

THESE

PRESENTEE PAR

Rénald Vert

le 14 octobre 1999

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
GRENOBLE 1**

(spécialité : physique)

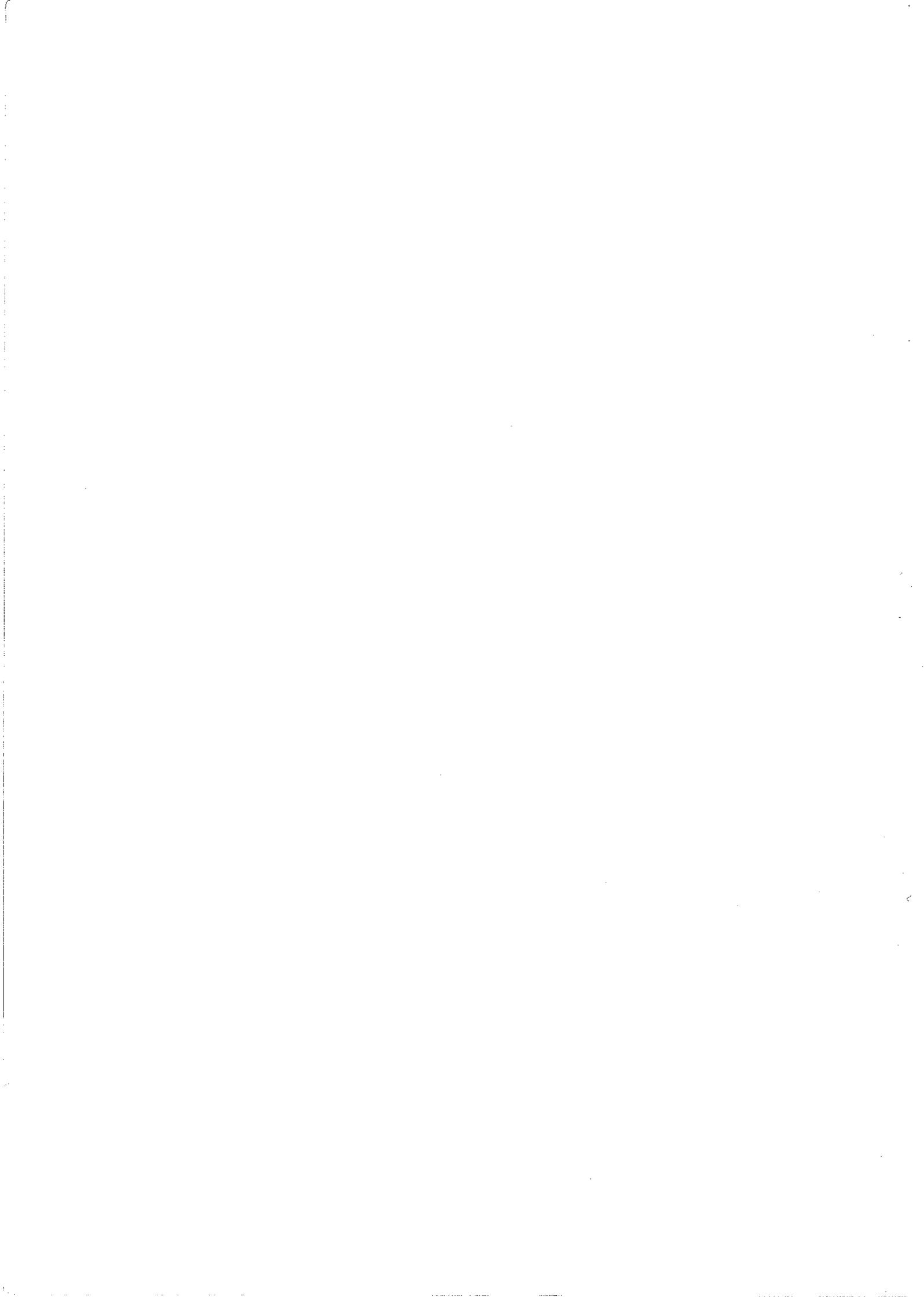
**Propriétés magnétiques et structurales des composés
magnétiques anisotropes de la famille $RFe_{12-x}M_xZ_y$**

(R = élément de terre rare, M = élément stabilisateur, Z = élément interstitiel)

JURY

| | |
|-----------------------|------------------------------------|
| Rapporteurs : | Mr. J. M. Moreau Mr. J. Teillet |
| Examineurs : | Mr. D. Givord Mr F. Vial |
| Directeurs de Thèse : | Mr. D. Fruchart Mr. D. Gignoux |

Thèse préparée en collaboration entre le Laboratoire Louis Néel et le Laboratoire de Cristallographie
CNRS-GRENOBLE



**A Corinne, ma femme
à ma famille**



REMERCIEMENTS

Cette thèse a fait l'objet d'une étroite collaboration entre le Laboratoire Louis Néel et le Laboratoire de Cristallographie. Je tiens à remercier Messieurs Dominique Givord et Denis Raoux, directeurs de ces deux Laboratoires pour l'accueil qu'ils m'ont accordé.

Monsieur D. Givord, président du jury, Messieurs J. M. Moreau et J. Teillet, rapporteurs et Monsieur F. Vial, examinateur, ont tous accepté de commenter ce mémoire. Qu'ils soient ici reconnus pour avoir consacré de leurs temps à mon travail.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Daniel Fruchart et à Damien Gignoux qui ont encadré ce travail de thèse durant ces trois dernières années. La grande disponibilité et les compétences de Damien m'ont fourni les atouts nécessaires à l'aboutissement de ce travail. Outre ses grandes connaissances de la physique, j'ai apprécié ses grandes qualités humaines. Les nombreuses discussions d'ordre scientifique ou d'ordre général avec Daniel ont toujours été d'un grand intérêt pour moi. J'ai fortement apprécié son enthousiasme et son dynamisme.

Ce travail a donné lieu à plusieurs collaborations, notamment avec Mademoiselle Berta Garcia-Landa (Université de Saragosse), Monsieur Yasushi Amako (Université de Matsumoto) Que ces personnes soient assurées de ma profonde amitié et se sentent associées à l'accomplissement de ce travail. J'ai aussi une pensée toute particulière pour le Professeur Roman Skolozdra (Université de Lviv) qui nous a malheureusement quittés brutalement. Je lui dois de m'avoir apporté toute sa science sur la synthèse des monocristaux.

Je ne peux pas oublier les techniciens et les ingénieurs qui ont contribué à résoudre mes petits ou mes grands problèmes techniques. Leurs grandes compétences ont été à l'origine de montages expérimentaux simples et efficaces. Je pense en particulier au pôle élaboration et au pôle instrumentation, sans oublier le maître "Jojo la science".

Ces deux laboratoires ont été le cadre de discussions qui m'ont été profitables pour conduire à bien ce travail, que soit remercié ici l'ensemble du personnel de ces deux laboratoires.

Tous ceux qui d'une façon ou d'une autre m'ont aidé durant ce travail trouvent ici ma reconnaissance, en particulier S. Girard et D. Oropeza deux stagiaires maîtrise.

J'ai une pensée particulière pour l'équipe sympathique des sportifs du laboratoire, dirigée par Joe Bar, à savoir : "Gadget, Don Juan, la Fée du Logis, le Mulet, le Bourain et Sport Billy,..."

Enfin, je tiens à remercier mes parents et tous mes proches qui m'ont soutenu tout le long de ce travail.

Moulinette

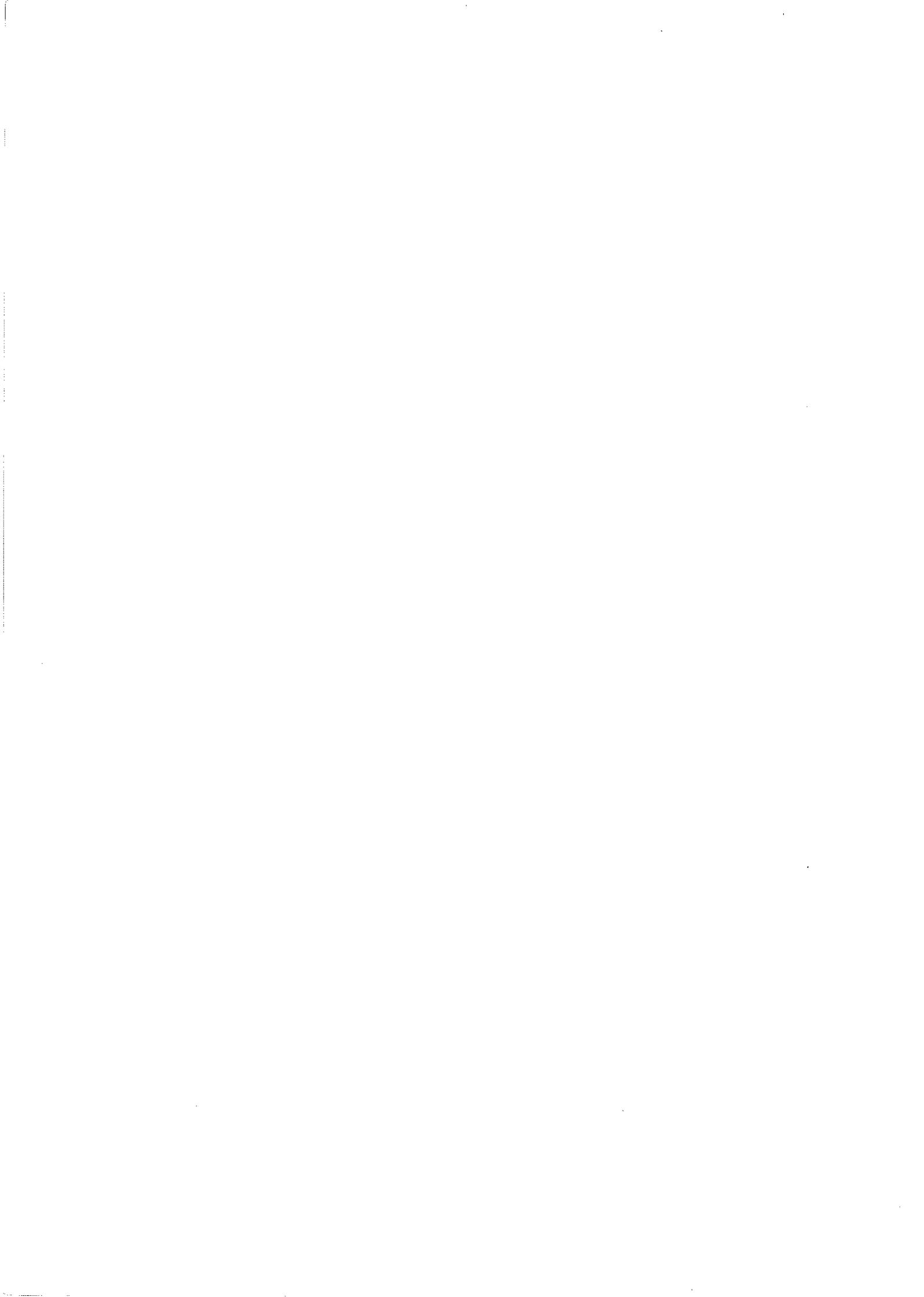


TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1 : Méthodes expérimentales | 5 |
| <i>1.1 Synthèse des composés</i> | 5 |
| 1.1.1 Alliages à l'état polycristallin | 5 |
| 1.1.2 Elaboration de monocristaux par la méthode de Czochralski | 7 |
| 1.1.3 Insertion d'éléments interstitiels | 9 |
| a) Réaction en phase gazeuse | |
| b) Réaction en phase solide | |
| <i>1.2 Techniques de caractérisation</i> | 11 |
| 1.2.1 Méthodes de diffraction et analyse | 11 |
| a) Diffraction de rayons X | |
| b) Diffraction de neutrons | |
| c) Méthode de Laue en retour | |
| 1.2.2 Analyse thermomagnétique | 15 |
| <i>1.3 Caractérisations magnétiques</i> | 16 |
| 1.3.1 Orientation des échantillons | 15 |
| a) Méthode d'orientation traditionnelle | |
| b) Conception et réalisation d'un nouvel appareillage d'orientation | |
| 1.3.2 Techniques de mesure de l'aimantation | 19 |
| a) Mesure d'aimantation traditionnelle | |
| b) Mesure polaire des trois composantes de l'aimantation | |
| <i>Bibliographie</i> | 25 |
| Chapitre 2: Méthodes d'analyse et modèles théoriques | 27 |
| <i>2.1 Propriétés magnétiques</i> | 27 |
| 2.1.1 Processus d'aimantation | 27 |
| a) Grain monocristallin | |
| b) Echantillon polycristallin | |

| | |
|--|-----------|
| 2.2 Les interactions d'échange dans les composés terres rares-métaux de transition 3d | 33 |
| 2.3 Analyse des courbes M_{\perp} et M_{\parallel} | 36 |
| a) Diagramme de phases magnétiques en l'absence de champ appliqué | |
| b) Exploitation des courbes expérimentales | |
| c) Analyse de la composante M_{\perp} | |
| d) Méthode de Sucksmith Thompson | |
| 2.4 Analyse des courbes d'aimantation de monocristaux | 42 |
| 2.5 Relation entre les descriptions microscopiques et macroscopiques de l'anisotropie : approximation du champ d'échange fort. | 44 |
| <i>Bibliographie</i> | 47 |
| | |
| Chapitre 3 : Les composés interstitiels $R(Fe-M)_{12}Z_y$: rappels des études antérieures | 49 |
| | |
| 3.1 Structure cristalline | 50 |
| 3.2 Rôle de l'élément M | 51 |
| 3.3 Relation avec la structure de type $SmCo_5$ | 51 |
| 3.4 Composés interstitiels | 54 |
| 3.5 Propriétés magnétiques des alliages $RFe_{12-x}M_xZ_y$ | 56 |
| a) Généralités | |
| b) Aimantation spontanée et température de Curie | |
| c) Effet de l'interstitiels sur ces propriétés | |
| d) Anisotropie des alliages $RFe_{12-x}M_x$ | |
| e) Modification de l'anisotropie avec la nature des éléments interstitiels | |
| <i>Bibliographie</i> | 63 |
| | |
| Chapitre 4 : Etude des composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}Z_y$ | 65 |
| | |
| 4.1 Synthèse de monocristaux $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ | 65 |
| 4.1.1 Propriétés magnétiques du monocristal de $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$ | 66 |
| a) Axe [001] | |
| b) Axe [100] | |
| c) Axes [010] et [110] | |
| 4.1.2 Propriétés magnétiques du monocristal de $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}$ | 72 |
| a) Détermination de la dépendance thermique de l'angle de facile aimantation à partir des mesures d'aimantation | |

| | |
|---|------------|
| b) Paramètres de champ cristallin de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | |
| 4.1.3 Propriétés magnétiques du monocristal de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | 78 |
| a) Détermination précise de la dépendance thermique de la direction de facile aimantation | |
| b) Paramètres de champ cristallin et d'échange de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | |
| c) Effet du champ appliqué | |
| 4.1.4 Discussion | 84 |
| a) Analyse macroscopique | |
| b) Analyse des directions de l'aimantation des composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ à partir des paramètres de champ cristallin de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | |
| 4.2 Poudres orientées $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | 94 |
| 4.2.1 Composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ (R = Tb, Nd) | 96 |
| a) $\text{TbFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | |
| b) $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | |
| 4.2.2 Etude de l'anisotropie des composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ Z (R = Er, Tm; Z = N) et (R = Er; Z = C) | 106 |
| 4.3 Conclusions | 109 |
| Bibliographie | 113 |
| | |
| Chapitre 5 : Influence du taux de molybdène sur les propriétés cristallographiques et magnétiques | 115 |
| | |
| 5.1 Les composés au molybdène | 115 |
| 5.1.1 Propriétés cristallographiques | 115 |
| 5.1.2 Propriétés magnétiques des composés $\text{RFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ | 118 |
| a) Température de Curie | |
| b) Aimantation | |
| 5.1.3 Analyse des propriétés magnétiques | 129 |
| a) Aimantation des sous réseaux de fer | |
| b) Interactions d'échange | |
| 5.2 Conclusions | 136 |
| Bibliographie | 137 |
| | |
| Chapitre 6 : Vers de nouveaux matériaux riches en fer | 133 |
| | |
| 6.1 Choix de l'élément M | 140 |
| a) Formation des composés binaires | |

| | |
|--|------------|
| b) A propos de la phase 1.12 | |
| c) Effet de volume, électronégativité, nombre d'électrons de valence | |
| 6.2 Synthèse et caractéristiques des composés $RFe_{12-x}M_x$ | |
| <i>avec $0.5 < x < 1$ et $M = Ta, Nb$</i> | 144 |
| a) Domaine de stabilité | |
| b) Paramètres cristallographiques et températures de Curie | |
| 6.3 Synthèse et caractéristiques des composés interstitiels | 146 |
| a) Concentration en élément interstitiel | |
| b) Paramètres cristallographiques et températures de Curie | |
| 6.4 Analyse des températures de Curie | 150 |
| 6.5 Anisotropie des composés $RFe_{11.35}Nb_{0.65}Z_y$ et | |
| $RFe_{11.4}Ta_{0.6}Z_y$ ($R = Lu, Ho$ et $Z = H, C$) | 152 |
| a) Mesures sur poudre orientée | |
| b) Analyse de la composante M_{\perp} | |
| 6.6 Diffraction neutronique | 163 |
| a) Analyse neutronique | |
| b) Relation entre la structure nucléaire et la structure magnétique | |
| 6.7 Perspectives | 168 |
| 6.8 Conclusions | 171 |
| Bibliographie | 173 |
| | |
| Conclusion générale | 175 |

INTRODUCTION

Depuis la découverte des composés RCO_5 en 1965 (R = élément de terre rare), il est bien établi que l'anisotropie élevée de la terre rare associée à une forte température de Curie et à une forte aimantation provenant du métal 3d sont des facteurs incontournables pour l'obtention d'aimants permanents de haute performance. Tout d'abord, les aimants de type SmCo_5 , puis à base de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ont largement été utilisés en tant qu'aimants permanents grâce à leur importante température de Curie . Cependant, leur prix de revient élevé a suscité un certain intérêt pour la recherche de nouveaux matériaux pour aimants permanents. Ces travaux ont essentiellement été menés à partir de systèmes ternaires dérivés des alliages binaires R-Fe. Ainsi en 1984, Sagawa et al. d'une part et Croat et al. d'autre part ont découvert les alliages à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Parmi les alliages à base d'élément de terre rare, ces composés sont à l'heure actuelle les plus utilisés, bien que leur température de Curie assez faible limite leur champ d'application. Comme cela est généralement observé dans les composés riches en fer, la faiblesse de cette température de Curie est à attribuer à des distances fer-fer courtes et à une diminution de la polarisation magnétique. D'où l'idée d'augmenter ces distances en insérant des éléments légers tels que l'hydrogène, l'azote ou le carbone dans la matrice métallique afin de dilater la maille cristallographique. L'augmentation de la température de Curie de 60 à 100% des alliages R_2Fe_{17} après hydruration a ouvert une nouvelle voie. Pour espérer obtenir de nouveaux matériaux à aimants permanents, les nombreuses études systématiques qui ont suivi ont alors montré de fortes modifications des propriétés magnétiques de l'alliage de départ en fonction de la nature de l'élément inséré. La carburation et la nitruration des alliages R_2Fe_{17} entraînent des améliorations des propriétés magnétiques (température de Curie, aimantation, anisotropie magnétocristalline) de certains composés qui peuvent prétendre rivaliser d'une façon avantageuse avec les alliages Sm-Co et Nd-Fe-B.

La phase RFe_{12} isotype de ThMn_{12} (dite 1.12) est absente des diagrammes de phases des composés binaires, mais elle peut être stabilisée en substituant au fer des éléments non magnétiques tels que Ti, V, Cr, Mo, Les composés obtenus sont particulièrement attractifs car ils peuvent contenir jusqu'à 11 atomes de fer par formule et leurs propriétés peuvent être ensuite améliorées en introduisant des éléments interstitiels (H, N, C).

Le molybdène se prête bien à la stabilisation de la phase 1.12 et les composés $\text{RFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ont été plus particulièrement étudiés à Grenoble. En particulier l'intérêt fondamental a d'abord porté sur les propriétés structurales et magnétiques des composés intermétalliques d'éléments de terre rare $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et à l'effet des éléments interstitiels. Certains points restaient obscurs, notamment au niveau du diagramme de phase magnétique. Dans un premier temps, nous avons focalisé notre attention sur les composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ afin de compléter et de réduire certaines ambiguïtés qui

pouvaient encore persister dans ces diagrammes. D'autre part, grâce au large domaine de solubilité existant avec les composés à base de molybdène, nous avons entrepris une étude systématique de l'évolution des propriétés magnétiques et structurales des composés $RFe_{12-x}Mo_x$ en fonction de x .

Les résultats obtenus à partir des études fondamentales effectuées sur les composés 1.12 stabilisés par le molybdène, nous ont conduits à explorer plus finement le tableau périodique. L'objectif était de révéler un ou plusieurs éléments susceptibles de stabiliser la phase 1.12 avec des concentrations en fer plus riches que celles existantes, leur température de Curie étant supérieure à celle des composés de type R_2Fe_{17} .

Ce mémoire s'articule autour de six chapitres qui sont répartis de la manière suivante :

Dans le **premier chapitre**, nous décrivons les méthodes expérimentales utilisées.

Le **chapitre 2** présente les méthodes d'analyse et les modèles théoriques qui ont été les plus utilisés au cours de ce travail.

Le **chapitre 3** est dédié à une brève présentation des connaissances sur les composés de type $ThMn_{12}$.

Le **chapitre 4** est consacré à l'étude des réorientations de spins observées dans certains composés de la famille $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$. La première partie de ce chapitre s'adresse à l'analyse des courbes d'aimantation de monocristaux ($YFe_{10.5}Mo_{1.5}$, $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}$, $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$). Pour cette tâche, il est impératif d'obtenir une détermination précise de l'angle que fait la direction de facile aimantation avec l'axe c de la structure. Pour cette raison, la variation thermique de cet angle a été déterminée à partir de la mesure des composantes polaires de l'aimantation. Cette technique a également été effectuée sur des poudres orientées, en particulier avec les composés $TbFe_{10.5}Mo_{1.5}$, $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}$ et $RFe_{10.5}Mo_{1.5}Z$ (avec $R = Er, Tm$; $Z = N$) et ($R = Er$; $Z = C$).

Le **chapitre 5** est consacré à l'influence du taux de molybdène sur les propriétés cristallographiques et magnétiques des composés $RFe_{12-x}Mo_x$.

Le **chapitre 6** rapporte sur la recherche de nouveaux matériaux riches en fer. Après l'analyse critique des critères de stabilisation de la phase 1.12, il ressort que le tantale et le niobium peuvent stabiliser cette phase avec de très fortes proportions en fer. Nous présentons alors dans la suite du chapitre les résultats obtenus sur les composés $RFe_{11.35}Nb_{0.65}$ et $RFe_{11.4}Ta_{0.6}$ et ensuite l'effet des éléments interstitiels sur leurs propriétés cristallographiques et magnétiques de ces nouveaux matériaux. Suite aux fortes modifications de leurs propriétés d'anisotropie après insertion d'éléments interstitiels, nous avons plus particulièrement étudié à la fin de ce chapitre l'anisotropie magnétocristallines des composés $HoFe_{11.35}Nb_{0.65}Z_y$.

Finalement, la synthèse de tous les résultats obtenus dans ce travail de thèse est présentée dans une **conclusion générale**.

Durant la fusion, l'enceinte est purifiée à l'aide d'un barreau de titane porté à haute température (getter).

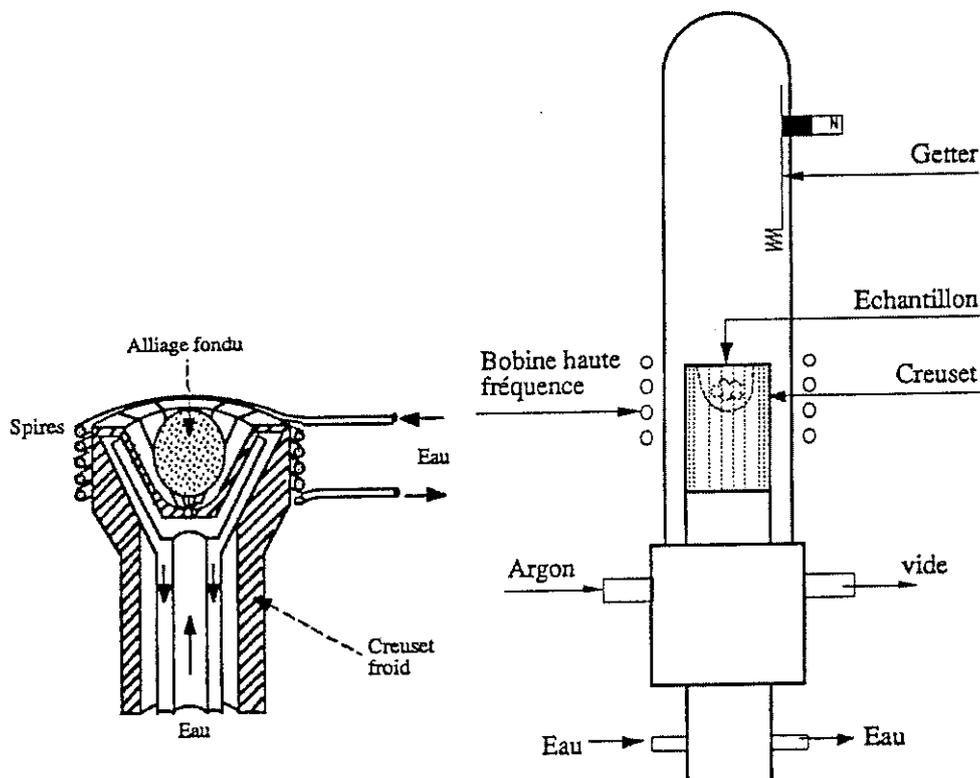


Fig. 1.1 : Schéma du creuset froid et du four à induction

Les échantillons sont synthétisés à partir d'éléments de pureté 4N pour le fer et 3N pour le métal stabilisateur M et les éléments de terre rare. La fusion des alliages est faite en deux étapes. Une première réaction permet d'abaisser le point de fusion de l'élément stabilisateur M ($M = Mo$ $T_f = 2617^\circ\text{C}$, $M = Ta$ $T_f = 2996^\circ\text{C}$, $M = Nb$ $T_f = 2468^\circ\text{C}$) en formant l'alliage binaire Fe-M. L'élément de terre rare est ensuite introduit avec un léger excès pour compenser les pertes dues à la faible tension de vapeur saturante de ces métaux. Le pourcentage en excès dépend de l'élément de terre rare utilisé. Dans la plus part des cas, un excès de l'ordre de 2 à 3% est suffisant. Les alliages ainsi obtenus sont refroidis et de nouveaux fondus. Cette opération est répétée cinq à six fois afin d'homogénéiser les lingots.

Des recuits d'homogénéisation à l'état solide ont été pratiqués sur chaque échantillon. Ils sont destinés à supprimer les tensions internes dues à la solidification rapide et permettent l'obtention d'une phase cristallographique unique. L'échantillon est enveloppé dans une feuille de tantale, puis scellé dans une ampoule de silice sous vide primaire. L'alliage est ensuite placé dans un four (équipé de thermocouple platine-platine rodé), à une température variant entre 800°C et 1100°C , pendant une période pouvant aller de quelques jours à trois semaines.

1.1.2 Elaboration de monocristaux par la méthode de Czochralski

L'installation est schématisée sur la figure 1.2. Un échantillon polycristallin massif est placé dans le creuset froid situé à l'intérieur d'une enceinte, dans laquelle on fait un vide secondaire (10^{-9} bar) avant d'introduire de l'argon de haute pureté. Ce dernier est encore purifié par la présence du getter. Le composé est porté à sa température de fusion selon le principe du creuset froid décrit au 1.1.1. Un germe (aiguille polycristalline du matériau) ou à défaut une aiguille en métal réfractaire tungstène) est fixé verticalement au-dessus du bain sur une tige animée d'un mouvement de rotation et de translation, pilotée par un boîtier de commande. On approche lentement le germe du bain fondu et par capillarité, on espère isoler un grain monocristallin. Le mouvement de rotation du germe impose une direction de croissance et l'homogénéisation du bain; le mouvement de translation permet le tirage du cristal.

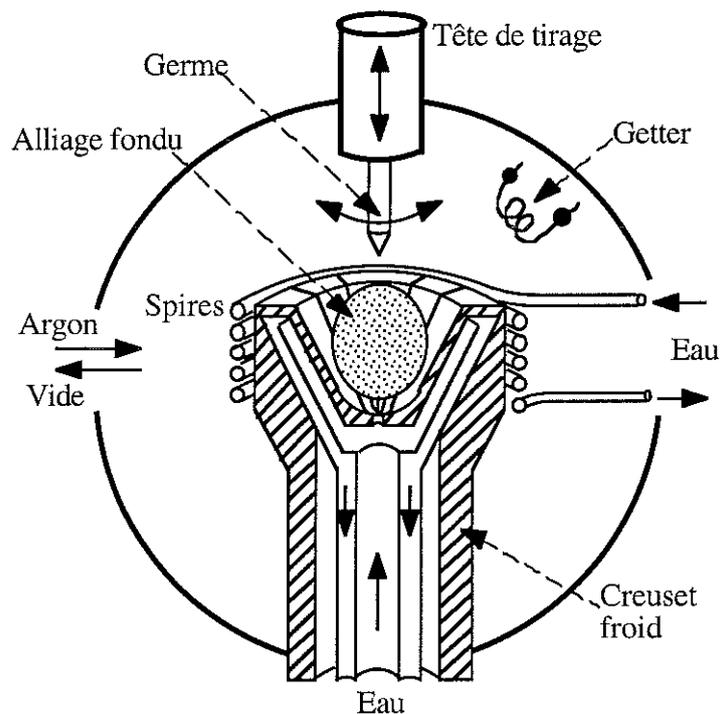


Fig. 1.2 : Schéma du dispositif de croissance par tirage à partir du bain fondu

Devant la richesse des informations obtenues à partir des composés monocristallins, le laboratoire Louis Néel a décidé de perfectionner l'ancien appareillage qui servait à synthétiser des monocristaux. Cette mission nous a été confiée et nous avons opté pour la solution qui nous semblait la mieux adaptée aux exigences du laboratoire. Sur la figure 1.3, nous avons schématisé la solution que nous avons retenue. La réalisation et la conception de cette canne de tirage de monocristaux ont été faites par le SERAS. Cette nouvelle canne a permis d'obtenir :

- une réduction d'un facteur 158 du volume de pompage,
- une réduction d'un facteur 21 de la surface de portée de joint,

- une enceinte du four tubulaire, en verre, pyrex ou quartz,
- une meilleure visibilité pendant le tirage.

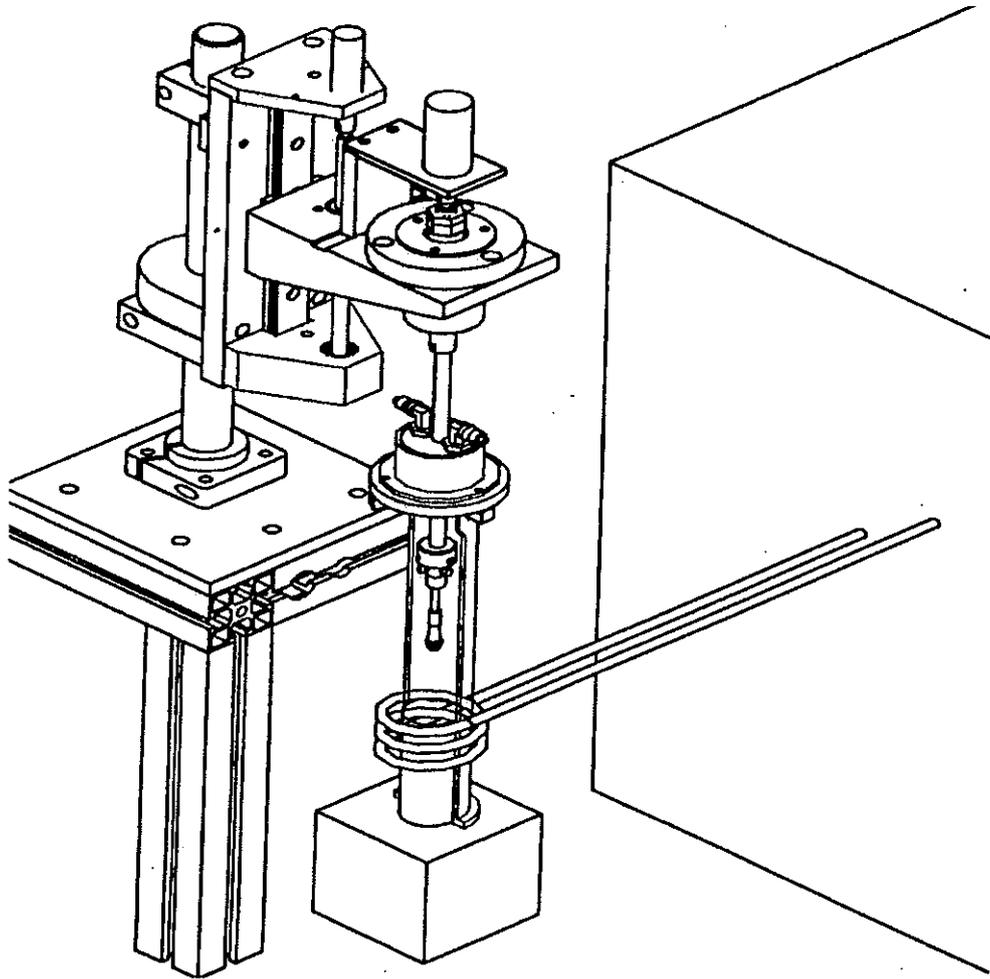


Fig. 1.3 : Schéma de la nouvelle tête de tirage du Laboratoire Louis Néel

L'extraction d'un monocristal est une manipulation longue et délicate et plusieurs essais sont nécessaires. Dans un premier tirage, le germe utilisé est une aiguille en W ou Mo. Le second tirage utilisera un germe cylindrique polycristallin, obtenu par carottage du lingot issu du premier tirage. Nous répétons plusieurs fois cette même opération jusqu'à l'obtention d'un germe monocristallin sur 2 à 3 mm. Ce germe est ensuite utilisé pour le tirage suivant. La réussite de la synthèse d'un monocristal dépend de plusieurs facteurs expérimentaux tels que la vitesse de translation, la vitesse de rotation, la température au niveau du front de solidification, le gradient de température au cours du tirage. Ces valeurs sont fixées manuellement à partir des sensations visuelles. Plusieurs tentatives seront nécessaires pour optimiser les caractéristiques expérimentales. Les monocristaux de la famille des 1.12 sont loin d'être les plus faciles à obtenir. Un effort considérable en temps (deux à trois mois) est nécessaire pour essayer d'isoler un monocristal de quelques mm^3 . A ce jour, seuls quelques monocristaux de la série RFe_{11}Ti [1-2] et $\text{RFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ [3] ont été obtenus.

1.1.3 Insertion d'éléments interstitiels

Nous disposons de deux techniques pour l'insertion d'éléments interstitiels. La première met en jeu une réaction solide gaz et permet de préparer les hydrures et les nitrures. La seconde est spécifique à la préparation de carbure; elle se fait par diffusion de carbone à l'état solide.

a) Réaction en phase gazeuse

Cette méthode consiste à soumettre l'alliage de départ à une forte pression d'hydrogène ou d'azote. La réaction se déroule dans des autoclaves en acier inoxydable spécialement conçus pour cette élaboration. Le montage expérimental est schématisé sur la figure 1.4.

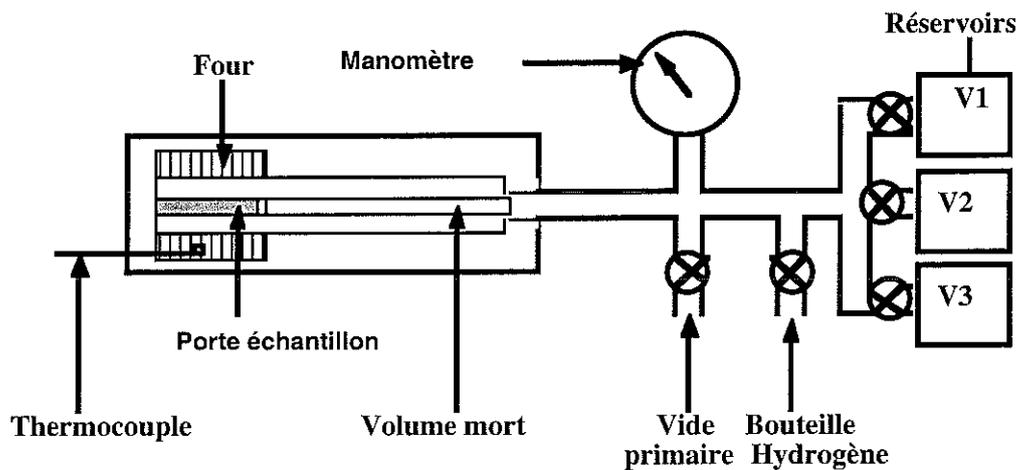


Fig. 1.4 : Schéma du banc employé pour l'insertion d'hydrogène ou d'azote

L'alliage est finement broyé et tamisé jusqu'à l'obtention de particules de taille inférieure à $40\ \mu\text{m}$. La poudre est ensuite placée dans une ampoule en Pyrex fermée par un bouchon en silice. L'ensemble est disposé à l'intérieur de l'enceinte sous une haute pression d'hydrogène ou d'azote (≈ 20 bars). Pour activer la cinétique de la réaction, l'échantillon est porté à une température de 240°C pour les hydrures et de 380°C pour les nitrures. Dans ces conditions, le système est maintenu pendant quelques heures pour l'insertion d'hydrogène et pendant quelques jours pour l'insertion d'azote. L'évaluation de la quantité d'atomes interstitiels absorbés par l'alliage se fait en comparant la masse de l'échantillon avant et après le traitement.

L'hydruration d'un composé augmente les paramètres de maille et peut conduire à l'apparition de fissure au sein du matériau voire même à sa réduction en poudre. Pour essayer d'hydrurer un monocristal, nous avons été amenés à fabriquer le dispositif schématisé sur la figure 1.5. L'échantillon est déposé au centre d'une capsule remplie de poudre de silice. Une pression hydrostatique est alors exercée à l'aide de deux pistons déplacés à l'aide de vis; ceci afin de limiter les risques de réduire le monocristal en poudre. Avec ce système, nous estimons qu'une pression hydrostatique de $10^4\ \text{kg/cm}^2$ peut être appliquée sur l'échantillon. L'hydruration a été effectuée en soumettant la capsule à une température de 350°C et à une pression d'hydrogène de 20 bars.

Ne connaissant pas exactement les conditions opératoires, nous avons entrepris d'hydrurer un polycristal. Le premier essai n'a pas conduit à une augmentation de la température de Curie, ce qui signifie que le composé n'a pas absorbé d'hydrogène. Dans un deuxième essai, la pression hydrostatique est appliquée non plus par de la poudre de SiO₂ mais par un mélange égal en volume de SiO₂ et de poudre polycristalline de même composition que le polycristal à hydrurer. Dans ces conditions, le polycristal a été réduit en poudre. Nous avons effectué d'autres tests pour préciser les conditions expérimentales (durée d'activation, proportion de silice,...). Malheureusement, nous n'avons pas obtenu les résultats espérés pour envisager d'hydrurer un monocristal par cette technique. Devant la difficulté d'obtenir des monocristaux contenant des éléments interstitiels de haute qualité, nous avons renoncé à l'étude des propriétés des composés interstitiels à partir de monocristaux. Cependant pour suivre l'évolution des propriétés d'anisotropie en fonction du taux et de la nature de l'élément interstitiel, nous avons entrepris une étude à partir de poudre orientée sous champs. L'un des objectifs du paragraphe 1.3.1.b a été de concevoir un nouveau dispositif expérimental pour déterminer précisément les propriétés d'anisotropie à partir de poudre orientée.

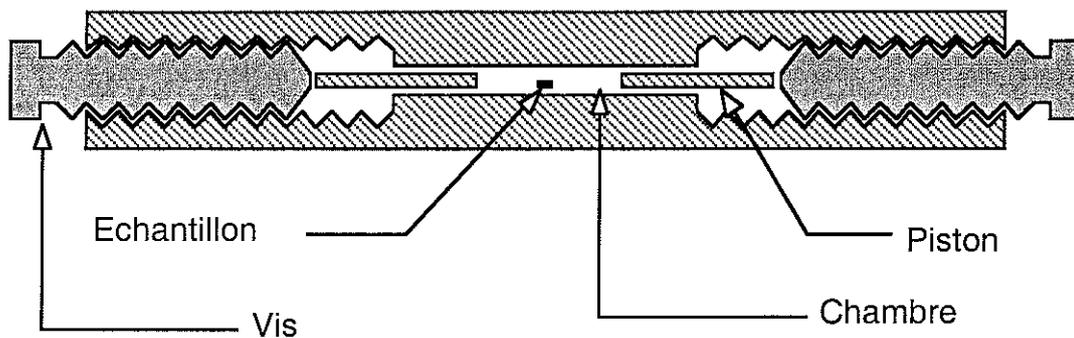
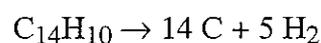


Fig. 1.5 : Schéma de la capsule pour l'hydruration d'un monocristal

b) Réaction en phase solide

L'insertion des atomes de carbone dans la matrice métallique de l'alliage se fait par une technique originale et très facile à mettre en oeuvre. En effet, la poudre de l'alliage finement broyée et tamisée (40 µm) est soigneusement mélangée avec de la poudre d'anthracène (C₁₄H₁₀). Ce mélange est compacté en tablettes d'environ trois grammes, sous une pression de 5 kbar. Les pastilles ainsi obtenues sont introduites dans des ampoules en silice. Pour piéger l'hydrogène qui est libéré pendant la réaction, on a ajouté dans l'ampoule quelques petits morceaux de magnésium. Ces ampoules sont ensuite scellées sous vide et chauffées à 420°C pendant quatre à cinq jours. A cette température, l'anthracène se décompose selon la réaction suivante :



Le carbone ainsi libéré lors de cette réaction réagit avec l'alliage par diffusion à l'état solide. Pratiquement, on ajoute toujours un léger excès d'anthracène par rapport aux proportions stoechiométriques.

1.2 Techniques de caractérisation

Dans ce paragraphe, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour identifier et caractériser les échantillons. On décrit deux types d'expérience:

- la diffraction de rayons X et de neutrons,
- la mesure de la température de Curie.

1.2.1 Méthodes de diffraction et analyse

Depuis son développement en 1913, la diffraction de rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées pour la détection et l'identification des phases cristallines. De nombreux ouvrages décrivent les principes de la diffraction et ne seront pas repris ici [4,5]. Rappelons qu'il existe deux types d'expérience de diffraction basée sur la loi de Bragg ($n\lambda_0 = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$). La première consiste à utiliser une onde monochromatique et à mesurer l'intensité des raies diffractées pour différentes positions de l'ensemble détecteur-échantillon. La seconde utilise une onde polychromatique et un détecteur fixe à "énergie dispersive". Nous avons largement utilisée ces deux méthodes, soit pour obtenir des diagrammes de diffraction sur poudre (1^{ère} méthode), soit pour orienter des monocristaux (2^{ème} méthode).

Rappelons que l'intensité I_{hkl} diffractée par une poudre soumise à un rayonnement d'intensité I_0 s'écrit :

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \frac{\lambda_0^3 l_s}{8\pi r} K_R K_G \frac{j_{hkl}}{V^2} L_P |F_{hkl}|^2 \quad (1.1)$$

avec :

λ = longueur d'onde de la radiation

l_s = hauteur de la fente du détecteur

r = distance entre le détecteur et l'échantillon

K_R et K_G = constantes qui dépendent de l'échantillon et de la configuration expérimentale.

j_{hkl} = multiplicité d'une réflexion (hkl)

V = volume de la maille élémentaire

L_P = Pour les rayons X, L_P est la combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation pour la géométrie du diffractomètre; dans le cas d'un faisceau

monochromatique non polarisé : $L_P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$

Pour les neutrons, ce terme se réduit au facteur de Lorentz :

$$L_P = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}}$$

F_{hkl} = facteur de structure. Son expression analytique est :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^{\text{maille}} f_{i(hkl)} \exp - 2i\pi \{ \mathbf{h}_j \mathbf{x}_j + B_i \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda_0^2} \}$$

où $f_{i(hkl)}$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome i , son expression dépend du rayonnement utilisé [6], \mathbf{h}_j (h, k, l) sont les indices de Miller d'une réflexion et \mathbf{x}_j (x_i, y_i, z_i) sont les coordonnées réduites de l'atome i dans la maille.

Les constantes qui apparaissent dans l'équation (1.1) définissent un facteur d'échelle S qui est commun à toutes les réflexions. Habituellement, l'intensité diffractée s'écrit alors sous la forme :

$$I_{hkl} = S J_{hkl} L_P |F_{hkl}|^2$$

Les diagrammes de diffraction de poudre consistent à enregistrer l'intensité des pics de diffraction (photons ou neutrons) en fonction de l'angle de Bragg (2θ). De la position angulaire des raies diffractées, nous pouvons obtenir des informations structurales ou des informations sur la structure magnétique. On présente dans les trois paragraphes suivants, la diffraction de rayons X sur poudre, la diffraction de neutrons sur poudre et la diffraction de Laue sur monocristal.

a) Diffraction de rayons X

Pour analyser la phase cristallographique ainsi que la qualité de nos échantillons, nous avons utilisé systématiquement des expériences de diffraction de rayons X sur poudre avec deux dispositifs expérimentaux :

* Diffractomètre à poudre θ - 2θ

A chaque étape de l'élaboration, nous avons effectué des spectres de rayons X. La vérification de la pureté de l'échantillon a été testée à partir d'un diffractomètre à poudre, muni d'une anticathode de fer ($K_{\alpha 1} = 1.9373$) et associé à un multicompteur. Le logiciel MACGONIO (développé au laboratoire de Cristallographie) permet de piloter le compteur sur un domaine angulaire qui s'étend de 10 à 100 degrés (2θ). Le fichier résultat contient l'intensité des raies diffractées en fonction de l'angle de Bragg (2θ). L'identification des phases annexes a été facilitée par l'utilisation du logiciel EVA permettant la comparaison du diffractogramme mesuré aux fiches J.C.P.D.S [6]. Les paramètres de maille sont affinés à l'aide du programme CELREF, basé sur la méthode des moindres carrés pour les valeurs de $\sin^2 \theta$.

* Chambre à focalisation

On a aussi utilisé une chambre à focalisation de type Guinier-Häag [4], en montage en transmission, associé à un monochromateur. La radiation utilisée est toujours celle du fer ($K_{\alpha 1} = 1.9373 \text{ \AA}$). L'utilisation de cette chambre à focalisation et de la radiation K_{α} du fer offre une bonne résolution des lignes de diffraction et un faible fond continu (pas de fluorescence).

Le produit, réduit en poudre très fine, est mélangé avec du silicium de haute pureté (5N) qui sert d'étalon interne. Le mélange est réparti sur un morceau de ruban adhésif qui est ensuite fixé sur le porte-échantillon. Durant la période d'irradiation, l'échantillon est mis en rotation pour donner toutes les orientations possibles. Un vide primaire est maintenu dans l'enceinte pour limiter le bruit de fond dû à la diffusion de l'air. L'analyse du spectre se fait par l'intermédiaire d'un microdensitomètre. Le logiciel SCANPI permet d'estimer la valeur des angles de réflexion et l'intensité de chacune des raies. La procédure d'identification des phases et de détermination des paramètres de maille est analogue à celle évoquée ci-dessus.

b) Diffraction de neutrons

L'origine de l'interaction matière-rayonnement est différente selon le rayonnement utilisé. En effet, le photon est sensible à l'environnement électronique d'un noyau et donne donc accès à des informations structurales. En ce qui concerne le neutron, l'interaction se fait au niveau nucléaire, il est donc indispensable d'utiliser un réacteur de neutrons à haut flux pour diminuer le temps d'observation. De plus par son spin demi-entier, le neutron interagit avec les électrons célibataires de l'atome sondé permettant d'affiner en plus la structure magnétique. Les diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre ont été enregistrés sur le diffractomètre à 2 axes, D1B de l'Institut Laue Langevin, schématisé sur la figure 1.6.

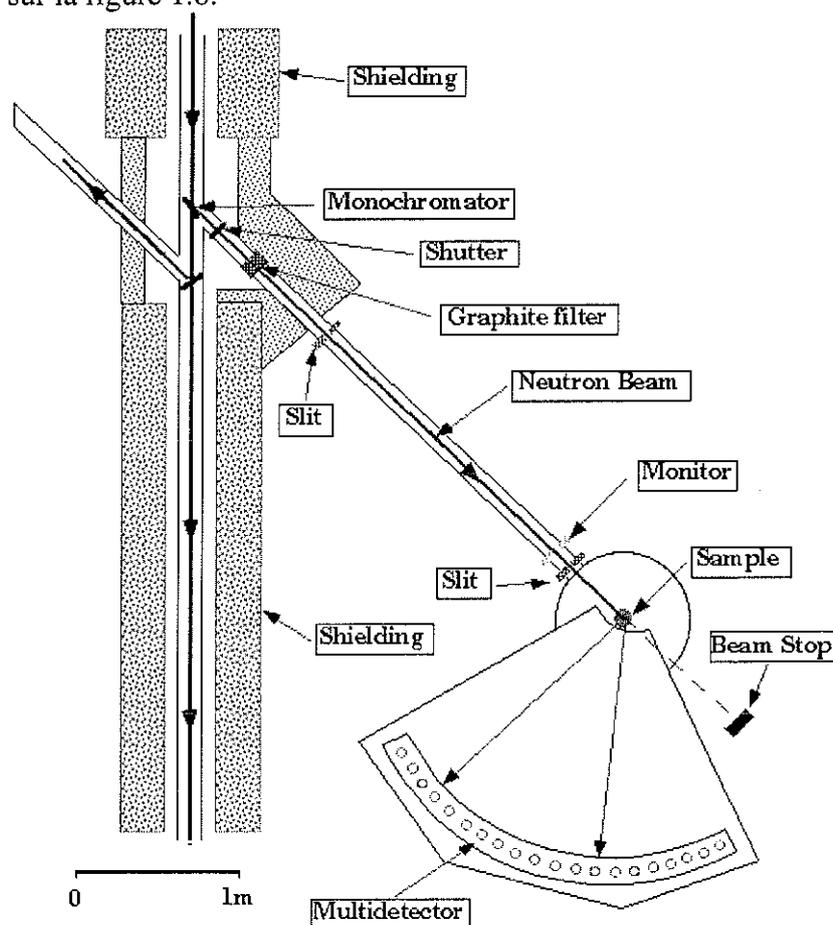


Fig. 1.6 : Représentation simplifiée de l'instrument D1B

Sur ce type de diffractomètre, de nombreuses expériences sont dédiées à la détermination des structures magnétiques. Pour les faibles angles de diffraction, la résolution spatiale est d'environ 0.2° rendant possible une détermination précise des pics de diffraction. Trois monochromateurs en graphite pyrolytique (réflexion 002) focalisent le faisceau au niveau de l'échantillon fournissant un flux de 6.5×10^6 neutrons/cm² pour une longueur d'onde de 2.52 Å. Sur ce même diffractomètre, il est également possible d'utiliser un jeu de monochromateurs en germanium (réflexion 311) pour travailler avec une longueur d'onde de 1.28 Å sous un flux de 0.4×10^6 neutrons/cm². L'instrument est muni d'un multidétecteur composé de 400 cellules sur un domaine angulaire qui couvre 158° ($2 < 2\theta < 160^\circ$). Un ensemble cryogénique à débit d'hélium gazeux permet de faire des études en température dans la gamme de 1.5-300 K. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel FULLPROF [7], qui est basé sur la méthode de Rietveld [8].

c) Méthode de Laue en retour

Dans le cas d'une radiation monochromatique (§ 1.2.1.a et § 1.2.1.b), chaque famille (hkl) du réseau direct est représentée par un point R_{hkl} dans le réseau réciproque. Une carte du réseau réciproque s'obtient par un balayage angulaire du détecteur. La méthode de Laue disponible au Laboratoire Louis Néel utilise un faisceau polychromatique de rayons X, correspondant au ralentissement des électrons à travers une anticathode en tungstène et les raies de désexcitation des atomes de cette anticathode. Les électrons sont accélérés sous une tension de 30 kV. On estime que les longueurs d'onde du rayonnement qui explorent la matière sont comprises entre 0.41 Å et 3 Å. Parmi celles-ci, il existera une longueur d'onde λ et ses harmoniques $\lambda/2, \lambda/3, \dots$ qui pourront donner naissance à un faisceau diffracté. L'ensemble des rayons diffractés est enregistré sur un film plan photographique normal au faisceau incident et situé entre 2 et 5 cm de l'échantillon. Dans notre montage, dit diagramme de Laue en retour, le film plan est traversé par le collimateur et reçoit les rayons diffractés en retour par la surface de l'échantillon.

Le faisceau diffracté comprend certaines radiations dont la longueur d'onde est fonction de l'angle d'incidence et de la distance réticulaire des plans réflecteurs. Comme il n'est pas possible de déterminer simplement la longueur d'onde des divers faisceaux diffractés, le diagramme de Laue ne permet pas de déterminer directement la maille du réseau. Cette méthode donne donc la disposition relative des divers plans réticulaires, mais non les distances inter-réticulaires. Elle est donc principalement utilisée pour déterminer les éléments de symétrie du cristal, qui apparaissent sur le diagramme et pour trouver l'orientation d'un cristal connu.

1.2.2 Analyse thermomagnétique

Parallèlement à la caractérisation structurale, la température de Curie est une constante physique propre à chaque matériau. Pour mesurer le point d'ordre des composés ferromagnétiques qui s'ordonnent au-dessus de l'ambiante, nous avons utilisé l'installation du laboratoire de Cristallographie.

Cette installation est une balance de type Faraday qui est schématisée sur la figure 1.7. L'échantillon est placé à l'intérieur de l'entrefer d'un aimant, dont la forme géométrique permet d'obtenir un gradient de champ constant. Il est soumis à une force magnétique $\vec{F} = \mu_0(\vec{m} \cdot \vec{\nabla})\vec{H}$ où \vec{m} est le moment magnétique de l'échantillon et H le champ magnétique. Un détecteur magnétique enregistre le déplacement de l'échantillon sous l'action de cette force, qui est directement proportionnelle à l'aimantation du composé. Une résistance entoure l'échantillon permettant de faire varier la température de 20°C à 900°C. Les rampes utilisées pour nos études sont typiquement de 5 à 10°/mn. Afin d'éviter tout risque d'oxydation, les échantillons sont scellés dans une ampoule sous vide.

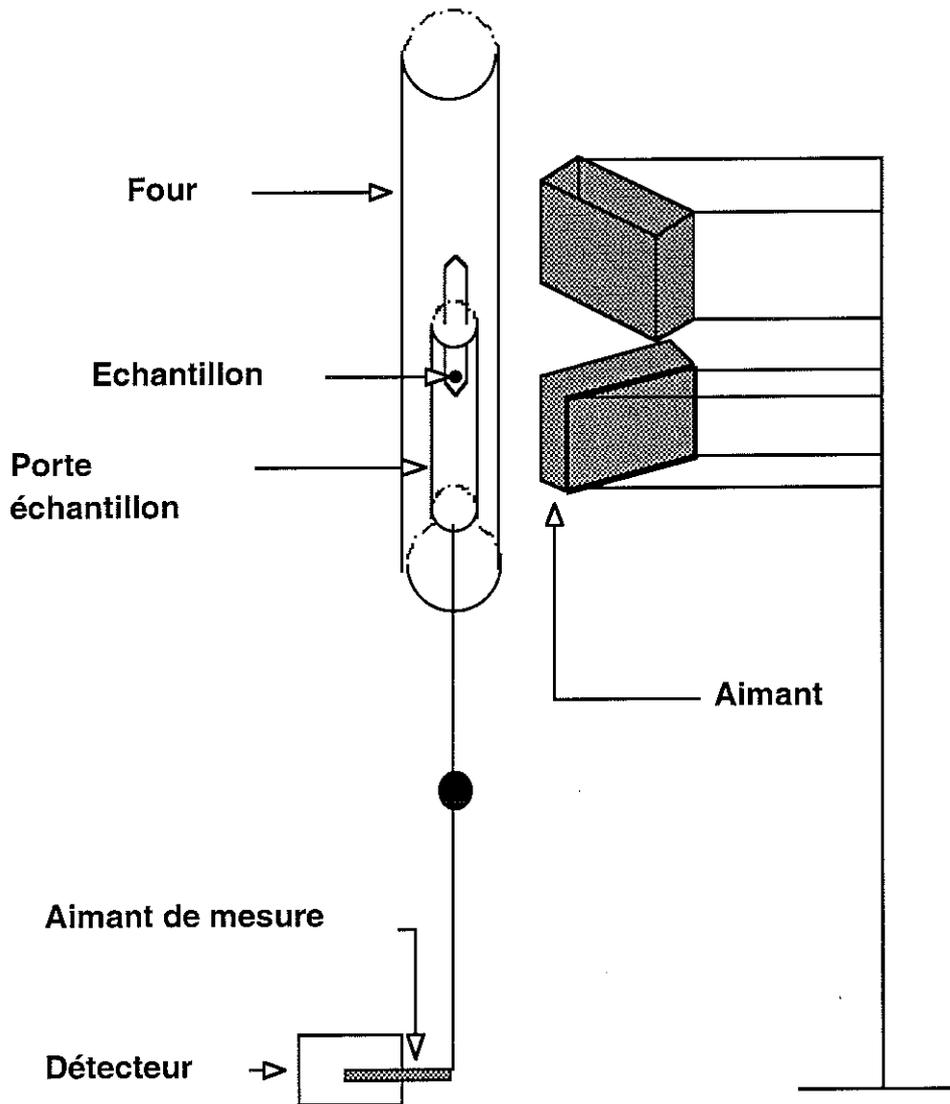


Fig. 1. 7 : Schéma de la balance magnétique du laboratoire de Cristallographie

Cette technique permet de détecter les différentes phases magnétiques et de repérer ainsi la présence éventuelle d'impuretés magnétiques. En température croissante, l'aimantation présente une forte diminution à la température de Curie de chacune des

phases ferromagnétiques contenues dans le matériau étudié. De plus, L'amplitude de la transition, au voisinage de la température de Curie de chaque phase magnétique permet d'estimer la proportion de phases annexes dans nos alliages.

1.3 Caractérisations magnétiques

Au cours de ce travail, les deux techniques principalement utilisées pour déterminer les caractéristiques magnétiques sont, outre la balance vue précédemment pour déterminer la température de Curie, la mesure d'aimantation et la mesure magnétique des composantes polaires de l'aimantation disponibles au Laboratoire Louis Néel. Dans ce paragraphe, avant de donner un descriptif de ces deux appareillages, on présente les techniques utilisées pour l'élaboration de poudre orientée en insistant sur un nouvel appareillage que nous avons conçu à cet effet.

1.3.1 Orientation des échantillons

La détermination précise des propriétés d'anisotropie d'un composé nécessite l'obtention de monocristaux. Parfois dans certaines familles de matériaux, la synthèse de composés monocristallins s'avère difficile et parfois impossible. C'est le cas notamment avec les composés interstitiels. Une parade à cet obstacle consiste à étudier les propriétés d'anisotropie sur des poudres orientées sous champ, encore appelées pseudo-monocristaux. Pour les composés uniaxiaux qui ont une température de Curie supérieure à la température ambiante, cette dernière méthode donne des résultats avec des précisions tout à fait satisfaisantes.

a) Méthode d'orientation traditionnelle

L'alliage massif est broyé. La poudre ainsi obtenue est tamisée ($\approx 40 \mu\text{m}$) afin d'obtenir un maximum de grains monocristallins. Cette poudre est ensuite soigneusement mélangée à une résine époxy (araldite). L'ensemble est soumis au champ magnétique créé par un aimant permanent (0.5 T). Le durcissement progressif du mélange est obtenu après une durée de 5 à 6h sous une température légèrement supérieure à la température ambiante.

Pour la détermination par diffraction X de la direction de facile aimantation à la température ambiante, le mélange est disposé dans une cavité parallélépipédique creusée dans une plaque en Téflon. Le champ étant appliqué selon la normale à cette plaque. A la fin de la polymérisation, la géométrie de la poudre orientée est une plaque de 2 mm d'épaisseur et de 1.6 mm^2 de surface. Une expérience de diffraction X sur cette plaquette, qui a une surface légèrement supérieure à la section du faisceau, permet de connaître la direction de facile aimantation du composé. Sur la figure 1.8, on compare les diagrammes de rayons X de la poudre libre de $\text{HoFe}_{11}\text{Mo}$ et de la poudre orientée du même composé. La présence d'une seule raie d'indice [001] dans le spectre de la poudre orientée indique clairement qu'à température ambiante, l'axe de facile aimantation est parallèle à l'axe c.

Pour les mesures d'aimantation, le mélange est solidifié sous forme d'un cylindre de 4 mm de diamètre et d'environ 6 mm de longueur. Il convient alors de distinguer deux cas pour l'orientation des poudres : d'une part les composés qui ont une direction de facile aimantation parallèle à l'axe [001] à température ambiante et d'autre part ceux dont la direction de facile aimantation est perpendiculaire à l'axe [001] à température ambiante.

- Dans le premier cas, nous laissons tout simplement solidifier le mélange sous champ, ce dernier étant appliqué selon l'axe du cylindre.

- Dans le deuxième cas, le porte échantillon cylindrique est mis en rotation autour de son axe, le champ étant appliqué dans une direction perpendiculaire à l'axe de rotation. La figure 1.9 schématise ce dispositif de rotation.

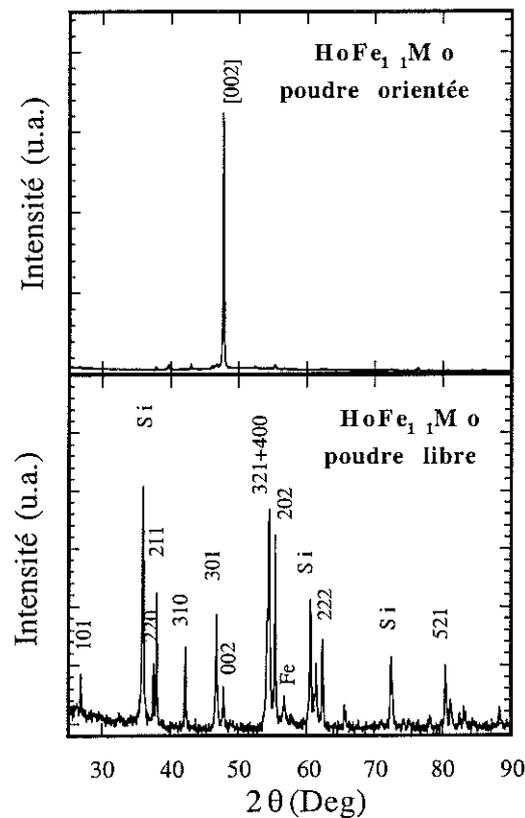


Fig. 1.8: Comparaison des diagrammes de rayons X effectués à la température ambiante sur la poudre libre (bas) et de la poudre orientée (haut) de $\text{HoFe}_{11}\text{Mo}$. Ces diagrammes montrent que l'axe [001] est de facile aimantation

Les deux méthodes d'orientation permettent d'avoir une poudre orientée dont les cristallites ont leurs axes c parallèles à l'axe du cylindre. Les mesures d'aimantation effectuées en appliquant le champ parallèlement ou perpendiculairement à l'axe [001] de ces pseudo-monocristaux permettent d'évaluer leurs propriétés d'anisotropie. Notamment, le champ d'anisotropie entre les différents axes de symétrie peut être estimé à partir de ces courbes. Il est cependant extrêmement difficile de déterminer précisément par ces mesures, la direction de facile aimantation, lorsque cette dernière n'est pas suivant un axe de haute symétrie.

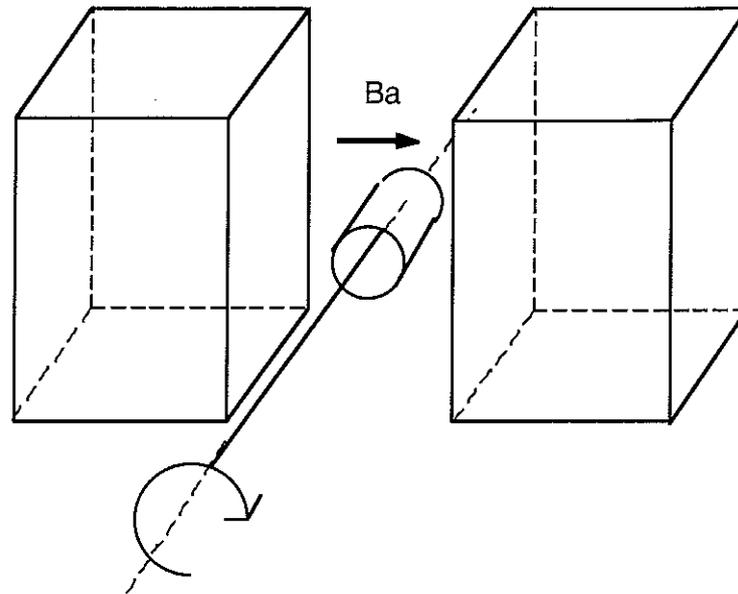


Figure 1.9 : Représentation schématique du dispositif tournant d'orientation des poudres sous champ

b) Conception et réalisation d'un nouvel appareillage d'orientation.

Le système précédent présentait quelques points faibles qu'il convenait d'améliorer pour réaliser des analyses plus précises. En effet, l'orientation des poudres s'effectuait sous un champ appliqué ne dépassant pas 0.5 tesla, d'autre part la géométrie des poudres orientées obtenues rendait difficile l'analyse des courbes d'aimantation en champ interne. De plus, certains matériaux ont une température de réorientation de spins qui est proche de la température ambiante et n'ont pu être orientés par cette technique. Pour résoudre ces problèmes, nous avons amélioré le dispositif existant. L'objectif étant d'utiliser sur des poudres orientées le dispositif permettant la mesure polaire des trois composantes de l'aimantation, qui est présenté au paragraphe 1.3.2.b. Pour s'affranchir des problèmes de champ démagnétisant, nous avons conçu et élaboré le dispositif qui est schématisé sur la figure 1.10. Cet appareillage permet d'obtenir des poudres orientées agglomérées sous forme de cylindres, mais dont les axes c sont tous parallèles à une direction du plan perpendiculaire à l'axe de révolution. Ainsi, nous pouvons étudier l'anisotropie à l'intérieur de ce plan pour différentes orientations de l'échantillon tout en conservant un coefficient de champ démagnétisant constant.

Le mélange poudre-araldite est disposé à l'intérieur d'une cavité cylindrique en téflon (diamètre de 4 mm, hauteur 4 mm). L'ensemble est alors inséré à l'intérieur d'un porte échantillon cylindrique en aluminium, lui-même introduit dans l'entrefer d'un électro-aimant produisant un champ vertical de 2 T (garantissant une meilleure orientation des grains que dans un champ de 0.5 T précédemment utilisé). Comme dans le cas précédent (cf. § 1.3.1.a), il est nécessaire de distinguer les échantillons qui ont leur axe de facile aimantation parallèle à l'axe c de ceux qui ont leur aimantation perpendiculaire à l'axe c . Dans le premier cas, l'échantillon est glissé dans le porte échantillon de telle manière que l'axe de révolution du porte échantillon soit horizontal, c'est à dire perpendiculaire au champ appliqué.

Dans le second cas, le composé est disposé de telle sorte que l'axe de révolution de l'alliage coïncide avec une direction normale à l'axe de symétrie du porte échantillon. Dans ce cas, la rotation lente de l'échantillon (10 tr/min) est assurée par un moteur qui est couplé au porte échantillon par l'intermédiaire d'une tige en inox.

Pour pouvoir orienter les composés qui ont une transition de réorientation de spins proche de la température ambiante, nous avons réalisé un mini-four électrique qui vient envelopper le porte échantillon, permettant d'atteindre des température de 70°C. Dans ces conditions, la polymérisation de la résine s'effectue après une durée de 3 h. Pour ce faire, nous avons réalisé un bobinage chauffant en cuivre présentant les caractéristiques suivantes :

- tension nominale 20 V,
- puissance maximale 20 Watt.

L'échantillon est placé au centre de l'entrefer d'un électro-aimant par l'intermédiaire d'un rail.

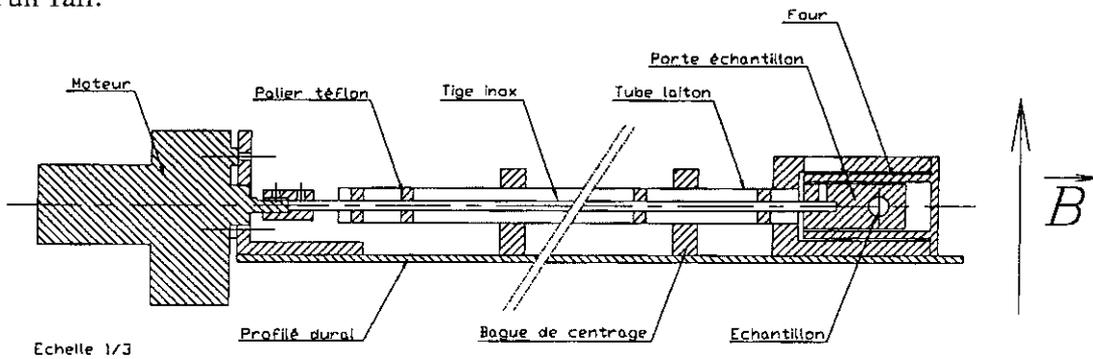


Fig. 1.10 : Schéma du dispositif d'orientation des poudres sous champ

Caractéristiques techniques de ce nouvel appareillage :

Moteur : Pièces d'accouplement moteur-porte échantillon : cardan + tige en inox ($\varnothing 4$) guidée par des paliers téflon placés à l'intérieur d'un tube en laiton ($\varnothing 12$).

Support : Profilé en dural + bague de centrage en aluminium

Four : bobinage de fils de cuivre ($10 \Omega/m$) sur un tube en laiton ($\varnothing 18-20$) sur une longueur de 50 mm. Une chemise en laiton ($\varnothing 26-28$) englobe le précédent permettant d'obtenir une meilleure homogénéité en température. De la colle (Stycast) est introduite entre les deux tubes pour maintenir le fil de cuivre et pour améliorer l'échange thermique entre le fil résistif et l'enceinte intérieure.

1.3.2 Techniques de mesure de l'aimantation

Nous décrivons dans ce paragraphe les deux appareillages qui ont été utilisés pour la mesure de l'aimantation.

a) Mesure d'aimantation

Il existe différentes techniques de mesure de l'aimantation. Elles comportent toutes une source de champ magnétique, un système de régulation de la température et un système de mesure de l'aimantation.

Nous avons utilisé l'installation du laboratoire Louis Néel, schématisée sur la figure 1.11.

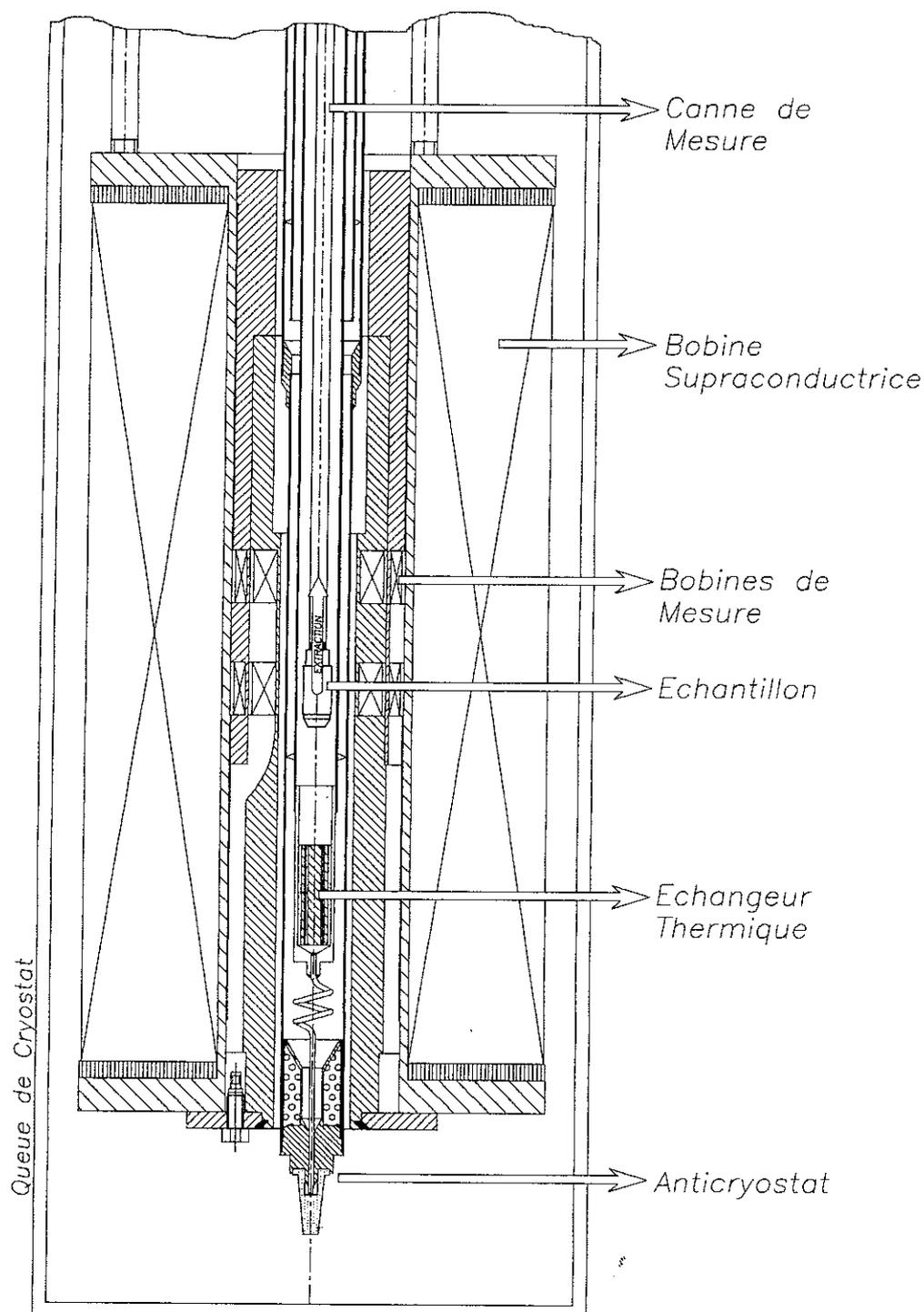


Fig. 1.11 : Schéma de l'installation de mesure d'aimantation dans une bobine supraconductrice

Les caractéristiques de cet appareillage sont les suivantes :

- Le champ magnétique vertical est produit par une bobine supraconductrice en Nb-Ti dont l'homogénéité est de 10^{-4} sur une distance d'environ 70 mm. La gamme de champ accessible est de 0 à 10 T. La mesure du champ magnétique s'effectue par l'intermédiaire d'un shunt en série avec la bobine supraconductrice. De ce shunt, nous déterminons le courant débité dans la bobine $I = (U_{sch}/R_{sch})$. Le champ qui est appliqué au niveau de l'échantillon est déduit par la relation linéaire $B = KI$, où K est un coefficient propre à la bobine, qui est fourni par le constructeur.

- Un calorimètre à circulation d'hélium gazeux et un enroulement chauffant permettent de faire varier la température de l'échantillon. A l'entrée de la chambre, l'hélium subit une détente, par passage au travers d'une fuite calibrée en alumine. Un système P. I. D. relié à un élément chauffant permet de faire varier la température. On régule ainsi la température à 0.1 K près dans la gamme 1.5 K-300 K. La mesure de la température se fait à l'aide de deux sondes de température (sonde platine $100 < T < 300$ K, sonde carbone $T < 100$ K). Nous avons également la possibilité d'obtenir un fonctionnement à haute température (300- 900 K) en changeant uniquement l'anticryostat.

- La mesure de l'aimantation est obtenue par la méthode d'extraction axiale (méthode de flux : un aller simple). L'échantillon est déplacé verticalement, sur une distance de 42 mm, dans un champ homogène, entre le centre de deux bobines de détection, montées en série opposition. La variation de flux, associée au déplacement, induit aux bornes des bobines de mesure une tension $e = - (d\Phi/dt)$. L'intégration de cette force électromotrice au cours du déplacement est réalisée à partir d'un voltmètre intégrateur. La variation totale de flux ainsi obtenue est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. La sensibilité de cette détection, qui est liée en partie au bruit des bobines de mesure, est d'environ 10^{-7} Am².

b) Mesure polaire des trois composantes de l'aimantation

Si le matériau présente de l'anisotropie, le champ magnétique appliqué $\mu_0 \mathbf{H}_a$ et le vecteur aimantation ne sont plus colinéaires en dehors de l'axe de facile aimantation. La mesure des trois composantes de l'aimantation est alors très utile pour déterminer l'anisotropie. A cet effet, un appareillage récent a été mis au point au Laboratoire Louis Néel [9]. Deux jeux de bobines de mesure ont été ajoutés au système précédent dont les axes sont perpendiculaires aux directions X et Y. Ces bobines sont reliées à deux voltmètres numériques intégrateurs, nous fournissant une mesure de l'aimantation suivant les directions X et Y. Ainsi sous l'effet d'un champ appliqué parallèle à l'axe Z, nous obtenons par la méthode d'extraction axiale les trois composantes du vecteur \mathbf{M} (M_x, M_y, M_z). Une nouvelle canne de mesure a été adaptée pour cette mesure, elle est équipée d'un moteur pas à pas qui permet de faire tourner l'échantillon autour d'un axe horizontal parallèle à l'axe Y. Sur la figure 1.12, nous donnons une représentation simplifiée de cette canne de mesure. L'échantillon est déposé dans une matrice cubique (4 mm) creusée dans du téflon, il est ensuite noyé dans une résine époxy (araldite). Après solidification, le composé à étudier peut se loger dans le porte échantillon. Pour une orientation donnée de l'échantillon, la projection de l'aimantation selon l'axe X que l'on

désignera par M_{\perp} s'écrit $M_{\perp} = M \sin(\theta)$. Cette quantité est proportionnelle à l'intensité du couple agissant sur l'échantillon. Elle s'annule lorsque le champ appliqué coïncide avec la direction de facile aimantation.

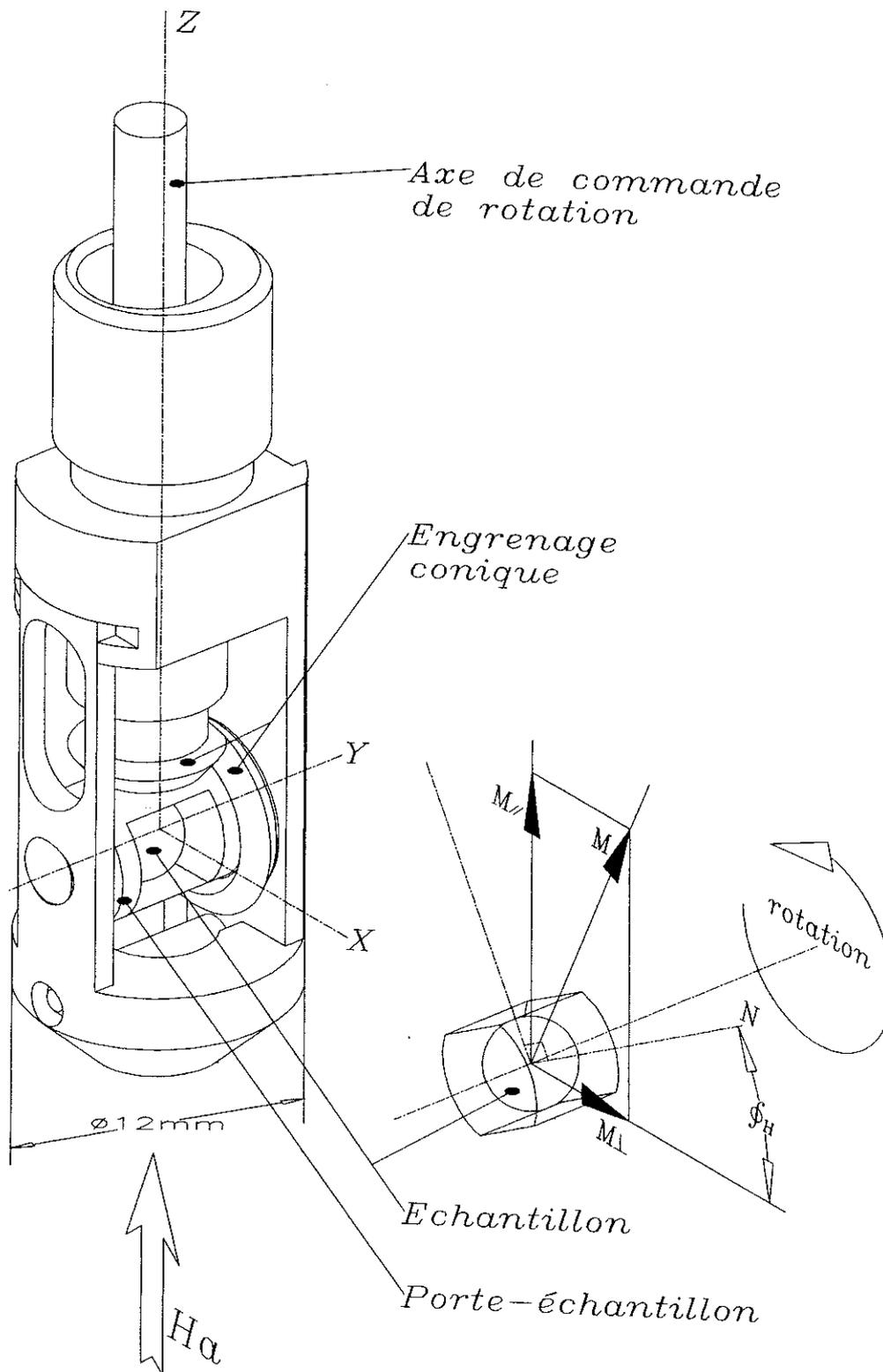


Fig. 1.12 : Schéma de principe des trois composantes de l'aimantation.

Comme nous le verrons plus tard, c'est à partir de cette considération que nous déterminerons de façon précise le diagramme de phase magnétique d'un bon nombre d'échantillon. Nous concevons l'importance d'obtenir un très bonne sensibilité sur la composante M_{\perp} . D'autant que pour certains composés comme $\text{TbFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ (cf. § 4.2.1.a), au voisinage de la température de réorientation de spins, on observe une forte diminution de l'amplitude du signal selon la composante M_{\perp} . Dans l'optique d'une détermination précise de la température de réorientation de spins, nous avons procédé au remplacement du voltmètre intégrateur associé à la bobine de mesure d'axe Y. Un gain très important de sensibilité en résulte, comme nous pouvons le constater sur la figure 1.13, qui rend ainsi cette technique expérimentale un outil puissant et très précis pour la détermination des propriétés d'anisotropie (cf. § 2.3).

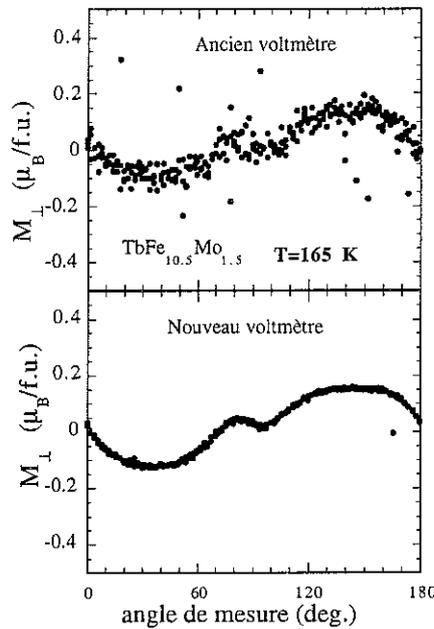


Fig. 1.13 : Variation angulaire de la composante M_{\perp} obtenue avec deux voltmètres de mesure

Bibliographie

- [1] A. V. Andreyev, V. Sechosvsky, N. V. Kudrevatykh, *J. Less-Common Metals*, (1988) 144 No 2, L21
- [2] N. V. Kudrevatykh, M. I. Bartashevich, V. A. Reymer, S. S. Slgayev and Ye. N. Tarasov, *Phys. Met. Metall.*, (1990) Vol.70 No 5, 48-57
- [3] E. P. Tomey Lopez, Thèse Université de Grenoble, (1994)
- [4] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiographie", 2ième édition, Dunod (1957)
- [5] B. D. Cullitty, "Element of X-ray diffraction", 2nd edition, Addison-Wesley Publishing (1978).
- [6] International center for diffraction data, N. I. S. T. Crystal Data center J. C. P.S copyright 1993 U. S. A (1993)
- [7] J. Rodriguez-Carnaval, XVth Cong. Int. Union of Crystallographic, Proc. of the satellite Meeting on powder Diffraction, Toulouse, France (1990)
- [8] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 2 (1969) 65-71.
- [9] D. Dufeu, E. Eyraud, P. Lethuillier, *Review of Scientific Instruments*, soumise

CHAPITRE 2

Méthodes d'analyse et modèles théoriques

Ce chapitre a pour vocation de familiariser le lecteur avec les différentes notions traitées dans ce manuscrit. Les différentes méthodes d'analyse ainsi que les divers modèles théoriques que nous avons utilisés sont présentés.

2.1 Propriétés magnétiques

L'allure des courbes d'aimantation obtenues sur un monocristal dépend de plusieurs facteurs expérimentaux qui sont :

- la température,
- l'intensité du champ appliqué,
- la direction du champ appliqué.

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier analytiquement le processus d'aimantation d'un grain monocristallin pour différentes directions du champ appliqué. Cette démarche est d'autant plus intéressante qu'elle fournit en plus pour chaque direction du champ appliqué la valeur du champ critique $\mu_0 H_c$, pour lequel l'échantillon devient monodomaine. Cette information est essentielle pour l'analyse des courbes d'anisotropie, qui fait l'objet du paragraphe 2.3. Cette étude a également permis de déterminer la variation théorique des courbes d'aimantation sur polycristaux à partir d'une distribution aléatoire de l'orientation des grains.

2.1.1 Processus d'aimantation

a) Grain monocristallin

Les courbes d'aimantation sur des composés ferromagnétiques présentent généralement deux régimes.

(i) En champ faible et pour un cristal de taille supérieure à une dimension critique comprise entre 100 et 4000 Å suivant le matériau [1], l'échantillon est divisé en plusieurs

types de domaines (appelés phases). En champ croissant, la proportion de la phase (ou des phases) favorisée(s) par le champ appliqué augmente aux dépens des autres.

(ii) A partir d'un champ suffisamment fort, il n'existe plus qu'une seule phase.

Nous allons analyser le cas, étudié par Néel et ses collaborateurs [2], où l'axe c est de facile aimantation :

- Région polyphasée :

Dans l'étape initiale, il coexiste deux phases en proportion λ et μ (avec $\lambda + \mu = 1$) d'aimantation \mathbf{M}_λ et \mathbf{M}_μ et de même module M_s , considéré comme indépendant du champ. Le champ interne $\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_a - n_i \mathbf{M}$ (où $n_i = n_x$ si le champ magnétique est appliqué selon OX et $n_i = n_z$ si le champ appliqué est parallèle à OZ) est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation (tant que les deux phases coexistent). Les moments magnétiques font donc le même angle θ avec l'axe c . Le champ interne \mathbf{H}_i étant nul, selon la direction OZ, on a la relation :

$$H_a \cos \emptyset - n_z M_s \cos \theta (\lambda - \mu) = 0 \quad (2.1)$$

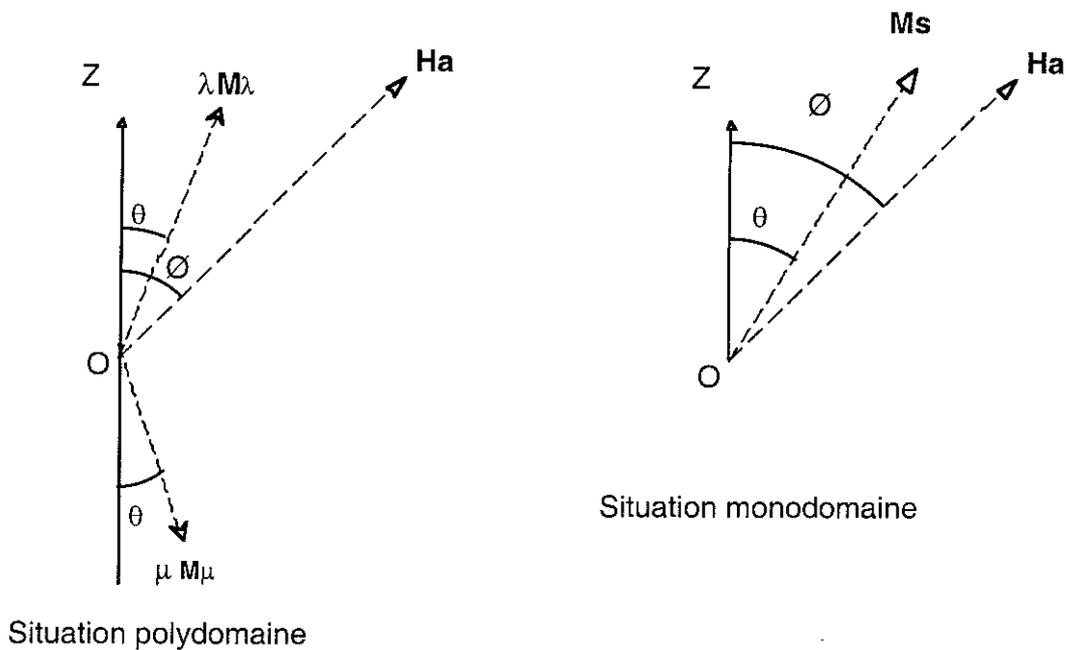


Fig. 2.1 : Définition des angles θ et \emptyset

L'énergie libre, à une température donnée, a pour expression :

$$E_T = E_A + E_Z + E_D \quad (2.2)$$

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

$$E_Z = -\mu_0 H_a M_s (\lambda - \mu) \cos \emptyset \cos \theta - \mu_0 H_a M_s \sin \theta \sin \emptyset$$

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 n_x M_s^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \mu_0 n_z (\lambda - \mu)^2 M_s^2 \cos^2 \theta$$

où E_A est l'expression phénoménologique de l'énergie d'anisotropie, développée à l'ordre 2. E_Z représente l'énergie Zeeman et E_D l'énergie de champ démagnétisant.

En dérivant l'énergie totale par rapport à θ et en prenant en compte l'équation (2.1), on obtient :

$$\frac{dE_T}{d\theta} = (2K_1 \sin \theta + 4K_2 \sin \theta \cos^2 \theta + \mu_0 n_x M_s^2 \sin \theta - \mu_0 H_a M_s \sin \theta) \cos \theta = 0$$

$$\text{Si } \theta \neq \frac{\pi}{2} \quad \sin \theta = \frac{\mu_0 H_a M_s \sin \theta}{2K_1 + \mu_0 n_x M_s^2}$$

$$\Rightarrow \sin \theta = \frac{H_a \sin \theta}{M_s (N + n_x)} \quad (2.3)$$

avec $N = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} = \frac{H_A}{M_s}$ où H_A représente le champ d'anisotropie.

La composante M de l'aimantation parallèle au champ appliqué s'écrit :

$$\begin{aligned} M &= \lambda M_s \cos(\theta - \theta) - \mu M_s \cos(\theta + \theta) \\ &= M_s (\lambda - \mu) \cos \theta \cos \theta + M_s \sin \theta \sin \theta \end{aligned}$$

soit, en tenant compte des équations (2.1) et (2.3) :

$$M = \left(\frac{\cos^2 \theta}{n_z} + \frac{\sin^2 \theta}{n_x + N} \right) H_a = H_a \left(\frac{n_z + \cos^2 \theta (N + n_x - n_z)}{n_z (n_x + N)} \right) \quad (2.4)$$

L'aimantation varie donc linéairement avec le champ appliqué avec une pente d'autant plus faible que l'angle du champ avec l'axe c s'approche de 90° . Pour $\theta = 0^\circ$, on retrouve le résultat bien connu $M = H_a/n_z$, la pente est égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant. Pour $\theta = 90^\circ$, $M = H_a/(n_x + N)$

Pour $\mu = 0$, nous obtenons de l'équation 2.1 l'expression $\cos \theta = \frac{H_a \cos \theta}{n_z M_s}$, qui en tenant compte de l'égalité (2.3) nous permet de définir le champ critique H_c , champ appliqué pour lequel le grain monocristallin devient monodomaine :

$$H_c = \frac{M_s}{\sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{n_z^2} + \frac{\sin^2 \theta}{(N + n_x)^2}}} \quad (2.5)$$

Notons que pour $H_a = H_c$ on a $\tan \theta = \frac{n_z \tan \theta}{n_x + N}$

- **Région monodomaine** ($H_a > H_c$)

Le processus d'aimantation est monodomaine. L'énergie libre pour une température donnée devient :

$$E_T = K_1 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \mu_0 n M_s^2 - \mu_0 H_a M_s \cos(\varnothing - \theta)$$

La condition d'équilibre impose que la dérivée de l'énergie totale par rapport à θ soit nulle. D'où :

$$\frac{dE_T}{d\theta} = 2K_1 \sin \theta \cos \theta - \mu_0 H_a M_s \sin(\varnothing - \theta) = 0$$

$$\text{soit } \sin 2\theta = \frac{\mu_0 H_a M_s}{K_1} \sin(\varnothing - \theta) \quad (2.6)$$

$$\text{ou encore } H_a = \frac{K_1 \sin 2\theta}{\mu_0 M_s \sin(\varnothing - \theta)}$$

Selon la direction du champ appliqué et dans la région où le grain est monophasé, l'aimantation s'écrit :

$$M = M_s \cos(\varnothing - \theta) \quad (2.7)$$

Pour obtenir la variation $M = f(H_a)$ dans cette région, nous procédons de la manière suivante. Pour chaque direction \varnothing du champ, en prenant une valeur de θ , on en déduit l'intensité du champ H_a (Eq. 2.6) et on calcule la composante M pour cette valeur de θ (Eq. 2.7). En répétant plusieurs fois cette opération avec différentes valeurs de θ , on obtient une courbe de référence $M = f(H_a)$. Dans la suite, on considérera que l'échantillon a la forme d'une sphère ($n_x = n_z = n = 1/3$). Dans le tableau 2.1, nous avons résumé les variations $M = f(H_a)$ calculées en fonction de l'intensité du champ appliqué.

| $H_a < H_c$ biphasé | $H_a > H_c$ monophasé |
|---|---|
| variation linéaire | |
| $\mu_0 M = \chi \mu_0 H_a$ | $\mu_0 M = \mu_0 M_s \cos(\varnothing - \theta)$ |
| avec $\chi = \frac{n + N \cos^2 \varnothing}{n(n + N)}$ | $\mu_0 H_a = \mu_0 H_A \frac{\sin 2\theta}{2 \sin(\varnothing - \theta)}$ |

Tableau 2.1: Expression de la variation de $M = f(H_a)$ avec $H_c = \frac{M_s}{\sqrt{\frac{\cos^2 \varnothing}{n^2} + \frac{\sin^2 \varnothing}{(N + n)^2}}}$

Pour représenter les courbes de référence, nous avons utilisé, à titre d'exemple les valeurs de M_s et de H_K du composé $\text{LuFe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ (cf. § 6). A 4 K, la direction de facile aimantation est parallèle à l'axe c de la structure quadratique avec $M_s = 18.8 \mu_B/\text{f.u.}$ ($\mu_0 M_s = 1.45 \text{ T}$) et $\mu_0 H_A = 4 \text{ T}$

Ceci permet de définir la constante $N = \frac{H_A}{M_s} = 2.75$

Dans le tableau 2.2, sont répertoriés les différentes caractéristiques de la courbe d'aimantation pour différentes orientations du champ appliqué. Remarquons que, pour un

champ appliqué de 1 T, le système est monophasé tant que la direction du champ fait avec l'axe c un angle \varnothing inférieur à 62° . Pour analyser quantitativement les courbes d'anisotropie du composé $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$, sur l'ensemble du domaine angulaire, il sera nécessaire d'utiliser un champ supérieur au champ critique obtenu avec $\varnothing = 90^\circ$.

| \varnothing (Deg) | $\mu_0 H_c$ (T) | χ | $\mu_0 M_c$ (T) | \varnothing (Deg) | $\mu_0 H_c$ (T) | χ | $\mu_0 M_c$ (T) |
|---------------------|-----------------|--------|-----------------|---------------------|-----------------|--------|-----------------|
| 0 | 0.483 | 3.00 | 1.45 | 50 | 0.747 | 1.43 | 1.07 |
| 5 | 0.485 | 2.98 | 1.44 | 55 | 0.835 | 1.20 | 1.01 |
| 10 | 0.491 | 2.92 | 1.43 | 60 | 0.954 | 0.99 | 0.95 |
| 15 | 0.500 | 2.82 | 1.41 | 62 | 1.009 | 0.914 | 0.922 |
| 20 | 0.514 | 2.69 | 1.38 | 65 | 1.120 | 0.80 | 0.90 |
| 25 | 0.453 | 2.52 | 1.34 | 70 | 1.364 | 0.64 | 0.87 |
| 30 | 0.557 | 2.33 | 1.30 | 75 | 1.759 | 0.50 | 0.88 |
| 35 | 0.589 | 2.12 | 1.25 | 80 | 2.446 | 0.40 | 0.99 |
| 40 | 0.629 | 1.89 | 1.19 | 85 | 3.742 | 0.34 | 1.29 |
| 45 | 0.680 | 1.66 | 1.13 | 90 | 5.050 | 0.32 | 1.45 |

Tableau 2.2 : Valeurs du champ critique, de la pente initiale de $M = f(H_a)$ et de l'aimantation obtenus pour $H_a = H_c$ en fonction de la direction du champ.

Sur la figure 2.2 sont représentées les courbes d'aimantation calculées pour différentes valeurs de \varnothing . La courbe en trait discontinu représente l'évolution du champ critique en fonction de \varnothing .

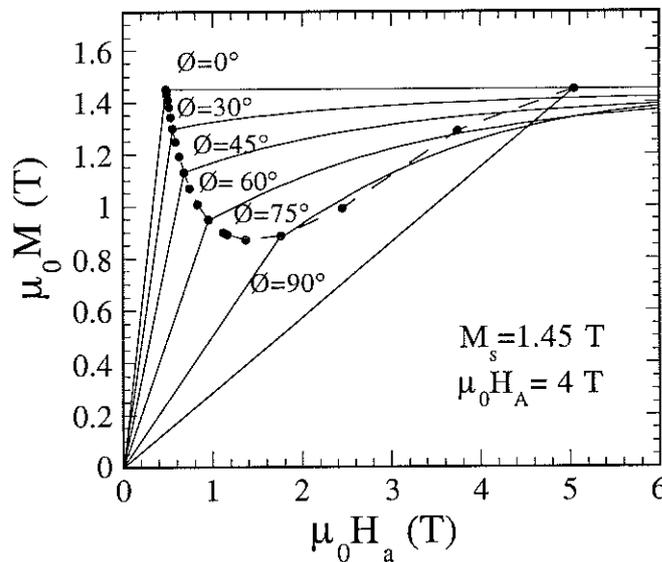


Fig. 2.2 : Variation analytique des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué pour plusieurs directions du champ.

b) Echantillon polycristallin

Pour évaluer la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué d'un échantillon polycristallin, nous avons utilisé une distribution aléatoire de la répartition de l'orientation des grains. Dans cette hypothèse, l'équiprobabilité de trouver une cristallite dans l'angle solide $d\Omega$ est $d\Omega/2\pi$

L'aimantation dans la direction du champ appliqué s'écrit alors:

$$M = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} M(\Omega, H_a) d\Omega$$

où $M(\Omega, H_a)$ désigne la contribution magnétique des grains dont l'axe c fait un angle Ω avec le champ appliqué. Nous avons testé la validité de cette approche en la comparant avec une variation expérimentale. Pour ce faire, nous avons repris les constantes du composé $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ pour simuler la variation d'un polycristal. Les courbes d'aimantation expérimentale et calculée, reportées sur la figure 2.3, sont en bon accord. Il existe cependant un petit écart qui pourrait provenir, soit d'une légère orientation préférentielle des grains, soit d'une légère augmentation expérimentale de la valeur de M_s avec le champ alors qu'elle est considérée comme constante dans la variation calculée.

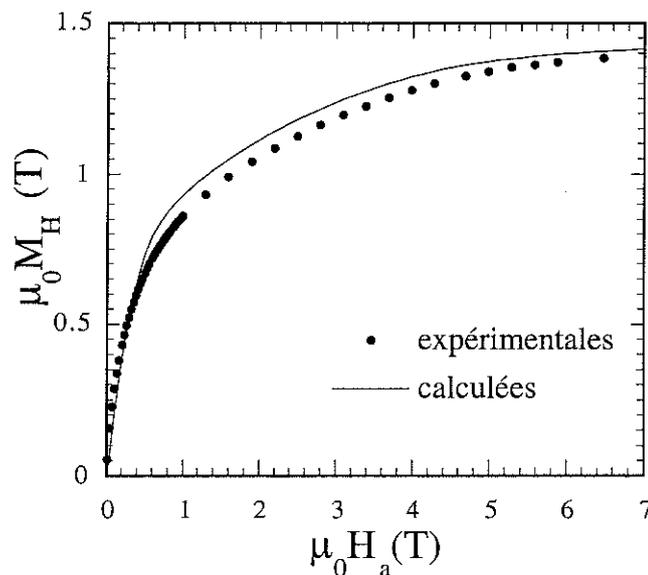


Fig. 2.3 : Courbes d'aimantation calculée et expérimentale. La variation calculée est représentée en trait plein, les cercles pleins sont obtenus à partir des courbes expérimentales [cf. § 6.5]

Pour déterminer la valeur de l'aimantation spontanée M_s , nous avons utilisé la loi d'approche à saturation établie par Néel [2] à savoir :

$$M = M_s + \frac{a}{H} + \frac{b}{H^2}$$

H désigne le champ interne (champ appliqué corrigé des effets de champ démagnétisant), a et b sont des constantes. En ajustant la variation expérimentale de l'aimantation sur polycristaux à la variation obtenue par l'approche à saturation, nous pouvons déterminer la valeur de M_s . Dans le cas du polycristal de $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ et pour une température

de 4 K, nous avons trouvé $\mu_0 M_s = 1.56$ T. Cette valeur est légèrement surestimée (7%) par rapport à celle qui a été déterminée à partir d'une poudre orientée (cf. 6.5). Pour des températures nettement inférieures à la température de Curie, nous utiliserons cette approche pour la détermination de l'aimantation spontanée. Par contre, au voisinage de la température de Curie, nous avons préféré utiliser les tracés d'Arrott [3] pour déterminer M_s .

2.2 Les interactions d'échange dans les composés terres rares-métaux de transition 3d.

Les interactions d'échange entre les spins des atomes magnétiques sont responsables de l'ordre magnétique. Ces interactions jouent un rôle fondamental, le type d'ordre magnétique étant lié au signe et à la portée de ces interactions d'échange. La température d'ordre est d'autant plus importante que ces interactions sont grandes. Le terme "interaction d'échange" regroupe des mécanismes différents selon qu'il s'agit de matériaux isolants ou de métaux et selon les ions magnétiques considérés (éléments de terre rare ou métaux de transition). De façon phénoménologique, on peut toujours écrire l'énergie d'interaction sous la forme d'une énergie entre moments magnétiques :

$$E = -\frac{1}{2}\mu_0 \sum_{ij} n_{ij} \mathbf{m}_i \mathbf{m}_j = -\frac{1}{2}\mu_0 \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{H}_i \text{ avec } \mathbf{H}_i = \sum_j n_{ij} \mathbf{m}_j$$

Les composés étudiés sont constitués de deux types de sous réseaux magnétiques, celui de l'élément de terre rare (R) et celui de l'élément 3d (M). Trois types d'interactions d'échange sont donc à considérer : les interactions M-M entre atomes 3d, les interactions R-R entre terres rares et les interactions R-M entre les deux sous réseaux

En se plaçant dans l'hypothèse du champ moléculaire de Weiss, le champ total agissant sur chacun des deux sous réseaux s'écrit :

-Pour le sous réseau R :

$$H_R = H + n_{RR}M_R + n_{RM}M_M$$

-Pour le sous réseau M :

$$H_M = H + n_{MM}M_M + n_{RM}M_R$$

n_{RR} , n_{MM} , n_{RM} , sont définis comme étant les coefficients de champ moléculaire. Dans le domaine paramagnétique, on peut écrire :

$$M_R = \frac{C_R}{T} H_R \quad M_M = \frac{C_M}{T} H_M$$

où les constantes de Curie C_R et C_M s'écrivent :

$$C_M = \frac{\mu_0 N_M 4S(S+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad C_R = \frac{\mu_0 N_R g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B}$$

N_M et N_R représentent le nombre d'atomes M et R par unité de volume, respectivement. En reportant les expressions de H_R et H_M dans celles de M_R et M_{Fe} , on obtient un système d'équations linéaires à deux inconnues :

$$\begin{aligned} (T - n_{RR}C_R)M_R - n_{RM}C_RM_M &= C_RH_a \\ -n_{RM}C_RM_R + (T - n_{MM}C_M) &= C_MH_a \end{aligned}$$

Dans la suite, nous avons négligé le coefficient n_{RR} qui est généralement très faible pour ces systèmes devant les autres coefficients de champ moléculaire. Des relations précédentes, on obtient alors :

$$M = M_R + M_M = \frac{T(C_R + C_M) - n_{MM}C_RC_M + 2n_{RM}C_RC_M}{T^2 - Tn_{MM}C_M - n_{RM}^2C_MC_R} H$$

La température d'ordre est celle pour laquelle la susceptibilité $\chi = M/H$ diverge. Cela se traduit par l'annulation du dénominateur de l'équation précédente. Nous obtenons alors :

$$T_C = \frac{1}{2} [T_M + \sqrt{T_M^2 + 4T_{RM}^2}] \quad (2.8)$$

$$\text{avec } T_M = n_{MM}C_M$$

$$\text{et } T_{RM} = n_{RM}\sqrt{C_RC_M}$$

Ce modèle très simple permet de montrer quelles sont les différentes contributions à la température de Curie. En effet, la température de Curie dépend de deux facteurs qui sont désignés ci-dessus par T_M et T_{RM} . Le premier terme (T_M) qui peut être obtenu à partir de composés à base d'éléments de terre rares non magnétiques ($R = La, Y, Lu$), est proportionnel aux interactions d'échange (n_{MM}) entre les moments magnétiques des atomes 3d. Le second terme T_{RM} dépend des interactions d'échange entre les deux sous réseaux (n_{RM}). Comme nous pouvons le constater sur la figure 2.4, à partir des mesures expérimentales réalisées sur les composés $R_2Fe_{14}B$ (cercles pleins) [4], l'écart entre les températures de Curie des composés avec une terre rare non magnétique (Lu, La) et ceux avec une terre rare magnétique est relativement faible. En effet, nous obtenons une température de Curie d'environ 660 K pour le composé au Gadolinium alors qu'elle atteint environ 530 K pour le composé à base de Lu. Cette faible différence de température montre que le terme T_M est prépondérant. Cette analyse montre que la température de Curie d'un composé dépend essentiellement des propriétés magnétiques du sous réseau 3d (N_{MM} et M_M). Ainsi, l'un des objectifs du chapitre 6 est d'améliorer les propriétés magnétiques des sous réseaux de fer dans les alliages 1.12 en minimisant le taux de l'élément stabilisateur et en insérant ensuite des éléments interstitiels.

Le coefficient de champ moléculaire n_{RM} qui peut être déduit de ce modèle dépend de la nature de l'élément de terre rare. Nous pouvons définir un autre coefficient n'_{RM} qui

représente l'interaction d'échange entre **moments magnétiques de spins**. Dans l'état saturé le moment magnétique de la terre rare s'écrit :

$$\mathbf{m}_R = -g\mathbf{J}\mu_B = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \text{ avec } \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

où J, L, S désignent respectivement le moment cinétique total, le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spins. De ces relations, il vient que $\mathbf{S} = (g_J - 1)\mathbf{J}$. Il en résulte que $\mathbf{m}_R = \gamma\mathbf{m}_s$ où $\mathbf{m}_s = -2\mu_B\mathbf{S}$ est le moment magnétique de spins et $\gamma = \frac{2(g_J - 1)}{g_J}$

Le champ moléculaire créé par le sous réseau de terre rare sur les sous réseaux 3d s'écrit alors :

$$\mathbf{H}_{RM} = n_{RM}\mathbf{M}_R = n_{RM}N_R\mathbf{m}_R = \frac{n_{RM}}{\gamma}N_R\mathbf{m}_s = n'_{RM}N_R\mathbf{m}_s$$

où N_R est le nombre d'atomes de terre rare par unité de volume et $n'_{RM} = \frac{n_{RM}}{\gamma}$ est le coefficient de champ moléculaire entre moments magnétiques de spins. En première approximation, nous pouvons considérer que :

- les coefficients n'_{RM} sont indépendants de l'élément de terre rare,
- le comportement des sous réseaux de fer est identique à l'intérieur d'une série.

Il en résulte alors que :

$$T_C = \frac{1}{2} [T_M + \sqrt{T_M^2 + AG_J}] \quad (2.9)$$

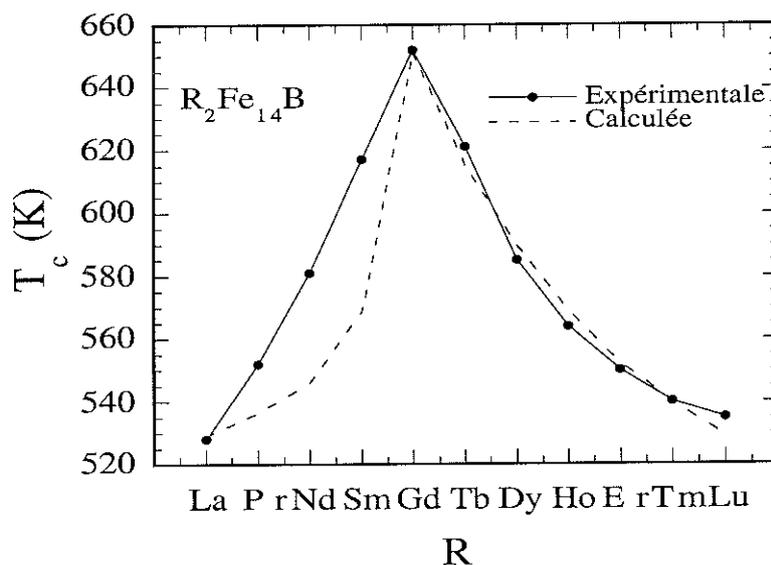


Fig. 2.4 : Variations expérimentale et calculée de la température de Curie pour la série $R_2Fe_{14}B$ [4]

où $G_J = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ est le facteur de "de Gennes" et A et T_M sont des constantes. Sur la figure 2.4, est comparé l'évolution des températures de Curie expérimentales des composés $R_2Fe_{14}B$ en fonction de la nature de la terre rare avec celle déduite de l'équation (2.9). En ajustant T_M et A sur les valeurs expérimentales de T_C , il en résulte un bon accord avec les terres rares lourdes. Par contre, on observe un écart significatif avec les terres rares magnétiques légères. Cette différence a été attribuée à la contraction des lanthanides [5].

A titre indicatif, d'autres méthodes sont utilisées pour déterminer les coefficients du champ moléculaire. Nous allons brièvement les rappeler :

- Analyse des courbes d'aimantation en champ suffisamment intense [6]. Cette méthode ne s'applique qu'aux composés où l'élément de terre rare est couplé antiparallèlement à celui du métal de transition.

- Technique de diffusion inélastique de neutron sur de monocristaux (taille $\approx \text{cm}^3$) [7].

- Analyse des courbes d'aimantations sur un monocristal (cf. § 4).

Il n'est pas facile d'avoir à disposition une installation permettant d'obtenir des champs intenses (20-40 T) ou un réacteur de neutrons à haut flux pour obtenir rapidement les coefficients de champ moléculaire. L'inconvénient des deux dernières méthodes est qu'elles nécessitent l'élaboration de monocristaux, une tâche qui n'est pas toujours très facile à réaliser [cf. § 4]. La méthode que nous avons présentée permet d'obtenir rapidement une bonne estimation des interactions d'échange.

2.3 Analyse des courbes M_{\perp} et M_{\parallel}

La mesure polaire des composantes de l'aimantation est une technique expérimentale très riche. Elle permet d'accéder directement à la direction de facile aimantation quelle que soit la température ($2 \leq T \leq 300 \text{ K}$). De plus, pour chaque température l'analyse des mesures expérimentales donne accès aux constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . L'objectif de ce chapitre est de montrer comment nous pouvons exploiter les courbes expérimentales.

a) Diagramme de phase magnétique en l'absence de champ appliqué

En l'absence de champ appliqué, l'énergie magnétocristalline totale d'un système uniaxial s'écrit phénoménologiquement :

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

La minimisation de cette énergie impose :

$$\begin{aligned} \sin 2\theta (K_1 + 2K_2 \sin^2 \theta) &= 0 \\ \Rightarrow \theta = 0^\circ \text{ ou } \theta = 90^\circ \text{ ou } \theta_e &= \arcsin\left(\sqrt{\frac{-K_1}{2K_2}}\right) \text{ avec} \end{aligned} \quad (2.10)$$

La solution intermédiaire peut exister si et seulement si les deux inégalités suivantes sont vérifiées :

$$\frac{K_1}{K_2} < 0$$

$$K_1 + 2K_2 > 0$$

Pour ces trois extrema, la valeur de l'énergie d'anisotropie est égale à :

$$E_A(\theta = 0) = 0$$

$$E_A(\theta = 90) = K_1 + K_2$$

$$E_A(\theta_e) = -\frac{K_1^2}{4K_2}$$

Le domaine d'existence de chacune de ces trois phases dans le plan K_1, K_2 est reporté sur la figure 2.5. Dans chaque partie du diagramme, nous avons également représenté les extrema de l'énergie d'anisotropie selon la notation proposée par Asti [8]. Les demi-cercles concaves désignent des minima alors que les demi-cercles convexes définissent des maxima. Le minimum absolu est repéré par un demi-cercle concave sur fond noir.

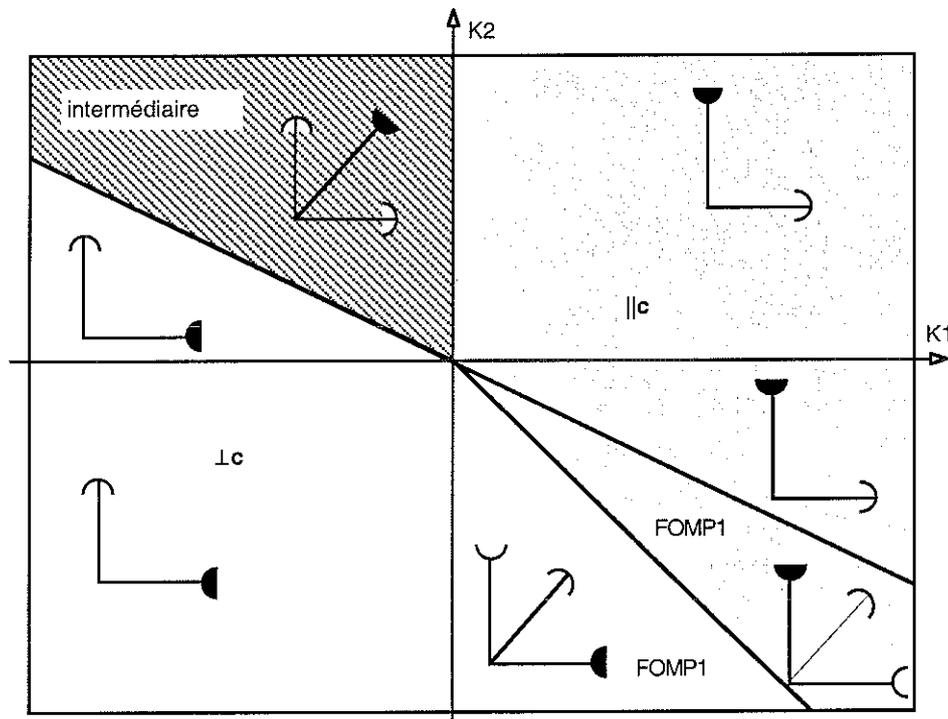


Fig. 2.5: Diagramme de phase magnétique dans le plan K_1, K_2

Nous pouvons ainsi définir, en fonction de la valeur algébrique des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 , trois grandes zones :

- une zone où l'axe c est de facile aimantation (minimum en énergie pour $\theta = 0^\circ$) (zone grisée),
- une zone où l'axe de facile aimantation appartient à un plan perpendiculaire à l'axe c (minimum en énergie pour $\theta = 90^\circ$) (zone blanche),
- une zone où l'axe de facile aimantation est dans une direction oblique c.a.d faisant un angle θ_e avec l'axe c (minimum en énergie pour $\theta = \theta_e$) (zone hachurée).

Nous pouvons également distinguer sur ce diagramme que dans les deux premières zones et moyennant conditions sur les constantes d'anisotropie, il apparaît deux minima en énergie séparés par un maximum. Sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, le minimum absolu peut s'inverser et donner lieu à une transition magnétique du premier ordre (FOMP: First Order Magnetisation Process). Prenons l'exemple d'un composé qui à température ambiante posséderait K_1 et K_2 positifs. Si à basse température seule la constante K_1 change de signe, le minimum absolu sera obtenu soit pour une direction intermédiaire ($K_1 + 2K_2 > 0$) soit pour une direction appartenant au plan de base ($K_1 + 2K_2 < 0$). En tenant un raisonnement analogue au précédent, nous pouvons prévoir, connaissant la variation thermique des constantes d'anisotropie, la dépendance thermique du diagramme de phase magnétique pour les composés désirés.

b) Exploitation des courbes expérimentales

Rappelons que l'échantillon a une forme cylindrique et que son axe de révolution, qui est de difficile aimantation, coïncide avec l'axe horizontal Oy de rotation du porte échantillon (cf. Fig 1.12). Le champ étant appliqué selon l'axe vertical Oz , on mesure les trois composantes M_x , M_y , M_z de l'aimantation en fonction de l'angle \varnothing_H que fait le champ appliqué avec une direction de référence. Par un changement approprié de variable, on peut facilement obtenir la dépendance de ces composantes de l'aimantation en fonction de l'angle \varnothing que fait la direction du champ appliqué avec l'axe c de l'échantillon dans le domaine angulaire $[-180, 180^\circ]$.

Sur la figure 2.6, nous avons reporté les variations expérimentales pour le composé $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ à 4K, sous un champ appliqué de 1 T. A cette température, des mesures préalables [cf. § 6.5] ont montré que l'axe de facile aimantation de ce composé est selon l'axe quaternaire de la structure. Lorsque la direction du champ coïncide avec cet axe ($\varnothing = 0^\circ$), la composante M_\perp (M_x) s'annule alors que la composante parallèle M_\parallel (M_z) atteint un maximum. Sur la figure 2.7, nous avons schématisé les composantes M_\perp et M_\parallel du vecteur aimantation dans le repère du cristal. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, tant que le champ appliqué ne fait pas un angle supérieur à $\varnothing_c = 62^\circ$, l'échantillon $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ est monodomaine. Pour un angle compris entre 0 et 62° , l'écart entre la direction des moments magnétiques \mathbf{M}_s et la direction du champ appliqué est d'autant plus grand que la valeur de \varnothing est grande. Ainsi, la projection du vecteur aimantation spontanée (\mathbf{M}_s) perpendiculairement au champ (M_\perp), augmente pour des valeurs croissantes de \varnothing , contrairement à la composante M_\parallel qui diminue. Pour des valeurs de \varnothing supérieures à l'angle critique \varnothing_c , l'échantillon est divisé en deux phases d'aimantation symétriques par rapport à l'axe Ox . Cela entraîne une rapide décroissance

de l'aimantation M_{\perp} . Pour $\varnothing = 90^{\circ}$, la proportion des deux phases est égale et la contribution de chaque phase à M_{\perp} est de sens opposée, ce qui amène l'annulation de M_{\perp} . De même, nous notons une diminution de la composante M_{\parallel} , suite à la répartition en domaines. Cette composante atteint alors son minimum pour $\varnothing = 90^{\circ}$

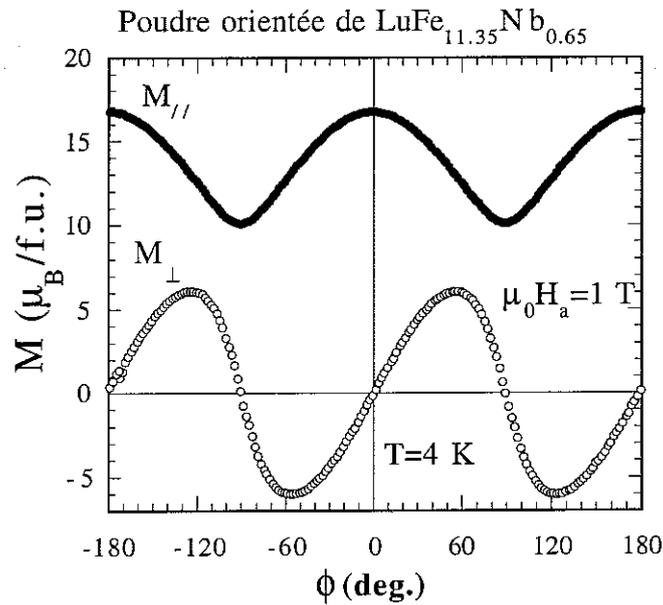


Fig. 2.6 : Variations angulaires de M_{\parallel} et M_{\perp} mesurées sur $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ à 4K sous un champ appliqué de 1 tesla

Suite à la parité des composantes de l'aimantation (M_{\parallel} paire, M_{\perp} impaire) et à leur périodicité, nous restreindrons l'exploitation des courbes au domaine $[0-90^{\circ}]$. Une simple opération de symétrie nous permet de déduire les variations de M_{\parallel} et M_{\perp} sur l'ensemble du domaine angulaire $[-180^{\circ}, 180^{\circ}]$.

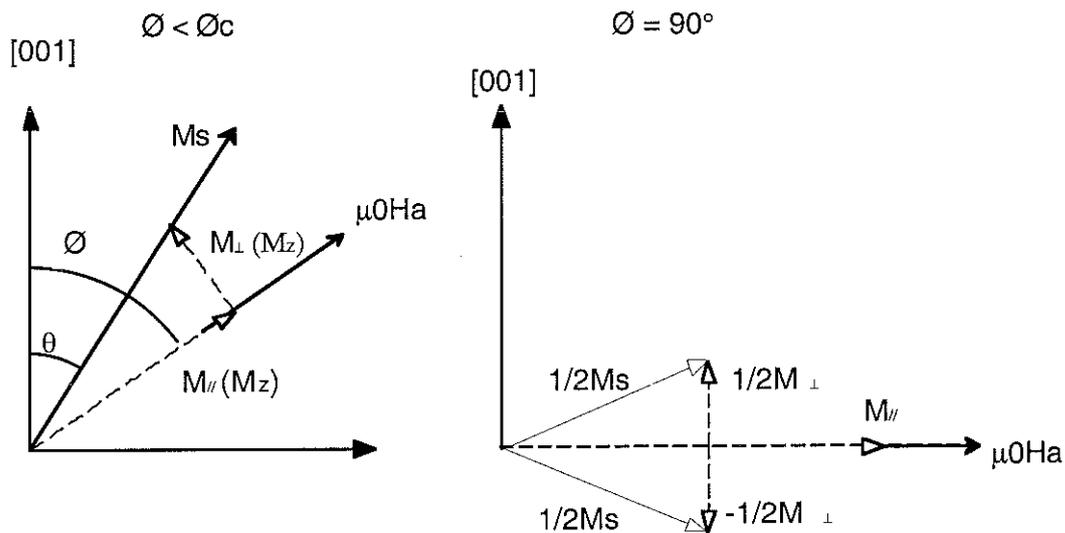


Fig. 2.7 : Représentation des composantes M_{\perp} et M_{\parallel} dans le cas monodomaine (partie gauche) et dans le cas biphasé $\varnothing = 90^{\circ}$

Comme nous le verrons par la suite, l'axe de facile aimantation de certains composés n'est pas selon une direction de haute symétrie. L'aimantation spontanée est alors comprise dans un plan contenant l'axe [001] et un axe perpendiculaire à [001] ([001] ou [110]). Nous désignerons par θ_e (easy) l'angle du vecteur aimantation spontanée avec l'axe \mathbf{c} . Dans ce cas, pour $\varnothing = \theta_e$, on obtient le maximum absolu selon la composante M_{\parallel} et l'annulation de M_{\perp} .

Une fois repérés l'axe de facile aimantation et les axes de difficiles aimantations, rien n'empêche de fixer l'orientation de l'échantillon dans une direction bien déterminée et de faire une mesure d'aimantation traditionnelle. On obtient alors directement les courbes d'aimantation pour différentes directions de l'échantillon.

c) Analyse de la composante M_{\perp}

Nous allons examiner le cas où l'alliage est monophasé. Comme nous l'avons constaté précédemment, le domaine angulaire correspondant dépend de l'intensité du champ appliqué. Pour l'alliage $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ et pour un champ appliqué de 1 tesla, le domaine angulaire est restreint à l'intervalle $[0-62^\circ]$. Cependant avec un champ suffisamment fort ($\approx 5 \text{ T}$), on peut analyser la courbe sur l'ensemble du domaine angulaire $[0-90^\circ]$.

Pour exploiter les courbes d'anisotropie, il faut obtenir les variations de M_{\parallel} et M_{\perp} en fonction de θ , où θ est l'angle du vecteur aimantation avec l'axe \mathbf{c} (cf. figure 2.7). Pour cela, on utilise la relation suivante :

$$\theta = \varnothing - \arctan\left(\frac{M_{\perp}}{M_{\parallel}}\right)$$

Nous avons décidé arbitrairement de compter positivement la mesure algébrique de M_{\perp} lorsque le sens du vecteur \mathbf{M}_{\perp} est identique à celui qui est dessiné sur la figure 2.7.

L'énergie libre d'un composé quadratique monophasé s'écrit :

$$E_T = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \frac{1}{2}\mu_0 n M_s^2 - \mu_0 H_a M_s \cos(\varnothing - \theta) \quad (2.11)$$

n étant le coefficient de champ démagnétisant.

La condition d'équilibre impose que la dérivée de l'énergie totale par rapport à θ soit nulle. D'où :

$$\frac{dE_T}{d\theta} = 2K_1 \sin\theta \cos\theta + 4K_2 \sin^3\theta \cos\theta - \mu_0 H_a M_s \sin(\varnothing - \theta) = 0 \quad (2.12)$$

La projection de \mathbf{M} selon la direction perpendiculaire au champ appliqué est :

$$M_{\perp} = M_s \sin(\varnothing - \theta)$$

D'après l'équation (2.12), vient l'expression suivante :

$$M_{\perp} = \frac{K_1}{\mu_0 H_a} \sin 2\theta + \frac{2K_2}{\mu_0 H_a} \sin 2\theta \sin^2\theta \quad (2.13)$$

$$\text{et } \frac{dM_{\perp}}{d\theta} = \frac{2K_1}{\mu_0 H_a} \cos 2\theta + \frac{4K_2}{\mu_0 H_a} \cos 2\theta \sin^2 \theta + \frac{4K_2}{\mu_0 H_a} (\sin 2\theta)^2$$

La pente de la variation de M_{\perp} pour les trois extrema de l'énergie d'anisotropie a pour valeur :

$$-\theta = 0^\circ \quad \frac{dM_{\perp}}{d\theta} (\theta = 0^\circ) = \frac{2K_1}{\mu_0 H_a} \quad (2.14)$$

$$-\theta = 90^\circ \quad \frac{dM_{\perp}}{d\theta} (\theta = 90^\circ) = -\frac{2K_1}{\mu_0 H_a} - \frac{4K_2}{\mu_0 H_a} \quad (2.15)$$

$$-\theta = \theta_e \quad \frac{dM_{\perp}}{d\theta} (\theta = \theta_e) = \frac{1}{\mu_0 H_a} \left(-4K_1 - \frac{2K_1^2}{K_2} \right) \quad (2.16)$$

L'analyse de M_{\perp} sur l'ensemble du domaine angulaire nécessite d'appliquer un champ supérieur au champ d'anisotropie. Dans ces conditions, on peut déterminer les constantes d'anisotropie K_i ($i = 1, 2$) à partir des équations 2.14 et 2.15 pour les isothermes où l'axe de facile aimantation est un axe de symétrie. Dans le cas où l'axe de facile aimantation est dans une direction intermédiaire, on a quatre équations pour déterminer deux inconnues (K_1 et K_2): les trois équations précédentes et l'équation 2.10. En champ faible, nous pouvons seulement utiliser la dérivée de M_{\perp} pour la valeur de θ correspondant à la direction de facile aimantation.

d) Méthode de Sucksmith-Thompson

Comme nous l'avons mentionné, nous pouvons fixer l'orientation du champ appliqué et faire varier son intensité. Nous obtenons aisément les courbes d'aimantation selon les directions caractéristiques (axe de symétrie, axe de facile aimantation, axe de difficile aimantation).

Examinons le cas où l'axe c est de facile aimantation. Rappelons l'expression 2.2 de l'énergie totale lorsque l'échantillon est polyphasé:

$$E_T = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mu_0 H_a M_s (\lambda - \mu) \cos \varnothing \cos \theta \\ - \mu_0 H_a M_s \sin \theta \sin \varnothing + \frac{1}{2} \mu_0 n M_s^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \mu_0 n (\lambda - \mu)^2 M_s^2 \cos^2 \theta$$

On s'intéresse au processus d'aimantation lorsque le champ appliqué est selon une direction du plan de base ($\varnothing = 90^\circ$). Au cours de ce processus, aucun des deux types de domaine n'est favorisé par rapport à l'autre. Le cristal reste donc avec une proportion égale de domaine ($\lambda = \mu = 1/2$). L'expression de l'énergie totale devient alors :

$$E_T = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mu_0 H_a M_s \sin \theta + \frac{1}{2} \mu_0 n M_s^2 \sin^2 \theta$$

La condition d'équilibre impose que la dérivée de l'énergie totale par rapport à θ soit nulle. D'où :

$$\frac{dE_T}{d\theta} = \cos\theta(2K_1\sin\theta + 4K_2\sin^3\theta - \mu_0 M_s H_a + \mu_0 n M_s^2 \sin\theta)$$

Sachant que l'aimantation mesurée selon le champ s'écrit $M = M_s \sin\theta$, on obtient :

$$\frac{H_a}{M} = n + \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} + \frac{4K_2}{\mu_0 M_s^2} \left[\frac{M}{M_s}\right]^2$$

Cette relation montre que les tracés de H_a/M , dits de Sucksmith-Thompson, en fonction de M^2 doivent être linéaires. Connaissant pour chaque température l'aimantation spontanée M_s , l'ordonnée à l'origine et la pente permettent d'accéder à K_1 et K_2 , respectivement.

2.4 Analyse des courbes d'aimantation de monocristaux

Les matériaux étudiés sont constitués de deux types de sous réseaux magnétiques. Un sous réseau est formé par les atomes de fer et l'autre par l'élément de terre rare (R). Ces deux sous réseaux sont couplés via les interactions d'échange. En se plaçant dans l'approximation du champ moléculaire, il faut résoudre un système d'équations complexes.

L'élément de terre rare

Le magnétisme de la terre rare est traité à l'aide d'un hamiltonien perturbateur à un ion qui peut être diagonalisé. Dans les ions R^{3+} , le couplage spin-orbite est beaucoup plus grand que l'échange et le champ cristallin [9]. Il conduit aux multiplets caractérisés par le nombre quantique J . L'échange et le champ cristallin agissent alors comme des perturbations sur le multiplet fondamental. En négligeant les interactions R-R, lesquelles sont faibles devant les autres interactions d'échange, l'hamiltonien perturbateur agissant sur l'état fondamental de R^{3+} s'écrit :

$$H_R = H_{CEF} + H_{RFe} + H_Z$$

L'élément terre rare R occupe une position de haute symétrie, à savoir le site 2a de symétrie ponctuelle $4/mmm$. Dans l'expression précédente, l'hamiltonien de champ cristallin (H_{CEF}) dépend alors de 5 paramètres et s'écrit lorsque l'axe de quantification Oz est parallèle à la direction [001] :

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4$$

Les B_1^m et les O_1^m sont les paramètres de champ cristallin et les opérateurs équivalents de Stevens, respectivement [10,11].

L'hamiltonien perturbateur H_{RFe} représente l'interaction d'échange entre le sous réseau terre rare et les sous réseaux de fer. Il s'exprime par :

$$H_{RFe} = -\mu_0 n_{RFe} \mathbf{M}_{Fe} g \mu_B \mathbf{J} = -\gamma \mu_0 n_{RFe}^1 \mathbf{M}_{Fe} g \mu_B \mathbf{J}$$

$$\text{avec } \gamma = 2 (g_J - 1)/g_J$$

où n_{RFe} et $n'_{RFe} (< 0)$ désignent le coefficient de champ moléculaire entre les moments magnétiques des deux sous réseaux et le coefficient de champ moléculaire entre moments magnétiques de spins, respectivement. M_{Fe} est défini comme l'aimantation par unité de volume des sous réseaux de fer: $M_{Fe} = N \langle \mu_{Fe} \rangle$ où N est le nombre d'atomes de fer par unité de volume, et $\langle \mu_{Fe} \rangle$ est la valeur moyenne du moment magnétique porté par les atomes de fer.

L'hamiltonien Zeeman H_Z associé à l'effet du champ appliqué s'écrit :

$$H_Z = - \mu_0 H g_J \mu_B J$$

H correspond au champ interne (champ appliqué corrigé du champ démagnétisant).

La diagonalisation de H_R conduit aux états propres et aux énergies propres, l'énergie libre F_R , à une température donnée, est obtenue à partir de la fonction de partition Z_R dans une statistique de Boltzmann par la relation :

$$F_R = - k_B \ln Z_R \quad (k_B \text{ constante de Boltzmann})$$

Les sous réseaux de fer

Comme c'est généralement le cas pour les éléments 3d à l'état métallique, l'énergie mettant en jeu le magnétisme du fer sera traitée de manière phénoménologique. L'énergie des sous réseaux de fer par unité de volume a pour expression :

$$E_{Fe} = E_A^{Fe} + E_Z + E_{RFe} + E_{FeFe}$$

où

$$E_A^{Fe} = K_1 \sin^2 \theta_{Fe} + K_2 \sin^4 \theta_{Fe}$$

est l'expression phénoménologique de l'énergie d'anisotropie, limitée au terme d'ordre 2, pour une structure uniaxiale. θ_{Fe} est l'angle entre l'aimantation des sous réseaux de fer et l'axe c . L'énergie Zeeman est donnée par :

$$E_Z = - \mu_0 H M_{Fe}$$

E_{RFe} est l'interaction d'échange couplant les deux types de sous réseaux (voir ci-dessus). Le dernier terme de l'expression de E_{Fe} est l'énergie d'échange à l'intérieur des sous réseaux de fer. Nous adoptons l'hypothèse qui est généralement faite dans les composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare à savoir : une colinéarité parfaite entre les moments magnétiques des sous réseaux de fer. Dans cette hypothèse, l'interaction d'échange Fe-Fe reste constante durant tout le processus d'aimantation, et donc ne sera pas prise en compte dans l'analyse.

A une température donnée, l'énergie libre totale du système s'écrit alors :

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{Fe}} + F_{\text{R}} - E_{\text{RFe}}$$

où le dernier terme est retranché afin de ne compter qu'une seule fois l'énergie d'échange entre les deux sous réseaux. L'énergie totale devient :

$$E_{\text{Tot}} = -k_{\text{B}} \ln Z_{\text{R}} + K_1 \sin^2 \theta_{\text{Fe}} + K_2 \sin^4 \theta_{\text{Fe}} - \mu_0 \mathbf{H} \mathbf{M}_{\text{Fe}}$$

Dans cette analyse les paramètres utilisés dans un premier temps pour décrire le comportement intrinsèque des sous réseaux de fer à chaque température, à savoir les constantes d'anisotropie, l'aimantation spontanée et la susceptibilité superposée, étaient ceux mesurées sur un monocristal à base d'yttrium et de même formule que les composés analysés. Ces paramètres ont été par la suite légèrement modifiés afin d'obtenir la meilleure description possible des résultats expérimentaux.

Le modèle ci-dessus est à la base du logiciel (magfit) mis au point au Laboratoire Louis Néel. Ce programme permet de calculer l'aimantation en fonction du champ interne à une température donnée selon les trois directions de symétrie. A partir d'un jeu de paramètres de champ cristallin (B_1^m) et du coefficient d'échange n_{RFe} , ce programme détermine l'état magnétique du système, à une température et un champ appliqué donné de la manière suivante : Pour une direction quelconque de l'aimantation du fer, l'hamiltonien de l'élément de terre rare est diagonalisé. Les valeurs E_i et les vecteurs propres $|\Psi_i\rangle$ associés sont alors obtenus. La direction d'équilibre des sous réseaux de fer, repérée par ses coordonnées sphériques, est obtenue en minimisant l'énergie totale du système. Dans le cas où plusieurs minima apparaissent dans l'énergie totale, seul est retenu le minimum qui a la plus faible énergie. A l'équilibre, le moment magnétique total du système considéré est obtenu en additionnant les contributions de chacun des sous réseaux.

2.5 Relation entre les descriptions microscopiques et macroscopiques de l'anisotropie : approximation du champ d'échange fort.

En symétrie quadratique, l'énergie magnétocristalline totale est donnée de manière phénoménologique par l'expression :

$$E_{\text{A}} = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K_2' \cos 4\phi) \sin^4 \theta + (K_3 + K_3' \cos 4\phi) \sin^6 \theta \quad (2.17)$$

où les K_i désignent les *constantes d'anisotropie*, et θ , ϕ les angles polaires du vecteur aimantation.

En utilisant les polynômes de Legendre $P_l^m(\cos(\theta))$ [5], l'expression générale de l'énergie d'anisotropie s'écrit également :

$$E_{\text{A}} = \sum_l \sum_{m=0}^l k_l^m P_l^m(\cos \theta) \cos(m\phi)$$

Les κ_l^m sont les *coefficients d'anisotropie*. La symétrie quadratique impose que l soit pair et que m ($\leq l$) ne puisse prendre que les valeurs 0 ou 4. On obtient ainsi :

$$E_A = \kappa_2^0 P_2^0(\cos\theta) + \kappa_4^0 P_4^0(\cos\theta) + \kappa_4^4 P_4^4(\cos\theta) \cos 4\phi \\ + \kappa_6^0 P_6^0(\cos\theta) + \kappa_6^4 P_6^4(\cos\theta) \cos(4\phi) \quad (2.18)$$

Sur la figure 2.8, on a reporté les variations angulaires des différents polynômes de Legendre qui interviennent dans la symétrie quadratique.

Dans le paragraphe précédent, nous avons écrit l'hamiltonien de champ cristallin qui agit sur l'élément de terre rare :

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4$$

Si l'on fait une rotation d'axe de façon à amener l'axe de quantification (Oz) selon la direction, de l'aimantation de l'élément de terre rare, caractérisée par les angles θ et ϕ [12]; on obtient :

$$H_{CEF} = B_2^0 \left\{ \frac{3}{2} P_2^0 O_2^0 + \frac{1}{2} P_2^1 O_2^1 + P_2^0 O_2^0 \right\} + B_4^0 \left\{ \frac{35}{8} P_4^0 O_4^0 + \dots + P_4^0 O_4^0 \right\} + \\ B_4^4 \left\{ \frac{1}{8} P_4^4 O_4^4 \cos(4\phi) + \dots \right\} + B_6^0 \left\{ P_6^0 O_6^0 + \dots \right\} + B_6^4 \left\{ \frac{1}{16} P_6^4 O_6^4 \cos(4\phi) + \dots \right\}$$

où les polynômes de Legendre dépendent implicitement de $\cos\theta$ et les opérateurs de Stevens sont exprimés dans le repère de coordonnées magnétiques.

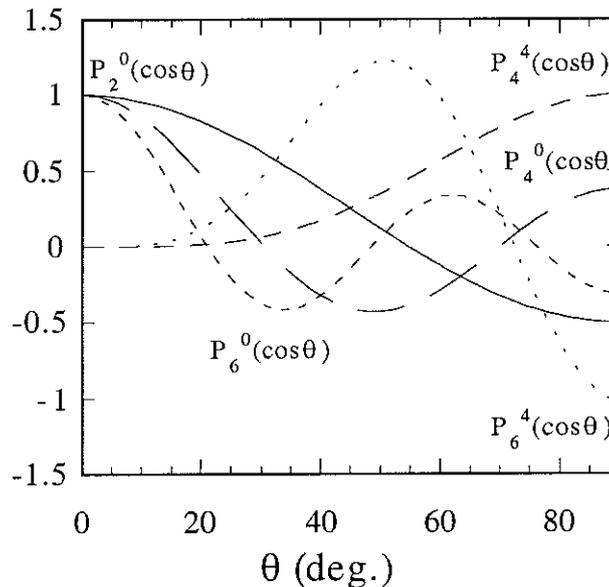


Fig. 2.8: Polynômes de Legendre $P_l^m \cos(\theta)$ avec $l = 2, 4, 6$ et $m = 0, 4$.

Lorsque l'effet dû 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

CHAPITRE 3

Les composés interstitiels $R(\text{Fe-M})_{12}\text{Z}_y$: rappels des études antérieures

Les composés ternaires du type $R\text{Fe}_4\text{Al}_8$ ont été élaborés il y a une trentaine d'années. Dans ces alliages, les atomes de terre rare, de fer, d'aluminium occupent sélectivement des sites cristallographiques définis dans la structure de type ThMn_{12} . Cependant les caractéristiques magnétiques de ces composés sont insuffisantes, suite à une faible proportion d'atomes de fer, pour trouver un intérêt appliqué. Les propriétés magnétiques de ces composés ont été récemment revues dans un article publié par Li et Coey [1]. Dans le but d'augmenter le taux de fer, plusieurs démarches avaient été systématiquement menées sur le système binaire R-Fe. Bien que les composés $R\text{Fe}_{12}$ ne soient pas stables, l'insertion du titane en faible proportion a permis de stabiliser une phase du type R-Fe-Ti. Buschow et ses collaborateurs ont trouvé que le composé ainsi obtenu peut être indexé dans une maille quadratique du type ThMn_{12} , et lui assignent la formule $R(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$ [2].

D'autres éléments stabilisateurs ont alors été répertoriés comme $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Ga}$. La solubilité de ces éléments est variable d'un élément à l'autre et le domaine de stabilité des phases $R\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x$ est donné dans le tableau 3.1.

| Eléments stabilisateurs M | x | Référence |
|---------------------------|-----------------------|-----------|
| Ti | $1 \leq x \leq 2$ | 1 |
| V | $1.3 \leq x \leq 4$ | 1 |
| Cr | $1.5 \leq x \leq 3.5$ | 1 |
| Mn | $2 \leq x$ | 1 |
| Mo | $0.5 \leq x \leq 4$ | 3 |
| W | $1.5 \leq x \leq 2$ | 1 |
| Re | $x = 2$ | 4 |
| Al | $2 \leq x \leq 8$ | 1 |
| Si | $1.5 \leq x \leq 2$ | 1 |

Tableau 3.1 : Domaine de stabilité de la phase ThMn_{12} dans les différents composés $R\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x$

3.1 Structure cristalline

Les composés $RFe_{12-x}M_x$ cristallisent avec la structure quadratique du type $ThMn_{12}$ [5] (groupe d'espace $I4/mmm$ (N° 139)). La maille quadratique centrée contient deux formules unité. Cette structure est représentée sur la figure 3.1.

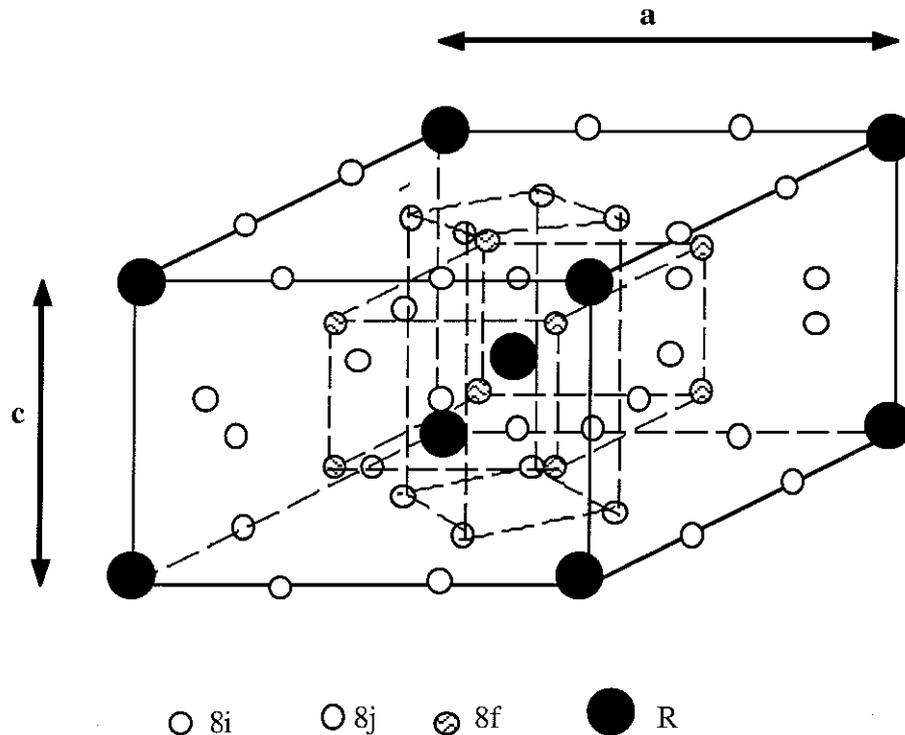


Fig. 3.1 : Maille élémentaire de la structure type $ThMn_{12}$

Dans cette structure, les atomes de terre rare occupent le site $2a$ de symétrie ponctuelle $4/mmm$, alors que les éléments Fe et M sont distribués sur les trois sites $8i$, $8j$, $8f$. Des études de diffraction neutronique sur les composés $RFe_{10}V_2$ [6], $YFe_{11}Ti$ [7], et $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ [8] ont montré que les atomes de titane, de vanadium et de molybdène ont une forte préférence pour le site $8i$, sur lequel coexistent atomes stabilisateurs M et atomes de fer. Les deux autres sites $8j$ et $8f$ sont entièrement occupés par des atomes de fer. Ces différentes analyses neutroniques ont permis d'estimer le nombre de premiers voisins des différents atomes ainsi que les distances moyennes des atomes de fer pour les différents sites $8i$, $8j$, $8f$. Nous avons reporté dans le tableau 3.2 ces valeurs pour le composé $YFe_{11}Ti$ [9].

| Site | 2a | 8i | 8j | 8f |
|------------------------------|----|------|------|------|
| 2a | 0 | 4 | 8 | 8 |
| 8i | 1 | 5 | 4 | 4 |
| 8j | 2 | 4 | 2 | 4 |
| 8f | 2 | 4 | 4 | 2 |
| $\langle d_{Fe} \rangle$ (Å) | - | 2.69 | 2.57 | 2.49 |

Tableau 3.2 : Nombre de premiers voisins et distances moyennes entre atomes de fer

3.2 Rôle de l'élément M

Les arguments pour expliquer l'instabilité de la phase RFe_{12} sont : (i) la densité électronique trop forte, (ii) des distances interatomiques trop petites. Les éléments stabilisateurs (M) utilisés répondent donc aux conditions suivantes :

- Facteur stérique : le **rayon atomique des atomes stabilisants est supérieur à celui du fer**. Isnard et Fruchart ont établi l'ordre suivant pour le volume des cellules de Wigner-Seitz des différents sites de fer [10] :

$$V(8i) (\approx 13.06 \text{ \AA}^3) > V(8j) (\approx 12.15 \text{ \AA}^3) > V(8f) (\approx 11.66 \text{ \AA}^3)$$

Si on ne tient compte que des conditions stériques, tous les atomes occuperaient la même position, correspondant à un volume supérieur (8i). L'occupation des sites 8i par l'élément stabilisateur est effectivement observée avec les métaux de transition de début de série, cependant les éléments p (Si, Al, Ga) occupent totalement ou partiellement les sites 8j et 8f. Il est donc nécessaire de prendre en compte d'autres critères de stabilisation.

- Facteur électronique : la **densité d'électrons de valence de M doit être inférieure à celle du fer**. Girt et al. ont pris en compte ce facteur en comparant les enthalpies de formation des liaisons R-M (ΔH_{R-M}) et Fe-M (ΔH_{Fe-M}) [11]. Il en résulte que :

- les **éléments à électrons de valence p** : $\Delta H_{R-M} < \Delta H_{Fe-M} \leq 0$

- les **éléments à électrons de valence d** : $\Delta H_{Fe-M} < \Delta H_{R-M}$

Il en découle que les "éléments p" se substituent au fer sur les sites qui ont le plus grand nombre de proches voisins d'atomes de terre rare (8j), les "éléments d" préférant le site avec le moins de voisins R et ayant le plus grand volume (8i).

Dans le paragraphe 6.1, nous approfondirons la réflexion basée sur ces facteurs de stabilisation pour prédire la nature chimique de l'élément stabilisateur d'une part et la solubilité de cet élément d'autre part.

3.3 Relation avec la structure de type $SmCo_5$

La structure 1.12 est construite sur le motif de la phase hexagonale RT_5 (type $CaCu_5$, groupe d'espace $P6/mmm$) représentée sur la figure 3.2.a. Les atomes R sont sur le site 1a (0, 0, 0) et les atomes T sur les sites 2c (1/3, 2/3, 0) et 3g (1/2, 0, 1/2). La structure 1.5 se décrit par un empilement alterné de couches de deux types le long de l'axe c ; les unes contiennent les atomes R(1a) et T(2c) (couche R), les autres ne contiennent que des atomes T(3g) (Couche T).

Dans la structure 1.5, en raison de la grande distance R(1a)-T(3g), un atome R(1a) peut être remplacé par une paire d'atomes T appelée haltère (H). Ce remplacement conduit à la formation de composés plus riches en métal de transition que RT_5 . Il s'ensuit un déplacement des atomes T(3g) le long de la direction $[001]_{1.5}$ et un déplacement des

atomes T(2c) dans le plan de type R en direction de l'haltère, comme schématisé sur la figure 3.2(b).

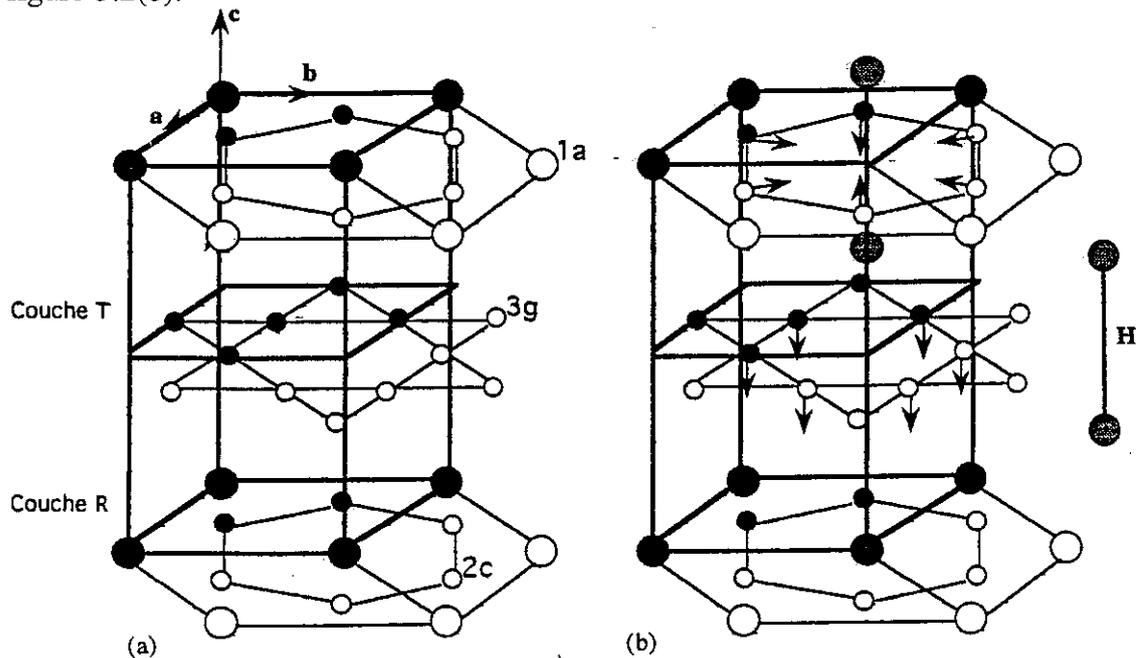
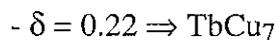


Fig. 3.2 : Maille élémentaire de type SmCo₅ (a). Effet d'une substitution d'un atome de terre rare par une paire d'atomes de fer, dénommée haltère (H) (b)

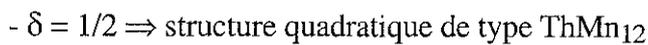
Le taux (δ) d'atomes R substitués conduit à la formation de nouveaux composés reliés par :



La substitution des haltères aux atomes R peut se faire de manière aléatoire ou de manière ordonnée. Ainsi sont engendrées les différentes structures suivantes :



- $\delta = 1/3 \Rightarrow$ structure rhomboédrique de type Th₂Zn₁₇ avec les atomes de terres rares légères (R= Ce, Pr, Nd, Sm) ou structure hexagonale de type Th₂Ni₁₇ avec les atomes de terres rares lourdes (R = Ho, Er, Tm, Yb, Lu)



Il apparaît également une autre structure pour un taux $\delta = 2/5$. Elle s'apparente à une structure monoclinique de type Nd₃(Fe,Ti)₂₉, et a été récemment étudiée par Courtois [12].

La structure 1.12 est formée d'un empilement de couches de type T et de type R "substituées" toutes identiques. L'arrangement des substitutions dans chaque couche de type R est schématisé sur la figure 3.3. Notons que la stoechiométrie 1.12 correspond

probablement au taux de substitution maximal, car deux haltères ne peuvent pas se succéder pour des raisons d'encombrement stérique.

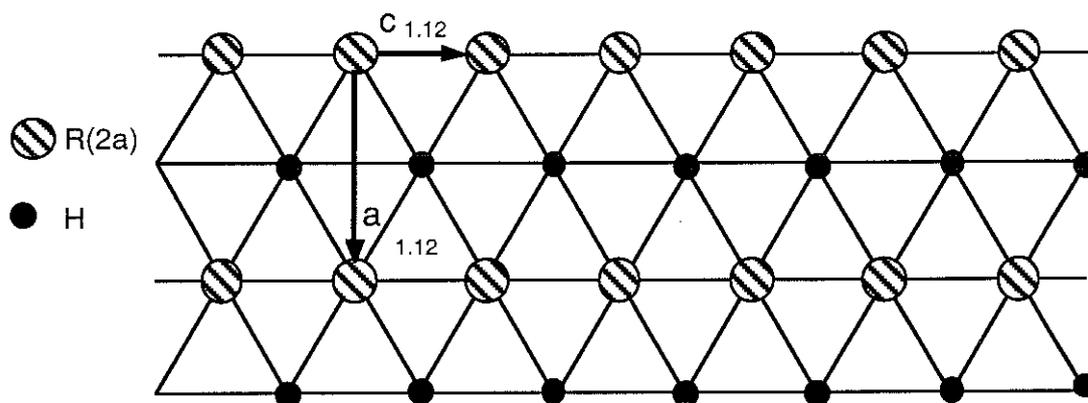


Fig. 3.3 : Arrangement des substitutions dans les couches de type R de la structure ThMn_{12}

Les paramètres de maille des deux structures 1.5 et 1.12 sont reliés par les expressions suivantes :

$$a_{(1.12)} = b_{(1.12)} = 2/\sqrt{3} c_{(1.5)}$$

$$c_{(1.12)} = a_{(1.5)}$$

Les correspondances entre les principales réflexions des clichés de diffraction des structures 1.5 et 1.12 sont reportées dans le tableau 3.3. Suite à la grande similarité entre les deux structures, il convient d'être prudent dans l'analyse des diffractogrammes de rayons X, et de ne pas tirer de conclusions trop rapides. Dans les cas extrêmement litigieux, une mesure de la température de Curie permet de trancher entre les deux structures.

Un site remarquable de la structure quadratique est le site 2b (0, 0, 1/2). 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 des paires d'atomes de fer, un sixième seulement de ces sites est conservé.

| CaCu ₅ | ThMn ₁₂ |
|-------------------|--------------------|
| (101) | (220) + (211) |
| (110) | (301) + (002) |
| (200) | (400) + (202) |
| (111) | (321) + (202) |
| (201) | (400) |
| (201) | (420) + (222) |
| (1 0 2) | (411) + (420) |

Tableau 3.3 : Relation entre les principales réflexions des structures 1.5 et 1.12

3.4 Composés interstitiels

Une des méthodes pour optimiser les propriétés magnétiques, en particulier la température de Curie, consiste à introduire dans la matrice des composés de départ (alliages parents) des atomes non métalliques comme H, B, N ou C. Les rayons atomiques de ces éléments sont inférieurs à 1 Å, ils peuvent donc se localiser dans les sites interstitiels de la structure cristallographique initiale et ainsi ne modifient pas la symétrie de la structure. Des changements significatifs des propriétés magnétiques du fer ont été remarqués dans le nitrure Fe_{16}N_2 avec notamment un moment magnétique dit "géant" de $2.9 \mu_B$ porté par certains des atomes de fer contre seulement $2.2 \mu_B$ dans le fer cubique centré ($\text{Fe}\alpha$) [13]. Cet accroissement lié à une augmentation locale du volume atomique de certains sites de fer, suite à l'insertion ordonnée d'éléments interstitiels, peut se comprendre comme une limitation des recouvrements orbitaux 3d.

Par ailleurs des expériences ont été menées pour insérer des éléments interstitiels dans des composés à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition. En 1984, Buschow a rapporté que les composés intermétalliques métaux de terre rare-métaux de transition (Fe, Co, Ni) ont la faculté d'absorber des quantités modérées d'hydrogène [14]. En 1990, le composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ a été nitruré par Coey et al. à partir de la décomposition de l'ammoniaque entre 450 et 500°C [15]. Trois atomes d'azote, occupant des sites interstitiels octaédriques ont été insérés, entraînant une expansion de la maille cristalline d'environ 6%. La température de Curie du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (752 K) a été considérablement augmentée par rapport à celle du binaire de départ (398 K). De plus, un champ d'anisotropie élevé proche de 26 T et une aimantation spontanée de 1.54 T ont été mesurés sur ce composé interstitiel. Rappelons, à titre de comparaison, les caractéristiques intrinsèques des matériaux pour aimants permanents puissants les plus utilisés actuellement :

- SmCo_5 : $T_c = 1000 \text{ K}$, $M_s(300 \text{ K}) = 1.14 \text{ T}$, $\mu_0 H_A(300 \text{ K}) = 28 \text{ T}$

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: $T_c = 588 \text{ K}$, $M_s(300 \text{ K}) = 1.60 \text{ T}$, $\mu_0 H_A(300 \text{ K}) = 7 \text{ T}$

En appliquant une méthode similaire pour la nitruration de composés $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{12}$ avec $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$, plusieurs équipes de recherche ont obtenu pour ces matériaux des caractéristiques comparables à celles des composés à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, mais avec cependant une aimantation généralement inférieure [16,17].

En 1981, Stadelmaier et al. observent pour la première fois les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$, les paramètres de maille qu'ils mesurent sont ceux des phases $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$. Cependant ils n'en identifient pas précisément la stoechiométrie. Ils reportent un composé de structure rhomboédrique et de formule $\text{Gd}_4\text{Fe}_{31}\text{C}_3$ ($a = 8.65 \text{ \AA}$, $c = 12.46 \text{ \AA}$) [18].

Ces travaux ont donné un nouvel élan dans la recherche de nouveaux matériaux magnétiques durs optimisés pour la fabrication d'aimants permanents de haute performance. Les efforts ont porté sur la définition des meilleurs composés métalliques, sur l'élément à insérer et également sur la recherche de nouveaux procédés d'élaboration.

Dans sa thèse, Isnard a déterminé, à partir d'analyse neutronique la localisation des éléments interstitiels H, N, C dans les composés R_2Fe_{17} [19]. Il est apparu que :

- Pour les composés à base de terre rare légère ($R = Ce, Nd, Pr, Th$) de symétrie rhomboédrique ($R\bar{3}m$), deux sites d'insertion ont été retenus, l'un octaédrique déformé (site 9e) pour H, N, C et l'autre tétraédrique déformé (18g) pour H uniquement.

- Pour les alliages à base de terre rare lourde de symétrie hexagonale ($P6_3/mmc$), on retrouve deux sites d'insertion, l'un octaédrique (site 6h) pour H, C, N et l'autre tétraédrique (site 12i) pour H uniquement, correspondant respectivement aux sites 9e et 18g de la structure rhomboédrique.

Le schéma de remplissage des sites interstitiels proposé par Isnard est basé sur une distance minimale entre les sites interstitiels. Ainsi, le taux maximal de remplissage du site tétraédrique serait de 1/3 soit de 2 atomes H par formule. Les sites octaédriques peuvent accueillir 3 atomes par formule.

En fonction de la nature chimique de l'élément interstitiel, les résultats suivants ont été observés [19] :

- $R_2Fe_{17}H_x$: le site octaédrique contient au maximum 3 atomes d'hydrogène et la concentration du site tétraédrique diminue lorsque le numéro atomique de la terre rare croît (Ex : 2 pour $R = Ce$, 0 pour $R = Lu$).

- $R_2Fe_{17}N_x$: l'azote n'occupe que le site octaédrique. Cet élément préfère généralement les environnements à 6 voisins, comme nous pouvons l'observer dans Fe_4N [20], Fe_3N [21] et $Fe_{16}N_2$ [22]. De plus le site tétraédrique est plus petit que le site octaédrique. La quantité maximale d'atomes d'azote insérés est de 3 atomes par formule.

- $R_2Fe_{17}C_x$: En faisant réagir des hydrocarbures avec une poudre d'alliage R_2Fe_{17} , Isnard [19] a permis d'atteindre des concentrations en carbone environ deux fois supérieures à celles obtenues par fusion à l'arc [23]. Il a également vérifié que le carbone occupait alors quasi totalement les sites octaédriques.

Obbade et al. ont trouvé que les composés $RFe_{11}Ti$ pouvaient absorber environ et au maximum 1.2 atomes d'hydrogène par formule unité [24]. Dans cette structure, la quantité d'hydrogène insérable est plus faible que dans les phases R_2Fe_{17} . La structure 1.12 étant plus compacte que la structure 2.17, la phase 1.12 est moins susceptible à l'absorption d'hydrogène. De plus, l'hydrogène étant attiré par les éléments de terre rare, bien plus électropositifs que les atomes de fer, et la proportion de terre rare dans les composés 2.17 étant supérieure à celle des 1.12, il est donc normal que la structure de type $ThMn_{12}$ soit moins propice à absorber l'hydrogène. Dans cette dernière structure, les éléments interstitiels (H, C, N) se localisent dans le site octaédrique 2b en position (0, 0, 1/2) [8]. Ce site a pour voisins 4 atomes de fer en position 8j et 2 atomes de terre rare en position 2a. Ce site interstitiel est équivalent aux sites 9e ou 6h de la structure 2.17.

L'insertion d'éléments interstitiels entraîne une dilatation du volume de la maille cristallographique, ce qui provoque une augmentation des distances entre les atomes, ainsi

que celles des moments localisés sur les atomes de fer. Il s'ensuit une forte dépendance des propriétés magnétiques en fonction de la nature et du taux de l'élément inséré.

3.5 Propriétés magnétiques des composés $RFe_{12-x}M_xZ_y$

a) Généralités

Les caractéristiques magnétiques des composés $RFe_{12-x}M_xZ_y$ dépendent de la nature et du nombre d'éléments interstitiels et de la quantité d'éléments stabilisateurs. Dans ces matériaux, nous distinguons deux types de sous réseaux magnétiques : celui des atomes de terre rare (R) et ceux de fer. Les deux sous réseaux sont couplés par l'interaction d'échange R-Fe. Celle ci est indirecte : un premier couplage ferromagnétique intra-atomique entre les spins des sous bandes 4f et 5d de l'élément de terre rare, suivi d'un couplage antiferromagnétique entre les spins de la sous bande 5d de l'atome de terre rare et la ceux de la sous bande 3d du fer. On observe ainsi :

- un couplage ferromagnétique des sous réseaux de fer ($\mu_{3d} = -2\mu_B S_{3d}$) avec les éléments de terre rare légère (R= Ce, Pr, Nd, Sm) ($\mu_R = -g_J\mu_B J$, $\mathbf{J} = \mathbf{L} - \mathbf{S}$),

- un couplage antiferromagnétique des sous réseaux 3d avec les éléments de terre rare lourde (R = Tb, Dy, Ho, Tm, Yb) ($\mu_R = -g_J\mu_B J$, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$).

b) Aimantation spontanée et température de Curie

L'aimantation spontanée et la température de Curie des composés dépendent fortement de la concentration en éléments stabilisateurs M. Ces grandeurs sont répertoriées dans l'article de Li et Coey [1]. L'aimantation moyenne des sous réseaux de fer (composés avec R = Y, La, Lu) diminue lorsque x augmente. Dans les composés 1.12, le moment magnétique moyen du fer, dans les composés ordonnés à la température ambiante, varie entre 1.34 et 1.93 μ_B suivant la stoechiométrie du matériau considéré.

Pour de fortes concentrations en éléments stabilisateurs, le composé devient paramagnétique quelle que soit la température. Dans ce cas, l'aimantation des deux types de sous réseaux est nulle (Ex : $ErFe_9Mo_3$). La température de Curie des composés $RFe_{12-x}M_x$ décroît rapidement avec la concentration en l'élément M. Au delà d'une concentration critique, les composés sont paramagnétiques jusqu'aux très basses températures (Ex : YFe_9Mo_3). A concentration égale en élément M, la nature chimique de cet élément peut introduire des différences significatives. A titre d'exemple, le composé $GdFe_{10.5}V_{1.5}$ possède la plus haute des températures de Curie des alliages 1.12 avec $T_c = 635$ K alors que celles des alliages $GdFe_{10.5}Mo_{1.5}$, $GdFe_{10.5}W_{1.5}$ valent 520 et 550 K, respectivement.

c) Effet de l'interstitiel sur ces propriétés

L'accroissement moyen de la température de Curie des composés $RFe_{11}Ti$ après hydruration atteint entre 10 à 20% selon les auteurs [24]. Dans le cas d'insertion d'azote, une augmentation de 50% a été reportée [25]. Pour les carbures, l'augmentation est

reportée inférieure à 40% [26]. Des augmentations similaires ont été obtenues par Tomey sur la série $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 11% avec H, 35% avec N et 34% avec C [8]. Les modifications apportées par les éléments interstitiels sur les composés 1.12 s'expliquent, comme pour les composés 2.17, par des effets volumiques. En effet, l'expansion du volume de la maille, causée par l'insertion des éléments interstitiels, engendre un renforcement des interactions d'échange Fe-Fe et donc de la température de Curie. Une relation linéaire entre cette dernière et le volume correspondant pour le carbure $YFe_{11}TiC_y$ et les nitrures $RFe_{11}TiN_y$ a été reportée [27,28]. En se basant sur la théorie du champ moléculaire, Li et al. ont estimé l'augmentation relative de l'interaction Fe-Fe du composé nitruré à 35% pour un atome N inséré par f.u. [29].

Les résultats de mesures d'aimantation et l'analyse par spectrométrie Mössbauer sur le ^{57}Fe des composés $YFe_{11}TiZ_y$ ($Z = N, C$) ont été comparés avec ceux de calculs de structure électronique [30]. A 4 K, il ressort de ces derniers une augmentation de l'ordre de 14% de l'aimantation spontanée des sous réseaux de fer après nitruration ou carburation. Cette augmentation est essentiellement attribuable au rétrécissement de la bande 3d causé par la dilatation de la maille en présence d'éléments interstitiels. Toutefois, l'effet chimique de l'azote ou du carbone tend à réduire localement le moment du fer par hybridation des orbitales d du fer et p de l'élément Z. Cet effet est particulièrement sensible pour les atomes de fer du site 8j, ces atomes étant les plus proches voisins de l'interstitiel. Les spectres Mössbauer montrent une augmentation du champ moyen hyperfin de 12% dans les nitrures et de 1% dans les carbures. Ces augmentations moyennes résultent avant tout de l'accroissement moyen des moments magnétiques d'origine magnétovolumique. Une diminution locale des moments (hybridation) est donc inférieure à l'évolution moyenne, elle peut être aussi modulée par la nature de l'interstitiel.

Lorsque R est un élément de terre rare magnétique, on retrouve dans les matériaux interstitiels le même schéma de couplage entre les deux types de réseaux magnétiques (R et Fe) que celui invoqué précédemment pour les composés parents.

d) Anisotropie des alliages $RFe_{12-x}M_x$

La nature de l'anisotropie magnétocristalline en particulier la direction de facile aimantation des composés $RFe_{12-x}M_x$ est gouvernée par des effets conjugués de l'anisotropie de l'élément de terre rare et celle du fer. L'histogramme de la figure 3.4 représente le diagramme de phases magnétiques des composés $YFe_{12-x}M_x$ pour différents éléments M. Ce diagramme a été établi à partir des données répertoriées dans l'article de Li et Coey [1]. De cet histogramme on conclut que la direction de facile aimantation des sous réseaux de fer est l'axe quaternaire de la structure 1.12. En présence d'un élément de terre rare magnétique, des comportements originaux sont attendus suite à la compétition d'anisotropie entre les deux types de sous réseaux.

Les diagrammes de phases magnétiques, obtenus par Tomey [8] à partir de mesures de susceptibilité alternative et de mesures d'aimantation sur poudre orientée de composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$, sont représentés sur la figure 3.5.

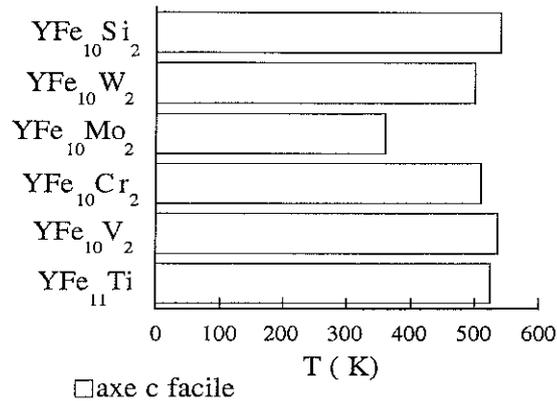


Fig. 3.4 : Histogramme des phases magnétiques de la phase 1.12 pour des composés à base d'yttrium.

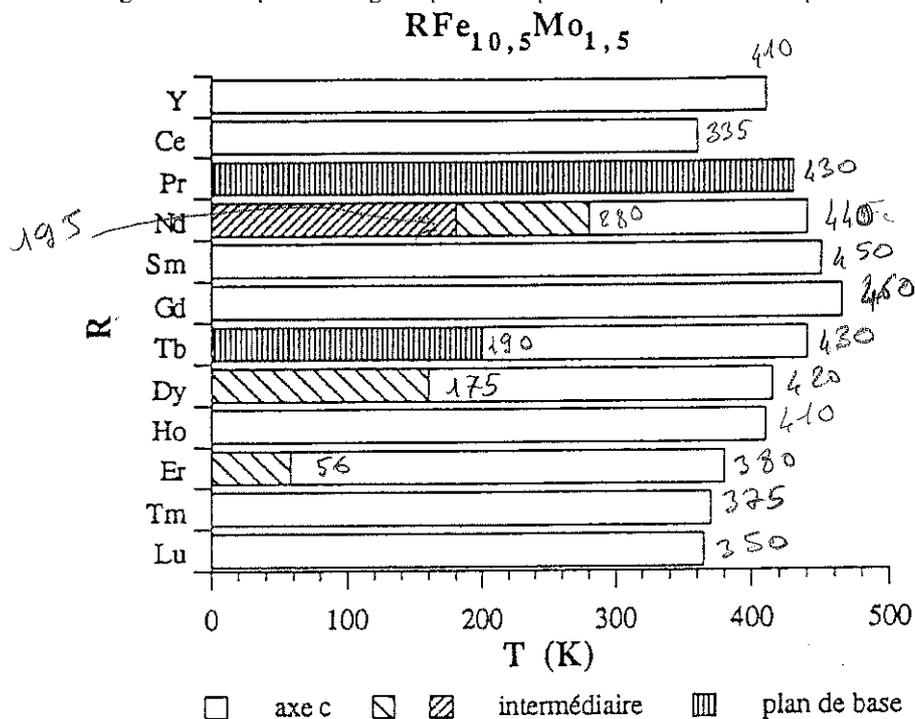


Fig. 3.5 : Diagramme de phases magnétiques des composés de la série $RFe_{10,5}Mo_{1,5}$ selon Toney [8]

Les principales caractéristiques du diagramme ci-dessus peuvent être interprétées en considérant que :

- l'anisotropie magnétocristalline des sous réseaux de fer favorise un arrangement magnétique parallèle à l'axe c .

- Pour l'atome de terre rare, le paramètre d'ordre 2 du champ cristallin A_2^0 est négatif et de faible amplitude (comparé à celui des composés $R_2Fe_{14}B$ et RCO_5 par exemple). Il en résulte que pour les éléments de terre rare qui possèdent un coefficient de Stevens du second ordre α_J positif (Sm, Tm, Yb, Er) A_2^0 favorise l'axe c comme axe facile. Inversement pour les éléments de terre rare avec α_J négatif (Pr, Nd, Tb, Dy, Ho), ce terme conduit à l'axe c comme direction de difficile aimantation. Dans ce cas, une

compétition entre l'anisotropie magnétocristalline du fer, dominante à haute température, et celle de l'élément de terre rare, forte à basse température, peut conduire à une réorientation de spins.

Ce raisonnement permet de comprendre les transitions de réorientation également observées dans la plupart des composés $RFe_{12-x}M_x$ avec $R = Tb, Dy, Nd$ et notamment celles des composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ et $RFe_{11}Ti$ [9]. Cependant la réorientation de spins, observée aussi bien dans $ErFe_{11}Ti$ que dans $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}$ ne peut s'expliquer aussi simplement. Il est nécessaire de prendre en compte les termes d'ordre supérieur pour décrire l'anisotropie magnétocristalline de l'erbium.

e) Modification de l'anisotropie avec la nature des éléments interstitiels

Les éléments interstitiels (H, N, C) se positionnent au centre d'un octaèdre (site 2b) dont les sommets sont occupés par deux atomes de terre rare (site 2a) et quatre atomes de fer (site 8j). L'introduction de ces éléments entraîne la modification de l'environnement électronique et affecte les anisotropies des métaux de transition et de terre rare. Les histogrammes des phases magnétiques des composés interstitiels $RFe_{10.5}Mo_{1.5}Z$ ($Z = H, N, C$), réalisés par Tomey [8] sont représentés sur les figures 3.6.

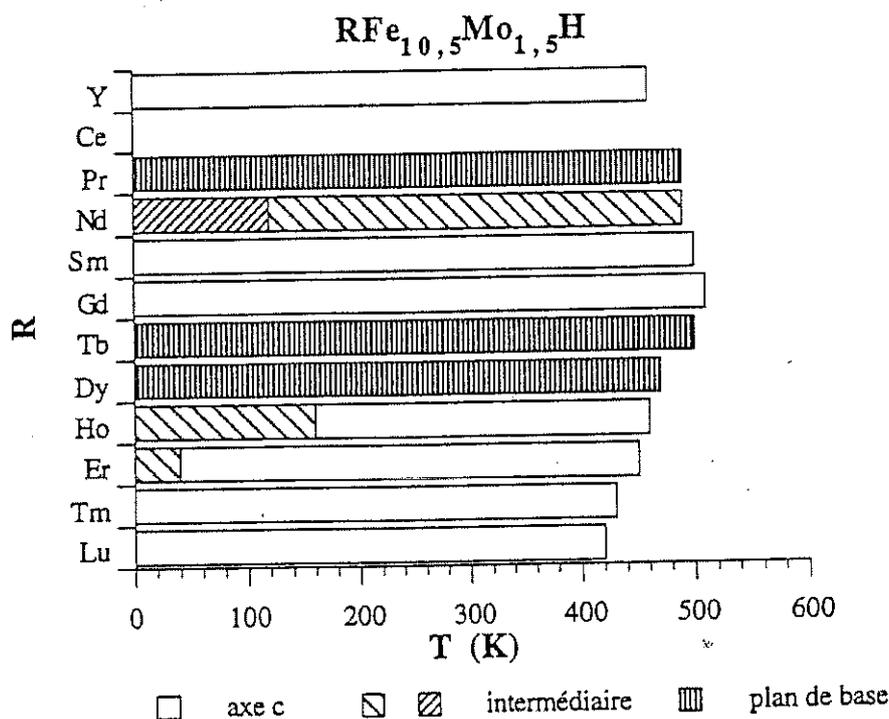


Fig. 3.6 (a) : Diagramme de phases magnétiques des hydrures $RFe_{10.5}Mo_{1.5}H$

Les conclusions générales qui ont été établies sont les suivantes :

- Pour les sous réseaux de fer, l'anisotropie qui favorise l'axe c dans le composé de départ ($K_1 > 0$) est légèrement modifiée par l'hydruration. Par contre, après l'insertion d'azote ou de carbone, la constante d'anisotropie K_1 change de signe ($K_1 < 0$) ; le plan de base est devenu de facile aimantation.

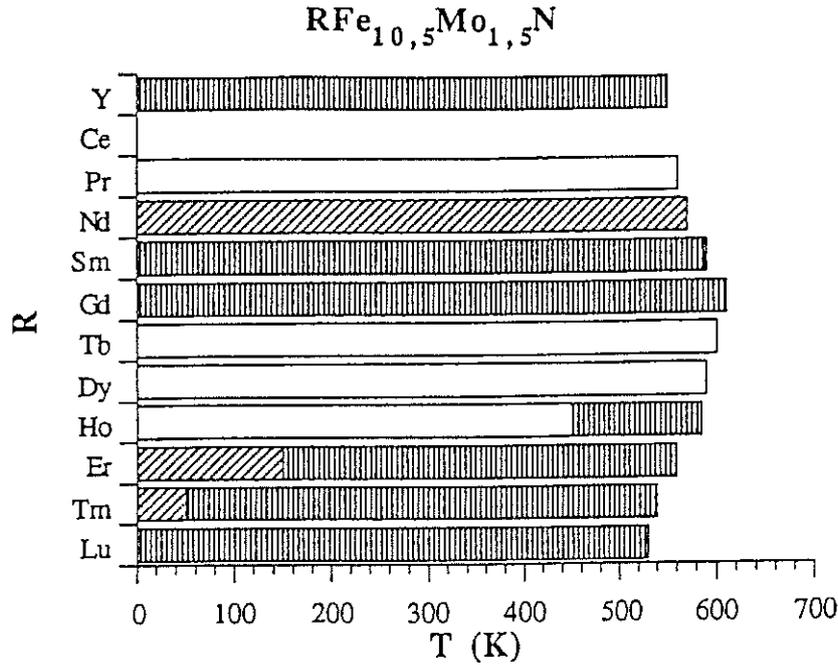


Fig. 3.6 (b) : Diagramme de phases magnétiques des nitrures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}N$

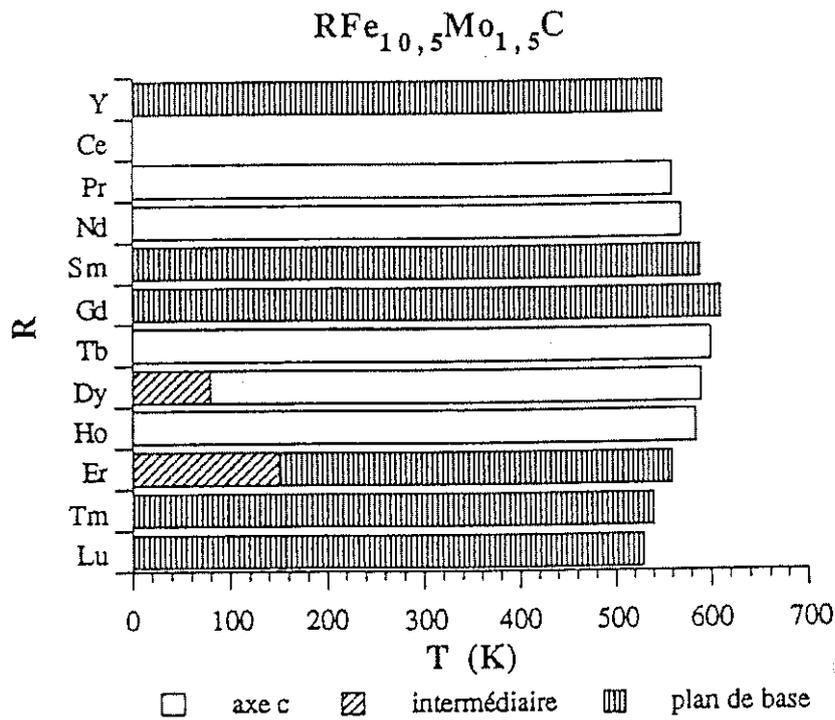


Fig. 3.6 (c) : Diagramme de phases magnétiques des carbures $RFe_{10,5}Mo_{1,5}C$

- Pour le réseau d'éléments de terre rare qui présentent un paramètre A_2^0 négatif, l'anisotropie des composés de départ, dépend essentiellement du signe du coefficient de Stevens α_J du deuxième ordre (cf. § 4.1.2). L'insertion d'hydrogène tend à augmenter la valeur absolue du terme A_2^0 tout en conservant son signe. Quelle que soit la température, l'axe c n'est jamais de facile aimantation pour $R = Nd, Tb, Dy$. Dans

les composés **carburés ou nitrurés**, A_2^0 est positif ce qui favorise respectivement l'axe **c** ou le plan de base pour les éléments de terre rare avec $\alpha_J < 0$ ou $\alpha_J > 0$.

Ces différentes considérations ont permis à Tomey d'expliquer la plupart des réorientations de spins observées dans les composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}Z$. Signalons cependant que dans le carbure d'erbium, le nitrure d'erbium et le nitrure de thulium, les transitions observées ne peuvent être interprétées comme ci-dessus.

Bibliographie

- [1] H. S. Li, J. M. D. Coey, in Handbook of Magnetic Materials, vol. 6, K.H. J. Buschow (Ed.), North-Holland, Amsterdam (1991) 1-83.
- [2] D. B. de Mooij, K. H. J. Buschow, J. Less-Comm. Met., Vol. 136 (1988) 207-215.
- [3] H. Sun, M. Akayama, K. Tatami, H. Fujii, Physica B, Vol. 183 (1993) 33-39.
- [3] M. Gueramian, K. Yvon, F. Hulliger, J. Less-Comm. Met., Vol. 175 (1991) 321-330.
- [4] Bo-Ping Hu, Kai-Ying Wang, Yi-Zhong Wang, Zhen-Xi Wang, Phys. Rev. B, 51 N°5, (1995) 2905-2919.
- [5] J. V. Florio, R. E. Rundle, A. I. Snow, Acta Cryst., Vol. 5 (1952) 449-457.
- [6] R. B. Helmholtz, K. H. J. Buschow, J. Less-Comm. Met., 155 (1989) 15.
- [7] O. Moze, L. Pareti, M. Solzi, W. I. F. David, Solid State Commun., 66 (1988) 465.
- [8] E. P. Tomez Lopez, Thèse, Université de Grenoble, (1994)
- [9] B. P. Hu, H. S. Li, J. P. Gavignan, J. M. D. Coey, J. Phys. Condens. Matter., 1 (1989) 755.
- [10] O. Isnard, D. Fruchart, J of Alloys and Compounds, Vol. 205 (1994) 1- 15.
- [11] Er. Girtz, Z. Altounian, I. P. Swainson, Physica B, 234-236 (1997) 637.
- [12] D. Courtois, Thèse, Université de Grenoble, (1997).
- [13] R. K. Kim, M. Takahashi, Phys. Lett., 20 (1972) 492.
- [14] K. H. J. Buschow in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 6, K. A. Gschneidner and L. R. Eyring Eds., North Holland Physics Publ. (1984).
- [15] J. M. D. Coey, H. Sun. J. Magn. Magn. Mater., 87 (1990) L251.
- [16] M. Anagnostou, C. Christides, D. Niarchos, Solid State Commun, 78 (1991) 681.
- [17] Y. Z. Wang, G. C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys., 70 (1991) 6009.
- [18] H. H. Stadelmaier et H. K. Park, Z. Metallkd. 72, (1981) 417-422.

- [19] O. Isnard, Thèse, Université de Grenoble, (1993).
- [20] B. C. Frazer, Phys. Rev. B, 112, 3 (1958) 751-754.
- [21] M. Robbins, J. G. White, J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 717-720.
- [22] K. H. Jack, Proc. R. Soc., 208, 11 (1951) 200.
- [23] T. H. Jacobs, G. J. Long, O. A. Pringle, F. Grandjean, K. H. J. Buschow, J. Appl. Phys., 70, 10 (1991) 5983-5985.
- [24] S. Obbade, S. Miraglia, D. Fruchart, M. Pré, Ph. L'Héritier, A. Barlet, C. R. Acad. Sci. Paris, T. 307, Série II (1988) 889-895.
- [25] L. Y. Zhang, W. E. Wallace, J. Less-Comm. Met., Vol. 149 (1989) 371-376.
- [26] J. M. D. Coey, H. Sun, D. P. F. Hurlet, J. Magn. Magn. Mater., 101 (1991) 310-316.
- [27] Z. W. Li, X. Z. Zhou, A. H. Morrish, J. Phys.: Condens. Matter 5, (1993) 3027.
- [28] M. Akayama, H. Fujii, K. Yamamoto, K. Tatami, J. Magn. Magn. Mater., 130 (1994) 99.
- [29] Z. W. Li, X. Z. Zhou, A. H. Morrish, J. Phys.: Condens. Matter, 4 (1992) 10409.
- [30] Q. N. Qi, Y. P. Li, J. M. D. Coey, J. Phys.: Condens. Matter 4, (1992) 8209.

CHAPITRE 4

Etude des composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}Zy$

C'est en 1988 que Muller et al. [1] ont mis en évidence le domaine d'existence des composés 1.12 , stabilisés par le molybdène. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Sun et al. ont montré la possibilité de synthétiser des composés contenant entre 1 et 4 atomes de molybdène par formule [2]. Les travaux sur les propriétés magnétiques de ces composés et surtout de leurs dérivés chargés en interstitiels se sont intensifiés dans la perspective d'une utilisation en tant qu'aimants permanents. Citons le travail de Tomey [3] qui a contribué à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ et de leur évolution en fonction de la nature de l'élément interstitiel inséré (H, N, C). Les composés $Nd(Fe-Mo)_{12}N$ présentent des caractéristiques magnétiques capables de rivaliser avec les aimants de type $Nd_2Fe_{14}B$ [4].

Au démarrage de ce travail, de nombreux travaux avaient été menés sur des composés polycristallins ou sur des poudres orientées sous champ. Certains résultats magnétiques originaux demandaient à être approfondis. L'un de nos objectifs était de préciser les processus d'aimantation et les réorientations de spins qui étaient annoncés dans les composés de la série $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ (cf. diagramme de phase magnétique § 3.5). Afin de vérifier ou d'éclaircir certains points ambigus, nous avons élaboré quelques monocristaux de composition $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des réorientations de spins à partir d'analyse effectuée sur des monocristaux avec $R = Y, Dy, Er..$

Dans certains cas, qui seront précisés par la suite, il est difficile d'obtenir des monocristaux. C'est la raison pour laquelle l'étude d'un grand nombre de matériaux a été effectuée sur des poudres orientées, que l'on peut considérer dans le cas idéal comme des pseudo-monocristaux. Les résultats des mesures magnétiques sur poudre orientée font l'objet de la deuxième partie.

4.1 Synthèse de monocristaux $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$

Pour la préparation des monocristaux, nous avons procédé de la manière suivante. Nous avons commencé par réaliser un échantillon polycristallin selon la technique décrite au paragraphe 1.1.1. Dans ce polycristal, nous avons taillé un cylindre d'environ 2 mm

de diamètre, à l'aide d'une machine à électroérosion. Ce cylindre a été utilisé comme germe pour la croissance du monocristal par la méthode de Czochralski (cf. § 1.1.2). Du premier tirage, nous avons isolé une petite partie monocristalline qui nous a servi de germe pour un second tirage. En répétant plusieurs fois cette même opération (5 à 6 tirages), nous avons pu extraire un monocristal d'environ 100 mg. Les diagrammes de diffraction de Laue en retour (cf. § 1.2.c) ont permis de délimiter une zone monocristalline qui a été extraite avec la machine à électroérosion. Les axes cristallographiques de haute symétrie de type $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ étant repérés, le cristal a ensuite été collé sur un porte échantillon selon la direction voulue.

Des monocristaux des trois composés suivants ont été obtenus de cette manière : $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Le premier composé nous a permis de préciser les propriétés magnétiques des sous réseaux de fer. Nous avons choisi les deux autres monocristaux en raison de l'existence d'une réorientation de spins induite par la température. Signalons qu'au départ de notre étude, le monocristal de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ existait déjà et que les courbes d'aimantation avaient été réalisées.

4.1.1 Propriétés magnétiques du monocristal de $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

Nous avons déterminé les courbes d'aimantation sur l'appareillage décrit au paragraphe 1.3.2.a. Sur la figure 4.1, nous avons représenté quelques isothermes mesurées selon les axes $[001]$ et $[100]$. De cette figure, nous en déduisons que dans le domaine de températures étudiées (4-300 K), l'axe $[001]$ est de facile aimantation et que la direction $[100]$ qui appartient au plan de base est de difficile aimantation. L'allure générale des courbes est identique pour les différentes isothermes. Suivant la direction de facile aimantation, l'aimantation varie fortement et pratiquement linéairement en champ faible. L'inverse de la pente conduit à un coefficient de champ démagnétisant $N_{\parallel} \approx 0.25$. Au dessus de 1 T environ, l'aimantation tend à saturer. A chaque température, l'aimantation spontanée M_S est déterminée par l'extrapolation en champ interne nul des tracés d'Arrott ($M^2 = f(H/M)$). Sur la figure 4.2, nous avons représenté M^2 en fonction de H_a/M , l'aimantation spontanée (M_S) a été déterminée à partir de l'intersection des deux droites (en trait plein). A 4 K, M_S atteint $16.0 \pm 0.2 \mu_B/\text{fu}$ ce qui conduit à un moment magnétique moyen des atomes de fer de $1.53 \pm 0.02 \mu_B$. La variation thermique de M_S est reportée sur la figure 4.4 (cf. § 4.1.1.a).

Selon la direction de difficile aimantation $[100]$, nous avons deux régimes. Tout d'abord en champ faible et jusqu'au champ d'anisotropie, l'aimantation croît rapidement et sensiblement linéairement avec le champ. Ce régime correspond à la rotation progressive de l'aimantation vers la direction du champ appliqué. A 4 K et au dessus du champ d'anisotropie (voisin de 2 T), l'aimantation, parallèle au champ, varie faiblement avec le champ appliqué. Au dessus de 100 K, une anisotropie de l'aimantation est observée. Cette anisotropie croît avec la température et diminue lorsque le champ augmente. A 300 K, elle atteint 3% sous un champ appliqué de 1.5 T et 1.2 % sous 10 T.

Comme nous le verrons dans l'analyse, on s'attend à ce que l'anisotropie dans le plan de base soit faible et pratiquement négligeable. Il en résulte que les courbes d'aimantation

selon les axes du type $\langle 110 \rangle$ du plan de base doivent être pratiquement similaires à celles du type $\langle 100 \rangle$. En particulier la pente initiale (au champ démagnétisant près) doit être identique. Afin de vérifier cela, nous avons effectué une mesure selon la direction $[110]$. Nous avons également mesuré l'aimantation selon la direction $[010]$ qui doit être identique à celle mesurée selon $[100]$.

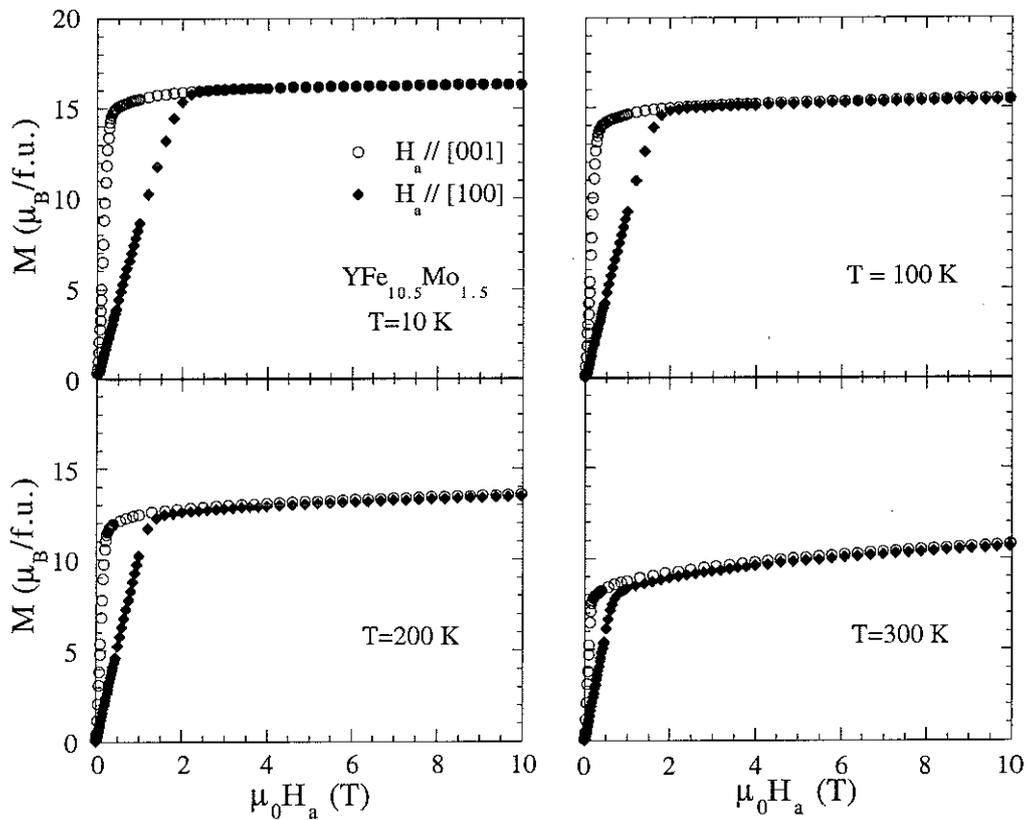


Fig. 4.1 : Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour le monocristal de $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ mesurées selon les directions cristallographiques $[100]$ et $[001]$

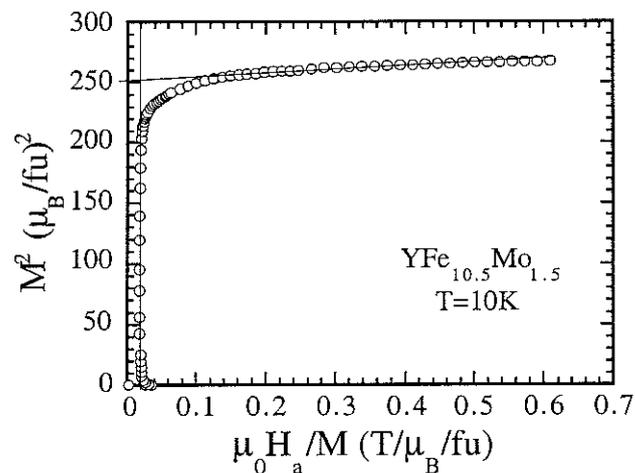


Fig. 4.2 : Tracé d'Arrott pour le composé $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ à $T = 10 \text{ K}$

Sur la figure 4.3, nous représentons ces isothermes $M(H)$ à $T = 10$ K suivant les trois directions du plan de base. Si les variations sont sensiblement les mêmes et conduisent au même champ d'anisotropie, comme on peut s'y attendre, elles sont en fait légèrement différentes. En particulier nous constatons que les pentes initiales sont différentes selon les trois axes. La susceptibilité initiale selon $[010]$ est plus grande que celle mesurée selon $[110]$, qui est elle-même supérieure à celle mesurée selon $[100]$.

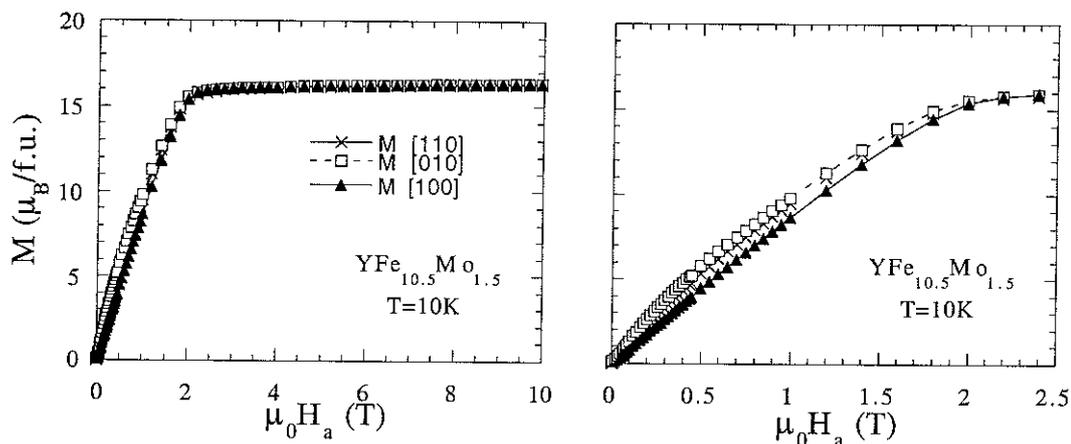


Fig. 4.3 : Courbes d'aimantation $M(H)$ selon $[100]$, $[110]$ et $[010]$ à $T = 10$ K

a) Axe $[001]$

Sur la figure 4.4 nous comparons la variation thermique de l'aimantation spontanée expérimentale avec celle calculée à l'aide de la fonction de Langevin.

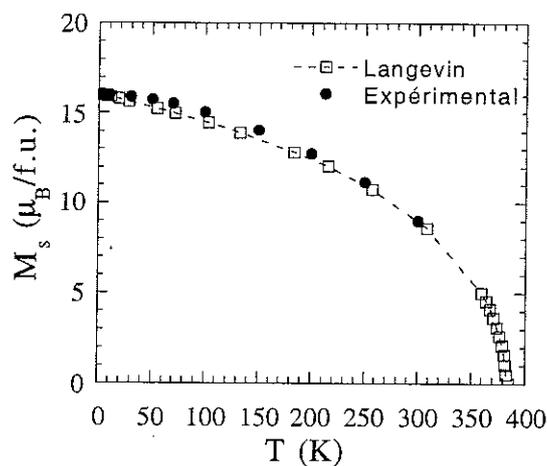


Fig. 4.4 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée déterminée expérimentalement et calculée selon une loi du type Langevin. L'incertitude expérimentale sur M_s est inférieure ou égale à la taille du point

Nous constatons d'après cette figure que la variation thermique de l'aimantation suit assez bien la loi de Langevin, sauf à basse température où l'aimantation expérimentale décroît moins vite que celle calculée.

L'aimantation spontanée à 4 K ($M_s = 16.05 \mu_B/\text{fu}$) est légèrement inférieure à celle mesurée précédemment [3] sur de la poudre orientée ($M_s = 17.7 \mu_B/\text{fu}$). En fait, comme le montre la figure 4.5, sur laquelle nous avons reporté l'aimantation mesurée sur différentes parties du lingot, des inhomogénéités de composition en fer doivent se produire au cours de la croissance. Ces inhomogénéités pourraient être responsables des valeurs différentes de l'aimantation spontanée.

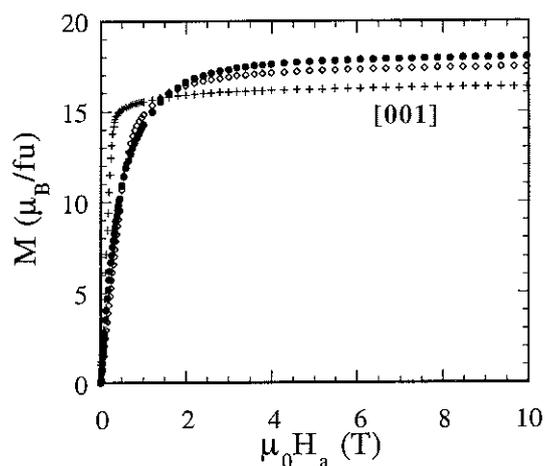


Fig. 4.5 : Courbes d'aimantation suivant [001] pour différentes parties du lingot

b) Axe [100]

Selon [100] nous pouvons analyser les courbes d'aimantation en utilisant les tracés H/M en fonction de M^2/M_s^2 , appelés tracés de Sucksmith-Thompson (cf. § 2.3.d). Rappelons qu'en dessous du champ d'anisotropie la variation théorique avec M^2/M_s^2 est linéaire. L'ordonnée à l'origine et la pente sont égales à $N_{\perp} + 2K_1/\mu_0 M_s^2$ et $4K_2/\mu_0 M_s^2$, respectivement. Sur la figure 4.6, nous avons reporté ce tracé à 10 K. On observe bien une variation linéaire tant que l'aimantation spontanée n'est pas atteinte (les écarts pour les faibles valeurs de l'aimantation proviennent des incertitudes expérimentales).

De ce tracé on déduit :

$$\frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} + N_{\perp} = 1.66$$

Afin de déduire K_1 , nous avons estimé N_{\perp} de la manière suivante:

L'échantillon monocristallin de forme irrégulière est allongé selon l'axe c . Nous l'assimilons en première approximation à un ellipsoïde de révolution allongé selon cet axe et dont le rapport entre la grande et la petite dimension est voisin de 1.5. Un tel rapport

conduit à la valeur théorique $N_{\parallel} = 0.23$. Cette valeur est proche de la valeur expérimentale $N_{\parallel} = 0.25$ mesurée selon [001]. Dans ces conditions dans le plan de base on doit avoir :

$$2N_{\perp} + N_{\parallel} = 1 \Rightarrow N_{\perp} = \frac{1 - N_{\parallel}}{2} = 0.37$$

on obtient alors :

$$K_1 = 5.9 \times 10^5 \text{ J / m}^3$$

$$\text{de même } \frac{4K_2}{\mu_0 M_s^2} = 0.25 \Rightarrow K_2 = 0.6 \times 10^5 \text{ J / m}^3$$

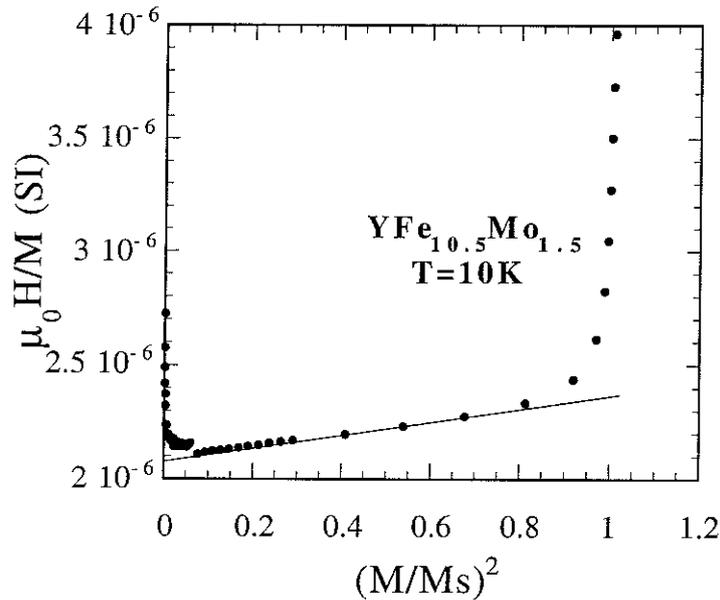


Fig. 4.6 : Tracé de Sucksmith-Thompson à 10 K

A chaque température les valeurs de K_1 et K_2 ont ainsi pu être déterminées. Nous avons représenté sur la figure 4.7 leurs variations thermiques, pour la gamme de températures étudiées. Sur cette même figure, nous avons également reporté les variations obtenues précédemment à partir de mesures d'aimantation sur poudre orientée [3]. Les valeurs obtenues sur monocristal sont largement inférieures. On peut expliquer ces écarts de la manière suivante :

i) En ce qui concerne K_1 la valeur précédente, déterminée sur poudre orientée, est surestimée car l'effet de champ démagnétisant n'a pas été pris en compte. L'écart entre les deux valeurs, en particulier à basse température, correspond pratiquement à cet effet. Nos valeurs, aux incertitudes près liées à celles du coefficient de champ démagnétisant, sont donc nettement plus proches de la réalité.

ii) K_2 mesure l'écart à la linéarité de la variation $M(H)$ (pour tout champ inférieur au champ d'anisotropie). Les valeurs obtenues sur poudre orientée, nettement supérieures, proviennent du fait que l'orientation des grains était loin d'être parfaite et

cette désorientation joue énormément sur les écarts à la linéarité. Les valeurs inférieures obtenues sur le monocristal sont donc plus exactes.

Ces résultats montrent l'intérêt d'étudier un monocristal. Soulignons qu'une détermination aussi exacte que possible de K_1 et K_2 est indispensable pour l'analyse quantitative des expériences effectuées sur des monocristaux avec des terres rares magnétiques.

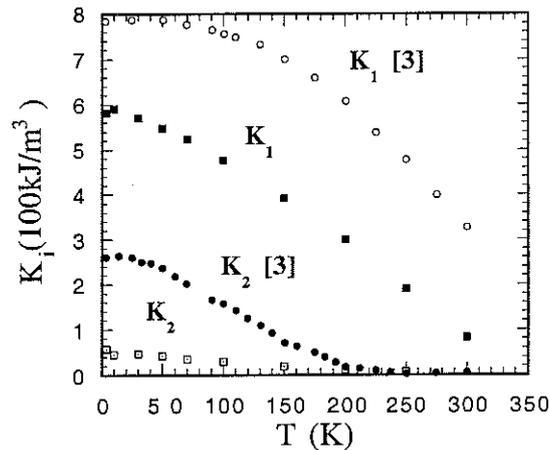


Fig. 4.7 : Variations thermiques des constantes d'anisotropie de $\text{YFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$

c) Axes $[010]$ et $[110]$

Nous avons constaté que les trois directions cristallographiques $[100]$, $[010]$ et $[110]$ avaient une susceptibilité initiale légèrement différente. Ces écarts sont trop importants pour provenir de différents coefficients de champ démagnétisant selon chaque direction. En fait comme on l'a déjà mentionné, la structure de type ThMn_{12} est proche de la structure hexagonale de CaCu_5 , l'axe c de la structure quadratique étant parallèle à un axe de type $\langle 100 \rangle$ de la structure hexagonale. Il est tout à fait possible d'avoir une région maclée. La présence de monocristaux juxtaposés possédant l'axe $[100]$ en commun et une désorientation de 60° entre les deux axes quaternaires (dans le plan perpendiculaire à $[100]$) a déjà été observée. Afin de préciser l'effet de la désorientation, nous avons effectué un calcul de simulation pour une désorientation de 60° . Sur la partie gauche de la figure 4.8 nous avons représenté la variation de l'aimantation attendue pour le cas parfaitement orienté ($M[0]$), pour une désorientation de 60° ($M[60]$) ainsi que la mesure selon l'axe $[010]$ (pour ce calcul approximatif, nous avons considéré que les points $M[0]$ étaient ceux mesurés selon $[100]$).

Nous avons alors considéré que l'aimantation suivant $[010]$ était la somme de deux termes. L'un de ces termes est relatif à la partie monocristalline majoritaire qui est parfaitement orientée ; l'autre minoritaire provient de la zone monocristalline désorientée de 60° . Une proportion de 16% de cette dernière et de 84% de la phase majoritaire a conduit à la variation calculée, représentée sur la partie droite de la figure 4.8. Cette proportion rend compte de manière satisfaisante de la courbe observée. Signalons

qu'en raison de l'étroite relation entre les structures de type ThMn_{12} et CaCu_5 , il est pratiquement impossible de mettre en évidence la région maclée sur les clichés de Laue. On remarque également qu'il est tout à fait logique que l'aimantation mesurée selon $[110]$ soit comprise entre celle mesurée selon $[100]$ et celle mesurée selon $[010]$.

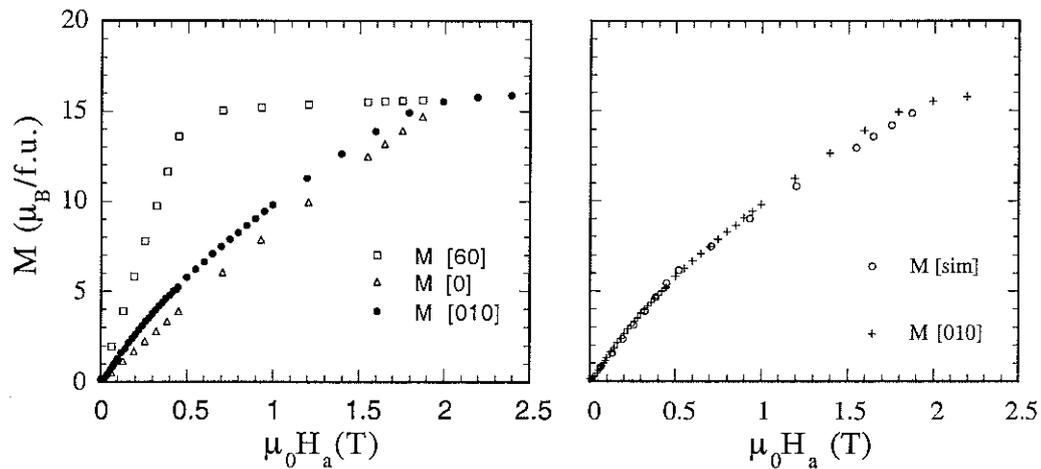


Fig. 4.8 : Simulation de l'effet d'une désorientation sur les courbes d'aimantation

4.1.2. Propriétés magnétiques du monocristal de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

Le diagramme de phase magnétique de la figure 3.5 du chapitre précédent, obtenu par Tomey à partir des mesures de susceptibilité alternative et des mesures d'aimantation sur poudre orientée, annonce l'existence d'une réorientation de spins à $T_{\text{SR}} = 56$ K. Notre objectif a été d'une part de vérifier ce comportement, et d'autre part de préciser le processus de réorientation de spins observé dans ce composé.

a) Détermination de la dépendance thermique de l'angle de facile aimantation à partir des mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été réalisées selon les différents axes de symétrie $[001]$, $[100]$ et $[110]$ pour différentes températures et sous un champ pouvant atteindre 10 T. Sur la figure 4.9 nous avons tracé quelques isothermes de l'aimantation en fonction du champ interne.

A 300 K, selon l'axe $[001]$, une aimantation spontanée de $8.2 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ montre que cette direction est l'axe de facile aimantation. En champ interne croissant, l'aimantation varie sensiblement linéairement et elle atteint $10 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ sous 10 T. Selon les deux directions du plan de base, les courbes d'aimantation sont pratiquement confondues, et présentent deux régimes. Jusqu'à 0.5 T, l'aimantation croît rapidement avec le champ. Ce régime correspond à la rotation progressive du vecteur aimantation vers la direction du champ appliqué. Au-dessus de 0.5 T, la variation de l'aimantation selon ces deux directions est identique à celle observée selon la direction $[001]$. Ce champ de 0.5 T est le champ

d'anisotropie, défini comme le champ correspondant à la fin du régime de rotation progressive de l'aimantation pour chaque direction cristallographique.

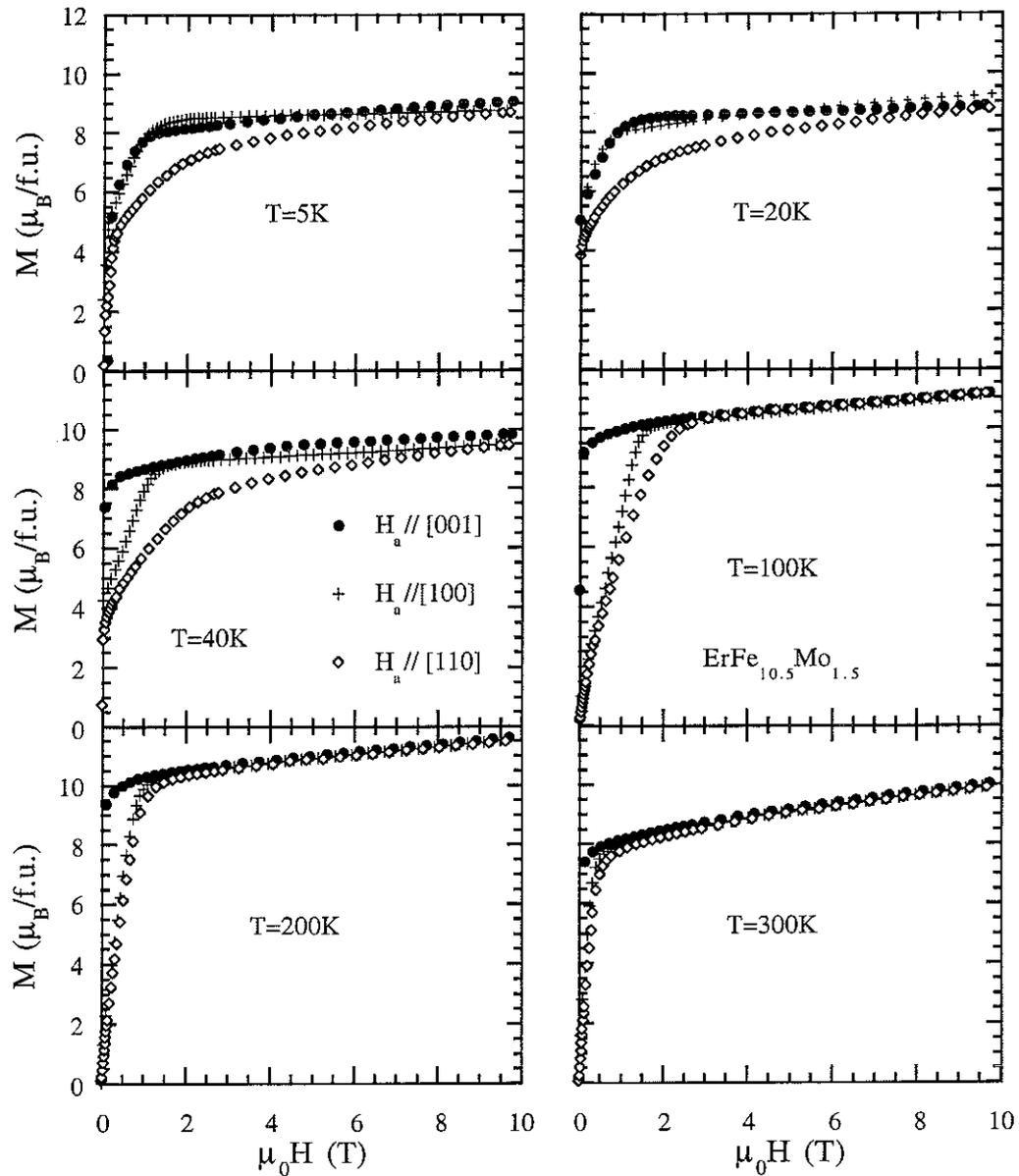


Fig. 4.9 : Courbes d'aimantation, en fonction du champ interne, déterminées selon les différentes directions cristallographiques ([001], [100], [110])

Pour les isothermes à 200 K et 100 K, le comportement de l'aimantation selon l'axe [001] est semblable à celui de l'isotherme à 300 K, ce qui indique que pour ces deux températures l'axe [001] reste la direction de facile aimantation. Selon cette direction, l'aimantation spontanée croît lorsque la température décroît, puis elle se stabilise autour de $11.3 \mu_B/f.u.$ Pour les deux directions [100] et [110], le champ d'anisotropie est supérieur à celui observé à 300 K. Il apparaît une légère différence, bien plus marquée à 100 K, entre ces deux directions. A 100 K, les champs d'anisotropie sont de 1.5 T et 2 T pour les

directions [100] et [110], respectivement. Dans le plan de base, la direction [100] est la plus favorable.

A 40, 20 et 5 K, et en champ interne nul, on observe une composante de l'aimantation selon les trois axes de symétrie. Cela indique que le vecteur aimantation n'est pas parallèle à une direction de haute symétrie. A 40 K, l'aimantation spontanée atteint $7.8 \mu_B/f.u.$, $4.1 \mu_B/f.u.$ et $2.9 \mu_B/f.u.$ selon les directions [001], [100], [110], respectivement. Au fur et à mesure que la température décroît, la composante de l'aimantation suivant la direction [001] diminue alors que la composante selon [100] augmente. Pour des champs plus élevés, il apparaît une légère anisotropie de 0.8 T à 40 K entre les directions [001] et [100]. Cette anisotropie devient inexistante à 20 et 5 K. Au-dessus du champ d'anisotropie, les courbes d'aimantation selon ces deux directions sont quasiment confondues. Selon la direction [110], l'aimantation évolue d'une façon semblable à celle observée à 100 K, mais avec un champ d'anisotropie beaucoup plus intense et voisin de 8 T.

Ces résultats confirment l'existence d'une réorientation de spins, induite par la température, décelée par Tomey à partir de mesure de susceptibilité alternative [3]. A haute température, l'aimantation spontanée est parallèle à l'axe [001]. A basse température, l'aimantation est selon une direction intermédiaire entre l'axe c et le plan de base. On observe la règle des phases à savoir qu'en champ interne nul, nous avons $M_{[110]} = M_{[100]} \times \cos(45^\circ)$; l'aimantation spontanée se trouve donc dans un plan du type {010}. A partir de l'aimantations spontanée mesurée selon les deux axes de symétrie du plan {010}, nous avons déterminé la variation thermique de l'angle $\theta_e(T)$ entre la direction de facile aimantation et l'axe [001]. Cette variation est reportée sur la figure 4.10. L'aimantation qui fait un angle de 45° avec l'axe c à 5 K tourne progressivement vers ce dernier lorsque la température croît. Elle devient parallèle à c à la température de réorientation de spins $T_{SR} = 53 \pm 2$ K.

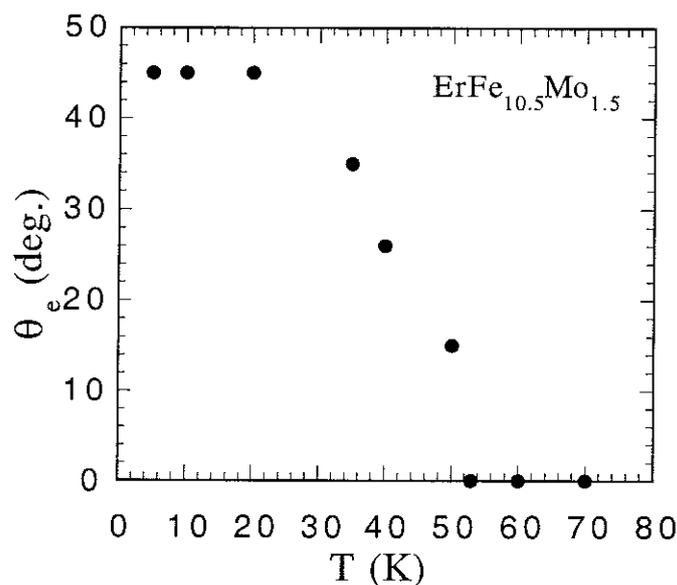


Fig. 4.10 : Variation thermique de l'angle θ_e entre la direction de facile aimantation et l'axe c

b) Paramètres de champ cristallin de $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}$

Le raisonnement qualitatif du paragraphe 3.5.d, qui décrit l'anisotropie de la terre rare en se limitant au paramètre d'ordre deux du champ cristallin, ne permet pas d'expliquer la réorientation de spins observée dans $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}$. Il est donc nécessaire de prendre en compte, dans une analyse plus quantitative, tous les paramètres de champ cristallin en relation avec la structure quadratique. Ainsi les courbes d'aimantation ont été analysées à l'aide du modèle décrit dans le paragraphe 2.4.

Les paramètres requis pour ce calcul sont :

- Pour les sous réseaux de fer : les constantes d'anisotropie (K_1, K_2) et la valeur de l'aimantation spontanée (M_{Fe}). Les variations thermiques de ces paramètres sont initialement celles déduites de l'analyse du monocristal de composition $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$, traitée dans le paragraphe 4.1.1

- Pour le sous réseau de terre rare : les paramètres de champ cristallin agissant sur l'ion Er^{3+} (les 5 paramètres (B_1^m)).

- Le paramètre de champ moléculaire n_{ErFe} couplant les deux sous réseaux.

L'analyse des courbes d'aimantation a été faite à l'aide du logiciel magfit (cf. § 2.4). Les paramètres initiaux de champ cristallin et la constante d'échange n_{ErFe} ont été fixés arbitrairement à des valeurs proches de celles déduites sur des composés possédant des caractéristiques magnétiques analogues. Parmi ceux-ci, citons l'étude faite en 1990 par Hu [5] sur le composé $DyFe_{11}Ti$ et celle de Tomey en 1995 sur le composé $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$ [3]. Suite au nombre important de paramètres qui entrent dans le calcul, nous avons abouti à divers jeux de paramètres. Nous avons sélectionné celui qui donnait le meilleur accord entre les variations expérimentales et celles calculées, dans la gamme de températures étudiées, pour :

- les courbes d'aimantation selon les différentes directions de symétrie,
- la variation thermique de θ_e .

Le paramètre de couplage n_{ErFe} entre les deux sous réseaux a été modifié par rapport au paramètre initial pour améliorer l'accord entre les courbes expérimentales et calculées. La valeur finale qui a été retenue est $n_{ErFe} = -142$.

Le tableau 4.1 (cf. 4.1.4.a) rassemble les paramètres de champ cristallin qui rendent compte de la façon la plus précise des variations expérimentales dans toute la gamme de température. Comme le montre la figure 4.11, l'accord entre les courbes d'aimantation calculée et expérimentale est tout à fait satisfaisant.

Sur la figure 4.12, nous avons reporté les variations thermiques calculée et expérimentale de l'angle θ_e . Les deux variations sont proches et conduisent, aux incertitudes de mesure près, à la même température de réorientation de spins. Lors du calcul, les caractéristiques magnétiques des sous réseaux de fer ont été légèrement

modifiées par rapport aux valeurs initiales. Sur la figure 4.13, les différentes variations thermiques de l'aimantation spontanée des sous réseaux de fer sont comparées. Il en ressort clairement que les valeurs de $M_{Fe}(T)$ retenues par le calcul (trait plein) sont plus grandes que celles issues du monocristal de $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$ (cercle plein). Cependant la variation thermique de M_{Fe} déterminée par Tomey [3] sur une poudre orientée (cercle vide) de $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$ donne des points expérimentaux qui sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par le calcul.

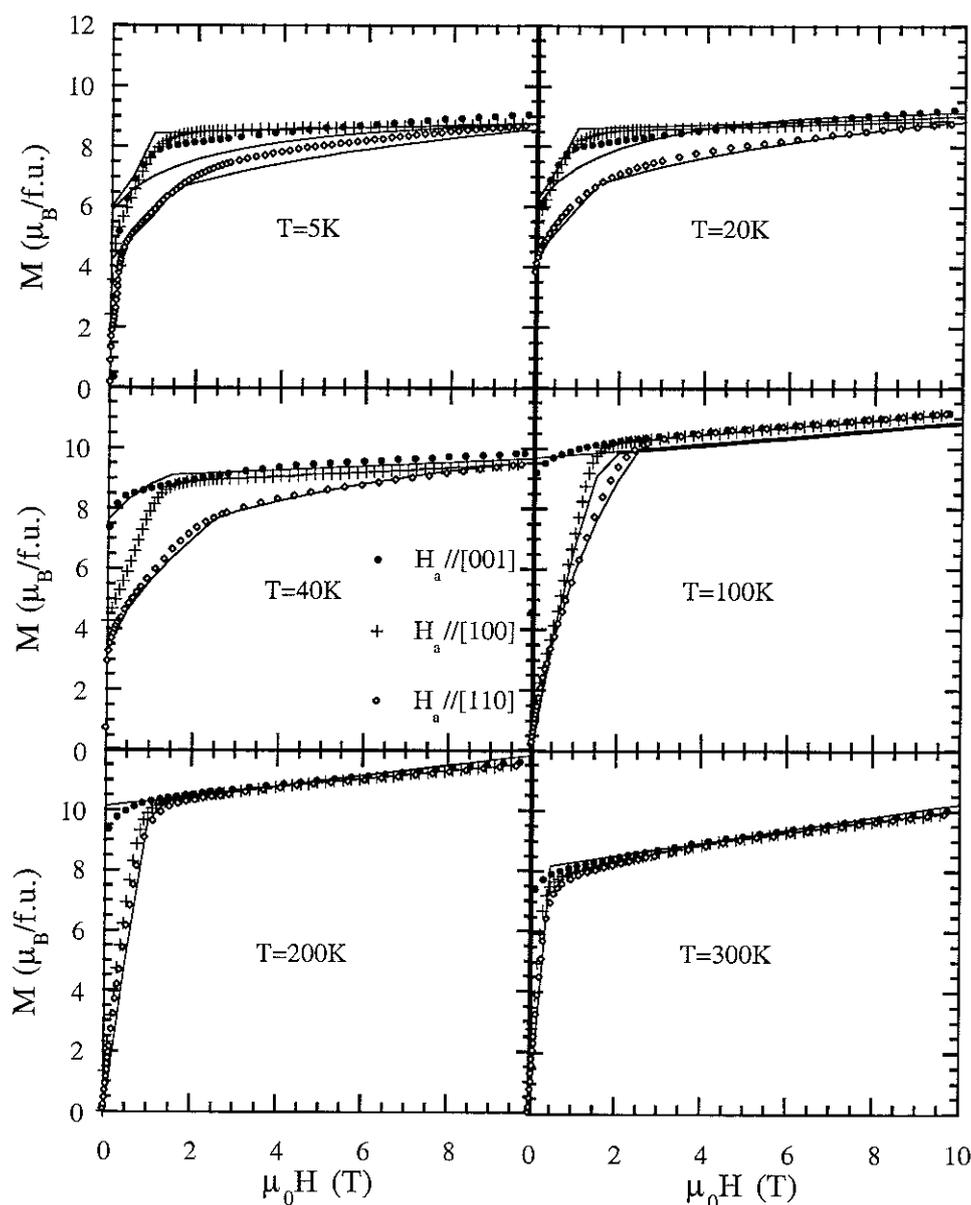


Fig. 4.11 : Courbes d'aimantation mesurées et calculées pour $T = 5, 20, 40, 100, 200, 300$ K

Les variations des constantes d'anisotropie résultant du calcul (trait plein) sont tracées sur la figure 4.14. Les valeurs affinées de la dépendance en température de K_I sont proches des valeurs expérimentales obtenues à partir du monocristal à base d'yttrium. Ainsi les propriétés magnétiques des sous réseaux 3d déterminées à partir du monocristal

de $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et à partir de l'analyse des courbes d'aimantation sur le monocristal de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ sont légèrement différentes. Il est bon de souligner que durant la préparation d'un monocristal, nous ne maîtrisons pas de manière exacte sa stoechiométrie. Dans le paragraphe 4.1.1.a nous avons montré que des différences d'homogénéité étaient responsables des valeurs différentes de l'aimantation spontanée. D'autre part la présence d'une terre rare magnétique change légèrement l'environnement des sous réseaux de fer et peut modifier ses caractéristiques magnétiques.

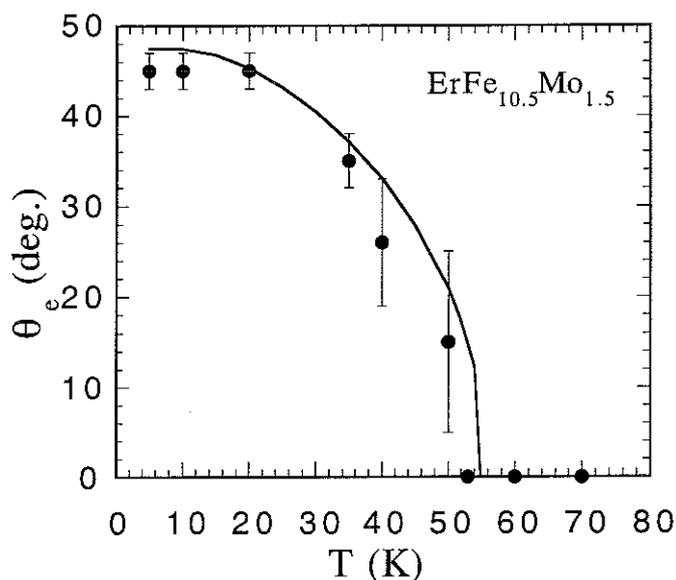


Fig. 4.12 : Variations thermiques expérimentale (cercles noirs) et calculée (courbe en trait plein) de la direction de facile aimantation

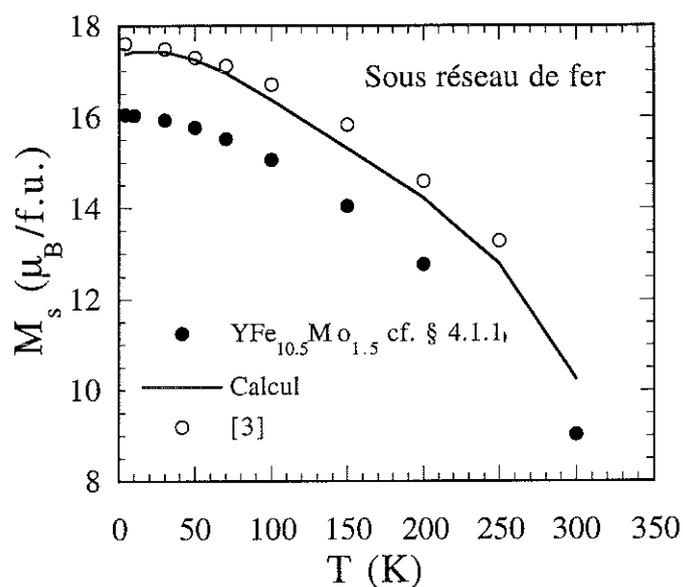


Fig. 4.13 : Variations thermiques de l'aimantation des sous réseaux de fer dans le composé $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

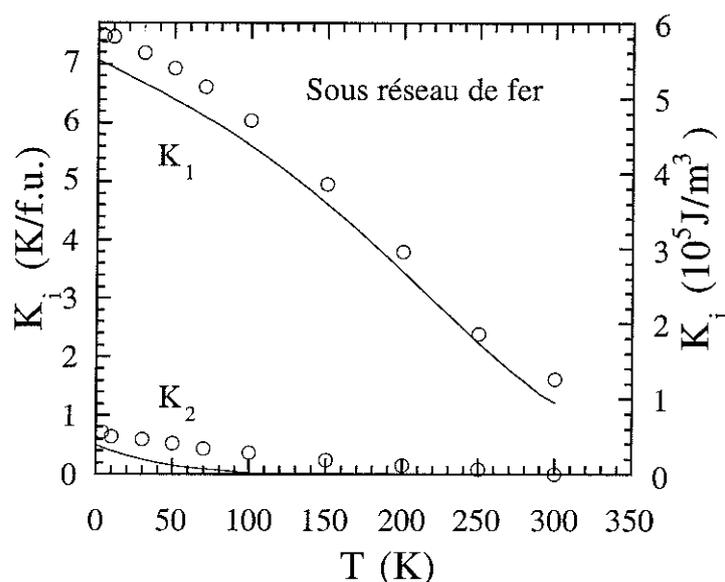


Fig. 4.14 : Dépendance thermique des constantes d'anisotropie des sous réseaux de fer dans $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ (trait plein) et $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ (cercles). Pour leur détermination : voir texte

4.1.3 Propriétés magnétiques du monocristal de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

Les premières études sur le monocristal de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, synthétisé par Tomey et ses collaborateurs, ont mis en évidence l'existence d'une réorientation de spins [3]. A 4 K, le moment magnétique résultant est selon une direction intermédiaire entre l'axe [001] et l'axe [110] et fait un angle $\theta = \theta_e \approx 45^\circ$ avec [001]. En températures croissantes, la direction de facile aimantation tourne progressivement dans le plan facile $\{1\bar{1}0\}$, vers l'axe c ($\theta = 0^\circ$), direction qu'elle atteint à $T_{\text{SR}} = 175$ K. Au delà de T_{SR} , les moments magnétiques restent alignés avec l'axe c de la structure. L'analyse des courbes d'aimantation avait été réalisée à partir d'un programme auto-cohérent, et avait permis d'obtenir un jeu de paramètres de champ cristallin B_1^m pour l'ion Dy^{3+} qui donne le meilleur accord entre les courbes simulées et l'expérience, dans toute la gamme de température [3]. Le tableau 4.1 (cf. § 4.1.4) regroupe ces paramètres. Cependant, dans la méthode d'affinement utilisée, le programme n'étudie pas toutes les directions de l'aimantation. Il s'arrête dès qu'il rencontre un minimum dans l'énergie. En utilisant notre approche numérique, et en prenant les paramètres de Tomey, le minimum d'énergie le plus bas à basse température ne correspond pas à une direction de l'aimantation intermédiaire mais à $\theta = 90^\circ$. Afin d'obtenir le minimum absolu pour une direction intermédiaire, nous avons alors repris l'analyse des courbes d'aimantation de ce composé d'une façon analogue à celle qui a été menée sur le monocristal de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Rappelons qu'un des critères de sélection pour un jeu de paramètres est la bonne correspondance entre les variations de $\theta_e(T)$ calculées et mesurées. La détermination de cette variation à partir des composantes de l'aimantation selon les différents axes de symétrie est imprécise pour des températures proches de T_{SR} . Nous avons pu déterminer cette variation avec précision à l'aide du nouvel appareillage mis au point au laboratoire Louis Néel, à savoir la mesure polaire des composantes de l'aimantation (cf. § 1.3.2.b).

C'est à partir de cette détermination bien plus précise que nous avons entamé un affinement des courbes d'aimantation qui nous a permis de proposer un nouveau jeu de paramètres de champ cristallin. A partir des B_1^m obtenus pour $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$, nous avons ensuite analysé la direction de l'aimantation des autres composés de la série $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$.

a) Détermination précise de la dépendance thermique de la direction de facile aimantation

Dans la mesure polaire des composantes de l'aimantation (cf. § 1.3.2.b), la composante M_{\perp} est proportionnelle au couple agissant sur l'échantillon : M_{\perp} s'annule lorsque le champ appliqué est, soit parallèle à un axe de facile aimantation, soit parallèle à l'une des directions de symétrie. La composante parallèle M_{\parallel} atteint sa valeur maximale quand le champ est appliqué selon une direction de facile aimantation alors qu'elle est minimale selon les directions de difficile aimantation. Pour étudier le monocristal de $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$, nous l'avons taillé en forme de cylindre d'axe $[1\bar{1}0]$. L'échantillon a ensuite été fixé dans le porte échantillon, l'axe de rotation de l'échantillon étant parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$. La figure 4.15 représente les variations des composantes polaires de M en fonction de ϕ pour 200, 150 et 4 K, pour un champ appliqué de $\mu_0 H_a = 1$ T.

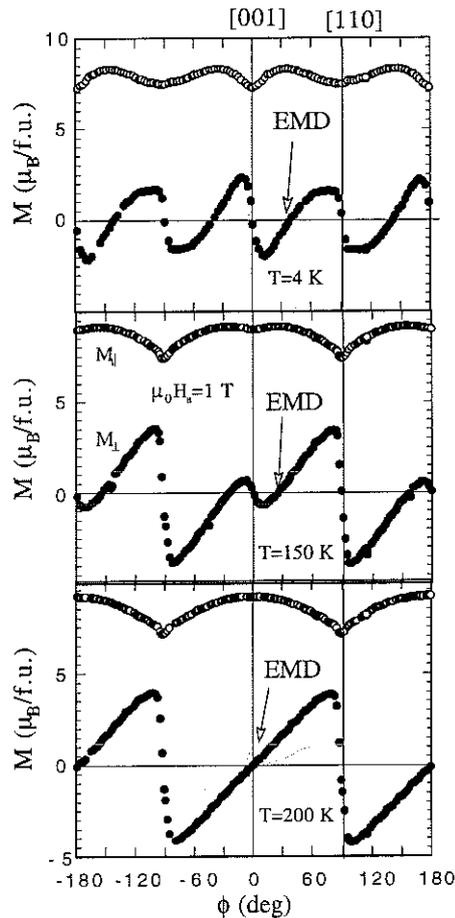


Fig. 4.15 : Variations angulaires des composantes M_{\parallel} et M_{\perp} pour différentes isothermes sous un champ appliqué de 1 T. (ϕ angle entre le champ appliqué et l'axe c)

A 200 K, la composante perpendiculaire au champ appliqué s'annule pour $\varnothing = 0^\circ$ et $\varnothing = 90^\circ$. Ces deux directions correspondent aux directions de haute symétrie. La valeur maximale de M_{\parallel} pour $\varnothing = 0^\circ$ confirme qu'à cette température, la direction de facile aimantation est l'axe [001].

A 150 K, une direction du champ appliqué de $\varnothing = 17.5^\circ$ ne correspond pas à un axe de symétrie mais conduit à l'annulation de M_{\perp} . La présence de cette direction intermédiaire amène un changement de signe de la pente de M_{\perp} pour $\varnothing = 0^\circ$. Nous notons également que la composante parallèle au champ appliqué mesurée selon la direction de symétrie [001] est légèrement inférieure à celle qui est obtenue selon $\varnothing = 17.5^\circ$. A cette température l'axe de facile aimantation est donc intermédiaire entre l'axe [001] et [110] et fait un angle de 17.5° avec l'axe c .

Au fur et à mesure que la température décroît, la direction de facile aimantation se rapproche de l'axe [110]. A 4 K, les moments magnétiques font un angle $\theta_e = 39.3^\circ$. Sur la figure 4.16, nous avons représenté la variation expérimentale de θ_e en fonction de la température. Les valeurs déduites de ce même monocristal à partir de la mesure de l'aimantation selon les axes de symétrie sont également reportées. La température de réorientation de spins T_{SR} est de 175 K.

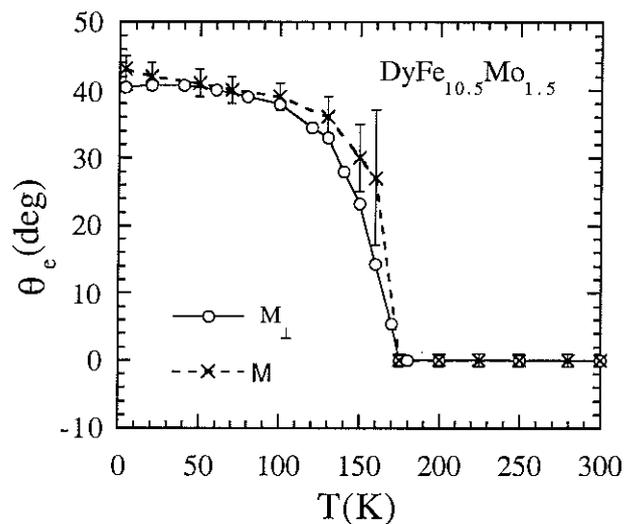


Fig. 4.16 : Variations thermiques de l'angle de facile aimantation (θ_e) (cercles : valeurs déduites de la mesure de M_{\perp} ; croix : valeurs déduites des mesures d'aimantation)

Pour des températures inférieures à 100 K, les deux déterminations thermiques de l'angle θ_e donnent des valeurs proches. Une incertitude plus significative, sur la détermination de l'angle de facile aimantation, est observée à partir de la mesure d'aimantation selon les axes de symétrie pour des températures voisines de la réorientation de spins. Le repérage de l'angle de facile aimantation est bien plus précis à partir du passage par zéro de M_{\perp} plutôt qu'en se basant sur la projection d'un vecteur. C'est en partie ce qui explique la grande précision que nous obtenons pour $\theta_e(T)$ avec les mesures polaires de l'aimantation.

b) Paramètres de champ cristallin et d'échange de $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$

Nous avons recherché un jeu de paramètres de champ cristallin et d'échange $nDyFe$ qui rend compte le plus exactement possible de la variation angulaire expérimentale $\Theta_e(T)$. Pour cela, nous avons analysé les courbes d'aimantation à l'aide du modèle décrit dans le paragraphe 2.4 (magfit).

Sur la figure 4.18 nous comparons, pour différentes températures, les courbes d'aimantation mesurées, par Tomey, selon les différents axes de symétrie [001], [110], et [100] et celles calculées en fonction du champ interne.

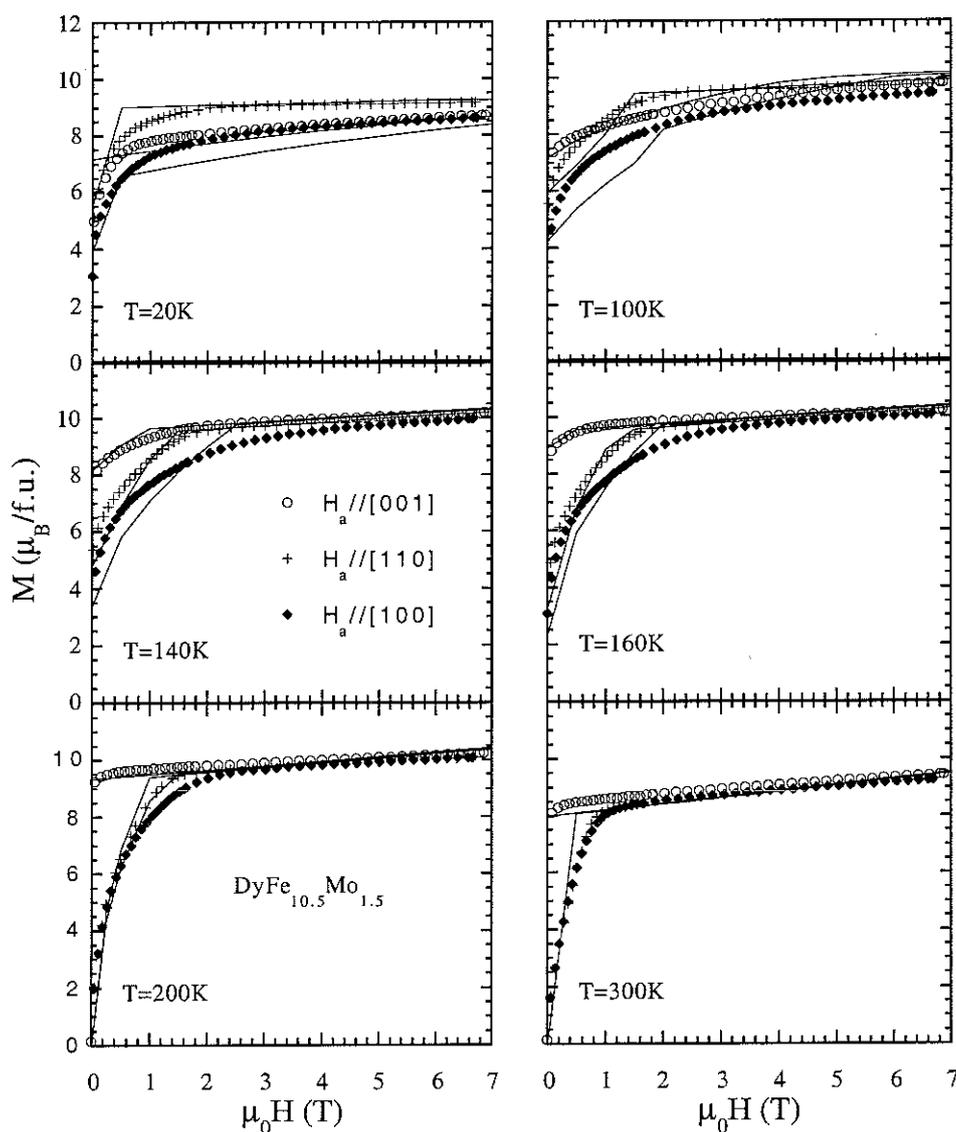


Fig. 4.17 : Courbes d'aimantation en fonction du champ interne mesurées pour différentes températures selon les axes de symétrie [100], [110], [001]. Les lignes représentent les variations calculées.

Comme dans l'étude sur le composé monocristallin $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}$, les propriétés magnétiques des sous réseaux de fer ont légèrement été modifiées par rapport à celles déduites sur le monocristal de $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$.

Un jeu de paramètres de champ cristallin et le coefficient d'échange ont été déduits de cette analyse. Les paramètres de champ cristallin sont reportés dans le tableau 4.1. La valeur finale du coefficient d'échange n_{DyFe} est pratiquement la même que celle qui a été obtenue avec le composé $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}$. Sa valeur est de : $n_{DyFe} = -140$. Les variations thermiques de l'angle de facile aimantation calculées et expérimentales sont représentées sur la figure 4.18. Le jeu de paramètres proposé permet de rendre compte de manière satisfaisante des points expérimentaux et en particulier de la température de réorientation de spins ($T_{SR} = 175$ K).

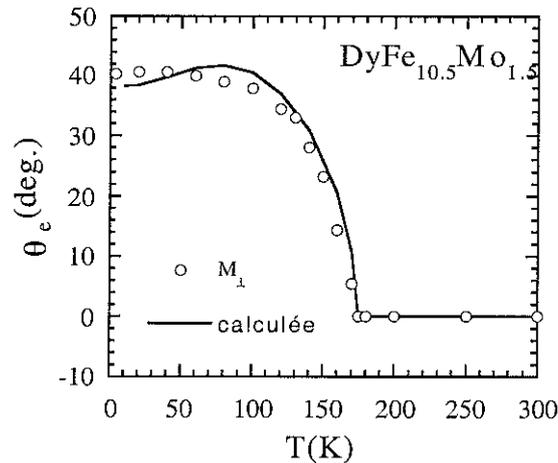


Fig. 4.18 : Variations expérimentale déduite de $M_{\perp}(\theta)$ et calculée (calcul numérique) de $\theta_e(T)$
L'incertitude expérimentale sur $\theta_e(T)$ est bien inférieure à la taille du point.

c) Effet du champ appliqué

Sur la figure 4.19, nous avons représenté la variation angulaire de M_{\parallel} et de M_{\perp} à 4 K sous 0.5 T, 3 T et 5 T. Nous observons une légère décroissance de θ_e lorsque le champ augmente ($\theta = 41^\circ$, $\theta = 37.8^\circ$, 36.8° pour $\mu_0 H_a = 0.5$, 3 et 5 T, respectivement). Il est intéressant de noter l'évolution de M_{\parallel} et de M_{\perp} au voisinage de la direction [110]. En champ croissant, nous constatons que l'axe [110] tend à devenir un axe de facile aimantation. Nous avons reporté sur la figure 4.20 la dépendance polaire de l'énergie d'anisotropie calculée et celle déduite de l'intégration de M_{\perp} en fonction de θ , pour différents champs. Un minimum relatif apparaît selon la direction [110] pour des champs appliqués suffisamment forts confirmant que cette direction tend à devenir de facile aimantation. La grande similarité entre la courbe calculée et la courbe expérimentale en champ fort laisse supposer qu'une augmentation des paramètres d'échange serait préférable à une modification des paramètres de champ cristallin. Il n'est pas à exclure que l'effet du champ magnétique puisse induire sous un champ élevé une transition magnétique associée au fait que le minimum absolu de l'énergie ait lieu pour $\theta = 90^\circ$.

Une alternative à l'interprétation de cet effet de champ serait de considérer que cette évolution est liée à un effet de domaine. Dans ce cas, la détermination de E_A à partir de l'intégration de M_{\perp} n'est valable que dans le cas monodomaine. Pour $H_a = 5$ T, on se rapproche alors du cas monodomaine et la détermination de E_A est similaire à celle calculée.

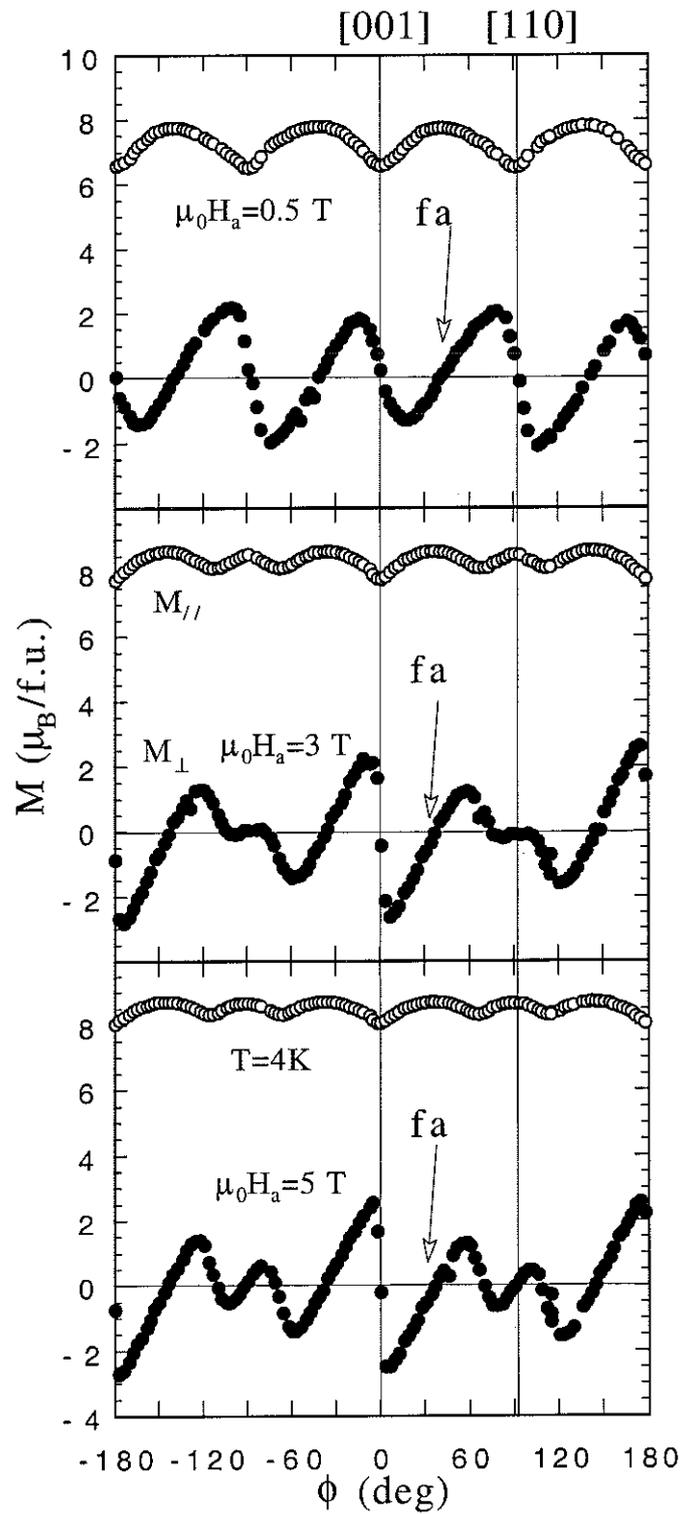


Fig. 4.19 : Dépendance angulaire de $M_{||}$ et M_{\perp} à 4 K pour plusieurs valeurs de champ appliqué

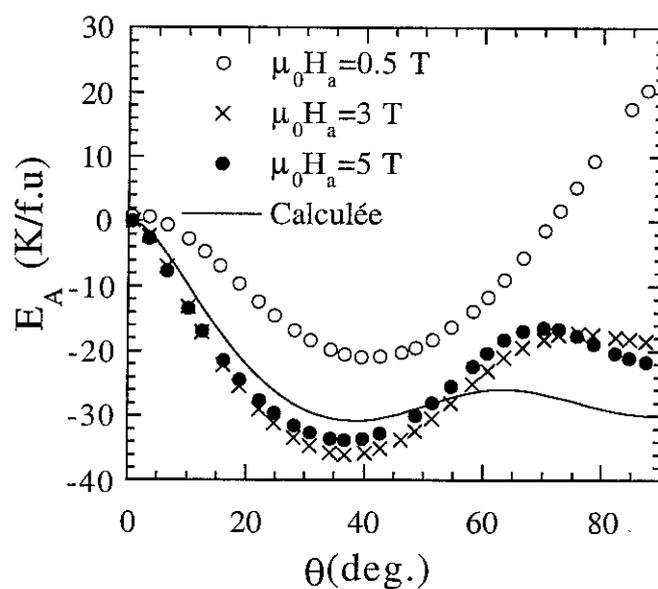


Fig. 4.20 : Variation angulaire de l'énergie d'anisotropie du composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

4.1.4 Discussion

a) Analyse macroscopique

Dans le tableau 4.1, nous avons regroupé les jeux de paramètres de champ cristallin pour les deux composés étudiés. Sont également reportés les paramètres obtenus par Tomey [3] sur le composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et ceux obtenus par Hu et al. [5] sur le composé $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$.

| | B_2^0 (K/f.u.) | B_4^0 (K/f.u.) | B_4^4 (K/f.u.) | B_6^0 (K/f.u.) | B_6^4 (K/f.u.) |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | -2.45×10^{-3} | 0.218×10^{-3} | -3.65×10^{-3} | 0.481×10^{-6} | 0.192×10^{-5} |
| $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ | 4.37×10^{-2} | 0.65×10^{-3} | 5.15×10^{-3} | 13×10^{-6} | -0.4×10^{-5} |
| $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ [3] | 0.105 | 5.7×10^{-4} | 4.2×10^{-3} | 5.0×10^{-6} | 1.2×10^{-5} |
| $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$ [5] | 0.160 | 11×10^{-4} | 105×10^{-6} | 16×10^{-6} | 4×10^{-6} |

Tableau 4.1 : Paramètres de champ cristallin B_1^m

Les paramètres de champ cristallin B_1^m sont reliés aux paramètres A_1^m qui sont des quantités qui ne dépendent que de l'environnement par la relation suivante :

$$B_1^m = \theta_1 \langle r^l \rangle A_1^m$$

où les $\theta_1 = \alpha_J, \beta_J$ et γ_J sont les facteurs multiplicatifs de Stevens [6] qui traduisent la distribution angulaire des électrons 4f. Les $\langle r^l \rangle$ sont les l-ièmes moments de la distribution radiale des électrons 4f [7]. Dans le tableau 4.2, nous reportons les valeurs des A_1^m déduites à partir du tableau 4.1.

| | A_2^0 (Ka_0^2/ion) | A_4^0 (Ka_0^4/ion) | A_4^4 (Ka_0^4/ion) | A_6^0 (Ka_0^6/ion) | A_6^4 (Ka_0^6/ion) |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| ErFe _{10.5} Mo _{1.5} | -1.35 | 3.87 | -64.7 | 0.048 | 0.193 |
| DyFe _{10.5} Mo _{1.5} | -8.8 | -2.44 | -57.8 | 2.07 | -0.64 |
| DyFe _{10.5} Mo _{1.5} [3] | -21.2 | -6.40 | -47.1 | 0.8 | 1.9 |
| DyFe ₁₁ Ti [5] | -32.2 | -12.3 | -1.18 | 2.56 | 0.63 |

Tableau 4.2 : Paramètres A_1^m ($A_1^m = B_1^m / \theta_1 \langle r^l \rangle$) où les θ_1 sont les facteurs de Stevens [6]. Les valeurs de $\langle r^l \rangle$ sont prises égales à celles de Freeman et Desclaux [7].

L'analyse de la réorientation de spins des composés RFe_{10.5}Mo_{1.5} avec R = Er ou Dy a fourni plusieurs jeux de paramètres du champ cristallin. Parmi ceux-ci, nous avons sélectionné celui qui rendait compte de la manière la plus précise les résultats expérimentaux. Il est cependant impossible d'affirmer qu'il n'existe pas un autre jeu de paramètres conduisant à des résultats similaires. La détermination unique d'un jeu de paramètres n'est possible qu'à partir de l'interprétation quantitative d'un grand nombre de mesures expérimentales (diffusion inélastique des neutrons, mesure d'aimantation et de susceptibilité sur des monocristaux, chaleur spécifique, ...). Pour des systèmes simples, possédant la même symétrie mais avec un seul réseau magnétique, celui de la terre rare, Gignoux et al. ont proposé des jeux de paramètres uniques après ces séries d'expériences [8].

A partir du tableau précédent, nous constatons que l'ordre de grandeur des paramètres A_1^m obtenu à partir de R = Dy ou R = Er est identique pour $m = 2$ et $m = 4$. Les différences observées avec les termes d'ordre 6 ne sont pas à prendre en compte suite à leurs faibles contributions dans les B_6^m ($m = 0$ ou $m = 4$), qui sont en moyennes inférieures de deux ordres de grandeur par rapport aux autres B_1^m (cf. Tableau 4.1). Il en résulte une grande imprécision dans la détermination des paramètres d'ordre 6. Nous

pouvons également constater un signe opposé du paramètre A_4^0 pour les composés avec Er et Dy. Le terme d'ordre A_4^4 étant environ quinze fois plus grand que A_4^0 , le signe de ce dernier n'a qu'une très faible influence sur l'anisotropie de la terre rare. La réorientation de spins, non prévisible par le signe positif de α_J de Er, observée dans le composé $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ ne peut s'expliquer qu'en prenant en compte les termes d'ordres 4 et particulièrement A_4^4 . Nous concevons donc le rôle essentiel du terme A_4^4 qui explique pourquoi nous obtenons une réorientation de spins dans les composés $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ alors qu'ils possèdent un α_J de signe contraire.

Il est intéressant de discuter l'équilibre magnétique en utilisant une description macroscopique. Pour cette démarche, nous avons utilisé l'approximation de "champ d'échange fort" décrite dans le paragraphe 2.5. Rappelons seulement que l'énergie d'anisotropie du système à une température donnée pour un composé à symétrie quadratique peut s'écrire sous la forme :

$$E_A = \kappa_2^0 P_2^0 \cos(\theta) + \kappa_4^0 P_4^0 \cos(\theta) + \kappa_4^4 P_4^4 \cos(\theta) \cos 4\phi \\ + \kappa_6^0 P_6^0 \cos(\theta) + \kappa_6^4 P_6^4 \cos(\theta) \cos(4\phi)$$

où les κ_l^m et P_l^m sont les coefficients d'anisotropie et les polynômes de Legendre, respectivement. Les angles θ et ϕ sont les angles conventionnels utilisés en coordonnées sphériques, les directions $\theta = 0^\circ$ d'une part et $\theta = 90^\circ$ et $\phi = 0^\circ$ d'autre part correspondent aux axes [001] et [100], respectivement. A partir des paramètres de champ cristallin B_l^m de l'élément de terre rare obtenus, et des constantes d'anisotropie des sous réseaux de fer, nous calculons les κ_l^m du système (cf. § 2.5). Il est alors possible de calculer l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, à basse température, pour chaque direction de l'aimantation totale. Cette approche permet clairement d'évaluer la contribution de chaque paramètre de champ cristallin à l'énergie totale. Sur la figure 4.21, nous avons représenté la variation de l'énergie d'anisotropie E_A en fonction de θ pour $\phi = 0^\circ$ pour le composé $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Sur ce même graphe, nous avons également tracé l'énergie totale obtenue $E_t(\theta)$ à partir du calcul numérique, ou plus exactement la grandeur $\Delta E_t = E_t(\theta) - E_t(0) + E_A(0)$. L'approximation du "champ d'échange fort" donne un minimum absolu qui correspond à une direction de facile aimantation intermédiaire faisant un angle $\theta = 42^\circ$. Cette valeur est très proche de celle fournie par l'approche numérique $\theta = 47^\circ$. Sur le graphe 4.22, nous avons représenté l'effet de l'interaction d'échange Er-Fe sur les niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} . Pour obtenir ces derniers, nous avons légèrement modifié le logiciel d'affinement des courbes d'aimantation. En effet au cours de la recherche du minimum de l'énergie du système, nous avons installé une boucle séquentielle qui nous a permis d'extraire les valeurs propres de l'hamiltonien total décrivant le sous réseau de terre rare. A 4 K et en l'absence de champ appliqué, nous avons déterminé les niveaux d'énergie de l'élément de terre rare en considérant les deux cas suivants :

- le champ d'échange n'est pas pris en compte ($n_{\text{ErFe}} = 0$),
- la valeur de $n_{\text{ErFe}} = -142$ est incluse dans le programme.

Les niveaux d'énergie obtenus sont représentés sur la figure 4.23. Pour Er^{3+} : $L = 6$, $S = 3/2$, la couche 4f est plus qu'à demi-pleine donc le multiplet fondamental est caractérisé par $J = 15/2$. En l'absence d'échange, le champ cristallin conduit au doublet fondamental $|15/2, \pm 15/2\rangle$. L'écart d'énergie entre les niveaux $M_J = \pm 15/2$ et $M_J = \pm 1/2$ est de l'ordre de 18.5 K. Un écart aussi faible est à attribuer à la faiblesse du terme d'ordre 2, particularité de la famille des 1.12, alors qu'il est prépondérant dans la plupart des composés uniaxiaux (RM_5 , RM_2X_2). Analysons l'effet de l'interaction d'échange sur le niveau fondamental de Er^{3+} , en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien perturbateur s'écrit :

$$\mathbf{H} = g_J \mathbf{J} \mathbf{H}_{\text{mol}} \mu_B$$

$$\text{avec } \mathbf{H}_{\text{mol}} (\text{K}) = \frac{2}{K_B} n_{\text{ErFe}} M_{\text{Fe}} \frac{g_J - 1}{g_J} \mu_B$$

$$\mathbf{H}_{\text{mol}} (4 \text{ K}) = 37 \text{ K/f.u.}$$

Le champ moléculaire traité comme une perturbation permet la levée de la dégénérescence du multiplet fondamental d'une quantité $\Delta E = 2 \times 7.5 \times 1.2 \times 37 = 667 \text{ K}$. Nous remarquons que cette quantité est très proche de celle obtenue à partir du logiciel modifié. L'effet du champ cristallin est donc faible devant l'énergie d'échange, ceci explique alors que le modèle de champ d'échange fort marche bien. Nous avons également utilisé cette approche pour les composés $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$.

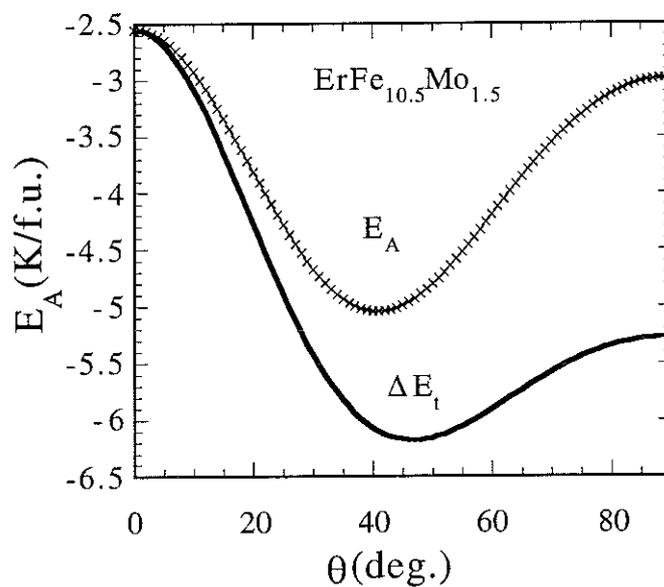


Fig. 4.21 : Variations angulaires de l'énergie d'anisotropie du composés $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ avec $\phi = 0^\circ$.

Sur le graphe 4.23, nous avons comparé pour le composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ l'énergie déduite du calcul numérique à celle déterminée par l'approche macroscopique. Encore une fois, la similarité entre les deux variations est satisfaisante. Néanmoins, il subsiste un petit écart proche du minimum intermédiaire et du minimum pour $\theta = 90^\circ$. En effet, l'approche macroscopique, qui ne tient pas compte des interactions d'échange, donne pour minimum absolu celui de la direction du plan base. Au contraire le minimum absolu fourni par le

calcul numérique est dans une direction intermédiaire. Notons cependant le très faible écart (0.7 K) entre les deux minima dans les deux approches. Pour mieux comprendre l'effet de chaque terme de l'énergie d'anisotropie E_A , nous avons représenté, sur les figures 4.24 et 4.25, E_A ainsi que quatre de ses contributions pour $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$. La variation de $\kappa_6^4 P_6^4(\cos\theta)$ n'a pas été reportée car sa contribution est quasiment nulle sur l'ensemble du domaine angulaire. Pour l'alliage au titane, les coefficients d'anisotropie des sous réseaux de fer ont été déduits d'après l'analyse réalisée sur le composé YFe_{11}Ti [9].

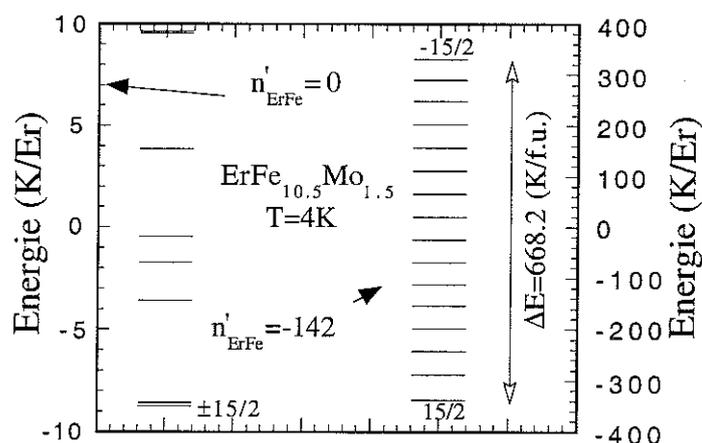


Fig. 4.22 : Effet du champ moléculaire sur les niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} . Les traits pleins désignent, des doublets sur la partie gauche et des singlets sur la partie droite

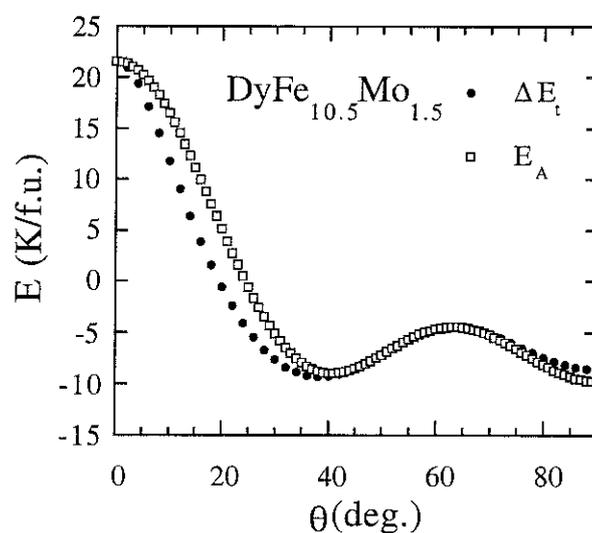


Fig. 4.23 : Variation angulaire de l'énergie ($\phi = 45^\circ$) par l'approche macroscopique et par le calcul numérique

De ces graphes nous pouvons obtenir les informations suivantes :

- La direction intermédiaire de l'aimantation à basse température de ces trois composés ne peut pas s'expliquer en ne prenant en compte que le terme $\kappa_2^0 P_2^0(\cos\theta)$. Ce terme

favorise l'axe c pour les composés à base d'erbium, alors que pour les alliages à base de Dy, l'anisotropie uniaxiale des sous réseaux de fer compense l'anisotropie planaire apportée par le terme d'ordre 2 du champ cristallin. Cela se traduit par une contribution quasiment nulle de $\kappa_2^0 P_2^0(\cos \theta)$ à E_A .

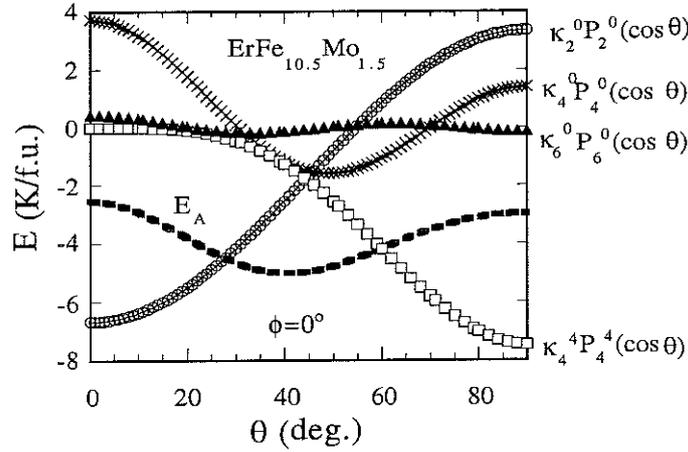


Fig 4.24 $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$: Energie d'anisotropie et contributions prépondérantes a celle-ci

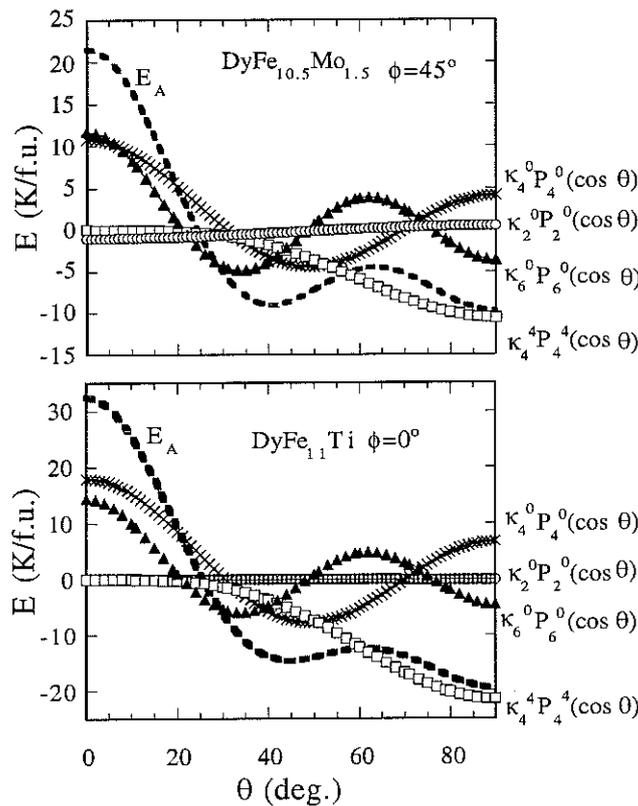


Fig. 4.25 Composés à base de dysprosium: Energie d'anisotropie et contributions prépondérantes à celle-ci

- La contribution du terme d'ordre 6 est faible dans le composé $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ alors qu'elle est plus significative dans $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$. Dans ces deux derniers

composés, cette contribution présente deux minima : l'un pour une direction intermédiaire et un l'autre pour une direction du plan de base. De plus, la relativement forte valeur de κ_6^0 a pour effet de défavoriser l'axe c comme direction de facile aimantation.

- Dans chacun des composés, la composante du terme κ_4^0 présente un minimum pour un angle compris entre 0° et 90° . Pour le composé avec l'erbium, c'est même la seule des quatre contributions qui possède un minimum intermédiaire. D'autre part pour $\theta = 0^\circ$ ($P_2^0 = P_4^0 = 1$), la valeur non négligeable de $\kappa_4^0 P_4^0$ (≈ 3 K/f.u. pour Er) s'oppose à la valeur de $\kappa_2^0 P_2^0 \approx -6.6$ K/f.u. Nous comprenons ainsi pourquoi il est nécessaire de prendre en compte le terme d'ordre 4 de l'erbium dans la description du champ cristallin. De même pour les composés au dysprosium, nous notons une valeur importante et positive de $\kappa_4^0 P_4^0$ pour $\theta = 0^\circ$.

- Il y a une forte contribution de $\kappa_4^4 P_4^4$ pour des angles supérieurs à 50° . En particulier, pour $\theta = 90^\circ$ nous obtenons une valeur négative de ce terme. Sa valeur absolue élevée, qui est la conséquence d'un paramètre de champ cristallin A_4^4 important, entraîne que ce terme tend à favoriser un axe facile appartenant au plan de base. La présence d'un deuxième minimum de E_A observée pour $\theta = 90^\circ$, dans les composés à base de dysprosium, est donc associée au terme κ_4^4 .

La décroissance thermique bien plus rapide pour les paramètres de champ cristallin d'ordre 4 que pour les paramètres d'ordre 2 permet d'expliquer les différences entre les comportements magnétiques de ces trois composés. En effet :

- Pour $R = \text{Er}$, à basse température, les termes d'ordre 4 et 2 sont en compétition. Il en résulte une direction intermédiaire de l'aimantation spontanée. A haute température les termes d'ordre 4 deviennent insignifiants, le terme d'ordre 2 impose un axe de facile aimantation parallèle à c .

- Pour $R = \text{Dy}$, à 4 K, l'anisotropie de la terre rare provenant des termes d'ordre 2 est compensée par l'anisotropie des sous réseaux de fer. La direction de facile aimantation est donc déterminée par les termes d'ordre 4. Elle est intermédiaire avec le molybdène et planaire avec le titane. Dans ce dernier, pour $69 < T < 187$, la direction des moments résulte de la compétition entre le terme d'ordre 2 de la terre rare et l'anisotropie du fer.

b) Analyse des directions de l'aimantation des composés $R\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ à partir des paramètres de champ cristallin de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

Nous avons vu que la variation angulaire de l'énergie d'anisotropie, déduite du modèle macroscopique, suit de manière très satisfaisante la variation issue du calcul numérique. Gardons néanmoins à l'esprit qu'il persiste une incertitude sur la détermination de la direction de facile aimantation lorsqu'il existe plusieurs minima proches en énergie.

Nous nous sommes donc proposés d'élargir cette démarche aux autres composés de la série $R\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. En supposant constants les paramètres A_1^m à l'intérieur de la famille $R\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et égaux à ceux obtenus sur le composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, nous remontons aux B_1^m pour chaque élément de terre rare de la série (cf. tableau 4.3). L'hypothèse

précédente est relativement justifiée dans la mesure où les A_1^m sont des quantités qui ne dépendent que de l'environnement.

Cette méthode a également été adoptée par Tomey, où les paramètres A_1^m à l'intérieur de la famille $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ ont été pris égaux à ceux de $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$ déduits de son analyse.

| R | B_2^0 | B_4^0 | B_4^4 | B_6^0 | B_6^4 |
|----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Ce | 0.658 | -0.184 | -1.46 | 0 | 0 |
| Pr | 0.200 | 1.51×10^{-2} | 0.119 | 1.99×10^{-3} | -6.14×10^{-4} |
| Nd | 6.30×10^{-2} | 6.18×10^{-3} | 4.89×10^{-2} | -1.18×10^{-3} | 3.65×10^{-4} |
| Sm | -0.354 | -4.13×10^{-2} | -0.33 | 0 | 0 |
| Tb | 7.30×10^{-2} | -1.48×10^{-3} | -1.17×10^{-2} | -1.59×10^{-5} | 4.92×10^{-6} |
| Dy | 4.37×10^{-2} | 0.65×10^{-3} | 5.15×10^{-3} | 1.3×10^{-5} | -4×10^{-6} |
| Ho | 1.45×10^{-2} | 3.35×10^{-4} | 2.65×10^{-3} | -1.44×10^{-5} | 4.45×10^{-6} |
| Er | -1.58×10^{-2} | -4.11×10^{-4} | -3.26×10^{-3} | 2.06×10^{-5} | -6.38×10^{-6} |
| Tm | -6.04×10^{-2} | -1.40×10^{-3} | -1.11×10^{-2} | -5.04×10^{-5} | 1.55×10^{-5} |

Tableau 4.3 : Paramètres B_1^m en K/f.u. ($B_1^m = \theta_1 \langle r^l \rangle A_1^m$) : Les paramètres A_1^m sont pris égaux à ceux déterminés à partir de l'analyse sur le monocristal $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$

Rappelons les expressions, déjà vues au paragraphe 2.5, qui permettent de relier les coefficients d'anisotropie (κ_1^m) pour chaque élément de terre rare aux paramètres de champ cristallin (B_1^m) :

$$\kappa_2^0 = B_2^0 \langle O_2^0 \rangle$$

$$\kappa_4^0 = B_4^0 \langle O_4^0 \rangle \quad \kappa_4^4 = \frac{1}{8} B_4^4 \langle O_4^0 \rangle$$

$$\kappa_6^0 = B_6^0 \langle O_6^0 \rangle \quad \kappa_6^4 = \frac{1}{16} B_6^4 \langle O_6^0 \rangle$$

Ces coefficients d'anisotropie pour les différents éléments de terre rare sont reportés dans le tableau 4.4.

Pour les sous réseaux 3d, les coefficients d'anisotropie sont exprimés à partir des constantes d'anisotropie K_i ($i = 1, 2$) (cf. § 2.5) :

$$\kappa_2^0 = -\frac{2}{3} (K_1 + \frac{8}{7} K_2)$$

$$\kappa_4^0 = \frac{8}{35} K_2$$

En introduisant les valeurs à 4 K de K_1 et K_2 des sous réseaux de fer, déduites de la simulation numérique, on obtient $\kappa_2^0(3d) = -5.58$ K/f.u et $\kappa_4^0(3d) = 0.16$ K/f.u.

| R | κ_2^0 | κ_4^0 | κ_4^4 | κ_6^0 | κ_6^4 |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ce | 6.58 | -11.02 | -10.91 | 0.0 | 0.0 |
| Pr | 5.62 | 12.71 | 12.58 | 10.07 | -0.19 |
| Nd | 2.27 | 9.35 | 9.25 | -17.87 | 0.34 |
| Sm | -3.54 | -2.48 | -2.45 | 0.0 | 0.0 |
| Tb | 4.82 | -8.77 | -8.67 | -2.64 | 0.0511 |
| Dy | 4.58 | 10.65 | 10.54 | 11.673 | -0.23 |
| Ho | 1.74 | 7.32 | 7.25 | -20.76 | 0.40 |
| Er | -1.67 | -6.74 | -6.67 | 18.59 | 0.36 |
| Tm | -4.00 | -8.31 | -8.22 | -8.38 | 0.16 |

Tableau 4.4 : Valeurs des coefficients d'anisotropie en K/f.u. pour l'ion R^{3+} employés dans la détermination macroscopique de l'énergie d'anisotropie.

A partir des κ_1^m de l'élément de terre rare et du fer, nous avons pu calculer l'énergie d'anisotropie magnétocristalline à basse température pour les différents composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ en fonction des angles θ et ϕ qui définissent la direction de l'aimantation totale. Sur la figure 4.26, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de chaque composé est représentée en fonction de θ et pour $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 45^\circ$. Les directions de facile aimantation à basse température, déduites de ces courbes sont comparées à l'expérience dans le tableau 4.5. A l'exception des composés avec Ce et avec Tb, nous observons un bon accord.

Le composé $CeFe_{10.5}Mo_{1.5}$ s'écarte complètement de ce modèle. Ceci peut être attribué à l'état de valence intermédiaire du cérium dans ce composé. Les états électroniques 4f ont une énergie voisine de l'énergie de Fermi et sont fortement hybridés avec les états 5d très délocalisés [10]. L'état 4f se trouve alors très modifié par rapport à l'état $2F_{5/2}$ de l'ion libre Ce^{3+} . En conséquence, les approximations du modèle macroscopique ne sont plus valables.

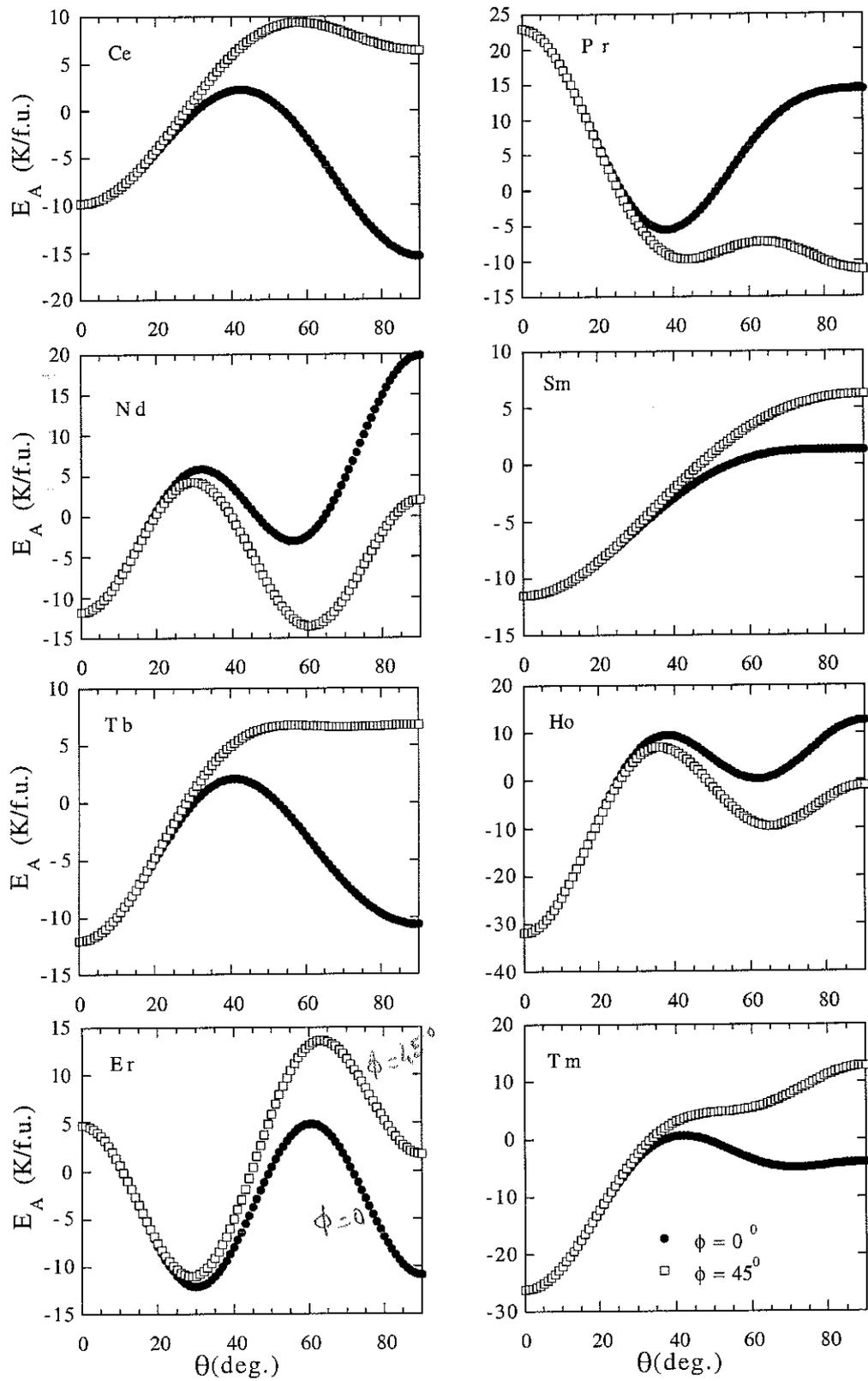


Fig. 4.26 : Energie d'anisotropie magnétocristalline en fonction de θ pour $\phi = 0^\circ$ et 45° pour les composés $RFe_{10.5}M_{0.5}$ où $R = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm$

Pour $R = Tb$, nous constatons la présence de deux minima très proches en énergie pour $(\theta = 0^\circ, \phi = 45^\circ)$ et pour $(\theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ)$ séparés de 1.3 K. La direction de l'aimantation observée correspond au minimum calculé le plus haut. Comme dans le cas du composé au dysprosium, il est difficile de conclure avec certitude sur la direction de facile aimantation à 4 K à partir de l'approche macroscopique. Il est probable que les coefficients d'anisotropie soient légèrement différents pour le composé au Terbium.

| R | Expérimentale 4 K | Modèle macroscopique |
|-----------|------------------------------|-----------------------------|
| Ce | [001] | [100] |
| Pr | plan de base | [100] |
| Nd | intermédiaire | intermédiaire |
| Sm | [001] | [001] |
| Tb | plan de base | [001] |
| Dy | intermédiaire | intermédiaire |
| Ho | [001] | [001] |
| Er | intermédiaire | intermédiaire |
| Tm | [001] | [001] |

Tableau 4.5 : Comparaison des directions de l'aimantation spontanée

4.2 Poudres orientées de $RFe_{10.5}Mo_{1.5}Z$

La synthèse de monocristaux est une manipulation très longue qui demande un important investissement en temps, sans pour être autant toujours couronnée de succès. Pour les composés contenant des terres rares lourdes ($R = Er, Dy, \dots$) des monocristaux d'environ 50 mg ont été obtenus après 3 à 4 mois d'effort. Avec les composés à base de terre rare légère ($R = Nd$), nous n'avons pas réussi à élaborer de monocristaux. La présence d'oxydes, surtout dans le cas des terres rares de la première série, a rendu le tirage difficile. Ces oxydes avaient pour effets :

- soit de décentrer l'échantillon par rapport au germe,
- soit d'entraîner une solidification très rapide au niveau du germe,
- soit de provoquer une instabilité du bain au niveau du front de solidification.

Pour limiter les problèmes liés aux oxydes, nous avons étudié une nouvelle tête de tirage en réduisant essentiellement le volume de pompage et surtout en diminuant la surface de contact entre l'enceinte et la pompe à vide. Une description détaillée de cette tête de tirage est présentée au chapitre 1.1.2. D'autres essais ont ensuite été effectués sur

le composé $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ en insistant à chaque tentative sur la propreté du matériel (germe, creuset, quartz, ..), la pureté des constituants de l'alliage et la préparation d'un bain propre. Malgré toutes ces précautions, aucune tentative n'a réellement été concluante.

Devant la difficulté rencontrée lors de la synthèse de monocristaux à base d'éléments de terre rare légère, nous avons entrepris d'étudier l'anisotropie magnétocristalline à partir de poudre orientée sous champ. Habituellement l'anisotropie magnétocristalline de ces pseudo-monocristaux uniaxiaux est obtenue en comparant les mesures d'aimantation dans la direction de l'alignement de la poudre avec les mesures dans la direction perpendiculaire. Avec un monocristal, cette méthode est déjà beaucoup moins précise que la mesure des composantes polaires de l'aimantation pour déterminer l'anisotropie et la direction de facile aimantation (cf. § 4.1.3). C'est encore plus vrai dans le cas des poudres orientées. Il semble donc judicieux d'étudier l'anisotropie magnétocristalline sur des poudres orientées sous champ à partir de la mesure des composantes polaires. Les valeurs de θ pour lesquelles la composante M_{\perp} s'annule sont insensibles au degré de désorientation des grains de la poudre. Afin de tester la validité de la mesure des composantes polaires de l'aimantation sur des poudres orientées, nous avons comparé ce type de mesure effectuée sur une poudre orientée de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ à celle obtenue sur le monocristal. Les résultats obtenus à 200 K, et sous un champ appliqué de 1 T, sur les deux types d'échantillons sont reportés sur la figure 4.27.

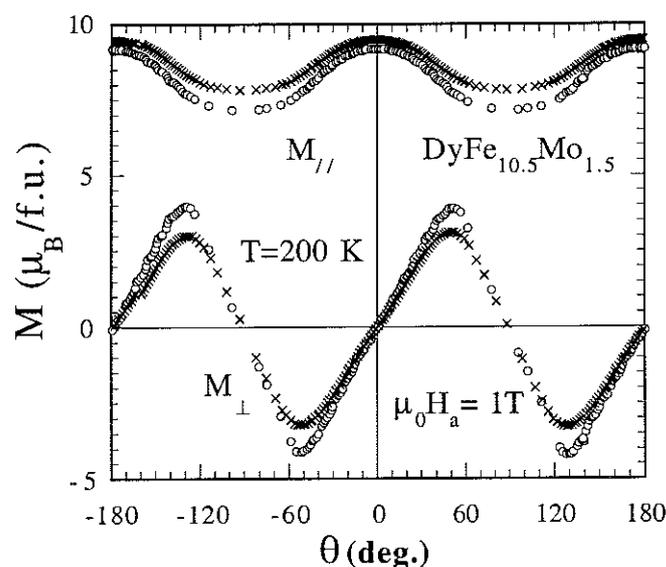


Fig. 4.27 : Comparaison des composantes polaires de l'aimantation du composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ monocristallin (cercle) et de la poudre orientée de même composition (croix) à 200 K sous un champ appliqué de 1 T.

Nous observons une bonne correspondance entre les deux variations surtout lorsque le champ appliqué est proche de la direction de facile aimantation. En effet à partir de la pente de M_{\perp} à l'origine, on note $K_1 = 0.117 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ et $K_1 = 0.106 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ sur le monocristal et la poudre orientée, respectivement. L'analyse sur la poudre orientée a pour conséquence de légèrement sous-estimer ($\approx 10\%$) la constante K_1 par rapport à celle déterminée sur le monocristal. Bien que la poudre orientée ait été extraite de la partie du

lingot proche de celle où a été isolé le monocristal, il n'est pas à exclure une petite différence de concentration. Volontairement nous avons effectué une mesure des composantes polaires sur une poudre orientée provenant d'un endroit différent du lingot. Nous avons reporté sur la figure 4.28 les variations thermiques de l'angle de facile aimantation déterminées avec ces trois échantillons. Il en ressort une forte sensibilité des propriétés d'anisotropie en fonction de la teneur en molybdène. Le léger désaccord entre les variations de $\theta_e(T)$ du monocristal (cercle creux) et de la poudre orientée (proche du mono., triangle) peut facilement se comprendre par des différences de composition. Notons que le comportement observé sur la partie de l'échantillon éloignée du monocristal est tout à fait similaire à celui de $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$.

Fort de cette corrélation entre les mesures sur monocristaux et les pseudo-monocristaux, nous avons fait de la mesure des composantes polaires sur poudre orientée l'un de nos principaux moyens d'investigation dans l'étude des propriétés d'anisotropie des alliages $\text{R}(\text{Fe-M})_{12}$. Par l'originalité et la richesse de cette méthode (rapidité d'exécution, fiabilité, précision, ...) nous avons utilisé cette techniques à plusieurs reprises (ce chapitre et dans les chapitres suivants). Le chapitre 2.3 permet d'apprécier la richesse des études sur poudre orientée. Soulignons **l'importance de ce type d'approche dans les composés interstitiels pour lesquels la synthèse de monocristaux est impossible.**

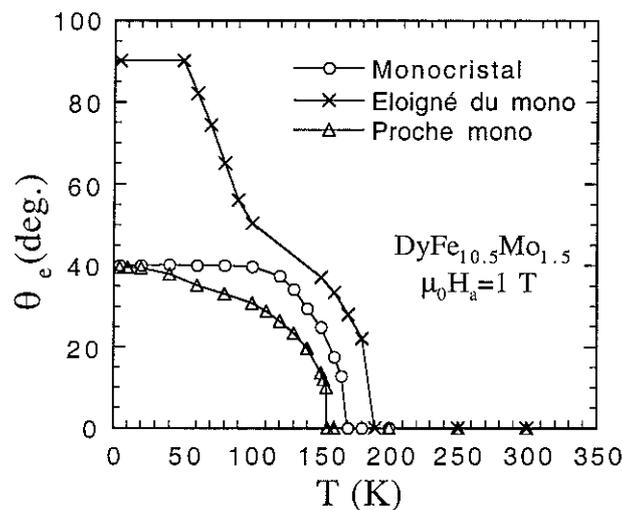


Fig. 4.28 : Variation thermique de la direction de facile aimantation du composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ déterminée à partir du monocristal (cercle) et de la poudre orientée (triangle et croix).

Dans les paragraphes suivants, nous montrons que cette méthode nous a permis de préciser le diagramme de phase magnétique des composés pour lesquels les études antérieures avaient laissé planer une certaine ambiguïté.

4.2.1 Composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Nd}$)

Sur le diagramme de phases établi par Tomey et ses collaborateurs (cf. § 3.5.d, Fig. 3.6), il apparaît qu'en plus des composés avec $\text{R} = \text{Dy}$ et Er , les alliages avec $\text{R} = \text{Nd}$ et Tb présentent également des réorientations de spins induites par la température. Dans le

composé $TbFe_{10.5}Mo_{1.5}$, il semblerait que l'on soit en présence d'une transition rapide vers 190 K, la direction facile passant de l'axe c au dessus de cette température à une direction perpendiculaire à c à basse température. Le composé à base de néodyme posséderait deux réorientations de spins induites par la température. La direction de facile aimantation, parallèle à l'axe $[001]$ à la température ambiante, semble être intermédiaire entre 290 et 195 K, puis à nouveau dans une direction intermédiaire, mais différente de la précédente, pour des températures inférieures à 195 K. Ces conclusions avaient été tirées à partir des anomalies observées dans la variation thermique de la susceptibilité alternative et des mesures d'aimantation sur poudre orientée. Cependant il convient de se méfier de conclusions trop rapides tirées des anomalies de la susceptibilité alternative, car elles peuvent provenir non seulement de phénomènes intrinsèques mais également de phénomènes extrinsèques (déplacement des parois par exemple) [12].

En raison de ces ambiguïtés, pour apporter plus de renseignements sur ces "transitions" et afin de vérifier les diagrammes de phases proposés, nous avons mesuré en fonction de la température les composantes polaires de l'aimantation sur des poudres orientées.

a) $TbFe_{10.5}Mo_{1.5}$

Sur la figure 4.29, nous avons représenté les courbes des composantes polaires en fonction de l'angle \varnothing (angle du champ appliqué avec c) sous un champ appliqué de 1 T, à différentes températures.

A la température ambiante, une analyse par diffraction X sur poudre orientée a confirmé que la direction de facile aimantation est selon l'axe quaternaire. Comme il est mentionné dans le paragraphe 2.3, nous pouvons aisément distinguer les positions des axes de symétrie et de facile aimantation. Ainsi à 300 K, l'annulation de M_{\perp} et le maximum de M_{\parallel} pour $\varnothing = 0^{\circ}$, nous permet de repérer l'axe $[001]$ qui est de facile aimantation à cette température. Pour $\varnothing = 90^{\circ}$, l'annulation de M_{\perp} associée à un minimum de M_{\parallel} montre que cette direction est de difficile aimantation.

A 190 K, l'allure des variations est identique à celle observée à 300 K. Cependant l'amplitude de M_{\perp} a beaucoup diminuée et nous observons qu'elle s'annule complètement à 180 K.

Pour 4 et 100 K, les variations expérimentales observées sont typiques d'un composé où l'axe de facile aimantation appartient au plan perpendiculaire à $[001]$.

La différence de comportement magnétique entre le régime de basse température (<180 K) et le régime de haute température (>180 K) confirme l'existence d'une transition magnétique pour une température proche de 180 K.

Sur la figure 4.30, nous avons représenté la variation thermique de l'angle de facile aimantation obtenue à partir des mesures des composantes polaires dans le domaine 4-300 K. A basse température, l'aimantation spontanée est donc dans une direction perpendiculaire à l'axe c , direction conservée jusqu'à 155 K. Entre 155 et 180 K, la variation de l'angle de facile aimantation est très rapide passant de $\theta_e = 90^{\circ}$ à $\theta_e = 0^{\circ}$ sur

une zone de température étroite. De plus, la faiblesse du signal mesuré selon M_{\perp} dans cette zone rend la détermination de θ_e imprécise. Au-delà de 180 K, l'aimantation spontanée se positionne parallèlement à l'axe [001]. Cette transition brutale de la direction de facile aimantation est probablement du premier ordre. L'écart de 25 degrés entre les températures où l'on est sûr d'être selon [001] ou perpendiculaire à cette direction peut provenir d'une part de la faiblesse du signal et d'autre part de légères inhomogénéités de composition qui conduisent comme c'est généralement le cas à un élargissement des transitions du premier ordre.

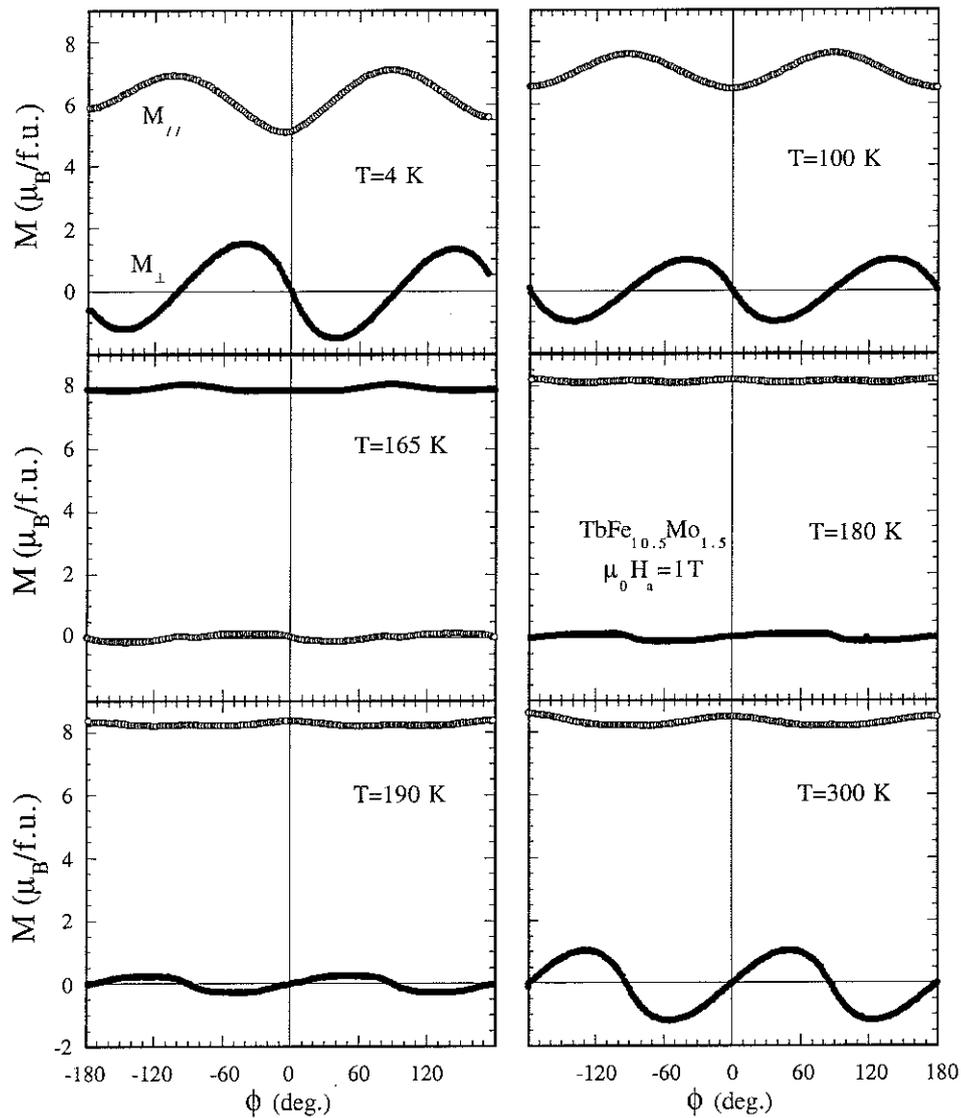


Fig. 4.29 : Composante polaire de l'aimantation en fonction de ϕ pour $T = 4, 100, 190, 180, 165, 300$ K

Ce même type de transition du premier ordre a déjà été rencontré dans le composé $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$. En effet, Andreev et ses collaborateurs ont pu montrer, à partir des variations angulaires de la composante de l'aimantation parallèle au champ sur monocristal, la présence d'une transition à $T_{\text{SR}} = 320$ K, où l'aimantation spontanée, dans le plan $\langle 001 \rangle$ pour $T < T_{\text{SR}}$, devient parallèle à l'axe c pour $T > T_{\text{SR}}$ [13].

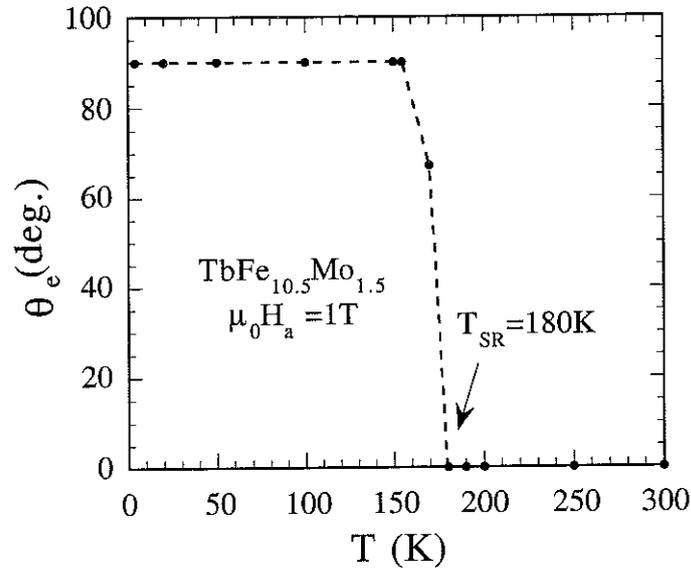


Fig. 4.30 : Variation thermique de l'angle de la direction de facile aimantation pour le composé $TbFe_{10.5}Mo_{1.5}$

A haute température et jusqu'à T_{SR} , la pente positive de M_{\perp} pour $\varnothing = 0^\circ$ indique que le signe de la constante K_1 est positif (cf. § 2.3). Pour des températures inférieures à la T_{SR} , la pente devient négative ainsi que K_1 . A la température de réorientation de spins, l'amplitude de M_{\perp} est nulle sur l'ensemble du domaine angulaire étudié et par conséquent quelle que soit la valeur θ nous avons :

$$\int_0^{\theta} M_{\perp} d\theta' = \frac{E_A(\theta)}{\mu_0 H_a} = 0$$

ce qui se traduit par l'annulation des constantes d'anisotropie ($K_1 = K_2 = 0$). Nous avons évalué l'énergie d'anisotropie du système à 4, 180 et 300 K en intégrant sur θ la composante M_{\perp} . La variation angulaire de cette énergie est représentée sur la figure 4.31. L'énergie d'anisotropie est minimale à 300 et 4 K pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$, respectivement. Pour $T = T_{SR}$, l'énergie d'anisotropie est pratiquement nulle sur tout le domaine angulaire.

Suite au caractère polyphasé attendu lorsque le champ appliqué, inférieur au champ d'anisotropie, est proche de la direction de difficile aimantation, il est compliqué de faire une étude quantitative permettant d'établir la variation thermique des constantes d'anisotropie. Nous pouvons seulement conclure que pour des températures supérieures à 180 K, la constante K_1 est positive, elle s'annule pour $T = T_{SR}$ et devient négative pour des températures inférieures à T_{SR} . Comme l'a montré l'étude des réorientations de spins, faite par Ivanova et ses collaborateurs à partir de mesure de couple sur des monocristaux de $TbFe_{11-x}Co_xTi$, l'annulation simultanée de K_1 et de K_2 à la température de

réorientation est un indice supplémentaire en faveur d'une transition du premier ordre [14].

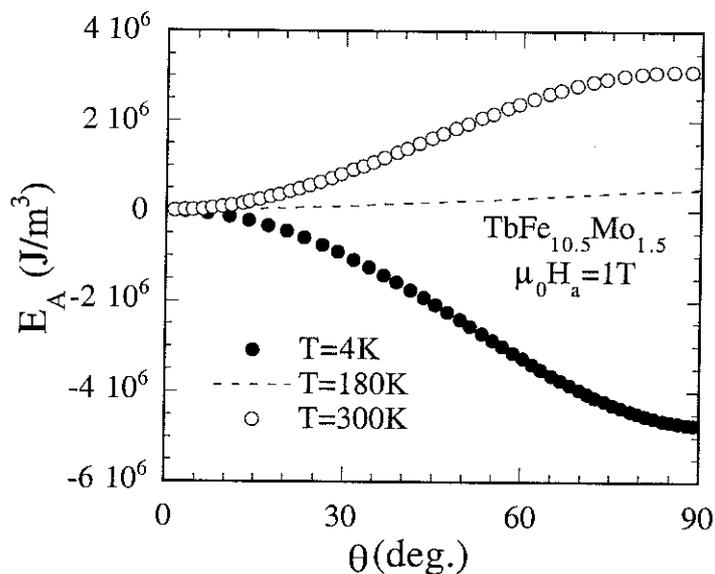


Fig. 4.31 : Variation angulaire de l'énergie à 4 et 300 K pour le composé $\text{TbFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ obtenue à partir de $\int \mu_0 H_a M_{\perp} d\theta$.

En conclusion, l'étude que nous avons menée sur le composé $\text{TbFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, nous a permis de confirmer l'existence d'une réorientation de spins induite par la température. Tout laisse à penser que cette transition est du premier ordre.

b) $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

Les composés du type $\text{Nd}(\text{Fe-Mo})_{12}$ présentent un grand intérêt. D'une part il est possible d'obtenir avec ces matériaux 11 atomes de fer par formule, de plus il existe un couplage parallèle entre les deux sous réseaux magnétiques. Ceci est nécessaire pour obtenir des aimants permanents performants [15]. D'autre part, l'étude de l'anisotropie en fonction de la teneur en Mo faite par Wang et ses collaborateurs a révélé des comportements originaux [16]. Les résultats de leurs travaux, obtenus à partir des mesures de susceptibilité alternative sont rassemblés sur le graphe 4.32. Les cercles définissent la frontière entre le domaine paramagnétique et le domaine ordonné, les croix correspondent à la séparation proposée entre les différentes phases magnétiques dans le domaine ferromagnétique. Pour $x \leq 1.5$, il existe une seule transition magnétique dans la zone ordonnée, correspondant au passage d'une zone de basse température avec l'axe de facile aimantation intermédiaire à une zone de haute température avec la direction de facile aimantation parallèle à l'axe **c**. Pour $1.5 < x < 1.7$, deux réorientations de spins sont répertoriées, l'une correspondant au passage d'une structure intermédiaire II à une structure intermédiaire I et l'autre au passage d'une structure intermédiaire I à une structure uniaxiale. Dans ce domaine, la deuxième température de réorientation de spins est assez proche de la température ambiante, d'où la difficulté rencontrée pour orienter les grains colinéairement à l'axe [001]. Sur ce même graphe, nous avons reporté pour le composé $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ les transitions proposées par Tomey (carrés), obtenues

également à partir de mesure de susceptibilité alternative. Il semble donc exister une certaine incompatibilité entre les deux études.

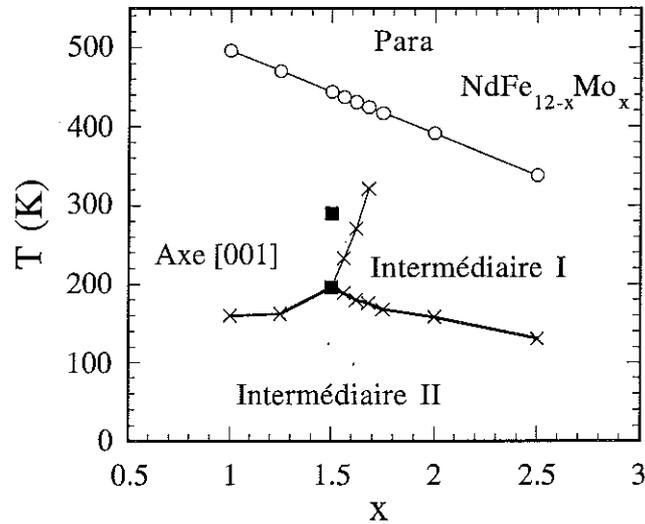


Fig. 4.32 : Diagramme de phase magnétique des composés $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$. [16] ; les carrés sont les résultats de Tomey

Nous avons préparé un poudre orientée à partir du composé de Tomey, en utilisant la technique indiquée au paragraphe 1.3.1.b, à une température de 60°C . Sur la figure 4.33, nous avons reporté les courbes d'aimantation dans la direction d'alignement de la poudre ($\parallel [001]$) et dans une direction perpendiculaire à celle ci. Cette variation montre qu'à 50 K l'axe de facile aimantation est très probablement intermédiaire entre l'axe c et le plan de base.

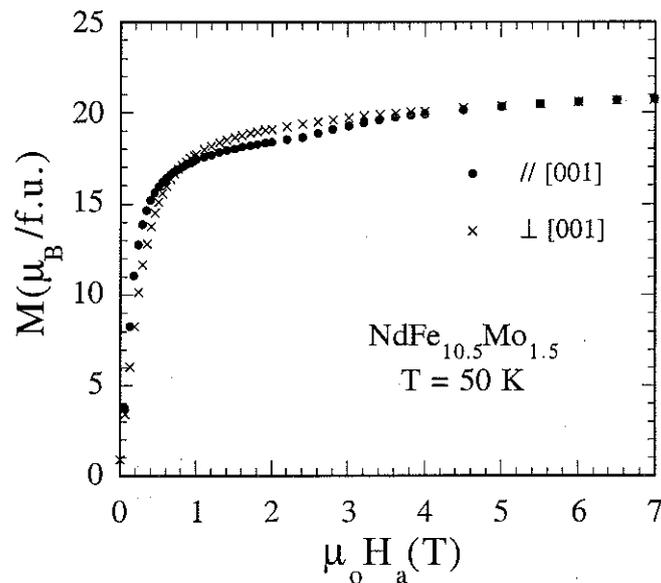


Fig. 4.33 : Mesures d'aimantation sur une poudre orientée de $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

Une étude thermique (4-300 K) des composantes polaires de l'aimantation nous a permis de déterminer avec précision le diagramme de phase magnétique du composé $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Quelques isothermes des composantes M_{\parallel} et M_{\perp} , mesurées sous un champ appliqué de 1 T, sont représentées sur la figure 4.34.

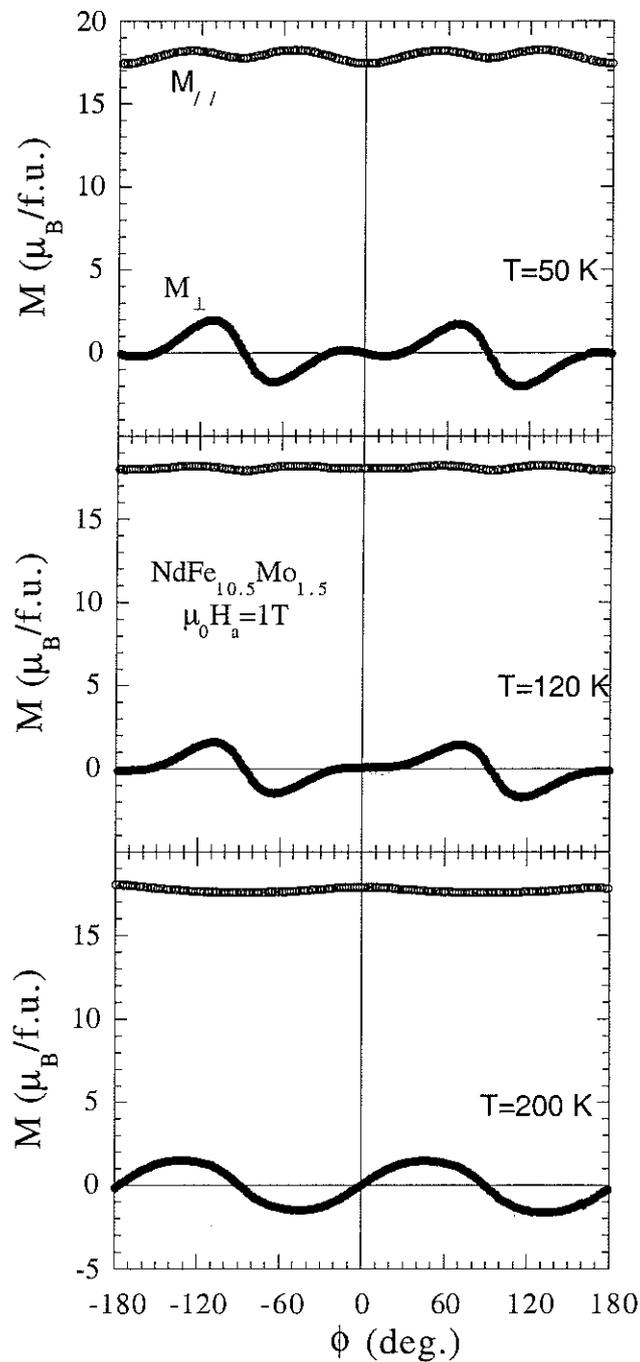


Fig. 4.34 : Mesures des composantes polaires de $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ à 50, 120 et 200 K

Les variations angulaires de ces composantes sont caractéristiques d'un composé qui présente une réorientation de spins. A 50 K et jusqu'à $T_{\text{SR}} = 120$ K, l'axe de facile

aimantation est dans une direction intermédiaire. Pour $T > T_{SR}$, en particulier à 200 K, l'aimantation spontanée est parallèle à l'axe c .

Sur la figure 4.35, nous avons reporté la variation thermique de l'angle θ_e entre la direction de facile aimantation et l'axe c . A basse température, θ_e diminue légèrement lorsque la température croît, puis chute brutalement à l'approche de T_{SR} . A cette température, la pente de M_{\perp} pour $\varnothing = 0^\circ$ est nulle alors qu'elle est négative pour $\varnothing = 90^\circ$. Par conséquent, nous en déduisons que pour $T = T_{SR}$: $K_1 = 0$ et $K_2 > 0$. Dans le régime haute température ($T > T_{SR}$), l'aimantation est parallèle à l'axe $[001]$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.33, à basse température le champ d'anisotropie entre l'axe c et le plan de base est inférieur à 1 Tesla. De ce fait, nous avons pu analyser M_{\perp} dans l'ensemble du domaine angulaire à partir de l'équation 2.13. Sur la figure 4.36, nous avons alors reporté les courbes expérimentales ainsi que celles calculées à 50 et 200 K. Nous avons obtenu un accord satisfaisant entre les deux variations ce qui nous permet d'estimer les constantes d'anisotropie. Ainsi, à 50 K : $K_1 = -0.33 \times 10^5$ J/m³, $K_2 = 0.95 \times 10^5$ J/m³ et à 200 K : $K_1 = 0.9 \times 10^5$ J/m³, $K_2 = -0.08 \times 10^5$ J/m³. Le changement de signe de la constante K_1 entre les régimes de basse et de haute température en passant par zéro pour $T = T_{SR}$ indique que la transition est du deuxième ordre.

Cette étude confirme que le composé $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}$ possède une transition de réorientation de spins du deuxième ordre, comme annoncée par Wang et al. [16]. Il existe cependant une différence non négligeable (76 K) entre leur détermination de la température de réorientation de spins et celle faite ici.

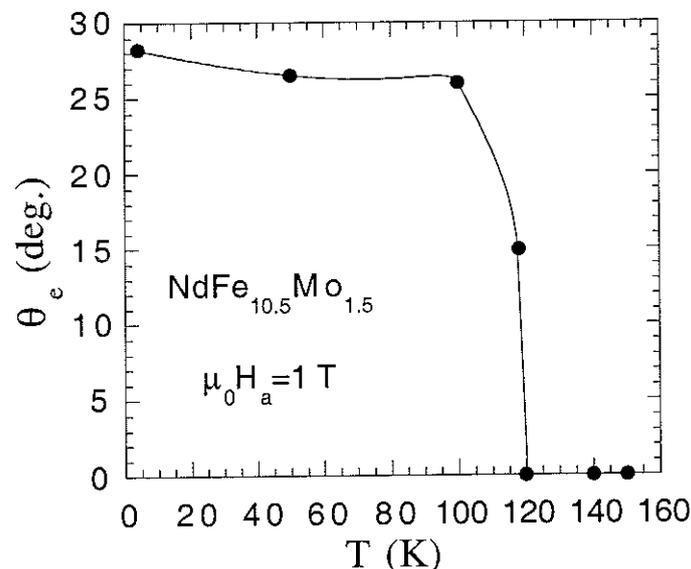


Fig. 4.35 : $\theta_e(T)$ pour le composé $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}$

Des écarts importants ont également été observés avec le composé $DyFe_{11}Ti$. Il est bien connu que ce composé possède deux réorientations de spins. Les différentes études sur ce composé ont conduit à des valeurs sensiblement différentes de T_{SR1} (la température de la transition à basse température en dessous de laquelle l'aimantation est

perpendiculaire à c). En effet, les travaux menés par Kou et al., basés sur une analyse, similaire à celle de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ (courbes d'aimantation selon les directions de symétrie d'un monocristal) de $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$, ont donné $T_{\text{SR}1} = 100 \text{ K}$ [17]. D'autre part, Garcia et al. ont obtenu, à partir des mesures des composantes polaires de l'aimantation d'un composé monocristallin, $T_{\text{SR}} = 69 \text{ K}$ [18]. Ces écarts ne peuvent pas s'expliquer entièrement par des différences de concentration et certains auteurs mettent en avant l'effet du champ appliqué [13]. Dans le chapitre 6.5, nous avons abordé ce problème à partir d'une étude sur les composés 1.12 stabilisés par niobium.

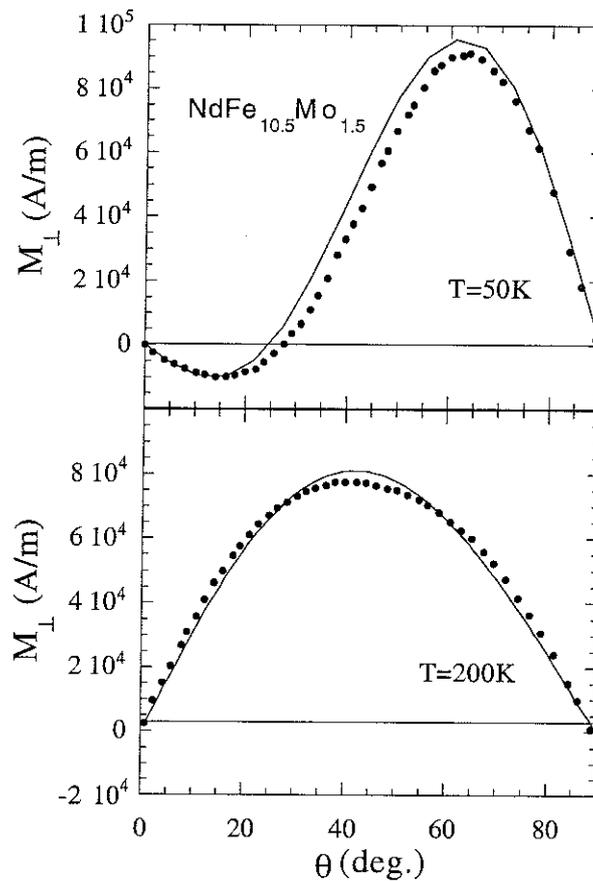


Fig. 4.36 : Variations expérimentales (cercle plein) et analytiques (trait) de M_{\perp} à 50 et 200 K pour le composé $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$

Pour connaître l'effet de la stoechiométrie sur les propriétés d'anisotropie, nous avons également synthétisé l'alliage $\text{NdFe}_{10.4}\text{Mo}_{1.6}$. Nous avons mesuré la susceptibilité de ce matériau sous un champ appliqué de 0.04 T, c'est à dire dans les mêmes conditions que l'équipe de Wang. Sa variation thermique est reportée sur la figure 4.37.

Les deux anomalies observées sur ce graphe, repérées par une flèche, ont également été observées, à quelques degrés près, dans l'étude de Wang. Il a attribué ces anomalies à deux transitions de réorientation de spins pour 183 K et 273 K. De plus, la température de Curie de notre alliage (433 K) est proche de celle obtenue sur leur alliage (437 K). Nous pouvons fort logiquement supposer que les deux composés ont sensiblement la même composition.

Sur la figure 4.38, nous avons représenté l'évolution thermique de la direction de facile aimantation déduite à partir des mesures de composantes polaires sur la poudre orientée de $\text{NdFe}_{10.4}\text{Mo}_{1.6}$.

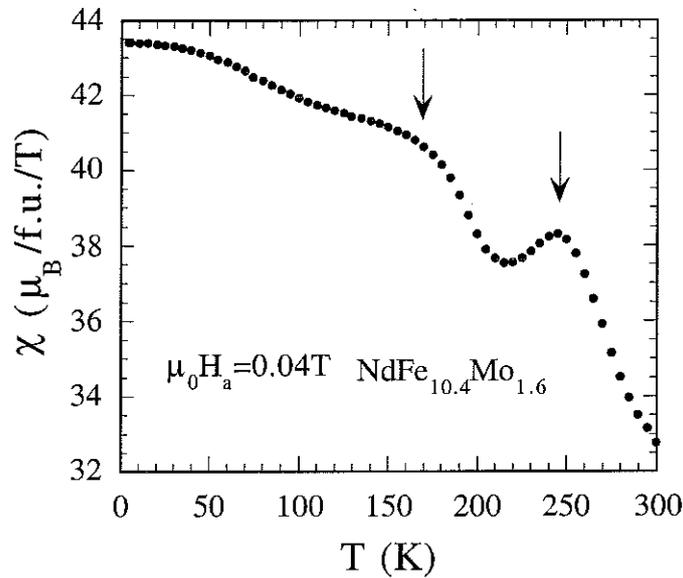


Fig. 4.37 : Susceptibilité du composé $\text{NdFe}_{10.4}\text{Mo}_{1.6}$ sous un champ de 0.04 T

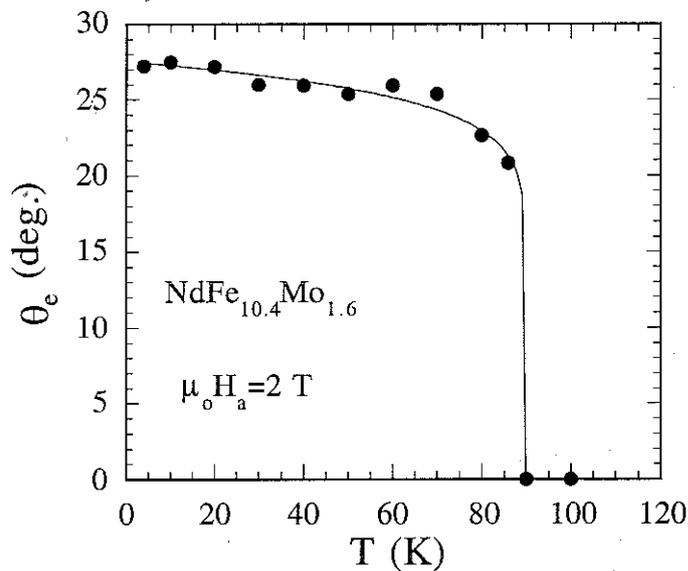


Fig. 4.38 : $\theta_e(T)$ du composé $\text{NdFe}_{10.4}\text{Mo}_{1.6}$

Cette variation est semblable à celle obtenue sur le composé $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Pour $T < T_{\text{SR}}$ ($= 90 \text{ K}$), la direction de facile aimantation est intermédiaire et θ_e décroît légèrement lorsque la température croît, pour chuter brutalement et atteindre l'axe c pour $T = T_{\text{SR}}$. Au-dessus de cette température, la direction facile est selon l'axe $[001]$.

Ainsi de l'étude des composantes polaires de l'aimantation des composés de la famille $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ($x = 1.5, 1.6$), nous avons pu observer des propriétés d'anisotropie magnétiques similaires caractérisées par une transition magnétique du second ordre. Aucune réorientation de type intermédiaire I à intermédiaire II n'a été observée comme cela avait été proposé précédemment aussi bien par Wang et al [16] que par Toney [3]. Ceci remet en question le lien entre anomalie de susceptibilité et réorientation de spins. Signalons qu'un comportement similaire a été observée dans les composés $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ et $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2$ à savoir : un axe facile intermédiaire pour des températures inférieures à 180 K (Ti) et 120 K (V), et une direction de facile aimantation parallèle à l'axe c au dessus de ces T_{SR} [19].

4.2.2 Etude de l'anisotropie des composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Z}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$; $\text{Z} = \text{N}$) et ($\text{R} = \text{Er}$; $\text{Z} = \text{C}$)

L'introduction d'éléments interstitiels (H, N, C) dans la matrice métallique des composés 1.12 entraîne une modification des propriétés magnétiques de l'alliage de départ (cf. § 3.5). Un des points les plus marquants est la modification des anisotropies du sous réseau de la terre rare et des sous réseaux de fer. Différentes considérations ont été émises par Toney, et sont rappelées dans le paragraphe 3.5, pour expliquer la plupart des réorientations de spins observées dans les composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Z}$. Signalons cependant que dans les carbures d'erbium et les nitrures d'erbium et de thulium, les transitions observées ne peuvent pas se comprendre par ces considérations. Une explication consisterait à associer ces transitions à des termes de champ cristallin d'ordre supérieur, comme nous l'avons déjà fait pour les composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}$). La synthèse de monocristaux interstitiels n'étant pas possible, il semble difficile d'envisager un étude similaire. Nous avons donc entrepris une mesure des composantes polaires de l'aimantation sur des poudres orientées de ces différents composés pour vérifier ces diagrammes de phases.

Les figures 3.6 (cf. § 3.5.e) indiquent qu'à la température ambiante, l'axe de facile aimantation de ces différents composés est contenu dans le plan perpendiculaire à l'axe [001]. Afin de vérifier cela, nous avons réalisé une poudre orientée en utilisant la technique de rotation habituelle (cf. § 1.3.1.a). L'orientation a été contrôlée par diffraction X. A titre d'exemple, les diagrammes de diffraction X obtenus sur poudres libres et poudres orientées du composé $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}$ (selon l'axe du cylindre) sont reportés sur la figure 4.39. La présence unique de la raie (002) dans la poudre orientée indique que tous les cristallites ont leurs axes c parallèles à l'axe du cylindre. De plus, nous confirmons donc que l'axe de facile aimantation appartient au plan perpendiculaire à l'axe [001].

Les alliages ont ensuite été orientés par la nouvelle technique (cf. § 1.3.1.b) et les mesures des composantes polaires de l'aimantation ont été faites sur ces échantillons. Sur les figures 4.40(a) et 4.40(b), nous avons reporté les variations $M_{\parallel}(\varnothing)$ et $M_{\perp}(\varnothing)$ pour $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}$, $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}$, $\text{TmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}$ à 4 et 300 K. Pour ces deux températures et quel que soit le composé, les variations des composantes polaires de

l'aimantation sont caractéristiques de composés ayant l'axe de facile perpendiculaire à l'axe [001].

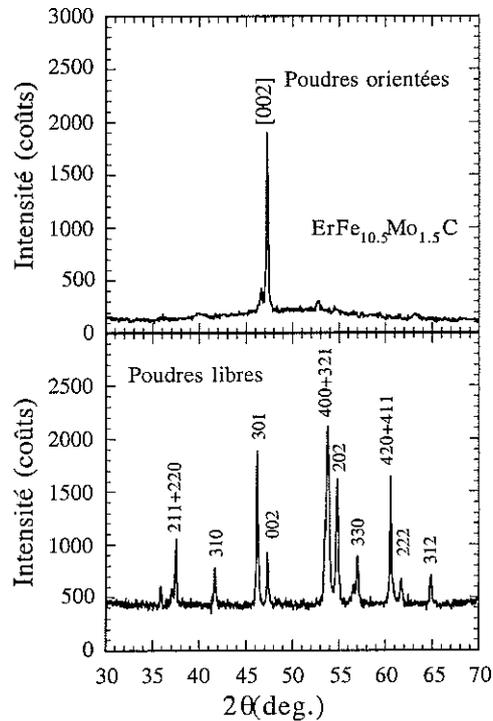


Fig. 4.39 : Comparaison des diagrammes de diffraction d'une poudre orientée selon l'axe du cylindre et de la poudre libre de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}$

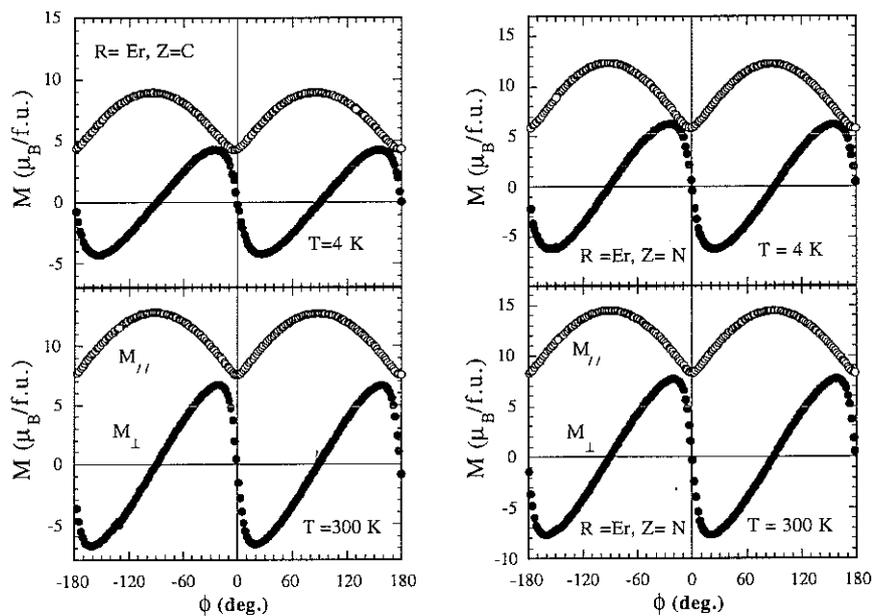


Fig. 4.40(a) : Mesures de $M_{||}$ et M_{\perp} en fonction de ϕ pour 4 et 300 K sous 1 tesla pour les composés $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Z}$ ($Z = \text{C}, \text{N}$)

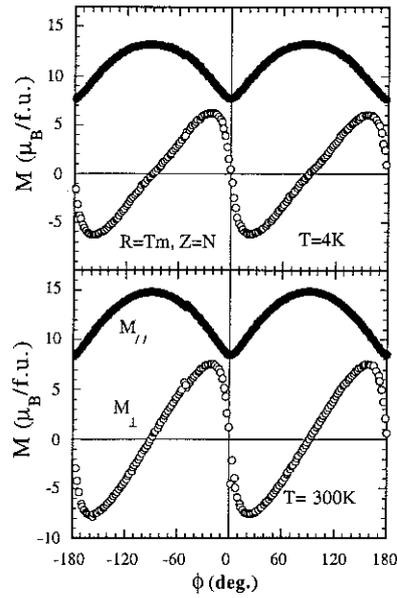


Fig. 4.40(b) : Mesures de $M_{||}$ et M_{\perp} en fonction de ϕ pour 4 et 300 K sous 1 tesla pour les composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}Z$

Pour chacun des composés, nous avons mesuré les variations de l'aimantation $M_{||}$ en fonction de l'intensité du champ lorsque ce dernier est appliqué dans la direction de facile aimantation et selon l'axe [001]. Nous avons ainsi obtenu des résultats identiques à ceux de Tomey. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 4.41 les variations mesurées sur le composé $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}C$.

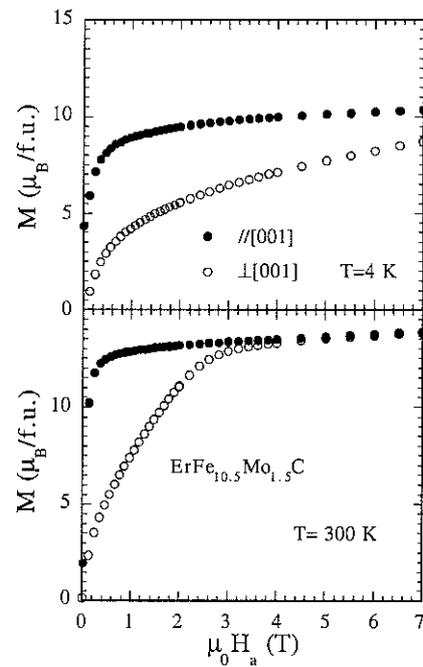


Fig. 4.41 : Mesures d'aimantation sur une poudre orientée de $ErFe_{10.5}Mo_{1.5}C$ à 4 et 300 K.

Nous concevons fort bien la difficulté d'évaluer précisément les composantes de l'aimantation spontanée selon les deux directions à partir d'une telle mesure. Dans les cas litigieux, il faut éviter de se contenter des mesures de susceptibilité alternative et des mesures d'aimantation sur poudre orientée afin de ne pas tirer de conclusions trop rapides. La mesure des composantes polaires est une méthode d'investigation efficace qui nous a permis de lever certaines ambiguïtés. En effet, nous venons de montrer dans ce paragraphe que les composés $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}$, $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}$, $\text{TmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}$ ont une direction de facile aimantation qui reste perpendiculaire à l'axe c dans l'ensemble du domaine de températures étudiées. Dans ce cas, les diagrammes de phase magnétique des composés interstitiels $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Z}$ sont bien compris. Les réorientations de spins observées s'expliquent par des considérations sur le signe du produit $\alpha_J A_2^0$ pour la terre rare et du signe de la constante d'anisotropie K_1 des sous réseaux de fer (cf. § 3.5.e).

4.3 Conclusions

Les objectifs de ce chapitre étaient d'approfondir les propriétés magnétiques des composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Z}_y$. Parmi ceux ci, nous avons plus particulièrement porté notre attention sur ceux qui présentaient des réorientations de spins.

Deux actions ont été menées en parallèle pour éclaircir l'origine de ces réorientations de spins :

- Analyse des courbes d'aimantation selon les différentes directions de symétrie sur monocristaux de $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$.

- Etude thermique des composantes polaires de l'aimantation sur des poudres orientées sous champ ($\text{TbFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{NdFe}_{10.4}\text{Mo}_{1.6}$, $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}$, $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}$, $\text{TmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}$)

Ces deux types de mesure ont conduit **aux résultats suivants** :

a) Les propriétés magnétiques ($K_i(T)$, $M_s(T)$) des sous réseaux 3d ont été déterminées à partir des courbes d'aimantation sur le monocristal à base d'yttrium. Ces variations thermiques ont ensuite été légèrement modifiées pour rendre compte des variations thermiques des sous réseaux de fer avec $R = \text{Er}$ ou $R = \text{Dy}$. L'analyse des courbes d'aimantation avec $R = \text{Er}$ et $R = \text{Dy}$ a permis d'obtenir d'une part un jeu de paramètres de champ cristallin de la terre rare et d'autre part le coefficient d'échange terre rare-fer. Ces quantités permettent de rendre compte de manière satisfaisante les variations expérimentales ($M(H)$ et $\theta(T)$). Un accent particulier a été mis pour déterminer le plus proprement possible la variation thermique de l'angle de facile aimantation pour le composé $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$.

Il est intéressant de remarquer que pour les composés $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ le paramètre d'ordre 2 du champ cristallin est particulièrement faible comparé à celui d'autres composés uniaxiaux terres rares-métaux 3d tels que les alliages de la série RNi_5 [11]. Nous notons également que le terme A_4^4 joue un rôle prépondérant dans les réorientations de spins aussi bien avec $R = \text{Dy}$, qu'avec $R = \text{Er}$. Il est donc nécessaire dans ces

composés quadratiques $R(\text{Fe-M})_{12}$ de prendre en compte des termes d'ordre élevé de champ cristallin pour comprendre l'origine des comportements originaux observés.

Les paramètres de champ cristallin déduits de l'analyse du monocristal à base de dysprosium ont été utilisés dans l'approximation de champ d'échange fort pour prédire les phases magnétiques des autres composés $R\text{Fe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ à basse température. A l'exception de $R = \text{Ce}$, cette démarche macroscopique reproduit de façon tout à fait satisfaisante les données expérimentales.

b) L'étude des composantes polaires de l'aimantation sur des poudres orientées a permis de préciser et dans certains cas de corriger les phases magnétiques des composés de la série $R\text{Fe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Z}$, précédemment établis (Fig. 3.5 et Fig. 3.6).

- Nous avons montré au cours de cette étude que les composés $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ possèdent une réorientation de spins caractérisée par le passage d'une direction facile intermédiaire à une direction facile axiale pour $T > T_{\text{SR}}$ ($x = 1.5$ $T_{\text{SR}} = 120\text{K}$, $x = 1.6$ $T_{\text{SR}} = 90\text{K}$). A ces températures et pour les deux composés, nous n'observons pas d'anomalie de susceptibilité. Il faut donc être prudent et toujours conscient qu'un maximum dans la susceptibilité n'est pas à coup sûr la signature d'une réorientation de spins. Des phénomènes extrinsèques (mouvements des parois, impuretés,..) peuvent être également à l'origine de certaines anomalies en susceptibilité). C'est plutôt à ce type de phénomène que nous attribuons la séparation des phases magnétique entre intermédiaire I et intermédiaire II annoncée par Wang (cf. Fig. 4.32).

Pour les composés interstitiels, les nouveaux diagrammes sont reportés sur les figures 4.42. Les astérisques désignent les composés pour lesquels des études antérieures avaient conduit à des résultats différents.

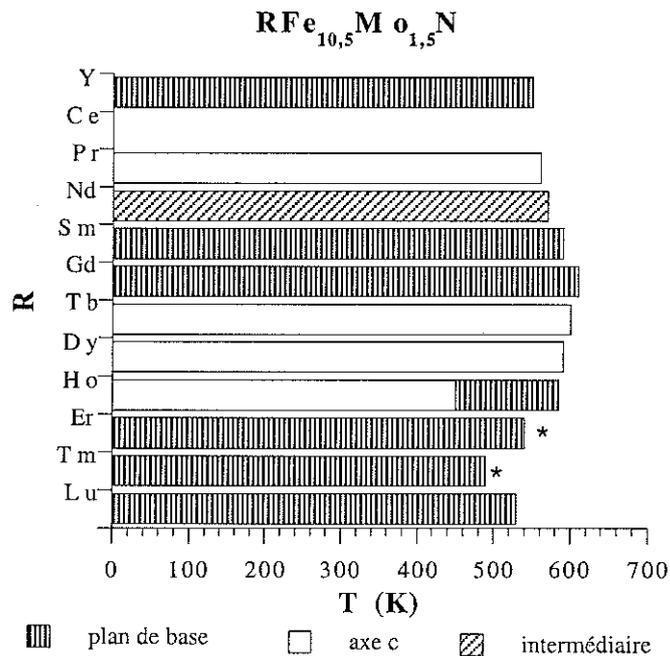


Fig. 4.42 (a) : Histogramme du diagramme de phase magnétique pour les composés $R\text{Fe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{N}$

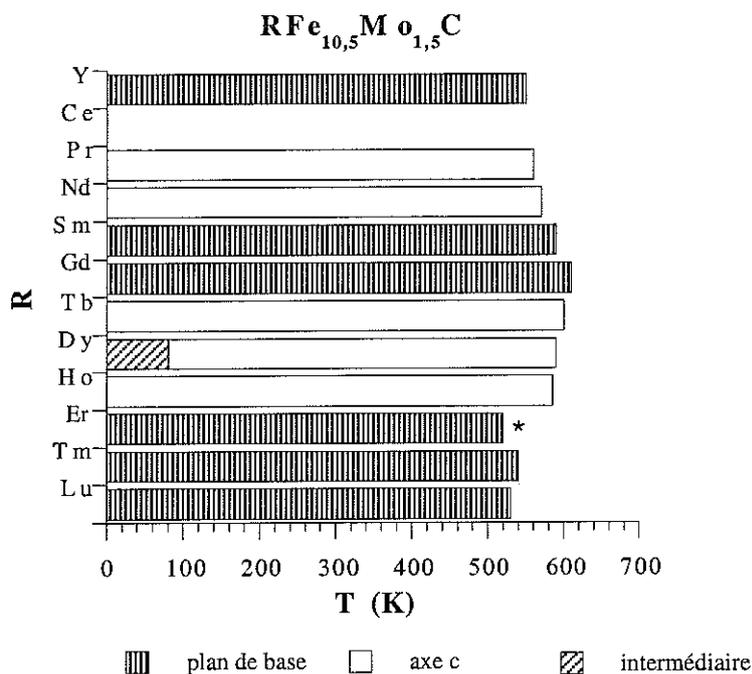


Fig. 4.42 (b) : Histogramme du diagramme de phase magnétique pour les composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}C$

Dans les nitrures et carbures, nous pouvons interpréter ces histogrammes en considérant que :

* Pour le fer, la constante d'anisotropie K_1 négative favorise le plan de base (cf. $R = Lu, Gd, Y$).

* Pour la terre rare, le coefficient (A_2^0) est positif et favorise le plan de base pour les éléments de terres rares avec $\alpha_J > 0$ (Sm, Tm, Er) et l'axe c pour les terres rares avec $\alpha_J < 0$ (Pr, Nd, Tb, Dy, Ho).

Dans cette approximation, il est logique qu'il n'y ait pas de réorientation de spins avec Sm, Tm et Er, car l'anisotropie des deux sous réseaux s'ajoute. Pour les terres rares ayant $\alpha_J < 0$, il existe une compétition d'anisotropie entre les sous réseaux de fer (planaire) et le sous réseau de terre rare (axiale) qui peut conduire à une réorientation de spins comme celles observées dans $HoFe_{10.5}Mo_{1.5}N$. Cependant la réorientation observée dans $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}C$ doit probablement provenir des termes d'ordre quatre du champ cristallin agissant sur l'ion Dy^{3+} .

Bibliographie

- [1] A. Muller, J. Appl. Phys., Vol. 64, No. 1 (1988) 249-251.
- [2] H. Sun, M. Akayama, K. Tatami and H. Fujii, Physica B, Vol. 183 (1993) 33-39.
- [3] E.P.Tomey, Thèse Université de Grenoble, (1994).
- [4] J. M. D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mater., 87, L251 (1990).
- [5] B. P. Hu, H. S. Li, J. M. D. Coey and J.P. Gavignan, Phys. Rev. B, Vol.41, No.4 (1990) 2221-2228.
- [6] M. T. Hutchings, Solid State Physics (New York: Academic), 16 (1964) 227-273.
- [7] A. J. Freeman, J. P. Desclaux, J. Magn. Magn. Matter., 12 (1979) 11-21.
- [8] D. Gignoux, D. Schmitt, in : K. H. J. Buschow (Ed.), Handbook of Magnetic Materials, Vol. 10 (1997) 239-413.
- [9] C. Abadia, P. A. Algarabel, B. García-Landa, M. R. Ibarra, A. Del Moral, N. V. Kudrevatykh, J. Phys. : Condens. Matter, 10 (1998) 349-361.
- [10] M. S. S. Brooks & B. Johanson, dans "Handbook of Ferromagnetic Materials", Vol. 7, K. H. J. Buschow Ed., Elsevier Science Publ. (1993).
- [11] D. Gignoux, D. Schmitt, in: K. H. J. Buschow (Ed.), Handbook of ferromagnetic Materials, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1993, 307-501.
- [12] L. M. Garcia, J. Bartolomé, F. J. Lázaro, C. de Francisco, J. M. Munoz, Physical Review B, 54 (21) (1996) 1-13.
- [13] A. V. Andreev, N. V. Kudrevatykh, S. M. Razgonyaev, E. N. Tarasov, Physica B, 183 (1993) 379-384.
- [14] T. I. Ivanova, Yu. G. Pastushenkov, K. P. Skokov, I. V. Telegina, I. A. Tskhadadze, J. Alloys Compounds, 280 (1998) 20- 25.
- [15] H. S. LI, J. M. D. Coey, in K. H. J. Buschow "Handbook of Ferromagnetic Materials", Vol. 6, North Holland (1991) 1-84.
- [16] Y. Z. Wang, B. P. Hu, X. L. Rao, G. C. Liu, J. Appl. Phys., (1994) 75 (10) 6226-6228.
- [17] X.C. Kou, T. S. Zhao, R. Grössinger, H. R. Kirchmayr, X. Li, F. R. de Boer, Phys. Rev., B 47 (1993) 3231.

[18] L. M. Garcia, J. Bartolomé, P. Algabarel, M. R. Ibarra, M. D. Kuz'min. J. Appl. Phys, 73, (10) (1993) 5908-5910.

[19] R. Grössinger, X. C. Kou, G. Wiesinger, IEEE TRANSACTION MAGNETICS, (1994), 30 (2) 1018-1020.

CHAPITRE 5

Influence du taux de molybdène sur les propriétés cristallographiques et magnétiques

Les caractéristiques des composés 1.12 dépendent des propriétés magnétiques des deux sous réseaux. Dans le chapitre précédent, nous avons analysé l'effet de la terre rare sur ces propriétés. Il existe également une dépendance de ces propriétés en fonction de la proportion de Fe/Mo dans les alliages $RFe_{12-x}Mo_x$. Nous avons donc effectué une étude systématique des propriétés cristallographiques et magnétiques des composés $RFe_{12-x}Mo_x$. Pour ce faire, nous avons choisi ($R = Y$) assimilé à une terre rare non magnétique, une terre rare isotrope ($R = Gd$) et des terres rares avec $\alpha_J > 0$ ($R = Ho$) et $\alpha_J < 0$ ($R = Er$). Nous avons donc étudié les propriétés des composés $RFe_{12-x}Mo_x$ $R = Y, Gd, Er, Ho$ avec $x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3$ à partir de poudre orientée sous champ.

Dans ce chapitre, nous présentons l'évolution du magnétisme (moment des sous réseaux de fer, interactions d'échange, anisotropie, température de Curie) en fonction du taux de molybdène.

5.1 Les composés au molybdène

La série des composés $RFe_{12-x}Mo_x$ a fait l'objet de nombreuses études suite à la forte solubilité du molybdène. En effet, Sun et al. ont synthétisé les alliages ternaires $YFe_{12-x}Mo_x$ pour $0.5 \leq x \leq 4$ [1]. Leur étude, effectuée sur des polycristaux, porte sur l'évolution des propriétés cristallographiques et magnétiques en fonction de x et également sur l'évolution de ces propriétés après insertion d'azote. Ils ont observé une croissance linéaire des paramètres de maille avec la concentration en molybdène, et une augmentation d'environ 3% du volume de la maille après nitruration. La température de Curie des composés subit une augmentation moyenne de 200 K après nitruration.

5.1.1 Propriétés cristallographiques

Nous avons reporté dans le tableau 5.1 les paramètres de maille cristallographique ainsi que la direction de facile aimantation (FA) à la température ambiante. La détermination de cette direction est obtenue en comparant les diagrammes de diffraction X

de la poudre libre à ceux de la poudre orientée (cf. § 1.3). L'évolution des paramètres de maille en fonction de x et de la nature de la terre rare est représentée sur la figure 5.1.

| R | x | $a(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ | c/a | $V(\text{Å}^3)$ | FA |
|-----------|-----|---------------|---------------|-------|-----------------|-------|
| Y | 1 | 8.519 | 4.780 | 0.561 | 346.9 | [001] |
| | 1.5 | 8.536 | 4.900 | 0.561 | 348.9 | [001] |
| | 2 | 8.553 | 4.792 | 0.560 | 350.6 | [001] |
| | 2.5 | 8.576 | 4.805 | 0.560 | 353.4 | [001] |
| | 3 | 8.585 | 4.820 | 0.562 | 355.2 | [001] |
| Gd | 1 | 8.541 | 4.782 | 0.562 | 348.8 | [001] |
| | 1.5 | 8.553 | 4.795 | 0.562 | 350.8 | [001] |
| | 2 | 8.5761 | 4.799 | 0.561 | 352.9 | [001] |
| | 2.5 | 8.5891 | 4.809 | 0.562 | 354.8 | [001] |
| | 3 | 8.5982 | 4.826 | 0.563 | 356.8 | [001] |
| Ho | 1 | 8.497 | 4.780 | 0.563 | 345.1 | [001] |
| | 1.5 | 8.518 | 4.786 | 0.562 | 347.3 | [001] |
| | 2 | 8.533 | 4.806 | 0.563 | 349.9 | [001] |
| | 2.5 | 8.563 | 4.809 | 0.562 | 352.6 | [001] |
| | 3 | 8.572 | 4.818 | 0.562 | 353.9 | [001] |
| Er | 1 | 8.487 | 4.769 | 0.562 | 343.5 | [001] |
| | 1.5 | 8.515 | 4.786 | 0.562 | 347.1 | [001] |
| | 2 | 8.540 | 4.789 | 0.561 | 349.2 | [001] |
| | 2.5 | 8.546 | 4.805 | 0.562 | 350.9 | [001] |
| | 3 | 8.562 | 4.819 | 0.563 | 353.3 | [001] |

Tableau 5.1 : Paramètres cristallographiques et direction de facile aimantation (FA) des composés $R\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x$ à température ambiante

Pour une concentration x fixée, le paramètre a ainsi que le volume de la maille des alliages décroissent lorsque le numéro atomique augmente en accord avec la contraction des lanthanides. Par contre le paramètre c est sensiblement constant. Nous constatons également une augmentation relative de l'ordre de $2.5 \times 10^{-3}/\text{Mo}$ et $7.9 \times 10^{-3}/\text{Mo}$ avec le taux de molybdène pour les paramètres a et c , respectivement. Il s'ensuit une augmentation régulière d'environ 0.6% par atome de molybdène du volume de la maille. Les atomes de Mo se positionnent essentiellement sur le site 8i (cf. § 3.1) où ils coexistent avec les atomes de fer. Le rayon atomique de molybdène (1.4 Å) étant supérieur à celui du fer (1.27 Å), on pouvait s'attendre à ce type d'évolution.

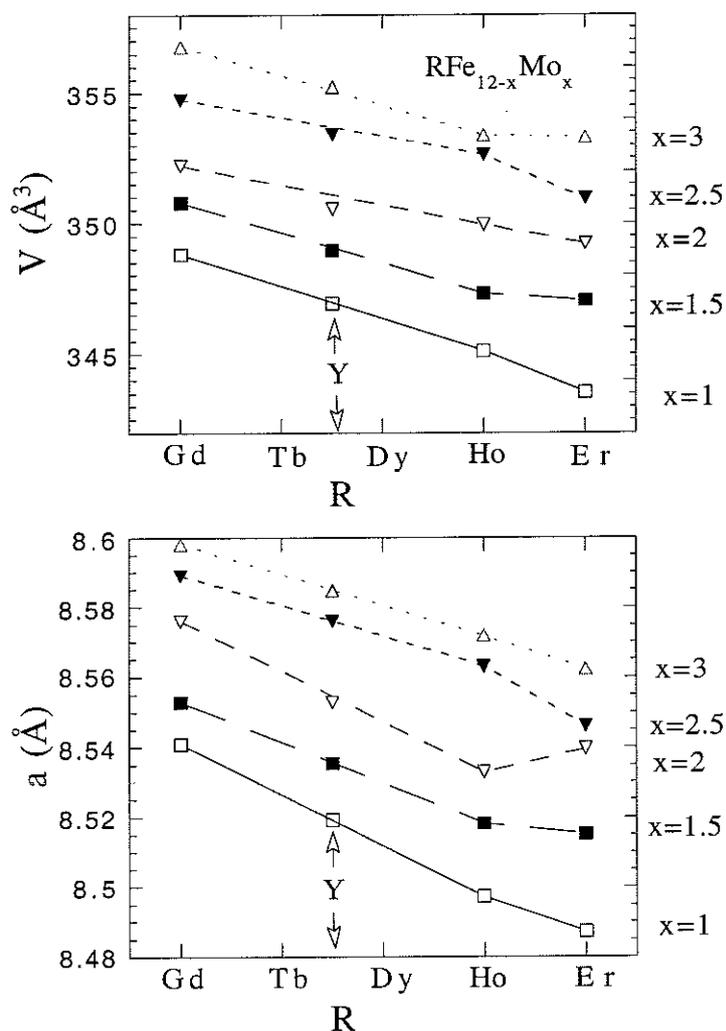


Fig. 5.1 : Evolution du paramètre de maille a et du volume de la maille avec différentes teneurs en Mo pour la série $R\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x$ avec ($R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$).

Notons également que le volume de la maille des composés 1.12 à base d'yttrium est compris entre celui des alliages à base de terbium et celui des alliages au dysprosium. Comme c'est généralement le cas dans ce type de matériaux, on a tendance à assimiler l'yttrium à une terre rare non magnétique se situant entre le terbium et le dysprosium.

Pour l'ensemble des composés étudiés, le rapport c/a est proche de la valeur théorique obtenue pour la structure quadratique ($1/\sqrt{3}$).

5.1.2 Propriétés magnétiques des composés $RFe_{12-x}Mo_x$

Comme nous l'avons constaté dans le paragraphe précédent, la direction de facile aimantation à la température ambiante de l'ensemble des échantillons étudiés est selon l'axe c . Pour compléter cette étude, nous avons déterminé la température de Curie de ces différents alliages, et nous avons effectué des courbes d'aimantation sur des poudres orientées sous champ.

a) Température de Curie

Les températures de Curie ont été déterminées, soit par la balance thermomagnétique (cf. § 1.2.2) pour les composés à T_C élevée, soit à partir d'une analyse des courbes d'aimantation sur poudre libre (cf. 5.1.2.b) pour les basses valeurs de T_C . Le tableau 5.2 montre l'évolution des températures de Curie avec la nature de la terre rare et la concentration en molybdène. Les T_C des alliages à base de $R = Er, Ho$ et Y sont relativement proches, alors que les matériaux contenant du gadolinium ont une T_C , à concentration de molybdène égale, toujours supérieure à celle des autres composés. Ce phénomène a déjà été observé dans les composés $R_2Fe_{14}B$ (cf. § 2.2). Il est habituel dans ce type de composés et sera discuté ultérieurement.

b) Aimantation

Il n'a pas été possible d'obtenir des poudres orientées de composés qui possèdent une température de Curie inférieure à la température ambiante. Parmi ces alliages, nous trouvons les composés riches en molybdène, à savoir :

- $RFe_{9,5}Mo_{2,5}$ avec $R = Y, Er$
- RFe_9Mo_3 avec $R = Y, Er, Ho, Gd$

Pour ces matériaux, les mesures d'aimantation ont donc été effectuées sur des poudres libres.

b1) $YFe_{12-x}Mo_x$

Avant d'entreprendre une interprétation des propriétés d'anisotropie en fonction du taux de molybdène, il convenait de vérifier la validité de la détermination de ces propriétés à partir d'une poudre orientée. A titre comparatif, nous avons déterminé, à 4 K, le champ d'anisotropie du composé $YFe_{10,5}Mo_{1,5}$ à partir d'un monocristal et d'une poudre orientée [2]. Des valeurs sensiblement égales ont été obtenues : 2.0 ± 0.5 T pour la poudre orientée contre 2.0 ± 0.1 T pour le monocristal. Ce résultat, tout à fait satisfaisant, nous a encouragés à étudier l'anisotropie à partir de poudre orientée. L'incertitude supérieure avec la poudre orientée est la conséquence d'une légère désorientation de la poudre [3].

Les figures 5.2 et 5.3 montrent les courbes d'aimantation obtenues sur des poudres orientées à 4 et 300 K pour $x = 1$ et 2. Pour chaque isotherme, le champ est appliqué selon les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe c .

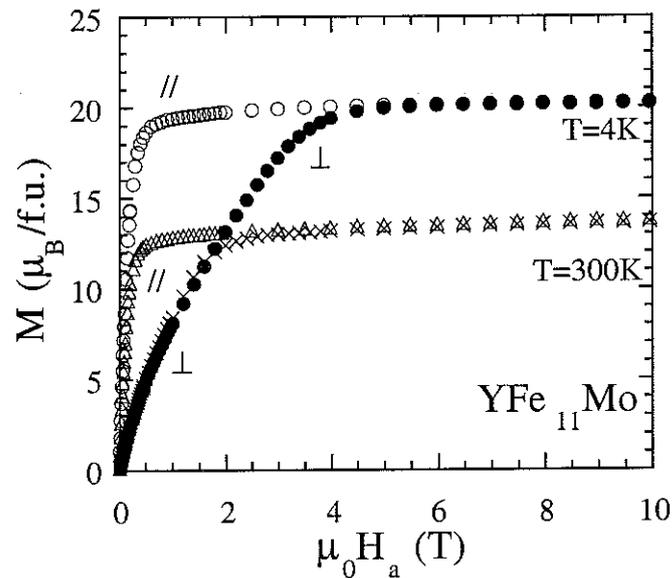


Fig. 5.2 : YFe_{11}Mo : Mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué à 4 et 300 K parallèlement et perpendiculairement à la direction d'alignement c

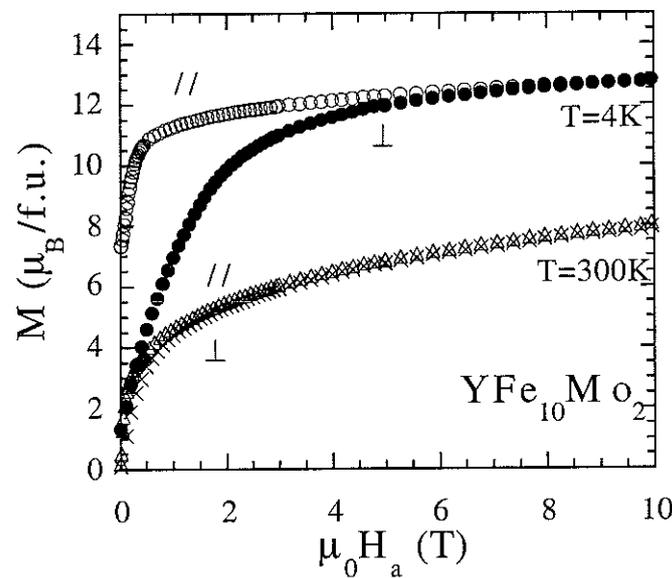


Fig. 5.3 : $\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2$: Mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué à 4 et 300 K parallèlement et perpendiculairement à la direction d'alignement c

À 4 K, la direction de facile aimantation de ces deux composés est l'axe $[001]$. Le champ d'anisotropie atteint sa valeur maximale à 4 K pour $x = 1$. Sa valeur vaut approximativement $\mu_0 H_A = 3.5$ T, alors qu'elle est réduite de moitié à 300 K.

Pour des concentrations en molybdène légèrement supérieures ($x = 1.5$), on observe à basse température une décroissance rapide du champ d'anisotropie ($\mu_0 H_A = 2 \text{ T}$ à $T = 4 \text{ K}$). Une valeur sensiblement identique à cette dernière est obtenue pour des teneurs en molybdène plus importantes ($x = 2$).

Pour estimer la température de Curie des alliages fortement concentrés en molybdène, nous avons utilisé les tracés d'Arrott (cf. § 4.1.1). Ces tracés sont représentés pour les deux composés $\text{YFe}_{9.5}\text{Mo}_{2.5}$ et YFe_9Mo_3 sur les figures 5.4 et 5.5. La température de Curie du composés $\text{YFe}_{9.5}\text{Mo}_{2.5}$ a ainsi été estimée à 275 K . Pour le composé YFe_9Mo_3 , nous pouvons seulement en déduire que $50 < T_c < 70 \text{ K}$.

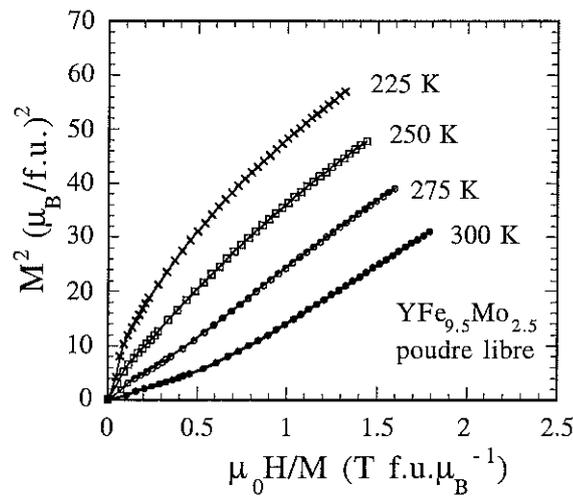


Fig. 5.4 : Tracé d'Arrott d'une poudre libre de $\text{YFe}_{9.5}\text{Mo}_{2.5}$

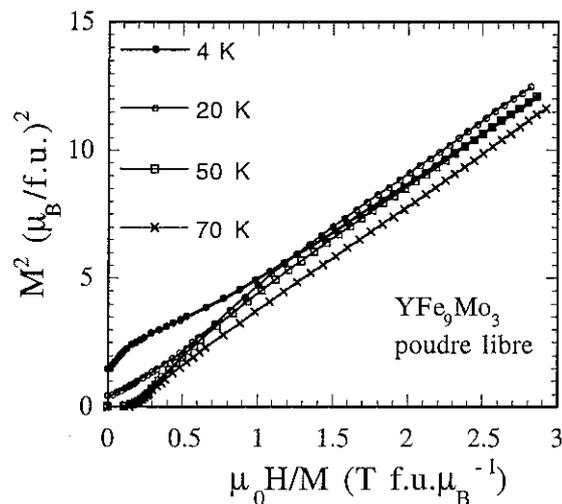


Fig. 5.5 : Tracé d'Arrott d'une poudre libre de YFe_9Mo_3

En utilisant la loi d'approche à saturation dans le domaine ordonné (cf. § 2.1.b), selon la direction $[001]$ pour $x \leq 2$, et sur poudre libre pour $x > 2$, nous avons déterminé l'aimantation spontanée pour chacun des composés. Sur la figure 5.6, nous avons

représenté les variations $M_s = f(T)$. Cette grandeur est très sensible au taux de molybdène. En effet, à 4 K nous obtenons 19.9, 15.2, 11.6, 7.3, 1 μ_B /f.u pour $x = 1, 1.5, 2, 2.5$, respectivement.

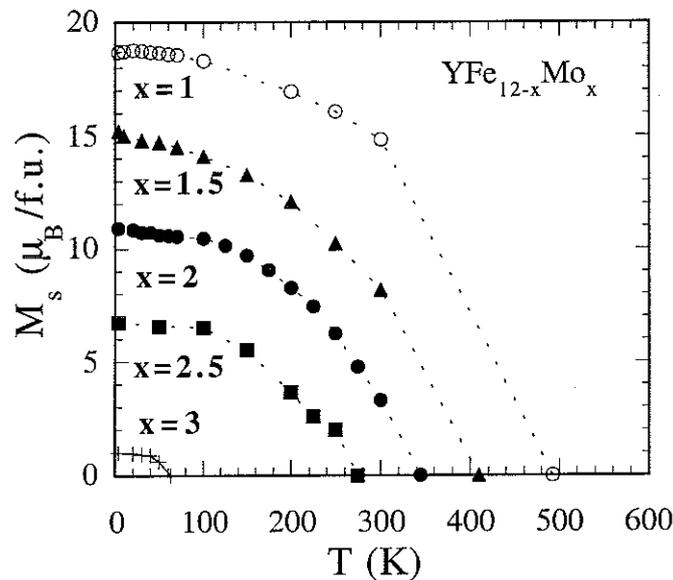


Fig. 5.6 : Dépendances thermiques de l'aimantation spontanée des différents composés $YFe_{12-x}Mo_x$. Les résultats expérimentaux du composé $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$ sont issus du chapitre 4

Sur la figure 5.7, nous avons reporté sur un même diagramme l'aimantation spontanée du composé YFe_9Mo_3 et l'inverse de sa susceptibilité paramagnétique (χ^{-1}).

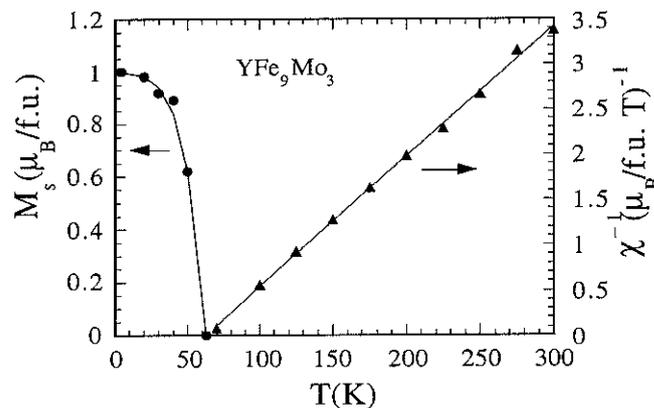


Fig. 5.7 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique du composé YFe_9Mo_3 . La courbe en trait plein pour $T < T_c$ est un guide pour les yeux. La droite qui relie les triangles noirs montre que de la susceptibilité paramagnétique suit approximativement une loi du type Curie-Weiss

Jusqu'à 300 K, la variation $\chi^{-1} = f(T)$ suit une loi de type Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. Ces deux variations thermiques nous permettent de déduire que la température de Curie de ce composé est : $T_c = 63 \pm 2$ K

b2) $\text{GdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$

Dans ces composés, l'anisotropie magnétocristalline provient des sous réseaux de fer. Les courbes d'aimantation obtenues sur des poudres orientées sont représentées sur la figure 5.8.

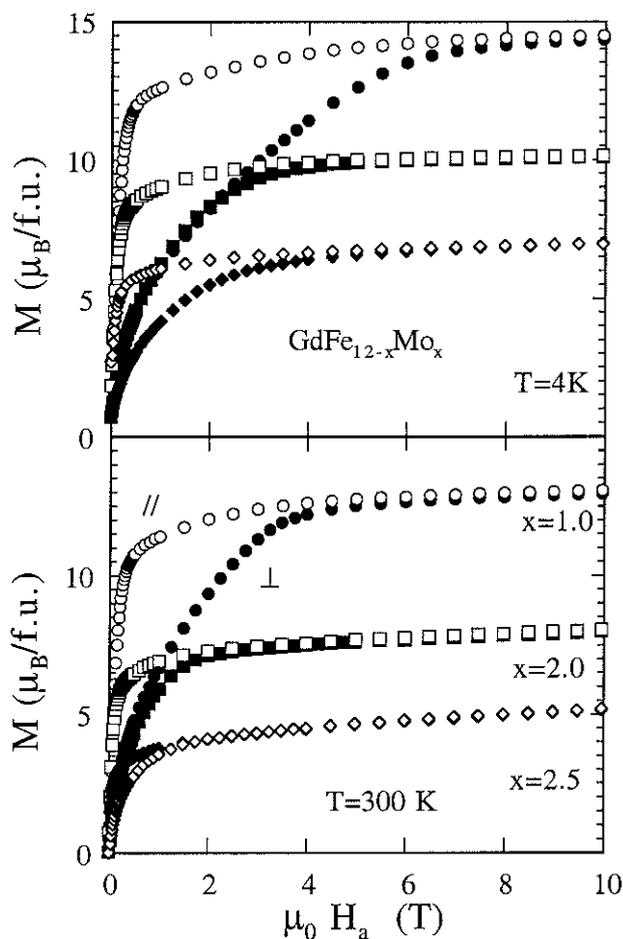


Fig. 5.8 : Courbes d'aimantation obtenues sur des poudres orientées $\text{GdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$

Nous constatons, comme dans les composés à base d'yttrium, que la direction de facile aimantation est l'axe c quelles que soient la température et la teneur en molybdène. Nous observons également une décroissance du champ d'anisotropie lorsque le taux de molybdène croît jusqu'à $x = 2$, puis une stabilisation vers 4 T au delà de cette valeur. Notons que les champs d'anisotropie sont supérieurs à leurs homologues pour les composés à base d'yttrium. Sur la figure 5.9, nous avons représenté la variation thermique de l'aimantation spontanée des composés $\text{GdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ déduite de la loi d'approche à la saturation. Les valeurs inférieures, à celles des composés à base d'yttrium sont la conséquence de l'antiparallélisme entre les deux sous réseaux magnétiques. Cependant, à 4 K, nous observons que l'aimantation moyenne par atome de fer obtenue pour les composés à base d'yttrium est de $1.72 \mu_B$ pour $x = 1$ et de $0.11 \mu_B$ pour $x = 3$. Alors que ces valeurs sont supérieures dans les composés au gadolinium en prenant $m_{\text{Gd}} = 7 \mu_B$. En effet, nous obtenons 1.91 et $1.1 \mu_B$ pour $x = 1$ et 3 , respectivement. Cette

différence faible pour les concentrations élevées en fer est beaucoup plus importante pour les faibles taux de fer. Cet effet est attribué à la polarisation du fer par le gadolinium, effet qui est d'autant plus grand que l'on est proche de l'apparition du magnétisme du fer. Ainsi, nous verrons par la suite que les faibles concentrations en fer ($x = 3$) conduisent partiellement ou totalement à la disparition du magnétisme du fer.

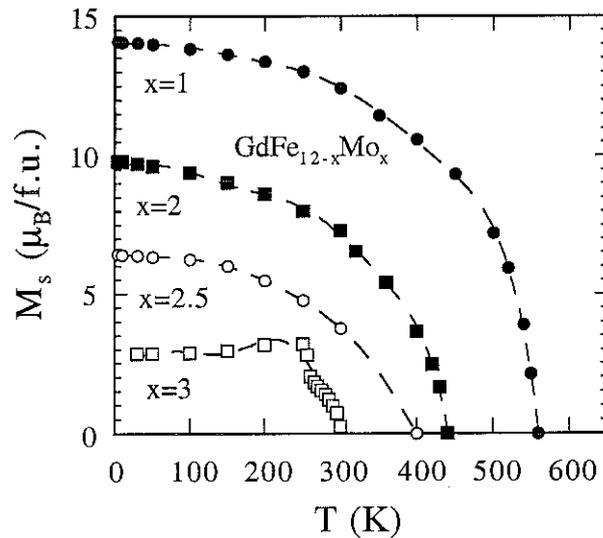


Fig. 5.9 : Variations thermiques de M_s des composés $GdFe_{12-x}Mo_x$

b3) $HoFe_{12-x}Mo_x$

L'allure des courbes d'aimantation (cf. Fig. 5.10) montre que l'aimantation spontanée de ces composés est selon l'axe [001] dans l'ensemble du domaine de températures étudiées. A 4 K, nous observons une transition dans la courbe d'aimantation selon la direction difficile du composé avec $x = 1$. Une telle transition est appelée "processus d'aimantation du premier ordre" (FOMP, First Order Magnetisation Process) selon la nomenclature proposée par Asti et al. [4]. Le champ critique (défini par le point d'inflexion de la courbe) décroît lorsque la température croît, passant de 2 T à 4 K, à 1.2 T à 100 K. Au-dessus de cette température, il n'existe plus de FOMP. Une telle transition a déjà été observée dans les composés $HoFe_{10.5}Mo_{1.5}$ [5] et $HoFe_{11}Ti$ [6].

Sur la figure 5.11, nous avons représenté les variations $M_s = f(T)$ pour ces composés. Pour chaque concentration, les évolutions sont caractéristiques de composés ferrimagnétiques où les deux sous réseaux ont leurs aimantations antiparallèles. On observe comme dans les autres composés que l'aimantation spontanée diminue lorsque le taux de molybdène augmente.

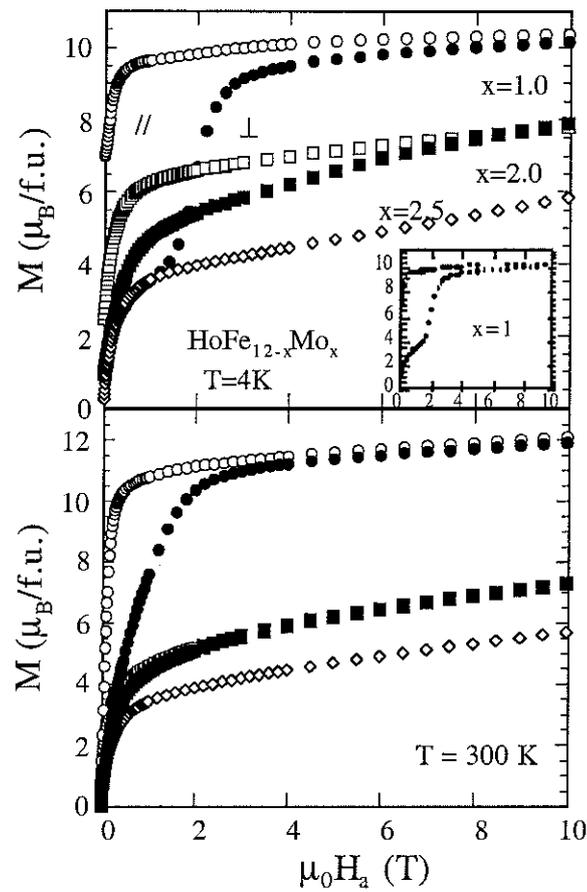


Fig. 5.10 : Courbes d'aimantation obtenues sur des poudres orientées $\text{HoFe}_{12-x}\text{Mo}_x$

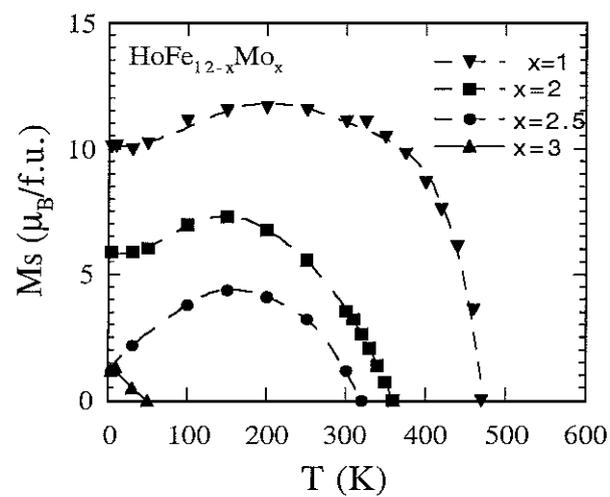


Fig. 5.11 : Variations thermiques de M_s dans les composés $\text{HoFe}_{12-x}\text{Mo}_x$

b4) $\text{ErFe}_{12-x}\text{Mo}_x$

La figure 5.12 montre les courbes d'aimantation mesurées sur une poudre orientée de $\text{ErFe}_{11}\text{Mo}$. Comme pour le monocristal de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ (cf. § 4.2), à 4 K l'aimantation spontanée est sans doute dans une direction intermédiaire entre l'axe c et le plan de base. Son angle avec l'axe c a été estimé à environ 27° à partir des composantes de l'aimantation spontanée selon les deux directions d'application du champ. En température croissante, cet angle décroît et vient s'annuler pour $T_{\text{SR}} \approx 50$ K. Au-dessus de cette température, l'axe de facile aimantation est selon la direction $[001]$. La mesure de la susceptibilité statique (cf. Fig. 5.13) dans un champ appliqué de 0.05 T selon la direction $[001]$ présente une anomalie au voisinage de T_{SR} .

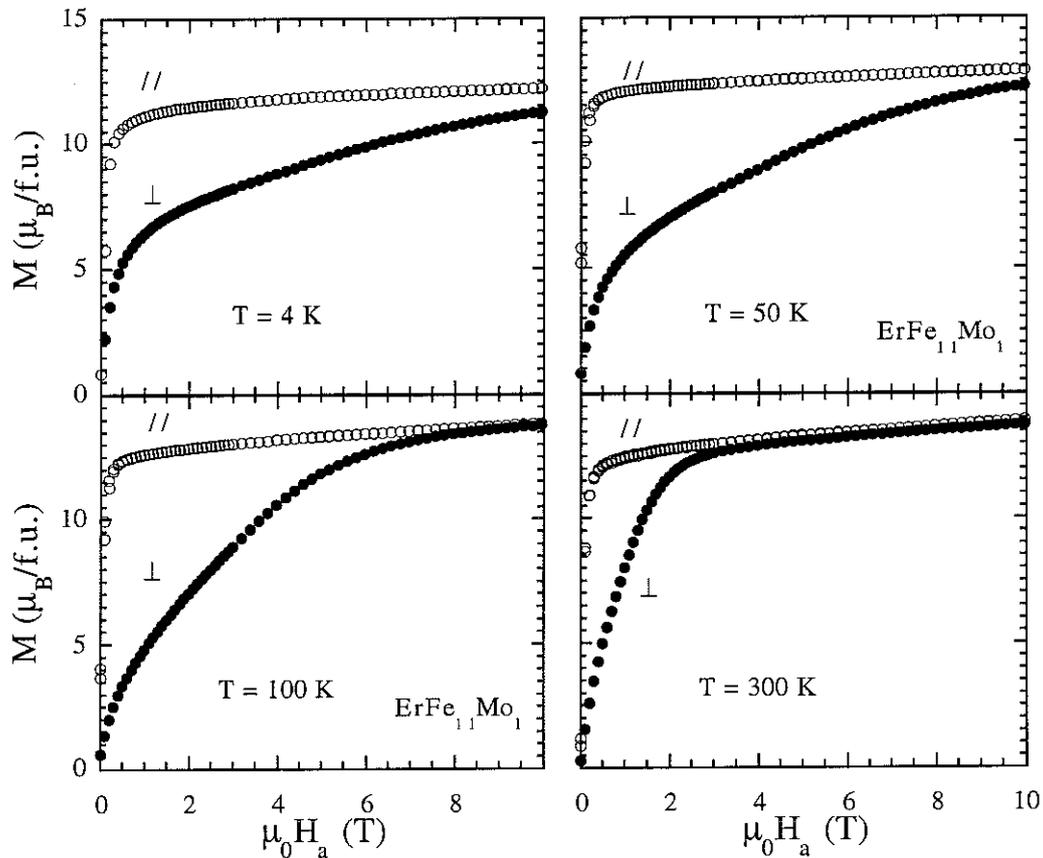


Fig. 5.12 : $\text{ErFe}_{11}\text{Mo}$: Courbes d'aimantation mesurées à différentes températures parallèlement et perpendiculairement à la direction d'alignement c .

Sur la figure 5.14, nous avons représenté les courbes d'aimantation obtenues sur la poudre orientée de composition $\text{ErFe}_{10}\text{Mo}_2$ à 4, 20, 50 et 100 K. De ces variations, nous pouvons conclure que ce composé possède trois phases magnétiques en dessous de sa température de Curie : à 4 K, la direction facile appartient au plan de base, alors qu'elle est intermédiaire pour $T = 20$ et 50 K et qu'elle est selon l'axe c à 100 K. Pour chaque température, nous avons estimé, certes de manière imprécise, les composantes de l'aimantation spontanée (parallèle et perpendiculaire à l'axe $[001]$). Leurs variations thermiques, ainsi que celle de l'aimantation spontanée totale, sont représentées sur la figure 5.15. Cette figure montre que $T_{\text{SR}1} = 4$ K et $T_{\text{SR}2} = 75$ K.

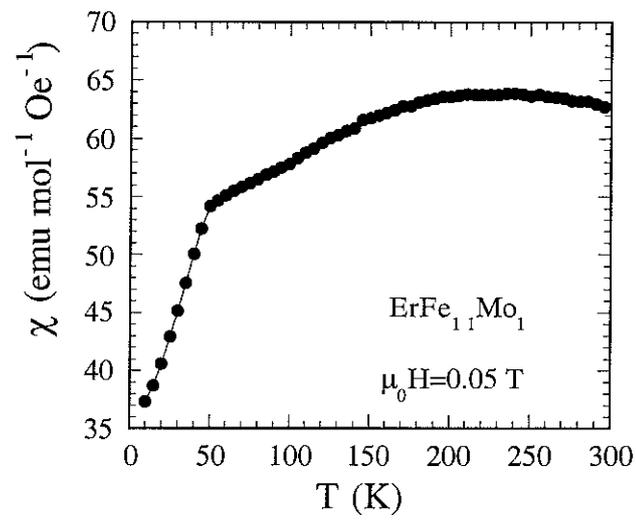


Fig. 5.13 : Variation thermique de la susceptibilité statique ($H_a // [001]$), du composé ErFe₁₁Mo

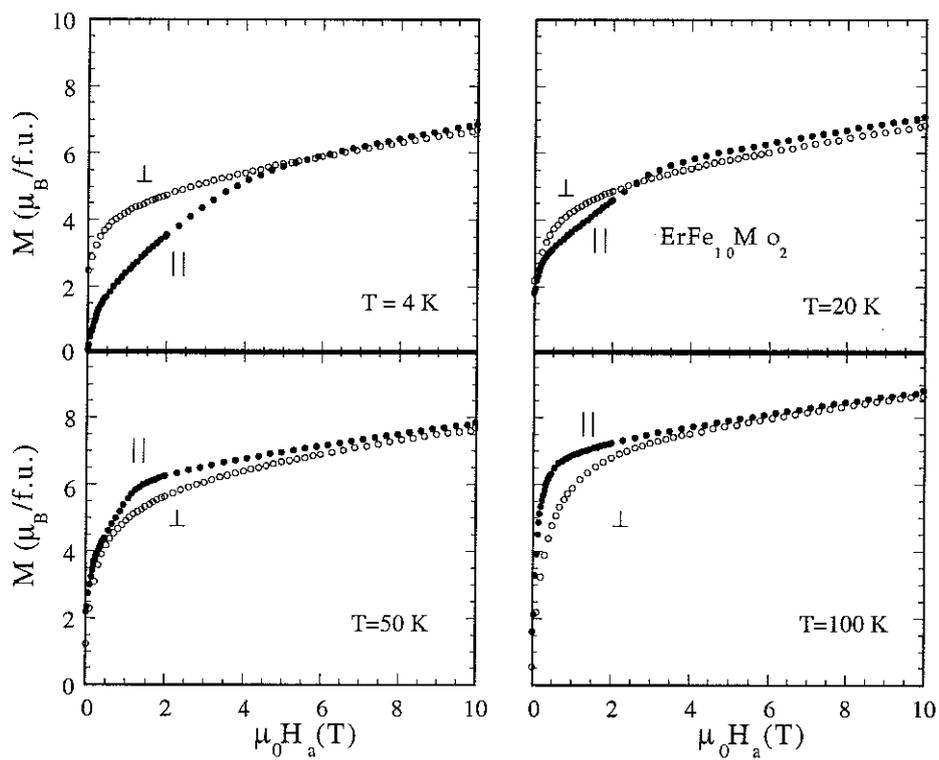


Fig. 5.14 : ErFe₁₀Mo₂. Courbes d'aimantation obtenues sur poudre orientée

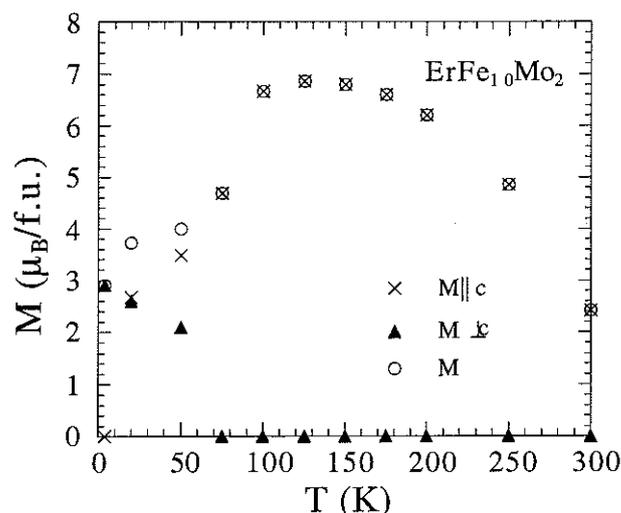


Fig. 5.15 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée et des composantes perpendiculaires et parallèles à l'axe [001]

Un comportement différent pour $x = 2$ a été publié par Kou et al. [7]. A partir de la mesure de la susceptibilité alternative et de la technique de SPD (Singular Point Detection), ils ont obtenu $T_{SR} = 180$ K, alors que pour $T = 4$ K, l'aimantation fait un angle supérieur à 45° par rapport à l'axe c .

Les résultats de notre étude pour $x = 1$ et 2 sont en accord avec les propriétés magnétiques du monocristal de $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ (cf. § 4.1.2). Les histogrammes des phases magnétiques, des composés $\text{ErFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ sont schématisés sur la figure 5.16, dans le domaine ordonné 4-100 K.

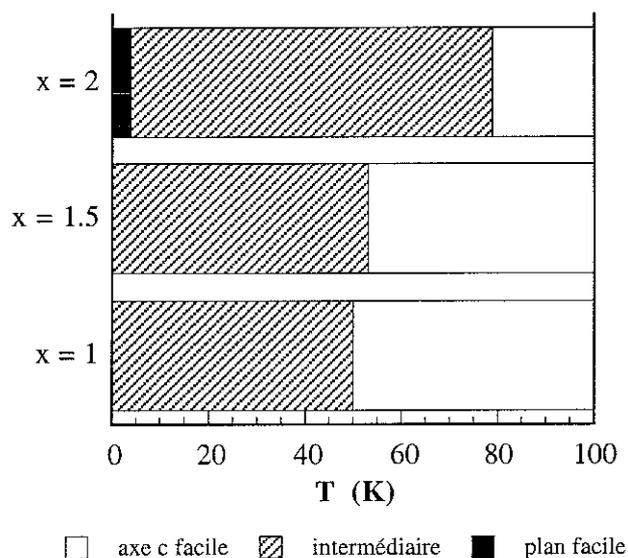


Fig. 5.16 : Histogramme du diagramme de phases magnétiques des composés $\text{ErFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ($T < 100$ K)

Les caractéristiques magnétiques des différents composés étudiés sont résumées dans le tableau 5.2.

| R | x | T _c (K) | M _s (4K) | M _s (300K) | μ ₀ H _A (T) | μ ₀ H _A (T) |
|-----------|------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | μ _B /f.u. | μ _B /f.u. | 4 K | 300 K |
| Y | 1 | 493 | 19.0 | 14.9 | 3.5 | 1.8 |
| | 1.5 ⁺ | 410 | 15.2 | 13.2 | 2 | - |
| | 2 | 345 | 10.9 | 3.8 | 2.0 | - |
| | 2.5 | 275* | 6.8 | 0 | - | - |
| | 3 | 63* | 1.0 | 0 | - | - |
| Gd | 1 | 560 | 14.0 | 12.4 | 5.5 | 4 |
| | 1.5 ⁺ | 460 | 14.1 | 12.5 | 5.0 | 3.0 |
| | 2 | 440 | 9.8 | 8.6 | 4.0 | 1.8 |
| | 2.5 | 405 | 6.4 | 3.8 | 4 | 1.8 |
| | 3 | 290* | 2.8 | 0.0 | - | - |
| Ho | 1 | 470 | 10.1 | 11.2 | - | - |
| | 1.5 ⁺ | 410 | 12.6 | 14.4 | - | 2 |
| | 2 | 340 | 5.9 | 4.7 | 7.0 | - |
| | 2.5 | 320 | 1.2 | 1.2 | - | - |
| | 3 | 50* | 1 | 0.0 | - | - |
| Er | 1 | 430 | 12.3 | 11.0 | >10 | 2 |
| | 1.5 ⁺ | 380 | 8.5 | 11.6 | - | 2 |
| | 2 | 325 | 2.9 | 2.4 | 4.0 | 1.0 |
| | 2.5 | 290 | 0.95 | 0 | - | - |
| | 3 | - | - | 0 | - | - |

Tableau 5.2 : Caractéristiques magnétiques des composés RFe_{12-x}Mo_x. * : température de Curie déterminée à partir des tracés d'Arrott. +: composés pour lesquels nous avons reporté les valeurs déterminées par Tomey [5]

Les courbes d'aimantation d'une poudre libre de $\text{ErFe}_{9.5}\text{Mo}_{2.5}$ reportées sur la partie gauche de la figure 5.17 mettent en évidence une aimantation spontanée à 4 K, qui s'annule à 10 K puis augmente à nouveau pour des températures plus élevées. L'évolution thermique de cette aimantation spontanée est reportée sur la partie droite de la figure 5.17.

Lorsque la concentration de molybdène augmente, l'aimantation M_{Fe} décroît alors que M_{R} reste sensiblement constant. A 4 K, pour $x = 2.5$, l'aimantation de la terre rare ($g_{\text{J}}\mu_{\text{B}} = 9 \mu_{\text{B}}$ dans l'état saturé) devient supérieure à l'aimantation des sous réseaux de fer ($\approx 8 \mu_{\text{B}}$). La variation thermique de l'aimantation de la terre rare chutant plus rapidement que celle des sous réseaux de fer, nous obtenons une température de compensation. Pour les composés à base d'holmium, nous observons également sur la figure 5.11 une réduction de l'aimantation du fer pour des composés riches en molybdène. Cependant, nous n'observons pas de point de compensation car l'aimantation du fer est toujours dominante.

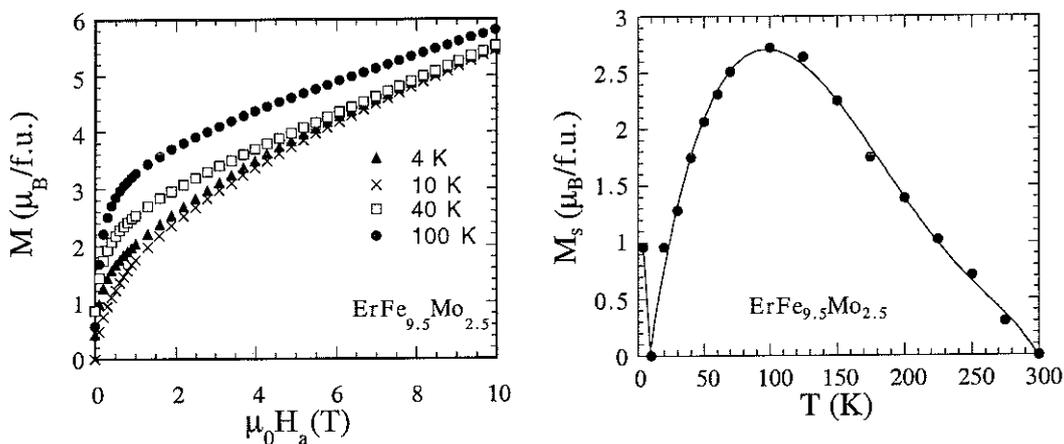


Fig. 5.17 : Composé $\text{ErFe}_{9.5}\text{Mo}_{2.5}$: Isothermes d'aimantation d'une poudre libre (à gauche), variation thermique de l'aimantation spontanée (à droite)

Pour $x > 3$, le composé ErFe_9Mo_3 est paramagnétique à toutes les températures.

5.1.3 Analyse des propriétés magnétiques

a) Aimantation des sous réseaux de fer

Comme l'ont fait un certain nombre d'auteurs dans des composés similaires, nous pouvons analyser, à basse température, la variation thermique de l'aimantation des sous réseaux de fer à l'aide de la relation suivante [8] :

$$M_s(T) = M(0) [1 - b(T/T_c)^n] \quad (5.1)$$

Cette expression est obtenue en se plaçant dans l'hypothèse d'un magnétisme itinérant. Le coefficient n dépend du type d'excitations magnétiques du système 3d. Une dépendance en T^2 est habituellement associée à des excitations individuelles alors qu'une variation en $T^{3/2}$ est attribuée à des excitations collectives de type onde de spins. Les

résultats obtenus précédemment sur différents composés Y-Fe et Y-Co sont rassemblés dans le tableau 5.3.

| Composés | b | n |
|--|------|-----|
| Y ₂ Fe ₁₇ [9] | 0.5 | 2 |
| Y ₂ Fe ₁₇ [8] | 0.45 | 3/2 |
| Y ₂ Co ₁₇ [8] | 0.2 | 3/2 |
| Y ₂ Fe ₁₄ B [10] | 0.43 | 3/2 |

Tableau 5.3 : Paramètres b et n pour différents alliages

Sur la figure 5.18, nous comparons les mesures expérimentales avec les variations ajustées à l'aide de l'expression (5.1).

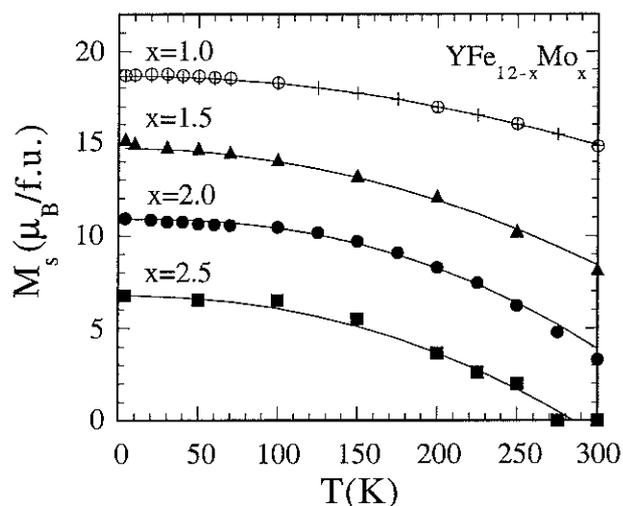


Fig. 5.18 : Comparaison des variations expérimentales (symbole) et analytiques de l'aimantation spontanée (ligne) dans le domaine $0 < T < 0.8T_c$

Les valeurs du coefficient n que nous avons obtenues sont relativement proches de 2 pour l'ensemble de la série. Cette tendance montre que le désordre thermique semble être dominé par des excitations individuelles.

Pour le composé YFe₉Mo₃, nous avons pu constater qu'au-dessus de la température de Curie ($T_c = 63$ K), la susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss $\chi = C/(T-T_c)$. La constante de Curie d'un composé avec R = Y s'écrit (cf. § 2.2) :

$$C_{Fe} = \frac{\mu_0 N_{Fe} 4S(S+1)\mu_B^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 N_{Fe} \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (5.2)$$

De cette constante, on peut accéder au moment effectif paramagnétique μ_{eff} à 0 K. Rhodes et Wohlfarth ont relié ce moment au nombre de porteurs magnétiques q_c [11] (trous, électrons) à l'aide de l'expression :

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{q_c(q_c + 2)} \quad (5.3)$$

$$\text{avec } q_c = 2S \quad (5.4)$$

Des équations (5.2) et (5.3), nous avons obtenu, pour le composé YFe_9Mo_3 , $q_c = 1.19$. De la valeur de M_s à 4 K, nous obtenons le moment magnétique par atome de fer $\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle = 0.11 \mu_B$ supposé égal à $2\mu_B S$. Le nombre de porteurs magnétiques est alors $q_s = 0.11$. Le rapport $q_c/q_s = 10.8$ est bien supérieur à un. Rhodes et Wohlfarth ont représenté l'évolution du rapport q_c/q_s en fonction de la température de Curie de différents matériaux ferromagnétiques [11]. Ce diagramme révèle l'existence de deux branches. La première qui est définie par $q_c/q_s = 1$ quelle que soit la température de Curie, correspond aux substances qui suivent les lois du ferromagnétisme de type localisé. Parmi les composés appartenant à cette branche, nous retrouvons le fer α , les alliages très riches en fer (Ni + 58% Fe), et différents matériaux binaires : CrTe, Gd, EuO, CrBr₃. La deuxième branche ($q_c/q_s > 1$) caractérise les substances faiblement ferromagnétiques de type itinérant. Appartiennent à cette branche : le nickel pur, les alliages de palladium faiblement dilués avec du fer (Pd+1% Fe ($T_c \approx 200$ K et $q_c/q_s = 8.5$), Pd + 7% ($T_c \approx 50$ K et $q_c/q_s = 1.5$)). Dans ce diagramme, le composé YFe_9Mo_3 avec ($T_c = 50$ K et $q_c/q_s = 10.8$) se trouve positionné au sommet de la branche hyperbolique, traduisant un magnétisme de type itinérant.

Les moments magnétiques des éléments 3d dépendent, de façon complexe, de la densité locale des états électroniques, reflétant la nature, le nombre, la distance et la configuration spatiale des atomes proches voisins. Ces différentes considérations ont été prises en compte par Coehoorn dans un calcul de structure de bandes où le couplage spin-orbite a été négligé [12]. De ces calculs, il apparaît que le composé hypothétique YFe_{12} et les différents alliages YFe_8M_4 ($M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Mo, W}$) se comportent comme des ferromagnétiques faibles [12]. Cela signifie que les bandes $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$ sont occupées au niveau de Fermi.

Devant la complexité à effectuer des calculs de bandes sur ce type de système, Williams et al. ont développé le modèle simple de valence magnétique, lequel suppose un ferromagnétisme fort (seul l'état $3d\downarrow$ est occupé au niveau de Fermi) [13]. Le moment magnétique dépend seulement de la composition, via le nombre d'électrons total. La valence magnétique est définie par :

$$Z_m = 2N_d^\uparrow - Z,$$

où N_d^\uparrow est le nombre d'électrons de la bande "up". Il est égal à 5 pour Fe, Co, Ni., Z est la valence chimique.

Dans ce modèle, la moyenne du moment magnétique par atome $\langle \mu \rangle$ (en μ_B) s'exprime par :

$$\langle \mu \rangle = \langle Z_m \rangle + N_{sp}^{\uparrow} \quad (5.5)$$

où N_{sp}^{\uparrow} est le nombre d'électrons de conduction de la bande "up". La validité de cette expression dépend de l'existence d'un gap ou d'un minimum profond dans la densité d'état de la bande 3d en fonction de l'énergie [14]. Ceci est la condition nécessaire pour un ferromagnétisme fort. Les systèmes de type de R(Fe-Co) remplissent cette condition en associant l'élément de terre rare à un métal de transition du début de série ($N_d = 0$) [15]. Terakura et Kanamori ont montré que dans les systèmes métal de transition-métalloïde, la valeur de N_{sp}^{\uparrow} est constante ($0.3 < N_{sp}^{\uparrow} < 0.4$) car les états du métalloïde sont constitués d'états inférieurs au niveau de Fermi [16]. Des résultats corrects ont été obtenus à partir des composés 1.12 à base de Co, mais les composés $YFe_{11}Ti$, $YFe_{10.5}V_{1.5}$, $YFe_{10}Cr_2$ et $YFe_{10}Si_2$ s'écartent de ce modèle et sont plus en accord avec un ferromagnétisme faible [16,17].

Sur la figure 5.19, nous avons représenté l'évolution de l'aimantation spontanée avec la concentration en molybdène des composés $YFe_{12-x}Mo_x$. La variation expérimentale a été ajustée à l'aide d'un polynôme d'ordre 2 schématisé par une courbe en continu. La valeur extrapolée pour le composé hypothétique YFe_{12} est comparable à celle déduite par Verhoef et al. à partir des composés $RFe_{12-x}V_x$ [18], à savoir $25\mu_B/f.u.$ ($\langle \mu_{Fe} \rangle = 2.08 \mu_B$). La droite en pointillés de la figure 5.19. correspond à la variation attendue dans le modèle de valence magnétique. Dans nos composés, la valence magnétique moyenne s'exprime par :

$$\langle Z_m \rangle = N_d^{\uparrow}(12-x)/13 - Z_{Fe}(12-x)/13 - xZ_{Mo}/13 - Z_y/13$$

Z_{Fe} , Z_{Mo} , Z_y , sont les valences chimiques des éléments Fe, Mo, Y égales à 8, 6, 3, respectivement. Nous avons pris $N_{sp}^{\uparrow} = 0.3$.

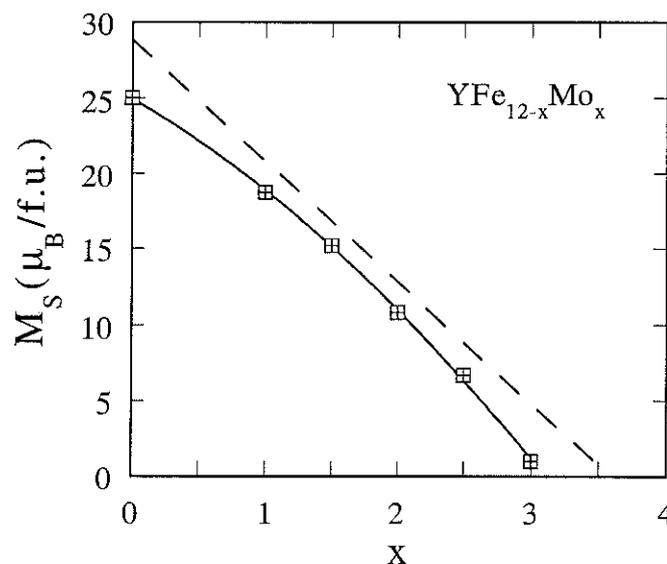


Fig. 5.19 : Variation expérimentale de l'aimantation spontanée à 4 K (carré). La signification de la courbe en continu et de la droite en pointillés est donnée dans le texte. L'incertitude sur M_s est inférieure à la taille du point expérimental

Le composé hypothétique YFe_{12} , d'après un calcul de structure de bandes [12], s'apparente à un ferromagnétisme faible. Cependant, de la figure 5.19, on s'aperçoit que lorsque le taux de molybdène augmente on se rapproche d'abord d'un comportement de type ferromagnétisme fort. On tend ensuite de nouveau vers un ferromagnétisme faible pour $x > 2.5$. Ces phénomènes sont liés à des effets opposés du remplissage électronique des états du molybdène et à une réduction de l'écart entre les niveaux de Fermi "up" et "down" des sous bandes résultant de la décroissance de l'énergie d'interaction. Notons que dans les séries binaires Y-Fe, on observe aussi une dérive vers un ferromagnétisme fort en fonction du taux croissant en yttrium.

b) Interactions d'échange

Belorizky et al. se sont intéressés à la dépendance des interactions spins-spins R-M en fonction de la nature de la terre rare (R), qui était jusqu'ici considérée comme constante suite aux similarités des structures de bandes pour l'ensemble des éléments R [19]. Leur analyse de la température de Curie révèle une certaine diminution du coefficient n_{RM} lorsque le numéro atomique de la terre rare augmente. Un facteur 2 est même obtenu entre les composés à base de praséodyme et ceux de thulium dans l'ensemble des séries étudiées. Cette variation a été attribuée à la variation de l'interaction entre les électrons 4f et 5d, laquelle est plus importante avec les terres rares légères suite à un plus fort recouvrement des couches 4f et 5d. On observe une réduction de 40% du rayon de la couche 4f (r_{4f}) contre seulement une diminution de 4% du rayon de l'atome R (r_R) entre les deux extrémités de la série. Ce phénomène appelé contraction des lanthanides est responsable de la modification de la distance de recouvrement des bandes 4f-5d. Cependant, dans le cas des éléments de terre rare lourdes, il est observée une faible différence $r_{4f} - r_{5d}$. De ce fait, nous pouvons considérer que le coefficient d'interactions entre spins est sensiblement le même pour $R = Gd, Ho$ et Er .

Nous avons reporté sur la figure 5.20, pour différentes concentrations en molybdène, l'évolution de la température de Curie en fonction du facteur de "de Gennes". Les composés avec $x = 3$ ne sont pas représentés sur cette figure, car certains ne s'ordonnent pas pour de telles concentrations. Nous avons analysé les variations $T_C = f(G_J)$, pour les éléments de terre rare magnétiques, à partir de la relation établie au paragraphe 2.2 :

$$T_C = \frac{1}{2} [T_{Fe} + \sqrt{T_{Fe}^2 + AG_J}] \quad (5.6)$$

En ajustant correctement les constantes T_{Fe} et A , nous avons obtenu, comme le montre la figure 5.20, une bonne correspondance entre les variations expérimentales et calculées (courbe en trait plein). Notons cependant que T_{Fe} , qui représente le température de Curie des sous réseaux de fer, est bien inférieure (jusqu'à 20% avec $x = 1$ et $x = 2$) à la température de Curie des composés $YFe_{12-x}Mo_x$ (symbolisés par des croix). Dans les composés binaires Y-Fe, on observe habituellement un coefficient d'échange n_{FeFe} supérieur à ceux qui sont directement déduits des composés avec $R = La$ où Lu . De plus, la température de Curie des alliages à base de lanthane ou de lutécium est généralement proche de T_{Fe} déduite d'une analyse basée sur l'équation 5.6. Ce résultat, déjà observé dans d'autres composés du même type, doit résulter du fait que l'yttrium n'est pas un

élément 4f. On est en présence d'une bande 4d (et non 5d) ce qui doit conduire à une structure électronique différente.

A partir de l'expression littérale des paramètres T_M et A (cf. § 2.2) on accède aux différents coefficients d'interactions d'échange. Rappelons brièvement ces expressions :

$$T_{Fe} = C_{Fe} n_{FeFe} \quad \text{avec } C_{Fe} = \frac{\mu_0 N_{Fe} 4S(S+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (5.7)$$

$$\text{et } 4T_{RM}^2 = A G_J = 4n_{RM}^2 C_R C_{Fe} \quad \text{avec } C_R = \frac{\mu_0 N_R g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (5.8)$$

$$\Rightarrow A = 16 \frac{n_{RM}}{\gamma} C_{Fe} \frac{\mu_0 N_R \mu_B^2}{3k_B} = 16 x n_{RM}^2 x C_{Fe} \frac{\mu_0 N_R \mu_B^2}{3k_B}$$

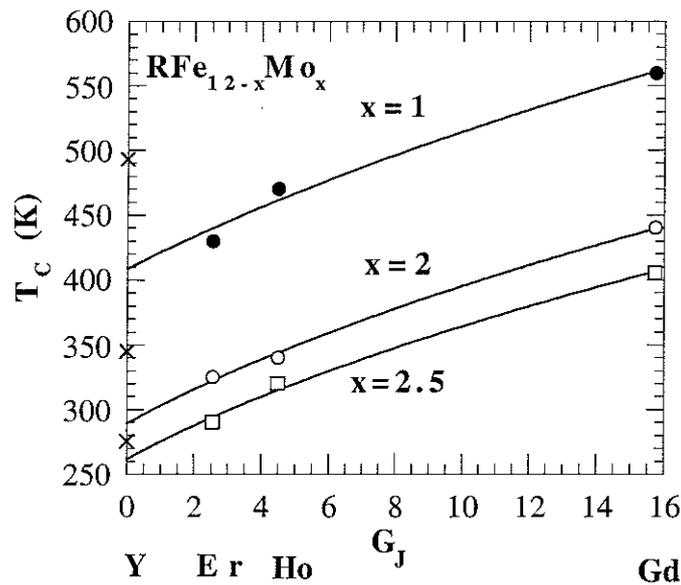


Fig. 5.20 : Evolution de la température de Curie avec le facteur de "de Gennes" $G_J = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$. Les symboles correspondent aux variations expérimentales et la courbe pleine à la variation analytique. Les croix correspondent aux composés à base d'yttrium ($G_J = 0$). L'incertitude expérimentale sur T_c ($\pm 5^\circ\text{C}$) est de l'ordre de grandeur des points expérimentaux.

Dans la formule 5.7, comme certains auteurs, nous avons déterminé le spin S du moment du fer à 0 K à partir de l'aimantation moyenne par atome de fer ($\langle \mu_{Fe} \rangle$). Cette détermination est délicate pour deux raisons: (i) il n'est pas facile dans des matériaux où le magnétisme 3d à un caractère itinérant de relier la valeur du spin au moment magnétique. Comme beaucoup d'auteurs, nous avons fixé S en prenant la moitié du moment moyen $\langle \mu_{Fe} \rangle$ (exprimé en μ_B) à 4K. (ii) pour des concentrations de molybdène élevées la détermination de $\langle \mu_{Fe} \rangle$, obtenue en supposant que le moment de terre rare est maximal ($G_J \mu_B$), conduit à des valeurs différentes d'une terre rare à l'autre. Pour chaque x , nous avons fixé $\langle \mu_{Fe} \rangle$ en prenant la moyenne fournie par les différentes $\langle \mu_{Fe} \rangle_{(R)}$ avec $R = Y, Gd, Ho, Er$.

Nous avons reporté dans le tableau 5.5 les différentes constantes fournies par l'analyse ainsi que les coefficients d'échange.

Il ressort de cette détermination plusieurs aspects intéressants :

- Comme on s'y attend on observe une diminution relative de T_{Fe} quand le taux de molybdène augmente. Compte tenu de la réduction du moment magnétique quand la concentration en molybdène augmente, on en déduit une augmentation de n_{FeFe} .

- Nous constatons également une augmentation de la valeur absolue du coefficient n_{RM} quand le taux de molybdène augmente. Quelle que soit la valeur de x , le coefficient n_{RM} est toujours inférieur au coefficient n_{FeFe} , l'écart est d'autant plus grand que la concentration en molybdène croît. Ce comportement est bien connu dans les composés 1.12. En effet, Zhong et al. ont obtenu des variations semblables pour les composés $RFe_{12-x}V_x$ [20]. Plus généralement, il est observé, dans le système binaire R-Fe, une augmentation des interactions d'échange R-Fe, au fur et à mesure que la proportion de terre rare augmente. En effectuant un calcul de structure de bandes sur les composé RFe_2 , Brook et al. ont trouvé une dépendance du couplage inter-réseau avec : (i) la valeur moyenne du spin des électrons 5d de R ($\langle S_{5d} \rangle$), (ii) le spin des électrons 3d du fer ($\langle S_{3d} \rangle$), (iii) l'intégrale d'échange K_{4f5d} . De plus ces auteurs ont établi la relation de proportionnalité suivante :

$$n_{RFe} \propto K_{4f5d} \frac{\langle S_{5d} \rangle}{\langle S_{3d} \rangle}$$

Dans les différents composés à base d'yttrium, nous avons déjà signalé une réduction du moment magnétique de spins lorsque la concentration en molybdène augmente. Malheureusement avec les terres rares magnétiques, aucune information directe n'est obtenue sur la variation de $\langle S_{5d} \rangle$. Cependant, le calcul de structure de bandes de Coehoorn [12], effectué sur plusieurs composés Y-Fe, montre que l'on peut s'attendre à une augmentation de $\langle S_{4d} \rangle$ lorsque le taux de fer diminue. Si nous supposons un comportement similaire de $\langle S_{5d} \rangle$ à celui de $\langle S_{4d} \rangle$, il apparaît clairement que le rapport $\langle S_{5d} \rangle / \langle S_{3d} \rangle$ croît avec la concentration en molybdène. Ainsi on peut comprendre qualitativement, l'augmentation du coefficient d'échange n_{RFe} dans la série $RFe_{12-x}Mo_x$.

| | x = 1 | x = 2 | x = 2.5 |
|----------------------------|------------|------------|------------|
| T_{Fe} (K) | 410 ± 10 | 289 ± 6 | 261 ± 8 |
| $\langle \mu_{Fe} \rangle$ | 1.8(1) | 1.4(2) | 1.0(4) |
| C_{Fe} (K) | 1.13(9) | 0.7(2) | 0.4(2) |
| n_{FeFe} | 360 ± 20 | 400 ± 100 | 700 ± 300 |
| n_{RM} | - 283 ± 20 | - 310 ± 30 | - 400 ± 70 |

Tableau 5.5 : Coefficients d'échange dans les composés $RFe_{12-x}Mo_x$

Avec les terres rares anisotropes Er et Ho le coefficient γ est inférieur à 1 ($\gamma = 1/3$ et $2/5$, respectivement) (cf. § 2.2). Le coefficient d'interaction entre le moment magnétique total $n_{RFe} = n_{RFX\gamma}$ est inférieur au coefficient d'interaction entre le moment magnétique de spins (n_{RM}). Ainsi, pour la concentration la plus riche en fer ($x = 1$), nous déduisons que $n_{ErFe} = -90$ et $n_{HoFe} = -108$. Ces valeurs sont légèrement inférieures à n_{ErFe} ($= -160$) et n_{HoFe} ($= -165$), obtenues à partir d'une analyse similaire faite par Hu et al. [21] sur les composés $RFe_{11}Ti$. Les températures de Curie des composés $RFe_{11}Ti$ à base d'éléments de terre rare magnétiques sont supérieures (en moyenne 50 K) à leurs homologues à base de molybdène. Dans $LuFe_{11}Ti$ et $LaFe_{11}Ti$, le coefficient n_{FeFe} a été estimé à 334. Cette valeur est légèrement inférieure à celle que nous avons estimée (360) pour les composés $RFe_{11}Mo$. Nous comprenons ainsi la nécessité de prendre pour la série au titane des valeurs de paramètres d'échange (R-Fe) supérieures à celles de la série au molybdène.

5.2 Conclusions

L'évolution des propriétés magnétiques et structurales des deux sous réseaux magnétiques en fonction du taux de fer a été étudiée sur les composés 1.12 stabilisés par le molybdène.

Le rayon de l'atome stabilisateur étant supérieur à celui du fer, nous avons alors vérifié la dilatation de la maille cristallographique avec le taux de molybdène. Les variations des distances inter-atomiques conduisent à une modification des propriétés magnétiques intrinsèques. Ainsi, l'augmentation de la concentration de l'élément stabilisateur entraîne :

- une réduction de la température de Curie pour un élément de terre rare donné,
- une diminution de l'aimantation moyenne des sous réseaux de fer,
- une forte sensibilité de l'anisotropie des sous réseaux de fer pour de faibles concentrations en molybdène,
- une faible modification de l'anisotropie des atomes de terre rare.

De ces deux derniers effets, il résulte que la température de réorientation de spins, associée au passage de la direction facile de l'axe c à une direction intermédiaire, augmente avec le taux de molybdène. Pour $x \geq 2$ l'anisotropie planaire de l'erbium domine suffisamment l'anisotropie axiale du fer pour qu'à basse température ($T = 10$ K) l'aimantation bascule dans le plan de base

Une analyse quantitative a montré d'une part que la croissance du paramètre $n_{FeFe}(x)$, qui domine les interactions d'échange, ne suffit pas à vaincre la forte réduction de l'aimantation spontanée des sous réseaux de fer $M_{Fe}(x)$, entraînant une réduction de la température de Curie quand x augmente. D'autre part, le coefficient d'interaction entre spins des deux sous réseaux (n_{RFe}) croît au fur et à mesure que le taux de molybdène augmente.

Bibliographie

- [1] H. Sun, M. Akayama, K. Tatami, H. Fujii, *Physica B*, 183 (1993) 33-39.
- [2] R. Vert, D. Fruchart, D. Gignoux, R. Skolozdra, *J. Magn. Magn. Mater.*, 174 (1997) 117. 1.
- [3] J. Yang, S. Dong, W; Mao, P. Xuan, Z. Liu, Y. Sun, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 1140.
- [4] G. Asti, Bolzoni, *J. Magn. Magn. Mater.*, 20 (1980) 29-43.
- [5] E. P. Tomey Lopez, Thèse Université de Grenoble, (1994).
- [6] X. C. Kou, T. S. Zhao, R. Grössinger, H. R. Kirchmayr, X. Li, and F. R. de Boer, *Physical Review B*, 47, 6, (1993) 3231.
- [7] X.C. Kou, T.S. Zhao, R. Grössinger, G. Wiesinger, J. P. Liu, F. R. de Boer, I. kleinschroth, H. Kronmüller, *Physical Review B* 51, 13, (1995) 8254-8265.
- [8] J. J. M. Franse, R. J. Radwanski, in : K.H. J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Matériaux*, Vol. 7, North-Holland, Amsterdam (1993) 379-501.
- [9] P. C. M. Gubbens, K. H. J. Buschow, *J. Phys. F*, 12 (1982) 15.
- [10] J. P. Gavnagnan, D. Givord, H. S. Li, *J. Voiron, Pysicsica B*, 149 (1988) 345.
- [11] P. Rhodes, E. P. Wohlfarth, *Proc. Roy. Soc, A* 273, (1963), 247-258.
- [12] R. Coehoorn, *J. Phys. Colloq.*, C8 (Paris) 49 (1988) 301.
- [13] A. R. Williams, V. L. Moruzzi, A. P. Malozemoff, K. Terakura, *IEEE Trans. Magn.*, 19 (1983) 1983.
- [14] A.P. Malozemoff, A. R. Williams, V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. B*, 19 (1984) 1620.
- [15] J. Friedel *Nuovo Cimento, Supl.* 7(2), (1958) 287.
- [16] K. Terakura, J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.*, 46 (1971) 1007.
- [17] S. Obbade, Thèse, Université de Grenoble (France), (1991).
- [18] R. Verhoef, F. R. de Boer, Z. D. Zhang, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn.Mater.*, 75 (1989) 319.

[19] E. Belorizky, M. A. Fremy, J. P. Gavigan, D. Givord, H. S. Li *J. Appl. Phys.*, 61, 8 (1987), 3971-3973.

[20] X. P. Zhong, F. R. Boer, D.B De Mooij, K. H. J. Buschow, *Journal of the less-Common Metals*, 163 (1990) 123-132.

[21] H. P. Hu, H. S. Li, J. P. Gavigan J. M. D. Coey, *J. Phys. condens. Matter*, 1, (1988) 755.

CHAPITRE 6

Vers de nouveaux matériaux riches en fer

L'étude fondamentale du chapitre précédent a mis en évidence la forte dépendance des propriétés magnétiques en fonction de la concentration en molybdène. Nous avons expliqué l'origine de la modification de ces propriétés. Si la température de Curie décroît quasiment linéairement avec la teneur en molybdène, l'aimantation spontanée et le champ d'anisotropie décroissent rapidement quand on passe de 1 à 2 atomes de molybdène par formule, puis varient plus lentement pour les concentrations supérieures. D'où l'idée d'orienter la recherche vers de nouveaux matériaux contenant d'autres éléments stabilisateurs M que ceux répertoriés dans la littérature (Ti, Cr, V, W, Re, Al, Si, ...). L'intention est d'obtenir des composés 1.12 qui auraient une concentration en élément M inférieure à 1 atome par formule unité. **L'objectif de cette recherche** est de développer, sur le marché des aimants permanents, des produits plus compétitifs que les aimants actuels. De nos jours, parmi les aimants les plus performants utilisés on trouve les composés SmCo_5 , qui ont un prix de revient élevé, et les aimants à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, qui ont un domaine d'application limité suite à leur faible température de Curie ($T_c \approx 300^\circ\text{C}$). De plus ces derniers composés s'oxydent facilement et un traitement de surface est souhaitable pour réduire la corrosion.

L'insertion d'éléments interstitiels Z (H, N, C) dans la structure métallique des composés magnétiques R-M a de fortes conséquences sur les propriétés magnétiques. La température de Curie des composés 1.12 se trouve augmentée en moyenne de 11% dans les hydrures, de 35% dans les nitrures et de 34% dans les carbures [1]. Dans les composés R_2Fe_{17} , la quantité d'atomes interstitiels insérée peut atteindre 5 atomes par formule contre 1 pour les composés 1.12. Cela conduit à une augmentation de la température de Curie de l'ordre de 100% avec les carbures et nitrures [2]. De plus, en raison de la liaison directe éléments interstitiels-atomes de terre rare dans la structure cristallographique, une certaine résistance à la corrosion peut être espérée surtout avec le carbone. L'ensemble de ces observations nous a conduits à carburer et hydrurer systématiquement tous nos composés.

Dans ce chapitre, après avoir expliqué le choix des éléments stabilisateurs, nous présentons et discutons les résultats obtenus sur les composés $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x\text{Z}$ avec $\text{M} = \text{Nb}$ et Ta et $\text{Z} = \text{H}$ et C . Nous nous intéressons ensuite plus en détail aux propriétés des composés $\text{RFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{Z}$ et $\text{RFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{Z}$.

6.1 Choix de l'élément M

Dans le chapitre 3, nous avons brièvement évoqué le rôle de l'élément M pour stabiliser la phase 1.12. Rappelons que cet élément doit posséder, **un rayon atomique supérieur à celui du fer et un nombre d'électrons de valence (p, d) inférieur à celui du fer.**

En se basant sur les volumes atomiques des différents sites de fer [3] ou en prenant en compte l'enthalpie de formation relative aux liaisons R-M et Fe-M [4], on peut expliquer la position occupée par l'élément stabilisateur (M) dans la structure quadratique 1.12.

A partir de ces critères de stabilisation, nous allons ici approfondir le raisonnement afin de prédire quels éléments pourraient prétendre stabiliser la phase 1.12 et en quelles proportions.

a) Formation des composés binaires

La prédiction de nouvelles structures dans un système binaire A-B pour une composition donnée nécessite la connaissance des facteurs intervenant dans l'énergie de cohésion et de stabilisation structurale des composés. Dans une approche phénoménologique, Miedema et al. proposent un modèle semi-empirique pour évaluer la cohésion des composés binaires exprimée en terme de chaleur de formation [5]. L'existence d'un composé stable requiert une chaleur de formation négative, alors que la non miscibilité correspond à une chaleur de formation positive. Deux contributions principales à la chaleur de formation sont distinguées. La première est positive, elle correspond à l'énergie nécessaire pour supprimer les discontinuités Δn_{ws} de la densité électronique à la limite de la cellule de Wigner-Seitz. La suppression de ces discontinuités peut se faire, soit par **changement de volume**, soit par **redistribution du caractère des électrons de valence**. La seconde contribution est négative, elle correspond à un transfert de charges global entre les deux blocs atomiques. Ce transfert est gouverné par la différence de potentiel de contact entre les deux métaux. Cette contribution a un caractère ionique ; elle est décrite par le paramètre ϕ^* , proportionnel à **l'électronégativité**. Globalement, l'enthalpie de formation d'un métal B dans un métal A (ΔH_{BA}), en négligeant l'énergie élastique due à la différence entre les paramètres de maille des deux métaux, est proportionnelle à :

$$\Delta H_{BA} \propto [-P(\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2]$$

Le rapport P/Q est trouvé identique dans de nombreux systèmes. La chaleur de formation de l'alliage ou du composé est alors négative pour $(\Delta\phi^* / \Delta n_{ws}^{1/3})^2 > Q/P$.

Dans les composés intermétalliques 3d-4f, cette dernière inégalité est vérifiée avec les métaux de transition Mn, Fe, Co et Ni. Au contraire, l'existence de composés à base de titane, de vanadium ou de chrome est improbable car la chaleur de formation est positive.

D'autres études semi-empiriques ont également été menées par plusieurs auteurs. Citons celle conduite par Villars qui a construit des cartes de structures tri-dimensionnelles dont les coordonnées sont l'électronégativité, la taille et le nombre d'électrons de valence

des atomes [6]. Pettifor a critiqué ces cartes qui ne prennent pas en compte l'importance du caractère chimique de l'élément. Ce dernier auteur introduit une échelle chimique phénoménologique à une dimension caractérisée par le nombre de Mendeleev M_a [7]. La seule contrainte imposée est l'interdiction du recouvrement entre groupes adjacents. Ces cartes unidimensionnelles, représentées sur la figure 6.1, permettent une excellente séparation de tous les composés binaires et sont très utiles pour la recherche de nouveaux systèmes ternaires (ou quaternaires) présentant des structures cristallographiques déjà existantes dans les systèmes binaires. En effet, Pettifor propose de traiter les systèmes ternaires comme des systèmes pseudo-binaires avec des nombres de Mendeleev moyens [8]. L'examen des diagrammes de phases binaires permet alors de choisir la nature de l'élément et la composition nécessaire pour atteindre dans un système ternaire, le domaine de formation d'une structure de type binaire donnée.

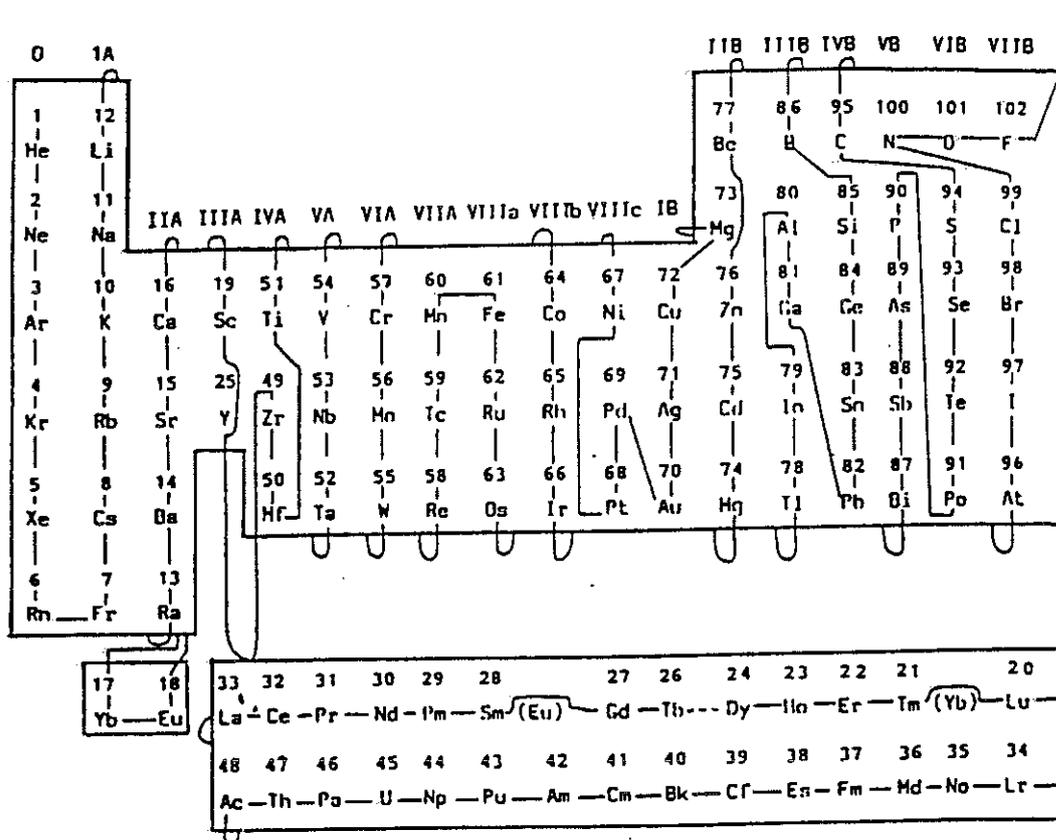


Fig. 6.1 : Valeur du nombre de Mendeleev à travers le tableau périodique

b) A propos de la phase 1.12

Dans le cas des composés quadratiques ThMn_{12} , les cartes de Pettifor prévoient que la phase puisse être obtenue par substitution au fer d'éléments de transition situés à sa gauche dans la table périodique. La structure de type ThMn_{12} est effectivement stabilisée dans les systèmes ternaires $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ pour $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Mn}$ (cf. § 3).

Les composés au titane ont été largement étudiés. Dans ces matériaux la phase 1.12 est stable pour des concentrations comprises entre 1 et 2 atomes de titane. Le nombre de

Mendeleev moyen M_m des éléments de transition s'obtient à partir de la moyenne arithmétique suivante :

$$M_m = \frac{(12 - x)M_{Fe} + xM_M}{12} \quad (6.1)$$

où M_M et M_{Fe} , désignent le nombre de Mendeleev de l'élément stabilisateur et du fer, respectivement. Ainsi, nous obtenons un nombre moyen M_m voisin de 60.2 pour $x = 1$ et de 59.3 pour $x = 2$, pour les composés au titane. Ce nombre est proche du nombre de Mendeleev 60 observé avec le manganèse. De plus, les composés 1.12 stabilisés avec du manganèse présentent un large domaine de solubilité ($2 < x < 12$), et pour la concentration maximale en fer ($x = 2$), on obtient un nombre moyen de Mendeleev égal à 60.2. En calculant, pour les différents éléments stabilisateurs M cités précédemment, on s'aperçoit que :

$$59.3 \leq M_m \leq 60.6 \quad (6.2)$$

Nous constatons que parmi les éléments situés à gauche du fer dans la carte de Pettifor, il apparaît entre le manganèse et le titane, deux éléments qui peuvent prétendre à la stabilisation de la phase 1.12. Il s'agit du niobium ($M_m = 53$) et du tantale ($M_m = 52$). A partir de la relation (6.1) et de l'inégalité (6.2), il en ressort que ces deux éléments pourraient stabiliser la phase 1.12 avec des concentrations en fer relativement élevées. En effet avec le niobium on a $0.6 \leq x \leq 2.6$ et avec le tantale $0.6 \leq x \leq 2.3$.

Parallèlement aux travaux de recherche reportés ici, une équipe chinoise s'est intéressée aux composés 1.12 stabilisés par le niobium [9]. Il a été montré que cet élément pouvait être introduit en très faible quantité avec des éléments de terre rare lourde dans un faible domaine de solubilité ($0.5 < x < 0.7$). Ce taux est bien plus étroit que celui déduit à partir du nombre moyen de Mendeleev. Rappelons que l'approche de Pettifor est basée sur une échelle chimique phénoménologique, et qu'elle ne tient absolument pas compte de la position cristallographique de l'élément M . Focalisons maintenant, l'analyse sur les facteurs intervenant dans la stabilisation de la phase 1.12.

c) Effet de volume, électronégativité, nombre d'électrons de valence

Lorsque les éléments stabilisateurs appartiennent à la famille des métaux de transition, ils ont tendance à occuper les sites cristallographiques $8i$. Des raisons volumiques $V(8i) > V(8j) > V(8f)$, (V représentant le volume des cellules de Wigner-Seitz des sites $8i$, $8j$, $8f$, respectivement) et des différences d'enthalpie de formation entre les liaisons $R-M$ et $Fe-M$ (cf. § 3.2) sont généralement mises en avant pour expliquer cette préférence.

Le site $8i$ de la structure 1.12 est le site où la distance moyenne entre atome de fer est la plus grande. Ce site correspond au site de substitution des éléments stabilisateurs appartenant à la famille des métaux de transition. **La densité électronique au niveau de ce site ne doit pas être trop élevée.** L'effet préférentiel est accentué par le fait que ce site possède le volume de la cellule de Wigner-Seitz le plus élevé parmi les sites d'ordre 8, le rendant propice à accueillir des éléments de rayon plus large.

Dans les histogrammes ci dessous des figures 6.2 et 6.3, nous reportons les rayons atomiques, le nombre d'électrons de valence et l'électronégativité définie selon l'échelle de Pauling pour les différents éléments qui apparaissent dans les phases R (T-M)₁₂.

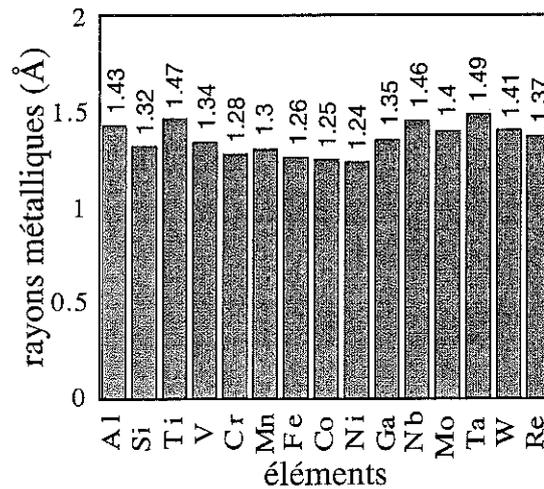


Fig. 6.2 : Histogramme des rayons métalliques des différents éléments.

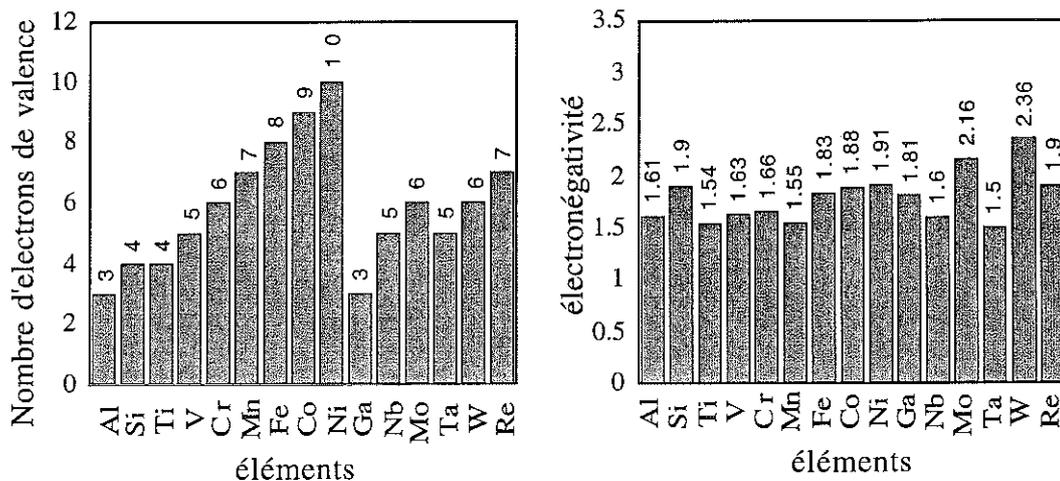


Fig. 6.3 : Nombre d'électrons de valence (gauche) et électronégativité (droite) définis selon l'échelle de Pauling des différents éléments

Le composé RFe₁₂ n'existe pas car le rayon atomique du fer est inférieur à celui du manganèse d'une part, et la différence électronégativité terre rare-M (M = Fe ou Mn) et le nombre d'électrons de valence sont supérieurs avec M = Fe d'autre part. De ce fait la densité électronique au niveau du site 8i est trop importante et le composé est instable. De même, bien que possédant peu d'intérêt potentiel, le composé RCr₁₂ est instable : peuvent en être considérées responsables la densité électronique du Cr trop élevée (en raison d'un rayon du chrome inférieur à celui du manganèse) et l'électronégativité supérieure du chrome.

La stabilisation de la phase 1.12 pour les composés intermétalliques R-Fe impose de substituer une partie du fer par des éléments M, possédant un nombre d'électrons de valence inférieur à celui du fer et un rayon atomique supérieur à celui du fer. Ces premiers critères permettent de limiter le choix de l'élément stabilisateur, en s'orientant plutôt vers les matériaux situés à gauche du fer dans le tableau de Mendeleev. Il ne faut pas non plus oublier de prendre en compte la différence d'électronégativité entre l'élément stabilisateur et la terre rare.

Parmi, les éléments stabilisateurs ($M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Mo, W, Re}$), on notera que les éléments M qui ont les critères suivants :

- rayon atomique supérieur à celui du fer,
- nombre d'électrons de valence inférieur à celui du fer,
- électronégativité inférieure à celle du fer,

conduisent à une bonne solubilité de l'élément stabilisateur dans la phase 1.12 (Mn, Cr, V, Mo).

Outre que ces critères qui ont plutôt tendance à réduire la densité électronique du fer, il est nécessaire de prendre en compte les contraintes stériques liées aux éléments M qui ont un rayon atomique élevé. Ainsi pour les composés au titane, le rayon de 1.41 Å conduit à un plus faible domaine d'existence ($1 \leq x \leq 2$).

A partir de ces différentes constatations, on peut s'attendre à une possibilité éventuelle de stabiliser la phase 1.12 avec le tantale et le niobium. Cependant, en raison du rayon élevé de ces deux derniers éléments, il est peu pensable d'obtenir un taux de solubilité aussi étendue que celui annoncé dans le paragraphe 6.1.b.

6.2 Synthèse et caractéristiques des composés $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ avec $0.5 < x < 1$ et $M = \text{Ta, Nb}$

Une attention particulière a été portée aux composés $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ avec $M = \text{Ta, Nb}$ pour $R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ et Y. Différentes concentrations en métal M ont été testées. Les diagrammes de diffraction X, effectués sur poudre, nous ont permis d'identifier les différentes phases en présence.

a) Domaine de stabilité

Pour $M = \text{Ta}$

- Aucun composé possédant la phase 1.12 n'a pu être obtenu avec les terres rares légères ou avec l'yttrium. Les phases apparaissant dans le diagramme sont du type $\text{R}_3(\text{Fe,Ta})_{29}$ [10] et R_2Fe_{17} [2].

- Pour $0.5 < x < 0.7$, les diagrammes de diffraction X des composés à base de terre rare lourde ($R = \text{Tb}$ à $R = \text{Lu}$) montrent la présence d'une phase de type ThMn_{12} .

Cependant d'autres phases telles que R_2Fe_{17} (type Th_2Ni_{17}), RFe_2 et $Fe\alpha$ ont également été stabilisées. Des recuits d'homogénéisation ont été effectués sur l'ensemble de ces échantillons. Pour cela, nous les avons portés à $850^\circ C$ pendant deux semaines. Ce traitement a permis d'augmenter la proportion de phase 1.12 au détriment des autres phases. Une microanalyse X réalisée à partir d'images obtenues par microscopie à balayage sur les $RFe_{12-x}Ta_x$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Lu$) a permis d'évaluer la proportion de chaque phase pour $x = 0.5, 0.75$ et 1 . Sur la figure 6.4, nous avons représenté pour $R = Dy$ les proportions relatives des différentes phases. Pour $x = 0.5$, le pourcentage de la phase 1.12 est maximal, mais celui des phases magnétiques annexes ($Fe\alpha$ et $Dy_2(Fe,Ta)_{17}$) n'est pas minimal. Afin de limiter la concentration en impuretés magnétiques dans les composés, nous avons préféré nous intéresser à la série $RFe_{11.4}Ta_{0.6}$.

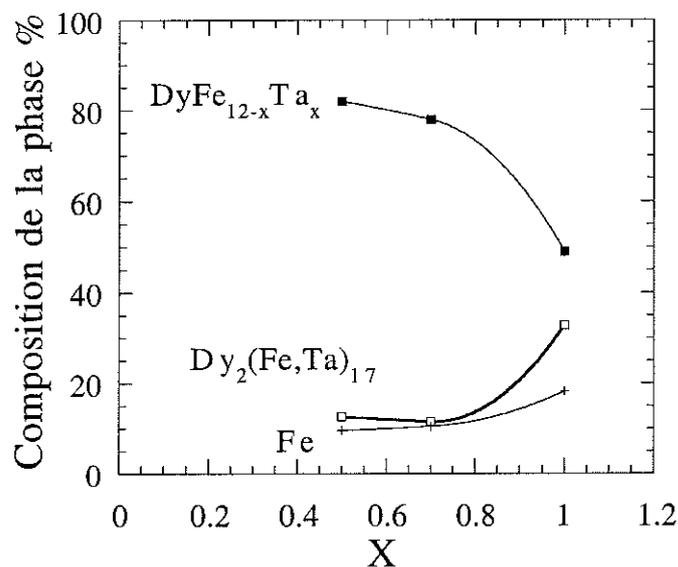


Fig. 6.4 : Pourcentages des différentes phases en fonction de la teneur en tantale.

Pour R = Nb

Suite aux résultats récemment obtenus par Hu et al. [9] sur les composés $RFe_{11.35}Nb_{0.65}$ et leurs nitrures, nous avons immédiatement focalisé nos efforts sur les composés $RFe_{11.35}Nb_{0.65}$.

b) Paramètres cristallographiques et températures de Curie

Pour chacune des deux séries $RFe_{11.4}Ta_{0.6}$ et $RFe_{11.35}Nb_{0.65}$, nous avons reporté respectivement dans les tableaux 6.2 et 6.3 les paramètres cristallographiques de la phase 1.12 (analyse des diagrammes de diffraction X), et leur température de Curie (balance thermomagnétique (cf. § 1.2.2)). La variation des paramètres a et c en fonction de la terre rare se fait de manière identique à celle déjà observée sur les composés au molybdène (cf. § 5.1), à savoir :

- le paramètre a diminue sensiblement avec le numéro atomique croissant,

- le paramètre c est quasiment constant.

Les températures de Curie sont proches dans les deux séries. L'évolution en fonction de la terre rare, caractérisée par le facteur de "de Gennes" G_J , sera discutée ultérieurement.

| R | a (Å) | c(Å) | V(Å ³) | T _c (K) |
|----|----------|----------|--------------------|--------------------|
| Tb | 8.522(1) | 4.781(1) | 347.2 | 568 |
| Dy | 8.509(2) | 4.781(1) | 346.2 | 547 |
| Ho | 8.502(2) | 4.782(1) | 345.7 | 526 |
| Er | 8.487(1) | 4.780(1) | 344.3 | 520 |
| Lu | 8.469(2) | 4.777(1) | 342.6 | 505 |

Tableau 6.2 : Données cristallographiques et températures de Curie des composés RFe_{11.4}Ta_{0.6}

| R | a (Å) | c(Å) | V(Å ³) | T _c (K) |
|----|-------|-------|--------------------|--------------------|
| Y | 8.530 | 4.800 | 349.3 | 522 |
| Gd | 8.550 | 4.818 | 352.2 | 600 |
| Tb | 8.518 | 4.807 | 348.8 | 553 |
| Dy | 8.512 | 4.802 | 344.9 | 534 |
| Ho | 8.503 | 4.805 | 347.4 | 523 |
| Er | 8.485 | 4.801 | 345.6 | 507 |

Tableau 6.3 : Données cristallographiques et températures de Curie des composés RFe_{11.35}Nb_{0.65}

6.3 Synthèse et caractéristiques des composés interstitiels

La préparation des composés interstitiels RFe_{11.35}Nb_{0.65}Z_y et RFe_{11.4}Ta_{0.6}Z_y avec (Z = H, C) a été réalisée selon les modes opératoires présentés dans le paragraphe 1.1.3.

a) Concentration en élément interstitiel

Pour Z = H

La détermination du taux d'hydrogène par une technique gravimétrique est relativement imprécise, vu le faible taux d'hydrogène inséré dans les composés 1.12.

Pour $Z = C$

Le taux de carbone inséré a été déduit d'une étude que l'on a réalisée sur l'évolution du volume en fonction du taux de carbone y dans la série $\text{HoFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}_y$ [11]. Rappelons seulement que pour cette étude, différentes parties du lingot de $\text{HoFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ ont été mélangées avec des proportions variées d'anthracène ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$). La quantité de carbone (y) contenue dans les composés peut être différente de la quantité libérée par la décomposition de $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (C^l : carbone libéré). Pour apprécier cette différence, nous avons affiné la structure cristallographique par diffraction neutronique sur les différents alliages $\text{HoFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5} + C^l$. Le tableau 6.4 donne les résultats de cette analyse.

| C^l | y | $\Delta V/V_0$ (%) |
|-------|------|--------------------|
| 0.0 | 0.0 | 0 |
| 0.25 | 0.22 | 1 |
| 0.5 | 0.48 | 2.3 |
| 0.7 | 0.67 | 2.5 |
| 1 | 0.88 | 2.9 |
| 1.5 | 0.99 | 3.3 |

Tableau 6.4 : Différence entre le taux de carbone libéré par décomposition de $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ et le taux de carbone inséré dans les composés $\text{HoFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}_y$. Variation du volume en fonction du taux de carbone. V_0 représente le volume du composé pour $y = 0$

Suite à ces résultats, les composés de $\text{RFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ et $\text{RFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}$ ont été carburés en prenant $C^l = 1.5$. Nous avons quantifié approximativement le taux de carbone (y) dans nos deux séries à partir du rapport $\Delta V/V_0 = f(y)$ obtenu dans les composés $\text{HoFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}_y$.

b) Paramètres cristallographiques et températures de Curie

Les données cristallographiques et la température de Curie des composés hydrurés et carburés des deux séries sont rassemblées dans les tableaux 6.5 et 6.6.

La figure 6.5 montre la décroissance du volume avec la taille du métal de terre rare pour les familles d'alliages, d'hydrures et de carbures. Sur cette même figure, nous avons également reporté la variation de volume attendue pour un carbure saturé ($\Delta V/V_0 = 3.3\%$).

| R, Z _y | a(Å) | c(Å) | $\Delta V/V_0$ (%) | T _c (K) | $\Delta T_c/T_{c0}$ (%) |
|-------------------|----------|----------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| Tb H | 8.551(1) | 4.799(1) | 1.1 | 608 | 7.0 |
| C _{0.8} | 8.573(3) | 4.863(2) | 2.9 | 729 | 28.3 |
| Dy H | 8.550(2) | 4.798(1) | 1.3 | 597 | 9.1 |
| C ₁ | 8.564(4) | 4.874(4) | 3.2 | 728 | 33.1 |
| Ho H | 8.538(2) | 4.794(1) | 1.1 | 583 | 10.8 |
| C _{0.7} | 8.563(2) | 4.842(1) | 2.7 | 716 | 36.0 |
| Er H | 8.508(2) | 4.782(1) | 0.5 | 560 | 7.7 |
| C ₁ | 8.577(2) | 4.836(1) | 3.3 | 716 | 37.7 |
| Lu H | 8.504(2) | 4.782(1) | 0.9 | 545 | 7.7 |
| C ₁ | 8.574(2) | 4.818(1) | 3.3 | 719 | 42.4 |

Tableau 6.5 : Données cristallographiques et températures de Curie des composés RFe_{11.4}Ta_{0.6}Z_y (Z = H, C).

| R, Z _y | a(Å) | c(Å) | $\Delta V/V_0$ (%) | T _c (K) | $\Delta T_c/T_{c0}$ (%) |
|-------------------|-------|-------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| Y H | 8.530 | 4.790 | -0.2 | 563 | 7.8 |
| C _{0.9} | 8.609 | 4.856 | 3.05 | 703 | 34.7 |
| Gd H | 8.570 | 4.800 | 0.1 | 663 | 10.5 |
| 0.5 | 8.584 | 4.884 | 2.18 | 718 | 20.0 |
| Tb H | 8.553 | 4.810 | 0.89 | 603 | 9.0 |
| C ₁ | 8.588 | 4.882 | 3.24 | 708 | 28.0 |
| Dy H | 8.559 | 4.793 | 0.91 | 588 | 9.2 |
| C _{0.6} | 8.562 | 4.886 | 2.53 | 696 | 30.3 |
| Ho H | 8.543 | 4.803 | 0.92 | 580 | 10.9 |
| C _{0.7} | 8.562 | 4.864 | 2.64 | 706 | 35.0 |
| Er H | 8.520 | 4.791 | 0.65 | 549 | 7.9 |
| C ₁ | 8.568 | 4.864 | 3.3 | 706 | 38.7 |

Tableau 6.6 : Données cristallographiques et températures de Curie des composés RFe_{11.35}Nb_{0.65}Z_y (Z = H, C).

A l'intérieur d'une famille (cf. Fig 6.5), nous vérifions bien que le volume diminue lorsque le numéro atomique de l'élément de terre rare augmente. De plus, le volume de la maille croît avec la nature de l'élément interstitiel selon le schéma alliages, hydrures, carbures (non stoechiométriques) et carbures ($x = 1$). Les éléments interstitiels occupent le site 2b (0,0,1/2) de la structure quadratique (d'après les résultats de l'étude de diffraction neutronique (cf. § 6.5)), et l'augmentation de volume est d'autant plus grande que le volume de l'atome inséré est important. Les études de diffraction neutronique réalisées par Tomey sur les composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ et leurs interstitiels (N, C, H) ont permis de suivre ces mécanismes d'évolution [1] :

Il a été observé que :

- ces éléments interstitiels provoquent une expansion du réseau dans le plan de base, où se succèdent les atomes R-Fe(8i)-Fe(8i)-R selon l'axe *a*. Les sous réseaux 3d se trouvent dilatés et le site 2a est relaxé donnant à R plus de place.

- Selon l'axe *c*, l'élément inséré provoque un étirement de la bi-pyramide R-4Fe(8j) conduisant à l'augmentation de ce paramètre.

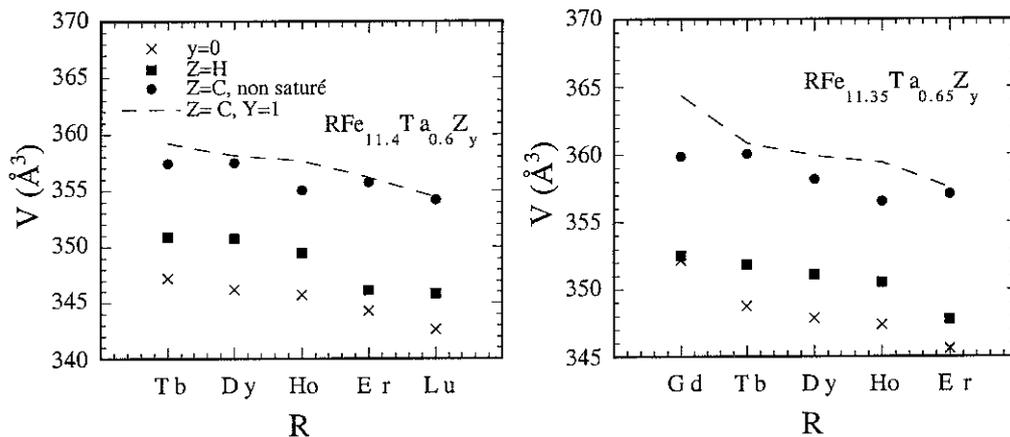


Fig. 6.5 : Evolution du volume de la maille élémentaire en fonction de R pour les différentes séries composés, hydrures et carbures. Le trait en pointillé représente la variation attendue pour un composé saturé en carbone ($y = 1$).

Sur les histogrammes de la figure 6.6, pour chacune des deux séries, nous comparons les températures de Curie des composés interstitiels à celles de leurs composés pour différentes terres rares. Les températures de Curie, des composés nitrurés à base de niobium obtenus par Hu, sont également reportées sur ces histogrammes [9] (carrés joints par une courbe en trait plein).

Ces deux histogrammes font apparaître :

- une augmentation de la température de Curie des composés interstitiels par rapport aux composés bruts d'environ 8.8% pour les hydrures et 32.3% pour les carbures,

- une température d'ordre supérieure pour les composés azotés par rapport à celle des interstitiels au carbone correspondants,
- une supériorité de la T_c des alliages carburés ou nitrurés par rapport à celle des composés à base de $Nd_2Fe_{14}B$,
- un effet de nivellement de la température de Curie pour les composés au carbone.

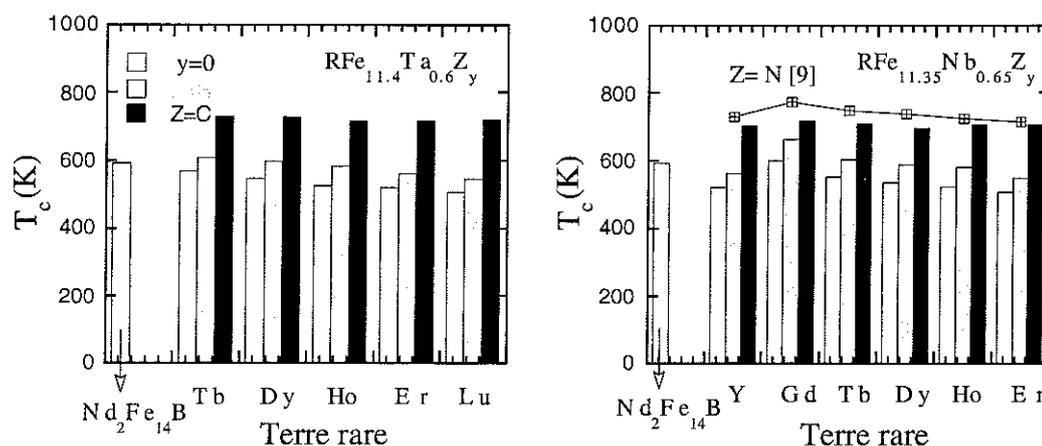


Fig. 6.6 : Histogrammes des températures de Curie pour les séries $RFe_{11.4}Ta_{0.6}Z_y$ et $RFe_{11.35}Nb_{0.65}Z_y$

6.4 Analyse des températures de Curie

Nous allons analyser l'évolution de la température de Curie en fonction de l'élément de terre rare, identifié par son facteur de "de Gennes" (G_J), d'une manière analogue à celle que nous avons effectuée pour les composés à base de molybdène. Rappelons simplement que la difficulté de cette analyse réside dans la détermination du moment magnétique moyen $\langle \mu_{Fe} \rangle$ des atomes de fer. Nous avons constaté dans le chapitre précédent, pour des concentrations élevées en atomes de fer, une légère disparité dans cette détermination pour différents éléments de terres rares. Ici, nous avons déduit $\langle \mu_{Fe} \rangle$ à partir de la comparaison entre les mesures neutroniques et les mesures d'aimantation réalisées sur des composés à base de holmium (cf. § 6.5).

Sur le graphique 6.7 nous comparons les températures de Curie déterminées expérimentalement (symboles) avec les courbes affinées à l'aide de l'expression (2.9) (cf § 2.2) (trait en pointillé).

Les paramètres (T_{Fe} , A) résultant des variations affinées, ainsi que les coefficients d'interactions d'échange sont regroupés dans les tableaux 6.7 et 6.8. Nous remarquons un accroissement de la température de Curie dans les interstitiels, essentiellement lié à l'augmentation de T_{Fe} . La variation relative de T_{Fe} par rapport au composé parent est d'environ 9% pour les hydrures, 43% pour les carbures et 45 % pour les nitrures. Compte tenu du moment moyen du fer, il s'ensuit une augmentation de l'interaction Fe-Fe après insertion de l'interstitiel, augmentation bien plus marquée avec les nitrures et les carbures. Ce résultat est habituel compte tenu de la variation de cette interaction en

fonction de la distance donnée par la courbe de Néel Slater [12]. Remarquons également que l'aimantation moyenne par atome de fer dans le composé se trouve faiblement amplifiée après insertion de H, N, C. Celle du composé carburé est même proche de l'aimantation moyenne du fer obtenue dans les composés hypothétiques RFe_{12} (2.08) [13].

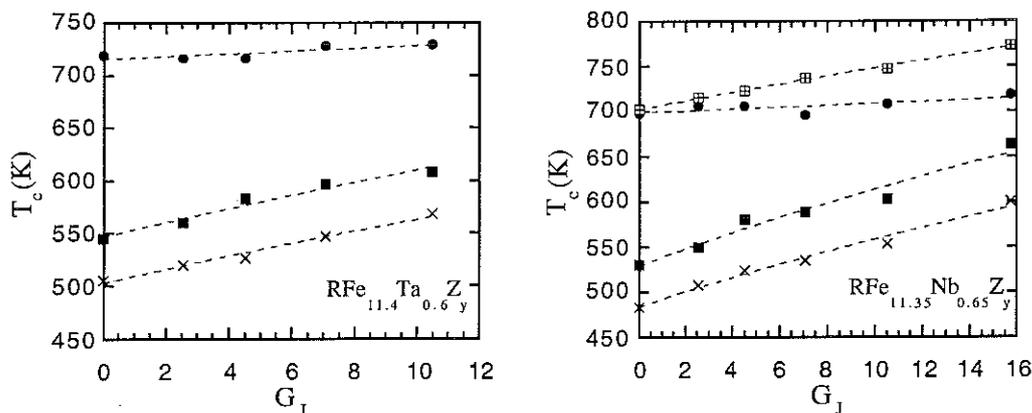


Fig. 6.7 : Températures de Curie en fonction du facteur de " de Gennes" G_J , pour les alliages (croix), les hydrures (carré plein), les carbures (cercle), les nitrures [9] (carré + croix) des deux séries. Les courbes en traits discontinus représentent les affinements.

| | Composés | Hydrures | Carbures |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| T_{Fe} (K) | 502 ± 3 | 545 ± 5 | 715 ± 3 |
| $\langle \mu_{Fe} \rangle$ (μ_B) | 1.91 ± 0.04 | 1.93 ± 0.06 | 2.07 ± 0.05 |
| n_{FeFe} | 390 ± 10 | 420 ± 10 | 500 ± 15 |
| n_{RFe} | -211 ± 4 | -220 ± 10 | -105 ± 25 |
| n_{HoFe} | -84 ± 2 | -88 ± 4 | -42 ± 10 |

Tableau 6.7 : Paramètres affinés pour la série $RFe_{11.4}Ta_{0.6}Zy$

| | Composés | Hydrures | Carbures | Nitrures |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| T_{Fe} (K) | 483 ± 7 | 530 ± 10 | 698 ± 6 | 702 ± 2 |
| $\langle \mu_{Fe} \rangle$ (μ_B) | 1.80 ± 0.05 | 1.84 ± 0.05 | 2.05 ± 0.05 | 2.0 ± 0.05 |
| n_{FeFe} | 415 ± 5 | 445 ± 10 | 505 ± 14 | 532 ± 20 |
| n_{RFe} | -247 ± 5 | -270 ± 15 | -96 ± 30 | 210 ± 5 |
| n_{HoFe} | -99 ± 2 | -108 ± 6 | -38 ± 10 | 84 ± 2 |

Tableau 6.8 : Paramètres affinés pour la série $RFe_{11.35}Nb_{0.65}Zy$

Le paramètre r_{RFe} varie peu entre le composé et l'hydrure, alors qu'il tend à décroître pour le nitrure et le carbure. Parmi ces deux derniers composés interstitiels, la valeur supérieure obtenue dans le cas des nitrures explique que les températures d'ordre des composés avec des éléments de terre rare magnétique soient plus grandes avec N. De plus, la faible intensité de l'interaction R-Fe dans les composés carburés explique l'effet de nivellement des températures de Curie observé dans les deux séries $\text{RFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{C}_y$ et $\text{RFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$. Un comportement similaire a déjà été signalé dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_y$ avec $Z = \text{C}$ par Hurley et al. [14] et avec $Z = \text{N}$ par Lowenhaupt [15].

6.5 Anisotropie des composés $\text{RFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{Z}_y$ et $\text{RFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{Z}_y$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Ho}$ et $\text{Z} = \text{H}, \text{C}$).

Pour étudier l'anisotropie des deux sous réseaux dans les composés $\text{R}(\text{Fe},\text{Nb})_{12}$ et $\text{R}(\text{Fe},\text{Ta})_{12}$ et leurs composés interstitiels, nous avons restreint la recherche aux composés à base d'éléments de terre rare non magnétique ($\text{R} = \text{Lu}$) et d'un élément de terre rare magnétique ($\text{R} = \text{Ho}$). Cette dernière a été choisie en raison des fortes modifications apportées par les éléments interstitiels sur le diagramme de phases magnétiques généralement observé avec les composés à base d'holmium [cf. § 3.5]. Suite à la similarité des résultats obtenus sur les deux familles, nous présentons ici ceux des composés à base de niobium. Nous signalerons éventuellement les quelques différences avec les matériaux avec $\text{M} = \text{Ta}$.

a) Mesures sur poudre orientée

L'axe de facile aimantation a été déterminé à 300 K comme auparavant par diffraction de rayons X sur des poudres orientées. A 300 K, à l'exception des composés $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$ et $\text{LuFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{C}_y$ qui ont leur axe de facile aimantation dans le plan de base, les autres matériaux ont leur direction de facile aimantation selon l'axe c . En tenant compte de ces critères, nous avons orienté les poudres sous champ selon la technique indiquée au paragraphe 1.3.1.b. Nous avons ensuite effectué une mesure des composantes polaires de l'aimantation sur les différentes poudres dans la gamme 4-300 K et sous un champ de 1 tesla. De la variation angulaire de ces composantes (cf. § 2.3), nous pouvons repérer les axes de symétrie. Nous avons ensuite effectué des mesures d'aimantation selon la direction d'alignement de facile aimantation et perpendiculairement à cette dernière.

Sur les figures 6.8, 6.9, 6.10, nous avons rassemblé les courbes des composantes polaires (partie gauche) et les courbes d'aimantation (partie droite) correspondant aux trois types de comportements observés.

(i) Axe c de facile aimantation à toutes températures : Ce comportement illustré sur la figure 6.8 pour le composé $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ est celui également rencontré dans les composés $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$, $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ et $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$. Remarquons également que $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ est le seul composé qui présente à 4 K, comme dans $\text{HoFe}_{11}\text{Mo}$, une FOMP selon la direction de difficile aimantation pour un champ critique de $\mu_0 H_C = 2.6$ T. La légère courbure positive qui apparaît pour le même champ selon la direction [001] pourrait résulter d'une quantité résiduelle de cristallites non alignés.

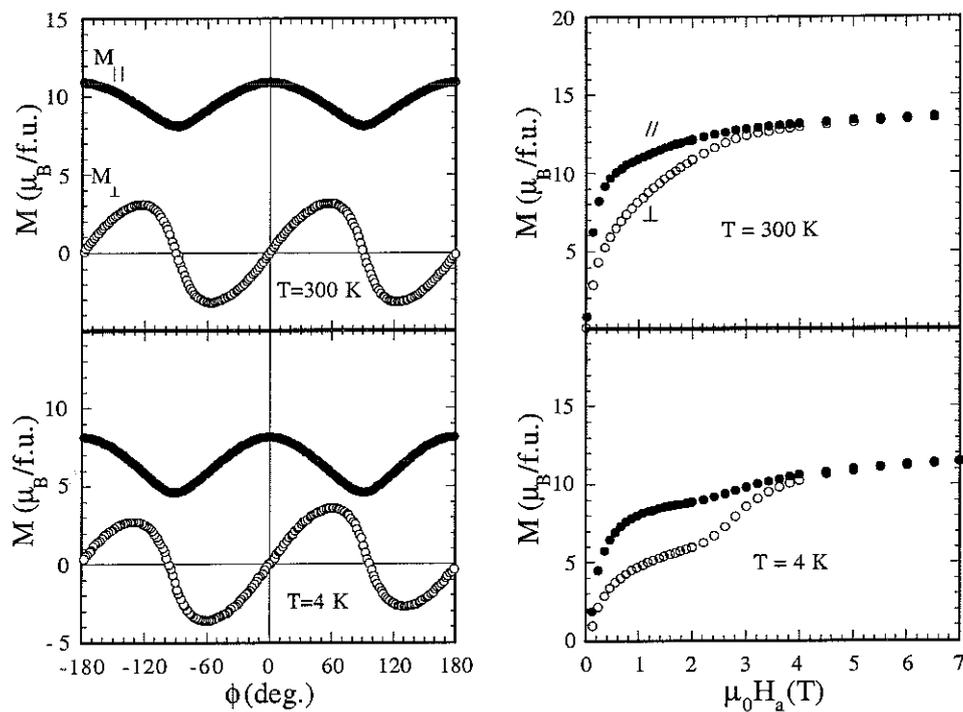


Fig. 6.8 : $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$: Mesures des composantes polaires sous un champ appliqué de 1 T (à gauche) et mesures d'aimantation (à droite)

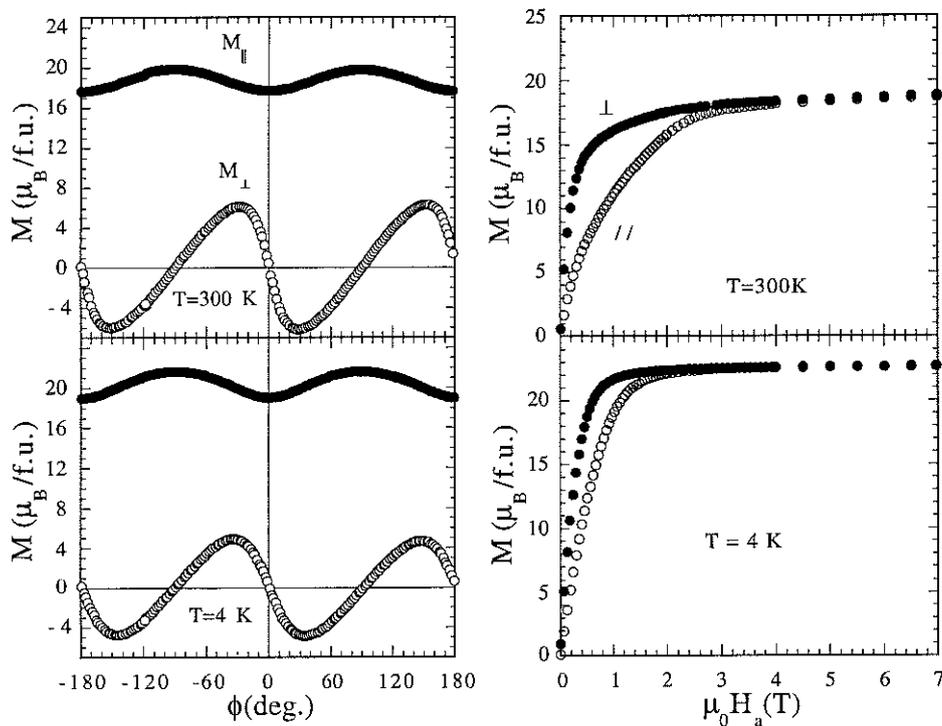


Fig. 6.9 $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$: Mesures des composantes polaires sous un champ appliqué de 1 T (à gauche) et mesures d'aimantation (à droite)

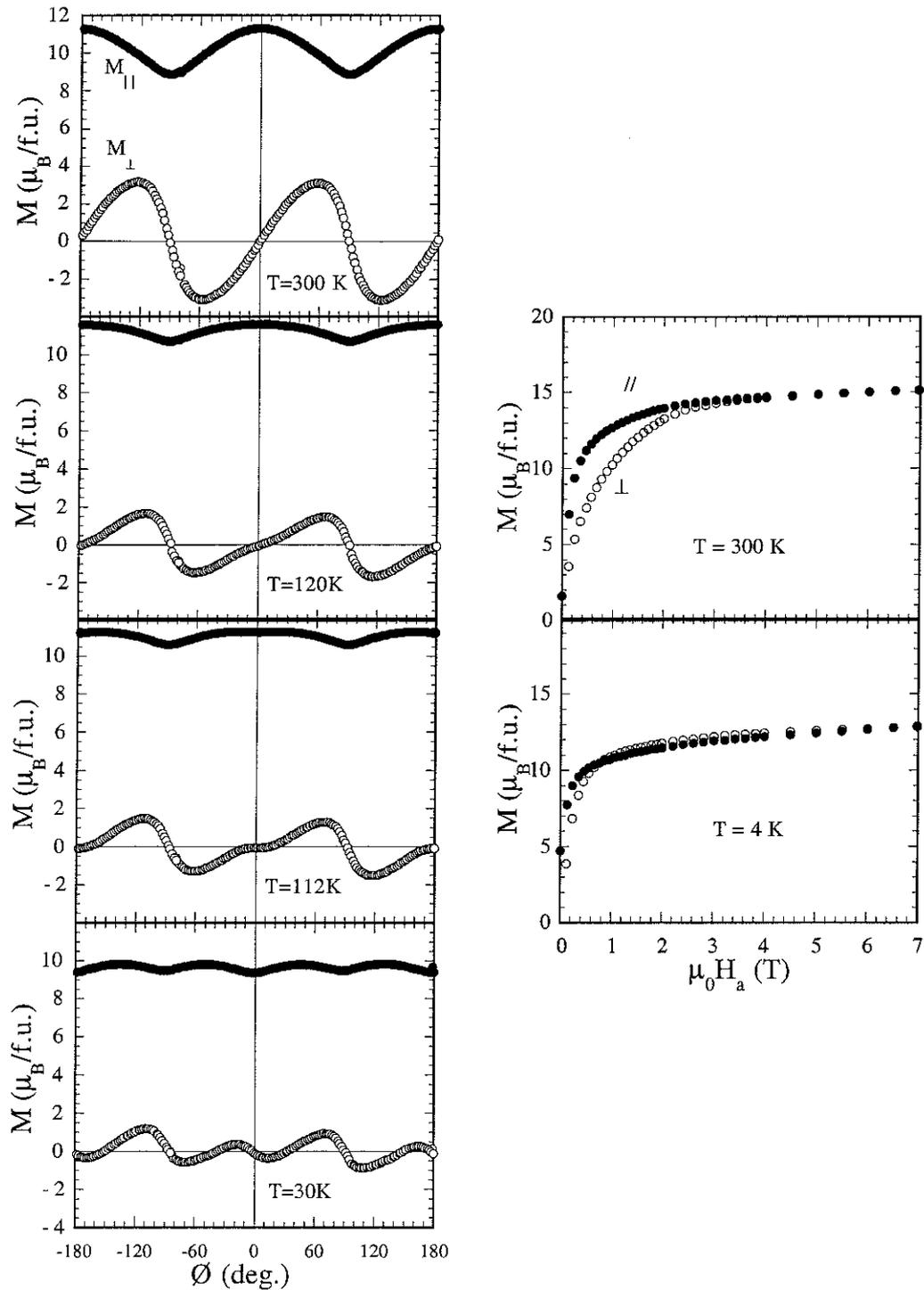


Fig. 6.10 : $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$: Mesures des composantes polaires sous un champ appliqué de 1 T (à gauche) et mesures d'aimantation (à droite)

(ii) Plan de base de facile aimantation à toutes températures : C'est le comportement observé avec le composé $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$ (cf. Fig. 6.9)

(iii) Composé présentant une réorientation de spins : $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ (cf. Fig. 6.10)

L'allure des courbes des composantes polaires de ce dernier composé traduit l'existence d'une réorientation de spins entre un régime de basse température où l'axe facile est intermédiaire et un régime de haute température où l'axe facile est selon c . Les variations thermiques de l'angle entre la direction facile et l'axe c $\theta_e = f(T)$ pour $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ et $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{H}_y$ sont représentées sur la figure 6.11. Ces deux courbes, très semblables, permettent d'estimer les températures de réorientation de spins pour ces deux composés (Nb : $T_{\text{SR}} = 112 \text{ K}$; Ta : $T_{\text{SR}} = 110 \text{ K}$).

Notons que pour tous les composés, à 300 K, les courbes d'aimantation selon la direction perpendiculaire à c sont caractéristiques d'une anisotropie magnétocristalline où les termes d'ordre 2 (K_1) sont prépondérants. Ainsi, le champ d'anisotropie peut être facilement estimé. Au contraire à 4 K, les courbes d'aimantation ont une forte courbure négative, due aux termes d'ordres supérieurs, ceci rendant imprécise la détermination du champ d'anisotropie. Nous avons noté dans les tableaux 6.9(a) et 6.9(b) quelques caractéristiques magnétiques de ces différents composés.

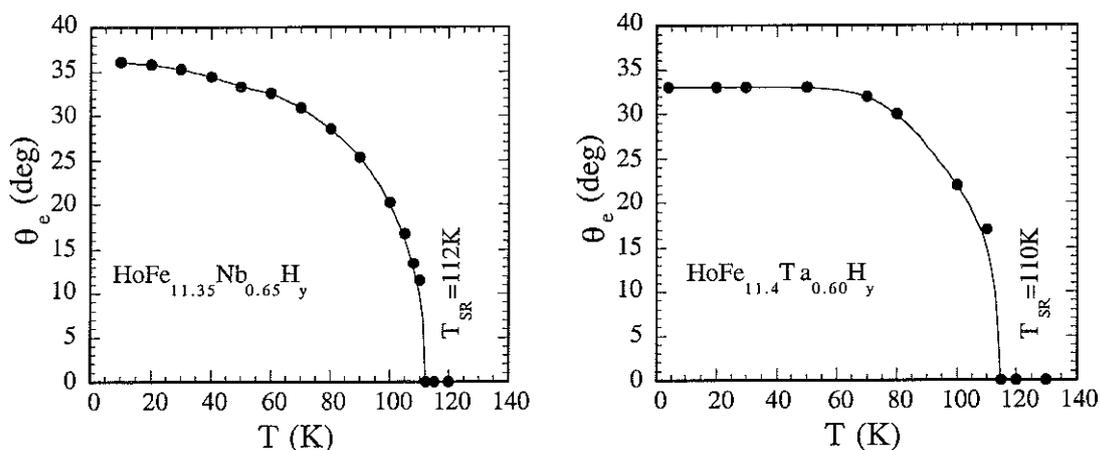


Fig. 6.11 : Evolution thermique de l'angle de l'aimantation spontanée avec l'axe c des composés $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ et $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{H}_y$.

| Composés | $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ | $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ | $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$ |
|------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| $M_s(\mu_B/\text{fu})$ 300 K | 17.3(5) | 17.8(5) | 21.1(5) |
| $M_s(\mu_B/\text{fu})$ 4 K | 18.8(5) | 19.4(5) | 24.6(5) |
| axe facile (300 K) | c | c | $\perp c$ |
| axe facile (4 K) | c | c | $\perp c$ |
| $\mu_0 H_A(T)$ (300 K) | 2.3(2) | 2.6(3) | 1.4(2) |

Tableau 6.9(a) : Caractéristiques des trois composés à base de lutécium. L'aimantation spontanée est déterminée à partir de la loi d'approche à la saturation. Le champ d'anisotropie est estimé à partir des courbes d'aimantation.

| Composés | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} H _y | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} C _y |
|---|--|---|---|
| M _s (μ _B /fu) 300 K | 12.2(5) | 13.6(5) | 13.4(5) |
| M _s (μ _B /fu) 4 K | 11.0(5) | 11.7(5) | 13.3(5) |
| axe facile (300 K) | c | c | c |
| axe facile (4 K) | c | θ _e =36.0°(5) (T _{SR} =112 K) | c |
| μ ₀ H _A (T) (300 K) | 3.9(2) | 2.2(2) | 4.2(3) |

Tableau 6.9 (b): Caractéristiques des trois composés à base d'holmium L'aimantation spontanée est déterminée à partir de la loi d'approche à la saturation. Le champ d'anisotropie est estimé à partir des courbes d'aimantation.

b) Analyse des courbes d'anisotropie

Afin d'évaluer plus quantitativement les constantes d'anisotropie K_1 et éventuellement K_2 des différents matériaux étudiés, nous avons analysé les variations $M_{\perp}(\theta)$ à partir de l'équation 2.13 du paragraphe 2.3. Le paragraphe 2.1 a montré l'intérêt d'appliquer un champ légèrement supérieur au champ d'anisotropie pour analyser les courbes sur l'ensemble du domaine angulaire. Dans cette optique, nous avons effectué une étude sous différents champs, compris entre 1 et 6 T, pour plusieurs températures. Dans un premier temps, nous analyserons les composés à caractères originaux (HoFe_{11.35}Nb_{0.65}H_y et HoFe_{11.4}Ta_{0.6}H_y). Seront ensuite donnés les résultats de l'analyse des autres composés.

Nous comparons sur la figure 6.12 la variation expérimentale de $M_{\perp}(\theta)$ du composé HoFe_{11.35}Nb_{0.65}H_y présentant une réorientation avec celle affinée à partir de la relation 2.13.

Un écart significatif entre les variations expérimentales et calculées est observé. En particulier, les courbes expérimentales ne passent pas par 0 pour $\theta = 90^\circ$. Cette dérive, qui est d'autant plus faible que le champ est élevé, est probablement due à des effets d'hystérésis. De ce fait, l'analyse des variations expérimentales sur l'ensemble du domaine angulaire est délicate. De plus, les courbes sont calculées en supposant que l'échantillon est monodomaine. Or dans le cas d'un matériau où la direction de facile aimantation est intermédiaire, la structure en domaine en fonction du champ est plus complexe que dans le cas où l'axe **c** est facile. Il n'est donc pas impossible que, même avec des champ élevés (6 T), l'échantillon reste divisé en domaines sur un certain intervalle angulaire pouvant aller jusqu'à des angles assez proches de la direction facile. Nous remarquons également que l'angle de la direction de facile aimantation avec l'axe **c** est fonction du champ appliqué. Cet angle vaut 34° pour un champ de 1 T alors qu'il vaut 45° pour 6 T.

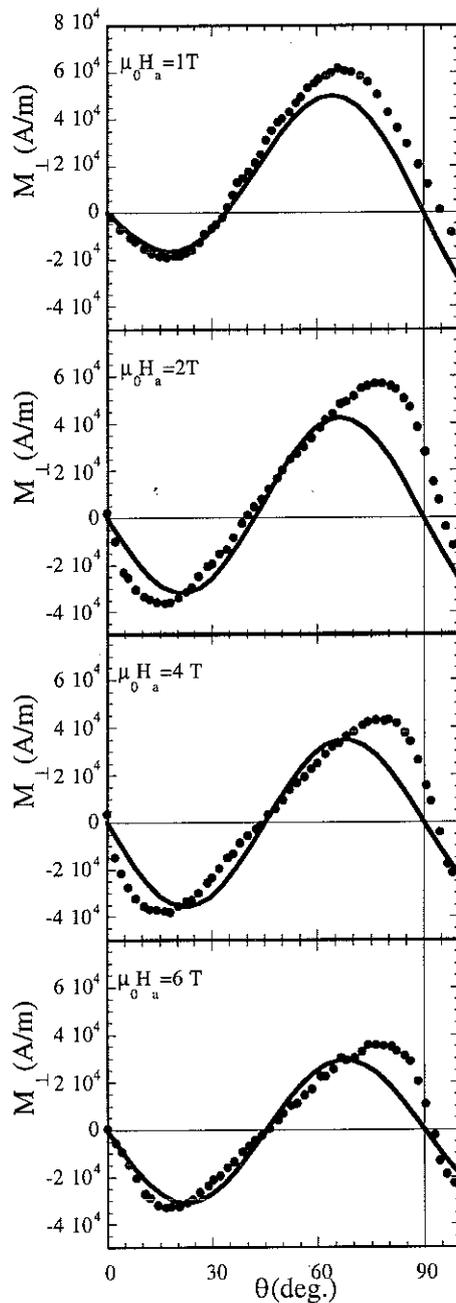


Fig. 6.12: Comparaison de la mesure expérimentale à 4 K de $M_{\perp}(\theta)$ de $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ avec celle affinée à partir de la relation 2.13

Nous avons alors calculé les constantes d'anisotropie pour cet hydrure à partir de la pente des courbes de M_{\perp} pour $\theta = \theta_e$ et par la relation 2.16. L'évolution des constantes K_1 et K_2 à 4 K, et K_1 à 300 K en fonction du champ appliqué pour l'hydrure $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ est représentée sur la figure 6.13 (à 300 K, la pente ne donne accès qu'à K_1 car $\theta_e = 0$). Ces constantes présentent, en fonction du champ, des variations d'autant plus grandes que la température est faible. A 4 K, une décroissance aussi forte de l'amplitude de ces constantes était inattendue. En effet, une analyse des courbes de couple sur le cobalt, menée par Fumihisa a révélé une très faible variation de K_1 et K_2 en fonction du champ [16]. Entre 4 et 480 K, une décroissance de K_1 de 1% et de 3% pour

K_2 du cobalt est reportée quand on passe de 2 à 0 T. En faisant abstraction du cas où $\mu_0 H_a = 1$ T, à 300 K la décroissance de K_1 observée entre 2 et 6 T (5%) est comparable à celle qui a été trouvée dans le cobalt. Cependant, à ce jour, aucune explication n'a pu être avancée pour interpréter les variations observées à basse température. Est-ce un problème intrinsèque ou un problème extrinsèque (effet de domaine ou d'hystérésis) ou les deux ?

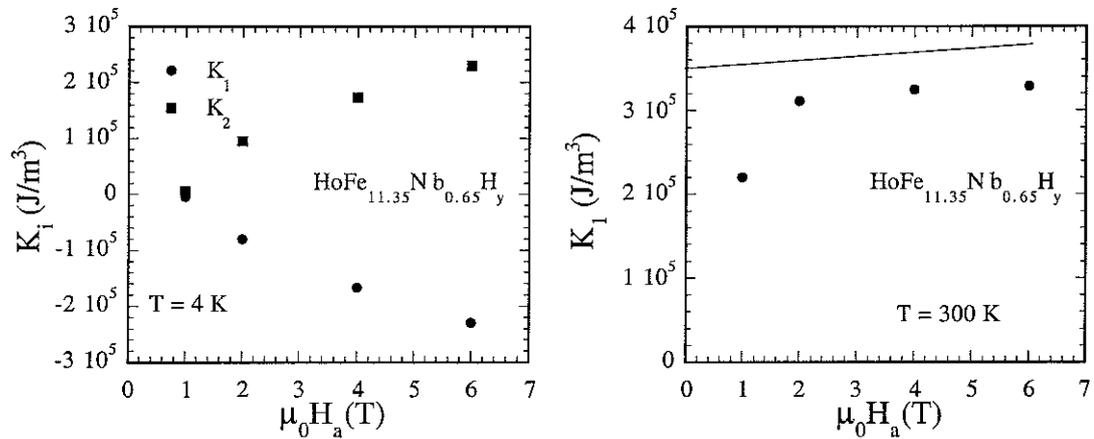


Fig. 6.13 : Dépendances angulaires des constantes d'anisotropie pour l'hydrure $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$

Après avoir repéré l'angle θ_e de la direction de facile aimantation sur le composé $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ à partir de la composante M_{\perp} à 60 K sous un champ de 1 T, nous avons appliqué le champ dans cette direction et mesuré la composante perpendiculaire au champ en fonction de l'intensité de ce dernier. La figure 6.14 montre la variation obtenue.

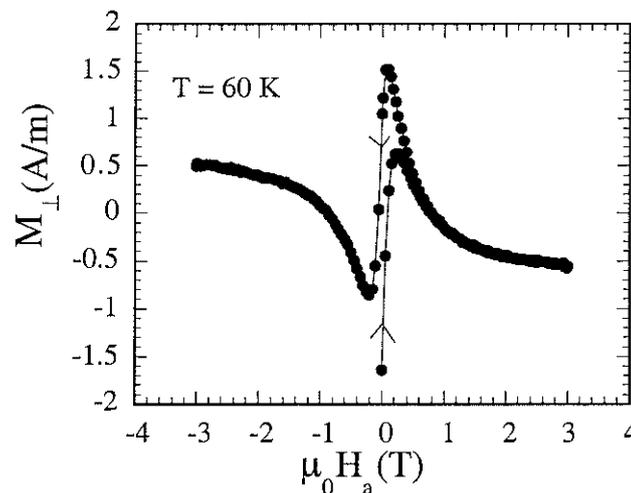


Fig. 6.14 Poudre orientée de $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$: Mesure de la composante perpendiculaire en fonction du champ appliqué, ce dernier étant appliqué dans la direction de facile aimantation déterminée sous $\mu_0 H_a = 1$ T

Cette courbe met en évidence :

- un effet d'hystérésis pour des champs inférieurs à 0.6 T, où la courbe en champ décroissant s'écarte de la courbe obtenue en champ croissant,

- un effet de champ pour des valeurs supérieures à 1 T, où la composante M_{\perp} évolue en fonction de l'intensité du champ.

Pour déterminer l'évolution thermique des constantes d'anisotropie on a procédé de la manière suivante :

- soit en extrapolant les courbes $K_i = f(\mu_0 H_a)$, en écartant le champ de 1 T, pour de faibles variations de ces dernières,

- soit en fixant arbitrairement une valeur de champ appliqué, pour les fortes variations de $K_i = f(\mu_0 H_a)$.

Sur la figure 6.15, nous avons représenté les variations thermiques de K_1 et K_2 déterminées à partir de l'analyse des courbes M_{\perp} à 2 T pour les hydrures d'holmium avec $M = \text{Nb}, \text{Ta}$.

A basse température, les constantes K_1 et K_2 présentent une faible variation thermique. A l'approche de T_{SR} , l'amplitude de K_1 décroît rapidement et s'annule à cette température. Au dessus de T_{SR} , cette constante devient positive et son intensité augmente jusqu'à 300 K. On passe donc d'une région intermédiaire pour $T < T_{\text{SR}}$ (zone hachurée du diagramme de phases cf. Fig. 2.5) à une région où l'axe c est de facile aimantation (zone grisée cf. Fig. 2.5).

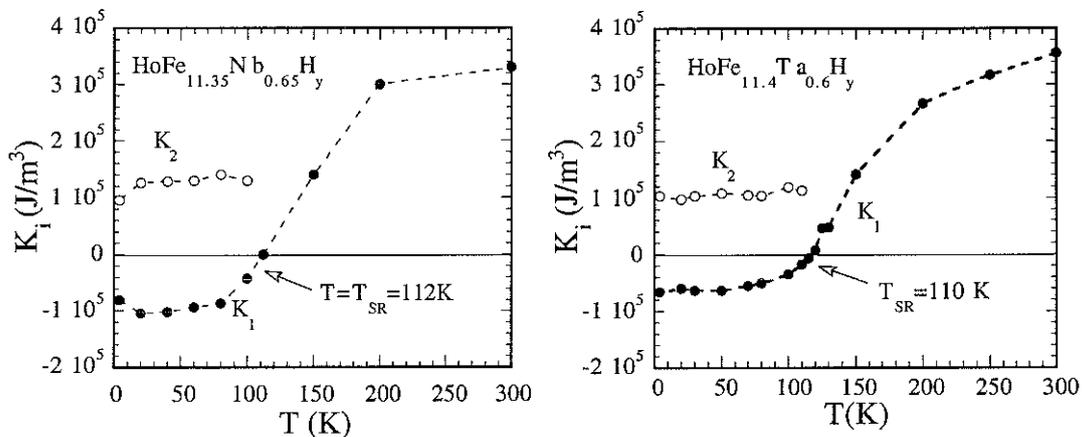


Fig. 6.15 Variations thermiques des constantes d'anisotropie des composés $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ et $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{H}_y$ ($\mu_0 H_a = 2 \text{ T}$)

Les dépendances sous champ de K_1 pour l'alliage $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ à 4, 100, 200, 300 K sont rassemblées sur la figure 6.16. Nous observons toujours : (i) une forte décroissance de K_1 entre 2 et 1 T, (ii) de faibles fluctuations entre 2 et 6 T pour $T = 200 \text{ K}$ et 300 K (iii) une variation de K_1 pour les basses températures.

Pour déterminer K_1 en champ nul, Nous avons finalement opté pour la linéarisation des variations $K_1(H_a)$ entre 4 et 6 T, et nous avons extrapolé la valeur de K_1 en champ nul. Sur la figure 6.17, nous comparons la variation $K_1(T)$ de $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$ avec celle

du composé brut. Dans les deux cas, en température croissante K_1 (T) décroît d'abord faiblement puis plus rapidement au dessus de 100 K. En raison de l'incertitude, que l'on peut estimer à $\pm 5\%$, nous en déduisons que l'anisotropie des sous réseaux de fer n'est guère affectée par la présence d'hydrogène.

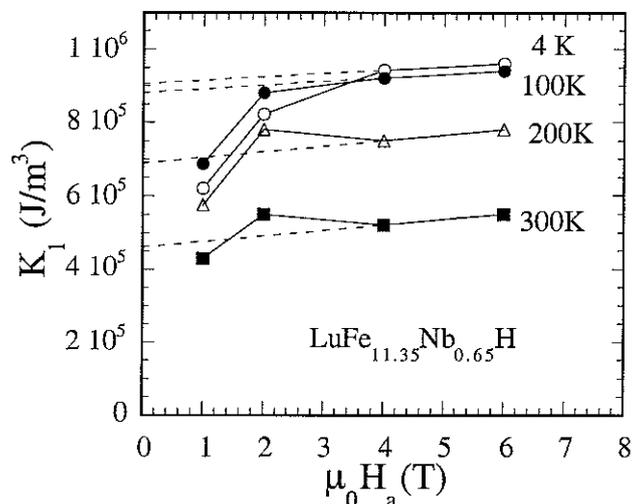


Fig. 6.16 Détermination des constantes d'anisotropie ($H_a = 0$) pour différentes températures.

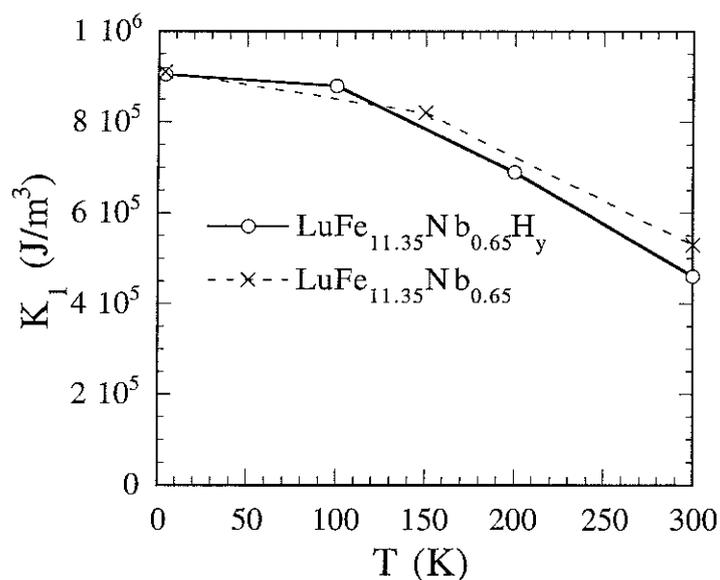


Fig. 6.17 Variations thermiques de K_1 dans l'hydrure de lutécium

Les autres composés ($\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$, $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}$, $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$, $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{C}_y$) possèdent une direction de facile aimantation parallèle à l'axe c quelle que soit la température. Ils ont été analysés d'une manière similaire au composé $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{H}_y$. Les valeurs de K_1 obtenues à 4 et 300 K sont reportées dans les tableaux 6.10 et 6.11.

Entre 4 et 300 K, le carbure $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$ a une direction de facile aimantation qui est contenue dans le plan perpendiculaire à $[001]$. On a effectué une analyse de la variation de $M_{\perp}(\theta)$ à 50 K pour différents champs appliqués (1, 3, 5 T). Les champs de 3 et 5 T étant supérieurs au champ d'anisotropie (1.5 T), nous avons analysé la courbe sur l'ensemble du domaine angulaire $[0-180]$ à partir de la relation 2.13. Un bon accord a été obtenu entre les variations affinée et expérimentale de $M_{\perp}(\theta)$. A titre d'exemple, sont reportées sur la figure 6.18 ces variations pour $\mu_0 H_a = 5$ T.

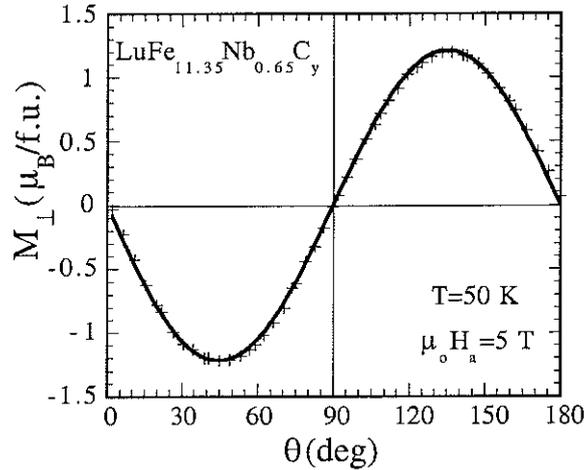


Fig. 6.18 : Variations expérimentale (croix) et affinée (trait plein) de $M_{\perp}(\theta)$

Cette analyse a conduit à $K_1 = -3.14 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ et $K_2 = 0.03 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ pour $\mu_0 H_a = 3$ T et $K_1 = -3.19 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ et $K_2 = 0.02 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ pour $\mu_0 H_a = 5$ T. Pour $\mu_0 H_a = 1$ T, de la pente de la courbe $M_{\perp}(\theta)$ à $\theta = 90^\circ$, on déduit la valeur $K_1 + 2K_2 = -2.81 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ (cf. Eq. 2.15). Les valeurs déduites de $K_1 + 2K_2$ obtenues de la même manière en fonction du champ sont reportées sur la figure 6.19.

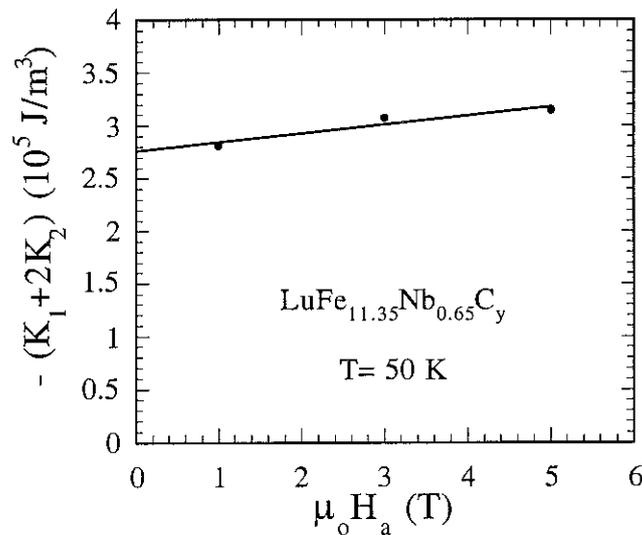


Fig. 6.19 : Dépendance en champ de $K_1 + 2K_2$ pour le composé $\text{LuFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$

On constate une augmentation faible et sensiblement linéaire en champ. Nous avons pris pour valeur de $K_1 + 2K_2$ celle extrapolée en champ nul. Précédemment (cf. Fig. 6.15) nous avons observé la faible évolution thermique de la constante K_2 . Compte tenu de sa faiblesse à 300 K, nous l'avons négligée dans la détermination de K_1 . Les valeurs déduites de K_1 à 4 et 300 K pour les différents composés étudiés sont répertoriées dans les tableaux 6.10 et 6.11.

| Composés | Contribution à K_1 | K_1 à 4 K (10^5 J/m ³) | K_1 à 300 K (10^5 J/m ³) |
|---|----------------------|--|--|
| LuFe _{11.35} Nb _{0.65} | Fe | 5.64 | 4.59 |
| LuFe _{11.35} Nb _{0.65} H _y | Fe | 6.22 | 4.23 |
| LuFe _{11.35} Nb _{0.65} C _y | Fe | -2.54 | -3.31 |
| HoFe _{11.35} Nb _{0.65} | Ho + Fe | 3.64 | 2.53 |
| HoFe _{11.35} Nb _{0.65} H _y | Ho + Fe | -0.44 | 2.12 |
| HoFe _{11.35} Nb _{0.65} C _y | Ho + Fe | 1.55 | 3.02 |
| HoFe _{11.35} Nb _{0.65} | Ho | -2.00 | -1.57 |
| HoFe _{11.35} Nb _{0.65} H _y | Ho | -6.66 | -2.11 |
| HoFe _{11.35} Nb _{0.65} C _y | Ho | 4.09 | 6.33 |

Tableau 6.10 : Contribution de K_1 dans les différents composés à base de niobium

| Composés | K_1 à 4 K (10^5 J/m ³) | K_1 à 300 K (10^5 J/m ³) |
|---|--|--|
| HoFe _{11.4} Ta _{0.6} | 5.28 | 3.62 |
| HoFe _{11.4} Ta _{0.6} H _y | -0.65 | 3.56 |
| HoFe _{11.4} Ta _{0.6} C _y | 2.66 | 5.21 |

Tableau 6.11 : Constante K_1 à 4 et 300 K pour les composés à base de Ta

Etant donné que pour les composés à base d'holmium, $K_1 = K_1(\text{Ho}) + K_1(\text{Fe})$, nous avons aussi reporté la valeur de $K_1(\text{Ho})$ en soustrayant la contribution à l'anisotropie des sous réseaux de fer déduite du composé avec $R = \text{Lu}$. Nous en déduisons les points suivants :

(i) Dans les composés à l'holmium stabilisés avec $M = \text{Ta}$ ou Nb , il existe :

- une réduction de la constante K_1 à 4 K pour le carbure et pour l'hydrure, qui prend dans ce dernier une valeur négative,

- une nette augmentation de K_1 à 300 K pour le carbure.

(ii) Dans les composés, l'anisotropie des sous réseaux de fer, qui favorise l'alignement des moments magnétiques parallèlement à l'axe c ($K_1(\text{Fe}) > 0$), s'oppose à l'anisotropie planaire de Ho ($K_1(\text{Ho}) < 0$). Quelle que soit la température, la contribution plus importante du métal 3d impose la direction de l'aimantation spontanée de $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$.

(iii) La constante $K_1(\text{Fe})$ est très faiblement modifiée par la présence d'hydrogène contrairement à $K_1(\text{Ho})$ dont sa valeur absolue est doublée tout en conservant un signe négatif. Ainsi dans $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.35}\text{H}_y$, à basse température K_1 est négatif. D'autre part la constante K_2 , positive, est du même ordre de grandeur que K_1 , d'où la direction intermédiaire observée, résultant de la compétition entre les différentes constantes d'anisotropie globale. Lorsque la température croît, $K_1(\text{Ho})$ diminue plus rapidement que $K_1(\text{Fe})$ et à $T = T_{\text{SR}}$ les constantes d'anisotropie K_1 des deux sous réseaux se compensent. Au-dessus de cette température critique l'anisotropie du fer devient prépondérante et impose une direction de facile aimantation parallèle à l'axe c .

(iv) La carburation conduit à une inversion de l'anisotropie des deux sous réseaux par rapport au composé : Celle du fer devient planaire alors que celle de l'holmium devient axiale.

Dans les composés interstitiels à base de molybdène, comme nous l'avons rappelé au paragraphe 4.2.2, des conclusions analogues ont été obtenues concernant la modification de l'anisotropie en fonction de la nature de l'élément interstitiel.

6.6 Diffraction neutronique

a) Analyse neutronique

Afin de préciser les structures cristallographiques et magnétiques, nous avons effectué des expériences de diffraction de neutrons à différentes températures (notamment à 300 et 2 K) sur les alliages $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ et $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}$ et à basse température sur les interstitiels (hydrures et carbures) respectifs.

Les structures nucléaires et magnétiques ont simultanément été analysées avec la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof (cf. § 1.2.1). Les paramètres nucléaires et magnétiques ainsi obtenus sont reportés dans les tableaux 6.12 et 6.13 avec les facteurs de confiance nucléaire et magnétique $R = \sum |I_{\text{obs.}} - I_{\text{cal.}}| / \sum I_{\text{obs.}}$. Les diagrammes expérimentaux et calculés sont représentés sur la figure 6.20.

De ces deux tableaux, il ressort que le taux d'éléments interstitiels est voisin dans les composés stabilisés avec le niobium ou avec le tantale. Dans les hydrures, nous obtenons 0.5 atome d'hydrogène par formule avec le niobium et 0.6 avec le tantale. Pour les carbures, le taux inséré est voisin de 0.7 atome de carbone avec $M = \text{Nb}$ et 0.6 avec $M = \text{Ta}$. Dans le paragraphe 6.3, nous avons estimé, à partir de la variation relative de la maille cristallographique une valeur de y avoisinant 0.7 pour les deux composés $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{C}_y$ et $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{C}_y$. Cette valeur est proche de celle déterminée par

l'analyse neutronique. Ceci justifie l'emploi de la variation $\Delta V/V_0 = f(y)$ utilisée précédemment.

| | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} T = 300 K | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} T = 2 K | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} H _y y = 0.5 T = 2 K | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} C _y y = 0.7 T = 2 K |
|---|---|---|--|--|
| a (Å) | 8.4952(2) | 8.4880(2) | 8.5273(4) | 8.5756(4) |
| c (Å) | 4.7930(2) | 4.7834(2) | 4.7954(3) | 4.8380(4) |
| V (Å ³) | 345.90(4) | 344.62(4) | 348.64(6) | 355.82(6) |
| x(8 _i) | 0.3580(7) | 0.3606(8) | 0.369(2) | 0.363(2) |
| x(8 _j) | 0.2802(9) | 0.2764(8) | 0.267(2) | 0.274(2) |
| n(Fe) 8 _i | 0.73(5) | 0.73 | 0.72(6) | 0.72(6) |
| n(Nb) 8 _i | 0.27(5) | 0.27 | 0.28(6) | 0.28(6) |
| m _{Ho} (μ _B) | 5.2(2) | 10.0 | 9.2(1) | 10.0 |
| μ _{Fe} 8 _i (μ _B) | -2.2(3) | -2.2 | -2.0(2) | -2.3(1) |
| μ _{Fe} 8 _j (μ _B) | -1.6(1) | -1.83(6) | -2.12(8) | -1.8(1) |
| μ _{Fe} 8 _f (μ _B) | -1.51(9) | -1.70(4) | -1.69(9) | -2.12(7) |
| m _{Tot} (μ _B) | 11.9(9) | 10.6(3) | 12.0(7) | 12.5(5) |
| R _B | 1.7 | 3.3 | 2.0 | 2.3 |
| R _M | 3.9 | 4.1 | 4.2 | 3.8 |

Tableau 6.12 : Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteur de confiance des affinements des diagrammes de diffraction neutronique des composés avec M = Nb. n(Nb) et n(Fe) sont les proportions sur le site 8_i des atomes de niobium et de fer, respectivement.

| | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} T = 300 K | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} T = 2 K | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} H _y y = 0.6 T = 2 K | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} C _y y = 0.6 T = 2 K |
|---|---|---|--|--|
| a (Å) | 8.491(9) | 8.485(6) | 8.518(5) | 8.557(6) |
| c (Å) | 4.781(3) | 4.770(4) | 4.783(3) | 4.826(4) |
| V (Å ³) | 344.7(9) | 343.5(0) | 347.0(2) | 353.4(5) |
| x(8 _i) | 0.35(8) | 0.36(1) | 0.36(8) | 0.36(1) |
| x(8 _j) | 0.27(5) | 0.27(4) | 0.26(9) | 0.274 |
| n(Fe) 8 _i | 0.82 | 0.82 | 0.80 | 0.82 |
| n(Ta) 8 _i | 0.18 | 0.18 | 0.20 | 0.18 |
| m _{Ho} (μ _B) | 5.1(2) | 10.0(2) | 9.3(2) | 10.0(2) |
| μ _{Fe} 8 _i (μ _B) | -1.7(2) | -2.0(2) | -2.1(2) | -2.2(2) |
| μ _{Fe} 8 _j (μ _B) | -1.6(2) | -2.0(2) | -2.0(2) | -2.2(2) |
| μ _{Fe} 8 _f (μ _B) | -1.4(1) | -1.8(2) | -1.8(2) | -1.9(2) |
| m _{Tot} (μ _B) | 12.5 | 11.7 | 12.7 | 13.6 |
| R _B | 2.6 | 3.15 | 2.81 | 3.0 |
| R _M | 6.8 | 5.98 | 5.65 | 4.9 |

Tableau 6.13 : Paramètres cristallographiques, magnétiques et facteur de confiance des affinements des diagrammes de diffraction neutronique des composés avec le tantale. n(Ta) et n(Fe) sont les proportions sur le site 8_i des atomes de tantal et de fer, respectivement.

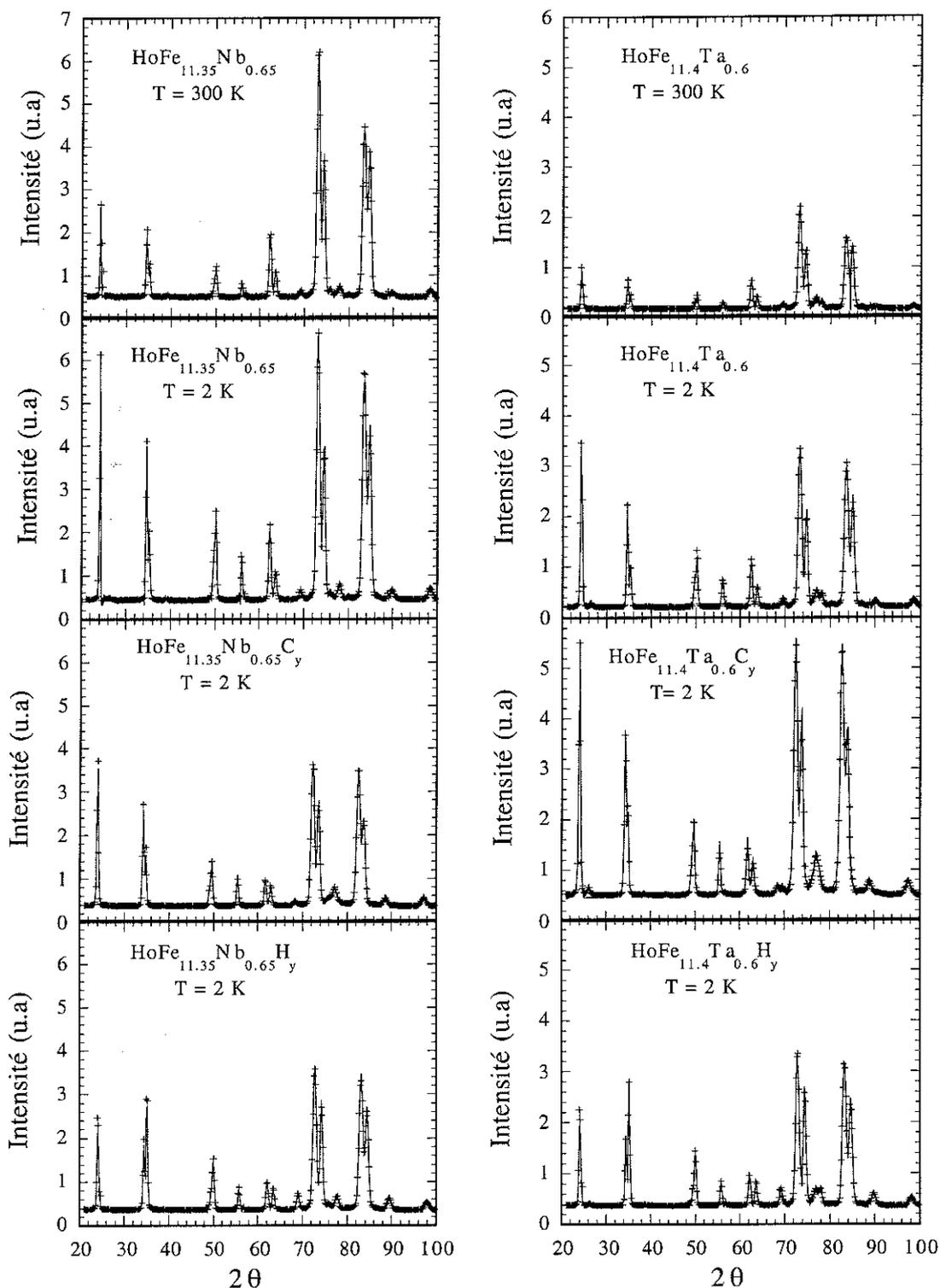


Fig. 6.20 : Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés sur les composés $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}\text{Z}_y$ (à droite) et $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}\text{Z}_y$ (à gauche). Les points expérimentaux sont représentés par des croix et le résultat de l'affinement par des trait pleins.

La dilatation de la maille provoquée par l'introduction d'éléments interstitiels est confirmée par une augmentation moyenne en volume de 3% pour les carbures et 1% pour les hydrures. Comme dans la plupart des composés 1.12 stabilisés par des éléments M, les atomes de niobium et de tantale se positionnent sur le site $8i$, tandis que les atomes

interstitiels occupent le site octaédrique 2b. Les taux d'occupation obtenus correspondent à une teneur en niobium et en tantale de $x = 1.10(2)$ et $x = 0.74(2)$, respectivement. Ce résultat dévie quelque peu de la formulation initiale. Il est en accord avec la présence de Fe_x révélée par les diagrammes de diffraction neutronique.

Remarquons également que (i) l'aimantation spontanée déduite de l'analyse neutronique est, aux incertitudes près, en accord avec celle déjà déterminée à partir des mesures d'aimantation (cf. Tableau 6.9) (ii) A 2 K, l'analyse de la structure magnétique a conduit à une direction de facile aimantation telle que $\theta_e = 38 \pm 5^\circ$ pour $HoFe_{11.35}Nb_{0.65}H_{0.5}$ et de $\theta_e = 39 \pm 5^\circ$ pour $HoFe_{11.6}Ta_{0.4}H_{0.6}$. Ces dernières valeurs sont proches de celles, plus précises obtenues à partir des variations $M_{\perp}(\theta)$.

b) Relation entre la structure nucléaire et la structure magnétique

Dans les tableaux 6.13 et 6.14, nous avons reporté la distance, à 2 K, entre les atomes de fer et les atomes voisins pour les composés $HoFe_{11.35}Nb_{0.65}$ et $HoFe_{11.4}Ta_{0.6}$, et leurs interstitiels. Quel que soit l'alliage considéré ce sont les atomes de fer du site 8i qui sont les plus proches et leur distance diminue dans les composés interstitiels. A l'exception des distances $Fe(8i)-Fe(8i)$ et $Fe(8i)-Fe(8j)$ premiers voisins, les distances entre sites sont plus importantes dans les matériaux interstitiels que dans les composés.

| | z | $HoFe_{11.35}Nb_{0.65}$ | $HoFe_{11.35}Nb_{0.6}H_y$ y = 0.5 | $HoFe_{11.35}Nb_{0.65}C_y$ y = 0.7 |
|---|---|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Fe : 8i-8i 1 ^{er} 2 ^{ieme} | 1 | 2.366 | 2.2178 | 2.341 |
| | 4 | 2.919 | 2.865 | 2.931 |
| Fe : 8i-8j 1 ^{er} 2 ^{ieme} | 2 | 2.628 | 2.533 | 2.622 |
| | 2 | 2.660 | 2.667 | 2.690 |
| Fe : 8i-8f | 4 | 2.611 | 2.650 | 2.647 |
| Fe : 8j-8j | 2 | 2.684 | 2.810 | 2.746 |
| Fe : 8j-8f | 4 | 2.446 | 2.450 | 2.470 |
| Fe : 8f-8f | 2 | 2.392 | 2.397 | 2.419 |
| R(2a)-Fe(8i) | 4 | 3.061 | 3.152 | 3.118 |
| R(2a)-Fe(8j) | 8 | 3.053 | 3.114 | 3.102 |
| R(2a)-Fe(8f) | 4 | 3.231 | 3.225 | 3.264 |
| R(2a)-Z(2b) | 4 | - | 2.398 | 2.419 |
| Fe(8j)-Z(2b) | 4 | - | 1.987 | 1.942 |

Tableau 6.13 : Distances interatomiques Fe-Fe (d_{jk}), R-Fe, R-Z, Fe(8j)-Z pour les composés $HoFe_{11.35}Nb_{0.65}Z_y$ avec $y = 0$, $Z = H$ et $Z = C$. Le paramètre z représente le nombre de voisins à une distance donnée.

| | z | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} H _y y = 0.6 | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} C _y y = 0.6 |
|---|---|--|--|--|
| Fe : 8i-8i 1 ^{er} 2 ^{ieme} | 1 | 2.345 | 2.250 | 2.373 |
| | 4 | 2.905 | 2.872 | 2.939 |
| Fe : 8i-8j 1 ^{er} 2 ^{ieme} | 2 | 2.606 | 2.559 | 2.631 |
| | 2 | 2.650 | 2.664 | 2.678 |
| Fe : 8i-8f | 4 | 2.612 | 2.641 | 2.635 |
| Fe : 8j-8j | 2 | 2.709 | 2.774 | 2.731 |
| Fe : 8j-8f | 4 | 2.442 | 2.448 | 2.465 |
| Fe : 8f-8f | 2 | 2.385 | 2.392 | 2.413 |
| R(2a)-Fe(8i) | 4 | 3.070 | 3.135 | 3.092 |
| R(2a)-Fe(8j) | 8 | 3.059 | 3.093 | 3.091 |
| R(2a)-Fe(8f) | 4 | 3.229 | 3.240 | 3.257 |
| R(2a)-Z(2b) | 4 | - | 2.392 | 2.413 |
| Fe(8j)-Z(2b) | 4 | | 1.961 | 1.931 |

Tableau 6.14 : Distances inter-atomiques Fe-Fe(Ta) (d_{ik}), R-Fe, R-Z, Fe(8j)-Z pour les composés HoFe_{11.4}Ta_{0.6}Z_y avec y = 0, Z = H et Z C. Le paramètre z représente le nombre de voisins à une distance donnée.

Les distances moyennes $d_m(8k) = (\sum_l z_{lk} d_{lk}) / \sum_l z_{lk}$ (k= i, j, f) entre un atome de fer et ses premiers voisins ($d < 3 \text{ \AA}$) sont reportées dans le tableau 6.15

| | HoFe _{11.35} Nb _{0.65} Z _y | | | HoFe _{11.4} Ta _{0.6} Z _y | | |
|------------------------|---|-------|-------|---|-------|-------|
| | y = 0 | Z = H | Z = C | y = 0 | Z = H | Z = C |
| $d_m(8i) (\text{\AA})$ | 2.70 | 2.67 | 2.71 | 2.69 | 2.67 | 2.71 |
| $d_m(8j) (\text{\AA})$ | 2.57 | 2.58 | 2.60 | 2.57 | 2.58 | 2.59 |
| $d_m(8f) (\text{\AA})$ | 2.50 | 2.52 | 2.53 | 2.50 | 2.51 | 2.52 |

Tableau 6.15 : Distances moyennes $d_m(k)$ avec k= 8i, 8j, 8f à 4 K pour les composés à base d'holmium

Les distances moyennes entre les atomes de fer sont identiques dans les composés au niobium et au tantale. Leurs évolutions en fonction du site sont celles généralement observées dans les composés 1.12. La distance $d_m(8i)$ est réduite après insertion d'hydrogène contrairement au composé carburé où elle passe de 2.69 dans l'alliage à 2.71

Å dans le carbure. Les autres distances $d_m(8j)$ et $d_m(8f)$ augmentent après insertion d'hydrogène ou de carbone.

Dans les alliages $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ et $\text{HoFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}$, à basse température, la hiérarchie des valeurs des moments magnétiques pour les différents sites de fer est donnée par la succession :

$$\mu(8i) \geq \mu(8j) > \mu(8f) \quad (6.3)$$

Cette hiérarchie est corrélée à celle des distances interatomiques Fe-Fe qui peut être observée dans le tableau 6.15, à savoir :

$$d_m(8i) > d_m(8j) > d_m(8f) \quad (6.4)$$

Bien que l'ordre des distances moyennes entre sites de fer soit conservé dans les composés interstitiels à base de tantale et de niobium, l'inégalité 6.3 n'est vérifiée que dans les composés au tantale.

Il est donc difficile de déduire une règle générale sur la modification des moments du fer sur chacun des sites en fonction de la nature de l'élément inséré. Néanmoins, dans les limites des incertitudes expérimentales, nous faisons remarquer les points suivants :

- Les moments des différents sites de fer sont très peu affectés par la présence de l'hydrogène et en particulier dans le composé au tantale où ils sont quasiment identiques. Cependant la valeur du moment $8j$ dans l'hydrure d'holmium ($2.12 \mu_B$) est légèrement supérieure à celle observée dans le composé parent $\text{HoFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ ($1.83 \mu_B$). Dans les deux composés hydrurés, la distance $R(2a)\text{-Fe}(8j)$ est supérieure avec le composé au niobium, le recouvrement entre les orbitales de l'élément de terre rare et celles du fer ($8j$) est donc plus faible dans les alliages à base de niobium.

- Des variations plus marquées sont notées entre les carbures et les composés correspondants. En effet les valeurs des moments affinés par neutrons sont systématiquement supérieures dans les carbures sur chacun des sites de fer. Les distances moyennes entre les différents sites de fer sont plus importantes dans les composés contenant du carbone, nous pouvons alors penser que le recouvrement des orbitales 3d de deux atomes de fer proches voisins est plus faible dans les composés carburés.

En présence d'éléments interstitiels, certaines évolutions macroscopiques sont prévisibles (température de Curie, champ d'anisotropie, aimantation spontanée), mais il est toutefois difficile de prévoir l'évolution des moments magnétiques des différents sites de fer. Des mécanismes complexes sont à l'origine de ces modifications. En particulier dans les carbures, les distances atomiques entre l'atome de terre rare et le carbone d'une part et le fer et le carbone d'autre part sont inférieures à la somme des rayons atomiques respectifs ($r_C = 0.876 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ho}} = 1.79 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}} = 1.26 \text{ \AA}$). Un certain degré de covalence doit exister dans les liaisons formées entre l'interstitiel et les éléments métalliques.

6.7 Perspectives

Les composés 1.12 stabilisés au tantale ou au niobium sont intéressants car la faible solubilité permet d'obtenir des composés stables à base d'éléments de terre rare et de fer les plus riches possibles en fer. Cependant, la plus grande valeur des rayons atomiques de ces éléments rend problématique l'obtention de la phase 1.12 avec les éléments de terre rare légère. Ces dernières permettraient d'obtenir un couplage ferromagnétique entre les sous réseaux de fer et celui de l'élément de terre rare.

Remarquons que les terres rares telles que Nd ou Pr ont un coefficient de Stevens d'ordre 2 α_J négatif et que la présence du carbone change le signe de A_2^0 ce qui doit conduire dans les carbures alors un axe de facile aimantation parallèle à l'axe *c*. D'autre part le praséodyme étant obtenu comme sous produit dans l'extraction du minerai de néodyme, son prix d'achat est actuellement relativement faible comparé à celui du néodyme. D'où l'idée de synthétiser un composé 1.12 à base de praséodyme très riche en fer. En raison des difficultés rencontrées pour obtenir la phase 1.12 avec les éléments de terre rare légère et $M = \text{Nb}$ ou Ta , nous avons tenté d'associer un autre élément stabilisateur ($M' = \text{Mn}$ ou V) et d'élaborer ainsi les composés $\text{PrFe}_{12-x}(\text{M}_{1-z}\text{Nb}_z)_x$ avec $0.7 < x < 1$. Généralement dans les alliages 1.12 au manganèse, un antiparallélisme des moments du fer et du manganèse est observé. Cependant, pour des faibles concentrations en manganèse, la polarisation de la terre rare tend à aligner son moment avec celui du fer [17]. Aussi bien avec $M' = \text{Mn}$ qu'avec $M' = \text{V}$, nous n'avons pas détecté la moindre trace de phase 1.12. Par contre avec $R = \text{Nd}$ et pour $z = 0$, la présence de la phase 1.12 apparaît sur les diagrammes de diffraction X à partir de $x = 1.3$. Nous avons alors effectué plusieurs traitements thermiques sur cet alliage. Sur la figure 6.21, nous avons reporté la variation thermique de l'aimantation (en unité arbitraire) pour le composé brut de fusion et pour les recuits les plus significatifs. Nous constatons que dans le composé brut, la phase 1.12 est majoritaire ; le reste de l'échantillon étant composé de la phase de type 2.17 et d'une autre phase probablement de type Fe-V. Néanmoins en température décroissante, la forte augmentation du signal de cette dernière phase laisse supposer qu'elle est thermiquement instable. A partir de l'ensemble des recuits effectués, il semble que la température optimale soit proche de 1000°C et qu'une faible durée d'activation thermique stabilise les trois phases en présence alors qu'une longue durée conduit à la disparition de la phase Fe-V au profit de la phase 2.17.

Afin de limiter le taux de vanadium nécessaire pour réduire l'importance de la phase Fe-V, nous avons substitué le niobium par du vanadium tout en laissant invariante la quantité d'atomes stabilisateurs (≈ 1.3). Les premières traces de 1.12 apparaissent pour l'alliage $\text{NdFe}_{10.8}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.5}$ après un recuit à 900°C pendant 168 heures, alors qu'elles apparaissent majoritairement dans l'alliage brut $\text{NdFe}_{10.5}\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}$. La figure 6.22, montre une diminution du signal correspondant à la phase de type Fe-V ainsi qu'une meilleure stabilité thermique de la phase 1.12 que dans le composé $\text{NdFe}_{10.7}\text{V}_{1.3}$. Une de nos perspectives actuelles est la substitution du néodyme par le praséodyme tout en conservant la phase 1.12. L'étape suivante serait alors d'entreprendre la carburation de cet alliage $(\text{NdPr})\text{Fe}_{10.5}\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}$. Suite à l'effet de nivellement des températures de Curie que nous avons observé avec le carbone dans les composés 1.12, nous espérons ainsi obtenir des alliages carburés tels que $T_c \geq 700 \text{ K}$.

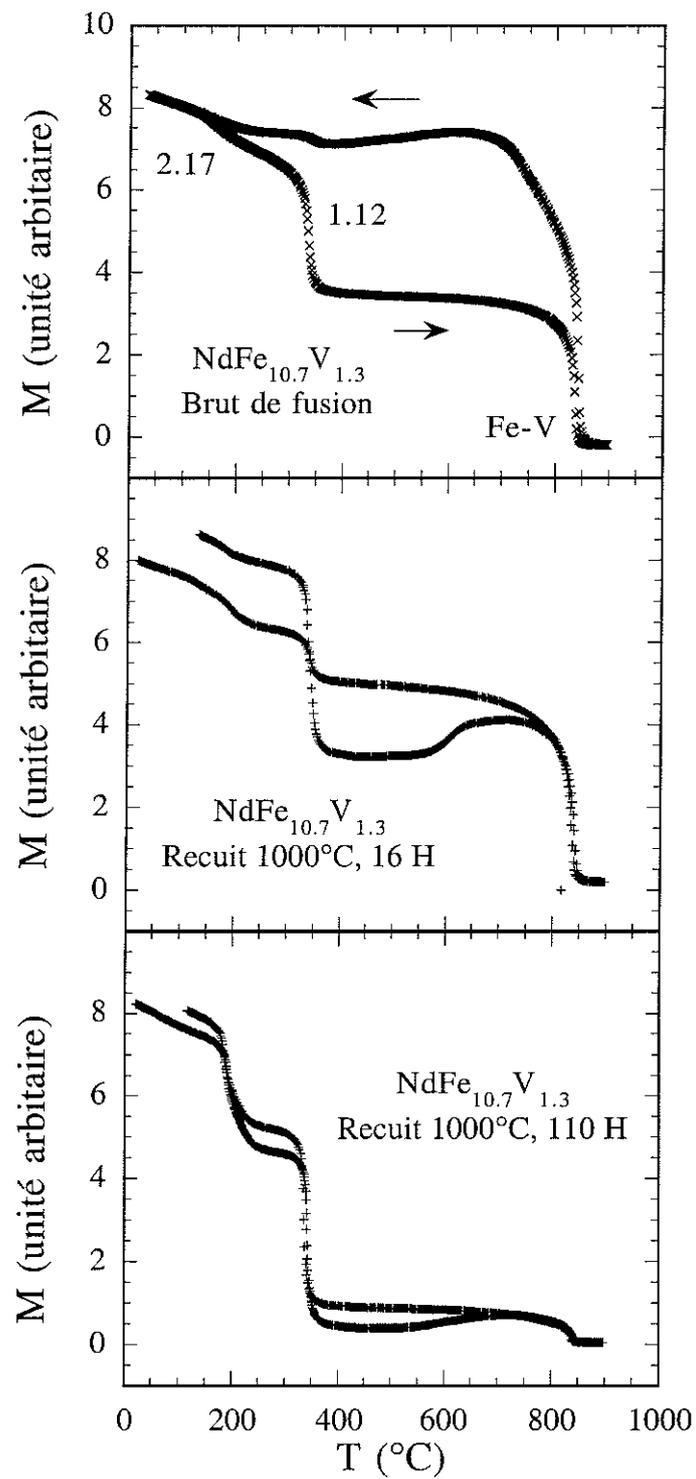


Fig. 6.21 : Identification par la mesure de la température de Curie des différentes phases présentes dans le composé $\text{NdFe}_{10.7}\text{V}_{1.3}$

Un travail métallurgique sera à entreprendre afin de créer la microstructure la plus propice à l'établissement de la coercitivité.

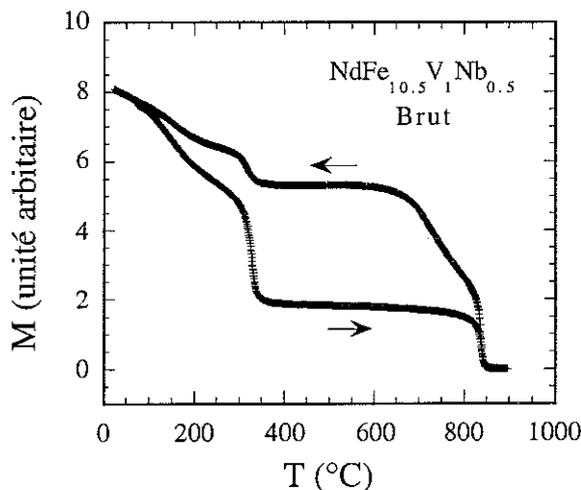


Fig. 6.22 : Température de Curie des différentes phases dans $\text{NdFe}_{10.5}\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}$

6.8 Conclusion

Les besoins industriels d'obtention de nouveaux aimants à hautes performances nous ont incités à rechercher de nouveaux composés 1.12 les plus riches en fer possibles. A partir des critères de stabilité de la phase 1.12, basés sur des concepts d'électronégativité, de nombre d'électrons de valence et de rayon atomique nous avons sélectionné deux nouveaux éléments stabilisateurs : le tantale et le niobium. Des résultats encourageants ont ainsi été observés avec les éléments de terre rare lourde. Des concentrations proches de 11.5 atomes de fer par formule ont été obtenues conférant aux composés à base de tantale ou de niobium des températures de Curie élevées. De plus l'insertion de carbone, dont la mise en oeuvre est relativement aisée, améliore considérablement les propriétés magnétiques. En particulier nous avons mesuré des températures de Curie voisine de 700 K dans les carbures. Ces dernières sont peu dépendantes de l'élément de terre rare choisi, en raison d'une réduction du couplage entre le spin de la terre rare et celui du fer par rapport au composé de départ. Notons également l'effet bénéfique du carbone sur l'augmentation de l'aimantation moyenne des sous réseaux de fer. On obtient ainsi un moment moyen de l'ordre de $2.1 \mu_B$, proche de celui observé dans le fer pur (Fe_α). L'amélioration des propriétés magnétiques après insertion du carbone ou de l'azote est à associer à l'augmentation des distances Fe-Fe qui conduit à un renforcement du couplage ferromagnétique entre les moments des sous réseaux de fer.

Nous avons également suivi l'évolution de l'anisotropie magnétocristalline des sous réseaux en fonction de la nature de l'élément interstitiel. Cette étude, menée sur les composés à base de lutécium et d'holmium, a permis de déterminer quantitativement les constantes d'anisotropie des sous réseaux de fer et du sous réseau de l'élément de terre rare. Des modifications importantes de l'anisotropie des deux sous réseaux ont ainsi été observées. L'hydrogène tend à augmenter légèrement le caractère axial des sous réseaux de fer contrairement au carbone qui entraîne une direction de facile aimantation appartenant au plan de base. Des effets plus prononcés ont lieu sur les atomes d'holmium. En effet l'hydrogène augmente l'anisotropie planaire de l'holmium alors que le carbone

impose une direction de facile axiale. De manière générale, une forte anisotropie uniaxiale est obtenue pour les différents éléments de terre rare après :

- insertion d'hydrogène avec les terres rares qui ont un coefficient de Stevens du deuxième ordre $\alpha_j > 0$

- insertion de carbone avec les terres rares qui ont un $\alpha_j < 0$.

Ce dernier cas est notamment celui des terres rares telles que le néodyme ou le praséodyme, d'où l'intérêt de synthétiser des composés riches en fer à avec $R = Nd$ ou $R = Pr$.

Une étude fine des structures cristallographiques et magnétiques des composés à base niobium et de tantale a été menée à partir d'analyses de thermo-diffractométrie. Dans les composés de base, les moments magnétiques moyens du fer déterminés sur chacun des sites $8i$, $8j$, $8f$ sont directement corrélés à la hiérarchie des volumes de cellule de Wigner et Seitz. L'insertion d'élément interstitiel, en particulier le carbone, modifie fortement cette hiérarchie de sorte qu'il n'est plus possible de relier la taille du site au moment. D'autres phénomènes tels que l'hybridation doivent jouer un rôle important.

N'oublions pas que l'un de nos objectifs est de trouver de nouveaux matériaux pour aimants permanents. Dans cette optique nous ne pouvons pas négliger l'aspect du coût de fabrication. De ce point de vue le tantale est moins avantageux que le niobium (coût environ trois fois plus élevé). La haute température de fusion du tantale (3287°C) comparée à celle du niobium (2740°C) n'est cependant pas un trop gros handicap, la température de fusion de l'alliage binaire Fe-M se faisant entre 1100 - 1300°C pour l'ensemble des métaux M. Cependant, les composés au tantale ont des performances magnétiques légèrement supérieures à celles des composés au niobium.

Bibliographie

- [1] E.P. Tomez Lopez, Thèse, Université Grenoble, (1994).
- [2] O. Isnard, Thèse, Université de Grenoble, (1993).
- [3] O. Isnard, D. Fruchart, *J of Alloys and Compounds*, Vol. 205 (1994) 1- 15.
- [4] Er. Girtz, Z. Altounian, I. P. Swainson, *Physica B*, 234-236 (1997) 637.
- [5] A. R. Miedema, P. F. Châtel, F. R. de Boer, *Physica B*, 100 (1980) 1.
- [6] P. Villars, *J. Less-Common Met.*, 110 (1985) 11.
- [7] D. G. Pettifor, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 19 (1986) 285.
- [8] D. G. Pettifor, *Physica B.*, 149 (1988) 3.
- [9] Bo-Ping Hu, Kai-Ying Wang, Yi-Zhong Wang, Zhen-Xi Wang, *Physical Review B*, 51, N°5 (1995) 2905-2919.
- [10] Y. V. Shchrebakova, G. V. Ivanova, A. S. Yermolenko, Y. V. Belozarov, V. S. Gaviko, *J. Alloys Comp.*, 182 (1992) 199.
- [11] D. Fruchart, D. Gignoux, C. Inacio, R. Vert, R. V. Skolozdra, *J. Magn. Magn. Mater.*, 196-197 (1999) 731-733.
- [12] L. Néel, *Ann. de Phys.*, Vol. 5 (1936) 232.
- [13] R. Verhoef, F. R. de Boer, Z. D. Zhang, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, 75 (1989) 319.
- [14] D. P. F. Hurley, J. M. D. Coey, *J. Phys. : Condens. Matter*, vol 4, (1992) 5573-5584.
- [15] M. Lauwenhaupt, P. Tils, D. P. Middleton, K. H. J. Buschow, R. Eccleston, *J. Magn, Magn. Mater.*, 129 (1994) L151-L154.
- [16] O. Fumihisa, *J. Phys. Soc. of Japan*, Vol. 50, N° 8. (1981) 2564-2572.
- [17] M. Morales, Thèse, Université de Grenoble, (1999).

CONCLUSION GENERALE

Les composés $R(\text{Fe-M})_{12}$ constituent une famille de composés intermétalliques dans laquelle certains matériaux pourraient trouver une utilisation en tant qu'aimant permanent. Notre travail s'est essentiellement attaché à préciser les propriétés magnétiques intrinsèques des composés stabilisés par différents éléments M et de leurs interstitiels obtenus par insertion d'hydrogène, d'azote et de carbone. **L'objectif de cette étude** était de sonder dans cette famille les potentialités d'application dans le domaine des aimants permanents à haute anisotropie. **Différentes actions** ont alors été mises en oeuvre pour atteindre nos objectifs en suivant plusieurs lignes directrices.

- l'étude fine d'une série "mère" $R\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x$ avec la modulation de nombreuses caractéristiques structurales et magnétiques

- l'étude de nouveaux matériaux que l'on doit optimiser à la lumière des précédents résultats.

I. LES COMPOSES $R\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x$

Pour déterminer finement les propriétés d'anisotropie magnétocristalline des sous réseaux de fer et de celles du métal de terre rare à l'intérieur de la série $R\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, on a mené une étude sur des monocristaux ($R = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}$). De l'analyse quantitative des courbes d'aimantation du monocristal de $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, nous en avons déduit l'évolution thermique des constantes d'anisotropie $K_i^{\text{Fe}}(T)$ ($i = 1, 2$) et la variation thermique de l'aimantation spontanée des sous réseaux de fer. Ensuite ces variations ont été incluses dans un programme de calcul prenant en compte les interactions d'échange et les paramètres décrivant les anisotropies du fer et de l'élément de terre rare. Ceci a permis de déterminer un jeu de paramètres de champ cristallin B_1^m et de déduire les coefficients d'échange entre l'élément de terre rare et le fer. Les paramètres d'ordre 2 du champ cristallin sont faibles comparativement à ceux d'autres systèmes binaires (Ex : RNi_5) alors que les termes d'ordre 4 sont loin d'être négligeables. Ces derniers sont en partie responsables des transitions de réorientation de spins observées notamment dans $\text{ErFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. A partir du jeu de paramètres de champ cristallin obtenu avec le composé à base de dysprosium, nous avons de manière satisfaisante analysé qualitativement, dans l'approximation d'échange fort, les propriétés magnétiques de toute la série $R\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Les résultats reproduisent correctement les phases magnétiques observées à basse température.

Fort de la bonne corrélation entre les mesures des composantes polaires de l'aimantation sur un monocristal de $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et sur une poudre orientée de même composition, nous avons appliqué cette dernière technique sur des poudres orientées de $\text{TbFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ et $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$. Nous avons ainsi confirmé l'existence d'une transition rapide, qui était annoncée par des études antérieures, avec le terbium, probablement du premier ordre, qui s'accompagne de l'annulation totale des constantes d'anisotropie totale ($K_1 = K_2 = 0$). Quant au composé au néodyme, nous observons l'annulation de K_1 pour $T = T_{\text{SR}} = 120$ K, l'aimantation étant dans une direction intermédiaire pour des températures inférieures à T_{SR} et parallèle à l'axe c pour des températures supérieures.

L'insertion d'éléments interstitiels modifie l'anisotropie des deux sous réseaux. L'évolution de l'anisotropie magnétocristalline avec la nature chimique de l'élément interstitiel a été suivie à partir de la mesure des composantes polaires de l'aimantation sur différents composés de la série $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Z}$. Avec les carbures et les nitrures, il en résulte un changement de signe des constantes d'anisotropie du fer et du terme A_2^0 par rapport aux composés de départ.

Dans l'optique d'une utilisation en tant qu'aimants permanents, il faut maintenant sélectionner les matériaux où les deux sous réseaux sont couplés ferromagnétiquement et qui possèdent en plus une direction de facile aimantation axiale à toute température. En se basant sur ces deux considérations, **les composés interstitiels $\text{PrFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}$ et $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{C}$ semblent être les plus propices à de telles utilisations.**

Une température de Curie élevée et une forte aimantation spontanée sont également des caractéristiques impératives pour faire apparaître de haute performances à l'ambiante

L'augmentation de la teneur en molybdène entraîne de fortes modifications des propriétés magnétiques et structurales, à savoir :

- *une augmentation du volume de la maille cristallographique*, et l'on peut espérer un effet magnétovolumique sur l'échange

- *une réduction de la température de Curie* est au contraire observée. Cette réduction imputée à un effet de dépolérisation locale des sous réseaux de fer, avec la diminution des chemins d'échange, et aussi à la réduction statistique des sites porteurs de moment.

- *une diminution de l'anisotropie des sous réseaux de fer et une augmentation de l'anisotropie du sous réseau de terre rare*, sont également observées.

II LES COMPOSES $\text{RFe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$ et $\text{RFe}_{11.4}\text{Ta}_{0.6}$ ET LEURS INTERSTITIELS

Les études fondamentales sur les composés au molybdène montrent qu'il est nécessaire de synthétiser des composés 1.12 avec le minimum d'éléments stabilisateurs. En nous basant sur les critères de stabilité de la phase 1.12, nous avons sélectionné les

différents éléments stabilisateurs originaux non répertoriés qui pourraient éventuellement stabiliser la phase 1.12 avec de très faibles proportions.

De cette réflexion, nous avons retenu deux éléments, le **niobium et le tantale**, qui sont aujourd'hui les seuls qui permettant d'obtenir une concentration proche de 11.4 atomes de fer par formule avec les éléments de terre rare lourde. **Après la carburation, la densité importante d'atomes de fer permet d'atteindre une température de Curie voisine de 700 K et un moment moyen par atome de fer de 2.07 μ_B .** Cette dernière valeur est proche de celle espérée dans les composés hypothétiques RFe_{12} ($\approx 2.08 \mu_B/f.u.$).

Suite au comportement original observé avec les composés à base d'holmium, nous avons effectué une analyse des propriétés d'anisotropie à partir de la mesure des composantes polaires de l'aimantation sur les composés $LuFe_{11.35}Nb_{0.65}$ et $HoFe_{11.35}Nb_{0.65}$ ainsi que sur leurs interstitiels (hydrures et carbures). Nous avons ainsi pu étudier la modification des constantes d'anisotropie des deux sous réseaux. Avec le carbone, nous notons une inversion du signe des constantes d'anisotropie pour les deux sous réseaux par rapport aux composés parents. Comme dans l'alliage de départ, la constante globale d'anisotropie K_1 du carbure est positive quelle que soit la température et la direction facile est alors parallèle à l'axe quaternaire. Si les sous réseaux de fer sont peu affectés par la présence d'hydrogène, celui de l'élément de terre rare, se révèle être plus sensible avec notamment dans l'hydrure une valeur de $K_1(Ho)$ qui est encore plus négative qu'avec le composé de départ. De ce fait, une direction intermédiaire de l'axe de facile aimantation est observée à basse température. Cependant la décroissance des constantes d'anisotropie de l'élément de terre rare est bien plus rapide que celle du fer et à 300 K c'est alors le fer qui impose sa direction de facile aimantation (axe **c**).

Pour déterminer précisément les structures cristallines et magnétiques des composés à base d'holmium et de leurs interstitiels, nous avons mené systématiquement une analyse par diffraction de neutrons. L'aimantation spontanée déduite de cette analyse est, en bon accord avec celle obtenue par mesure magnétique. De même, l'analyse de la structure magnétique des hydrures à base de niobium et de tantale a permis de mettre en évidence des directions de facile aimantation intermédiaire en accord avec celles obtenues par mesure des composantes polaires de l'aimantation. Cette analyse a également permis de suivre l'évolution des distances entre les différents atomes de la structure en fonction de la nature de l'élément interstitiel. Le carbone plus encombrant que l'hydrogène dilate de manière plus significative les sous réseaux de fer. Ceci conduit à intensifier le couplage entre les moments des sous réseaux de fer entraînant une augmentation significative de la température de Curie avec la nature et le taux d'élément interstitiel.

Avant d'entreprendre la mise en oeuvre de tels matériaux comme aimants permanents, il conviendrait d'apporter des améliorations supplémentaires. En effet, la stabilisation de composés à base d'éléments de terre rare légère est impérative pour obtenir une aimantation spontanée supérieure. D'autres investigations menées autour de la composition contenant 11 atomes de fer devraient permettre d'optimiser la quantité et la nature des différents éléments stabilisateurs à allier aux composés à

base de praséodyme ou de néodyme pour stabiliser la phase 1.12. La carburation de ces composés permettrait alors d'obtenir des carbures à forte anisotropie axiale. Un travail en génie métallurgique serait ensuite à entreprendre afin de développer une microstructure la plus propice à l'établissement de la coercitivité.

Summary

In the intermetallic rare earth (R)-transition metal (M) series, the choice of material for future applications as permanent magnets must fulfill the following conditions :

- ◆ the existence of stable compounds which are ferrimagnetic up to high temperature
- ◆ the satisfaction of established criteria concerning magnetisation and anisotropy

In general, these requirements are satisfied in the uniaxial R-M rich intermetallic compounds. However, these compounds present a low Curie temperature, a properties which can be related to the short Fe-Fe distances. The study of ternary systems (either pseudo-binary and interstitial systems) is motivated by the search of less-compact uniaxial structures, with longer Fe-Fe distances. This thesis focused on the study of the structural and magnetic properties of the series $RFe_{12-x}M_xZ_y$, where M is the stabilising element of the $ThMn_{12}$ phase known as 1.12 and Z = H, N, C.

The Fundamental study of the $RFe_{12-x}M_xZ_y$ compounds is reported in the first part of the thesis. The origin of the temperature-induced spin reorientation in the $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ compounds has been clarified, and the changes of the magnetocrystalline anisotropy by insertion of H, N and C elements has been observed. Moreover, we have observed the modifications of the Curie temperature, the spontaneous magnetisation and the anisotropy of the rare earth sublattice when the content of Mo increases.

The second part of the thesis is devoted the study of new ternary compounds with higher iron content. Based on the stability criteria of the 1.12 phase, we have found two new stabilising element : tantalum and niobium. With this latter element, the phase is stable with 11.4 iron atoms by formula unity. The larger Curie temperature (near 700 K) obtained with the $RFe_{11.35}Nb_{0.35}C$ and $RFe_{11.4}Ta_{0.6}C$ compounds makes these series particularly attractive for permanent magnet applications.

Mots Clés : Rare earth-transition metal compounds, Interstitial compounds, Permanent magnets, Crystallographic and magnetic structure, Magnetoerystalline anisotropic, Exchange and crystal field

