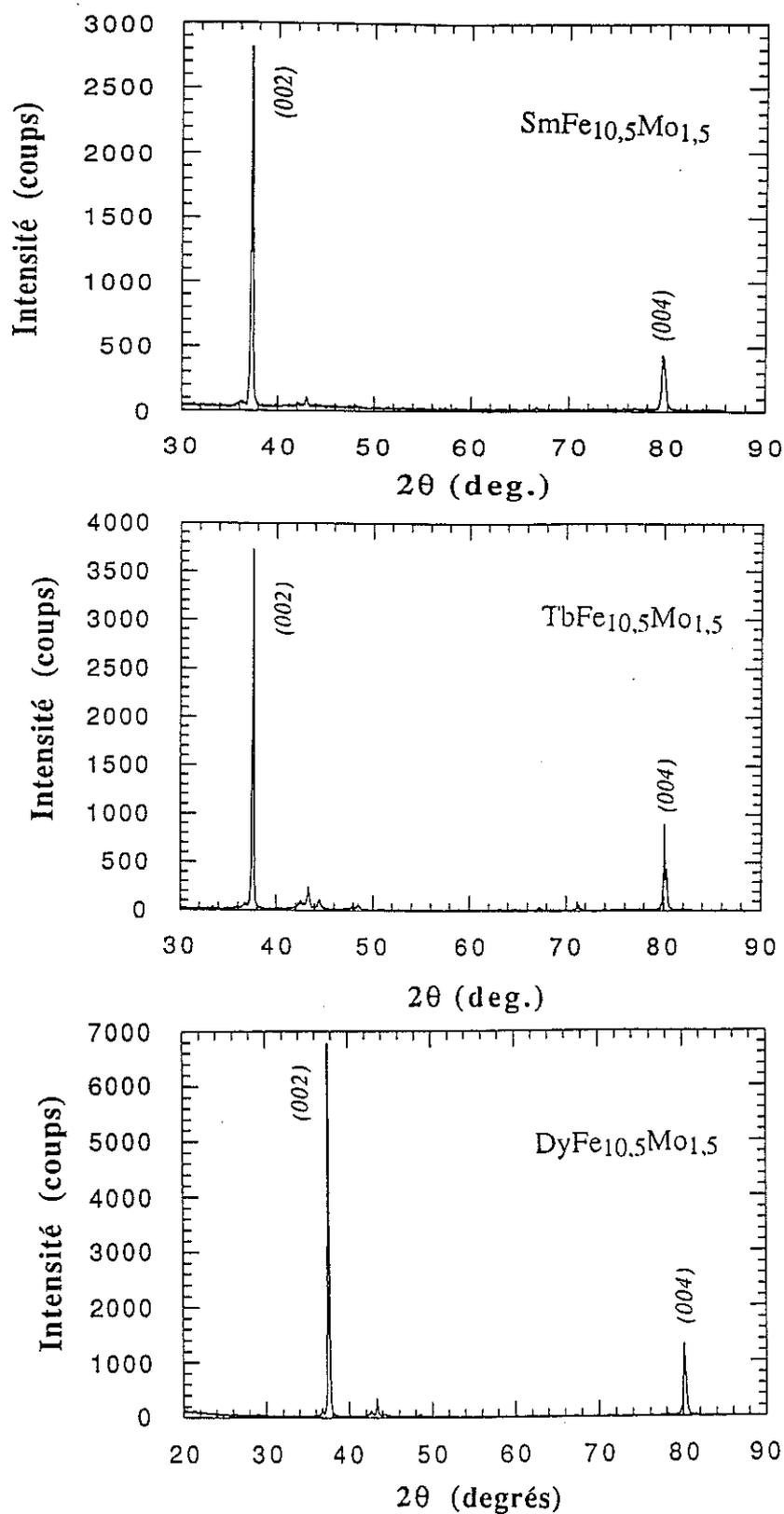


Figure 4.4.b. Diagrammes de diffraction X sur des poudres orientées des alliages où $R=\text{Sm}$, Tb et Dy ($\lambda\text{-K}\alpha$ Cu).

4.2.3. Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante

La connaissance de la direction de facile aimantation a permis d'effectuer les mesures d'aimantation sur poudres orientées dont tous les cristallites ont leurs axes c parallèles entre eux. Les aimantations sont mesurées avec le champ appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

Dans les Figures 4.5.a et 4.5.b nous représentons les courbes d'aimantation, à 4 K et 280 K, pour les alliages où $R=Y, Sm, Tb, Dy, Er$ et Tm .

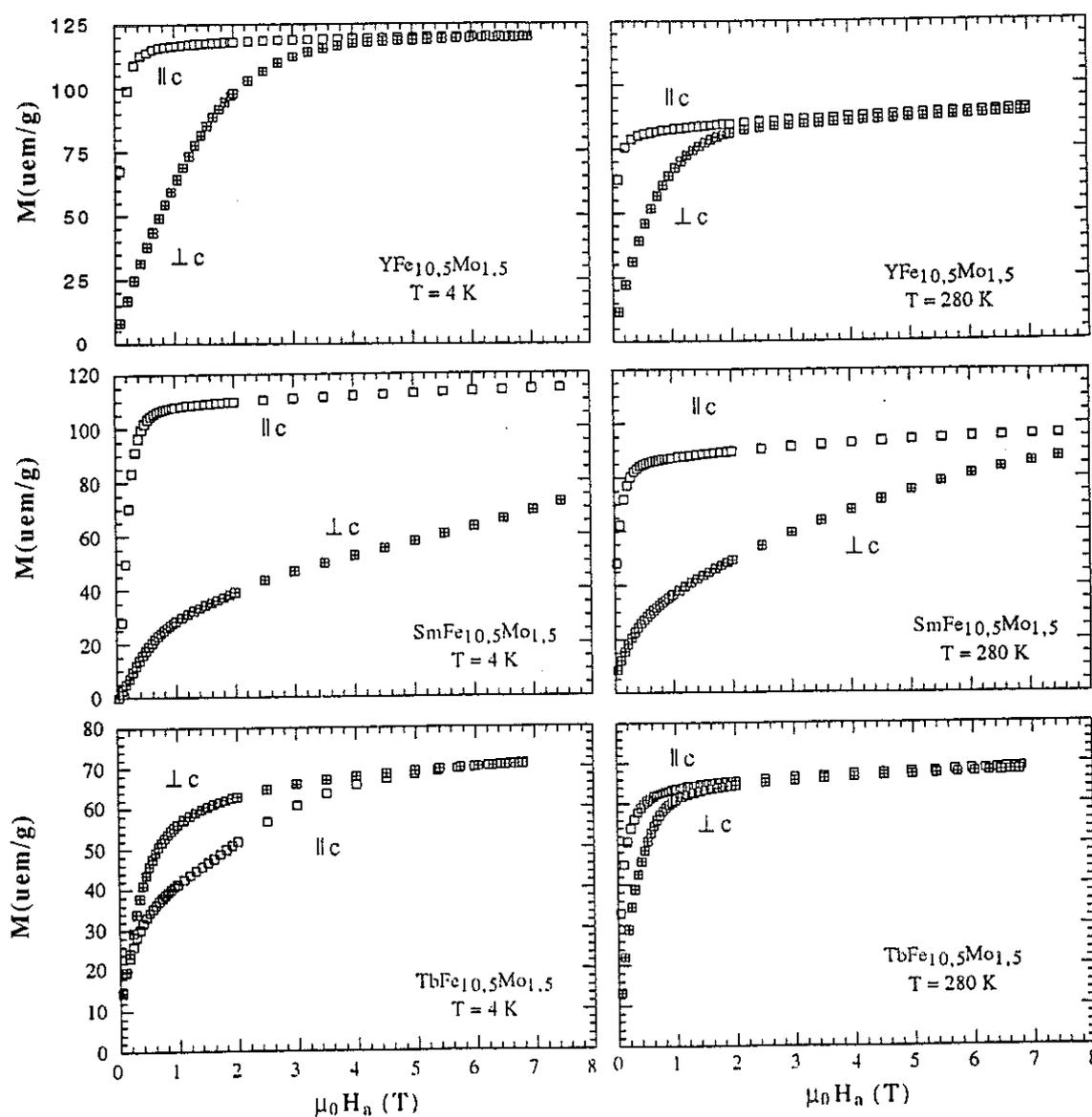


Figure 4.5.a. Courbes d'aimantation à 4 K et 280 K pour les alliages où $R=Y, Sm$ et Tb , mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

Les aimantations à 4 K, mesurées sous un champ appliqué de 7 T, varient entre 9,2 et 21,6 μ_B /fu (R=Dy et Nd respectivement). Pour les alliages où le magnétisme provient uniquement du sous-réseau 3d les aimantations à 4 K sont de 17,7 et 16,2 μ_B /fu pour R=Y et Lu respectivement. Pour les autres alliages les valeurs de l'aimantation sont regroupées dans le Tableau 4.1.

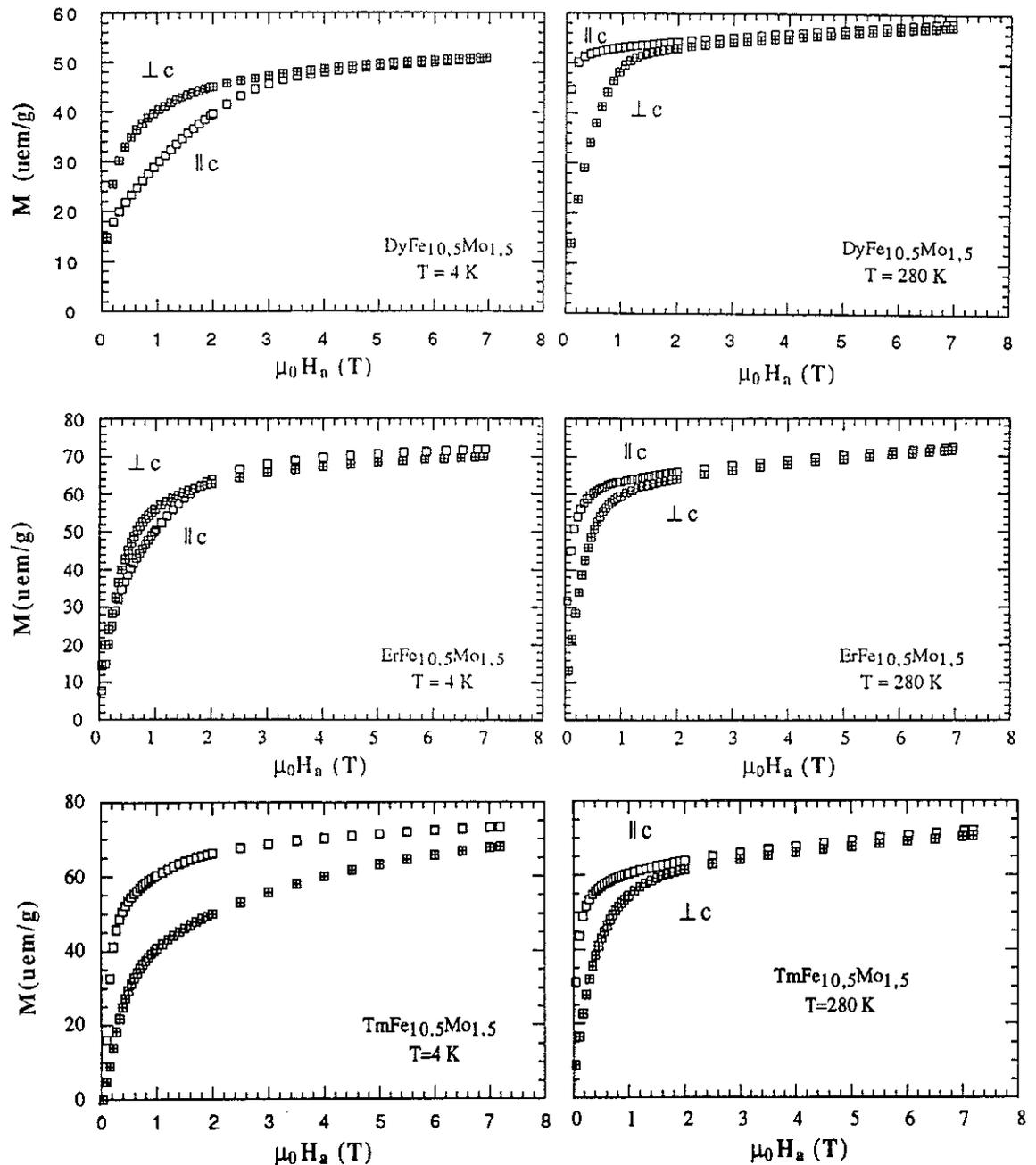


Figure 4.5.b. Courbes d'aimantation à 4 K et 280 K pour les alliages où R= Dy, Er et Tm, mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

Pour les alliages où $R=\text{Tb}$, Dy et Er , des différences remarquables du comportement de l'aimantation $M(H)$ sont mises en évidence entre le régime basse température et celui des températures voisines de l'ambiante. Elles sont certainement liées à des phénomènes de réorientation de spin. Les directions de l'aimantation et les valeurs des champs d'anisotropie sont regroupées dans le Tableau 4.2. Le composé où $R=\text{Nd}$, dont la direction de l'aimantation, au voisinage de l'ambiante, n'est pas une direction de haute symétrie cristallographique, n'a pu être orienté de façon satisfaisante pour en déduire des indications sur l'évolution de l'anisotropie magnétique.

Afin de bien préciser les températures de transition, nous avons fait des mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température ($\chi_{\text{a.c.}}(T)$) en-dessous de l'ambiante. Les courbes expérimentales pour les alliages où $R=\text{Nd}$, Dy et Er apparaissent dans la Figure 4.6. Les anomalies, signalées par les flèches, révèlent des transitions magnétiques associées à des réorientations de spin. Ces températures de réorientation de spin sont reportées dans le Tableau 4.1.

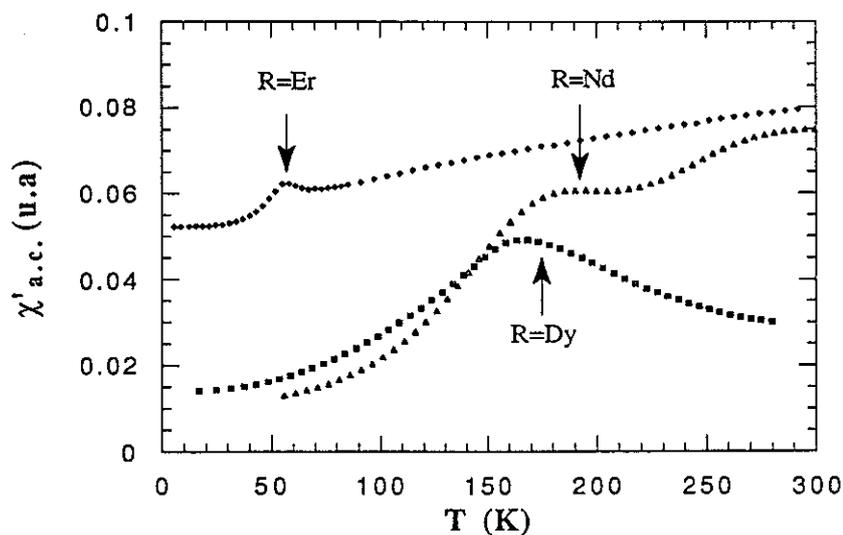


Figure 4.6. Evolution de susceptibilité alternative ($\chi_{\text{a.c.}}(T)$) pour les alliages où $R=\text{Nd}$, Dy et Er . Les flèches indiquent les anomalies de $\chi_{\text{a.c.}}$ interprétées comme des réorientations de spin.

Tableau 4.1. Propriétés magnétiques des composés RFe_{10,5}Mo_{1,5}.

R	V (Å ³)	T _c (K)	T _{sr} (K)	M(μ _B /fu) (§)		
				4 K	80 K	280 K
Y	348,1(2)	410	-	17,7	17,2	13,2
Ce	347,4(2)	335	-	16,4	16,0	11,4
Pr	353,9(3)	430	-	20,9	20,6	17,2
Nd	352,2(2)	440	195(10)*	21,6		17,5
Sm	351,1(2)	450	-	18,1	18,0	15,4
Gd	350,8(2)	460	-	14,1	12,5	12,5
Tb	347,6(2)	430	190(10)	11,3	11,3	11,1
Dy	347,4(3)	420	175(10)	9,2	9,6	9,7
Ho	347,3(3)	410	-	12,6	14,0	14,4
Er	346,8(3)	380	56(5)	11,6	12,7	11,6
Tm	346,3(3)	375	-	11,9	13,7	11,8
Lu	343,3(3)	350	-	16,2	15,5	11,2

§ Mesurée sous un champ appliqué de 7 Tesla.

* Les mesures d'aimantation et de susceptibilité montrent l'existence d'une autre transition à une température voisine de l'ambiante, en accord avec les résultats de Wang et al. [WAN94].

Dans la Figure 4.7.a, nous représentons les courbes d'aimantation pour les composés où R=Pr et Ho. De brusques anomalies, dans les courbes d'aimantation $M(H)$ selon la direction difficile, sont observées aux basses températures. Il s'agit de transitions induites par le champ magnétique, elles sont appelées "processus d'aimantation de premier ordre" (F.O.M.P, First Order Magnetisation Process [AST80]). Dans le cas du composé où R=Pr, on les observe sur les courbes d'aimantation réalisées selon l'axe c . Dans le cas où R=Ho, la direction facile étant selon l'axe c , on les observe sur les courbes réalisées avec le champ appliqué dans le plan de base. L'évolution du champ critique (défini par le point d'inflexion de pente maximum de la courbe d'aimantation) en fonction de la température est montrée dans la Figure 4.7.b. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 4.2.

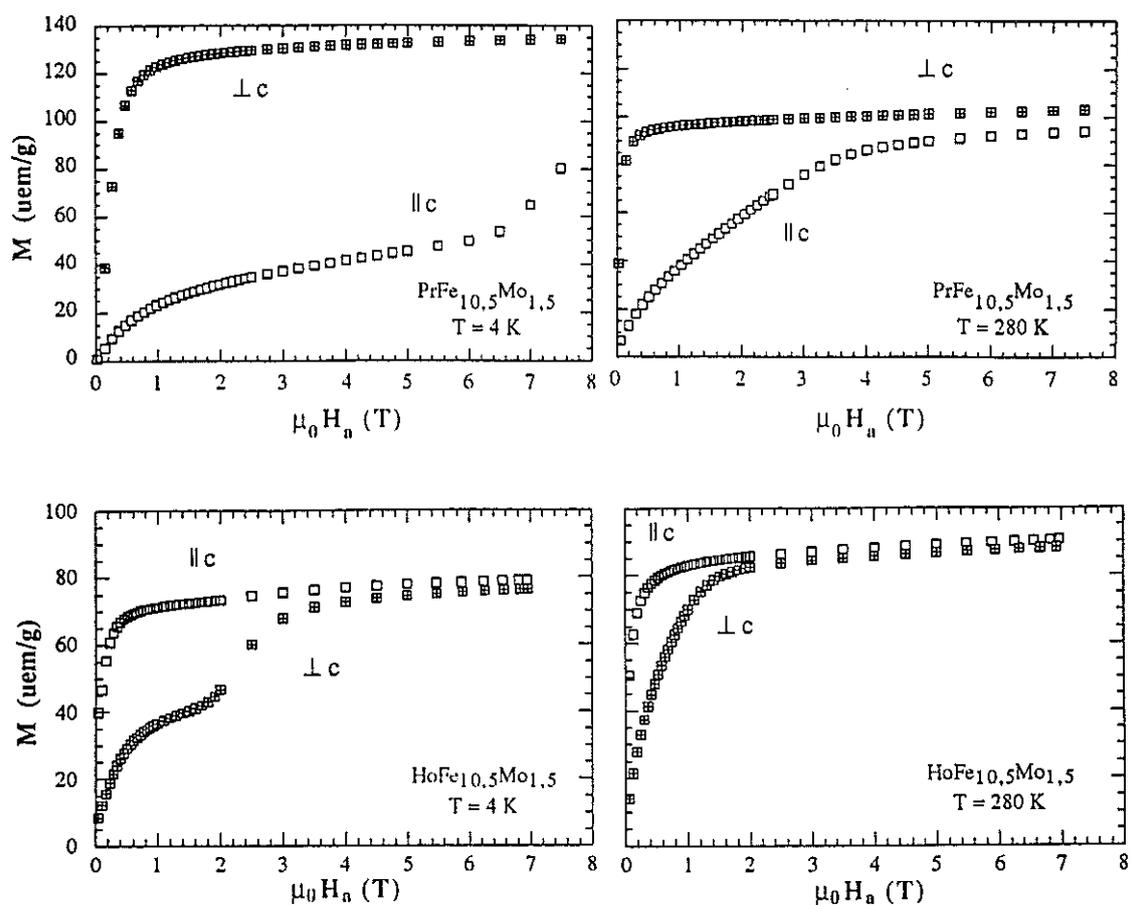


Figure 4.7.a. Courbes d'aimantation à 4 K et 280 K pour les composés où $R=\text{Pr}$ et Ho , mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

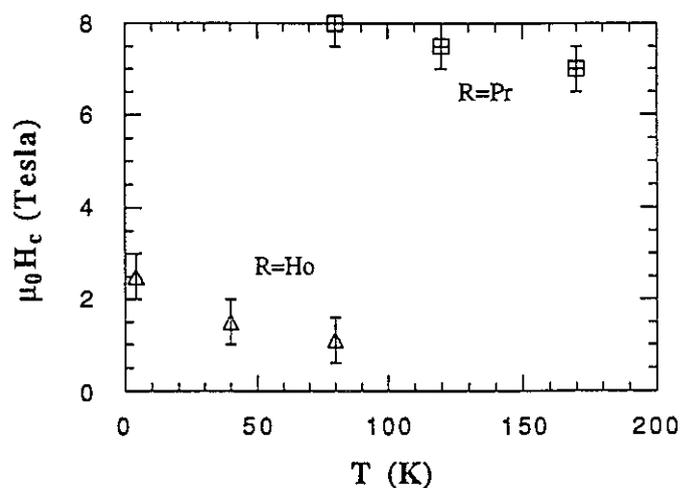


Figure 4.7.b. Evolution thermique du champ critique des F.O.M.P. dans les alliages à base de Pr et Ho .

Tableau 4.2. Propriétés d'anisotropie magnétocristalline de la série RFe_{10,5}Mo_{1,5}.

R	E.M.D.		$\mu_0 H_A$ (T)			T_{sr} (K)
	(4K)	(280K)	4 K	80 K	280 K	
Y	∥ c	∥ c	3,8	3,6	2,1	-
Ce	∥ c	∥ c	2,5	2,0	1,0	-
Pr	⊥ c	⊥ c	>8 ^{‡*}	>8 ^{‡*}	5,5 [*]	-
Nd	∠ c	∠ c	-	-	-	180(10)
Sm	∥ c	∥ c	>8	>8	>8	-
Gd	∥ c	∥ c	5,0	4,5	3,0	-
Tb	⊥ c	∥ c	4,0 [*]	3,6 [*]	1,0	190(10)
Dy	∠ c	∥ c	-	-	1,5	175(10)
Ho	∥ c	∥ c	2,6 [‡]	1,2 [‡]	2,0	-
Er	∠ c	∥ c	-	2,5	2,0	56(5)
Tm	∥ c	∥ c	>8	5,0	1,5	-
Lu	∥ c	∥ c	3,2	3,0	1,5	-

E.M.D. Direction de facile aimantation.

∥ Aimantation spontanée parallèle à l'axe c.

⊥ Aimantation spontanée perpendiculaire à l'axe c.

∠ Aimantation spontanée formant un angle avec l'axe c.

* Aimantation spontanée dans le plan de base

‡ F.O.M.P. Champ critique.

Les champs d'anisotropie $\mu_0 H_A$ (champ magnétique nécessaire pour amener l'aimantation parallèlement au champ, lorsque celui-ci est appliqué selon une direction de difficile aimantation) pour les différents alliages RFe_{10,5}Mo_{1,5} sont rassemblés dans le Tableau 4.1.

4.3.- Effets de l'insertion d'éléments interstitiels

Les éléments interstitiels, introduits dans le réseau métallique, modifient substantiellement les propriétés magnétiques des alliages de départ. Dans cette étude systématique nous allons préciser successivement les effets des différents interstitiels, à savoir l'hydrogène, l'azote et le carbone, dans la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

4.3.1.- Hydrures

D'après l'étude décrite au chapitre précédent, la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ peut absorber jusqu'à un atome d'hydrogène par formule unité. Les propriétés magnétiques de ces hydrures sont exposées ci-dessous.

4.3.1.1. Température de Curie

Les températures d'ordre dans les composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$ sont déterminées d'une façon analogue à celle expliquée dans le paragraphe précédent (4.2.1). Elles sont plus élevées que celles des alliages de départ et leurs valeurs sont comprises entre 430 K et 500 K ($R=Tm$ et Gd , respectivement) ce qui correspond à des augmentations relatives ($\Delta T_c/T_c$), par rapport à l'alliage de départ, comprises entre 8,7 à 14,6 %. Elles sont reportées dans le Tableau 4.3 et leur évolution, en fonction de la terre rare, est montrée dans la Figure 4.8. Leurs variations relatives ($\Delta T_c/T_c$) sont également représentées dans la Figure 4.8.

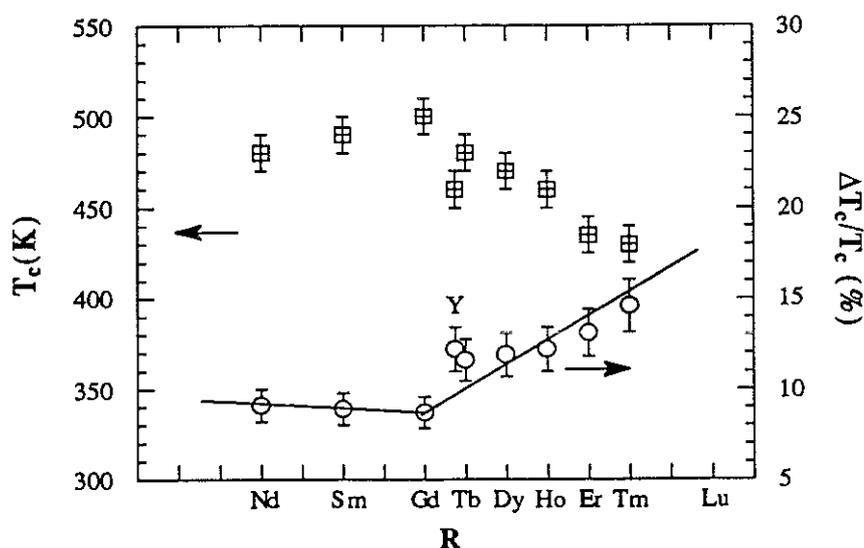


Figure 4.8. Evolution de T_c et $\Delta T_c/T_c$ pour les composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$.

Les températures d'ordre suivent, en fonction de la terre rare, un comportement semblable à celui des alliages de départ: T_c présente un maximum pour le composé où $R=Gd$. L'évolution de $\Delta T_c/T_c$ est inverse avec une valeur minimum pour $R=Gd$. Cet effet a déjà été observé pour une autre série d'hydrures de composés intermétalliques de type $R_2Fe_{17}H_x$ ($x \approx 5$) [ISN93].

Tableau 4.3. Propriétés magnétiques des hydrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$.

R	x	T_c (K)	$\Delta T_c/T_c$ (%)	M(μ_B /fu)	
				4 K	280 K
Y	0,9	460	12,2	18,2	14,4
Ce	1,0				
Nd	0,9	480	9,1		
Sm	1,0	490	8,9	19,3	16,6
Gd	0,8	500	8,7		
Tb	0,9	480	11,6	10,2	10,2
Dy	0,8	470	11,9	9,8	10,6
Ho	0,9	460	12,2	12,8	14,5
Er	0,8	435	13,1	10,6	11,9
Tm	0,9	430	14,6	12,3	13,5

4.3.1.2. Direction des moments magnétiques à la température ambiante

Les diagrammes de diffraction de rayons X, réalisés sur des poudres orientées, nous ont permis de connaître la direction de l'aimantation à température ambiante des composés hydrurés. La direction de l'aimantation dans les composés où $R=Y$ et Gd est parallèle à l'axe c de la structure quadratique. Ceci indique que l'hydrogène interstitiel ne modifie pas très fortement l'anisotropie magnétocristalline associée au sous réseau 3d. Dans le cas des composés avec un élément de terre rare anisotrope ($L \neq 0$), trois cas sont observés:

- dans les hydrures où $R=Sm, Ho, Er$ et Tm l'aimantation est selon l'axe c

- pour le composé où $R=Nd$, les diagrammes de rayons X sur poudre orientée montrent que toutes les raies sont présentes. Cependant, les différences d'intensités par rapport au diagramme réalisé sur poudre libre indiquent que les moments magnétiques forment, avec l'axe c , un angle plus grand que dans le cas de l'alliage de départ (Figure 4.9)

- pour les composés où $R=Tb$ et Dy , la présence de raies de diffraction de type $(hk0)$, lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, indique que les moments magnétiques sont dans le plan de base (Figure 4.10). Dans le cas du composé où $R=Tb$, l'observation de l'unique raie (400) montre que l'aimantation est selon un axe de type $\langle 100 \rangle$. Pour le composé où $R=Dy$, le renforcement de l'intensité de la raie (330) indique plutôt un axe de type $\langle 110 \rangle$ du plan de base comme direction de facile aimantation.

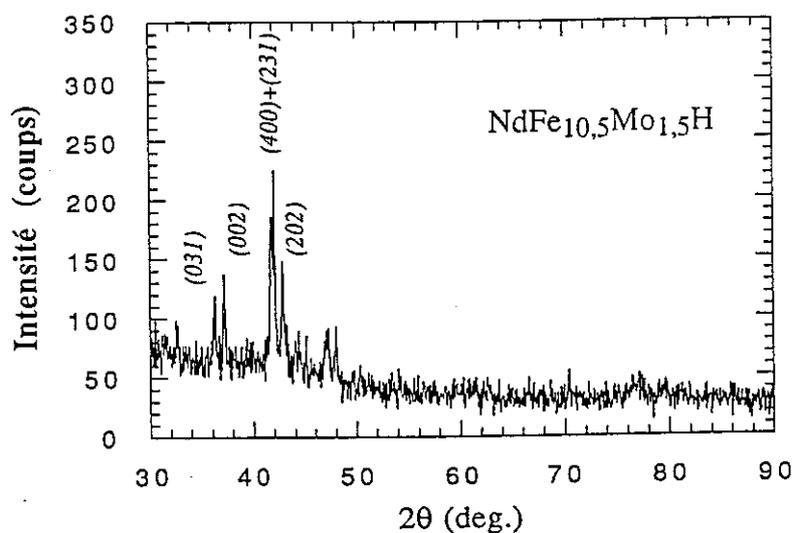


Figure 4.9. Diagramme de diffraction X sur poudre orientée pour l'hydrure où $R=Nd$ ($\lambda-K_{\alpha}$ Cu).

Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 4.4.

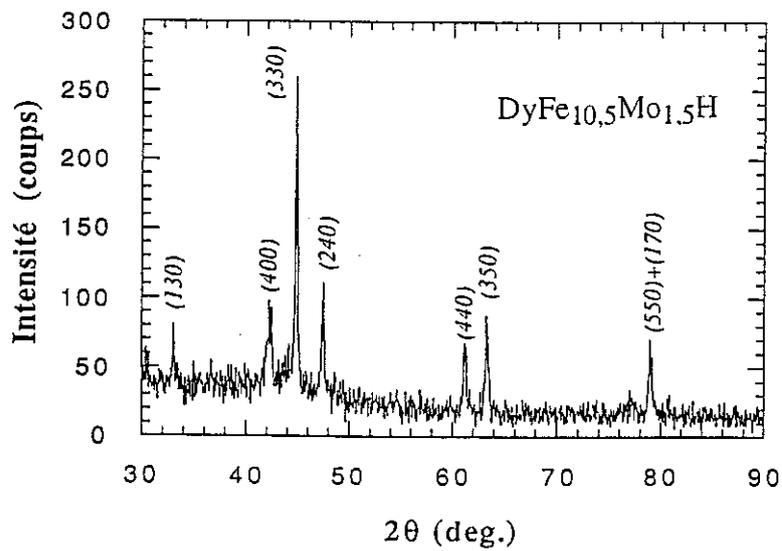
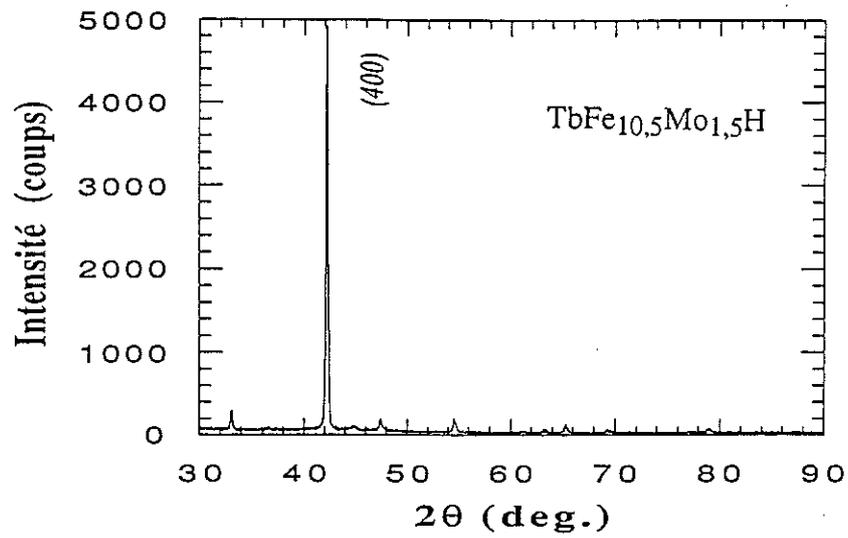


Figure 4.10. Diagramme de diffraction X sur poudre orientée pour les hydrures où $R=\text{Tb}$ (a) et Dy (b) ($\lambda\text{-K}\alpha$ Cu).

Tableau 4.4. Propriétés d'anisotropie magnétocristalline des hydrures
 $RFe_{10,5}Mo_{1,5}H_x$.

R	x	E.M.D.	E.M.D.	T_{sr} (K)	$\mu_0 H_A$ (T)
		(4K)	(280K)		280 K
Y	0,9	∥ c	∥ c	-	2,5
Ce	1,0				
Nd	0,9	∠ c	∠ c	120(10)	-
Sm	1,0	∥ c	∥ c	-	>8
Gd	0,8	∥ c	∥ c	-	
Tb	0,9	⊥ c	⊥ c	-	>8*
Dy	0,8	⊥ c	⊥ c	-	5,5*
Ho	0,9	∠ c	∥ c	200	2,7
Er	0,8	∠ c	∥ c	40	2,2
Tm	0,9	∥ c	∥ c	-	>8

*Aimantation dans le plan de base.

4.3.1.3. Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante

De façon semblable à celle des alliages de départ, des mesures d'aimantation en fonction du champ et de la température ont été effectuées sur des hydrures orientés. La Figure 4.11.a et b. montre les courbes d'aimantation pour différents échantillons à différentes températures.

Nous avons reporté dans les Tableaux 4.3 et 4.4, les valeurs de l'aimantation mesurée à 4 et 280 K sous un champ appliqué de 7 Tesla, ainsi que les champs d'anisotropie à température ambiante.

Les valeurs des moments magnétiques à basse température sont peu modifiées par rapport à celles des alliages de départ. Une augmentation de l'aimantation $\Delta M \approx 0,5 \mu_B/fu$ est observée pour l'hydrure où $R=Y$, dont le moment magnétique est uniquement dû au métal 3d. A température ambiante cette augmentation est encore plus importante ($\Delta M = 1,2 \mu_B/fu$).

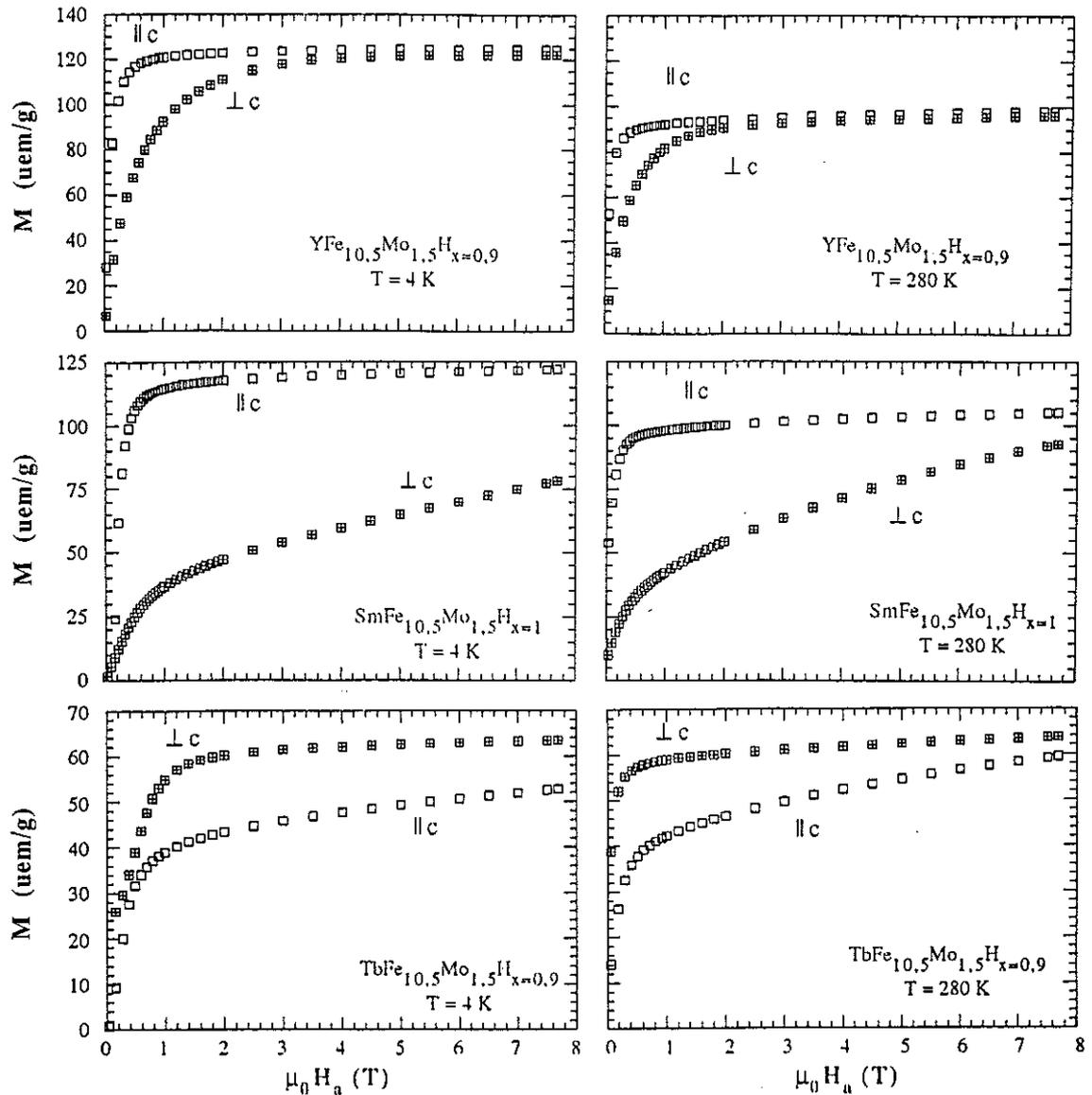


Figure 4.11.a. Courbes d'aimantation à 4 K et 280 K pour les hydrides où $R = Y, \text{ Sm}$ et Tb , mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

Les champs d'anisotropie magnétocristalline $\mu_0 H_A$ mesurés pour l'hydride où $R = Y$ sont du même ordre que ceux de l'alliage de départ. Cette observation confirme celle déjà faite sur le système $\text{RFe}_{11}\text{TiH}_x$ [OBB91], contrairement aux hydrides de type $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ et $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ où l'anisotropie magnétocristalline décroît fortement à l'hydrogénation [OBB91, ISN93]. Pour les terres rares magnétiques avec $L \neq 0$, les effets de l'élément interstitiel sur les propriétés d'anisotropie de la terre rare sont très importants. Dans le cas des alliages, les champs d'anisotropie, à température ambiante, sont du même ordre de grandeur que celui du sous-réseau fer ($R = Y$). Par contre, dans les hydrides ($L \neq 0$), le champ d'anisotropie est supérieur à celui de l'hydride où $R = Y$. Les valeurs se situent entre 2,2 Tesla ($R = \text{Er}$) et plus de 8 Tesla ($R = \text{Sm}$ et Tb). Dans les cas

où R=Tb et Dy, la direction de l'aimantation à température ambiante est perpendiculaire à celle observée lorsque R=Y. Rappelons que pour les mêmes terres rares magnétiques, l'hydrogénation conduit à un effondrement du champ d'anisotropie pour les séries $R_2Fe_{14}BH_x$ [PAR88, HER91] et $R_2Fe_{17}H_x$ [ISN94c].

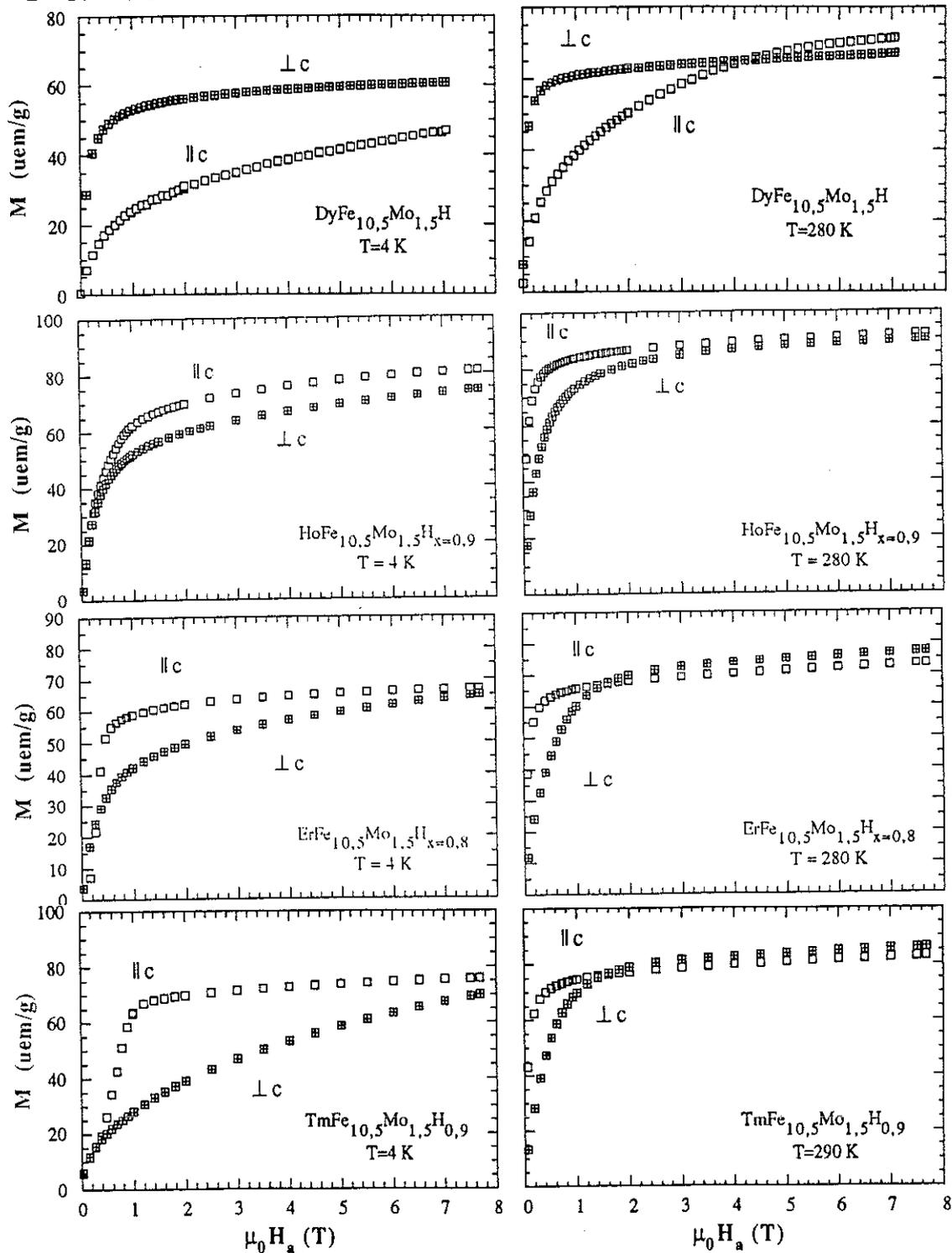


Figure 4.11.b. Courbes d'aimantation à 4 K et 280 K pour les hydrures où R= Dy, Ho, Er et Tm, mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

4.3.2.- Nitrures

4.3.2.1. Température de Curie

La détermination du point de Curie a été effectuée en utilisant le même critère que précédemment. L'insertion d'un atome d'azote par formule unité provoque une augmentation du volume de la maille de l'ordre de 3 % et entraîne l'augmentation de la température de Curie de 30 % environ. Les valeurs expérimentales sont comprises entre 530 K (R=Tm) et 590 K (R=Gd). Les valeurs de T_C ainsi que leur augmentation relative après nitruration ($\Delta T_C/T_C$) sont données dans le Tableau 4.5.

L'évolution de la température de Curie en fonction de l'élément de terre rare R est représentée sur la Figure 4.12. Le comportement observé est analogue à celui des alliages de départ et de leurs hydrures. La température de Curie augmente jusqu'au composé où R=Gd, puis elle décroît. Le comportement des variations relatives de la température de Curie ($\Delta T_C/T_C$) est analogue à celui observé dans les hydrures correspondants, à savoir l'inverse de celui des températures de ordre.

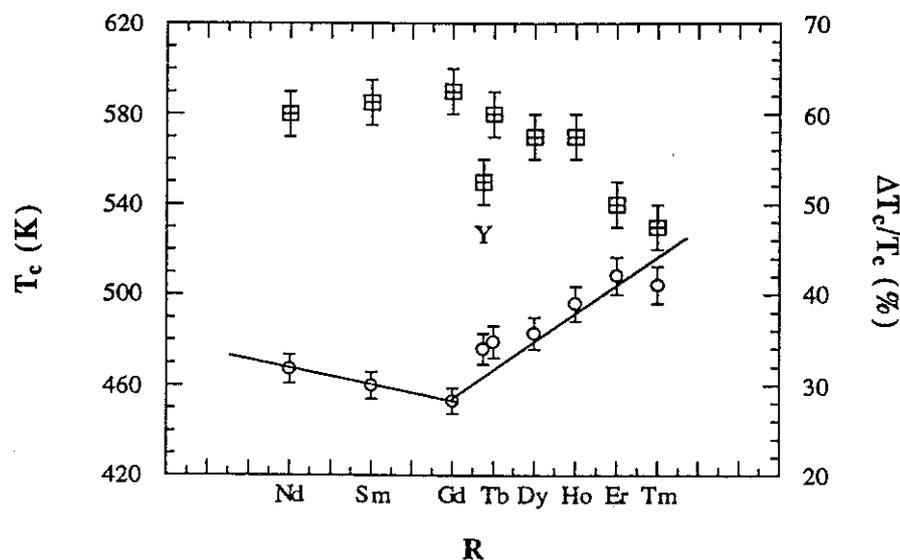


Figure 4.12. Evolution de T_C et $\Delta T_C/T_C$ en fonction de l'élément de terre rare R, pour les composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_{x=1}$

Tableau 4.5. Propriétés magnétiques des nitrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_{x=1}$.

R	x	T_c (K)	$\Delta T_c/T_c$ (%)	$M(\mu_B/fu)$	
				4 K	280 K
Y	0,8	550	34,0	20,4	17,1
Nd	0,9	580	31,8		
Sm	1	585	30,0	20,8	18,4
Gd	0,8	590	28,3		
Tb	0,9	580	34,8	12,0	12,0
Dy	0,9	570	35,7	13,0	12,2
Ho	0,8	570	39,0	13,8	15,5
Er	0,8	540	42,1	14,0	15,7
Tm	0,9	530	41,1	14,7	15,8

4.3.2.2. Direction des moments magnétiques à l'ambiante

Comme précédemment, pour les alliages et les hydrures, l'analyse de l'orientation préférentielle des diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres orientées sous champ magnétique a permis de connaître la direction de facile aimantation des nitrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_x$.

La Figure 4.13 montre les diagrammes de diffraction des nitrures où $R=Y$ et Nd. Dans le cas où $R=Y$ et Gd, les pics de diffraction peuvent être indexés en terme de triplets ($hk0$) lorsque le champ d'orientation est placé perpendiculairement à la surface de diffraction. Ceci indique que la direction de l'aimantation, dans les nitrures où seul le sous-réseau 3d contribue à l'anisotropie magnétocristalline, se trouve dans le plan de base de la structure quadratique. Pour le composé où $R=Nd$, un renforcement assez important de la raie (002) par rapport au cas de l'alliage est observé. Cependant l'existence des autres réflexions suggère que l'aimantation forme toujours un angle non nul avec l'axe c , lequel est sans doute inférieur à celui de l'alliage.

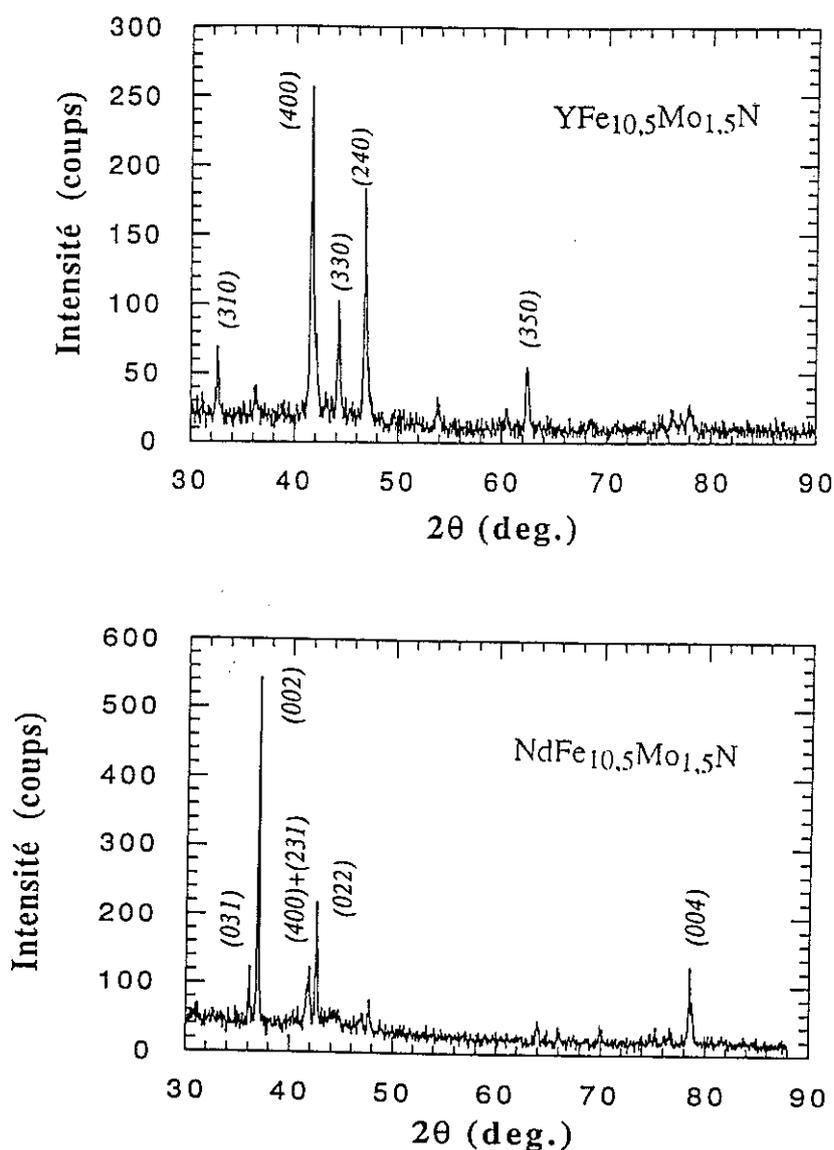


Figure 4.13. Diagramme de diffraction X sur poudre orientée pour les nitrures où $R=\text{Y}$ et Nd ($\lambda\text{-K}\alpha$ Cu).

Les diagrammes de diffraction de rayons X sur les composés nitrurés orientés où $R=\text{Sm}$, Tb et Dy sont représentés dans la figure 4.14. Les moments magnétiques des nitrures où $R=\text{Sm}$, Er et Tm sont dans le plan de base. La Figure 4.14 montre que pour le composé où $R=\text{Sm}$ la direction de facile aimantation est selon un axe de type $\langle 100 \rangle$. Pour les nitrures où $R=\text{Tb}$, Dy et Ho les moments magnétiques sont selon l'axe c . Ces résultats sont résumés dans le Tableau 4.6.

Remarquons que tous les résultats sur les nitrures nous révèlent que les deux contributions à l'anisotropie magnétocristalline, celle du fer et celle de la terre rare, sont totalement différentes (en grandeur et direction) de celles trouvées dans les alliages de départ et les hydrures correspondants.

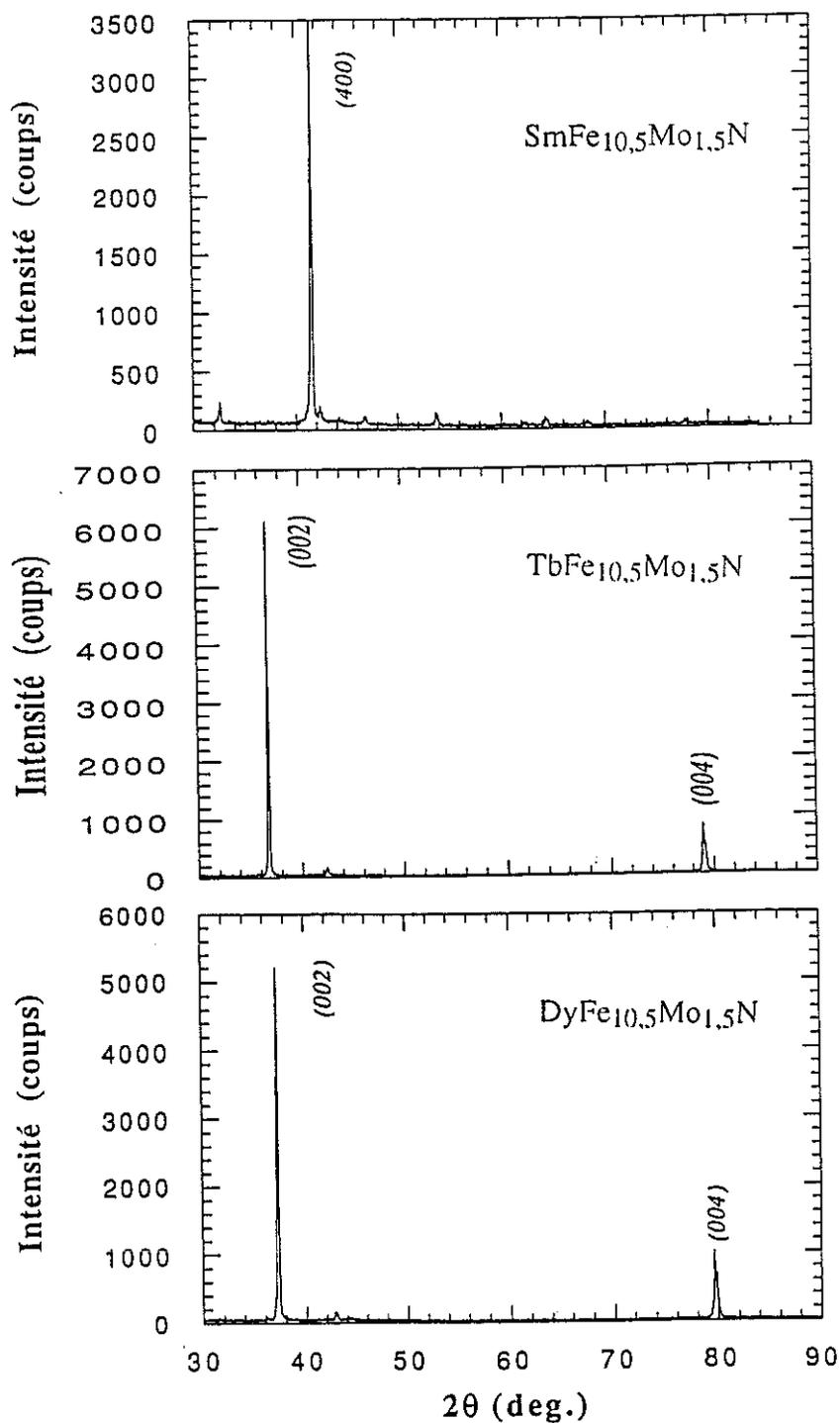


Figure 4.14. Diagrammes de diffraction X sur poudre orientée pour les nitrures où $R = \text{Sm}, \text{Tb}$ et Dy ($\lambda - \text{K}\alpha \text{ Cu}$).

Tableau 4.6. Propriétés d'anisotropie magnétocristalline des nitrures
 $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N_{x=1}$.

R	x	E.M.D.	E.M.D.	T_{sr} (K)	$\mu_0 H_A$ (T)
		(4K)	(280K)		280 K
Y	0,8	$\perp c$	$\perp c$	-	2,4*
Nd	0,9	$\angle c$	$\angle c$	-	-
Sm	1	$\perp c$	$\perp c$	-	>8*
Gd	0,8	$\perp c$	$\perp c$	-	
Tb	0,9	$\parallel c$	$\parallel c$	-	>8
Dy	0,9	$\parallel c$	$\parallel c$	-	>8
Ho	0,8	$\parallel c$	$\parallel c$	≈ 450	7,5
Er	0,8	$\angle c$	$\perp c$	<100	4,5*
Tm	0,9	$\angle c$	$\perp c$	<50	5,0*

*Aimantation dans le plan de base.

4.3.2.3. Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante

Comme précédemment, l'aimantation des échantillons nitrurés a été mesurée entre 4 et 300 K. Les courbes $M(H)$ expérimentales pour les nitrures où $R=Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm sont représentées dans les Figures 4.15.a et 4.15.b. Les principales caractéristiques magnétiques sont reportées dans les Tableaux 4.5 et 4.6.

Dans le cas du nitrure où $R=Y$, la valeur de l'aimantation croît par rapport à celle de l'alliage de départ. L'augmentation observée à basse température est $\Delta M \approx 2,7 \mu_B/fu$ tandis qu'à la température ambiante elle atteint $\Delta M \approx 3,9 \mu_B/fu$. Cette augmentation est beaucoup plus importante que dans le cas de l'hydrure correspondant. Pour les autres éléments de la série, les valeurs de l'aimantation sont précisées dans le Tableau 4.5.

Les champs d'anisotropie, mesurés à température ambiante, sont reportés dans le Tableau 4.6. Dans le cas du nitrure où $R=Y$, le champ d'anisotropie est d'environ 2,4 Tesla. Cette valeur est environ 10 % supérieure à celle de l'alliage.

Lorsque R est un élément de terre rare magnétique, les valeurs du champ d'anisotropie sont évidemment bien supérieures à celle correspondant à R=Y (2,5 T $\leq \mu_0 H_A$). En particulier, lorsque R=Sm, Tb et Dy les champs d'anisotropie sont supérieurs à 8 Tesla (limite de la mesure).

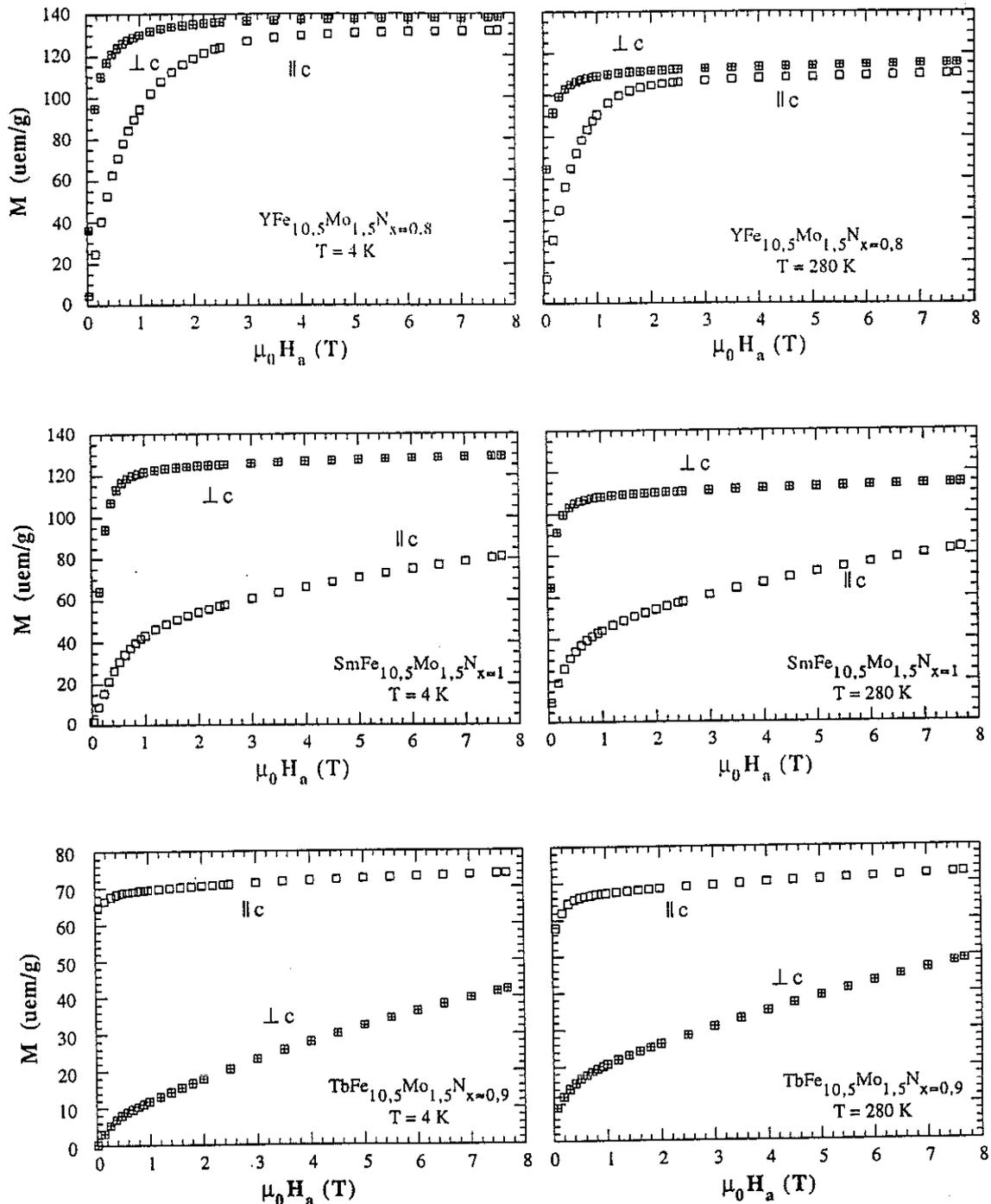


Figure 4.15.a. Courbes d'aimantation à 4K et 280 K pour les nitrures où R=Y, Sm et Tb, mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

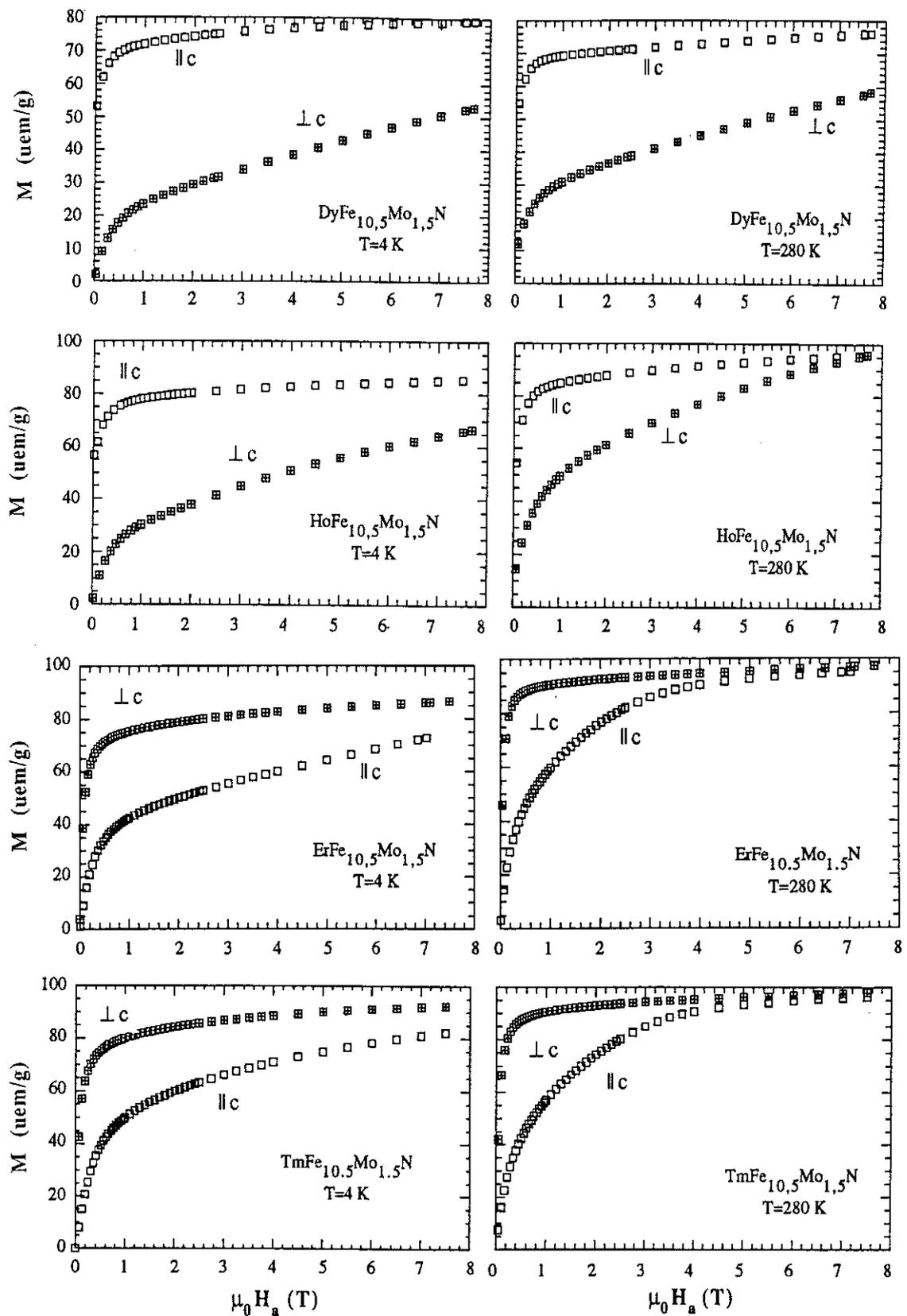


Figure 4.15.b. Courbes d'aimantation à 4K et 280 K pour les nitrures où $R=\text{Dy}$, Ho , Er et Tm , mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

4.3.3.- Carbures

Contrairement aux nitrures où la composition obtenue dans tous les cas est proche de $x=1$, les carbures synthétisés par frittage peuvent prendre des concentrations en interstitiel intermédiaires. Les effets de dilatation maximale (stoechiométrie) sont semblables à ceux des nitrures. Les propriétés magnétiques des carbures sont exposées ci-dessous.

4.3.3.1.- Température de Curie

La variation thermique de l'aimantation (sous un champ appliqué de 0,1 T) des composés $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_x$ ($x=0, 0,5$ et $0,7$) est représentée sur la Figure 4.16. Les températures de Curie déduites de ces courbes montrent que l'insertion de carbone dans le réseau intermétallique se produit d'une façon continue. Ceci confirme le comportement type solution solution solide des carbures.

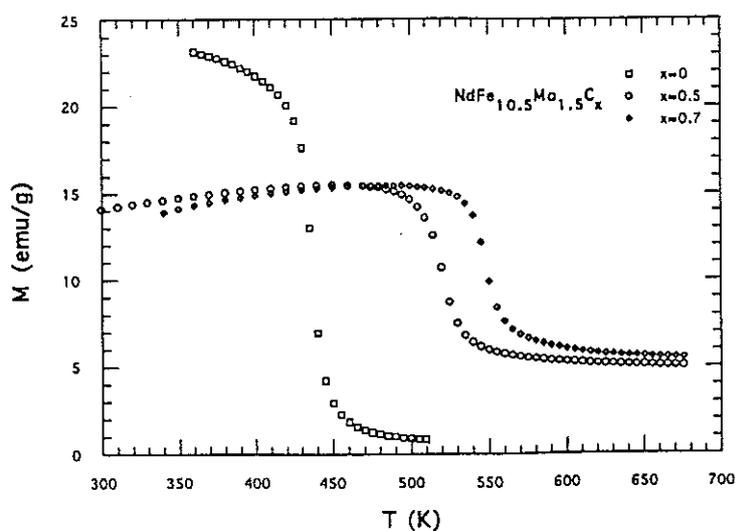


Figure 4.16. Variation thermique de l'aimantation du composé $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_x$ ($x=0, 0,5$ et $0,7$) sur une poudre libre sous un champ appliqué de 0,1 Tesla.

Quelques caractéristiques structurales et magnétiques des différents carbures étudiés sont regroupées dans le Tableau 4.7. Pour les carbures ayant une concentration maximale en carbone ($x=1$), les valeurs de T_c varient entre 520 K ($R=\text{Er}$) et 570 K ($R=\text{Tb}$). Ces températures sont de 1,7 et 3,7 % inférieures à celles des nitrures (pour $R=\text{Tb}$ et Er , respectivement).

La variation relative de la température de Curie pour les différents éléments de terre rare est représentée sur la Figure 4.17 en fonction du volume de la maille élémentaire. Cette augmentation relative $\Delta T_c/T_c = f(\Delta V/V)$ suit un comportement sensiblement linéaire.

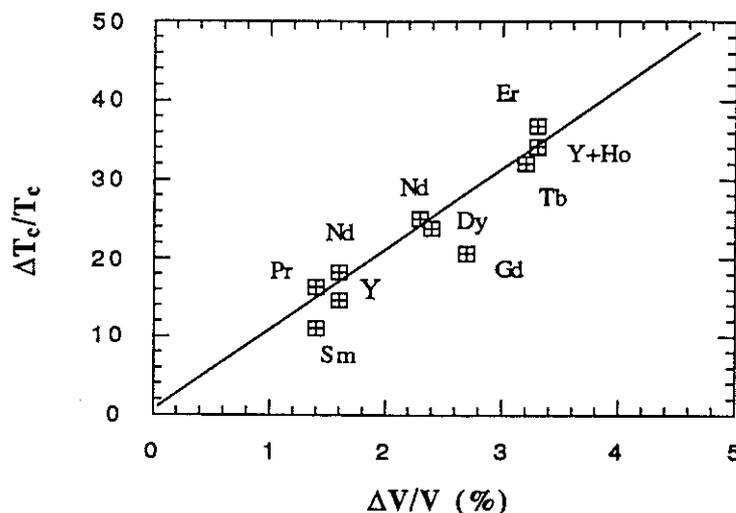


Figure 4.17. Variation relative de T_c en fonction de la variation relative de volume pour les différents carbures étudiés.

Tableau 4.7. Propriétés magnétiques des carbures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$.

R	x	$\Delta V/V$ (%)	T_c (K)	$\Delta T_c/T_c$	$M(\mu_B/fu)$	
				(%)	4 K	280 K
Y	0,5	1,6	470	14,6		
	1	3,3	550	34,1	19,3	17,0
Pr	0,4	1,4	500	16,3	20,3	17,6
Nd	0,5	1,6	520	18,2	19,1	17,1
	0,7	2,3	550	25,0	19,5	17,6
Sm	0,4	1,4	500	11,1	18,6	16,3
Gd	0,8	2,7	555	20,6	13,3	12,5
Tb	1	3,2	570	32,0	11,3	11
Dy	0,7	2,4	520	23,8	12,3	12,3
Ho	1	3,3	550	34,2	10,4	13,6
Er	0,8	2,8	-	-		
	1	3,3	520	36,8	12,7	13,8

4.3.3.2. Direction des moments magnétiques à l'ambiante

La Figure 4.18 montre les diagrammes de poudres orientées pour les carbures où $R=Y$ et Nd . La présence des réflexions de type $(hk0)$ dans le carbure où $R=Y$ montre que la direction de facile aimantation est dans le plan de base. L'insertion du carbone a provoqué le même effet que celle de l'azote, c'est-à-dire le changement, par rapport à l'alliage, de la direction de facile aimantation. Les carbures se prêtent à une analyse détaillée de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la teneur en interstitiel. Nous avons constaté que l'insertion partielle de carbone dans le composé $YFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$ ($x=0,5$), provoque déjà une modification de l'anisotropie magnétocristalline. Pour cette concentration intermédiaire, l'aimantation n'est plus déjà selon l'axe c . D'une façon analogue, dans le carbure où $R=Gd$, où la terre rare ne contribue pas à l'anisotropie magnétocristalline, l'aimantation spontanée est dans le plan de base.

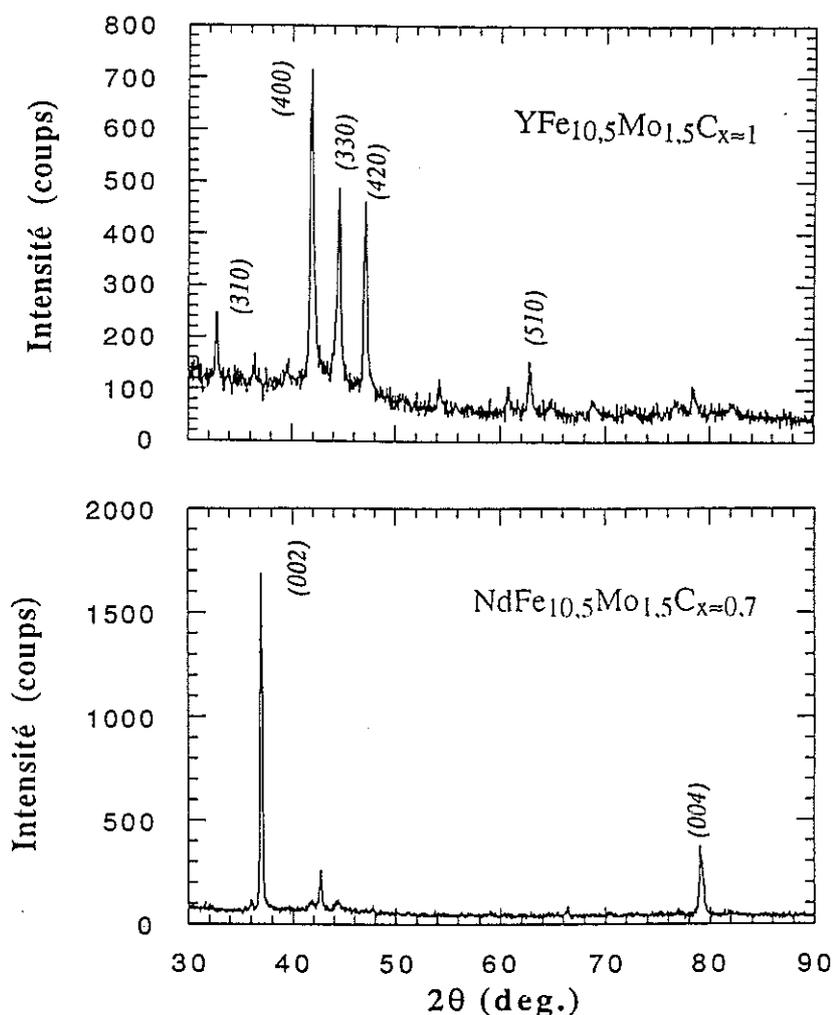


Figure 4.18. Diagrammes de diffraction X sur poudre orientée des carbures où $R=Y$ et Nd ($\lambda-K_{\alpha}$ Cu).

Dans le cas où R est une terre rare magnétique avec $L \neq 0$, les résultats montrent que pour les carbures où R= Nd, Tb, Dy et Ho l'aimantation est parallèle à l'axe c. Dans le carbure où R=Er, l'aimantation se trouve dans le plan de base. Pour les carbures où R=Pr et Sm, l'aimantation est selon une direction intermédiaire entre l'axe c et le plan de base (dans les cas des alliages correspondants l'aimantation est dans le plan de base et selon c pour R=Pr et Sm respectivement). La Figure 4.19, montre les diagrammes de rayons X sur poudre orientée pour les carbures où R=Sm et Tb.

Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 4.8.

Remarque: Pour les carbures, comme dans les cas des nitrures, provoque que les contributions des sous-réseaux de fer et de terre rare à l'anisotropie sont différentes à celles des alliages et des hydrures correspondants.

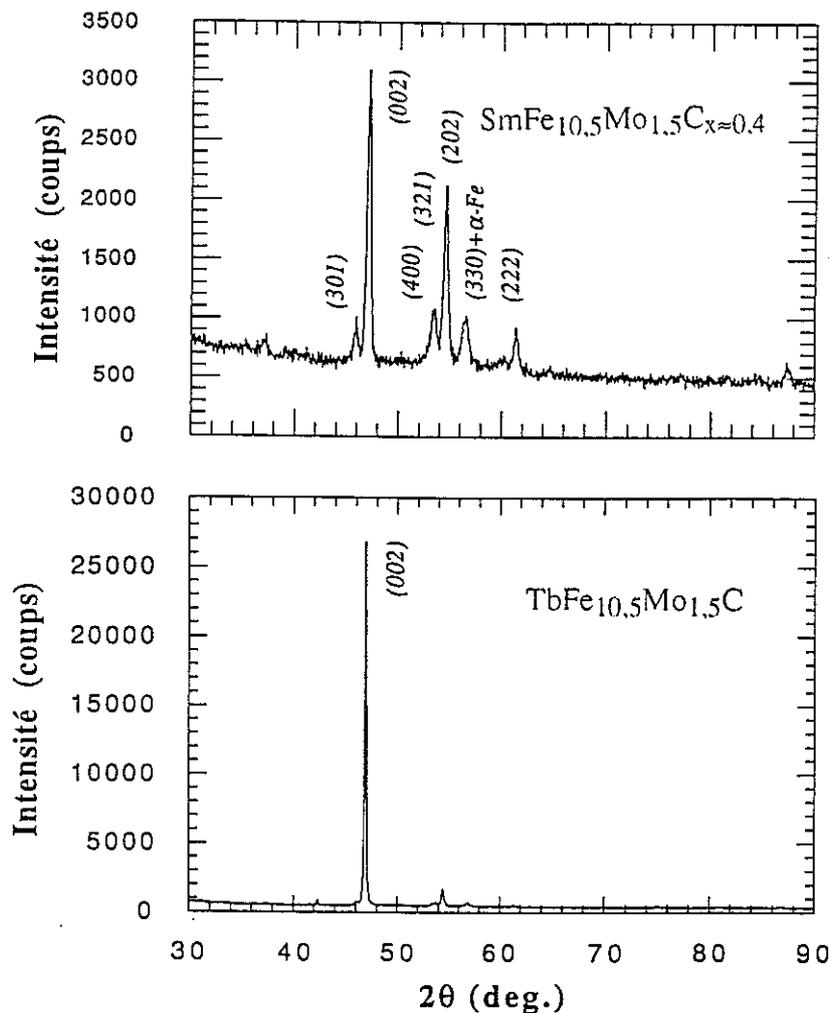


Figure 4.19. Diagrammes de diffraction X sur poudre orientée des carbures où R=Sm et Tb ($\lambda = K_{\alpha}$ Fe).

Tableau 4.8. Propriétés d'anisotropie magnétocristalline des carbures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}C_x$.

R	x	E.M.D.	E.M.D.	T_{sr} (K)	$\mu_0 H_A$ (T)
		(4K)	(280 K)		280 K
Y	0,5	$\angle c$	$\angle c$	-	-
	1	$\perp c$	$\perp c$	-	2,4*
Pr	0,4	$\angle c$	$\angle c$	-	-
Nd	0,5	$\parallel c$	$\parallel c$	-	3,3
	0,7	$\parallel c$	$\parallel c$	-	4,8
Sm	0,4	$\angle c$	$\angle c$	-	-
Gd	0,8	$\perp c$	$\perp c$	-	-
Tb	1	$\parallel c$	$\parallel c$	-	5,0
Dy	0,7	$\angle c$	$\parallel c$	≈ 80	6,9
Ho	1	$\parallel c$	$\parallel c$	-	2,5
Er	0,8	-	-	-	-
	1	$\angle c$	$\perp c$	<150	3,0*

* Aimantation dans le plan de base.

4.3.3.3.- Mesures magnétiques en-dessous de l'ambiante

Dans les Figures 4.20a et 4.20.b nous avons représenté les courbes d'aimantation à 4 K et à 280 K, pour les carbures où R = Y, Nd, Tb, Dy, Ho et Er.

En ce qui concerne le composé $YFe_{10,5}Mo_{1,5}C_{x=1}$, on constate que l'insertion d'un atome de carbone par formule unité provoque une augmentation de l'aimantation (mesurée sous un champ appliqué de 7 Tesla) par rapport à celle de l'alliage de départ. Les gains d'aimantation, par rapport aux alliages, sont de $1,6 \mu_B/fu$ à 4 K et de $3,8 \mu_B/fu$ à 280 K. A basse température cette augmentation est plus faible que dans le cas des nitrures alors qu'à 280 K elles sont du même ordre de grandeur. Dans ce composé où l'anisotropie est due au sous-réseau de fer, le champ d'anisotropie mesuré à l'ambiante est de 2,2 Tesla, semblable à celui trouvé dans le cas du nitrure correspondant.

Les carbures où $R=\text{Nd}$ présentent des champs d'anisotropie de 3,3 et de 4,0 Tesla pour les teneurs en carbone $x\approx 0,5$ et $x\approx 0,7$ respectivement. En supposant une variation linéaire du champ d'anisotropie en fonction de la teneur en interstitiel, le champ d'anisotropie attendu pour le carbure saturé ($x=1$) est de l'ordre de 7 Tesla.

Les mesures d'aimantation montrent que les composés carburés où $R=\text{Dy}$ et Tb présentent des réorientations de spin à des températures inférieures à 80 K et 150 K, respectivement.

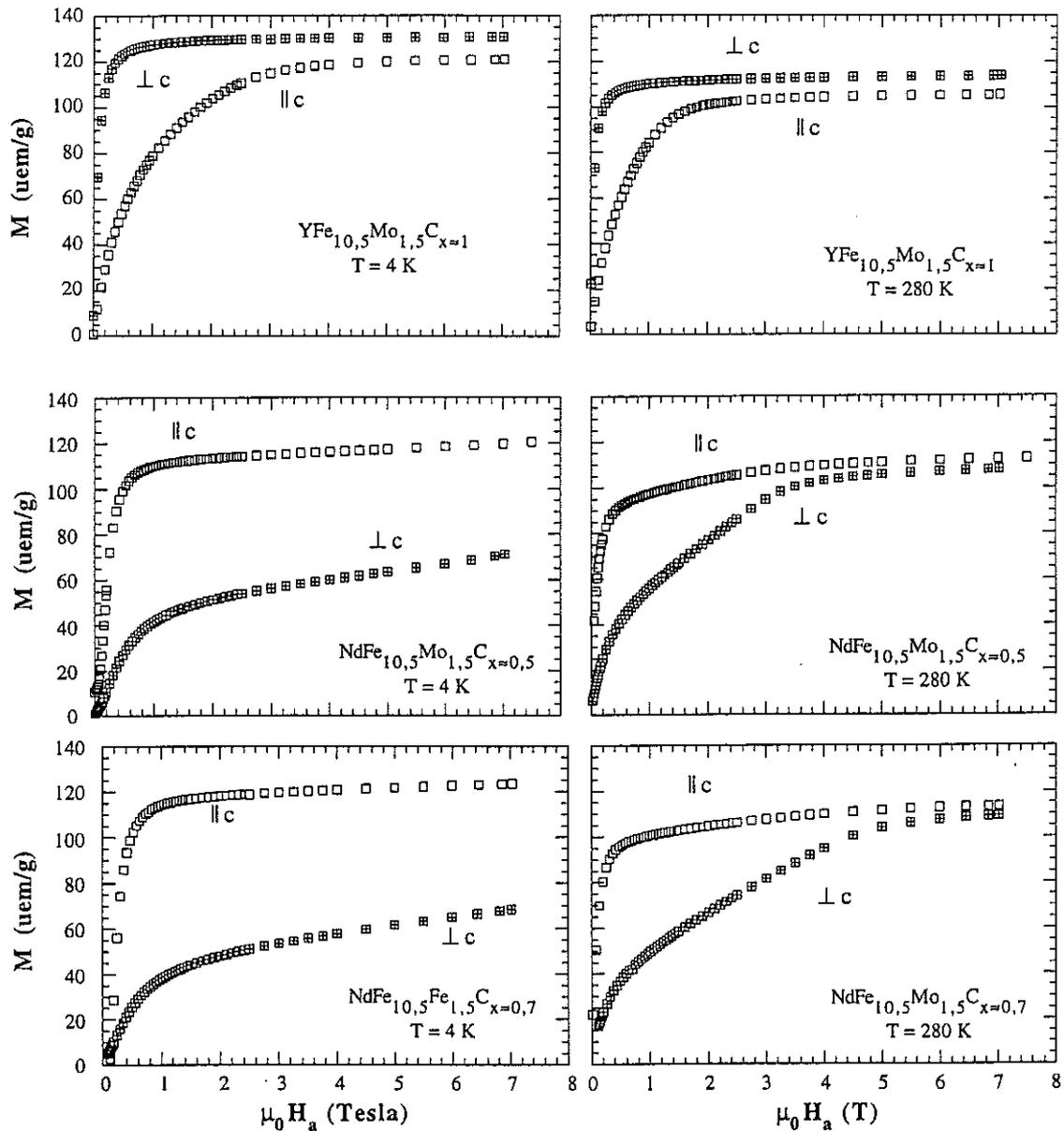


Figure 4.20.a. Courbes d'aimantation à 4 K et 280 K pour les carbures où $R=\text{Y}$ et Nd , mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

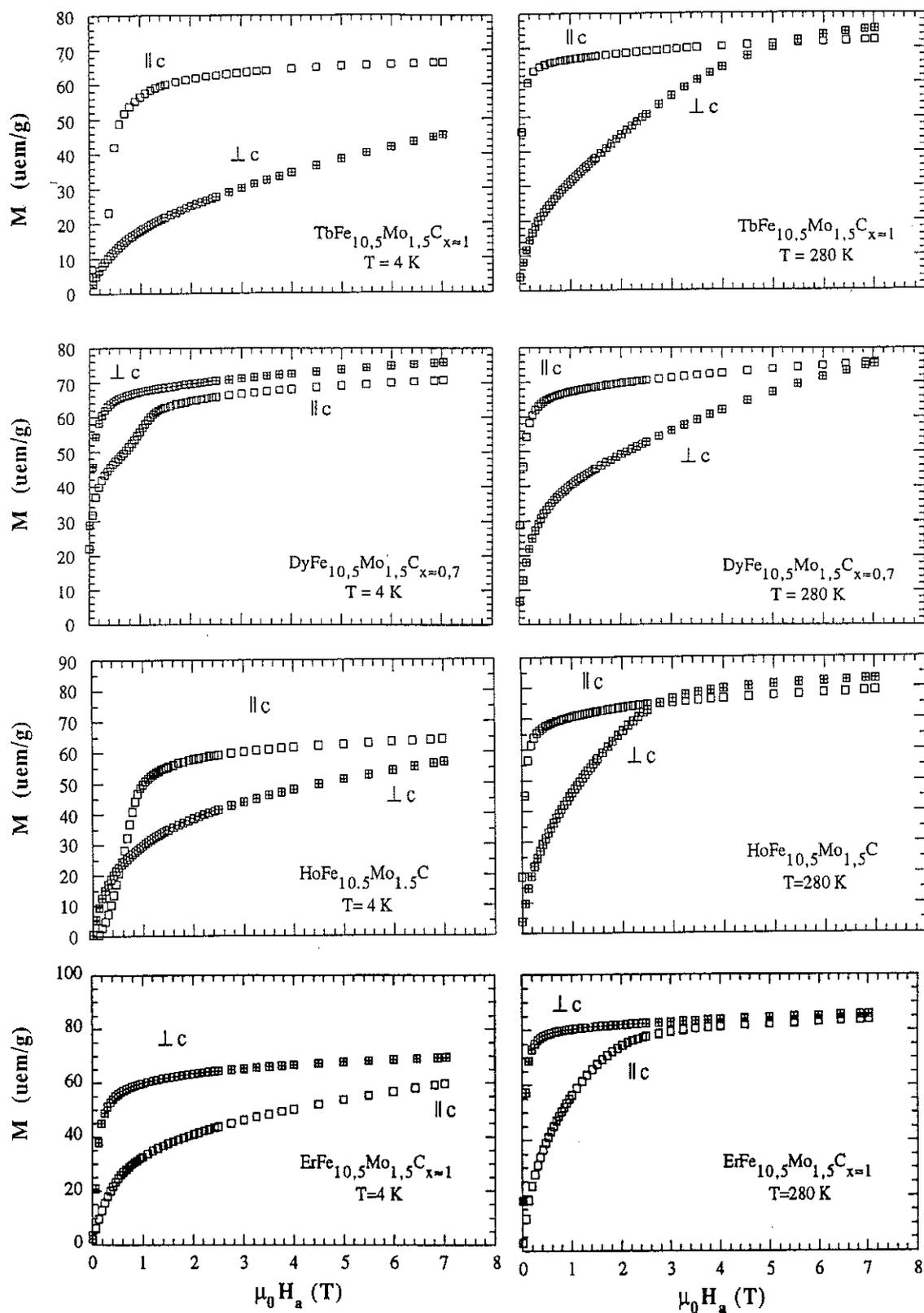


Figure 4.20.b. Courbes d'aimantation à 4 K et 280 K pour les carbures où $R=\text{Tb}$, Dy , Ho et Er , mesurées sur une poudre orientée, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

Pour les carbures avec les autres éléments de terre rare, les valeurs des champs d'anisotropie $\mu_0 H_A$ sont comprises entre 2,5 T ($\text{HoFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_{x=1}$) et 7 T ($\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_{x=0,7}$).

Pour les carbures où $R = \text{Nd}$ (avec $x=0,5$) et Dy , les courbes d'aimantation selon la direction difficile montrent des transitions induites par le champ (F.O.M.P.). L'évolution thermique des champs critiques en fonction de la température est représentée dans la Figure 4.21. Pour le carbure où $R = \text{Nd}$ et la teneur en carbone $x=0,7$, ces anomalies n'apparaissent pas (sous un champ appliqué allant jusqu'à 7 Tesla).

Tous ces résultats sont regroupés dans les Tableaux 4.7 et 4.8.

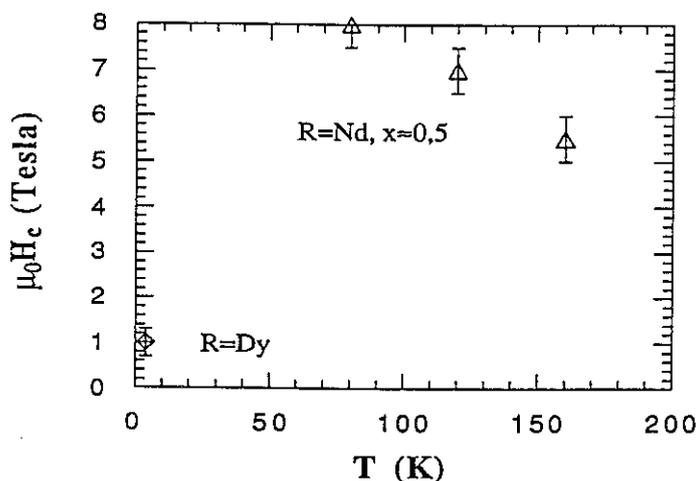


Figure 4.21. Evolution thermique du champ critique des F.O.M.P., pour les carbures où $R = \text{Nd}$ ($x=0,5$) et de Dy .

4.4.- Analyse et discussion

Les histogrammes représentés dans les Figures 4.22 a et 4.22.b permettent une représentation synoptique des phases magnétiques dans les différentes séries de composés étudiés.

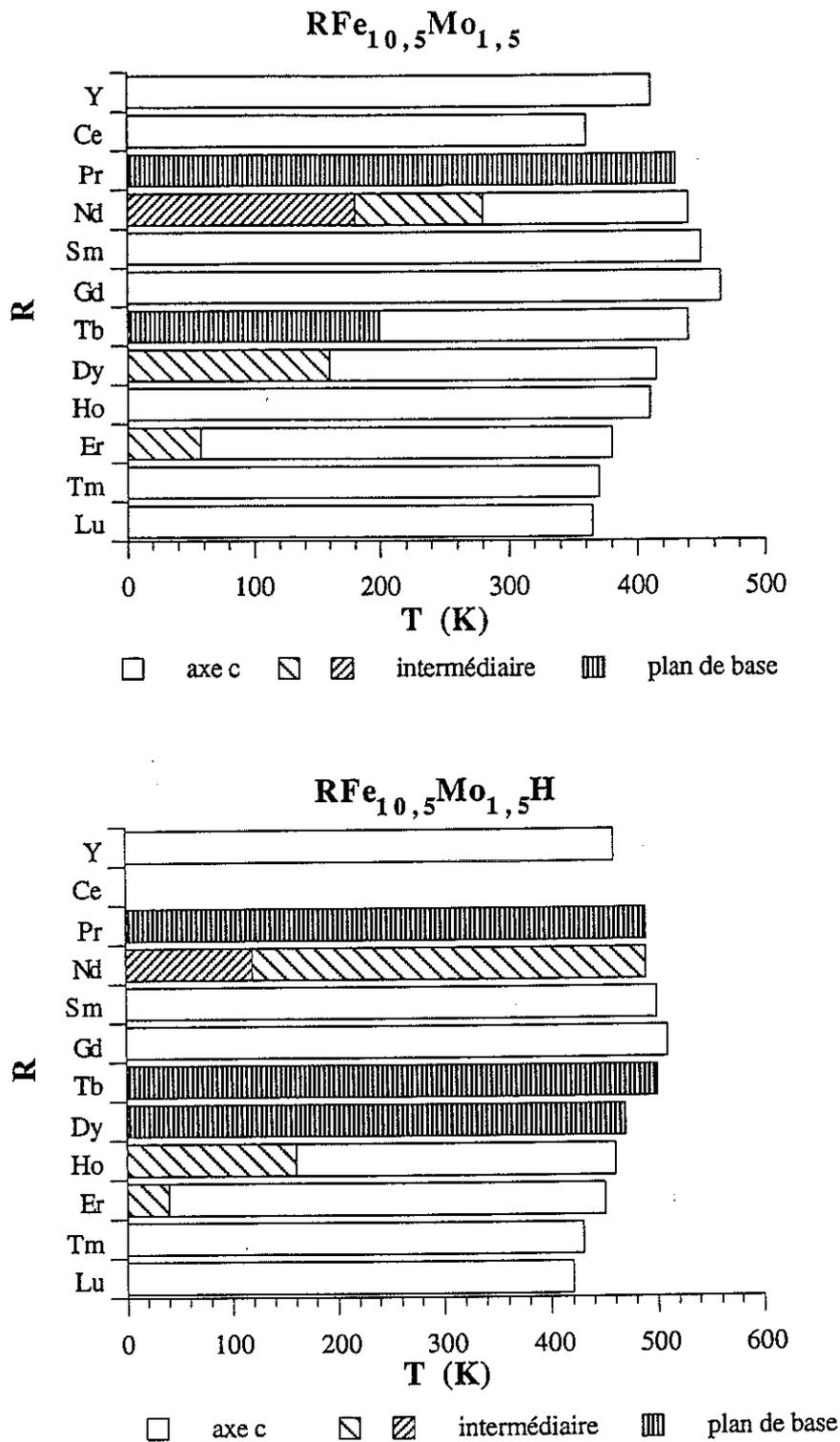


Figure 4.22.a. Histogrammes du diagramme de phases magnétiques pour les composés RFe_{10,5}Mo_{1,5} et leurs hydrures.

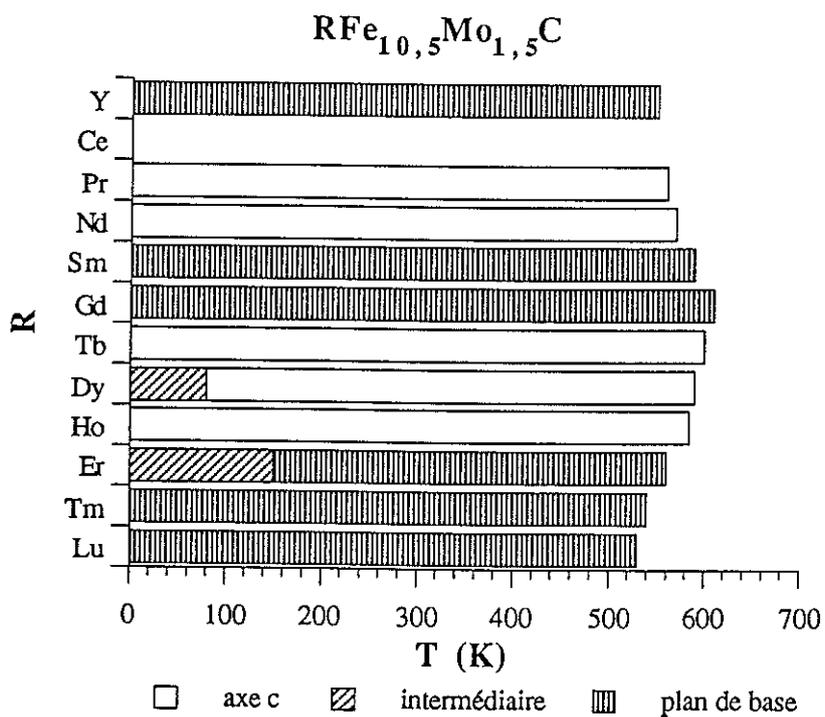
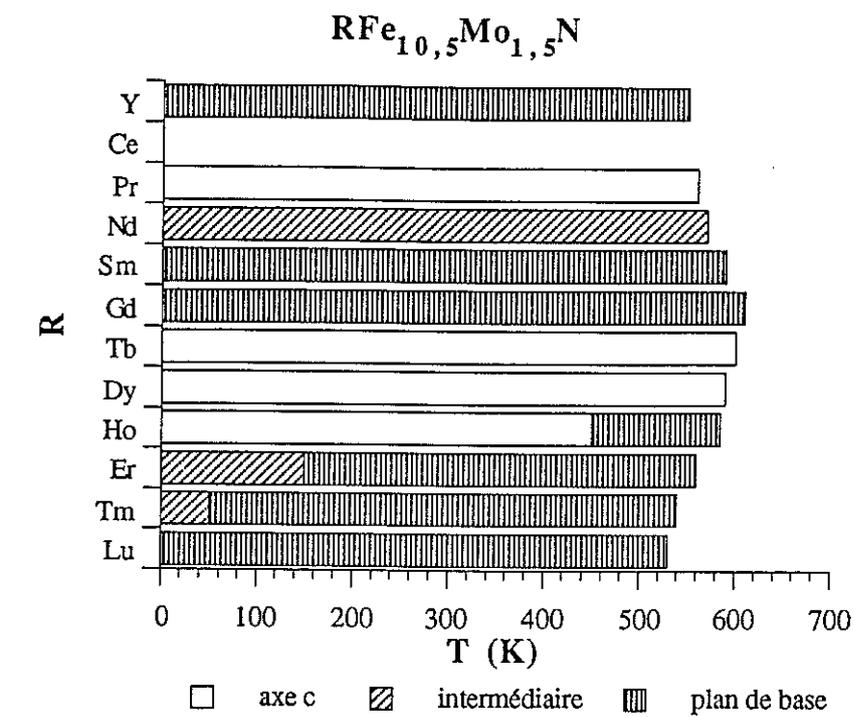


Figure 4.22.b. Histogrammes du diagramme de phases magnétiques pour les composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}Z$ où $Z=N$ ou C .

Les résultats les plus remarquables émanant de cette étude expérimentale du magnétisme de la série des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}Z_x$ ($Z=H, N$ et C ; $0 \leq x \leq 1$) sont rassemblées ci-dessous:

i) Les températures d'ordre (comprises entre 350 et 450 K, dans les alliages) augmentent après l'insertion de l'élément Z . Ces augmentations ($\Delta T_c/T_c$) sont, en moyenne: 11 % dans les hydrures, 35 % dans les nitrures et 34 % dans les carbures stoechiométriques.

ii) L'aimantation du sous-réseau de fer augmente également après insertion de l'élément Z . Les valeurs de $(\Delta M/M)$ à 4 K et sous un champ appliqué de 7 Tesla, dans les composés interstitiels où $R=Y$ sont: 3 % dans l'hydrure, 15 % dans le nitrure et 9 % dans le carbure stoechiométrique.

iii) L'insertion des éléments interstitiels modifie fortement l'anisotropie magnétocristalline des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}Z_x$ par rapport aux alliages de départ. Les deux contributions à cette anisotropie, à savoir celle du sous-réseau 3d et celle de la terre rare, sont concernées.

iii-1) Pour le sous-réseau de fer, l'anisotropie magnétocristalline, qui favorise l'axe c dans l'alliage de départ ($K_1 > 0$), est très légèrement modifiée après le processus d'hydruration. Par contre après insertion de l'azote ou du carbone la constante d'anisotropie a changé de signe ($K_1 < 0$); le plan de base étant alors de facile aimantation.

iii-2) En ce qui concerne les composés où R est une terre rare anisotrope ($L \neq 0$), l'anisotropie de cette dernière dépend essentiellement du terme d'ordre 2 de champ cristallin, à savoir du signe de A_2^0 et de α_J (rappelons qu'une valeur positive ou négative de $\alpha_J A_2^0$ favorise le plan de base ou l'axe c respectivement. Voir Appendices A.6.1 et A.6.3). Le comportement du composé dépend alors des effets conjugués des anisotropies de la terre rare et du fer sachant que:

- d'une part, l'échange impose pratiquement la colinéarité des deux sous-réseaux,
- d'autre part, à haute température l'anisotropie du fer est généralement prépondérante alors qu'à basse température l'anisotropie de la terre rare tend à l'emporter sur celle du fer. Ceci provient du fait que l'aimantation de la terre rare décroît plus vite que celle du fer lorsque la température augmente.

Alliages

Pour les alliages A_2^0 est négatif, on constate alors:

a) Pour R=Sm et Tm ($\alpha_J > 0$), *c* reste facile jusqu'aux très basses températures. Pour R=Er, où $\alpha_J (> 0)$ est beaucoup plus petit que pour Sm, la direction intermédiaire de l'aimantation à basse température provient de l'influence des termes de champ cristallin d'ordre supérieur.

b) Pour R= Nd, Tb et Dy ($\alpha_J < 0$), l'aimantation, selon *c* à haute température en raison du fer, devient intermédiaire ou dans le plan de base à basse température. Pour R=Pr, où $\alpha_J (< 0)$ est plus grand que pour ces dernières terres rares, l'anisotropie de la terre rare l'emporte quelque soit $T < T_c$. Pour R=Ho, où $\alpha_J (< 0)$ est le plus petit, l'aimantation est selon *c* quelque soit *T*, d'une part à cause du fer et d'autre part à cause des termes de champ cristallin d'ordre supérieur (le terme d'ordre 6 en particulier, cf. chapitre 6) qui favorisent l'axe *c*.

Hydrures

Une analyse similaire montre que A_2^0 est également négatif et plus grand, en valeur absolue, que dans les alliages. En particulier *c* n'est jamais de facile aimantation pour R=Nd, Tb et Dy quelque soit *T* et pour R=Ho l'aimantation se retrouve dans une direction intermédiaire. Comme pour l'alliage, l'hydrure où R=Er présente une réorientation à basse température en raison de la compétition du terme d'ordre 2 et des termes d'ordre supérieur.

Nitrures et carbures

Une analyse du même type, qui prend en compte l'anisotropie du fer favorisant au contraire le plan de base, montre que A_2^0 est devenu positif. Signalons que dans les carbures où R=Dy et Er, et les nitrures où R=Er et Tm, les réorientations observées à basses températures doivent être attribuées aux termes de champ cristallin d'ordre supérieur.

L'examen des différentes caractéristiques magnétiques: aimantation, température d'ordre et anisotropie magnétocristalline est développé ci-dessous:

Aimantation

L'aimantation du sous-réseau 3d, dans les métaux et dans les alliages intermétalliques, est caractérisée par un comportement itinérant des électrons contribuant au magnétisme et son étude nécessite des calculs de bandes "ab-initio". Des approches de type LMTO-ASA (Linear Muffin Tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation), pour les composés $YFe_{12-y}Mo_yN_x$, effectuées par Ishida et al. ($0,5 \leq y \leq 4$; $x=0, 1$) [ISH94] et Qi et al. ($y=1, 2$; $x=0, 1$) [QI94], ont montré que l'insertion d'azote augmente le moment magnétique moyen du sous-réseau de fer alors que le moment magnétique des atomes de fer sur le site 8j est réduit [ISH94]. Ces atomes, étant justement les plus proches voisins de l'interstitiel, sont donc les plus affectés.

Lorsque R est un atome de terre rare magnétique, les valeurs de l'aimantation montrent que le schéma de couplage antiferromagnétique entre les spins 3d (fer) et 4f (R) est conservé dans tous les composés (alliages et composés interstitiels correspondants). Il en résulte un couplage de l'aimantation de chaque sous-réseau ferromagnétique pour les composés où R est une terre rare légère et antiferromagnétique lorsque R est une terre rare lourde.

Température d'ordre

Le comportement de la température d'ordre en fonction de la terre rare révèle deux contributions prépondérantes, à savoir: les interactions entre les atomes de fer et l'interaction fer-terre rare. L'évolution de T_c avec le numéro atomique de la terre rare (Figures 4.3, 4.8 et 4.12) montre que la seconde contribution suit le facteur de de Gennes des ions de terre rare " $G_J=(g_J-1)^2J(J+1)$ ", explicité dans la Figure 4.3. Le rapport $(T_c(Gd)-T_c(Y))/T_c(Y)$ vaut 0,122 pour les alliages, 0,087 pour les hydrures et 0,073 pour les nitrures (cf. Tableaux 4.1, 4.3 et 4.5), il décroît et il montre que dans tous les cas, la contribution due au sous-réseau de fer est la plus importante. Cependant les valeurs de T_c mesurées mettent en évidence une certaine "dissymétrie" par rapport aux valeurs de G_J au bénéfice des éléments de terre rare légères, au détriment des éléments de terres rares lourdes (Figure 4.23).

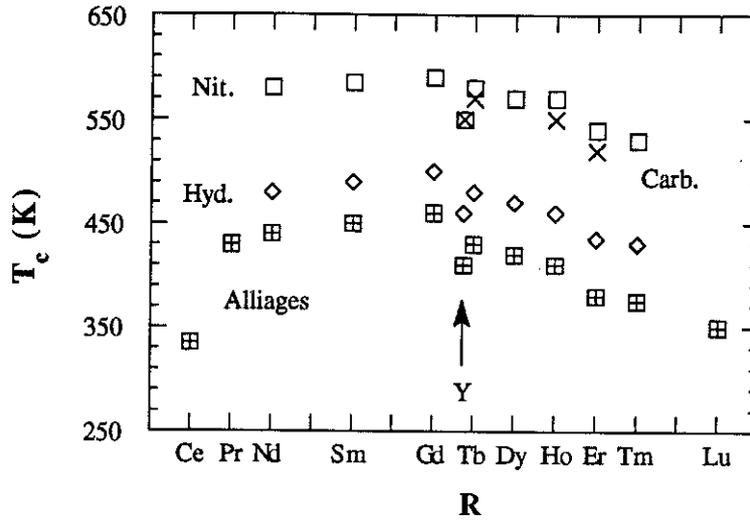


Figure 4.23. Températures de Curie pour les différentes séries $RFe_{10,5}Mo_{1,5}Z_x$ étudiées (dans le cas de $Z=C$, seuls les carbures saturés sont représentés).

Dans l'approximation de champ moyen, pour un système à deux sous-réseaux magnétiques, il a été établi que la valeur de T_C vérifie l'expression (en négligeant l'interaction R-R) [LI87, COE89, HER91]:

$$T_C^2 = T_{Fe} T_C + T_{RFe}^2 \quad [4.1]$$

où

$$T_{Fe} = (4N_{Fe} / 3K_B) n_{Fe} \mu_B^2 S(S+1) \quad [4.2.a]$$

$$T_{RFe}^2 = (16N_R N_{Fe} / 9K_B^2) n_{RFe}^2 S(S+1) \mu_B^4 G_J \quad [4.2.b]$$

N_i est le nombre d'atomes du sous-réseau i par unité de volume, G_J est le facteur de de Gennes et S le spin "effectif" du fer (S est généralement pris tel que $m_{Fe} = -2\mu_B S$ où m_{Fe} est le moment moyen du fer à basse température). Les n_i sont les paramètres de champ moléculaire reliés aux intégrales d'échange entre les spins ($H_{ij} = -2J_{ij} S_i S_j$) [HER91]:

$$\begin{aligned} n_{Fe} &= \frac{Z_{FeFe}}{2N_{Fe}\mu_B^2} J_{FeFe} \\ n_{R-Fe}^2 &= \frac{Z_{RFe} Z_{FeR}}{16N_R N_{Fe} \mu_B^4} J_{RFe}^2 \end{aligned} \quad [4.3.a-b]$$

où Z_{AB} est le nombre d'atomes B premiers voisins de l'atome A. A partir des expressions (4.1 et 4.2) nous obtenons la température d'ordre en fonction du facteur de de Gennes:

$$T_c = \frac{T_{Fe}}{2} + \sqrt{\left(\frac{T_{Fe}}{2}\right)^2 + \frac{16N_R N_{Fe}}{9K_B^2} n_{R-Fe}^2 S(S+1) \mu_B^4 G_J} \quad [4.4]$$

Dans la Figure 4.24, nous avons représenté la température de Curie en fonction du facteur de de Gennes pour la série des alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et pour les hydrures et nitrures correspondants. Les valeurs se situent sur deux courbes légèrement décalées, l'une pour les terres rares légères et l'autre pour les terres rares lourdes. Ce résultat est tout-à-fait similaire à celui trouvé par Herbst pour la série $R_2Fe_{14}B$ [HER91]. Les paramètres résultant des variations affinées à l'aide de l'expression (4.4) sont regroupés dans le Tableau 4.9.

Tableau 4.9. Paramètres des affinements de T_c selon l'expression (4.4).

Composés	R	T_{Fe} (K)	$\frac{16N_R N_{Fe}}{9K_B^2} n_{R-Fe}^2 \mu_B^4 S(S+1)$ (10^2 K ²)
Alliages	légères	412±6	37±12
	lourdes	360±6	30±4
Hydrures	légères	462±6	32±10
	lourdes	426±6	25±3
Nitrures	légères	554±10	45±20
	lourdes	534±8	24±5

Malgré une marge d'erreur importante du terme relatif à l'interaction R-Fe dans les composés où R est une terre rare légère, quelques conclusions peuvent être tirées:

- La contribution du sous-réseau 3d à T_c (T_{Fe}) augmente après l'insertion de l'interstitiel. Ce résultat est tout-à-fait habituel compte tenu de la variation de l'interaction d'échange Fe-Fe en fonction de la distance donnée par la courbe de Néel-Slater [NEE36]. L'augmentation du moment 3d après l'insertion de l'hydrogène et de l'azote contribue également à cet accroissement.

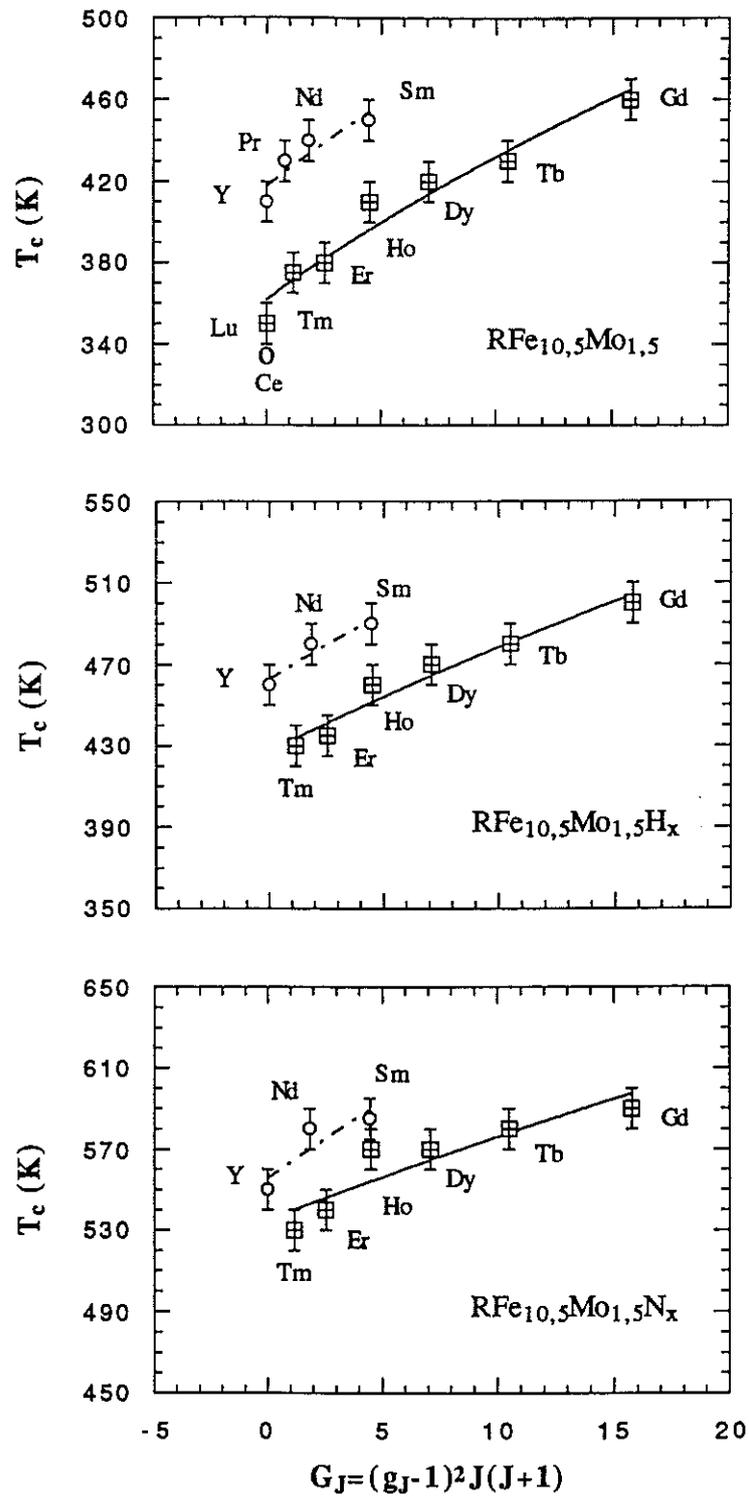


Figure 4.24. Température de Curie en fonction du facteur de de Gennes G_J , pour la série des alliages et les hydrures et nitrures correspondants. Les courbes en traits représentent les affinements par l'expression 4.4.

- Pour chacune des séries, la représentation selon la Figure 4.24 conduit à deux valeurs de T_{Fe} selon que R est une terre rare légère ou l'yttrium d'une part, ou une terre rare lourde d'autre part, la valeur de T_{Fe} étant la plus élevée pour les terres rares légères. Wallace a suggéré que ceci provenait de la diminution des distances Fe-Fe associée à la contraction des lanthanides [WAL85]. La différence de cette contribution entre les terres rares légères et lourdes diminue par l'insertion des interstitiels comme $1/T_c$.

- Remarquons le comportement particulier des composés où $R=Y$. En effet, si l'on se rapporte aux paramètres de maille, ils devraient se situer sur la courbe des terres rares lourdes. Comme il n'y a aucune raison fondamentale à ce qu'il existe une discontinuité entre les éléments de terres rares lourdes et légères, le raccordement des faisceaux de courbes doit se situer à $G_J=0$. C'est-à-dire, $T_c(Lu)$ et $T_c(Y)$ doivent être égales. Nous retrouvons là le terme de "Wallace" [WAL85] et repris en considération récemment pour l'analyse des séries R_2Fe_{17} et $R_2Fe_{17}H_x$ [FRU94]. Il existe bien un effet de "compression" du réseau de fer lié à la taille relative de l'élément R. Cet effet mesuré entre $R=Lu$ et $R=Y$ est de 50, 40 et 20 K respectivement pour les alliages, les hydrures et les nitrures.

- La contribution à la température de Curie de l'échange terre rare-fer (T_{RFe}) diminue après l'insertion de l'hydrogène et de l'azote. Ceci a été déjà observé dans les séries $R_2Fe_{17}Z_x$ où $Z=H$ [ISN93], $Z=C$ [HUR92] et $Z=N$ [LOE94]. De plus, la diminution de ce terme selon la série des éléments de terre rare, pour les différentes séries R_xM_y ($R_2Fe_{14}B$ comprise), a été attribuée à une décroissance de l'intégrale d'échange J_{RFe} [LI87, BEL87]. Il a été remarqué que le couplage 4f-3d passant par l'échange intra-atomique 4f-5d est progressivement défavorisé avec le moindre recouvrement orbital lié à l'écart progressif des couches 4f et 5d [BEL87, BRO93]. A cet effet intra-atomique, doit être ajouté l'effet interatomique lié à la taille de l'élément R sur le réseau de fer [WAL85, FRU94], qui mesuré à partir de $R=Lu$ et Y , pourrait s'avérer être largement dominant.

Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline contient, comme nous l'avons vu, deux contributions, celle provenant du sous-réseau de fer et celle associée à l'élément 4f.

Anisotropie 3d

Les constantes d'anisotropie obtenues par la méthode de Sucksmith et Thompson ($\frac{H}{M} = f(M^2)$ selon une direction difficile) [SUC54] pour le composé $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et le nitrure correspondant sont reportées dans le Tableau 4.10.

Tableau 4.10. Constantes d'anisotropie pour les composés $YFe_{10,5}Mo_{1,5}N_x$ ($x=0$ et $0,9$).

T (K)	$YFe_{10,5}Mo_{1,5}$		$YFe_{10,5}Mo_{1,5}N_{0,9}$	
	K_1 (Kerg/g)	K_2 (Kerg/g)	K_1 (Kerg/g)	K_2 (Kerg/g)
4	950	360	-1300	406
40	950	380	-1320	437
80	800	340	-1126	352
160	600	250	-1053	326
280	400	200	-800	241

Ce Tableau montre qu'après le processus de nitruration K_1 change de signe et augmente en valeur absolue alors que K_2 est très peu modifié. Compte tenu que l'azote occupe le site **2b** de la maille, le changement de K_1 doit essentiellement provenir d'une forte évolution de l'anisotropie du fer dans le site **8j**.

La constante d'anisotropie K_1 peut s'exprimer comme la somme des contributions des différents sites de fer [AND92, TOM94]:

$$K_1 = K_1(8i) + K_1(8j) + K_1(8f) \quad [4.5]$$

où les différentes constantes d'anisotropie précédemment étudiées sont telles que : $K_1(8i)$ est positive [WAN93] et que $K_1(8f)$ ou $K_1(8j)$, ou les deux, sont négatives [GUB91, GAR94]. En supposant $K_1(8j)$ négative, l'insertion de l'azote, ou du carbone, ne change pas son signe mais provoque une forte augmentation de sa valeur absolue.

En raison du caractère itinérant des électrons 3d, seule une analyse qualitative de l'anisotropie du fer peut être faite. Pendant longtemps la forte anisotropie du métal 3d dans les alliages à base de terre rare par rapport à celle rencontrée dans les métaux purs

est restée sans explication. Ces dernières années on a montré que cette anisotropie avait comme principale origine non pas les effets de champ cristallin mais ceux de la structure de bande elle-même [BAL88, PIN93]. L'anisotropie magnétocristalline a son origine dans le couplage spin-orbite perturbant les états électroniques collectifs. Cependant le signe et l'amplitude de cette anisotropie sont reliés à la sélection orbitale agissant sur ces états. Une telle sélection peut avoir deux origines :

i) la première (analogue à celle des isolants ou des ions de terres rares) correspond aux éléments diagonaux (intégrales α) de l'hamiltonien de bande dans la représentation des états individuels. Elle est à l'origine du champ cristallin [FRI69].

ii) la deuxième, exclusivement itinérante, provient des intégrales de résonance à plusieurs centres β (multi-centre-résonance integrals) qui mélangent les états individuels provoquant leur dispersion énergétique, c'est-à-dire la largeur de bande. Une forte dépendance de cette dispersion avec le nombre quantique "m" est attendue pour un empilement non compact (au sens des réseaux cfc et hc) qui provoque des recouvrement orbitaux anisotropes.

C'est cette dernière contribution qui a été proposée pour rendre compte de la forte anisotropie magnétocristalline des composés intermétalliques, en particulier celle observée dans les composés hexagonaux YCo_5 (axe c facile) et $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ (axe c difficile) [BAL88, GIG92]. Cette interprétation a été confirmée par des calculs de bandes "ab-initio", dans YCo_5 [DAA91, NOR92].

La variation de l'anisotropie induite par l'azote et le carbone pourrait avoir la même origine [TOM94, SKOL94]. Les distances Fe(8j)-Z sont beaucoup plus courtes que la somme des rayons atomiques (cf. chapitre 5). Ceci conduit à un recouvrement des orbitales p(Z) et d(Fe) et en conséquence à une augmentation de la largeur de la "sous-bande" des états concernés ($|2, \pm 2\rangle = \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\}$). Par ailleurs, l'augmentation du volume de la maille rétrécit la "sous-bande" $|2, 0\rangle = d_{z^2}$. Compte tenu du décalage des bandes "up" et "down" correspondant au moment du fer, il est raisonnable de penser que la plupart des électrons contribuant au magnétisme appartiennent à cette dernière "sous-bande". Ces états ont un moment magnétique orbital dans le plan de base qui est alors de facile aimantation.

Contribution de l'ion de terre rare

L'anisotropie magnétocristalline de la terre rare provient du champ cristallin créé par son environnement électrostatique. L'insertion des éléments interstitiels modifie cet environnement produisant deux effets:

- i) variation de la distribution électrostatique par la modification des distances interatomiques (effet de second ordre)
- ii) modification de la distribution électrostatique par la modification des charges électriques elles-mêmes. Cet effet est prépondérant.

Analysons, de manière qualitative ce dernier effet.

i) Hydrogène

L'atome d'hydrogène, de symétrie électronique sphérique, a une tendance à délocaliser sa charge électronique dans la matrice métallique. Ceci revient à introduire une charge "résiduelle" relativement positive (placée sur le site **2b**). Il en résulte un renforcement du caractère de type prolate de la distribution électronique 4f et par suite une augmentation de l'anisotropie selon **c** pour les terres rares telles que $\alpha_J > 0$ (type Sm) et dans le plan de base pour celles telles que $\alpha_J < 0$ (type Tb).

ii) Carbone et Azote

L'azote et le carbone, en situation interstitielle, ont une distribution électronique anisotrope dont les orbitales sont principalement orientées selon les directions des liaisons chimiques. Ceci introduit une charge "effective" négative selon l'axe **c** qui favorise une distribution électronique 4f de type oblate à laquelle est associé un moment magnétique dans le plan de base pour les terres rares telles que $\alpha_J > 0$ (type Sm) et selon l'axe **c** pour celles telles que $\alpha_J < 0$ (type Tb).

Dans la Figure 4.25, nous avons schématisé l'action des interstitiels sur la couche électronique et en conséquence sur l'anisotropie 4f des ions de terre rare.

Une analyse quantitative du champ cristallin, pour les alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$, sera réalisée dans le chapitre 6, à partir de l'interprétation des courbes d'aimantation mesurées sur un monocristal de $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

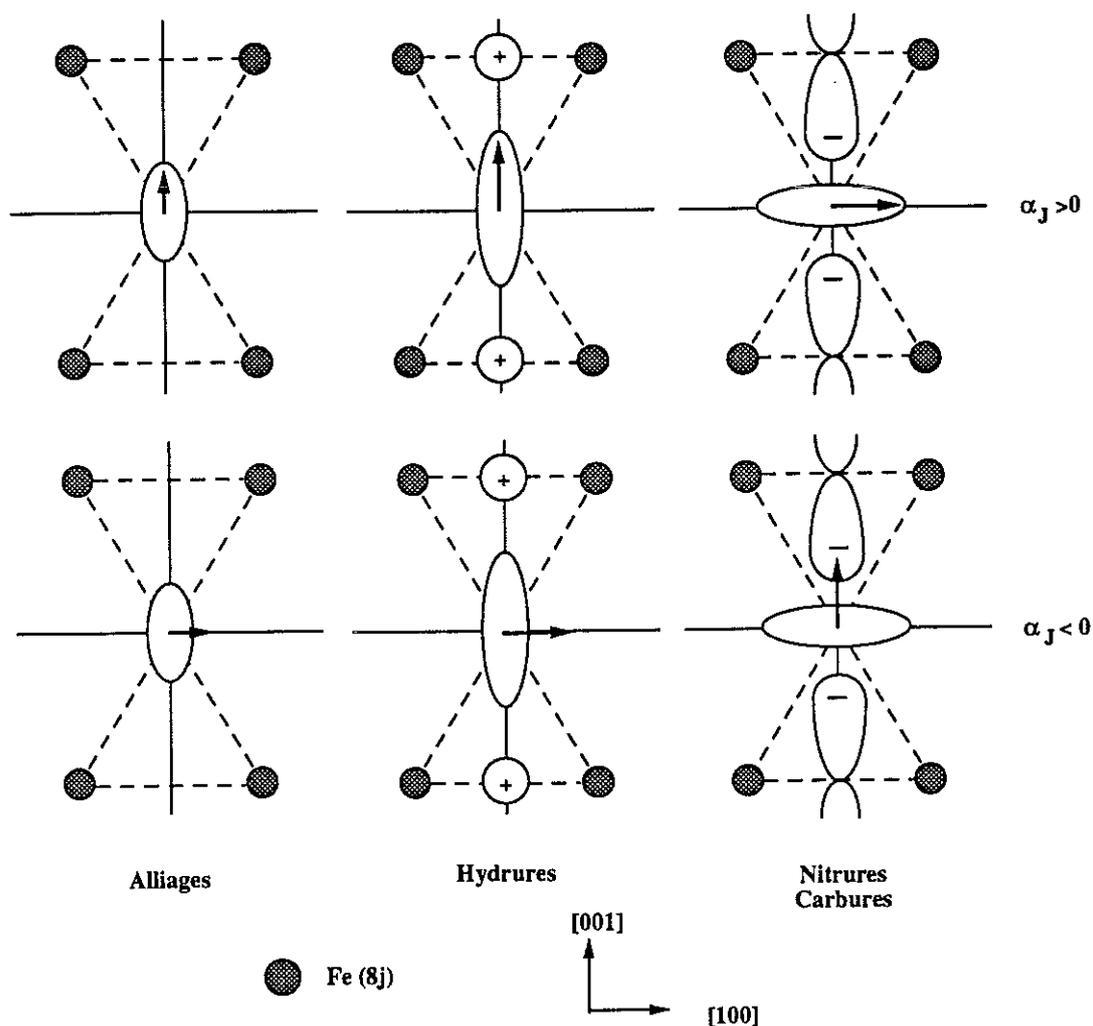


Figure 4.25. Représentation schématique des effets des atomes interstitiels sur la couche électronique 4f des ions des terres rares.

4.5.- Conclusion

Dans ce chapitre les propriétés magnétiques des alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et de leurs composés interstitiels (avec l'hydrogène, l'azote ou le carbone) ont été analysées.

L'insertion de ces éléments dans la matrice métallique provoque:

- i) une augmentation importante de la température d'ordre

ii) une augmentation du moment moyen du fer, plus importante à la température ambiante

iii) des modifications très importantes sur l'anisotropie magnétocristalline de la terre rare autant que des sous-réseaux de fer.

Les composés de ces séries ayant les meilleures propriétés pour d'éventuelles applications comme aimants permanents sont: $\text{SmFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{H}$ et $\text{Nd}(\text{Pr})\text{Fe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}(\text{N})$.

*Chapitre 5 ♦ Etude par diffraction neutronique des
composés $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et $ErFe_{10,5}Mo_{1,5}Z_x$
($Z=D, C$; $x \approx 0$ et $0,9$)*

Afin de préciser la localisation des interstitiels et de caractériser certaines réorientations de spin, des études par diffraction neutronique ont été entreprises.

Les possibilités d'expériences ayant été grandement limitées par l'arrêt du réacteur de l'I.L.L., seuls les composés $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ et $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x$ ($x=0$ et $0,9$) ont été étudiés à moyenne résolution et $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_{x=1}$ à meilleure résolution.

5.1.- Le composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$

Dans le chapitre précédent nous avons montré que le composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ présente une transition de phase magnétique entre une structure ferrimagnétique selon l'axe c à haute température et un arrangement de moments formant un certain angle avec l'axe c à basse température. L'analyse des diagrammes de diffraction neutronique de ce composé a permis de préciser les paramètres structuraux et l'évolution thermique de l'arrangement magnétique.

5.1.1.- Méthode expérimentale

Les diagrammes de diffraction neutronique ont été collectés à l'aide du multicompteur DN5 du réacteur SILOE du C.E.N.G. (décrit dans le paragraphe 1.3.2.2) à diverses températures: 280 K ($\lambda=1,349 \text{ \AA}$), 200 K, 150 K, 100 K et 10 K ($\lambda=2,495 \text{ \AA}$).

Pour limiter les effets de l'importante section efficace d'absorption du dysprosium ($\sigma_a(\text{Dy})\approx 400\sigma_a(\text{Fe, Mo})$ [SEA92]) un porte-échantillon en vanadium constitué de deux cylindres concentriques a été utilisé. Le matériau étant placé dans la partie annulaire externe, cette géométrie a l'avantage de diminuer le parcours moyen du faisceau dans l'échantillon tout en conservant un volume irradié suffisamment important. Dans ces conditions le rapport bruit de fond sur signal est de l'ordre de 20 %.

5.1.2.- Analyse des données et résultats

Les données expérimentales ont été analysées par la méthode d'affinement de profil de Rietveld décrite dans le paragraphe 1.2.2.2. Les valeurs affinées des paramètres cristallographiques et magnétiques sont rassemblées dans le Tableau 5.1. Les diagrammes observé, calculé et leur différence sont représentés dans la Figure 5.1.

Tableau 5.1. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs d'accord des affinements des diagrammes de diffraction neutronique du composé DyFe_{10,5}Mo_{1,5}.

	10 K	100 K	150 K	200 K	280 K
a (Å)	8,5388(6)	8,5372(6)	8,5366(6)	8,5368(7)	8,5447(6)
c (Å)	4,7866(3)	4,7866(3)	4,7869(4)	4,7885(4)	4,7953(4)
V (Å ³)	348,99(7)	348,86(7)	348,83(7)	348,96(8)	350,11(8)
x (8i)	0,3556(7)	0,3562(7)	0,3570(6)	0,3572(6)	0,3574(3)
x (8j)	0,2744(8)	0,2741(7)	0,2740(6)	0,2749(6)	0,2785(3)
n (Fe) 8i	-	-	-	-	0,58(2)
n (Mo) 8i	-	-	-	-	0,42(2)
B (moyen)	-	0,05(3)	0,08(4)	0,12(4)	0,15(3)
θ* (deg.)	60(2)	52(2)	40(2)	0	0
μ (μ _B) 2a	-8,8(2)	-7,6(2)	-6,7(1)	-5,7(2)	-4,2(2)
μ (μ _B) 8i	2,4(1)	2,2(1)	1,9(1)	1,8(2)	1,4(1)
μ (μ _B) 8j	2,2(1)	2,2(1)	1,9(1)	1,9(1)	1,6(1)
μ (μ _B) 8f	1,5(1)	1,5(1)	1,4(1)	1,2(1)	1,3(1)
R_B (%)	4,46	3,22	3,03	2,87	2,57
R_M (%)	4,86	4,91	4,95	6,39	4,22
R_{wp} (%)	8,13	7,56	7,39	7,54	6,89
χ²	5,39	4,02	3,96	3,09	7,84

* Angle entre les moments magnétiques et l'axe c.

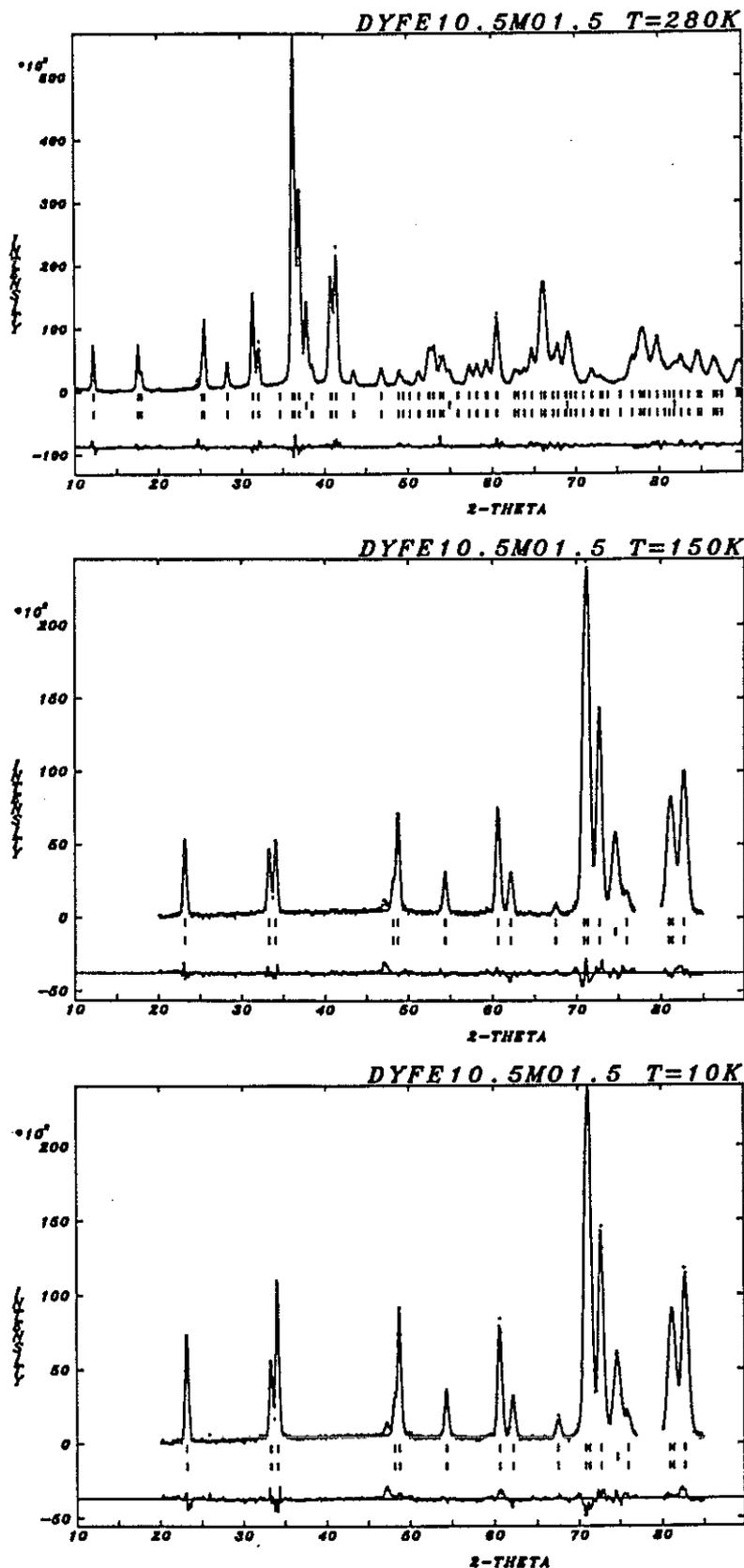


Figure 5.1.- Diagrammes de diffraction neutronique observé (+), calculé (trait continu) et différence, pour le composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Les traits représentent les positions des pics de Bragg pour la partie nucléaire, pour l'impureté de fer et pour la partie magnétique.

Tableau 5.2. Distances interatomiques Fe-Fe (Mo) (d_{ik}) et R-Fe pour le composé $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$. Le paramètre z_{ik} correspond au nombre de voisins à une distance donnée. Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes portant sur la dernière décimale.

	z	10 K	100 K	150 K	200 K	280 K
Fe: 8i-8i	1 [¥]	2,466(9)	2,455(9)	2,441(8)	2,438(8)	2,435(4)
	4 [#]	2,961(4)	2,957(4)	2,951(3)	2,950(3)	2,952(2)
Fe: 8i-8j	2 [¶]	2,638(4)	2,639(4)	2,642(4)	2,647(4)	2,665(1)
	2 [◇]	2,648(9)	2,643(8)	2,638(8)	2,645(8)	2,674(3)
Fe: 8i-8f	4	2,608(3)	2,609(2)	2,612(2)	2,613(2)	2,612(1)
Fe: 8j-8j	2	2,724(7)	2,727(6)	2,728(5)	2,718(5)	2,675(2)
Fe: 8j-8f	4	2,456(1)	2,456(1)	2,455(1)	2,456(1)	2,462(2)
Fe: 8f-8f	2	2,393	2,393	2,393	2,394	2,398
R(2a)-Fe(8i)	4	3,036(7)	3,041(6)	3,047(5)	3,049(5)	3,055(3)
R(2a)-Fe(8j)	8	3,072(4)	3,074(4)	3,074(3)	3,070(3)	3,054(1)
R(2a)-Fe(8f)	8	3,247	3,247	3,247	3,247	3,250

[¥] Distance interatomique entre les atomes de fer dans les paires de substitution (haltères).

[#] Distance entre l'atome placé en (x00) et ceux placés dans le plan $(\frac{1}{2}00)$.

[¶] Distance avec les atomes (8j) coplanaires dans (001).

[◇] Distance avec les atomes (8j) coplanaires dans (100).

Les occupations relatives des atomes de Fe-Mo dans le site 8i ont été déterminées lors de l'affinement des données enregistrées à T=280 K, ces taux d'occupation seront ensuite fixés dans le cas des affinements sur les données de basse température.

Les taux d'occupation obtenus correspondent à une teneur en molybdène de $x=1,68\pm 0,10$. Ce résultat déviant quelque peu de la formulation initiale, est en accord avec la présence de fer- α révélée par les diagrammes de diffraction dans une proportion d'environ 5 % en volume.

Les distances interatomiques entre les différents atomes de fer sont rassemblées dans le Tableau 5.2. La distance moyenne entre un site de fer et son environnement proche ($d < 3 \text{ \AA}$) ainsi que le nombre de coordinence de ce site sont définis par les relations:

$$d_m(k) = (\sum_i z_{ik} d_{ik}) / Z_k \quad [5.1.a]$$

$$Z_k = \sum_i z_{ik} \quad [5.1.b]$$

où d_{ik} et z_{ik} sont respectivement les distances interatomiques et le nombre de voisins à ces distances (i et k indices des différents voisins). Les valeurs obtenues à 280 K sont:

- $d_m(8i) \approx 2,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $Z(8i) = 13$ voisins Fe
- $d_m(8j) \approx 2,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $Z(8j) = 10$ voisins Fe
- $d_m(8f) \approx 2,51 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $Z(8f) = 10$ voisins Fe

La plus courte distance Fe-Fe de l'ordre de $2,39 \text{ \AA}$ (entre sites 8f) correspond à la moitié du paramètre de maille c . Au contraire de ce qui a été observé dans les alliages R_2Fe_{17} [ISN93] cette distance est légèrement inférieure à celle trouvée dans les haltères, voisine de $2,44 \text{ \AA}$.

La structure magnétique est ferrimagnétique. Les moments magnétiques obtenus après affinement du diagramme à température ambiante conduisent à une aimantation résultante de $10,6 \pm 1,6 \mu_B/\text{fu}$, en bon accord avec la valeur de $9,7 \mu_B/\text{fu}$ reportée dans le Tableau 4.1. Les valeurs déterminées à basse température diffèrent plus: $11,6 \pm 1,6$ et $9,6 \mu_B/\text{fu}$ respectivement. A basse température, la hiérarchie des valeurs des moments magnétiques pour les différents sites de fer est donnée par la succession:

$$\mu(8i) \geq \mu(8j) > \mu(8f) \quad [5.2]$$

Cette hiérarchie des moments magnétiques est corrélée à la succession des distances interatomiques Fe-Fe qui vient d'être établie plus haut: $d_m(8i) > d_m(8j) > d_m(8f)$.

Les résultats (Tableau 5.1) montrent que l'alliage présente une transition de réorientation de spin entre un état magnétique où les spins sont alignés selon l'axe c (températures égales ou supérieures à 200 K) et l'état de basse température correspondant à des configurations de moments magnétiques formant un angle θ avec l'axe c . Cet angle est variable avec la température, par contre l'angle azimutal φ reste indéterminé dans le cas d'une résolution de structure sur poudre. Ces résultats sont en bon accord avec ceux des mesures magnétiques reportés dans le chapitre précédent. Dans la Figure 5.2.a, nous avons représenté l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. La Figure 5.2.b montre l'évolution thermique du volume et de l'angle θ des moments magnétiques avec l'axe c de la maille. Ces résultats mettent en évidence un certain nombre de corrélations entre les paramètres cristallographiques et magnétiques durant la transition de phase magnétique (réorientation de spin): par exemple l'angle de réorientation de spin varie de façon inverse au paramètre c . Il est clair que toutes les variations observées sont fortement marquées à la température de réorientation. Sur le plan des distances interatomiques, on notera que les déplacements atomiques affectent les distances liées au carré formé par les atomes de fer $8j$ dans $(00\frac{1}{2})$ qui se rétrécit à haute température. Les couplages magnétoélastiques sont donc importants dans ce composé.

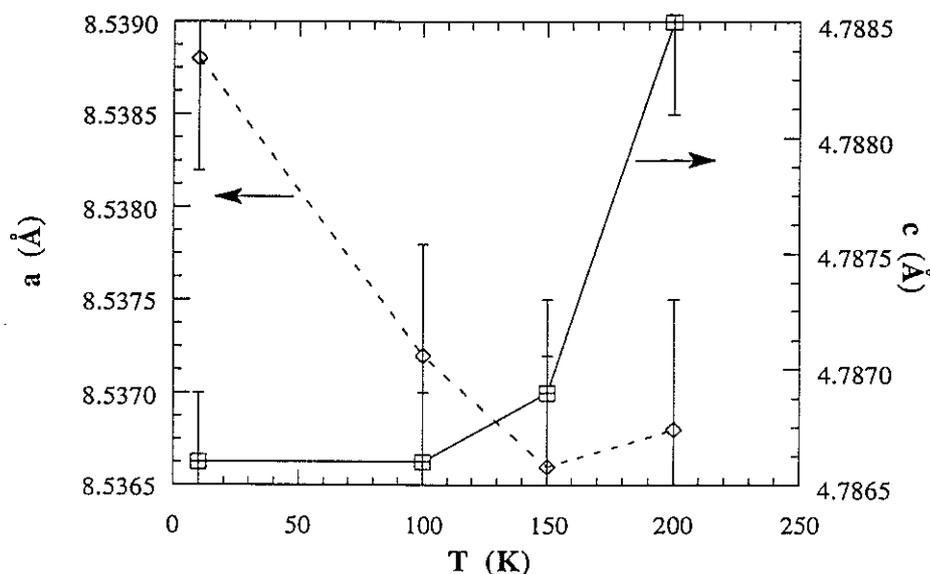


Figure 5.2.a. Evolution des paramètres de maille (a , c) autour de la transition de réorientation de spin.

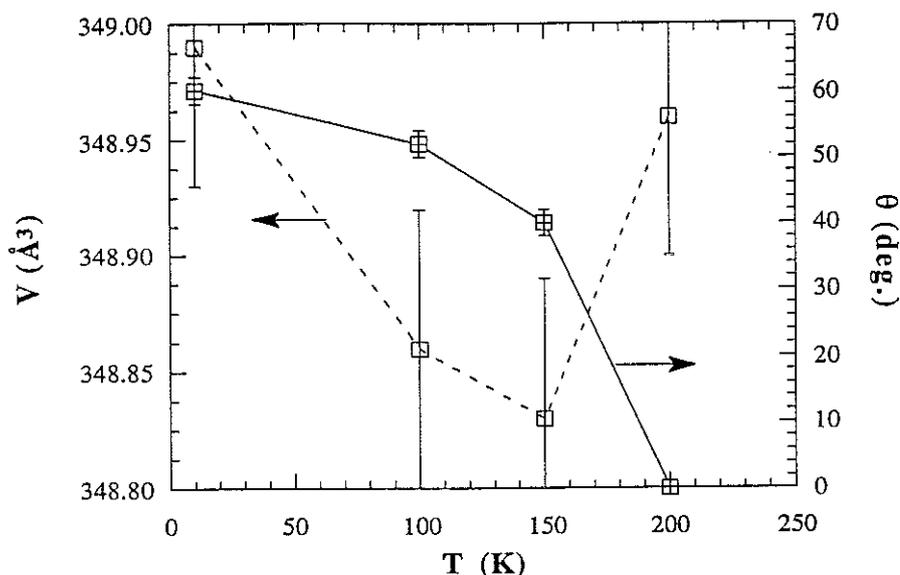


Figure 5.2.b. Evolution du volume de la maille élémentaire et de l'angle des moments magnétiques avec l'axe *c* autour de la transition de réorientation de spin.

5.2.- Le système $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x$

L'analyse des données de diffraction neutronique réalisée sur le composé $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x$ ($x=0,9$) a permis la localisation des atomes de deutérium dans la matrice métallique. De plus, la réorientation de spin mise en évidence à basse température pour l'alliage a pu être également analysée dans le cas de l'hydrure (deutérure).

5.2.1.- Méthode expérimentale et traitement des données

Les diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés avec le multicompteur DN5 à 20 K, 120 K et 290 K pour l'alliage et 10 et 280 K pour le deutérure ($\lambda=1,34 \text{ \AA}$).

Comme précédemment pour $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, les données expérimentales concernant l'alliage ont été analysées par la méthode d'affinement de profil de Rietveld. Par contre l'étude du diagramme à température ambiante du composé deutéré a été menée en deux temps, le site de l'atome de deutérium étant à déterminer. L'analyse commence par un affinement par la méthode de profil d'un modèle sans deutérium. Le programme FULLPROF permet de connaître alors les facteurs de structure observés et calculés (parties nucléaire et magnétique). Les facteurs de structure correspondant à la partie nucléaire ont ensuite été traités avec le logiciel MARK III [BRO87], qui permet le calcul

des cartes de Fourier-différence. La carte de Fourier-différence correspondant au plan ab ($z=0$) est montrée dans la figure 5.3. L'atome interstitiel occupe le site $2b$ de la structure.

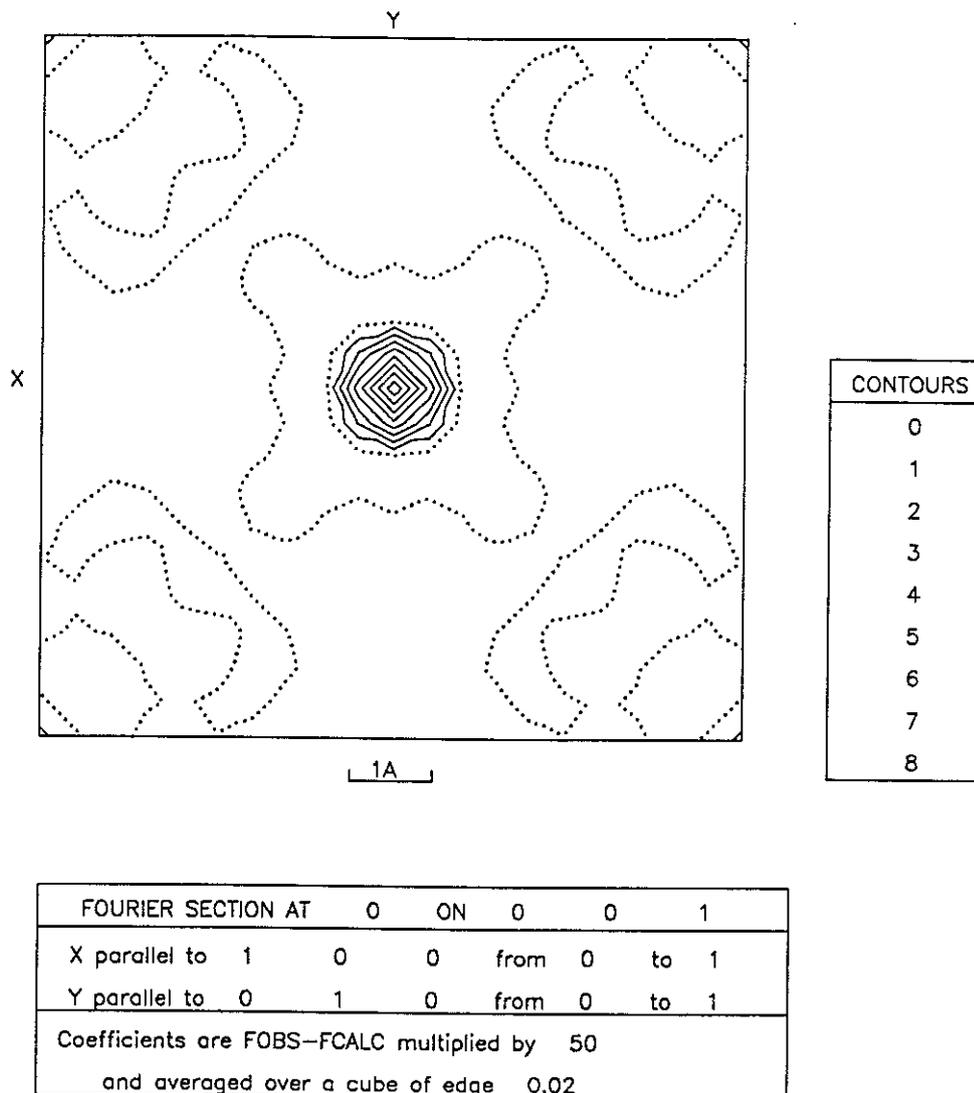


Figure 5.3. Carte de Fourier-différence dans le plan ab ($z=0$) obtenue entre les facteurs de structure observés et ceux calculés avec un modèle sans deutérium, pour le composé $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x$ ($x \approx 0,9$ et $T=280\text{K}$). Les lignes indiquent les contours d'iso-densité nucléaire.

Le modèle complet a ensuite été affiné par la méthode de Rietveld (FULLPROF) en libérant tous les paramètres de la structure. Les résultats des différents affinements apparaissent dans le Tableau 5.3. Les diagrammes, observé, calculé et leur différence sont représentés dans la Figure 5.4, pour l'alliage et dans la Figure 5.5, pour le composé interstitiel.

Tableau 5.3. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs d'accord de l'affinement des diagrammes de diffraction neutronique du système $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x^{\text{Y}}$.

	$x=0$			$x \approx 0,9$	
	20 K	120 K	290 K	10 K	280 K
a (Å)	8,5059(4)	8,5025(4)	8,5016(5)	8,5445(5)	8,5367(5)
c (Å)	4,7758(2)	4,7742(4)	4,7759(2)	4,7853(3)	4,7823(3)
V (Å ³)	345,53(5)	345,11(7)	345,19(6)	349,37(7)	348,51(7)
x (8i)	0,3588(3)	0,3592(3)	0,3586(3)	0,3583(3)	0,3585(3)
x (8j)	0,2790(3)	0,2791(3)	0,2799(3)	0,2761(4)	0,2779(3)
n (Fe) 8i	0,68(3)	0,66(2)	0,65(2)	0,67(2)	0,64(3)
n (Mo) 8i	0,32(3)	0,34(2)	0,35(2)	0,33(2)	0,36(3)
n (D) 2b	-	-	-	0,86(3)	0,90(4)
B (moyen)	0,08(3)	0,12(3)	0,28(4)	0,21(4)	0,39(4)
θ^* (deg.)	54(1)	0	0	27(1)	0
m (μ_B) 2a	-9,0(1)	-5,6(1)	-2,2(1)	-8,6(2)	-2,6(2)
m (μ_B) 8i	1,9(1)	1,7(1)	1,2(1)	2,0(1)	1,5(2)
m (μ_B) 8j	1,8(1)	1,7(1)	1,1(1)	1,7(1)	1,1(2)
m (μ_B) 8f	1,6(1)	1,5(1)	1,0(1)	1,9(1)	1,2(1)
R_B (%)	2,15	2,80	3,29	2,50	4,02
R_M (%)	9,31	5,38	3,99	4,09	7,61
R_{wp} (%)	6,21	6,56	7,20	7,54	7,31
χ^2	4,83	2,58	2,11	6,9	3,33

^Y A noter que dans le Tableau, x indique la coordonnée cristallographique tandis que n représente l'occupation du site.

* Angle entre les moments magnétiques et l'axe c .

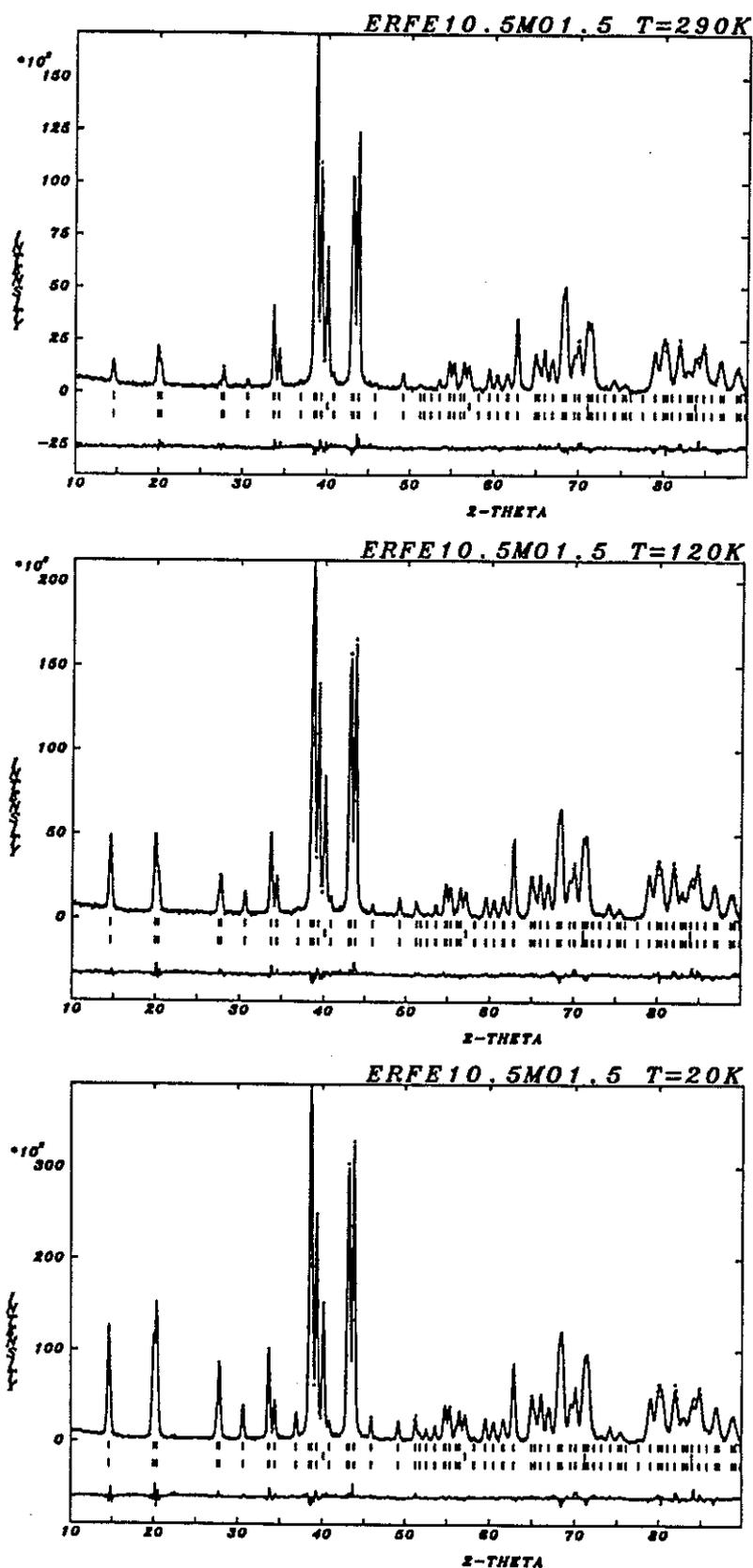


Figure 5.4.- Diagrammes de diffraction neutronique observé (+), calculé (trait continu) et différence, pour le composé $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$. Les traits représentent les positions des pics de Bragg pour la partie nucléaire, pour l'impureté de fer et pour la partie magnétique.

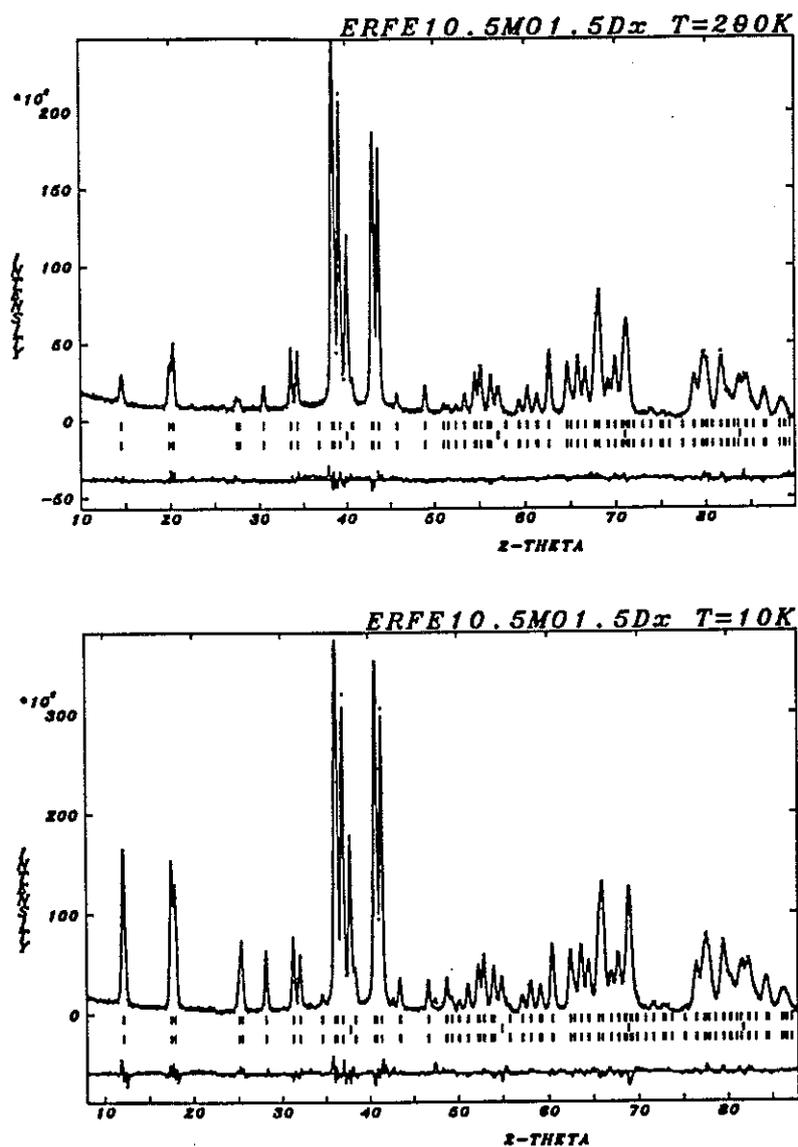


Figure 5.5.- Diagrammes de diffraction neutronique observé (+), calculé (trait continu) et différence, pour le composé $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x$. Les traits représentent les positions des pics de Bragg pour la partie nucléaire, pour l'impureté de fer et pour la partie magnétique.

5.2.2.- Analyse des résultats

Les paramètres d'occupation obtenus (tableau 5.3) correspondent à une teneur en molybdène de $x = 1,4 \pm 0,1$ en bon accord avec la formule initiale et avec la faible quantité de fer libre estimée à 5 % en volume (et qui ne varie pas après le processus d'hydruration).

Tableau 5.4. Distances interatomiques Fe-Fe (Mo) (d_{ik}) et R-Fe pour le système $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{D}_x$. Le paramètre z_{ik} représente le nombre de voisins à une distance donnée. Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes.

	z	x=0			x = 0,9	
		20 K	120 K	290 K	10 K	280 K
Fe: 8i-8i	1 [¥]	2,402(3)	2,394(3)	2,404(3)	2,422(4)	2,416(4)
	4 [#]	2,930(1)	2,926(1)	2,931(2)	2,942(2)	2,939(2)
Fe: 8i-8j	2 [¶]	2,660(1)	2,658(2)	2,663(2)	2,654(2)	2,660(2)
	2 [◇]	2,660(2)	2,661(2)	2,666(2)	2,652(2)	2,663(2)
Fe: 8i-8f	4	2,608(1)	2,609(1)	2,607(1)	2,617(1)	2,616(1)
Fe: 8j-8j	2	2,658(3)	2,656(3)	2,646(3)	2,706(4)	2,680(3)
Fe: 8j-8f	4	2,451(2)	2,450(2)	2,451(2)	2,458(3)	2,458(3)
Fe: 8f-8f	2	2,388	2,387	2,388	2,393	2,391
R(2a)-Fe(8i)	4	3,052(2)	3,054(2)	3,048(3)	3,061(3)	3,060(3)
R(2a)-Fe(8j)	8	3,039(2)	3,037(2)	3,034(2)	3,064(2)	3,051(2)
R(2a)-Fe(8f)	8	3,235	3,234	3,234	3,249	3,246

[¥] Distance interatomique entre les atomes de fer dans les paires de substitution (haltères).

[#] Distance entre l'atome placé en (x00) et ceux placés dans le plan $(\frac{1}{2}00)$.

[¶] Distance entre les atomes (8j) coplanaires dans (001).

[◇] Distance entre les atomes (8j) coplanaires dans (100).

Le site interstitiel **2b** est celui qui offre le plus grand volume (sphère d'insertion $r \approx 0,6 \text{ \AA}$) et le plus fortes liaisons entre un élément plus électropositif R ($\approx \text{Dy}$) et H plus électronégatif. La teneur en deutérium résultant de l'affinement est de $0,88 \pm 0,1$, en excellent accord avec la quantité mesurée par gravimétrie ($\approx 0,9$).

Les distances interatomiques moyennes Fe-Fe, calculées à $T=290 \text{ K}$ à partir des expressions 5.1.a et b (avec leurs coordinences) sont pour l'alliage:

- $d_m(8i) \approx 2,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $Z(8i) = 13$ voisins de Fe
- $d_m(8j) \approx 2,57 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $Z(8j) = 10$ voisins de Fe
- $d_m(8f) \approx 2,50 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $Z(8f) = 10$ voisins de Fe

le même calcul dans le cas du composé deutéré montre qu'elles ne sont pas modifiées par l'insertion de deutérium:

- $d_m(8i) \approx 2,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $Z(8i) = 13$ voisins de Fe
- $d_m(8j) \approx 2,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $Z(8j) = 10$ voisins de Fe
- $d_m(8f) \approx 2,50 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $Z(8f) = 10$ voisins de Fe

Par contre la distance entre les atomes de fer (**8j**) parallèlement au plan de base (001) est relativement modifiée, passant de $2,65 \text{ \AA}$ dans l'alliage à $2,68 \text{ \AA}$ après la deutération. Cette évolution est tout-à-fait en accord avec l'occupation du site octaédrique (**2b**) par l'interstitiel.

A $T=280 \text{ K}$, les distances interatomiques les plus courtes entre l'élément interstitiel et l'atome d'erbium d'une part et l'atome de fer d'autre part sont calculées égales à:

- $d(\text{Er-D}) = 2,391 \text{ \AA}$ $d(\text{Fe}(8j)\text{-D}) = 1,895 \pm 0,003 \text{ \AA}$

Par rapport aux rayons métalliques $r_{\text{Er}}=1,75 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Fe}}=1,26 \text{ \AA}$ on note que le site d'insertion de l'hydrogène est tout-à-fait sphérique.

L'arrangement des moments magnétiques est ferrimagnétique. L'aimantation affinée à haute température est de $9,3 \pm 1,5 \mu_B/\text{fu}$ dans l'alliage et $10,5 \pm 1,5 \mu_B/\text{fu}$ dans le composé deutéré. Pour l'hydrure la valeur coïncide bien avec celle déterminée par mesure d'aimantation ($11,9 \mu_B/\text{fu}$). Pour l'alliage, l'écart est plus important ($11,6 \mu_B/\text{fu}$ par

aimantation): la forte dépendance thermique de l'aimantation autour de l'ambiante (proximité du point d'ordre), peut expliquer cet écart (Tableau 4.1, T=280 K; collecte T=290 K).

A basse température les deux composés subissent des réorientations de spin. Dans le cas de l'hydrure, les moments magnétiques sont plus proches de l'axe *c* que dans le cas de l'alliage de départ (A 10 K $\theta \approx 30$ degrés pour l'hydrure, à 20 K, $\theta \approx 50$ degrés pour l'alliage). On peut noter également, que les déplacements interprétés en terme de magnétostriction pour R=Dy ne sont plus perceptibles ici. Ceci doit être relié à la distribution spatiale différente des électrons 4f associée aux différents signes (et valeur) de la constante α_j ($\alpha_j > 0$, pour R=Dy et $\alpha_j < 0$, pour R=Er).

La hiérarchie des moments magnétiques (relation 5.2) vérifiée dans le cas de l'alliage est modifiée à l'insertion de l'interstitiel. Les valeurs des moments magnétiques vérifient alors la relation:

$$\mu(8i) > \mu(8f) \geq \mu(8j) \quad [5.3]$$

et la corrélation entre la succession des moments du fer et celle des distances interatomiques ne se vérifie plus.

5.3.- Le composé $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_{x \approx 1}$

Pour compléter la caractérisation du magnétisme des sous-réseaux métalliques et préciser la localisation du carbone en interstitiel, des expériences de diffraction neutronique sur le composé $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_{x \approx 1}$ ont été effectuées récemment au NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) sur l'instrument BT1 (diffraction sur poudres haute résolution, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) [SOU94].

Dans les Tableaux 5.5.a et b nous avons regroupé les résultats de l'affinement et les principales distances interatomiques entre les différents atomes de fer respectivement, à la température ambiante.

L'atome de carbone occupe le site octaédrique 2b. Les distances entre le carbone interstitiel et ses premiers voisins sont:

$$\bullet \quad d(\text{Er-C}) = 2,414 \text{ \AA} \qquad d(\text{Fe}(8j)\text{-C}) = 1,904 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Au contraire de ce qui est observé pour l'hydrure, le site d'insertion du carbone n'est pas sphérique. La déformation se produit principalement selon *c*. Les distances obtenues sont plus courtes que la somme des rayons atomiques respectifs ($r_C=0,876 \text{ \AA}$, $r_{Er}=1,75 \text{ \AA}$ et $r_{Fe}\approx 1,26 \text{ \AA}$ [TEA68]). Un certain degré de covalence doit exister dans les liaisons formées entre l'interstitiel et les éléments métalliques.

Tableau 5.5.a. Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteurs d'accord des affinements du diagramme de diffraction neutronique, à 295 K, du composé $ErFe_{10,5}Mo_{1,5}C_{x\approx 1}$ [‡] [SOU94].

a (Å)	8,6058(5)
c (Å)	4,8274(3)
V (Å ³)	357,52(6)
x (8i)	0,3597(2)
x (8j)	0,2787(2)
n (Fe) 8i	0,62(2)
n (Mo) 8i	0,38(2)
n (C) 2b	0,88(2)
θ* (deg.)	90
μ (μ _B) 2a	-2,2(2)
μ (μ _B) 8i	1,6(2)
μ (μ _B) 8j	1,1(1)
μ (μ _B) 8f	1,2(1)
R_B (%)	5,4
R_M (%)	7,8

[‡] A noter que dans le Tableau, **x** indique la coordonnée cristallographique tandis que **n** représente l'occupation du site.

* Angle entre les moments magnétiques et l'axe *c*.

Les distances moyennes entre les paires de fer et le nombre de voisins calculées à l'aide des expressions [5.1.a et 5.1.b] sont, dans le cas du carbure:

- $d_m(8i) \approx 2,73 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $Z(8i) = 13$ voisins de Fe
- $d_m(8j) \approx 2,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $Z(8j) = 10$ voisins de Fe
- $d_m(8f) \approx 2,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $Z(8f) = 10$ voisins de Fe

de façon semblable au cas des hydrures, la réduction du moment magnétique dans la position 8j ne peut pas être attribuée à des effets de volume atomique des sites de fer.

Tableau 5.5.b. Distances interatomiques pour le composé $\text{ErFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}_{x \approx 1}$.

	z	d (Å)
Fe: 8i-8i	1 [¥]	2,415(5)
	4 [#]	2,957(5)
Fe: 8i-8j	2 [¶]	2,685(5)
	2 [◇]	2,692(5)
Fe: 8i-8f	4	2,641(5)
Fe: 8j-8j	2	2,693(5)
Fe: 8j-8f	4	2,479(5)
Fe: 8f-8f	2	2,414
R(2a)-Fe(8i)	4	3,095(2)
R(2a)-Fe(8j)	8	3,075(2)
R(2a)-Fe(8f)	8	3,273

[¥] Distance interatomique entre les atomes de fer dans les paires de substitution (haltères).

[#] Distance entre l'atome placé en (x00) et ceux placés dans le plan $(\frac{1}{2}00)$.

[¶] Distance avec les atomes (8j) coplanaires dans (001).

[◇] Distance avec les atomes (8j) coplanaires dans (100).

On remarque que c'est le premier voisinage du site **2b** où les atomes de fer sont les plus déplacés ($d(8j-8j)$ augmente de l'ordre de 0,05 Å). Les distances liées au carré $8j$ ($00\frac{1}{2}$) sont celles principalement affectées par les déplacements atomiques induits par la présence de l'élément interstitiel.

Les moments magnétiques sont trouvés dans le plan de base, en accord avec nos résultats du chapitre 4. Dans le Tableau 5.5, nous constatons que la succession des modules de moment magnétique de chaque site de fer est différente de celle de l'alliage et analogue à celui de l'hydrure, ici: $\mu(8i) > \mu(8f) > \mu(8j)$ alors que $\mu(8i) \geq \mu(8j) \geq \mu(8f)$ dans l'alliage. La différence est peu marquée car le diffractogramme a été enregistré à l'ambiante. Ce phénomène a été déjà reporté pour les nitrures isotypes [SUN93b] et est en accord avec les résultats de calcul de bandes "ab-initio" [ISH94].

5.4.- Discussion

Les éléments interstitiels (H, N et C) occupent les sites octaédriques (**2b**) de la structure 1:12. Les distances interatomiques dans le plan (**a**, **b**) entre l'atome interstitiel et les 4 atomes de fer proches voisins (site $8j$) sont reportées ci-dessous:

- hydrures $\approx 1,89$ Å (R=Er)
- nitrures $\approx 1,93$ Å (R=Y) [SUN93b]*
- carbures $\approx 1,91$ Å (R=Er)

Les distances interatomiques, selon l'axe **c**, entre l'atome interstitiel et les deux éléments de terre rare (R=Er) sont calculées égales à:

- hydrures $\approx 2,388$ Å
- nitrures $\approx 2,395$ Å
- carbures $\approx 2,415$ Å

Toutes les distances R-Z et Fe-Z (Z étant l'interstitiel) sont nettement inférieures aux sommes des rayons atomiques, ce qui conduit à l'idée d'empiètements importants des orbitales atomiques se traduisant par une forte covalence de la liaison chimique. La participation des états électroniques d du fer ($8j$) à cette liaison chimique provoque la réduction du moment magnétique sur ce site.

* L'analyse comparative est significative compte tenu de la constance du paramètre **a** en fonction de la terre rare pour les nitrures, montrée dans le chapitre 3.

L'évaluation des distances interatomiques, avant et après l'insertion de l'interstitiel, est tout-à-fait cohérente avec la variation des paramètres de maille décrite dans le chapitre 3. En effet avec l'hydrogène, le site d'insertion est peu affecté et le carré **8j** est faiblement dilaté. Pour le carbone, l'insertion nécessite à la fois l'extension de l'axe **c**, révélant ainsi un contact R-Z-R, et l'extension plus forte du carré formé par les atomes de fer **8j**. Alors les polyèdres de coordination (CN20) entourant l'atome R, étant en contact par le sommet Fe(**8f**) entraînent l'élongation du paramètre **a** (distance courte **8j-8f** du réseau Kagomé -Figure 3.11-). L'effet de contraction des lanthanides cesse d'affecter le paramètre **a**.

On retiendra également, l'effet de "taille effective" de l'azote et du carbone. Dans le chapitre 3 (paragraphe 3.5) nous avons assigné au carbone et à l'azote des volumes effectifs "anisotropes", compte tenu de la liaison chimique avec le fer et l'atome de terre rare. Nos observations à partir des distances interatomiques confirment les conclusions du paragraphe 3.5 à savoir que selon l'axe **c** c'est le carbone qui est le plus encombrant tandis que dans le plan de base c'est l'azote qui correspond au plus grand encombrement.

Nous avons montré, pour les alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ ($R=Dy, Er$), l'existence d'une corrélation entre la succession des distances moyennes entre chaque atome de fer et son proche environnement et la succession des modules des moments magnétiques respectifs. Ces critères d'ordre sont à mettre en relation avec les analyses prenant le volume atomique de la cellule de Wigner-Seitz comme un élément déterminant sur le degré de polarisation locale de chaque site de fer [MEL87, ISN94], un fort volume favorisant un moment magnétique élevé. Nos études de diffraction neutronique sur les hydrure et carbure de $ErFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et celles de Sun et al. [SUN93b] sur les nitrures, montrent que pour ces composés la succession des moments magnétiques ne correspond pas à la succession de volumes des différentes cellules de Wigner-Seitz. De nouveaux effets, liés à l'élément interstitiel, semblent modifier le degré de polarisation locale du site de fer **8j**.

L'alliage $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ manifeste des anomalies dans l'évolution thermique des paramètres de maille. De façon similaire à celles trouvées dans les composés RCo_5 [AND83] et $R_2Fe_{14}B$ [AND85], ces anomalies sont attribuées aux déformations magnétostrictives du réseau cristalline durant la rotation des moments magnétiques. La magnétostriction anisotrope (Figure 5.2.a), semblable à celle trouvée dans l'alliage $TbCo_5$, a son origine dans la contribution du sous-réseau de terre rare principalement (magnétostriction à un-ion) [AND83]. Le comportement de type Invar (minimum de

volume) (Figure 5.2.b), comme dans le cas du composé Nd₂Fe₁₄B, serait dû à un changement de la valeur du moment magnétique 3d dans la réorientation de spin (anisotropie de l'aimantation) [AND85].

Analyse des représentations. Théorie macroscopique de Bertaut

Pour examiner l'évolution de la symétrie associée à la réorientation des spins, l'analyse des représentations selon la méthode de Bertaut [BER63, BER68] a été développée dans le groupe $I \frac{4}{m} m m$ avec $q=[000]$. Les arrangements ferro ou ferrimagnétiques observés imposant des représentatives paires pour la translation $I \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, il n'est pas nécessaire d'établir la table de caractères complète (antittranslation \bar{I}). Les 10 représentations irréductibles du groupe sont rassemblées dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.6. Matrices représentatives pour les représentations irréductibles du groupe ponctuel $\frac{4}{m} m m$ (D_{4h}).

		E	2_z	4_z	2_x	2_{xy}	\bar{I}	m_{xy}	$\bar{4}_z$	m_{yz}	$m_{\bar{xy}z}$
				4_z^3	2_y	$2_{\bar{xy}}$			$\bar{4}_z^3$	m_{xz}	m_{xyz}
Γ^1	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ^2	A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ^3	B_{1g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
Γ^4	B_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
Γ^5	E_g	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
				$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
Γ^6	A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ^7	A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ^8	B_{1u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
Γ^9	B_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
Γ^{10}	E_u	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
				$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

Les atomes de terre rare et de fer ont été numérotés comme indiqué ci-dessous [ITC83]:

R 2a (1): 0,0,0

Fe 8i (1): x,0,0 (2): \bar{x} ,0,0 (3): 0,x,0 (4): 0, \bar{x} ,0

Fe 8j (1): x, $\frac{1}{2}$,0 (2): \bar{x} , $\frac{1}{2}$,0 (3): $\frac{1}{2}$,x,0 (4): $\frac{1}{2}$, \bar{x} ,0

Fe 8f: (1): $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ (2): $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$ (3): $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ (4): $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$

Les vecteurs de base sont obtenus en appliquant les opérations de projection $\sum_{T_k} \Gamma_{ij}^k(T) * T\psi$ où T est l'opérateur considéré et Γ_{ij}^k l'élément ij de la matrice image de l'opérateur T dans la représentation irréductible Γ^k . Les fonctions ψ_{ij}^k obtenues pour une même colonne (i variable, j fixe) constituent un ensemble de vecteurs de base pour la représentation Γ^k . Les fonctions de base relatives aux différents sites sont rassemblées dans les Tableaux 5.7, 5.8 et 5.9.

Tableau 5.7. Vecteurs de base relatifs aux sites 8i et 8j .

		x, y	z
Γ^2	A _{2g}	-	F _z
Γ^4	B _{2g}	-	C _z
Γ^5	E _g	$\begin{pmatrix} S_{1x} + S_{2x} & S_{3y} + S_{4y} \\ S_{3x} + S_{4x} & S_{1y} + S_{2y} \end{pmatrix}$	-
Γ^6	A _{1u}	$S_{1x} - S_{2x} + S_{3y} - S_{4y}$	-
Γ^7	A _{2u}	$S_{1y} - S_{2y} - S_{3x} + S_{4x}$	-
Γ^8	B _{1u}	$S_{1x} - S_{2x} - S_{3y} + S_{4y}$	-
Γ^9	B _{2u}	$S_{1y} - S_{2y} + S_{3x} - S_{4x}$	-
Γ^{10}	E _u	-	$\begin{pmatrix} S_{3z} - S_{4z} & S_{1z} - S_{2z} \\ S_{3z} - S_{4z} & S_{1z} - S_{2z} \end{pmatrix}$

où les vecteurs F, G, C et A correspondent aux configurations des spins +++, +--, ++- et +--+, respectivement.

La structure ferrimagnétique observée selon l'axe c appartient à la représentation Γ^2 tandis que le ferrimagnétisme dans le plan de base se trouve associé à la représentation à deux dimensions Γ^5 . Le ferrimagnétisme oblique observé dans les composés avec une réorientation de spin ne peut se justifier que par un abaissement de symétrie orthorhombique voire monoclinique. Une étude dilatométrique très fine s'imposerait alors pour analyser l'abaissement de symétrie compatible avec les réorientations de spin.

Tableau 5.8. Vecteurs de base relatifs au site 8f.

		x, y	z
Γ^1	A_{1g}	$G_x - A_y$	-
Γ^2	A_{2g}	$A_x + G_y$	F_z
Γ^3	B_{1g}	$G_x + A_y$	C_z
Γ^4	B_{2g}	$A_x - G_y$	-
Γ^5	E_g	$\begin{pmatrix} F_x & -F_y \\ -C_y & C_x \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A_z & -G_z \\ -A_z & G_z \end{pmatrix}$

où les vecteurs F, G, C et A correspondent aux configurations des spins +++, +--, +-- et +--, respectivement.

Tableau 5.9. Vecteurs de base relatifs au site 2a .

		x, y	z
Γ^2	A_{2g}	-	S_z
Γ^5	E_g	$\begin{pmatrix} S_x & -S_y \\ -S_x & S_y \end{pmatrix}$	

*Chapitre 6 ♦ Etude d'un monocristal du composé
DyFe_{10,5}Mo_{1,5}*

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques des alliages $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$, nous avons entrepris l'étude approfondie des propriétés magnétiques du composé $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ mesurées sur monocristal. Ce composé a été choisi en raison de l'existence d'une réorientation de spin induite par la température, déjà étudiée par diffraction neutronique.

6.1.- Méthodes expérimentales

Le cristal de $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ a été élaboré en collaboration avec le professeur R. V. Skolozdra. La croissance cristalline a été faite selon la procédure indiquée dans le paragraphe 1.1.2. Le cristal a été orienté par la méthode de Laue. Les trois directions de haute symétrie [100], [110] et [001] étant repérées, le cristal a ensuite été collé sur le porte-échantillon avec une résine epoxy. Les mesures magnétiques ont été effectuées entre 4 K et la température ambiante, le champ magnétique étant appliqué successivement selon les trois directions indiquées ci-dessus. Les résultats expérimentaux ont été corrigés du facteur de champ démagnétisant.

6.2.- Propriétés magnétiques

Sur la Figure 6.1 nous avons représenté les courbes d'aimantation mesurées en fonction du champ magnétique interne pour plusieurs températures dans l'intervalle 4 K-300 K.

A 300K, selon l'axe *c* une aimantation spontanée de $8 \mu_B/fu$ montre que cette direction est de facile aimantation. En champ interne croissant l'aimantation varie faiblement et linéairement et atteint $9,5 \mu_B/fu$ sous un champ appliqué de 7 Tesla. Selon les deux directions du plan de base, les courbes d'aimantation pratiquement confondues,

présentent deux régimes. Tout d'abord, en champ faible et jusqu'au champ d'anisotropie[¥] ($\approx 1,5$ T), l'aimantation croît rapidement avec le champ. Ce régime correspond à la rotation progressive de l'aimantation vers la direction du champ appliqué. Au-dessus du champ d'anisotropie, l'aimantation varie faiblement avec le champ. Entre les deux directions du plan de base la différence d'anisotropie est faible, mais la direction [110] est plus favorable que la direction [100].

Entre 300 K et 180 K, le comportement de l'aimantation selon [001] est très semblable à celui observé à 300 K, ce qui indique que dans cette gamme de température, l'axe *c* reste la direction de facile aimantation. A fur et à mesure de la descente en température, l'aimantation (sous un champ de 7 Tesla) selon la direction [001] augmente doucement puis reste constante autour de $10 \mu_B/\text{fu}$. Les aimantations mesurées selon les deux directions du plan de base sont de plus en plus différentes l'une de l'autre. La zone de la courbe correspondant au régime de rotation de l'aimantation devient de plus en plus large et courbée, cette courbure étant supérieure pour l'aimantation mesurée selon [100]. En particulier, à 180 K, le champ d'anisotropie est de 1,8 et 3,0 T environ selon [110] et [100] respectivement. Pour des champs internes supérieurs à ces valeurs, l'aimantation selon les deux directions du plan de base suit une évolution semblable à celle trouvée à 300 K.

Dans les courbes mesurées à 160 K, on constate une chute de l'aimantation spontanée selon [001] de $1 \mu_B/\text{fu}$ environ (par rapport à celle mesurée à 180 K) ainsi que l'apparition d'une aimantation spontanée selon les directions [110] et [100] de $4 \mu_B/\text{fu}$ environ. L'aimantation selon [001] présente deux régimes: tout d'abord, une augmentation rapide en champ faible et jusqu'à 1 T, qui correspond à la rotation progressive de l'aimantation puis une évolution lente jusqu'à $10,2 \mu_B/\text{fu}$ à 7 T. Les aimantations selon [110] et [100] sont différentes jusqu'à ce que leurs champs d'anisotropie (2 et 3 T selon [110] et [100] respectivement) soient atteints puis elles rejoignent, en se confondant, l'aimantation selon [001]. Ces résultats confirment l'existence d'une réorientation de spin.

Entre 160 et 120 K, l'aimantation spontanée selon [001] décroît progressivement jusqu'à la valeur de $7,5 \mu_B/\text{fu}$ à 120 K. Le champ d'anisotropie trouvé est d'environ 4,5 T à 120 K. L'aimantation spontanée selon les directions [110] et [100] augmente jusqu'à 5,5 et $4,5 \mu_B/\text{fu}$ (valeur à 120 K) respectivement. Selon la direction [110] le champ

[¥] A partir d'ici et dans tout le paragraphe le terme champ d'anisotropie est défini comme le champ correspondant à la fin du régime de la rotation progressive de l'aimantation pour chaque direction cristallographique.

d'anisotropie reste à peu près constant avec une valeur proche de 2 T. Selon [100], le champ d'anisotropie à 120 K se trouve à la limite du champ maximum appliqué

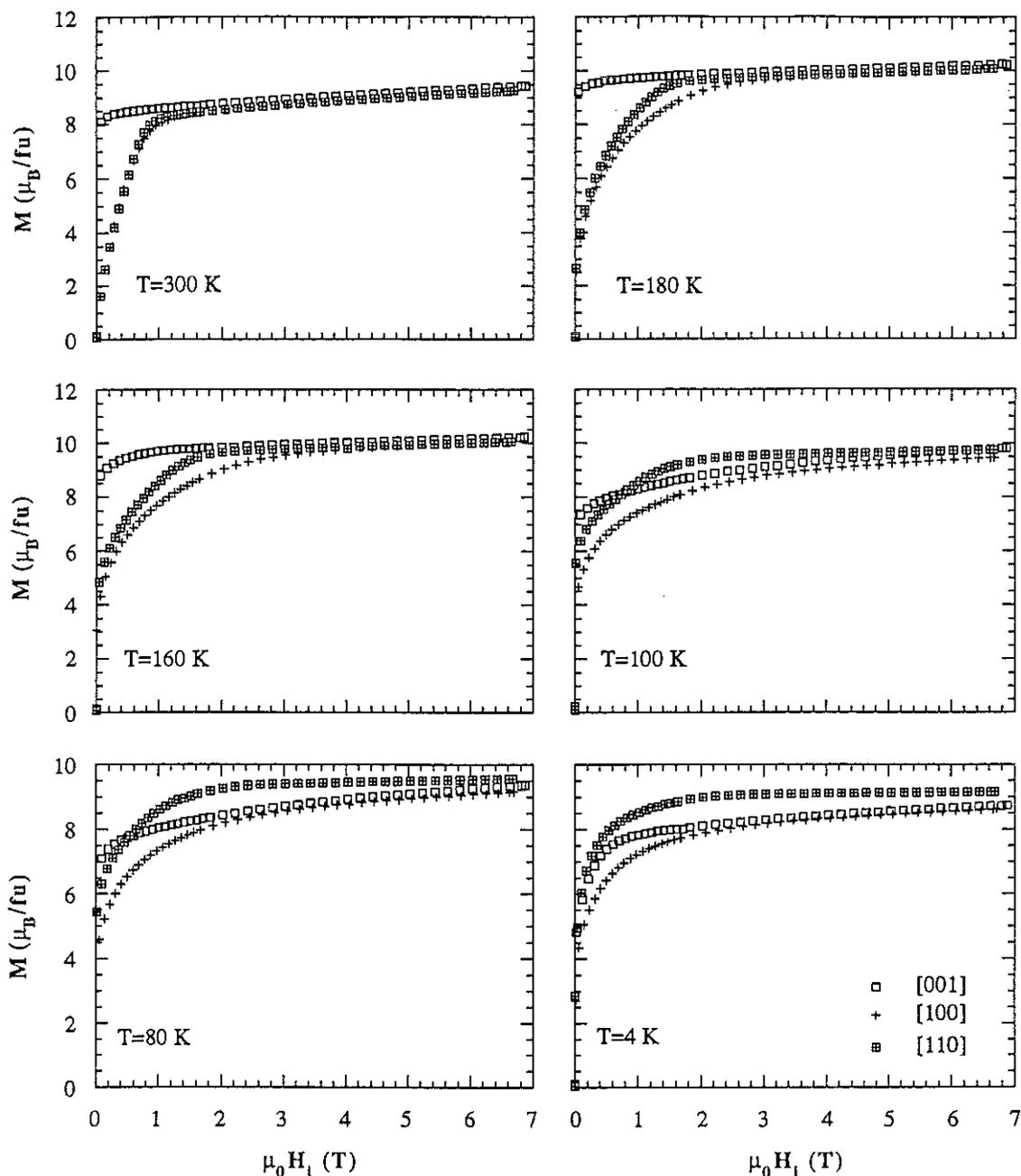


Figure 6.1.- Courbes d'aimantation $M(H)$ en fonction du champ interne pour le composé $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$ mesurées selon les différentes directions cristallographiques ($[100]$, $[110]$ et $[001]$).

A 100 K, l'aimantation spontanée selon les trois directions présente un comportement semblable à celui qui vient d'être décrit. Selon [001] le champ d'anisotropie mesuré est de 7 T environ. La courbe correspondant à la direction [110] présente des caractéristiques nouvelles: le champ d'anisotropie est de 2 T et elle croise celle correspondant à la direction [001] pour un champ de 1 T environ. Les deux courbes se confondent pour des champs supérieurs à 6 T (champ d'anisotropie pour la direction [001]). Selon la direction [100] l'aimantation évolue d'une façon semblable à celle observée à 120 K, mais alors le champ d'anisotropie est supérieur au champ disponible expérimentalement.

A 80 K, le croisement entre la courbe d'aimantation selon [001] et celle selon [110] se trouve à 0,5 T environ. Les évolutions de l'aimantation selon les directions [001] et [100], qui précédemment étaient différentes jusqu'au champ d'anisotropie, deviennent confondues pour des champs supérieurs à 3 T, les champs d'anisotropie selon ces directions sont en dehors de la gamme des champs de mesure. Les aimantations spontanées mesurées selon les directions [001] [110] et [100] sont de 7, 5,5 et 4,5 μ_B /fu respectivement.

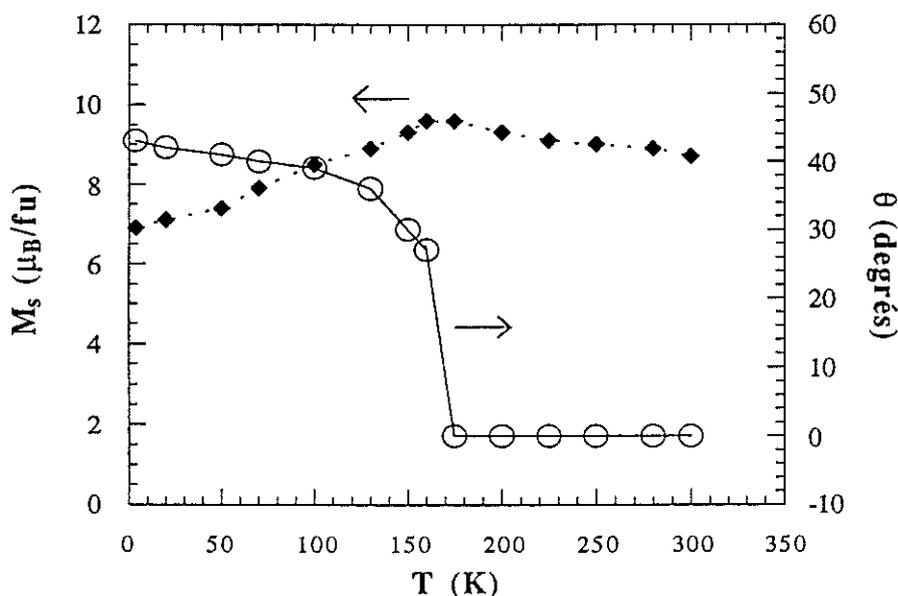


Figure 6.2.- Evolution thermique de l'aimantation spontanée et de l'angle entre l'aimantation et l'axe c pour le composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$.

A plus basse température, le champ correspondant à l'intersection des courbes selon [001] et [110] diminue progressivement. Aux températures inférieures à 40 K, l'aimantation selon [110] est toujours supérieure à celle selon [001]. Le champ

d'anisotropie selon la direction [110] reste pratiquement constant et égal à 2 T. Selon les directions [001] et [100] le champ où les aimantations se rejoignent décroît continûment. A 4 K, les valeurs de l'aimantation spontanée sont de 4,8, 5 et 3 μ_B /fu environ selon les directions [001], [110] et [100] respectivement.

Les résultats concernant l'aimantation spontanée ont mis en évidence l'existence d'une réorientation de spin entre un régime haute température où l'aimantation est dirigée selon l'axe *c* et un régime basse température où l'aimantation est selon une direction intermédiaire entre l'axe *c* et le plan de base. Compte tenu du fait que $M_{[100]}(H=0,T) \approx M_{[110]}(H=0,T) \times \cos(45^\circ)$, l'aimantation spontanée se trouve toujours dans un plan de type (1 1 0). A partir des aimantations spontanées mesurées selon les différentes directions, il a été possible de déterminer les variations thermiques de l'angle entre l'aimantation et l'axe *c* d'une part et de la valeur de l'aimantation d'autre part. Elles sont reportées sur la Figure 6.2. L'aimantation est dans une direction intermédiaire ($\theta \approx 45^\circ$) à 4 K et tourne progressivement vers l'axe *c*, direction qu'elle atteint vers 175 K. Ce comportement est très semblable à celui observé dans le composé DyFe₁₁Ti à la différence que dans ce dernier, à 69 K, en température décroissante, l'aimantation passe brutalement d'une direction intermédiaire vers le plan de base [110] [HU90, GAR93].

6.3.- Analyse des résultats

Les courbes d'aimantation ont été analysées à l'aide du modèle décrit dans l'appendice A.6.1. Les paramètres requis pour ce calcul sont:

- les paramètres décrivant le sous réseau du métal 3d: K_1, K_2, M_{Fe}
- les paramètres de champ cristallin agissant sur l'ion Dy³⁺ (caractérisé par le nombre quantique $J=15/2$ (état fondamental: ${}^6H_{15/2}$): les 5 paramètres B_1^m
- le paramètre de champ moléculaire couplant les deux sous réseaux: w_{R-Fe}

Le calcul des courbes d'aimantation a été fait à l'aide d'une version modifiée d'un logiciel (FITRA) mis au point au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel. Ce programme auto-cohérent permet de calculer l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique interne selon les trois directions de symétrie. L'organigramme correspondant à ce logiciel est schématisé dans la Figure 6.3.

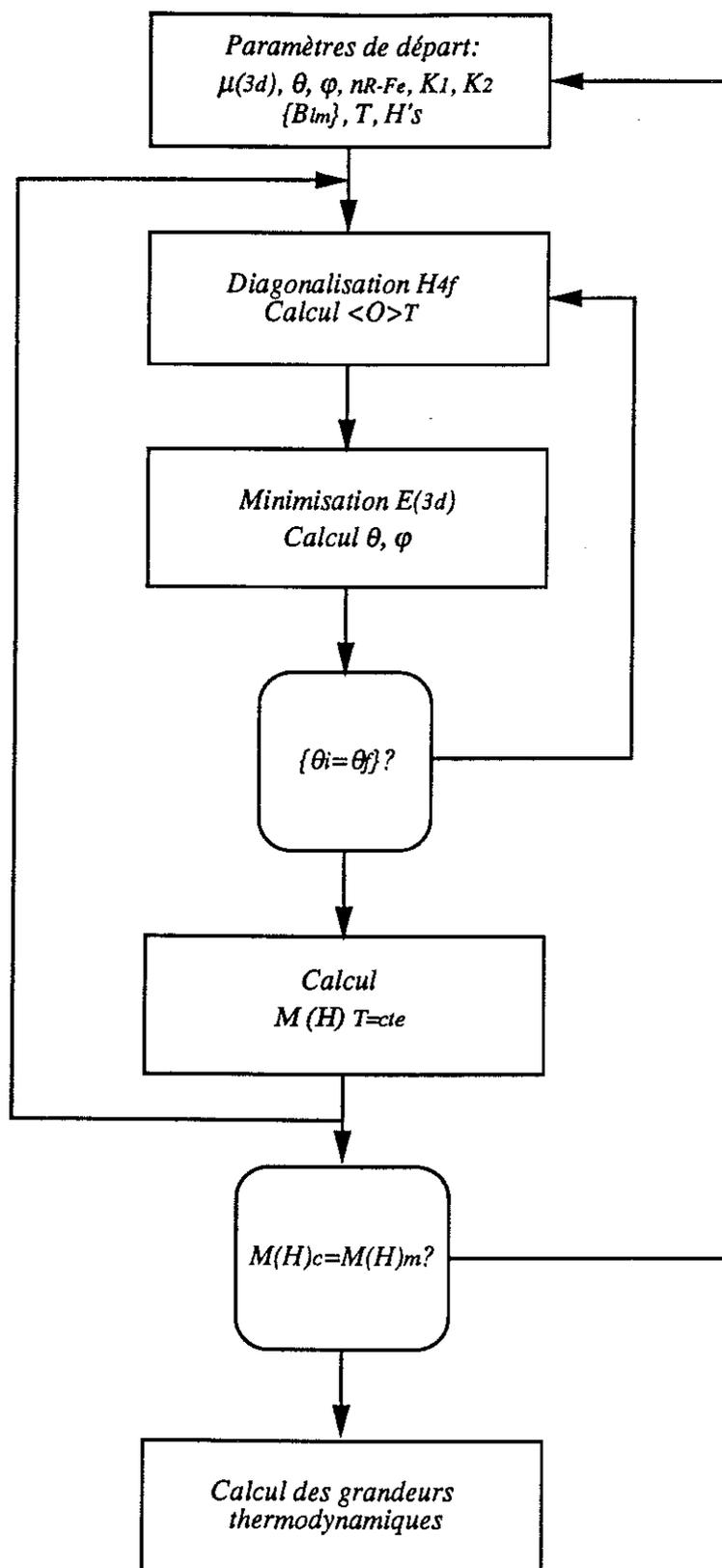


Figure 6.3.- Organigramme du logiciel utilisé pour le calcul des courbes d'aimantation dans le modèle d'échange et champ cristallin.

L'algorithme utilisé pour obtenir les niveaux d'énergie de l'hamiltonien (expression A.6.1.1) ne permet pas d'utiliser une méthode numérique d'affinement*. C'est pourquoi avons nous procédé par une méthode d'essais-erreurs.

Les différentes étapes de ce calcul sont décrites ci-dessous.

6.3.1.- Contribution du sous-réseau 3d

L'obtention des paramètres décrivant le magnétisme du sous-réseau 3d passe par l'étude d'un composé de "terre rare" non magnétique ($\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$), les résultats obtenus étant alors utilisés pour les composés avec des terres rares magnétiques.

L'aimantation M_{Fe}

L'aimantation M_{Fe} est déterminée à partir des isothermes expérimentales $M(H)$ du composé $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$. La mesure est faite sur un échantillon sous forme de poudre orientée. L'aimantation $M(H)$ est mesurée selon l'axe de facile aimantation puis ajustée selon la loi d'approche à saturation [CHI64, HER68]:

$$M(H)_{T=\text{cte}} = M_{\text{Fe}} + \frac{a}{H} + \frac{b}{H^2} + \chi_0 H \quad [6.1]$$

où M_{Fe} est l'aimantation spontanée, a et b sont des paramètres reliés aux inhomogénéités dans le matériau et aux défauts d'orientation des cristallites. χ_0 est la susceptibilité superposée sous champ intense. L'évolution thermique de l'aimantation spontanée résultante est montrée dans la Figure 6.4.

Ces valeurs ont servi de point de départ, à chaque température, pour l'analyse du monocristal. Elles ont été légèrement réajustées ($\approx 10\%$) afin de mieux rendre compte des courbes expérimentales.

Les constantes d'anisotropie magnétocristalline K_i

Les tracés de Sucksmith et Thompson (H/M en fonction de $1/M^2$) [SUC54], appliqués aux courbes d'aimantation selon l'axe difficile sur un échantillon sous forme de poudre orientée de $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, ont été utilisés pour déterminer les constantes

* Telle que la minimisation d'un χ^2 , par moindres carrés, par exemple.

d'anisotropie K_1 et K_2 . L'évolution thermique des constantes K_1 et K_2 obtenues grâce à cette méthode est présentée dans la Figure 6.5. Aux températures supérieures à 150 K, K_1 décroît linéairement tandis que K_2 est non nulle et pratiquement indépendante de la température. Ces résultats, différents de ceux attendus pour K_1 et K_2 , proviennent, comme nous le verrons ci-dessous, d'une désorientation des cristallites.

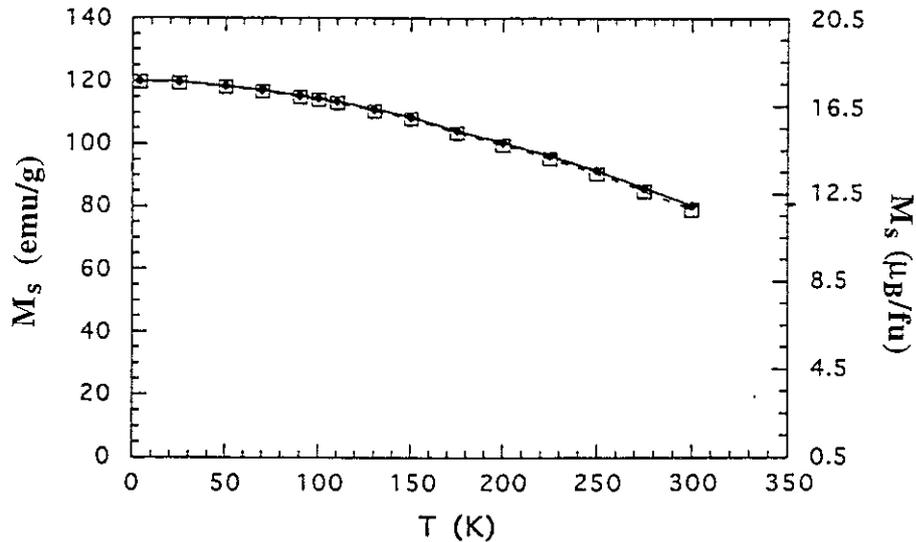


Figure 6.4.- Aimantation spontanée en fonction de la température de l'alliage $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

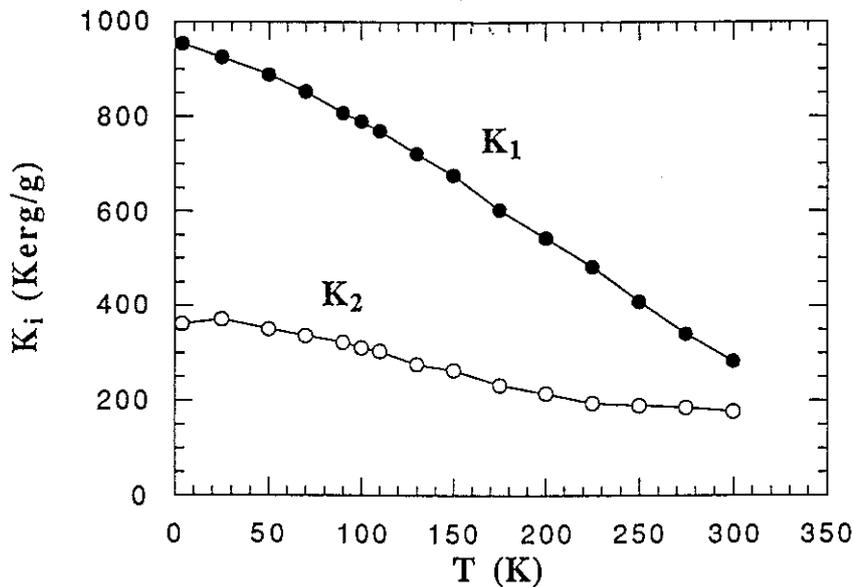


Figure 6.5.- Evolution thermique des constantes d'anisotropie magnétocristalline K_1 et K_2 pour le composé $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$ obtenues avec la méthode de Sucksmith et Thompson.

Dans la Figure 6.6.a, nous rappelons le diagramme de rayons X sur une poudre orientée du composé $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$ (champ d'orientation perpendiculaire à la surface de l'échantillon). L'apparition de pics de diffraction d'indices $\neq (00l)$ montre un certain désalignement des cristallites. Nous avons rendu compte de ce diagramme expérimental en considérant une distribution gaussienne d'orientation préférentielle des cristallites, dont l'écart type σ vaut 11° . Le diagramme ainsi calculé est représenté sur la Figure 6.6.b.

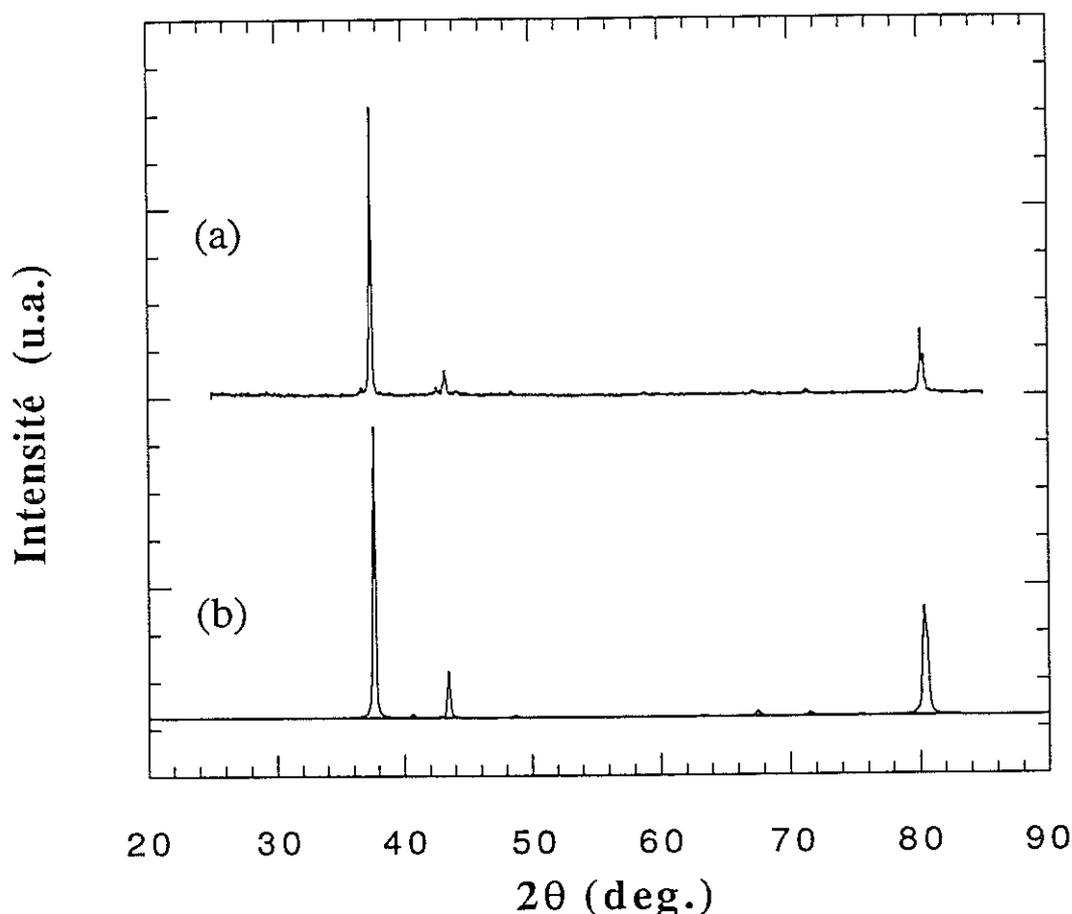


Figure 6.6.- Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres orientées pour le composé $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$. Diagramme expérimental (a) et calculé avec $\sigma=11$ degrés (b).

Tous ces résultats nous ont amené à étudier l'influence du degré de désorientation des cristallites sur les courbes d'aimantation de poudres orientées. L'approche développée est décrite dans l'appendice A.6.2. Compte tenu de l'impossibilité de résoudre analytiquement le problème, une méthode numérique a été utilisée. Les paramètres pertinents sont:

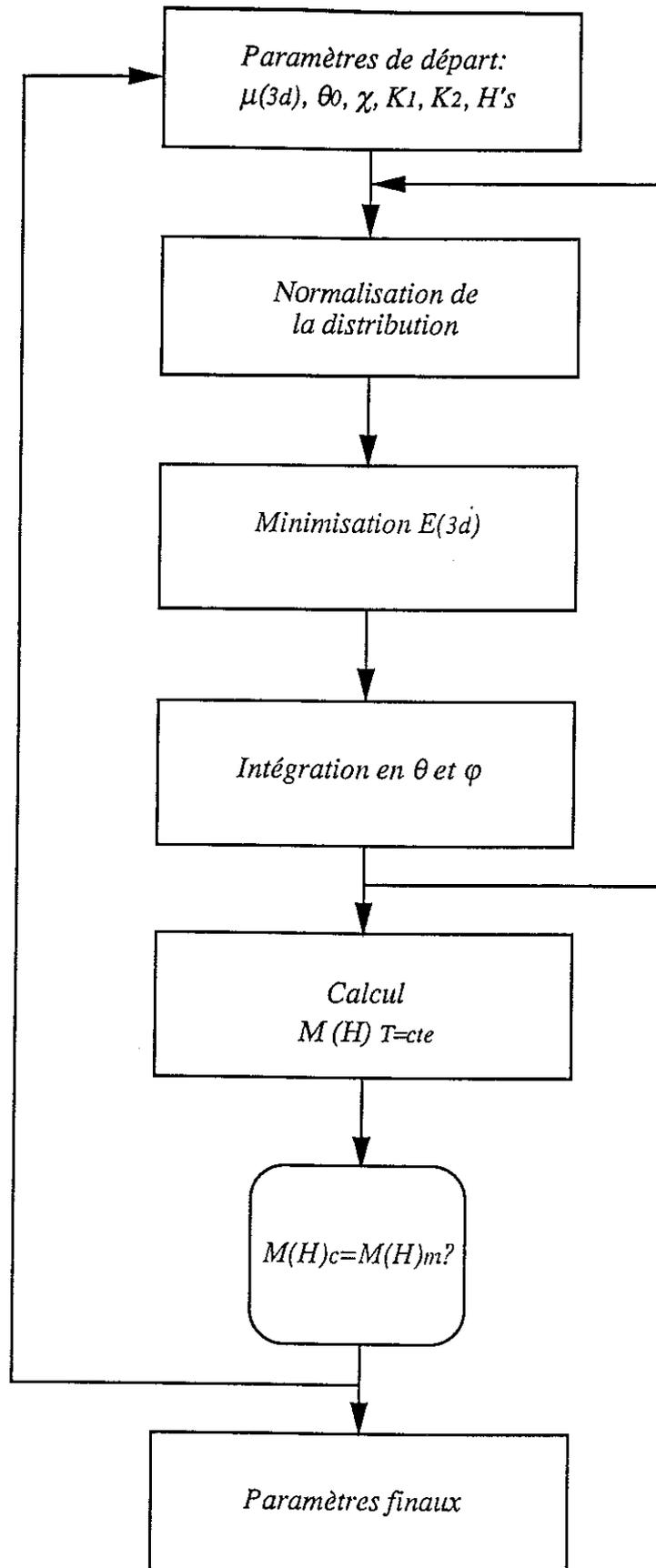


Figure 6.7.- Organigramme du logiciel employé pour la détermination des constantes d'anisotropie magnétocristalline K_1 et K_2 en tenant compte du degré de désorientation.

- le moment magnétique du système
- l'écart type de la distribution déterminé à partir des diagrammes de diffraction X sur poudre orientée (dans le cas de $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ $\sigma=11$ degrés)
- les constantes d'anisotropie K_1 et K_2
- et éventuellement, un terme linéaire, qui tient compte de la susceptibilité superposée.

Dans la Figure 6.7 nous présentons l'organigramme du logiciel que nous avons mis au point. La Figure 6.8 montre les résultats obtenus à plusieurs températures.

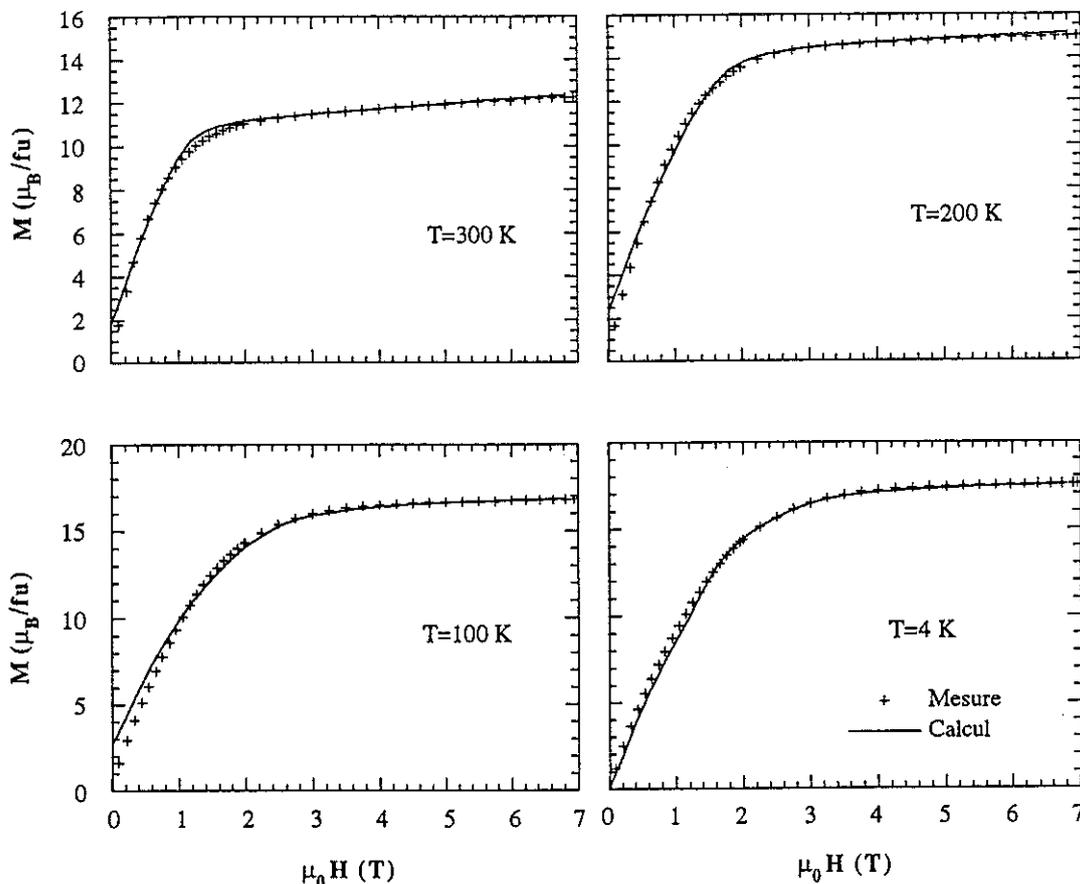


Figure 6.8.- Courbes d'aimantation selon la direction difficile, valeurs expérimentales et calculées pour le composé $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$.

Dans la Figure 6.9 nous représentons l'évolution thermique des constantes d'anisotropie obtenues. Ces variations correspondent tout-à-fait à celles attendues pour K_1 et K_2 . La comparaison des Figures 6.5 et 6.9 montre que:

- les paramètres K_2 et σ sont fortement corrélés. La valeur de K_2 obtenue par la méthode de Sucksmith et Thompson est toujours surestimée, principalement à haute

température où la désorientation des cristallites rend compte de la courbure de l'aimantation.

ii) les valeurs de K_1 déterminées sans tenir compte de la désorientation sont sous-estimées, surtout à haute température.

Les valeurs de K_1 et K_2 ainsi déterminées ont été utilisées pour l'analyse du composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ à chaque température.

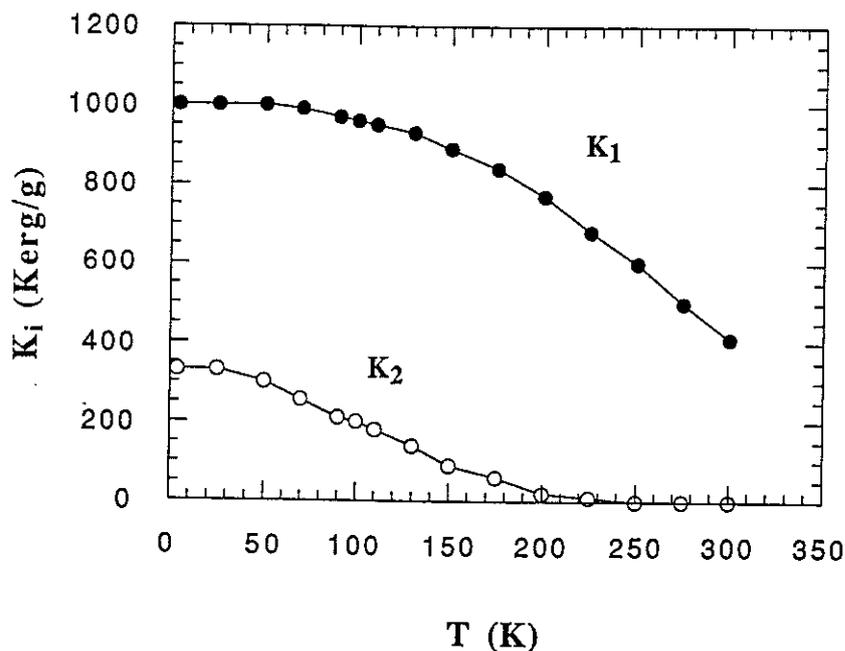


Figure 6.9.- Evolution thermique des constantes d'anisotropie magnétocristalline K_1 et K_2 du composé $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, compte tenu du degré de désorientation des cristallites.

6.3.2.- Paramètre d'échange $w_{\text{R-Fe}}$

Le paramètre de couplage entre les sous-réseaux de fer et de terre rare $w_{\text{R-Fe}}$ peut être déterminé à l'aide de différentes méthodes que nous rappelons brièvement:

- en tenant compte de la contribution de l'échange Fe-R à la température de Curie [LI87]
- par l'analyse des courbes d'aimantation en champ intense (>20 T) sur poudres libres [FRA93]. Cette méthode ne s'appliquant que dans le cas des composés avec

une terre rare lourde où les aimantations du fer et de la terre rare sont couplées antiparallèlement.

- par la technique de diffusion inélastique de neutrons [LOE91].

La première méthode a été employée de façon satisfaisante pour les composés $R_2Fe_{14}B$ [LI87]. La seconde méthode est très performante lorsque l'on dispose de champs suffisamment intenses. La troisième nécessite l'utilisation d'un réacteur; elle est particulièrement adaptée au gadolinium dans lequel il n'y a pas d'effet de champ cristallin.

Dans notre cas, le paramètre $w_{R-Fe} = \frac{2(g_J-1)}{g_J} n_{R-Fe}$ de départ est celui reporté par Hu et al. [HU90], obtenu à partir d'une analyse similaire des courbes d'aimantation sur un monocristal de $DyFe_{11}Ti$ (3,4 K/(μ_B^2)). Il coïncide raisonnablement avec celui rapporté par Liu et al. [LIU94] pour le composé $DyFe_{10}Mo_2$ (3,6 K/(μ_B^2)). Afin d'améliorer l'accord entre les courbes expérimentales et les résultats du calcul, ce paramètre est réduit de 15 %, sa valeur est donnée dans le Tableau 6.1.

6.3.3.- Paramètres de champ cristallin B_1^m

La détermination à priori des paramètres de champ cristallin dans un espace à 5 dimensions B_1^m est une tâche délicate. Nous avons choisi comme paramètres de départ ceux obtenus pour le composé isotype $DyFe_{11}Ti$ et reportés par Hu et al. [HU90]. Cependant, l'aimantation du composé $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ est dans le plan $(1 \bar{1} 0)$, alors que dans $DyFe_{11}Ti$, elle est dans le plan (100) , selon [HU90]. Dans ce dernière alliage, Garcia et collaborateurs trouvent l'aimantation selon le plan $(1 \bar{1} 0)$ [GAR91]. Il faut donc changer le signe des paramètres B_4^4 et B_6^4 . A partir des valeurs initiales des différents paramètres, nous avons affiné les B_1^m et légèrement modifié M_{Fe} et w_{R-Fe} de manière à obtenir le meilleur accord d'ensemble entre les variations expérimentales et celles calculées:

- d'une part pour les courbes d'aimantation selon les différentes directions et à différentes températures
- et d'autre part, pour la variation thermique de θ .

Le Tableau 6.1 regroupe les paramètres de champ cristallin qui donnent le meilleur accord entre les courbes simulées et l'expérience dans toute la gamme de températures. Les courbes d'aimantation mesurées et calculées sont comparées dans la Figure 6.10.

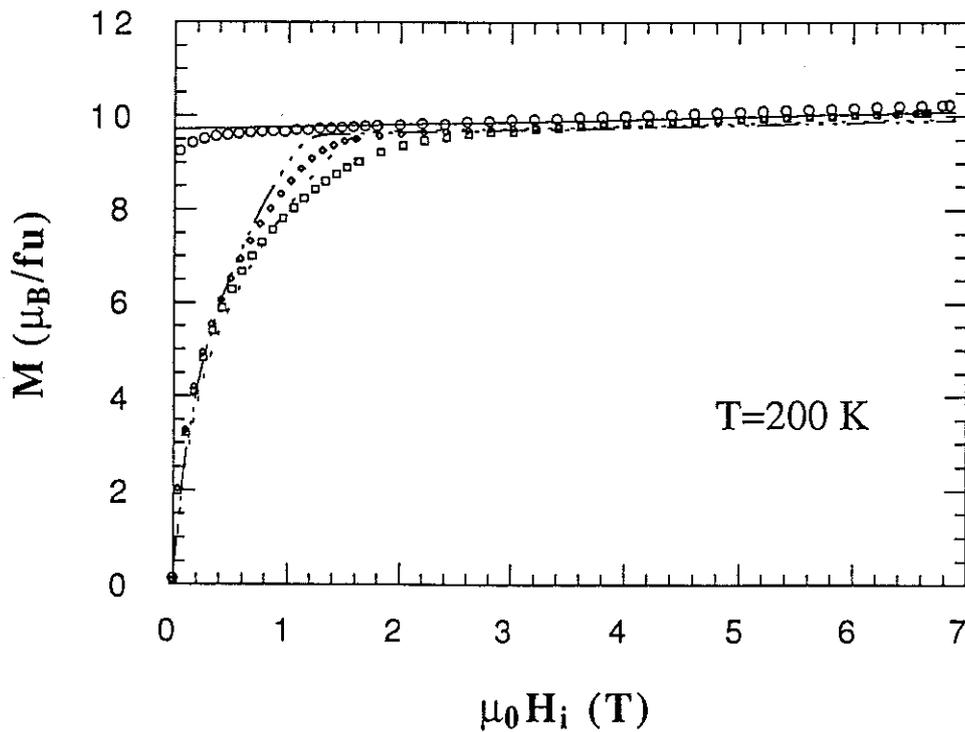
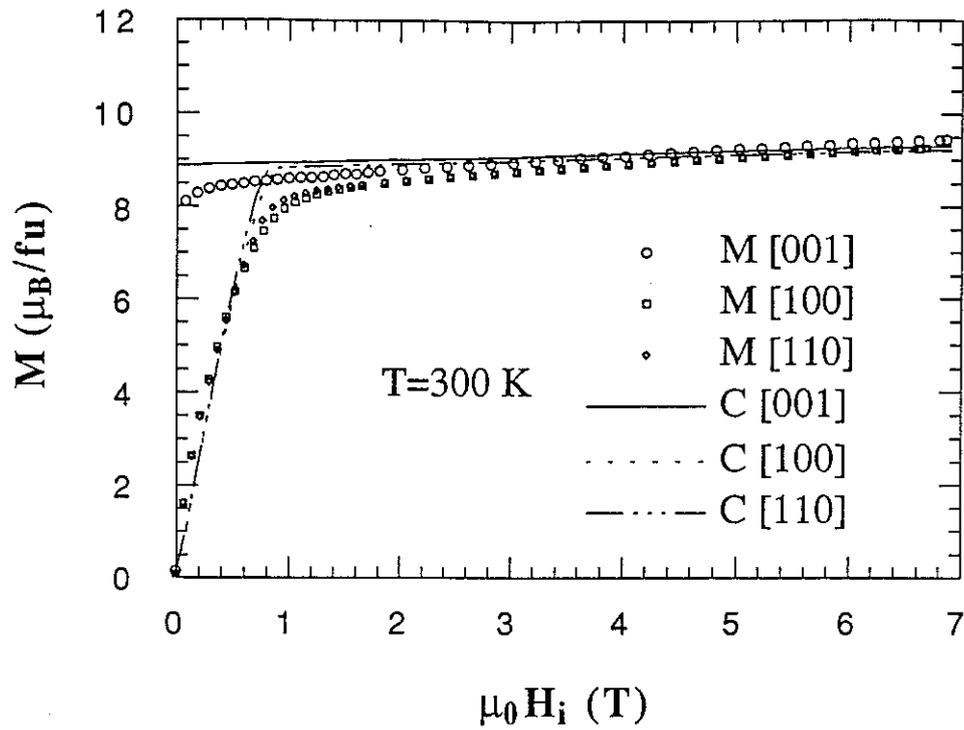


Figure 6.10.a.- Courbes d'aimantation mesurée et calculée pour le composé $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ ($T=300$ et 200 K).

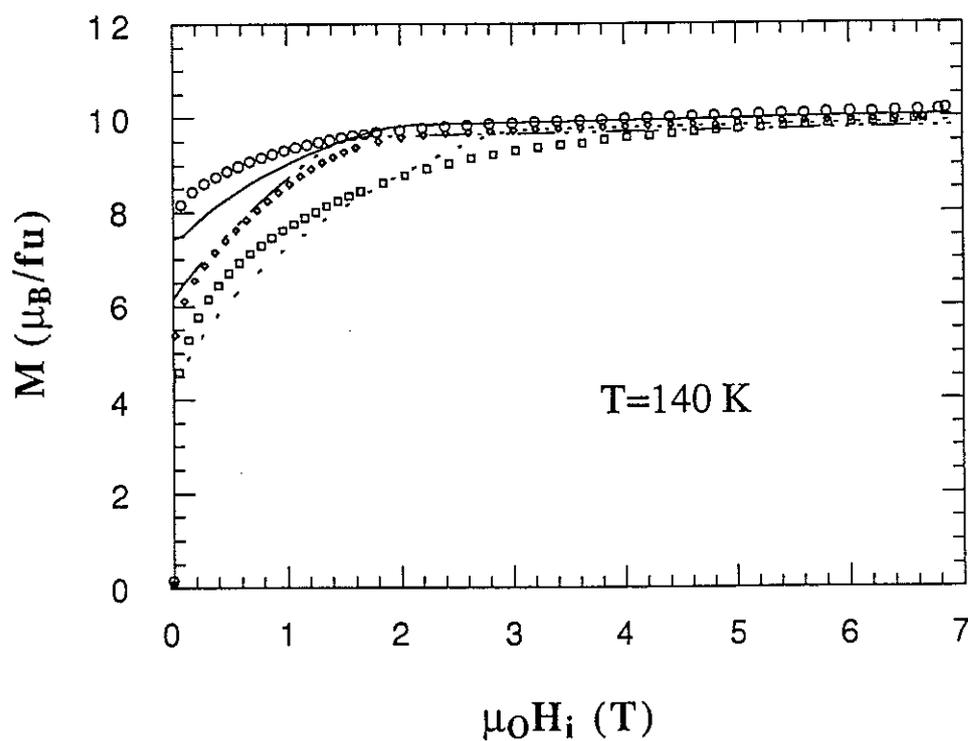
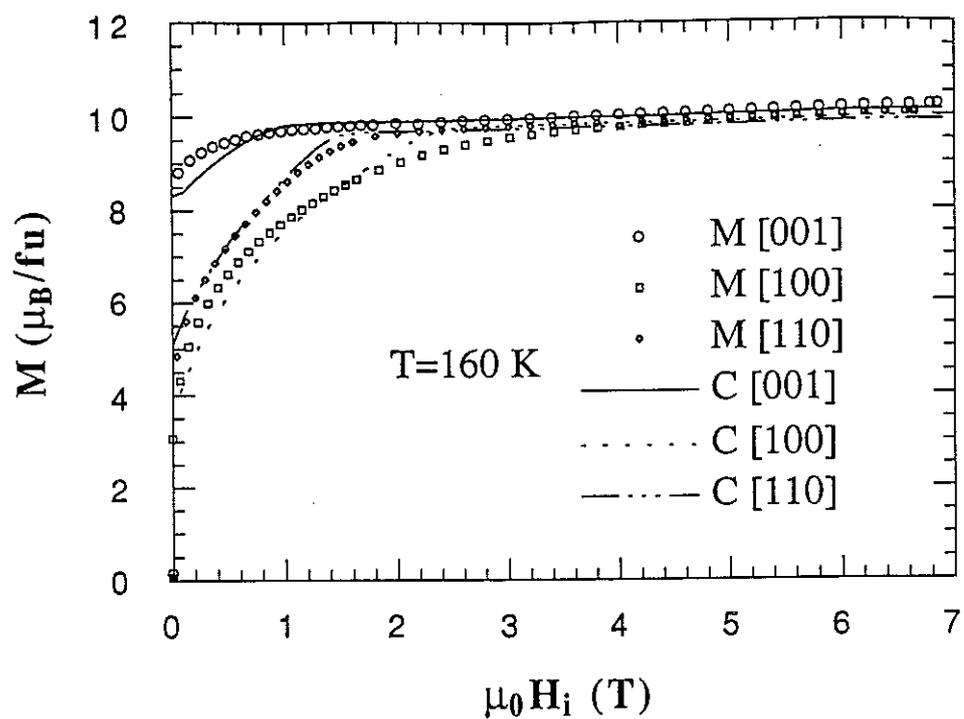


Figure 6.10.b.- Courbes d'aimantation mesurée et calculée pour le composé $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ ($T=160$ et 140 K).

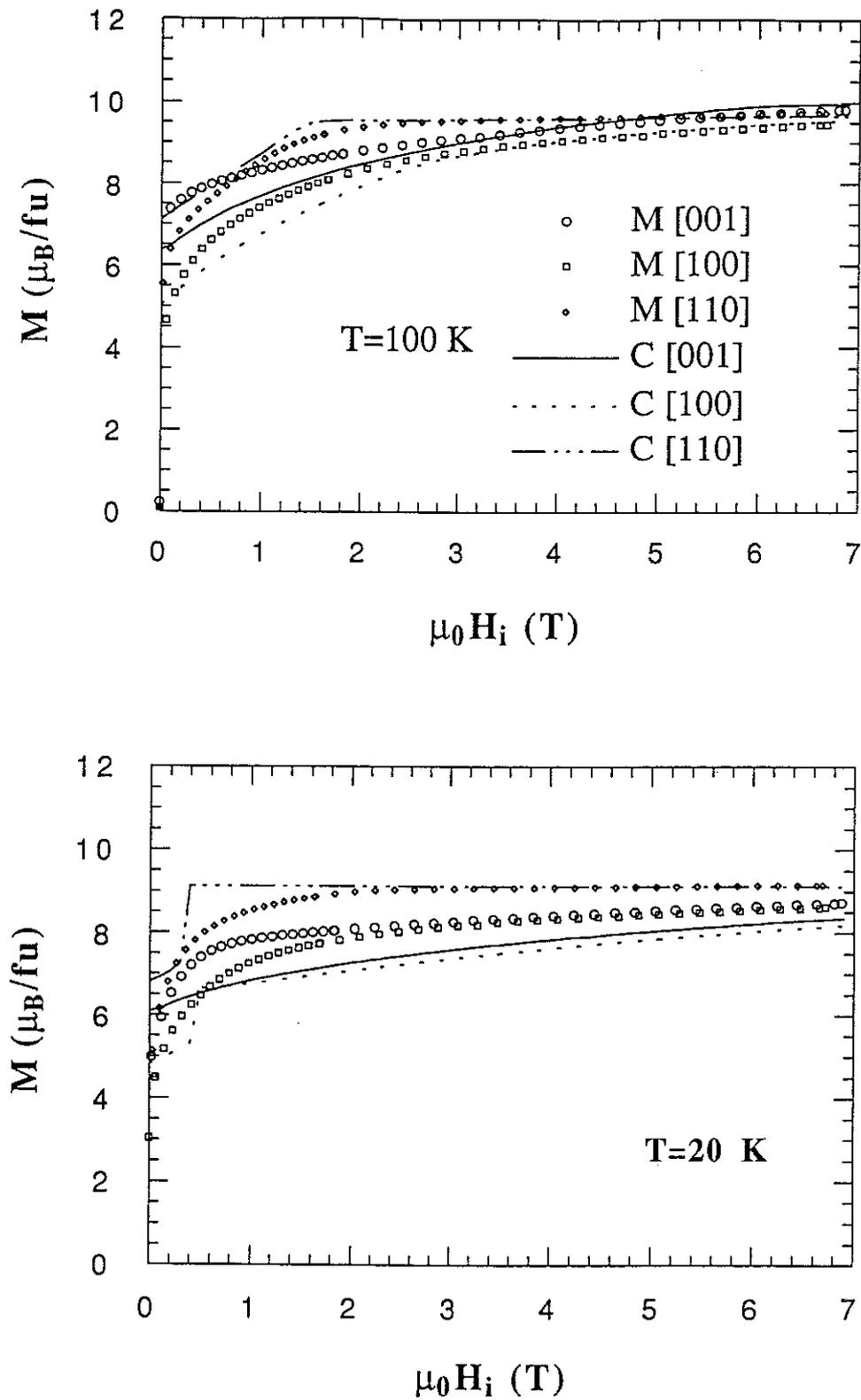


Figure 6.10.c.- Courbes d'aimantation mesurée et calculée pour le composé $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$ ($T=100$ et 20 K).

Tableau 6.1. Paramètres $\{w_{R-Fe}, B_1^m, A_1^m\}$ affinés (les valeurs de $\langle r^l \rangle$ sont prises égales à celles de [FRE79]).

w_{R-Fe}	B_2^0	B_4^0	B_4^4	B_6^0	B_6^4
-2,9	0,105	$5,7 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$-1,2 \times 10^{-5}$
K/(fu μ_B^2)	K/fu	K/fu	K/fu	K/fu	K/fu
	A_2^0	A_4^0	A_4^4	A_6^0	A_6^4
	-75,6	-81,6	-601,2	36,6	-87,7
	K/(fu Å^2)	K/(fu Å^4)	K/(fu Å^4)	K/(fu Å^6)	K/(fu Å^6)

Les B_1^m obtenus sont inférieurs à ceux de DyFe₁₁Ti [HU90], avec l'exception du paramètre B_6^4 qui est supérieur (les valeurs reportées dans [HU90] sont: $B_2^0=0,160$ K/fu, $B_4^0=11 \times 10^{-4}$ K/fu $B_4^4=(-)105 \times 10^{-6}$ K/fu, $B_6^0=16 \times 10^{-6}$ K/fu et $B_6^4=(+)4 \times 10^{-6}$ K/fu).

Dans la Figure 6.11 nous représentons l'angle de l'aimantation avec l'axe c. Le trait correspond aux résultats du calcul. Les points expérimentaux sont obtenus à partir de l'aimantation spontanée et des expériences de diffraction neutronique (chapitre 5).

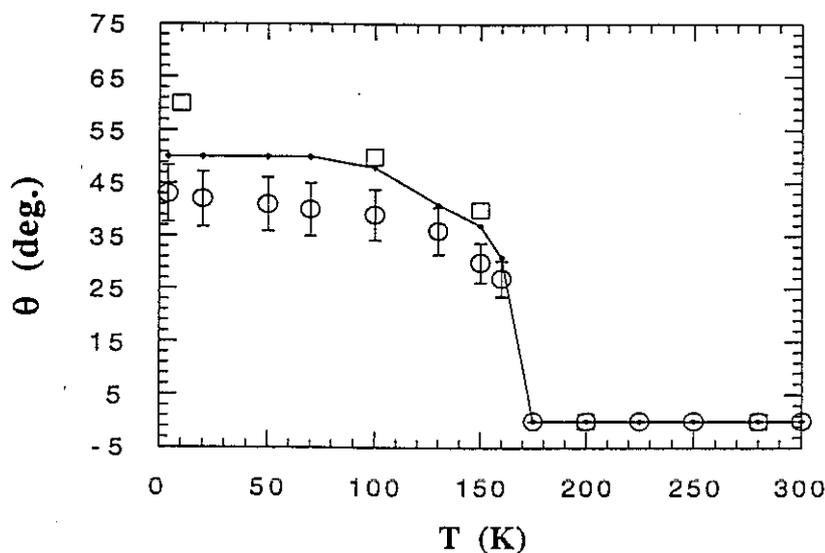


Figure 6.11.- Evolution thermique de l'angle de l'aimantation spontanée avec l'axe c, calculée (point et trait) et mesurée (courbe d'aimantation sur monocristal (cercle) et résultats des affinements des diagrammes de diffraction neutronique (carré)).

6.4.- Analyse des directions de l'aimantation des composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ à partir des paramètres de champ cristallin de $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$

A la suite de l'évaluation des paramètres de champ cristallin pour le composé de $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$, nous avons entrepris une étude systématique pour déterminer la direction de l'aimantation à $T=0$ K et $H=0$ dans la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$. Pour cette démarche nous avons utilisé l'approximation de "champ d'échange fort" décrite dans l'appendice A.6.3.

Nous avons rassemblé les valeurs moyennes des opérateurs de Stevens (expressions A.6.3.5.a-c) à $T=0$ K ainsi que les paramètres κ_1^m de la terre rare, calculés à l'aide des expressions A.6.3.6a-d, dans le Tableau 6.2 et 6.3 respectivement. Les B_1^m utilisés pour le calcul des κ_1^m sont obtenus à partir de la formule A.6.1.5 où les A_1^m sont ceux du monocristal de $DyFe_{10,5}Mo_{1,5}$ (Tableau 6.1).

Tableau 6.2. Valeurs moyennes des opérateurs de Stevens pour les ions de terre rare à $T=0$ K (expressions A.6.3.5.a-c).

R	J	J_2	J_4	J_6
Ce	5/2	10	60	0
Pr	4	28	840	5040
Nd	9/2	36	1512	15120
Sm	5/2	10	60	0
Gd	7/2	21	420	1260
Tb	6	66	5940	166320
Dy	15/2	105	16380	900900
Ho	8	120	21840	1441440
Er	15/2	105	16380	900900
Tm	6	66	5940	166320

Tableau 6.3. Valeurs des coefficients d'anisotropie κ_1^m employés dans le calcul des surfaces d'énergie d'anisotropie (expressions A.6.3.6.a-d). Contribution des ions de terre rare.

R	κ_2^0 (K/fu)	κ_4^0 (K/fu)	κ_4^4 (K/fu)	κ_6^0 (K/fu)	κ_6^4 (K/fu)
Ce	15,8	-9,66	-8,9	0	0
Pr	14,89	13,17	12,13	4,53	-0,68
Nd	5,46	8,19	7,54	-6,93	1,04
Sm	-8,52	-2,17	-1,99	0	0
Gd	0	0	0	0	0
Tb	11,6	-7,66	-7,05	-1,025	0,15
Dy	11,02	9,34	8,6	4,504	-0,676
Ho	4,20	6,415	5,91	-8,09	1,21
Er	-4,01	-5,91	-5,44	7,21	-1,08
Tm	-9,6	-7,27	-6,7	-3,24	0,48

Dans la Figure 6.12, nous représentons la variation de l'énergie d'anisotropie déduite dans l'approximation de champ d'échange fort, en tenant compte des contributions de la terre rare et du fer, en fonction de θ pour $\varphi=0^\circ$ et 45° , dans l'alliage $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$. Le minimum absolu correspond à une direction d'aimantation dirigée selon $\theta=90^\circ$ et $\varphi=45^\circ$. Cependant un autre minimum d'énergie, à peine plus élevé ($\Delta E_a \approx 2$ K/fu), a lieu pour $\theta \approx 50^\circ$ et $\varphi=45^\circ$. Cette dernière direction est celle observée expérimentalement et bien interprétée à l'aide du calcul auto-cohérent. Le résultat légèrement différent obtenu dans l'approximation de champ d'échange fort montre les limites de celle-ci et provient du fait que, pour $\varphi=45^\circ$, il existe deux minima d'énergies voisines, comme c'est le cas dans $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$ où une transition brutale a lieu entre ces deux directions.

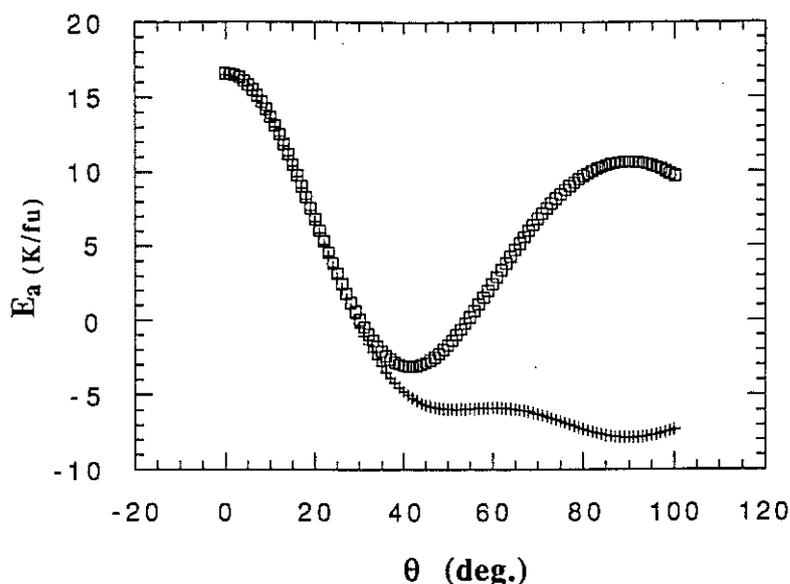


Figure 6.12.- Energie d'anisotropie magnétocristalline en fonction de θ pour $\varphi = 0^\circ$ (\square) et 45° ($+$) pour le composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$.

Dans la Figure 6.13, nous représentons, pour les autres composés $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, les énergies d'anisotropie magnétocristalline en fonction de θ pour $\varphi=0^\circ$ et $\varphi=45^\circ$. Les directions de l'aimantation à basse température, déduites de ces courbes, sont comparées à l'expérience dans le Tableau 6.4.

On peut remarquer qu'il existe un bon accord pour les composés où $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$ et Tm .

La situation de l'alliage $\text{HoFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ est semblable à celle de $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ discutée plus haut, à savoir que pour $\varphi=45^\circ$, l'approximation de champ d'échange fort donne deux minima d'énergie, le plus bas pour une direction intermédiaire $\theta=60^\circ$. Le second minimum, pour $\theta=0^\circ$, correspond à la direction observée expérimentalement et obtenue par le calcul auto-cohérent. La raison du désaccord est la même que dans le cas de Dy et est discutée ci-dessous.

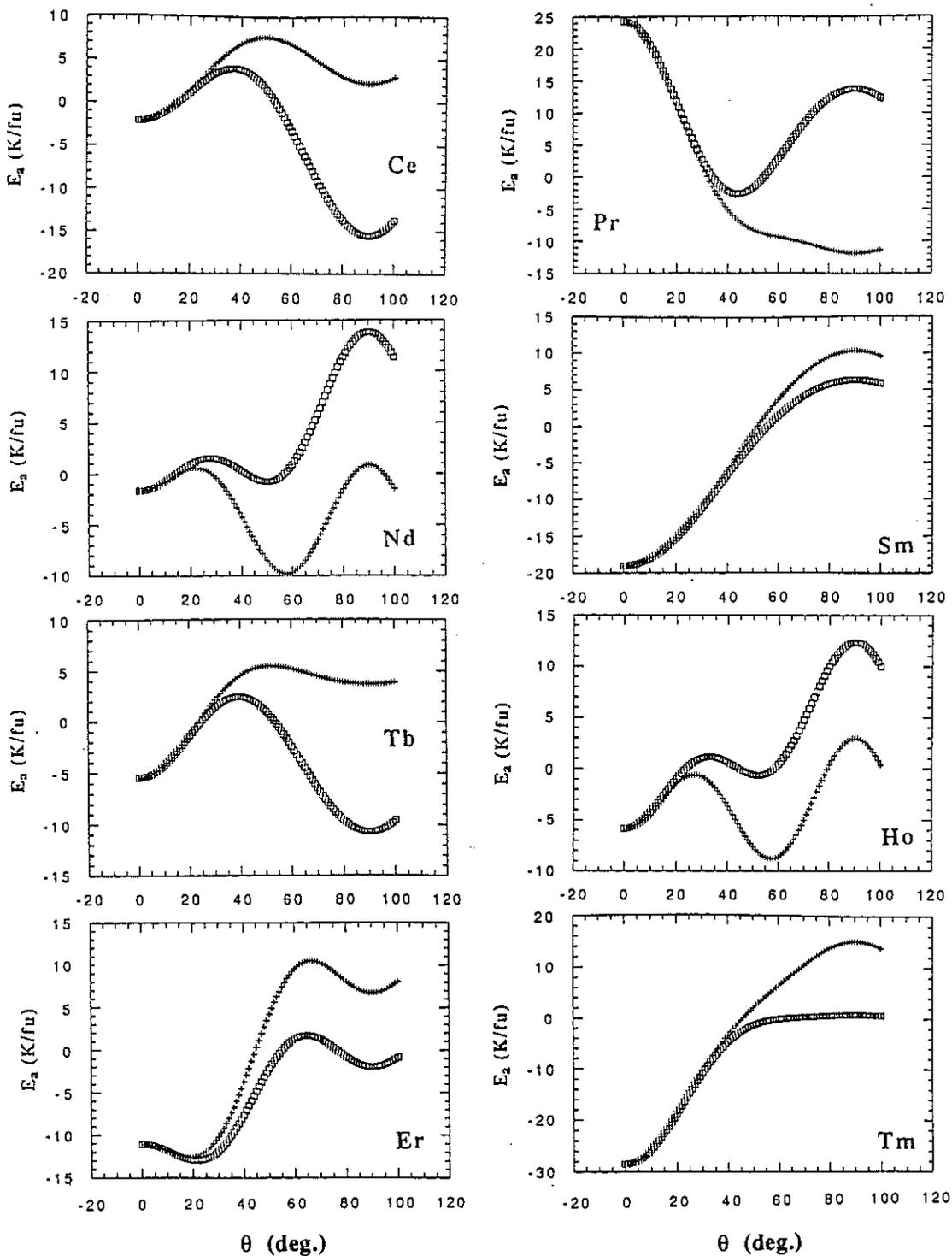


Figure 6.13.- Energie d'anisotropie magnétocristalline en fonction de θ pour $\phi = 0^\circ$ (\square) et 45° (+) pour les composés $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ où $R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm .

Tableau 6.4. Corrélations entre les directions de l'aimantation spontanée.

R	Expérience		Modèle
	4 K	300 K	0 K
Ce	axe c	axe c	[100]
Pr	[110]	[110]	[110]
Nd	intermédiaire	intermédiaire	intermédiaire
Sm	axe c	axe c	axe c
Gd	axe c	axe c	axe c
Tb	plan ab	axe c	[100]
Dy	intermédiaire	axe c	[110] ⁽¹⁾
Ho	axe c	axe c	intermédiaire ⁽²⁾
Er	intermédiaire	axe c	intermédiaire
Tm	axe c	axe c	axe c

(1) Voir texte.

(2) Intermédiaire (voir texte).

Le composé $\text{CeFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ s'écarte complètement du modèle. Ceci peut être attribué à l'état de valence intermédiaire du cérium dans ce composé ($V \approx 3,33$). Les états électroniques 4f ont une énergie voisine de l'énergie de Fermi et sont fortement hybridés avec les états 5d très délocalisés [BRO93]. L'état 4f se trouve très modifié par rapport à l'état $2F_{5/2}$ de l'ion libre Ce^{3+} . En conséquence, les approximations des deux modèles ne sont plus valables.

Les deux modèles considérés conduisent, pour $R=\text{Dy}$ et Ho , à des résultats légèrement différents. La raison des écarts provient du fait que certaines hypothèses du modèle de champ d'échange fort ne sont pas vérifiées. D'une part, le moment magnétique de l'ion de terre rare selon la direction de l'aimantation n'est peut être pas saturé. Ceci implique que l'état fondamental est un mélange des états $|J, J_z\rangle$. Dans ces conditions le champ d'échange et le champ cristallin doivent être traités comme des perturbations du même ordre. De plus, le modèle considère que les deux sous-réseaux R et 3d ont des aimantations colinéaires, alors que le calcul auto-cohérent de l'hamiltonien montre que, dans le cas de l'alliage où $R=\text{Dy}$, les aimantations des deux sous-réseaux font un angle $\Delta\theta=176^\circ$ à 4 K. Dans les composés où $R=\text{Dy}$ et Ho , les différences d'énergie

magnétocristalline entre les deux minima sont faibles ($\Delta E_a \approx 2$ K/fu). Le calcul complet auto-cohérent de la configuration du système montre que la position du minimum le plus bas est inversée par rapport à l'approximation de champ d'échange fort. Dans le cas où la différence d'énergie entre deux minima est suffisamment élevée, le modèle de champ d'échange fort est correct.

6.6.-Conclusion

Nous avons montré qu'une détermination correcte des constantes d'anisotropie, K_1 et K_2 du sous-réseau de fer à partir de mesures d'aimantation sur une poudre orientée, nécessite la prise en compte du degré de désorientation des cristallites.

Un modèle où les aimantations des sous-réseaux 3d et 4f sont traitées de manière auto-cohérente nous a permis de rendre compte de manière satisfaisante du comportement magnétique du composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ à différentes températures. Cette analyse a permis une détermination des paramètres de champ cristallin A_1^m de la terre rare et de l'échange terre rare-fer.

La validité de l'ensemble des paramètres a été testée pour toute la série dans l'approximation de "champ d'échange fort". Les résultats montrent que:

- bien que l'ensemble des B_1^m des composés où $R \neq \text{Dy}$ et déduits de ceux du composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ ne soient certainement pas tout-à-fait exacts, ils reproduisent, d'une façon satisfaisante, les phases magnétiques à basse température;
- l'approximation de champ d'échange fort n'est pas valable dans le cas d'une structure non colinéaire de l'aimantation dans chaque sous réseau;
- l'approche par la théorie des interactions d'échange et de champ cristallin n'est pas valable pour le composé $\text{CeFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ où un comportement à valence mixte se manifeste.

Appendice 6.1.- Modèle utilisé pour décrire le magnétisme des alliages de terre rare-3d étudiés

Les matériaux étudiés sont constitués de deux sous-réseaux magnétiques couplés par l'échange. Un sous-réseau est formé par l'élément de terre rare et l'autre par les atomes de métal de transition 3d.

Comme c'est généralement le cas pour les éléments 3d à l'état métallique, l'énergie mettant en jeu le magnétisme du fer est considérée phénoménologiquement, alors que le magnétisme de la terre rare R peut être traité dans un modèle plus réaliste à l'aide d'un hamiltonien perturbateur à un ion qui peut être diagonalisé. Comme les aimantations du fer et de la terre rare apparaissent dans chacun des termes d'énergie on se trouve confronté à un système assez complexe qui doit être résolu de manière auto cohérente. Comme pour tout problème de ce type, on se placera dans l'approximation du champ moléculaire.

Dans les ions de terres rares (R^{3+}), le couplage spin-orbite est beaucoup plus grand que l'échange et le champ cristallin [NEW71] et conduit aux multiplets caractérisés par le nombre quantique J. L'échange et le champ cristallin agissent comme une perturbation sur le multiplet fondamental J (dans le cas de l'ion Sm^{3+} , les premiers multiplets excités n'étant pas très éloignés du fondamental, il est nécessaire de les prendre en compte).

En négligeant les interactions R-R, faibles devant les autres interactions, l'hamiltonien perturbateur total agissant sur les ions R^{3+} est de la forme:

$$H(R^{3+})=H_{\text{éch}}+H_{\text{CEF}}+H_{\text{H}} \quad (\text{A.6.1.1})$$

Dans cette expression:

$$H_{\text{éch}} = w_{R-Fe} \vec{M}_{Fe} g_J \mu_B \vec{J}_R \quad (\text{A.6.1.2})$$

représente l'interaction d'échange entre la terre rare et le fer, où M_{Fe} est l'aimantation du sous-réseau de fer par formule unité et J_R est l'opérateur moment angulaire total de la terre rare.

$$H_{\text{H}} = g_J \mu_B \vec{J}_R \vec{H} \quad (\text{A.6.1.3})$$

est l'énergie du moment magnétique de la terre rare dans le champ interne \mathbf{H} (champ appliqué corrigé du champ démagnétisant).

La famille des composés de type 1:12 a l'avantage de ne posséder qu'un seul site de terre rare de haute symétrie ($\frac{4}{m}$ m m). L'hamiltonien de champ cristallin ne dépend alors que de 5 paramètres:

$$H_{\text{CEF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (\text{A.6.1.4})$$

est le terme de champ cristallin en symétrie quadratique lorsque l'axe z est parallèle à la direction [001]. Les O_1^m et les B_1^m sont les opérateurs équivalents de Stevens et les paramètres de champ cristallin respectivement [STE51, HUT64]. Ces derniers s'écrivent:

$$B_1^m = \theta_J \langle r^l \rangle A_1^m \quad (\text{A.6.1.5})$$

où les A_1^m sont des quantités qui ne dépendent que de l'environnement alors que les θ_J et les $\langle r^l \rangle$ caractérisent la terre rare. Les $\theta_J = \alpha_J$, β_J et γ_J sont les facteurs multiplicatifs de Stevens qui traduisent la distribution angulaire des électrons 4f et dépendent du nombre quantique J. Les $\langle r^l \rangle$ sont les moments l-èmes de la distribution radiale des électrons 4f.

La diagonalisation de cet hamiltonien conduit aux états propres et aux énergies propres E_i de la terre rare. Dans la statistique de Boltzman, à partir de la fonction de partition

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / K_B T) \quad (\text{A.6.1.6})$$

il est possible de déterminer les différentes grandeurs moyennes, en particulier l'aimantation.

L'énergie libre est alors donnée par:

$$F_R = -K_B T \cdot \ln Z \quad (\text{A.6.1.7})$$

En se limitant au terme d'ordre quatre du développement de l'anisotropie, l'énergie libre du sous-réseau de fer a pour expression:

$$E_{\text{Fe}} = K_1 \sin^2 \theta_{\text{Fe}} + K_2 \sin^4 \theta_{\text{Fe}} - w_{\text{R-Fe}} \bar{M}_{\text{R}} \bar{M}_{\text{Fe}} - w_{\text{Fe-Fe}} M_{\text{Fe}}^2 - \bar{M}_{\text{Fe}} \bar{H} \quad (\text{A.6.1.8})$$

avec $\bar{M}_{\text{R}} = -g\mu_{\text{B}} \langle \mathbf{J} \rangle$. Dans cette expression $w_{\text{R-Fe}}$ et $w_{\text{Fe-Fe}}$ sont les coefficients de champ moléculaire entre les deux sous-réseaux et à l'intérieur du sous-réseau de fer respectivement.

L'énergie libre totale du système s'écrit alors:

$$E = F_{\text{R}} + E_{\text{Fe}} + w_{\text{R-Fe}} \bar{M}_{\text{R}} \bar{M}_{\text{Fe}} \quad (\text{A.6.1.9})$$

où le dernier terme est introduit pour ne compter qu'une seule fois l'énergie d'échange entre les deux sous-réseaux.

Appendice 6.2.- Analyse des courbes d'aimantation sur poudres orientées en tenant compte du degré de désorientation

La méthode employée pour la détermination des constantes d'anisotropie à partir d'échantillons sous la forme de poudres orientées, est équivalente à celle du modèle de Stoner-Wohlfarth pour le champ de nucléation. [STO48b]. L'étude des courbes d'aimantation lorsque le champ est appliqué hors d'une direction de haute symétrie a été faite par Néel [NÉE60]. La généralisation du modèle pour une distribution statistique (gaussienne) d'orientation des cristallites a été développée par Tenaud [TEN88], pour obtenir le champ coercitif dans le cas des aimants frittés (spécialement pour Nd₂Fe₁₄B).

Nous avons effectué l'étude des processus d'aimantation d'un ensemble de cristallites dont la distribution des axes *c* est donnée par l'expression (en coordonnées polaires θ, φ):

$$g(\theta, \varphi) = N \cdot \exp\left\{-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (\text{A.6.2.1})$$

Il s'agit d'une distribution gaussienne avec symétrie de révolution autour de l'axe Oz. La moyenne de la distribution est dirigée selon Oz; *N* est une constante de normalisation.

Lorsque l'axe *c* est de facile aimantation l'énergie de chaque particule en présence d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à Oz est donnée par l'expression:

$$E_i = K_1 \sin^2(\theta_i') + K_2 \sin^4(\theta_i') - HM \cos(\phi_i - \theta_i') \quad (\text{A.6.2.2})$$

où les angles θ_i' et ϕ_i sont définis dans la Figure A.6.2.1. L'originalité de ce repère d'axes est que l'aimantation, l'axe *c* du cristallite et le champ appliqué sont coplanaires. La minimisation de l'énergie donnée par (A.6.2.2) devient un calcul à une dimension. Les Figures A.6.2.2.a-b montrent à titre d'exemple l'énergie d'un cristallite en fonction de l'angle θ_i' , pour $\theta_i = 75^\circ$ et $\phi_i = 270^\circ$, dans les deux cas suivants: $\mu_0 H = 1,2$ et $2,5$ Tesla.

La figure A.6.2.2.a montre que lorsque l'axe *c* d'un cristallite donné fait un angle ϕ_i supérieur à 90° avec le champ appliqué, l'aimantation reste piégée dans un pseudo minimum tant que le champ appliqué est inférieur à une valeur critique H_N . Ceci conduit à un processus d'aimantation irréversible que l'on peut observer expérimentalement.

Nous avons mis au point un programme de calcul sur ordinateur dans lequel la distribution statistique de tous les cristallites est prise en compte. Nous avons aussi calculé les courbes de première aimantation en champ croissant comme celles en champ décroissant.

Pour les systèmes dont la direction de facile aimantation est dans le plan de base, un logiciel similaire a été conçu.

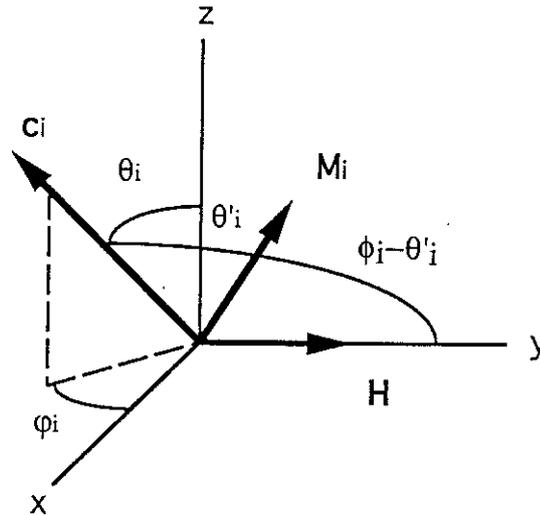


Figure A.6.2.1. Géométrie et définitions des angles indiqués dans l'expression (A.6.2.2).

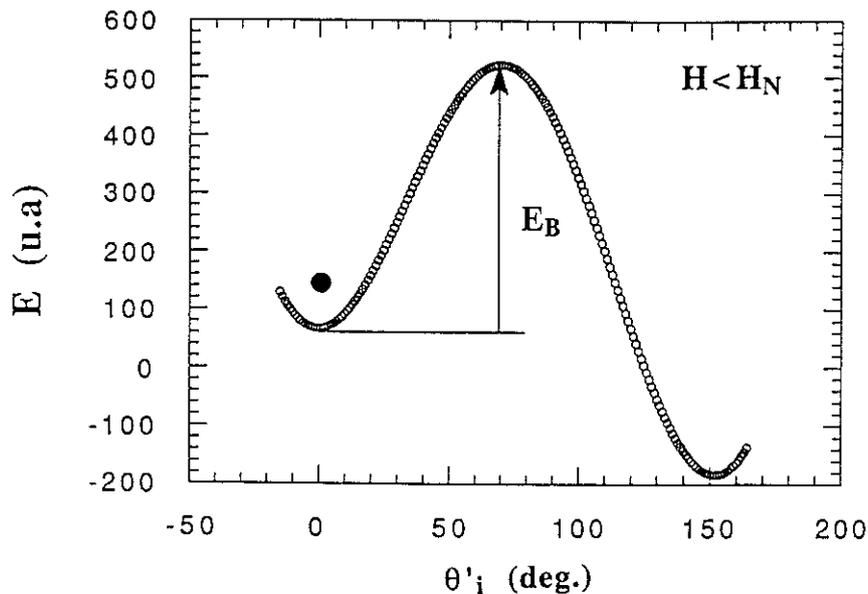


Figure A.6.2.2.a. Courbes d'énergie en fonction de l'angle pour un cristallite ($\theta_i=75^\circ$, $\phi_i=270^\circ$); pour $H < H_N$.

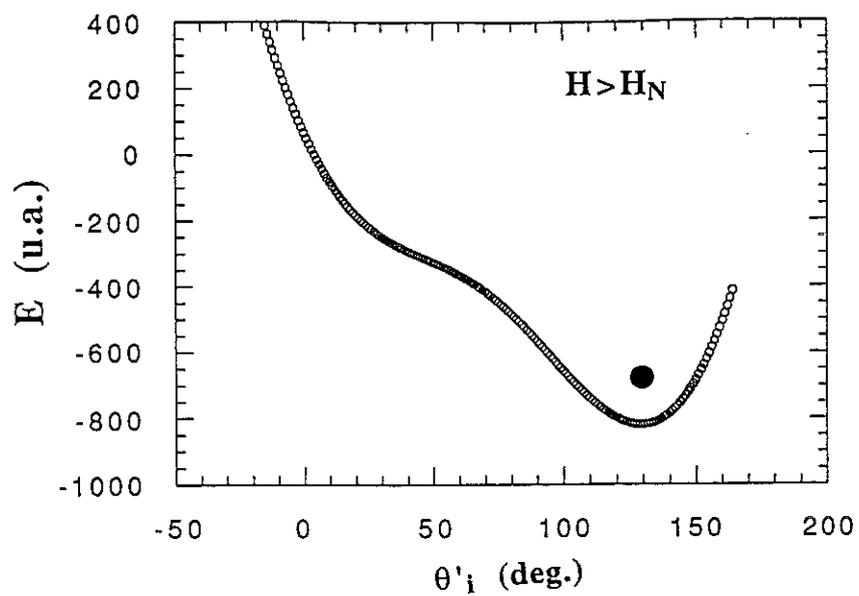


Figure A.6.2.2.b. Courbes d'énergie en fonction de l'angle pour un cristallite ($\theta_i=75^\circ$, $\varphi_i=270^\circ$); pour $H > H_N$.

Appendice 6.3.- Relation entre les modèles microscopique et macroscopique pour l'énergie magnétocristalline des ions de terres rares. Approximation du champ d'échange fort

En symétrie quadratique l'énergie magnétocristalline est donnée de façon phénoménologique par l'expression:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K'_2 \cos 4\varphi) \sin^4 \theta + (K_3 + K'_3 \cos 4\varphi) \sin^6 \theta \quad (\text{A.6.3.1})$$

Un développement alternatif de cette énergie peut être fait en utilisant les polynômes de Legendre $P_n^m(\cos\theta)$ [FRA93]:

$$E_a = \sum_n \sum_{m=0}^n \kappa_n^m P_n^m(\cos\theta) \cos(m\varphi) \quad (\text{A.6.3.2})$$

où les coefficients κ_n^m sont directement reliés aux constantes d'anisotropie K_n . Dans le cas d'une symétrie quadratique n est pair et m ($\leq n$) ne peut prendre que les valeurs 0 ou 4.

Dans la figure A.6.3.1 nous avons représenté les polynômes de Legendre $P_n^m(\cos\theta)$.

D'autre part, nous avons présenté en (A.6.1.4) l'expression de l'hamiltonien de champ cristallin agissant sur l'ion de terre rare lorsque l'axe de quantification Oz est parallèle à l'axe quaternaire. En faisant une rotation d'axes de façon à amener l'axe de quantification (Oz') selon la direction de l'aimantation de la terre rare caractérisée par les angles θ et φ ; nous obtenons [RUD85]:

$$\begin{aligned} H_{\text{CEF}} = & B_2^0 \left\{ \frac{3}{2} P_2^2 O_2^2 + \frac{1}{2} P_2^1 O_2^1 + P_2^0 O_2^0 \right\} + B_4^0 \left\{ \frac{35}{8} P_4^4 O_4^4 + \dots + P_4^0 O_4^0 \right\} + \\ & B_4^4 \left\{ \frac{1}{8} P_4^4 O_4^0 \cos(4\varphi) + \dots \right\} + B_6^0 \left\{ P_6^0 O_6^0 + \dots \right\} + B_6^4 \left\{ \frac{1}{16} P_6^4 O_6^0 \cos(4\varphi) + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.6.3.3})$$

où les polynômes de Legendre dépendent implicitement de $\cos\theta$ et les opérateurs de Stevens sont dans le repère de coordonnées magnétique. Pour éviter les problèmes de normalisation, les polynômes de Legendre employés ici sont ceux rapportés par Hutchings [HUT64] et Franse et Radwanski [FRA93].

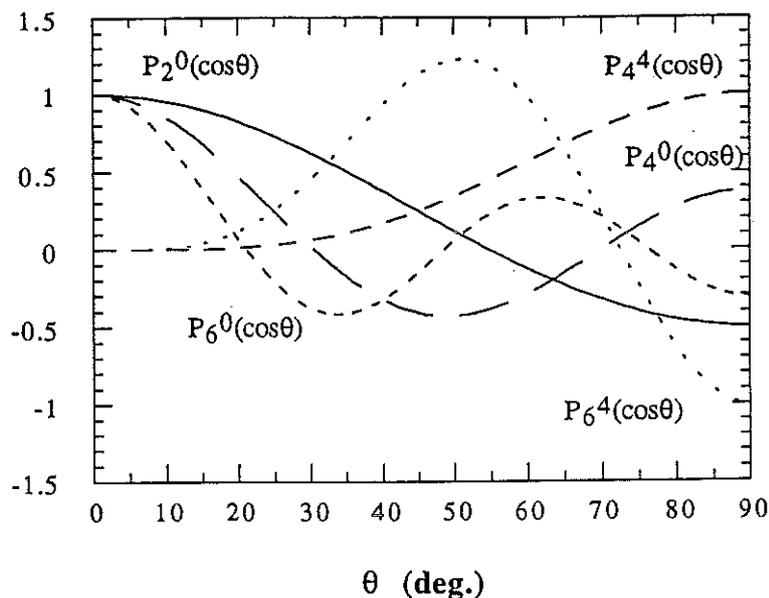


Figure A.6.3.1. Polynômes de Legendre $P_n^m(\cos\theta)$ avec $n=2, 4, 6$ et $m=0, 4$.

Lorsque l'interaction due au champ moléculaire l'emporte sur les effets de champ cristallin, l'état fondamental de l'ion terre rare est en première approximation $|J, M_J=-J\rangle$ (dans le repère tel que $Oz \parallel M$). Dans cette approche à basse température, les valeurs moyennes des opérateurs $\langle O_n^m \rangle$ sont nulles pour $m \neq 0$ et la population des états excités est nulle. Dans cette limite, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est donnée par l'expression:

$$E_a = \langle H_{\text{CEF}} \rangle = B_2^0 P_2^0 \langle O_2^0 \rangle + B_4^0 P_4^0 \langle O_4^0 \rangle + \frac{1}{8} B_4^4 P_4^4 \cos(4\varphi) \langle O_4^0 \rangle + B_6^0 P_6^0 \langle O_6^0 \rangle + \frac{1}{16} B_6^4 P_6^4 \cos(4\varphi) \langle O_6^0 \rangle \quad (\text{A.6.3.4})$$

où les $\langle O_n^0 \rangle$ sont donnés par les expressions:

$$\begin{aligned} \langle O_2^0 \rangle &= J(2J-1) = J_2 \\ \langle O_4^0 \rangle &= 2J(2J-1)(J-1)(2J-3) = J_4 \\ \langle O_6^0 \rangle &= 2J(2J-1)(J-1)(2J-3)(J-2)(2J-5) = J_6 \end{aligned} \quad (\text{A.6.3.5a-c})$$

Ces valeurs, pour les différentes terres rares, sont reportées dans le Tableau 6.2. En comparant les expressions (A.6.3.3), (A.6.3.4) et (A.6.3.5) nous pouvons exprimer les paramètres κ_n^m de la terre rare en fonction des paramètres de champ cristallin:

$$\begin{aligned}\kappa_2^0 &= B_2^0 J_2 \\ \kappa_4^0 &= B_4^0 J_4 \quad \kappa_4^4 = \frac{1}{8} B_4^4 J_4 \\ \kappa_6^0 &= B_6^0 J_6 \quad \kappa_6^4 = \frac{1}{16} B_6^4 J_6\end{aligned} \quad (\text{A.6.3.6a-d})$$

A partir des paramètres A_n^m déterminés par l'analyse des courbes d'aimantation sur un monocristal de $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, les valeurs des différents paramètres B_n^m puis κ_n^m , des autres composés $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, sont calculées. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.3.

En ce qui concerne le sous-réseau 3d, à partir des équations A.6.3.1 et A.6.3.2, et en considérant $K'_2 = K_3 = K'_3 = 0$, on obtient:

$$\kappa_2^0 = -2/3 \{K_1 + 8K_2/7\}; \quad \kappa_4^0 = 8K_2/35 \quad (\text{A.6.3.7a-b})$$

En introduisant les valeurs, à 4 K, de K_1 et K_2 du composé $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, on obtient pour le sous-réseau 3d: $\kappa_2^0 = -9,04$ et $\kappa_4^0 = 0,743$ K/fu.

A partir des κ_n^m de la terre rare et du fer, nous avons calculé l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, à basse température, des différents composés $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ en fonction des angles θ et φ définissant la direction de l'aimantation totale. A titre d'exemple, la surface représentant l'énergie d'anisotropie magnétocristalline du composé avec Dy en fonction de θ et φ est montrée sur la figure A.6.3.2.

Bien qu'approximative, cette approche permet une prévision rapide des phases magnétiques possibles à basse température (0 K) à partir d'un ensemble de paramètres de champ cristallin. En particulier, elle permet d'apprécier les effets respectifs des différents termes de champ cristallin selon le signe et l'amplitude des paramètres κ_n^m . L'existence de directions d'aimantation intermédiaires, résultant de la compétition des différents termes, peut être également discutée.

Des extensions aux températures finies de cette approximation ont été développées par Callen et Callen [CAL66], puis par M. D. Kuz'min [KUZ92].

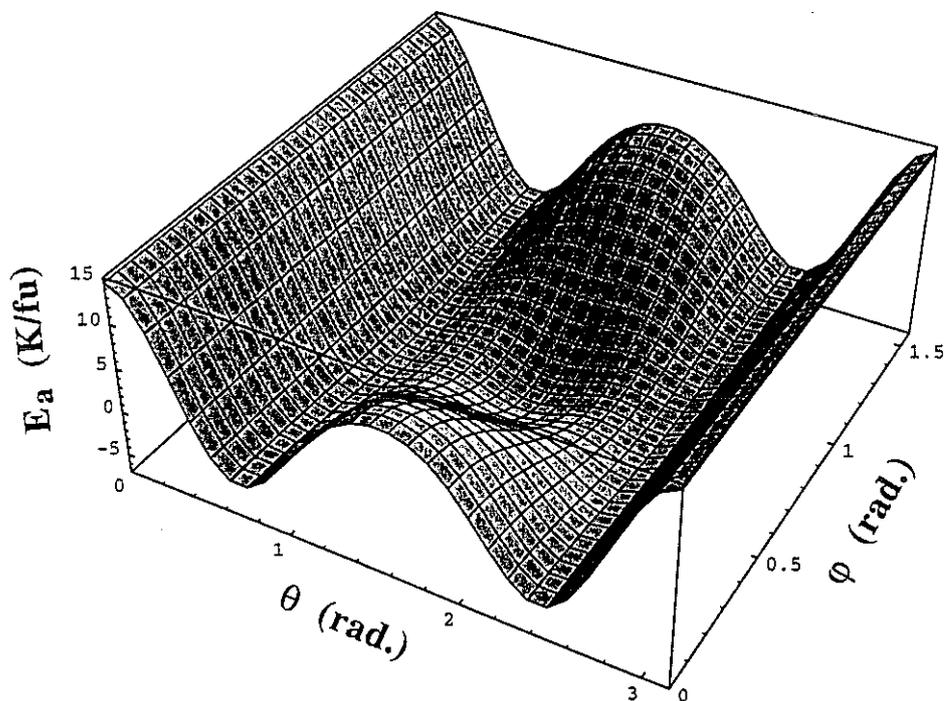


Figure A.6.3.2. Surface d'énergie d'anisotropie magnétocristalline pour l'alliage $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$.

Conclusion générale

Ce travail apporte essentiellement une contribution à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des alliages intermétalliques à base d'éléments de terre rare et de fer $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ et de leurs composés interstitiels tels que les hydrures, les carbures et les nitrures. L'analyse du comportement fondamental de l'ensemble de ces séries a été entreprise pour sonder les potentialités d'applications dans le domaine des aimants permanents à haute anisotropie. Les investigations ont été menées systématiquement selon plusieurs lignes directrices, en variant l'élément de terre rare, la teneur et la nature de l'interstitiel.

En ce qui concerne les propriétés structurales, les études par diffraction X sur poudres ont mis en évidence les facteurs qui contrôlent les paramètres de maille. Dans les alliages, le paramètre a est déterminé par la taille de l'élément R tandis que le paramètre c , sensiblement indépendant de R, est contrôlé par le réseau Fe-Mo. Lorsque l'élément léger est introduit, deux comportements ont été observés:

- i) dans le cas des hydrures et des carbures non saturés, les paramètres a et c suivent la contraction des lanthanides
- ii) dans le cas des carbures saturés et des nitrures, le paramètre c dépend de la taille de l'élément R tandis que le paramètre a , pratiquement constant, suit la déformation du réseau Fe-Mo provoquée par l'interstitiel.

Ce comportement singulier a été analysé en termes de "contact" p-3d et p-(5d,6s) entre l'élément interstitiel (C et N) et les métaux 3d et de terre rare respectivement.

L'étude expérimentale des propriétés magnétiques, effectuée sur des poudres libres et orientées, a permis d'établir les diagrammes de phases magnétiques des alliages et de leur composés interstitiels. L'influence des interstitiels se manifeste par:

- i) l'augmentation de la température d'ordre (jusqu'à 42 %, dans le nitrure de $ErFe_{10,5}Mo_{1,5}$)
- ii) l'augmentation de l'aimantation du sous-réseau de fer (15%, dans le nitrure de $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$)

iii) des effets spectaculaires sur l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau 3d et de celle de la terre rare. En particulier, après l'insertion de l'azote ou du carbone la constante d'anisotropie d'ordre deux du sous-réseau 3d change de signe: la direction facile, selon l'axe c dans les alliages, passe dans le plan de base après la carburation ou la nitruration. En ce qui concerne l'anisotropie magnétocristalline liée à la terre rare, le paramètre de champ cristallin A_2^0 -négatif pour les alliages- voit son module augmenté après l'hydruration, et change de signe dans les carbures et les nitrures.

Au regard de ces diagrammes de phase les composés $\text{SmFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{H}$ et $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{C}$ semblent les mieux placés comme matériaux de départ pour d'éventuelles applications comme aimants permanents.

Le composé $\text{CeFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ s'écarte, dans tous les cas, du comportement général de la série. Ceci a été attribué à l'état de valence intermédiaire du cérium dans ce composé. A partir de la comparaison entre les rayons atomiques des éléments de terre rare et leur relation avec les paramètres de maille, sa valence électronique a été estimée à 3,33.

Grâce à l'utilisation des techniques de diffraction neutronique, la position de l'hydrogène a été définie. Il occupe le site octaédrique **2b** de la structure ThMn_{12} . Les distances interatomiques calculées précisent les effets des interstitiels (en particulier, H et C) sur le réseau de métal de transition. Une certaine covalence de la liaison chimique, entre l'élément interstitiel et les métaux 3d et de terre rare respectivement, est mise en évidence. De plus, les neutrons, agissant comme une sonde magnétique, ont permis de connaître précisément le magnétisme de chaque site métallique. Il a alors été possible de:

- i) corrélérer la distance entre un atome de fer et son proche environnement ($d < 3 \text{ \AA}$) aux différentes valeurs du moment magnétique, un fort volume de la cellule de Wigner-Seitz favorisant un moment magnétique élevé
- ii) montrer que, lorsqu'un élément interstitiel est placé dans la structure, la succession des volumes des cellules de Wigner-Seitz de différents sites de fer ne correspond plus à celle des moments magnétiques (le moment magnétique du site **8j**, étant fortement réduit).

L'étude par diffraction neutronique de la réorientation de spin dans le composé $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, a mis en évidence la présence de couplages magnétoélastiques. L'analyse des représentations, selon la méthode macroscopique de Bertaut, a été développée dans le groupe $I 4/m m m$ afin d'examiner l'évolution de la symétrie associée à la réorientation des spins. Dans le cas particulier, où les configurations expérimentales ont un caractère ferro ou ferrimagnétique, une réduction de la symétrie du système se révèle indispensable pour justifier l'arrangement oblique des structures magnétiques observées dans les composés avec des réorientations de spin.

Une méthode numérique pour calculer les courbes d'aimantation d'échantillons sous forme de poudres orientées en tenant compte du degré de désorientation des cristallites a été mise au point. Cette méthode s'avère être un outil précieux pour une bonne détermination des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 du sous-réseau de fer. Cette méthode utilise les apports complémentaires des techniques de diffraction X et de magnétométrie (interprétation des diagrammes de diffraction X, en utilisant une distribution gaussienne rendant compte de l'orientation préférentielle).

Les propriétés magnétiques de $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ à différentes températures mesurées sur un monocristal ont été analysées quantitativement à l'aide d'un modèle dans lequel les aimantations des sous-réseaux 3d et 4f ont été traitées de manière auto-cohérente. Ceci a permis une détermination de l'ensemble de paramètres de champ cristallin B_1^m et de l'échange entre la terre rare et le fer. Cet ensemble de paramètres a été utilisé pour analyser qualitativement, dans l'approximation de champ d'échange fort, les propriétés magnétiques de toute la série $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$. Bien que les paramètres B_1^m déduits à partir du composé où $\text{R}=\text{Dy}$ ne soient certainement pas tout-à-fait exacts, ils reproduisent correctement les phases magnétiques observées à basse température. Par contre, lorsque les aimantations des sous-réseaux du fer et de la terre rare ne sont pas colinéaires, l'approximation de champ d'échange fort reproduit moins bien l'observation à basse température.

Grâce aux performances potentielles que nous avons mises en évidence, l'utilisation de ces matériaux comme aimants permanents peut être envisagée. Bien que le produit magnétique $(BH)_{\text{max}}$ soit escompté plus faible que celui des composés de type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, la température de Curie est de 100 K plus élevée et le contenu en élément de terre rare y est aussi plus avantageux. Un travail en génie métallurgique est à entreprendre afin de créer la microstructure la plus propice à l'établissement de la coercitivité.

Références Bibliographiques

- [ALS93] J. Als-Nielsen, dans "HERCULES. Neutrons and Synchrotron radiation for Condensed Matter studies", Vol. I Theory, Instruments & Method, J. Baruchel, J. L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Regnard & C. Schlenker Eds., Springer Verlag & Les Editions de Physique (1993).
- [ANA91a] M. Anagnostou, C. Christides & D. Niarchos, Solid State Comm., Vol. 78 No. 8 (1991) 681-684.
- [ANA91b] M. Anagnostou, C. Christides, M. Pissas & D. Niarchos, J. Appl. Phys., Vol. 70 No. 10 (1991) 6012-6014.
- [AND83] A. V. Andreev, A. V. Deryagin & S. M. Zadvorkin, Sov. Phys. J.E.T.P., Vol. 58 No.3 (1983) 566-569.
- [AND85] A. V. Andreev, A. V. Deryagin, S. M. Zadvorkin & S. V. Terent'ev, Sov. Phys. Solid State, Vol. 27 No. 6 (1985) 987-990.
- [AND92] A. V. Andreev, H. Nakotte & F. R. de Boer, J. Alloys and Comp. Vol. 182 (1992) 55.
- [APO94] A. Apostolov et al., à paraître dans J. Mag. & Mag. Mat. (1994).
- [ARR57] A. Arrott, Phys. Rev., Vol. 108 (1957) 1394.
- [AST74] G. Asti & S. Rinaldi, J. Appl. Phys., Vol. 45 No. 8 (1974) 3600-3610.
- [AST80] G. Asti & F. Bolzoni, J. Mag. & Mag. Mat., Vol. 20 (1980) 29-43.
- [BALL88] R. Ballou & R. Lemaire, J. de Phys., Colloque C8, Suppl. no. 12, Tome 49 (1988) 523-524.
- [BAR91] A. Barlet, J. C. Genna & P. Lethuillier, Cryogenics, Vol. 31 (1991) 801-805.
- [BEL87] E. Belorizky, M. A. Fremy, J. P. Gavigan, D. Givord & H. S. Li, J. Appl. Phys., Vol. 61 (1987) 3971.
- [BER63] E. F. Bertaut, dans "Magnetism", Vol. 3, chap. 4. Rado & Shull Eds., Academic Press, New York (1963).
- [BER68] E. F. Bertaut, Acta Cryst. A, Vol. 24 (1968) 217-231.
- [BLO86] G. Block & W. Jeitschko, J. Inorg. Chem., Vol. 25 (1986) 279.
- [BRO87] P. J. Brown & J. C. Matthewman, The Cambridge Crystallography Subroutine Library MARK III (1987).
- [BRO93] M. S. S. Brooks & B. Johansson, dans "Handbook of Ferromagnetic Materials", Vol. 7, K. H. J. Buschow Ed., Elsevier Science Publ. (1993).
- [BUS78] K. H. J. Buschow & A. M. van der Kraan, J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 8 No. 5 (1978) 921-932.

- [BUS84] K. H. J. Buschow, dans "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", Vol. 6, K. A. Gschneidner & L. R. Eyring Eds., North Holland Physics Publ. (1984).
- [BUS88] K. H. J. Buschow, J. Appl. Phys., Vol. 63 No. 8 (1988) 3130-3135.
- [BUS89] K. H. J. Buschow & D. B. de Mooij, in "Concerted European Action on Magnets (CEAM)", Eds. I. V. Mitchell, J. M. D. Coey, D. Givord, I. R. Harris & R. Hanitsh, Pag. 63-75. Elsevier Applied Science Publ. (1989).
- [CAL66] H. B. Callen & E. Callen, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 27 (1966) 1271.
- [CHA94] J. Chaboy et al., à paraître dans Phys. Rev. B, (1994).
- [CHI64] S. Chikazumi, "Physics of magnetism", John Wiley & sons, New York (1964).
- [COE89] J. M. D. Coey, H. S. Li, J. P. Gavigan, J. M. Cadogan & B. P. Hu, dans "CEAM-Concerted European Action on Magnets", Eds. I. V. Mitchell, J. M. D. Coey, D. Givord, I. R. Harris & R. Hanitsch, Elsevier Applied Science, London (1989).
- [COE90] J. M. D. Coey & H. Sun, J. Mag. & Mag. Mat, Vol. 87 (1990) L251-L254.
- [COE91] J. M. D. Coey, H. Sun & D. P. F. Hurley, J. Mag. & Mag. Mat., Vol. 101 (1991) 310-316.
- [CUL78] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd edition, Addison-Wesley Publishing (1978).
- [DAA91] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly & M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. B, Vol. 44 No. 21 (1991) 12054-12057.
- [DEM88] D. B. de Mooij & K. H. J. Buschow, J. Less Comm. Met., Vol. 136 (1988) 207-215.
- [DJE65] C. Djega, Y. Lecocq & P. Lecocq, Colloque International du C.N.R.S.: "Propriétés thermodynamiques, physiques et structurales des dérivés semi-métalliques" Orsay (1965).
- [EBE76] J.P. Eberhart, "Méthodes de caractérisation des minéraux et des matériaux solides", Doin Ed., Paris (1976).
- [END92] M. Endoh, K. Nakamura & H. Mikami, IEEE Trans. on Mag., Vol. 28 No. 5 (1992) 2560-2562.
- [FIT] Logiciel FITRA, Bibliothèque informatique du Laboratoire Louis Néel, CNRS, Grenoble.

- [FLO52] J. V. Florio, R. E. Rundle & A. I. Snow, *Acta Cryst.*, Vol. 5 (1952) 449-457.
- [FLO56] J. V. Florio, N. C. Baenziger & R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, Vol. 9 (1956) 367-372.
- [FRA93] J. J. M. Franse & R. J. Radwanski, dans "Handbook of Ferromagnetic Materials", Vol. 7, K. H. J. Buschow Ed., Elsevier Science Publ. (1993).
- [FRE79] A. J. Freeman & J. P. Desclaux, *J. Mag. & Mag. Mat.*, Vol. 12 (1979) 11.
- [FRI69] J. Friedel, dans "Physics of Metal" Vol. I, Ed. J. M. Ziman, Cambridge Univ. Press (1969).
- [FRU91] D. Fruchart & S. Miraglia, *J. Appl. Phys.* Vol. 69 No. 8 (1991) 5578-5583.
- [FRU94] D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia & J. L. Soubeyrou, présenté dans le "Symposium on Metal Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications", 6-12 Novembre 1994, Fujiyoshida (Japon).
- [GAR93] L. M. Garcia, J. Bartolomé, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra & M. D. Kuz'min, *J. Appl. Phys.* Vol. 73 No. 10 (1993) 5908-5910.
- [GAR94] L. M. Garcia, R. Burriel, F. Luis, J. Bartolomé, E. Toney, D. Fruchart, J. L. Soubeyrou & D. Gignoux, *I.E.E.E. Trans. on Mag.*, Vol. 30 No. 2 (1994) 595-597.
- [GEN63] P. G. de Gennes, dans "Magnetism", Vol. 3, G. T. Rado & H. Suhl Eds., Academic Press, New York (1963).
- [GIG92] D. Gignoux, dans "Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramic", Vol. I, K. H. J. Buschow Ed., V. C. H. Publishers Inc., Weinheim (1993).
- [GON92] W. Gong & G. C. Hadjipanayis, *IEEE Trans. on Mag.*, Vol. 28 No. 5 (1992) 2563-2565.
- [GUB91] P. C. M. Gubbens, G. J. Boender, A. M. van der Kraan & K. H. J. Buschow, *Hyperfine Interactions*, Vol. 68 (1991) 329-332.
- [GUE91] M. Gueramian, K. Yvon & F. Hulliger, *J. Less Comm. Met.*, Vol. 175 (1991) 321-330.
- [GUI57] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie", 2ème édition, Dunod (1957).
- [HER68] A. Herpin, "Théorie du magnétisme", Presses Universitaires de France (1968).
- [HER91] J. F. Herbst, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 63 No. 4 (1991) 819-898.

- [HU90] B. P. Hu, H. S. Li, J. M. D. Coey & J. P. Gavigan, *Phys. Rev. B*, Vol. 41 No. 4 (1990) 2221-2228.
- [HUR92] D. P. F. Hurley & J. M. D. Coey, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol 4 (1992) 5573-5584.
- [HUR93] D. P. F. Hurley, Thèse, Trinity College Dublin (1993).
- [HUT64] M. T. Hutchings, dans "Solid State Physics", Vol. 16, Eds. F. Seitz & D. Turnbull, Academic Press (1964).
- [ISH94] S. Ishida, S. Asano & S. Fujii, *Physica B*, Vol. 193 (1994) 66-76.
- [ISN93] O. Isnard, Thèse, Université de Grenoble (1993).
- [ISN94a] O. Isnard et D. Fruchart, *J. of Alloys & Compounds*, Vol. 205 (1994) 1-15.
- [ISN94b] O. Isnard, à paraître (1994).
- [ISN94c] O. Isnard, P. Vuillet, A. Blaise, J. P. Sanchez, S. Miraglia & D. Fruchart, *J. Mag. & Mag. Mat.*, Vol. 131 (1994) 83-89.
- [ITC83] "International Tables for Crystallography", Vol. A, Teo Hahn Ed., D. Reide Publ. Co. (1983).
- [KOU92] X. C. Kou, C. Christides, R. Grössinger, H. R. Kirchmayr & A. Kostikas, *J. Mag. & Mag. Mat.*, Vol. 104-107 (1992) 1341-1343.
- [KUZ92] M. D. Kuz'min, *Phys. Rev B*, Vol. 46 No. 13 (1992) 8219-8226.
- [LI87] H. S. Li, Thèse, Université de Grenoble (1987).
- [LI91] H. S. Li & J. M. D. Coey, dans "Handbook of Ferromagnetic Materials", Vol. 6, K. H. J. Buschow Ed., Elsevier Science Publ. (1991).
- [LIU94] J. P. Liu, F. R. de Boer, P. F. de Châtel, R. Coehoorn & K. H. J. Buschow, à paraître (1994).
- [LOE91] M. Loewenhaupt, I. Sosnowska, A. Taylor and R. Osborn, *J. Appl. Phys.* Vol. 69 (1991) 5593.
- [LOE94] M. Loewenhaupt, P. Tils, D. P. Middleton, K. H. J. Buschow & R. Eccleston, *J. Mag. Mag. Mat.*, Vol. 129 (1994) L151-L154.
- [LOV84] S. W. Lovesey, "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Clarendon Press, Oxford (1984).

- [MEL87] M. Melamud, L. H. Bennett et R. E. Watson, *J. Appl. Phys.*, Vol. 61 No. 8 (1987) 4246-4248.
- [MOZ90] O. Moze, R. M. Ibberson & K. H. J. Buschow, *J. Phys: Condens. Matter*, Vol. 2 (1990) 1677-1681.
- [MUL88] A. Müller, *J. Appl. Phys.*, Vol. 64 No. 1 (1988) 249-251.
- [NEE36] L. Néel, *Ann. de Phys.*, Vol. 5 (1936) 232.
- [NÉE60] L. Néel, R. Pauthenet, G. Rimet & V. S. Giron, *J. Appl. Phys.*, Vol. 31 (1960) 27S.
- [NEW71] D. J. Newman, *Adv. in Physics*, Vol. 20 No. 84 (1971) 197-256.
- [NOR92] L. Nordström, M. S. S. Brooks & B. Johansson, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 4 (1992) 3261-3272.
- [OHA87] K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Olugi & Y. Tawara, *IEEE Trans. on Mag.*, Vol. Mag-23 No. 5 (1987) 3101-3104.
- [OBB88] S. Obbade, S. Miraglia, D. Fruchart, M. Pré, P. L'Héritier & A. Barlet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, T. 307, Série II (1988) 889-895.
- [OBB91] S. Obbade, Thèse, Université de Grenoble (1991).
- [PAR88] L. Pareti, O. Moze, D. Fruchart, P. L'Héritier & A. Yaouanc, *J. Less Com. Met.*, Vol. 142 (1988) 104-107.
- [PEA80] W. B. Pearson, *Zeitschrift für Kristallographie* 151, 301-315 (1980).
- [PIN93] C. Pinettes, Thèse, Université de Grenoble (1993).
- [PSY91] V. Psycharis, M. Anagnostou, C. Chistides & D. Niarchos, *J. Appl. Phys.*, Vol. 70 No. 10 (1991) 6122-6124.
- [QI92] Q. Qi, Y. P. Li & J. M. D. Coey, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 4 (1992) 8209-8220.
- [QI94] Q. Qi, R. Skomski & J. M. D. Coey, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 6 (1994) 3245-3252.
- [QUN92] W. Qun, Zhi-gang, L. Wei, X. C. Sun, Y. C. Chuang & F. R. de Boer, *J. Mag. & Mag. Mat.*, Vol. 109 (1992) 59-63.
- [RIE67] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, Vol. 22 (1967) 151-152.

- [RIE69] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 2 (1969) 65-71.
- [RIL86] C. Rillo, Thèse de Doctorat, Universidad de Zaragoza, Espagne (1986).
- [RIL91] C. Rillo, F. Lera, L. A. Angurel, A. Badia, J. Bartolomé, F. Palacio, R. Navarro & A. J. van Duynveldt, dans "Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems", R. A. Hein, T. L. Francavilla & D. H. Lieberman, Plenum Press, New York (1992).
- [ROD90] J. Rodriguez-Carvajal, XVth Cong. Int. Union of Crystallography, Proc. of the satellite Meeting on Powder Diffraction, Toulouse, France (1990).
- [RÖH87] J. Röhler, dans "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 10, K. A. Gschneidner, L. Eyring & S. Hufner Eds., North-Holland (1987).
- [ROS87] J. Rossat-Mignod, dans "Methods of Experimental Physics", Vol. 23 Neutron Scattering Part C, K. Sköld & D. L. Price Eds., Academic Press (1987).
- [RUD85] C. Rudowicz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 18 (1985) 1415-1430.
- [SEA92] V. F. Sears, *Neutron News*, Vol. 3 No. 3 (1992) 26-37.
- [SCH83] W. Schäfer & G. Will, *J. Less Comm. Met.*, Vol. 94 (1983) 205-212.
- [SCH93] R. Scherm & B. Fak, dans "HERCULES. Neutrons and Synchrotron radiation for Condensed Matter studies", Vol. I Theory, Instruments & Method, J. Baruchel, J. L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Regnard & C. Schlenker Eds., Springer Verlag & Les Editions de Physique (1993).
- [SKO94] R. V. Skolozdra, E. Toney, D. Gignoux, D. Fruchart & J. L. Soubeyrou, à paraître dans *J. Mag. & Mag. Mat.* (1994).
- [SOU94] J. L. Soubeyrou, D. Fruchart, D. Gignoux, R. V. Skolozdra & E. Toney, *Journées de la diffusion neutronique, Le Cap d'Agde* (1994).
- [STE51] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 65 no. 3A (1951) 209-215.
- [STE68] R. M. Sternheimer, M. Blume & R. F. Peierls, *Phys. Rev.*, Vol. 173 No. 2 (1968) 376-389.
- [STO48a] E. C. Stoner, *Rep. Prog. Physics*, Vol 11 (1948) 43-112.
- [STO48b] E. C. Stoner & E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, Vol. 240 (1948) 599.
- [STR65] K. J. Strnat, W. Ostertag, N. J. Adams & J. C. Olson, 5th Rare Earth Research Conf., Ames, IOWA (1965).
- [SUC54] W. Sucksmith & J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc., Série A*, Vol. 225 (1954) 362.
- [SUN93] H. Sun, M Akayama, K. Tatami & H. Fujii, *Physica B*, Vol. 183 (1993) 33-39.

- [SUN93b] H.Sun, Y. Morii, H. Fujii, M. Akayama, S. Funahashi, *Phys. Rev. B*, Vol. 48 No. 18 (1993) 13333-13339.
- [TEA68] E. T. Teatum, K. A. Gschneidner & J. T. Waber, "Los Alamos Scientific Laboratory", Report L.A.-4003 (1968).
- [TEN88] P. Tenaud, Thèse, Université de Grenoble (1988).
- [TOM94] E. Tomey, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux & D. Gignoux, *I.E.E.E Trans. on Mag.*, Vol. 30 No. 2 (1994) 684-686.
- [WAL85] W. E. Wallace, *Prog. Solid State Chem.*, Vol. 16 (1985) 127.
- [WAN93] Y. Z. Wang, B. P. Hu, X. L. Rao, G. C. Liu, L. Yin, W. Y. Lai, W. Gong & G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, Vol. 73 No. 10 (1993) 6251-6253.
- [WAN94] Y. Z. Wang, B. P. Hu, X. L. Rao, G. C. Liu, L. Song, L. Yin & W. Y. Lai, *J. App. Phys.*, Vol. 75 No. 10 (1994) 6226.
- [WAT61] R. E. Watson & A. J. Freeman, *Acta Cryst.*, Vol 14 (1961) 27.
- [YER90] A. S. Yermolenko, Ye. V. Shcherbakova, G. V. Ivanova & Ye. V. Belozerov, *Phys. Met. Metall*, Vol. 70 No. 2 (1990) 52-56.
- [ZHA89] L. Y. Zhang & W. E. Wallace, *J. Less Comm. Met.*, Vol. 149 (1989) 371-376.

Annexe: Publications de l'auteur

Pendant la préparation de cette thèse, l'auteur a participé aux travaux scientifiques mentionnés ci-dessous:

Publications Scientifiques:

1. *"Modulation of spin reorientation transition in the series $R(Fe,M)_{12}X_y$ ($R=Y, Nd, Ho$; $M=Mo, Ti$; $X=N, H$)"*.

E. Tomey, O. Isnard, A. Fagan, C. Desmoulins, S. Miraglia, J. L. Soubeyroux & D. Fruchart.

Journal of Alloys and Compounds, 191 (1993) 233-238.

2. *"Crystal Structure and Magnetic properties of the ternary compound $YFe_{8.6}Ti_{1.1}$ and its Hydride"*.

R. Revel, E. Tomey, J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, T. H. Jacobs & K. H. J. Buschow.

Journal of Alloys and Compounds, 202 (1993) 57-61.

3. *"Effects of Interstitials on the Transition Metal Sublattice Anisotropy in $YFe_{10.5}Mo_{1.5}Z_x$ ($Z=H, N$; $x=1$)"*.

E. Tomey, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux & D. Gignoux.

IEEE Trans. on Mag. 30 No.2 (1994) 684-686.

4. *"Neutron Diffraction and Magnetization studies of $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}D_x$ ($x=0, 0.9$)"*.

E. Tomey, M. Bacmann, D. Fruchart, S. Miraglia, J. L. Soubeyroux, D. Gignoux & E. Palacios.

IEEE Trans. on Mag. 30 No.2 (1994) 687-689.

5. *"Magnetic Phases of the $ErFe_{10.5-x}Co_xMo_{1.5}$ System"*.

L.M. Garcia, R. Burriel, F. Luis, E. Palacios, J. Bartolomé, E. Tomey, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux & D. Gignoux.

IEEE Trans. on Mag. 30 No.2 (1994) 595-597.

6. *"Structural and Magnetic Characterization of $NdFe_{10.8-x}Co_xMo_{1.2}$ "*.

F. Luis, R. Burriel, L. M. Garcia, E. Palacios, J. Bartolomé, E. Tomey, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, S. Miraglia, R. Fruchart & D. Gignoux.

IEEE Trans. on Mag. 30 No.2 (1994) 583-585.

7. "On the new interstitial $RFe_{10.5}Mo_{1.5}C_x$ series (R rare earth metal): Synthesis and magnetic properties".

R. V. Skolozdra, E. Tomey, D. Gignoux, D. Fruchart & J. L. Soubeyrou.

A paraître dans J. Mag. & Mag. Mat. (1994).

8. "Role of the (H, C, N) interstitial elements on the magnetic properties of iron Rare-Earth permanent magnet alloys".

J. L. Soubeyrou, D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia, E. Tomey.

A paraître dans Journal of Alloys and Compounds (1994).

9. "Magnetic and Structural properties of new carbides $RCo_9Si_2C_x$ ($R=Nd, Sm$)".

R. Skolozdra, L. Akselrud, D. Fruchart, D. Gignoux, Yu. Gorelenko, J. L. Soubeyrou & E. Tomey.

A paraître dans J. Mag. & Mag. Mat. (1994).

10. "Powder neutron diffraction study of $ErFe_{10.5-x}Co_xMo_{1.5}$ and $NdFe_{10.2-x}Co_xMo_{1.8}$ ".

R. Burriel, E. Palacios, L. M. Garcia, J. L. Soubeyrou, E. Tomey & D. Fruchart.

A paraître dans J. Mag. & Mag. Mat. (1994).

Communications aux Congrès

1. "Effets de l'insertion d'interstitiels et de la substitution de Co dans les alliages $R(Fe,Co)_{10.5}Mo_{1.5}Z_{1-\delta}$ ($Z=H, N$)".

E. Tomey, J. L. Soubeyroux, M. Bacmann & D. Fruchart.

Journées de la diffusion neutronique, 17-19 Mai 1993. La Grande-Motte (France).

2. "Effects of Interstitiels on the Transition Metal Sublattice Anisotropy in $YFe_{10.5}Mo_{1.5}Z_x$ ($Z=H, N; x=1$)".

E. Tomey, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux & D. Gignoux.

European Magnetic Materials and Applications, 24-27 Août 1993, Kózice (Slovaquia).

3. "Neutron Diffraction and Magnetization studies of $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}D_x$ ($x=0, 0.9$)".

E. Tomey, M. Bacmann, D. Fruchart, S. Miraglia, J. L. Soubeyroux, D. Gignoux & E. Palacios.

European Magnetic Materials and Applications, 24-27 Août 1993, Kózice (Slovaquia).

4. "Magnetic Phases of the $ErFe_{10.5-x}Co_xMo_{1.5}$ System".

L.M. Garcia, R. Burriel, F. Luis, E. Palacios, J. Bartolomé, E. Tomey, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux & D. Gignoux.

European Magnetic Materials and Applications, 24-27 Août 1993, Kózice (Slovaquia).

5. "Structural and Magnetic Characterization of $NdFe_{10.8-x}Co_xMo_{1.2}$ ".

F. Luis, R. Burriel, L. M. Garcia, E. Palacios, J. Bartolomé, E. Tomey, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, S. Miraglia, R. Fruchart & D. Gignoux.

European Magnetic Materials and Applications, 24-27 Août 1993, Kózice (Slovaquia).

6. "Le nouveau Diffractomètre Haute Résolution pour poudre BT1 du NIST (USA). Utilisation pour la Détermination de Structures Ferromagnétiques de composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}C$ avec $R=Ho, Er$ et Y ".

J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, D. Gignoux, R. V. Skolozdra & E. Tomey.

Journées de la Diffusion Neutronique, 18-20 Mai 1994, Le Cap d'Agde (France).

7. "Role of the (H, C, N) interstitial elements on the magnetic properties of iron Rare-Earth permanent magnet alloys".

J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia & E. Tomey.

11th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 5-8 Juillet 1994, Wroclaw (Pologne).

8. "Magnetic and Structural properties of new carbides $RCo_9Si_2C_x$ ($R=Nd, Sm$)".

R. Skolozdra, L. Akselrud, D. Fruchart, D. Gignoux, Yu. Gorelenko, J. L. Soubeyroux & E. Tomey.

International Conference on Magnetism, 22-26 Août 1994, Varsovie (Pologne).

9. "Powder neutron diffraction study of $ErFe_{10.5-x}Co_xMo_{1.5}$ and $NdFe_{10.2-x}Co_xMo_{1.8}$ ".

R. Burriel, E. Palacios, L. M. Garcia, J. L. Soubeyroux, E. Tomey & D. Fruchart.

International Conference on Magnetism, 22-26 Août 1994, Varsovie (Pologne).

10 "A Mössbauer and μ SR Study of $RFe_{9.5}Mo_{2.5}$ Alloys ($R=Y, Dy, Er, Nd, Sm$)".

J. Ayres de Campos, I. C. Ferreira, B. F. O. Costa, H. V. Alberto, L. P. Ferreira, P. J. Mendes, J. M. Gil, N. Ayres de Campos, G. Le Caer, E. Tomey, D. Fruchart & J. L. Soubeyroux.

2nd Patras University Euroconference on Spectroscopic Studies of Advanced Materials, 23-28 Septembre 1994, Patras (Grèce).

11. "Impact of the Hydrogen Uptake on the Magnetic Properties of $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ ".

E. Tomey, M. Bacmann, D. Fruchart, D. Gignoux & J. L. Soubeyroux.

International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals & Applications, 6-11 Novembre 1994, Fujiyoshida (Japan).

RESUME

La stabilisation de la structure cristalline ThMn_{12} dans les alliages $\text{R}(\text{Fe-M}')_{12}$ exige une réduction de la densité d'électrons de valence par rapport à celle apportée par 12 atomes de fer. Ceci est fait en substituant le fer par le molybdène. L'insertion des atomes interstitiels tels que $\text{Z}=\text{H}, \text{C}$ et N dans les alliages $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ provoque des modifications importantes de leurs propriétés physiques. Si pour les alliages, la taille de l'élément R se manifeste dans l'évolution du paramètre a de la maille élémentaire, au fur et à mesure du remplissage du site interstitiel c'est le paramètre c qui traduit la variation de taille de l'élément R .

La température d'ordre des alliages et le moment magnétique moyen du fer augmentent après l'insertion de Z . Les contributions à l'anisotropie magnétocristalline de l'élément R et du fer sont fortement modifiées par la présence de Z . En particulier, avec l'azote ou le carbone les deux contributions sont complètement changées en signe et amplitude.

L'étude par diffraction neutronique sur poudre a permis d'une part, de localiser l'hydrogène et d'autre part, de suivre l'évolution de la hiérarchie des moments magnétiques pour les différents sous-réseaux de fer. Des effets magnétoélastiques notables accompagnent la réorientation de spin dans l'alliage où $\text{R}=\text{Dy}$. La justification d'une configuration ferro ou ferrimagnétique oblique, requiert une réduction de symétrie selon l'analyse des représentations.

Une méthode numérique a été mise au point afin de reproduire les courbes d'aimantation mesurées sur poudre orientée tout en tenant compte du degré de désorientation des cristallites, pour une bonne détermination des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . Les courbes d'aimantation mesurées sur monocristal de $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ ont été reproduites par un calcul auto-cohérent selon un modèle d'interaction d'échange et de champ cristallin. On en déduit un ensemble de paramètres de champ cristallin $\{A_1^m\}$ qui permettent de reproduire de façon raisonnable les phases magnétiques stables à basse température pour la série des alliages.

Mot-Clefs

ALLIAGES DE TERRE RARE-METAUX DE TRANSITION
AIMANTS PERMANENTS
STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE
ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE

COMPOSES INTERSTITIELS
DIFFRACTION NEUTRONIQUE
AIMANTATION
ECHANGE ET CHAMP CRISTALLIN

ABSTRACT

For $R(\text{Fe-M}')_{12}$ alloys, The ThMn_{12} structure may be stabilised by a reduction of valence electronic density comparing with 12 iron atoms. It is made by substituting iron by molybdenum. The interstitial insertion (like $Z=\text{H}$, C and N) in the $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ alloys provokes remarkable modification in their physical properties. The a lattice parameter type of behaviour as a function of the R element size for alloys, is observed on the c lattice type behaviour parameter upon interstitial uptake.

The ordering temperature and magnetisation of alloys both increase upon the Z element insertion. The R and iron contributions to the magnetic anisotropy are markedly modified upon the Z element introduction. With nitrogen and carbon the two contributions are modified both in sign and magnitude.

Neutron powder diffraction studies have allowed to localise the hydrogen atom in the structure and to follow the changes in the magnetic moments of the different iron sites. Magneto elastic effects have been correlated to the spin reorientation transition for the $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ alloy. Justification of canted ferro or ferrimagnetic arrangements requires a symmetry lowering as shown by the representation theory.

A numerical calculation method has been put forward taking into account the grains misalignment to reproduce the magnetisation curves of magnetically oriented samples. This method allows to extract precise anisotropy constants K_1 and K_2 values. $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ single crystal magnetisation curves have been calculated using a self-consistent exchange and crystal electric field model. For alloys, a set of crystal field parameters $\{A_1^m\}$ has been deduced, thus yielding the stable ones low temperature magnetic phases.

RESUME

La stabilisation de la structure cristalline ThMn_{12} dans les alliages $\text{R}(\text{Fe-M}')_{12}$ exige une réduction de la densité d'électrons de valence par rapport à celle apportée par 12 atomes de fer. Ceci est fait en substituant le fer par le molybdène. L'insertion des atomes interstitiels tels que $\text{Z}=\text{H}, \text{C}$ et N dans les alliages $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ provoque des modifications importantes de leurs propriétés physiques. Si pour les alliages, la taille de l'élément R se manifeste dans l'évolution du paramètre a de la maille élémentaire, au fur et à mesure du remplissage du site interstitiel c'est le paramètre c qui traduit la variation de taille de l'élément R .

La température d'ordre des alliages et le moment magnétique moyen du fer augmentent après l'insertion de Z . Les contributions à l'anisotropie magnétocristalline de l'élément R et du fer sont fortement modifiées par la présence de Z . En particulier, avec l'azote ou le carbone les deux contributions sont complètement changées en signe et amplitude.

L'étude par diffraction neutronique sur poudre a permis d'une part, de localiser l'hydrogène et d'autre part, de suivre l'évolution de la hiérarchie des moments magnétiques pour les différents sous-réseaux de fer. Des effets magnétoélastiques notables accompagnent la réorientation de spin dans l'alliage où $\text{R}=\text{Dy}$. La justification d'une configuration ferro ou ferrimagnétique oblique, requiert une réduction de symétrie selon l'analyse des représentations.

Une méthode numérique a été mise au point afin de reproduire les courbes d'aimantation mesurées sur poudre orientée tout en tenant compte du degré de désorientation des cristallites, pour une bonne détermination des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . Les courbes d'aimantation mesurées sur monocristal de $\text{DyFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ ont été reproduites par un calcul auto-cohérent selon un modèle d'interaction d'échange et de champ cristallin. On en déduit un ensemble de paramètres de champ cristallin $\{A_1^m\}$ qui permettent de reproduire de façon raisonnable les phases magnétiques stables à basse température pour la série des alliages.

Mot-Clefs

ALLIAGES DE TERRE RARE-METAUX DE TRANSITION
AIMANTS PERMANENTS
STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE
ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE

COMPOSES INTERSTITIELS
DIFFRACTION NEUTRONIQUE
AIMANTATION
ECHANGE ET CHAMP CRISTALLIN

