



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE  
UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI

**Ancuța-Ioana Laslo**

Rezumatul tezei de doctorat

**Proprietăți structurale și magnetice ale  
compușilor intermetalici pe bază de  
pământuri rare, cobalt și metaloizi**

**Coordonatori Științifici:**

***Prof. Dr. Olivier Isnard***

Universitatea Joseph Fourier, Grenoble

***Prof. Dr. Viorel Pop***

Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca



Cluj-Napoca  
2013

*Cuvinte cheie:* compuși intermetalici, pământuri rare, interacțiuni de schimb, proprietăți magnetice, structură electronică

## Cuprins

Introducere.....	4
Capitolul 1 Proprietăți cristalografice și magnetice ale compușilor intermetalici de tip $RCO_5$ .....	5
1.1 Caracteristici ale structurilor cristaline de tip $RCO_5$ .....	5
1.2 Principalele caracteristici magnetice ale compușilor de tip $RCO_5$ .....	6
1.3 Motivația studiului compușilor intermetalici de tip $RCO_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga)7	
Capitolul 2 Tehnici și metode experimentale .....	8
2.1 Prepararea probelor .....	8
2.2 Metode de caracterizare .....	8
Capitolul 3 Formarea și caracterizarea structurală a compușilor intermetalici $RCO_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Tb, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga) .....	9
Capitolul 4 Proprietăți magnetice ale compușilor intermetalici de tip $RCO_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga) .....	12
4.1 Caracteristici magnetice ale compușilor $ErCo_4M$ (M = Ga, Al, Ge sau Si) .....	13
4.2 Caracteristici magnetice ale compușilor $SmCo_4M$ (M = Ga sau Al) .....	20
4.3 Caracteristici magnetice ale compușilor $TmCo_4M$ (M = Ga sau Al) .....	24
4.4 Caracteristici magnetice ale compușilor $PrCo_{5-x}Ge_x$ (x = 0,5 sau 1).....	28
Capitolul 5 Proprietăți electronice ale compușilor intermetalici $RCO_{5-x}M_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga) studiați prin spectroscopie de fotoemisie .....	30
Concluzii.....	33
Bibliografie selectivă .....	35
Lista publicațiilor și a contribuțiilor la conferințe .....	38

## Introducere

În ultimele decenii, studiul compușilor intermetalici pe bază de metale de tranziție  $3d$  (T) și pământuri rare (R), a prezentat un interes deosebit atât din punct de vedere fundamental, cât și aplicativ. Proprietățile remarcabile ale acestor materiale magnetice provin din prezența simultană, în același compus, a metalelor de tranziție  $3d$ , caracterizate de un **magnetism itinerant** dat de electronii de pe pătura exterioară  $3d$ , și a pământurilor rare, care prezintă un **magnetism localizat** datorat electronilor din pătura internă  $4f$ . Cercetarea de față se va concentra pe studiul unor compuși model obținuți prin combinarea unui pământ rar, a cobaltului și a unui metaloid de tip  $p$  (M). Compușii intermetalici de acest gen îmbină proprietăți magnetice excepționale: valori mari ale magnetizării și temperaturi Curie ridicate date de Co și o puternică anizotropie magnetocristalină datorată prezenței pământului rar. Mai mult, compușii intermetalici care combină un semimetal M cu două metale, R și Co, caracterizate de dimensiuni și electronegativități semnificativ diferite, dispun de legături metalice, dar și de interacțiuni localizate, de tip covalent, între metale și semimetal.

Această teză este structurată pe cinci capitole, urmate de concluzii și de bibliografia utilizată.

*Primul capitol* este conceput pentru a da un context studiului nostru.

Metodele și tehnicile experimentale utilizate pentru sinteza și caracterizarea probelor sunt descrise în *capitolul al doilea*.

În *capitolul trei* sunt prezentate și discutate rezultatele studiului structural al celor cinci sisteme  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  studiate (R=Pr, Sm, Tb, Er, Tm).

*Capitolul patru* este consacrat studiului proprietăților magnetice ale compușilor  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ , unde R = Pr, Sm, Er, Tm și M = Si, Ge, Al, Ga. Prezentarea și discutarea rezultatelor experimentale sunt precedate de o scurtă trecere în revistă a ecuațiilor utilizate.

Urmează *capitolul cinci*, dedicat studiului proprietăților electronice ale câtorva sisteme de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  pornind de la măsuratori de spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS). De asemenea, utilizând calcule de structuri de benzi au fost obținute informații despre densitatea de stări electronice.

Pentru a da o vedere de ansamblu asupra acestui studiu, o sinteză a rezultatelor obținute este prezentată în *capitolul de concluzii*.

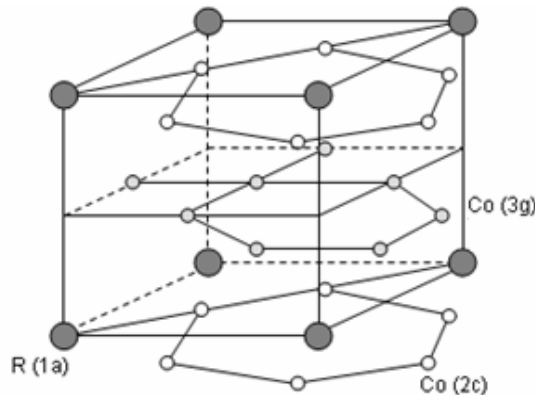
# Capitolul 1

## Proprietăți cristalografice și magnetice ale compuşilor intermetalici de tip $\text{RCO}_5$

### 1.1 Caracteristici ale structurilor cristaline de tip $\text{RCO}_5$

Seria  $\text{RCO}_5$  este una dintr-cele mai importante în rândul compuşilor intermetalici pe bază de pământuri rare și metale de tranziție  $3d$ . Datorită proprietăților magnetice excepționale (temperatură Curie ridicată, magnetizare la saturație mare și anizotropie magnetocristalină puternică) acești compuși sunt foarte frecvent utilizați ca și magneți permanenți într-o mare varietate de aplicații tehnologice.

Primele studii având ca și subiect compușii  $\text{RCO}_5$  au fost făcute asupra domeniului lor de existență și a structurii cristaline. În anul 1947 Vogel și Fülhing au studiat sistemul Ce-Co și printre cei cinci compuși stabili identificați s-a numărat și  $\text{CeCo}_5$  [LEM66]. Nassau, Cherry și Wallace [NAS60] au efectuat, în 1960, măsurători de difracție de raze X pe compuși de tip  $\text{RCO}_5$  și au descoperit că aceștia cristalizează în structura hexagonală de tip  $\text{CaCu}_5$  (descoperită în anul 1940 de către Haucke [HAU40]) care aparține grupului spațial d'espere  $P6/mmm$ . Această structură este prezentată în figura 1.1.



**Fig. 1.1** Reprezentarea structurii hexagonale de tip  $\text{CaCu}_5$  în compușii  $\text{RCO}_5$  [HAU40, SCH80]

Atomii de cobalt ocupă pozițiile  $2c$  et  $3g$  ale Cu, iar atomii pământului rar se situează în poziția  $1a$  a Ca. Coordonatele și simetria specifice acestor poziții cristalografice sunt prezentate în tabelul 1.1 [ITC A].

**Tab. 1.1** Coordonatele și simetria pozițiilor cristalografice în structura  $\text{RCO}_5$  [ITC A, HAU40]

Poziția cristalografică	Coordonate	Simetrie
1a (R)	(0, 0, 0)	6/mmm
2c (Co)	(1/3, 2/3, 0)	$\bar{6}m2$
3g (Co)	(1/2, 0, 1/2)	mmm

## 1.2 Principalele caracteristici magnetice ale compușilor de tip $\text{RCO}_5$

Dominanța interacțiunilor Co-Co induce valori ridicate ale temperaturilor Curie în compușii  $\text{RCO}_5$  ( $T_c \sim 1000$  K), iar pământul rar, datorită tăriei cuplajului spin-orbită, contribuie la anizotropia puternică specifică acestor compuși [LEM66, COR08]. Atomii de Sm și Er au o anizotropie axială, în timp ce atomii de Pr, Nd, Tb, Dy și Ho au o anizotropie planară în compușii  $\text{RCO}_5$  [GRE73]. Anizotropia subrețelei de Co este de asemenea semnificativă în acești compuși, dar diferă în funcție de poziția cristalografică a atomilor de cobalt:  $\text{Co}_{2c}$  prezintă o anizotropie axială, iar  $\text{Co}_{3g}$  are o anizotropie planară [STR79].

Momentul magnetic al atomului de Co în compușii  $\text{RCO}_5$ , în domeniul de ordine magnetică, are valori foarte apropiate de cea găsită pentru Co pur ( $\sim 1,72 \mu_B$  la 300 K) [TRE00, COE96]. În ceea ce privește momentele magnetice ale lantanidelor în compușii  $\text{RCO}_5$ , majoritatea sunt aproape de momentele teoretice ale ionilor  $\text{R}^{3+}$ , excepție făcând Pr și Nd, care pot prezenta momente magnetice inferioare, cauzate de hibridizarea  $4f-5d$  sau de efectele interacțiunii de schimb [KAN97, GIV99]. Valorile magnetizării la saturație la 4 K sunt mari în compușii cu pământuri rare ușoare (care sunt feromagnetici) și sunt mai mici în cazul compușilor cu pământuri rare grele (care sunt ferimagnetici) [BUR90, LEM66].

### **1.3 Motivația studiului compușilor intermetalici de tip $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ( $\text{R} = \text{Pr, Sm, Er, Tm}$ ; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$ )**

Interesul fundamental al acestui studiu este foarte important și constituie motivația noastră majoră: magnetismul  $3d$  al cobaltului (care este foarte sensibil la vecinătatea atomică locală) poate suferi modificări în prezența atomilor  $\text{M}$ , datorită hibridizării orbitalilor  $d$  și  $p$ .

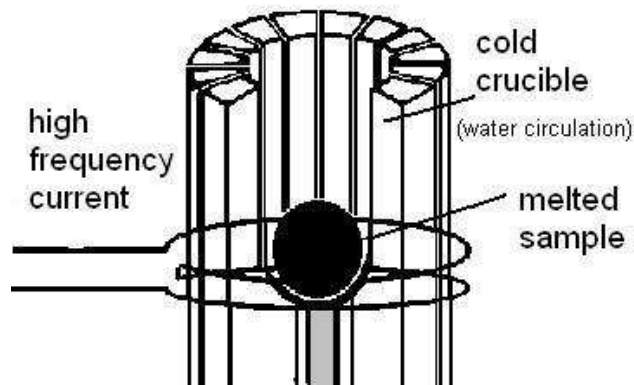
De asemenea, o motivație practică a studiului de față are în vedere întărirea anumitor proprietăți magnetice ale compușilor de start  $\text{RCo}_5$  și reducerea costului lor de fabricație. O atenție deosebită va reveni compușilor de tip  $\text{SmCo}_{5-x}\text{M}_x$ , care pot prezenta proprietăți magnetice dure (precum compusul părinte  $\text{SmCo}_5$ ), specifice magneților permanenți.

## Capitolul 2

### Tehnici și metode experimentale

#### 2.1 Prepararea probelor

Probele au fost elaborate prin topire în cuptor cu inducție de înaltă frecvență [LEG96], pornind de la materiale sub formă masivă de înaltă puritate: 99,9% pentru pământuri rare și metaloizi (Si, Ge, Al, Ga) și 99,5% pentru cobalt. În cazul probelor cu R = Sm, Tm și Pr, a fost prevăzut un exces de 3%, 5% și respectiv 1%, pentru a evita pierderea masică prin evaporare rapidă. În figura 2.1 este ilustrat cuptorul cu inducție utilizat, precum și schema principiului de funcționare al acestuia.



**Fig 2.1** Cuptorul cu inducție și schema principiului de funcționare al acestuia [RÖM08]

#### 2.2 Metode de caracterizare

Pentru caracterizarea probelor au fost utilizate numeroase tehnici experimentale: difracție de raze X și de neutroni [ILL, PEC05], microscopie electronică de baleiaj [EBE76, NÈEL], magnetometrie [POP01, LNC], susceptometrie în câmp alternativ [DIO10], spectroscopie fotoelectronică de raze X [ESC91]. De asemenea, au fost efectuate calcule de structuri de benzi în vederea completării informațiilor referitoare la proprietățile electronice ale compușilor studiați.



## Capitolul 3

### Formarea și caracterizarea structurală a compușilor intermetalici $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ( $\text{R} = \text{Pr, Sm, Tb, Er, Tm}$ ; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$ )

În vederea atingerii obiectivelor prezentate în primul capitol, am preparat și studiat compușii prezentați în tabelul 3.1.

**Tab. 3.1** Prezentarea compușilor de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  studiați

	Si	Ge	Ga	Al
Pr	[COR08]	x	[ZLO06]	[ZLO06]
Sm	[COR08]	[SCH09]	x	x
Tb	[COR08]	x	[ZLO06]	[ZLO06]
Er	x	x	x	x
Tm	-	-	x	x

Toți compușii de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  preparați cristalizează într-o structură hexagonală de tip  $\text{CaCu}_5$  ( $\text{R} = \text{Pr, Sm, Tb, Er, Tm}$ ;  $\text{M} = \text{Al, Si, Ga, Ge}$ ;  $x = 0,5$  sau  $1$ ). Formarea acestor compuși este evaluată în tabelul 3.2. Exceptând  $\text{ErCo}_4\text{Ge}$  și fazele cu  $\text{Tm}$  și  $\text{Pr}$ , toți compușii sunt monofazați sau cvasi monofazați. În urma măsurătorilor de difracție de raze X s-a constatat că, pe lângă faza majoritară de tip  $\text{CaCu}_5$ , sunt prezente impurități de tip  $\text{R}_2(\text{Co},\text{M})_7$  pentru  $\text{R} = \text{Sm, Er, Tm}$ ;  $\text{M} = \text{Al, Ga, Ge}$  și urme de impurități de tip  $\text{Pr}_2(\text{Co},\text{Ge})_{17}$  în compușii  $\text{PrCo}_{5-x}\text{Ge}_x$ . Aceste faze suplimentare indică o supra-stoechiometrie a pământului rar, sugerând dificultatea sintetizării compușilor  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ , mai ales cu elemente R volatile precum  $\text{Pr, Sm}$  sau  $\text{Tm}$ .

În ceea ce privește stabilitatea compușilor  $\text{RCo}_5$ , figura 3.1 arată că acești compuși sunt stabili doar la temperaturi înalte. Domeniul de stabilitate este redus odată cu micșorarea razei atomice a pământului rar: acest domeniu este mai mare pentru pământurile rare ușoare și mai îngust în cazul pământurilor rare grele [ASM90, BUS77, COR08]. Acest comportament este legat de creșterea bruscă a temperaturii de descompunere eutectoidă pentru fazele care conțin pământuri rare grele.

Tab. 3.2 Bilanț al formării compuşilor de tip  $RCO_{5-x}M_x$ .

Compus	Formarea fazei $CaCu_5$	Număr de faze observate		
		<i>DRX</i>	<i>MEB</i>	<i>Evaluare</i>
<b>PrCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub></b>	da	3	-	polifazic
<b>PrCo<sub>4</sub>Ge</b>	da	3	-	polifazic
<b>SmCo<sub>4</sub>Ga</b>	da	2	2	cvasi monofazic
<b>SmCo<sub>4</sub>Al</b>	da	2	2	bifazic
<b>SmCo<sub>4</sub>Ge</b>	da	2	2	cvasi monofazic
<b>TbCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub></b>	da	1	-	monofazic
<b>ErCo<sub>4</sub>Si</b>	da	1	2	monofazic
<b>ErCo<sub>4</sub>Ga</b>	da	1	2	monofazic
<b>ErCo<sub>4</sub>Al</b>	da	2	2	cvasi monofazic
<b>ErCo<sub>4</sub>Ge</b>	da	2	2	polifazic
<b>TmCo<sub>4</sub>Ga</b>	da	2	2	bifazic
<b>TmCo<sub>4</sub>Al</b>	da	2	2	bifazic

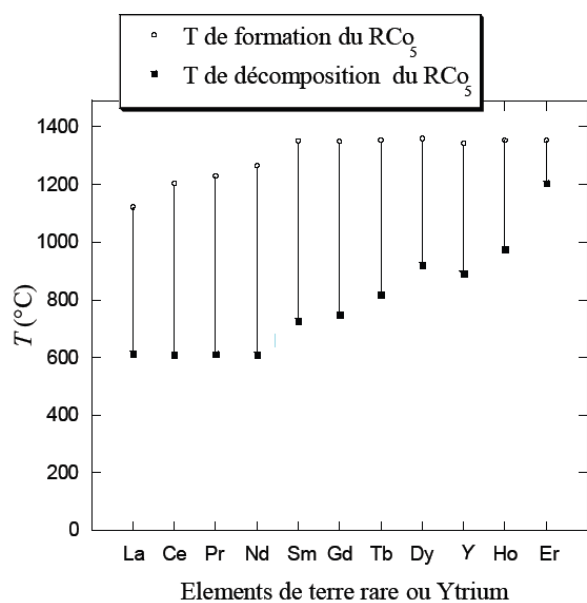


Figure 3.1. Interval termic de stabilitate pentru compuşii  $RCO_5$  [ASM90, BUS77].

În tabelul 3.3 sunt sistematizați parametrii de rețea ai compușilor  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ , determinați prin rafinarea celor mai mici pătrate ale pozițiilor picurilor Bragg observate pe difractogramele de raze X.

Substituția cobaltului cu Al și Ga în compușii intermetalici de tip  $\text{RCo}_5$  induce creșterea parametrilor de rețea în compușii  $\text{RCo}_4\text{Al}$  și  $\text{RCo}_4\text{Ga}$ , fapt ce poate fi explicat în termeni de dimensiune atomică a elementelor substituente [ZLO06, COR08]. Astfel de atomi mai mari, precum Al (1,43 Å) și Ga (1,35 Å), inserați într-o matrice de Co (1,25 Å), vor ocupa pozițiile cristalografice cele mai favorabile din punct de vedere al volumului atomic. Această tendință ar putea influența localizarea elementelor substituente în pozițiile cristalografice ale cobaltului.

**Tab. 3.3** Sinteză a parametrilor de rețea ai compușilor de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  (M = Ga, Ge, Si, Al)

Compus	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Compus	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{YCo}_5$ [LEM66]	4,937	3,978	83,970	$\text{GdCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,980(1)	3,983(3)	83,35(2)
$\text{YCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,956(9)	4,002(4)	85,137	$\text{GdCo}_4\text{Ge}$	4,976(4)	4,022(7)	86,245
$\text{YCo}_4\text{Ge}$ [KRA07]	4,943(9)	4,018(7)	85,03	$\text{GdCo}_4\text{Ga}$	5,016(1)	4,008(1)	87,35(1)
$\text{YCo}_4\text{Ga}$ [ZLO06]	4,999(2)	4,016(2)	86,92(1)	$\text{GdCo}_4\text{Al}$	5,013(1)	4,017(1)	87,44(1)
$\text{YCo}_4\text{Al}$ [ZLO06]	4,998(1)	4,026(1)	87,09(1)	$\text{TbCo}_5$	4,946	3,980	84,318
$\text{CeCo}_5$ [LEM66]	4,926	4,02	84,375	$\text{TbCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,955(4)	3,995(1)	84,97(7)
$\text{CeCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,928(1)	4,047(2)	85,119	$\text{TbCo}_4\text{Ge}$	4,956(0)	4,029(0)	84,802
$\text{CeCo}_4\text{Ge}$	4,924(4)	4,727(3)	85,00	$\text{TbCo}_4\text{Ga}$	4,980(1)	3,990(1)	85,70(1)
$\text{CeCo}_4\text{Ga}$ [ZLO06]	4,972(1)	4,077(1)	87,30(1)	$\text{TbCo}_4\text{Al}$	4,973(1)	4,000(1)	85,69(1)
$\text{CeCo}_4\text{Al}$ [ZLO06]	4,963(2)	4,093(2)	87,34(1)	$\text{DyCo}_5$	4,933	3,983	83,939
$\text{PrCo}_5$ [LEM66]	5,024	3,988	87,17	$\text{DyCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,9501(4)	3,9962(4)	84,864
$\text{PrCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	5,026(6)	4,013(1)	87,8(1)	$\text{DyCo}_4\text{Ga}$	4,995(1)	4,017(1)	86,78(1)
$\text{PrCo}_4\text{Ge}$	5,021(8)	4,014(2)	87,7(2)	$\text{DyCo}_4\text{Al}$	4,990(1)	4,028(1)	86,87(1)
$\text{PrCo}_4\text{Ga}$ [ZLO06]	5,081(2)	4,028(2)	90,07(2)	$\text{HoCo}_5$	4,911	3,993	83,401
$\text{PrCo}_4\text{Al}$ [ZLO06]	5,075(2)	4,043(2)	90,22(2)	$\text{HoCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,94(4)	3,998(2)	84,485
$\text{NdCo}_5$ [LEM66]	5,012	3,978	86,54	$\text{HoCo}_4\text{Ga}$	4,966(1)	4,005(1)	85,55(1)
$\text{NdCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	5,021(2)	4,019(9)	87,753	$\text{HoCo}_4\text{Al}$	4,948(4)	4,009(4)	85,00(1)
$\text{NdCo}_4\text{Ge}$ [KRA07]	5,020(9)	4,018(3)	87,68	$\text{ErCo}_5$	4,883	4,007	82,742
$\text{NdCo}_4\text{Ga}$ [ZLO06]	5,072(1)	4,023(1)	89,62(1)	$\text{ErCo}_4\text{Si}$	4,908(3)	3,940(1)	82,21(5)
$\text{NdCo}_4\text{Al}$ [ZLO06]	5,073(1)	4,036(1)	89,95(1)	$\text{ErCo}_4\text{Ge}$	4,916(2)	4,023(1)	84,20(3)
$\text{SmCo}_5$ [LEM66]	4,989	3,981	85,813	$\text{ErCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,920(3)	4,006(3)	83,952
$\text{SmCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,999	3,988	86,334	$\text{ErCo}_4\text{Ga}$	4,967(4)	4,030(1)	86,13(7)
$\text{SmCo}_4\text{Ge}$	4,989(1)	4,024(1)	86,76(1)	$\text{ErCo}_4\text{Al}$	4,947(4)	4,044(1)	85,72(7)
$\text{SmCo}_4\text{Ga}$	5,046(3)	4,016(1)	88,58(5)	$\text{TmCo}_5$	4,863	4,017	82,27
$\text{SmCo}_4\text{Al}$	5,045(3)	4,034(1)	88,93(4)	$\text{TmCo}_4\text{Ga}$	4,951(2)	4,019(1)	85,31(3)
$\text{GdCo}_5$ [LEM66]	4,976	3,973	85,194	$\text{TmCo}_4\text{Al}$	4,925(3)	4,052(1)	85,12(6)

## Capitolul 4

### Proprietăți magnetice ale compușilor intermetalici de tip $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ (R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga)

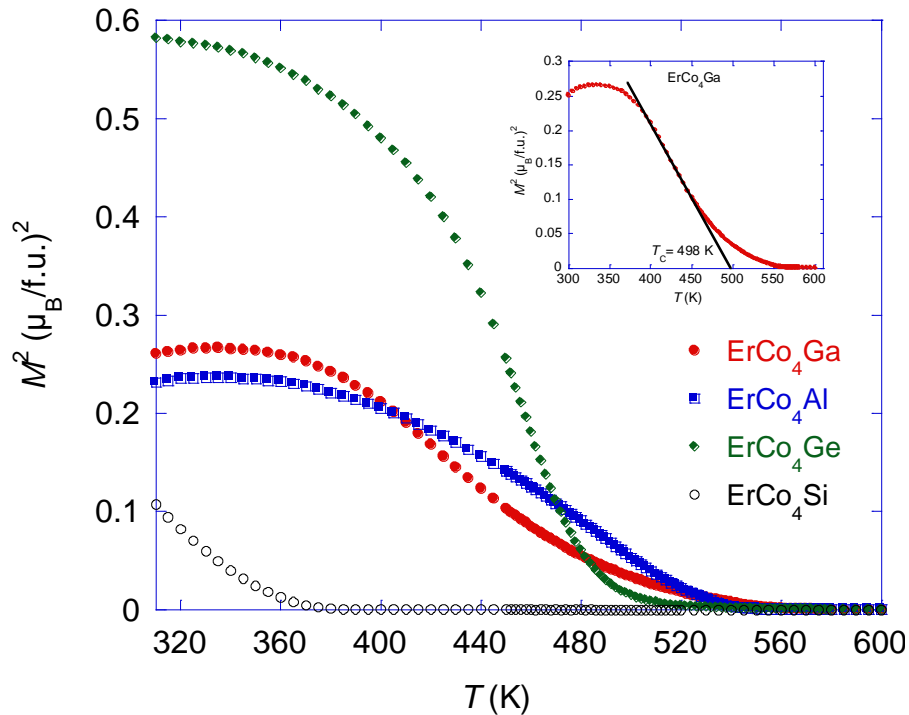
Acest capitol este dedicat studiului proprietăților magnetice ale compușilor intermetalici de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ , unde R = Pr, Sm, Er sau Tm, M = Si, Ge, Al sau Ga, iar x = 0,5 și 1. Probele au fost investigate atât prin diferite măsurători magnetice, cât și prin difracție de neutroni. Tabelul 4.1 conține câteva rezultate găsite în literatura de specialitate alături de rezultatele obținute de noi pentru câteva sisteme  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  de referință.

**Tab. 4.1** Temperaturi Curie  $T_c$ , temperaturi de compensare  $T_{\text{comp}}$  și magnetizări la saturație  $M_0$  ale compușilor de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$

Compus	$T_c$ (K)	$T_{\text{comp}}$ (K)	$M_0$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )
<i>YCo<sub>5</sub></i>	977[LEM66]	-	6,8[LEM66]
<i>YCo<sub>4</sub>Ga</i>	443[ZLO06]	-	4,3[ZLO06]
<i>YCo<sub>4</sub>Al</i>	473[ZLO06]	-	4,2[ZLO06]
<i>YCo<sub>4</sub>Si</i>	320[COR08]	-	3,01[COR08]
<i>YCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub></i>	778[COL11]	-	5,2[COL11]
<i>YCo<sub>4</sub>Ge</i>	502[COL11]	-	3,95[COL11]
<i>PrCo<sub>5</sub></i>	912[LEM66]	-	9,9[LEM66]
<i>PrCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub></i>	732	-	7,6
<i>PrCo<sub>4</sub>Ge</i>	572	-	5,47
<i>SmCo<sub>5</sub></i>	1020[LEM66]	-	6[LEM66]
<i>SmCo<sub>4</sub>Ga</i>	538	-	4,5
<i>SmCo<sub>4</sub>Al</i>	542	-	4,38
<i>GdCo<sub>5</sub></i>	1008[LEM66]		1,2[LEM66]
<i>GdCo<sub>4</sub>Ga</i>	500[ZLO06]	~300[ZLO06]	2,1[ZLO06]
<i>GdCo<sub>4</sub>Al</i>	545[ZLO06]	~300[ZLO06]	2[ZLO06]
<i>GdCo<sub>4</sub>Si</i>	431[COR08]	325[COR08]	2,81[COR08]
<i>ErCo<sub>5</sub></i>	986[LEM66]		0,46 [LEM66]
<i>ErCo<sub>4</sub>Ga</i>	498	119	4,08
<i>ErCo<sub>4</sub>Al</i>	531	124	4,09
<i>ErCo<sub>4</sub>Ge</i>	485	109	5,02
<i>ErCo<sub>4</sub>Si</i>	364	119	5,1
<i>TmCo<sub>5</sub></i>	1020[LEM66]		1,9[LEM66]
<i>TmCo<sub>4</sub>Ga</i>	528	90	2,28
<i>TmCo<sub>4</sub>Al</i>	511	75	1,82

## 4.1 Caracteristici magnetice ale compușilor $\text{ErCo}_4\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ge}$ sau $\text{Si}$ )

Temperaturile Curie ale compușilor  $\text{ErCo}_4\text{M}$  au fost determinate din **curbele  $M^2(T)$**  prezentate în figura 4.1, în aproximația câmpului molecular. Procedul de determinare este ilustrat pentru compusul  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  în inserția din figura 4.1. Observăm că valorile  $T_c$  obținute, enumerate în tabelul 4.1, sunt cu mult inferioare celor corespunzătoare  $\text{ErCo}_5$ .

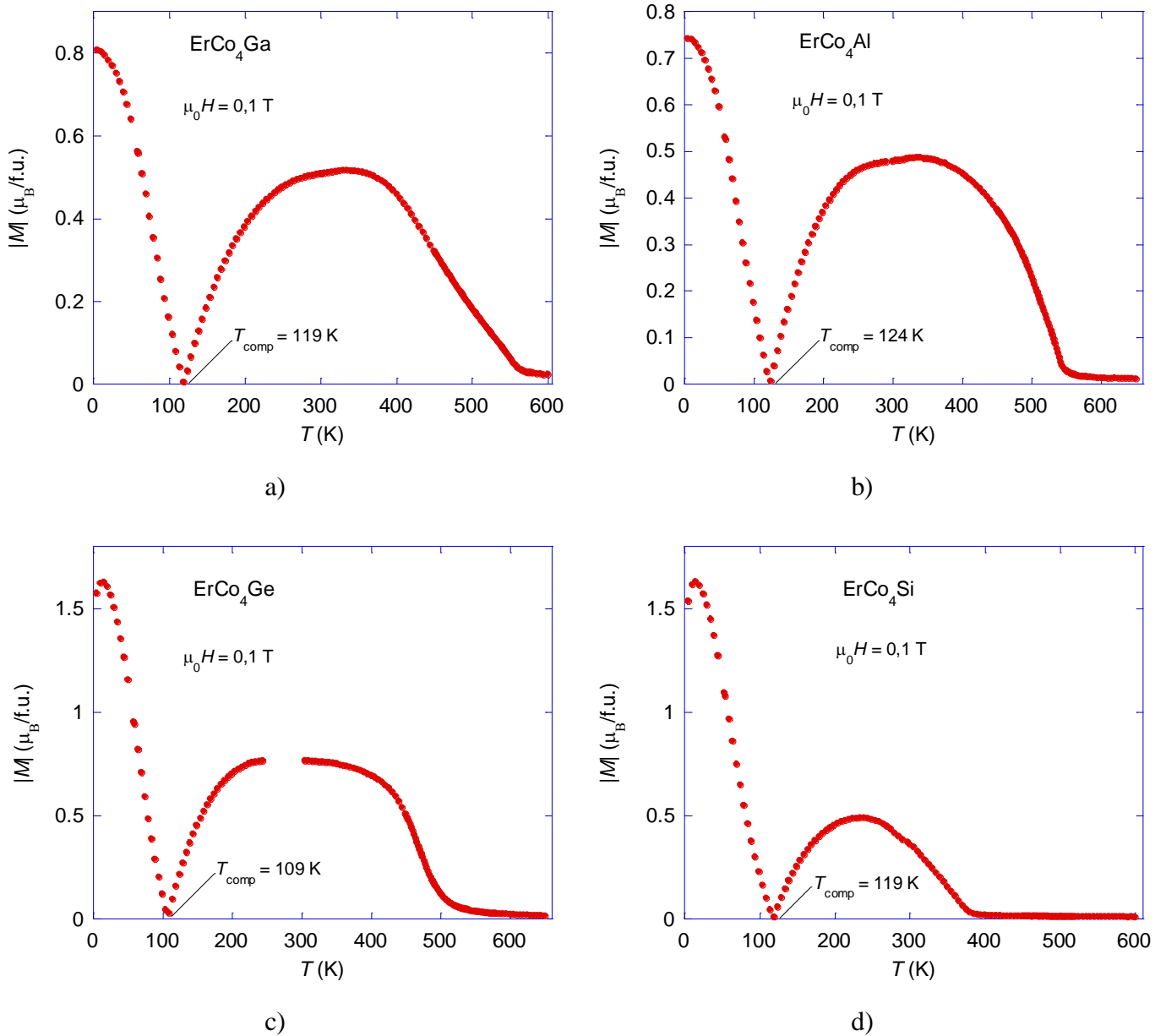


**Fig. 4.1** Evoluția termică a pătratului magnetizării în compușii  $\text{ErCo}_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ge}$  și  $\text{Si}$ ). Inserția ilustrează procedul de determinare a  $T_c$  pentru  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  pornind de la curba  $M^2(T)$ , în aproximația câmpului molecular

Se obișnuiește considerarea interacțiunii Co-Co ca fiind dominantă în sistemele  $\text{RCO}_5$ , după cum au arătat J.J.M. Franse și R.J. Radwanski [FRA93]. Când Co este înlocuit cu atomi non magnetici precum Ga, Al, Ge sau Si, reducerea  $T_c$  atestă o diminuare a contribuției interacțiunilor de schimb Co-Co.

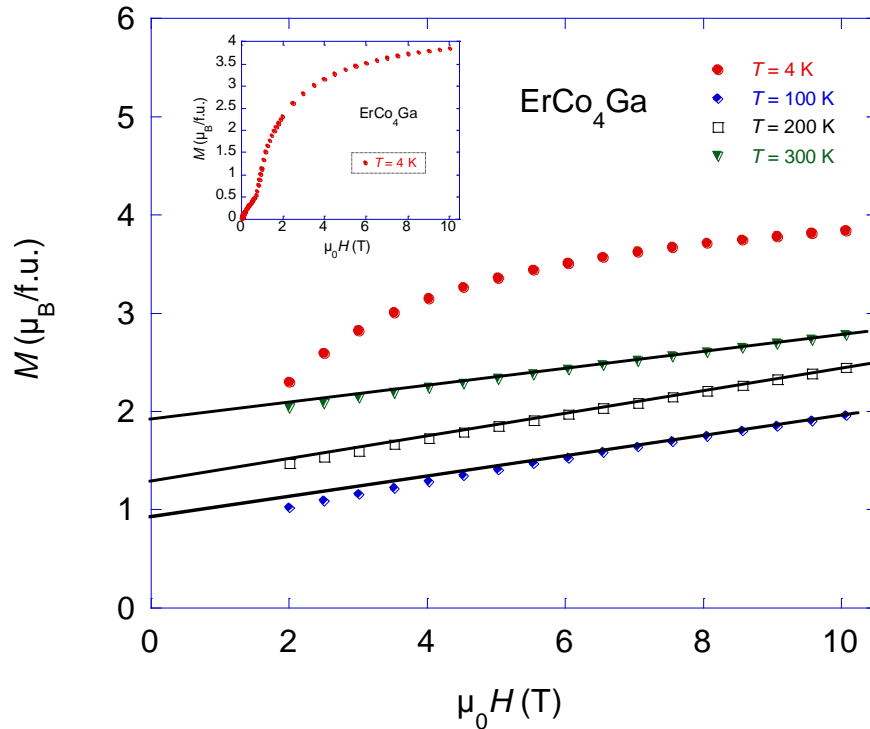
**Variația termică a magnetizării** compușilor  $\text{ErCo}_4\text{M}$  prezentată în figura 4.2 indică un comportament tipic ferrimagnetic, cu un punct de compensare între subrețeaua Er și cea a Co. Acest punct de compensare este caracterizat de o magnetizare nulă întrucât la această temperatură, magnetizările celor două subrețele magnetice, Er și Co, sunt egale și opuse.

Temperatura de compensare  $T_{\text{comp}}$  este cuprinsă între 109 K și 124 K (tabel 4.1). Pauza din curba  $M(T)$  pentru  $\text{ErCo}_4\text{Ge}$  (figura 4.2-c) se datorează decalajului experimental între cele două magnetometre utilizate pentru măsurători la temperaturi înalte (BS1) și la temperaturi joase (BS2).

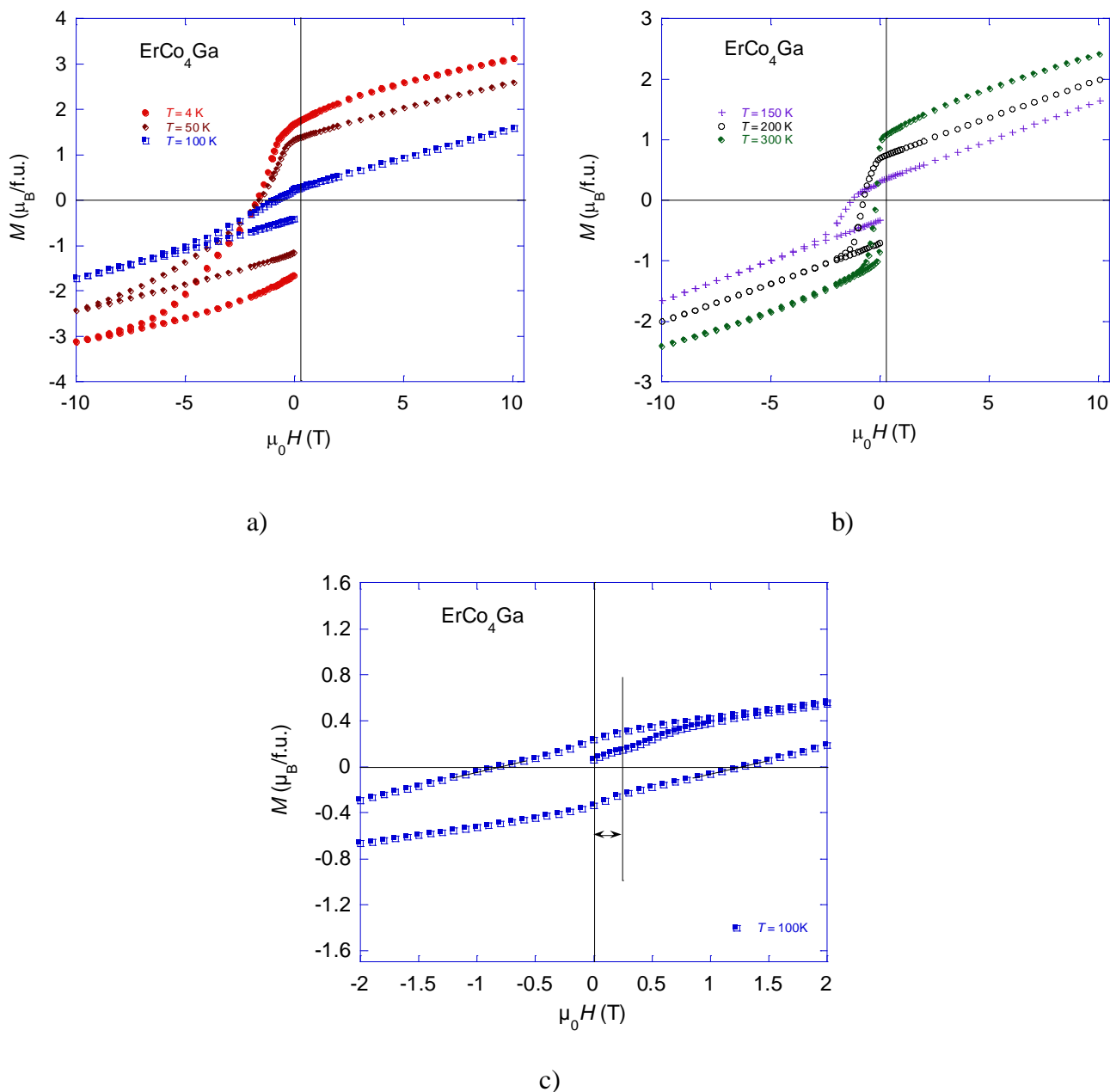


**Fig. 4.2** Evoluția termică a magnetizării în compușii  $\text{ErCo}_4\text{M}$  ( $M = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ge}$  et  $\text{Si}$ ) măsurată în câmp magnetic de 0,1 T

**Curbele de magnetizare** obținute la diferite temperaturi pentru compusul  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  sunt arătate în figura 4.3. La 4 K, în domeniul de câmp magnetic slab (a se vedea inserția din figura 4.3), curba prezintă o anomalie ce poate fi explicată prin procesul de pinning al pereților de domeniu magnetic. Acest comportament este surprinzător având în vedere faptul că în compuşii de tip  $\text{RCo}_5$  magnetizarea se realizează printr-un mecanism de nucleație a pereților de domeniu magnetic.



**Fig. 4.3** Curbe de magnetizare la diferite temperaturi pentru  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  sub formă de pulbere.



**Fig. 4.4** Cicluri de histereză măsurate la diferite temperaturi pentru compusul  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  sub formă de pulbere fixată

Pentru a studia magnetizarea remanentă ( $M_r$ ) și coercivitatea ( $H_c$ ) compușilor  $\text{ErCo}_4\text{M}$  am efectuat măsurători de histereză de la  $-10\text{ T}$  la  $10\text{ T}$  la diferite temperaturi pentru probe sub formă de pulbere fixată în Araldit. Valorile  $M_r$  și  $H_c$  pe care le-am obținut sunt listate în tabelul 4.2.

În figura 4.4 sunt prezentate ciclurile de histereză pentru compusul  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$ . Observăm că ciclul de histereză măsurat la  $100\text{ K}$  este asimetric. Ținând cont de faptul că suntem aproape de temperatura de compensare ( $119\text{ K}$ ), comportamentul atipic ilustrat în figura 4.4c poate fi



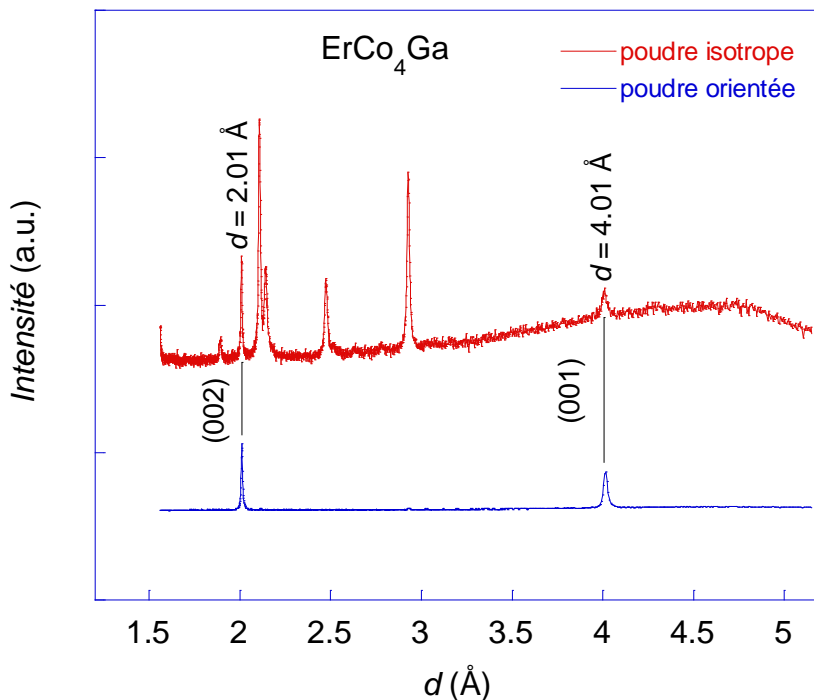
explicat printr-un cuplaj de tip "exchange bias" al fazei ferimagnetice cu faza antiferomagnetica corespunzătoare punctului de compensare.

**Tab. 4.2** Valori ale magnetizării remanente ( $M_R$ ) și ale coercivității ( $H_c$ ) compușilor  $ErCo_4M$

<b>Compus</b>	<b><math>T</math> (K)</b>	<b><math>M_r</math> (<math>\mu_B/f.u.</math>)</b>	<b><math>\mu_0 H_c</math> (T)</b>
<i>ErCo<sub>4</sub>Ga</i>	4	1,66(1)	1,69(1)
	50	1,31(1)	1,58(1)
	100	0,23(1)	0,81(1)
	150	0,32(1)	1,32(1)
	200	0,70(1)	0,75(1)
	300	0,85(1)	0,16(1)
	<i>ErCo<sub>4</sub>Al</i>	4	1,71(1)
50		1,28(1)	1,25(1)
100		0,32(1)	0,63(1)
150		0,34(1)	1,22(1)
200		0,63(1)	0,82(1)
<i>ErCo<sub>4</sub>Ge</i>	4	1,90(1)	1,63(1)
	50	1,25(1)	2,02(1)
	100	0,11(1)	0,47(1)
	150	0,47(1)	0,65(1)
	200	0,76(1)	0,37(1)
	300	0,41(1)	0,05(1)
<i>ErCo<sub>4</sub>Si</i>	4	1,94(1)	1,58(1)
	50	1,35(1)	2,12(1)
	100	0,10(1)	0,53(1)
	150	0,25(1)	1,27(1)
	200	0,48(1)	0,57(1)
	300	0,18(1)	0,04(1)

Referitor la anizotropia magnetocristalină a compușilor  $ErCo_4M$ , utilizând difractogramele de raze X pe probe orientate în câmp magnetic, am evidențiat faptul că axa de ușoară

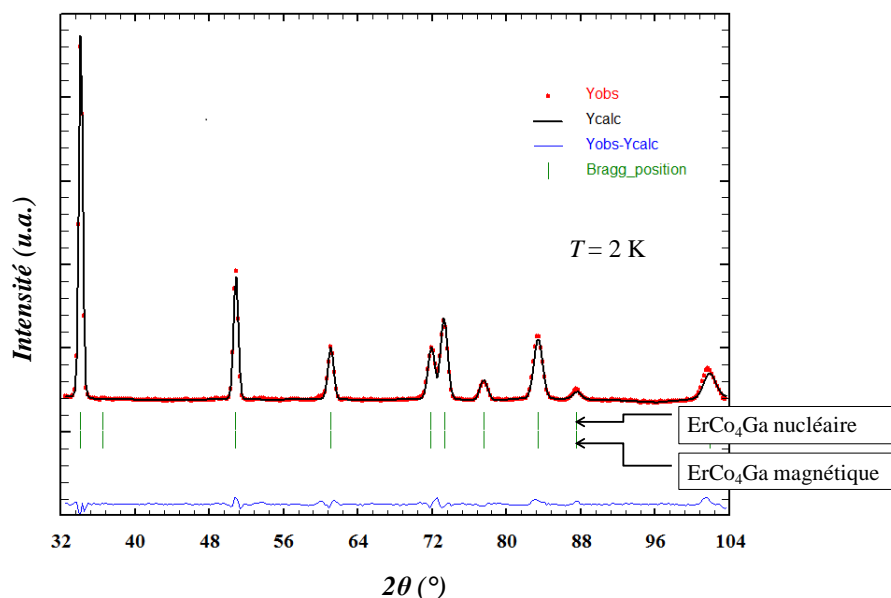
magnetizare la temperatura camerei este axa  $c$ . Figura 4.5 arată, pentru exemplificare, difractograma obținută pentru compusul  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$ .



**Fig. 4.5** Comparație între difractogramele de raze X la temperatură ambientă ale compusului  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  sub formă de pulbere liberă și pulbere fixată și orientată în câmp magnetic

Măsurătorile de **susceptibilitate în câmp alternativ** pentru compușii  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  și  $\text{ErCo}_4\text{Si}$  nu au detectat anomalii, indicând absența tranzițiilor magnetice de tip reorientare de spin în intervalul de temperatură 4-208 K.

Utilizând **difracția de neutroni pe pulbere** am făcut un studiu al proprietăților structurale și magnetice ale compusului  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  la scară microscopică, la temperaturi cuprinse între 2 K și 300 K.



**Fig. 4.6.** Difractograma de neutroni a compusului  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$  la 2 K.. Cercurile roșii sunt punctele înregistrate experimental, linia continuă reprezintă difractograma calculată, iar diferența între acestea este marcată cu linia albastră. Cele două serii de linii verticale indică pozițiile peak-urilor nucleare și magnetice ale compusului.

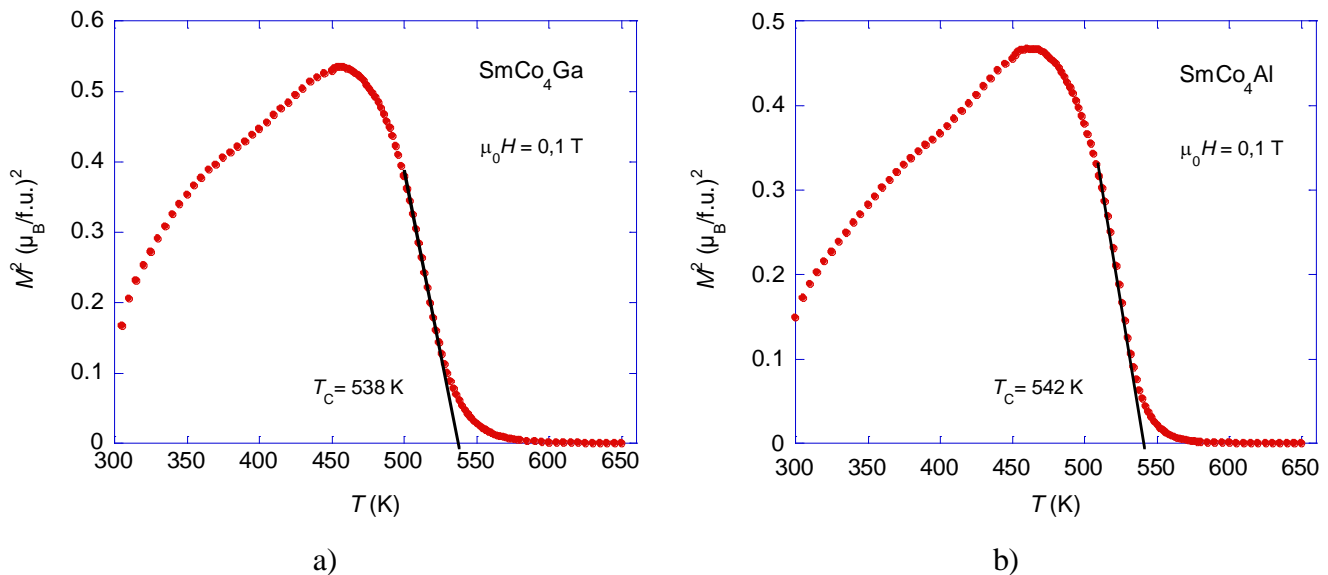
**Tab. 4.3** Rezultatele rafinărilor difractogramelor de neutroni pentru compusul  $\text{ErCo}_4\text{Ga}$ .

	<b><math>\text{ErCo}_4\text{Ga}</math></b>			
	2	100	200	300
$T$ (K)	2	100	200	300
Instrument	D1B			
$\lambda$ (Å)	2,52			
Grup spațial	P6/mmm			
$a$ (Å)	4,958(1)	4,958(1)	4,961(2)	4,989(4)
$c$ (Å)	4,023(1)	4,026(1)	4,025(1)	4,048(3)
Site 1a (% Er)	100			
Site 2c (% Co)	100			
Site 3g (% Co)	66,6			
Site 3g (% Ga)	33,4			
Model magnetic	Ferimagnetic colinear			
$\mu_{\text{Er}(1a)}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	7,5(3)	4,5(2)	2,5(3)	0,5(3)
$\mu_{\text{Co}(2c)}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	0,92(8)	0,85(9)	0,8(2)	1,4(3)
$\mu_{\text{Co}(3g)}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	1,6(1)	1,8(1)	1,9(3)	1,2(4)
$R_{\text{wp}}$ (%)	8,47	8,97	14,4	21,6
$R_{\text{B}}$ (%)	2,31	1,69	7,8	4,52
$R_{\text{mag}}$ (%)	2,45	1,26	5,3	4,09
$\chi^2$ (%)	10,1	4,64	5,4	3,84

În figura 4.6 este prezentată difractograma de neutroni la 2 K rafinată pentru ErCo<sub>4</sub>Ga. Rezultatele obținute prin rafinare Rietveld sunt sintetizate în tabelul 4.7. Constatăm că momentul magnetic al Er este sensibil la variația termică, scăzând de la 7,5(3)  $\mu_B$  la 2 K până la 0,5(3)  $\mu_B$  la 300 K. Momentul magnetic al Co situat în poziția cristalografică 3g are o valoare apropiată de cea a Co metalic (~1,72  $\mu_B$  la 300 K [TRE00, COE96]), care rămâne aproape neschimbată până la 200 K și scade ușor la 300 K. Comparativ cu aceste valori, în poziția cristalografică 2c, rafinările au dat valori mult mai scăzute pentru momentul magnetic al Co.

## 4.2 Caracteristici magnetice ale compușilor SmCo<sub>4</sub>M (M =Ga sau Al)

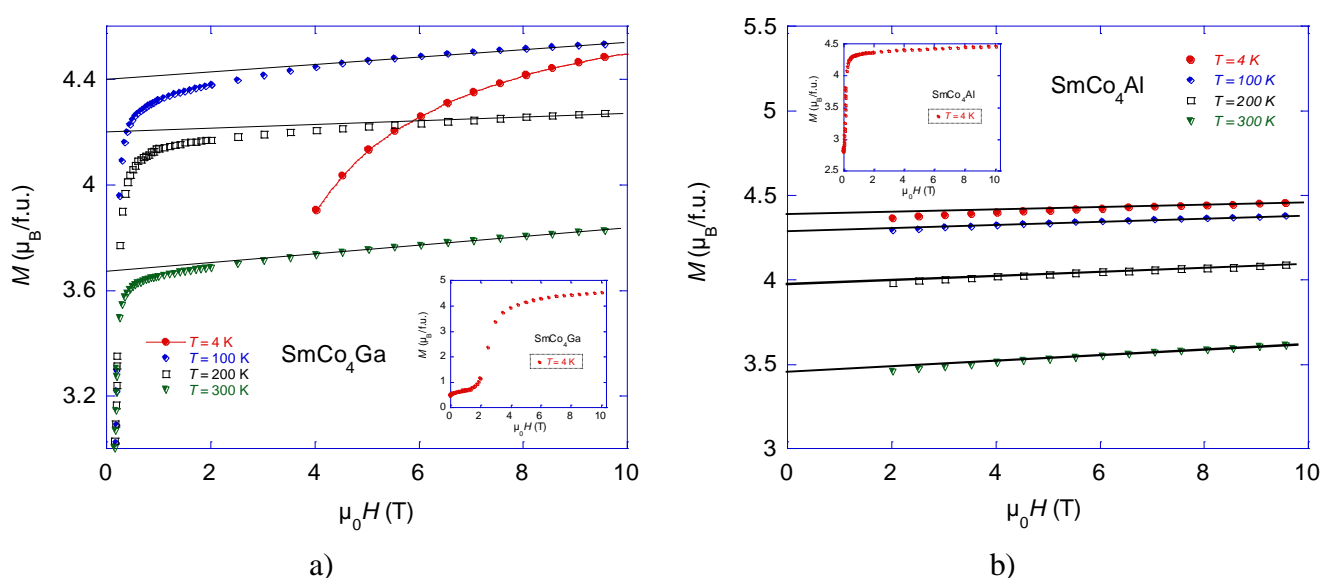
Pentru a determina temperaturile Curie ale compușilor SmCo<sub>4</sub>Ga și SmCo<sub>4</sub>Al am măsurat evoluția termică a magnetizării și am trasat **curbele  $M^2(T)$**  prezentate în figura 4.7. Valorile  $T_c$  obținute, în aproximația câmpului molecular, sunt de 538 K și 542 K pentru SmCo<sub>4</sub>Ga și respectiv SmCo<sub>4</sub>Al (tabelul 4.1). Aceste valori sugerează că, datorită înlocuirii parțiale a cobaltului cu atomi non-magnetici de Ga și Al, interacțiunea de schimb Co-Co are o contribuție scăzută comparativ cu compușii de tip RCo<sub>5</sub>, unde acest tip de interacțiune este dominant.



**Fig. 4.7** Evoluția termică a pătratului magnetizării în compușii SmCo<sub>4</sub>Ga (a) și SmCo<sub>4</sub>Al (b)

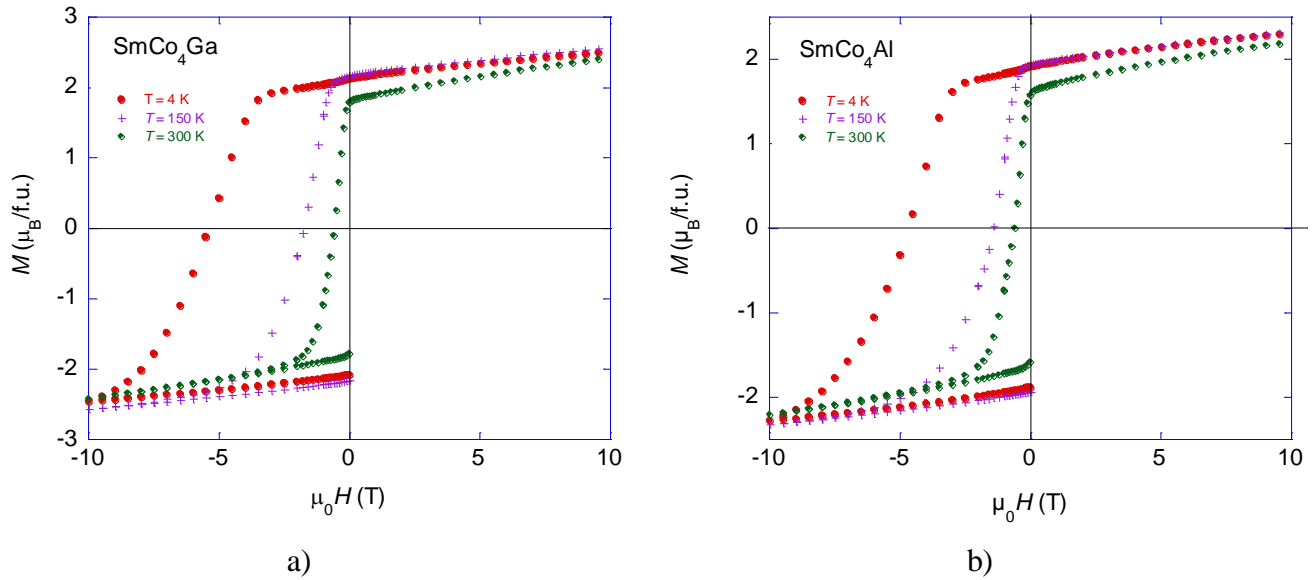
În figura 4.8a sunt prezentate **curbele de magnetizare** ale compușilor  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  ( figura 4.8a) și  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  (figura 4.8b), la diferite temperaturi. Procesul de magnetizare prin pinning-ul pereților de domeniu este mai puternic în compusul  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  decât în compusul  $\text{SmCo}_4\text{Al}$ .

Valorile magnetizării spontane la 4 K au fost estimate la  $4,5 \mu_B/\text{f.u.}$  pentru  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  și la  $4,38 \mu_B/\text{f.u.}$  pentru  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  (tabelul 4.1). Diferențele în comportamentul magnetic, magnetizările spontane și temperaturile Curie ale acestor doi compuși pot fi explicate prin structurile electronice diferite ale Ga și Al și, în consecință, prin hibridizarea diferită între atomii de Co și atomii celor două elemente metaloide.



**Fig. 4.8** Curbe de magnetizare la diferite temperaturi, sub temperatura Curie, pentru compușii  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  (a) et  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  (b)

**Ciclurile de histereză** ale compușilor  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  și  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  la 4, 150 și 300 K sunt arătate în figurile 4.9a și respectiv 4.9b. În primul rând se remarcă o puternică scădere a coercivității odată cu creșterea temperaturii. Acest comportament este legat de scăderea anizotropiei cu temperatura, scădere indicată de temperaturile Curie cu mult inferioare în acești compuși în comparație cu compusul de start  $\text{SmCo}_5$ . Valorile magnetizării remanente  $M_r$  și ale câmpului coercitiv  $H_c$  obținute în urma măsurătorilor sunt enumerate în tabelul 4.4. Remarcăm o coercivitate foarte puternică la 4 K pentru fiecare din cei doi compuși:  $\mu_0 H_c = 5,3 \text{ T}$  pentru  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  și  $\mu_0 H_c = 4,6 \text{ T}$  pentru  $\text{SmCo}_4\text{Al}$ .



**Fig. 4.9** Cicluri de histereză la diferite temperaturi pentru compușii  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  (a) și  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  (b) sub formă de pulbere fixată.

**Tab. 4.4** Valori ale magnetizării remanente ( $M_R$ ) și ale coercivității ( $H_c$ ) compușilor  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  și  $\text{SmCo}_4\text{Al}$

<i>Compus</i>	<i>T</i> (K)	$M_r$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\mu_0 H_c$ (T)
<b>SmCo<sub>4</sub>Ga</b>	4	2,12(1)	5,36(1)
	150	2,17(1)	1,75(1)
	300	1,78(1)	0,56(1)
<b>SmCo<sub>4</sub>Al</b>	4	1,91(1)	4,66(1)
	150	1,94(1)	1,41(1)
	300	1,57(1)	0,60(1)

În figura 4.10 este prezentată **curba de reversibilitate** a magnetizării compusului  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$ . Se observă tendința spre orizontalitate a curbelor de întoarcere (de la  $-H$  la 0). Acest comportament este caracteristic materialelor magnetice dure și ne arată că faza magnetică moale, indicată de umărul din curba de demagnetizare, este decuplată de faza magnetică dură.

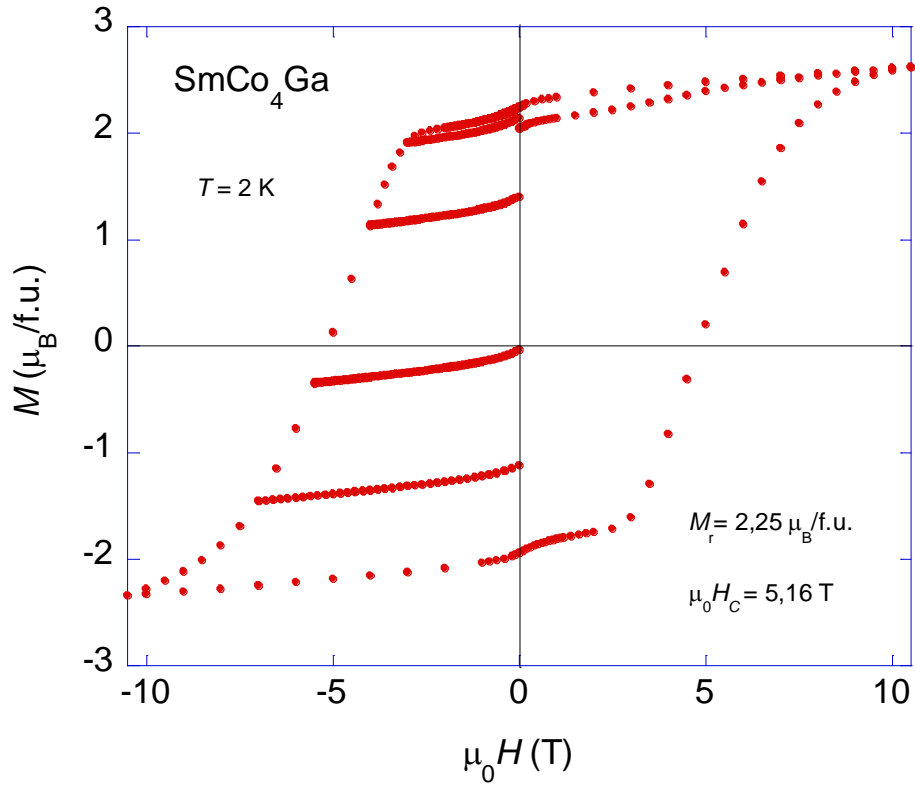


Fig. 4.10 Curba de reversibilitate a magnetizării compusului SmCo<sub>4</sub>Ga.

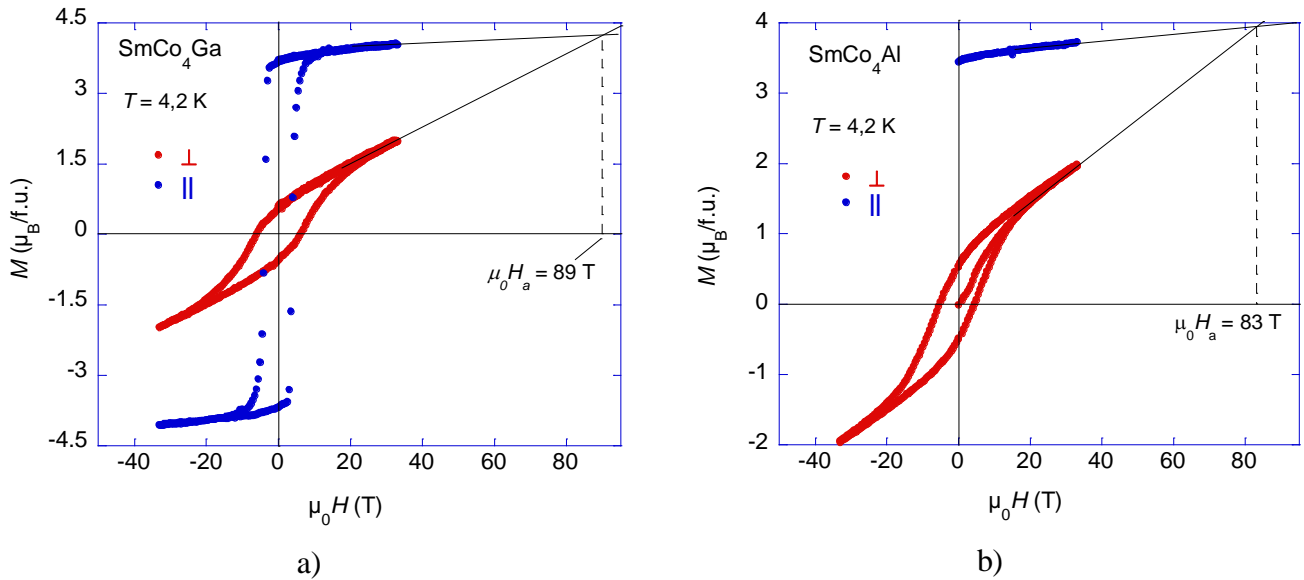
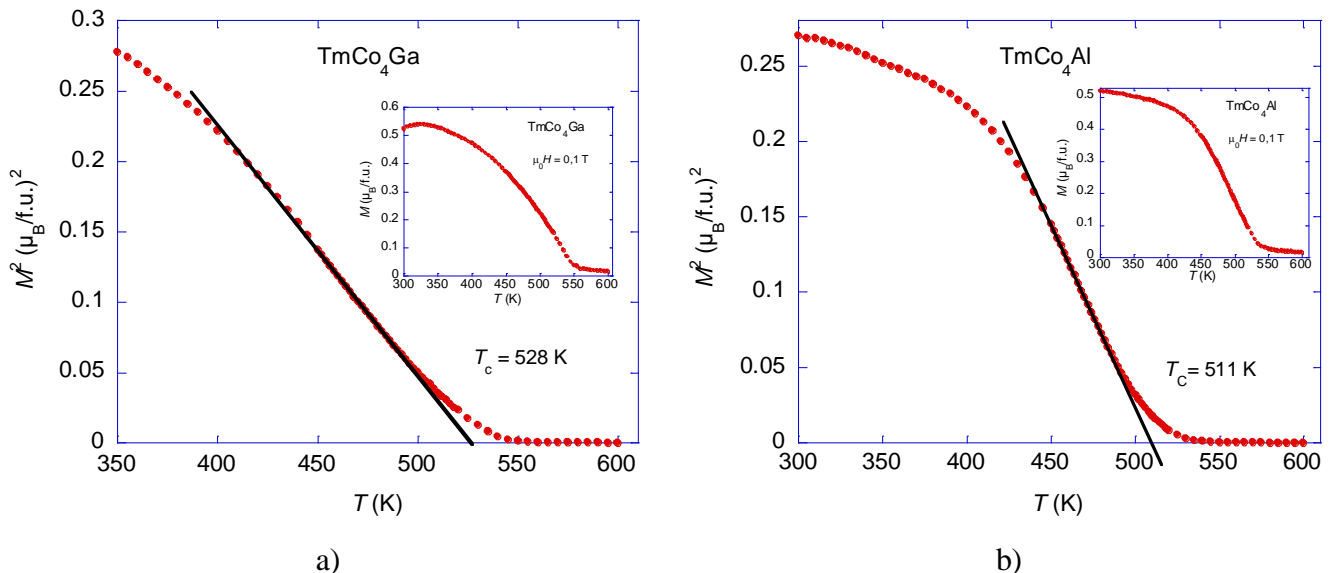


Fig. 4.11 Ciclurile de histerază ale compușilor SmCo<sub>4</sub>Ga (a) și SmCo<sub>4</sub>Al (b) la 4,2 K în câmp magnetic intens (măsurate pe probe sub formă de pulbere orientată în câmp magnetic).

Compusul  $\text{SmCo}_5$  este renumit pentru excepționala sa anizotropie magnetocristalină,  $\mu_0 H_a$  52 T la 4 K [FRA93, GIV83]. Pentru a studia efectul substituției parțiale a Co cu Ga și Al în compușii de tip  $\text{SmCo}_5$  asupra anizotropiei magnetocristaline, am efectuat **măsurători de histereză în câmp magnetic intens** (până la 33 T) la 4 K. Ciclurile de histereză pe care le-am obținut sunt prezentate în figurile 4.11a pentru  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  și 4.11b pentru  $\text{SmCo}_4\text{Al}$ , iar valorile câmpului de anizotropie rezultate în urma acestor măsurători sunt cu mult mai mari comparativ cu compusul  $\text{SmCo}_5$ :  $\mu_0 H_a = 89$  T pentru  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  și  $\mu_0 H_a = 83$  T pentru  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  [LAS10b]. Axa de ușoară magnetizare în compușii  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  și  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  la temperatura camerei este axa cristalografică  $c$ .

### 4.3 Caracteristici magnetice ale compușilor $\text{TmCo}_4\text{M}$ (M =Ga sau Al)

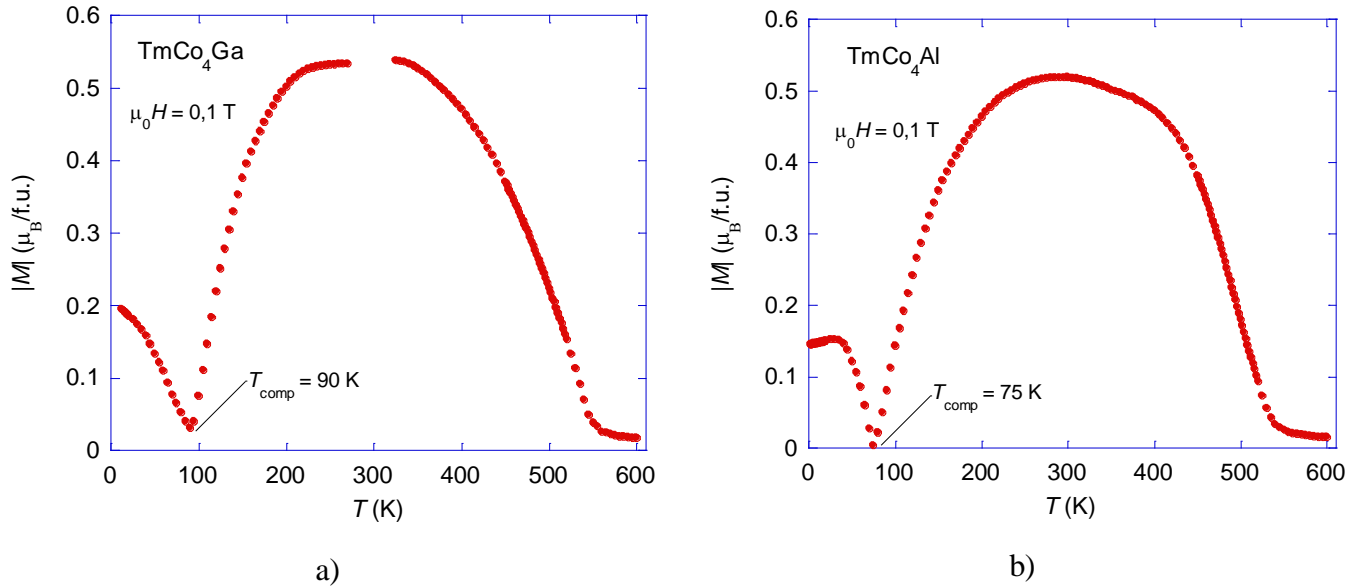
Pentru a determina temperatura Curie a compușilor  $\text{TmCo}_4\text{M}$ , am reprezentat grafic (în figura 4.12) **evoluția termică a pătratului magnetizării** și astfel am estimat  $T_c = 528$  K pentru  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  și  $T_c = 511$  K pentru  $\text{TmCo}_4\text{Al}$ . Comparativ cu compusul părinte  $\text{TmCo}_5$  (tabelul 4.1), aceste valori sunt reduse la jumătate, atestând faptul că substituția Co cu Ga și Al în compusul  $\text{TmCo}_5$  induce o puternică scădere a contribuției interacțiunii de schimb Co-Co.



**Fig. 4.12** Evoluția termică a pătratului magnetizării în compușii  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  (a) și  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  (b)

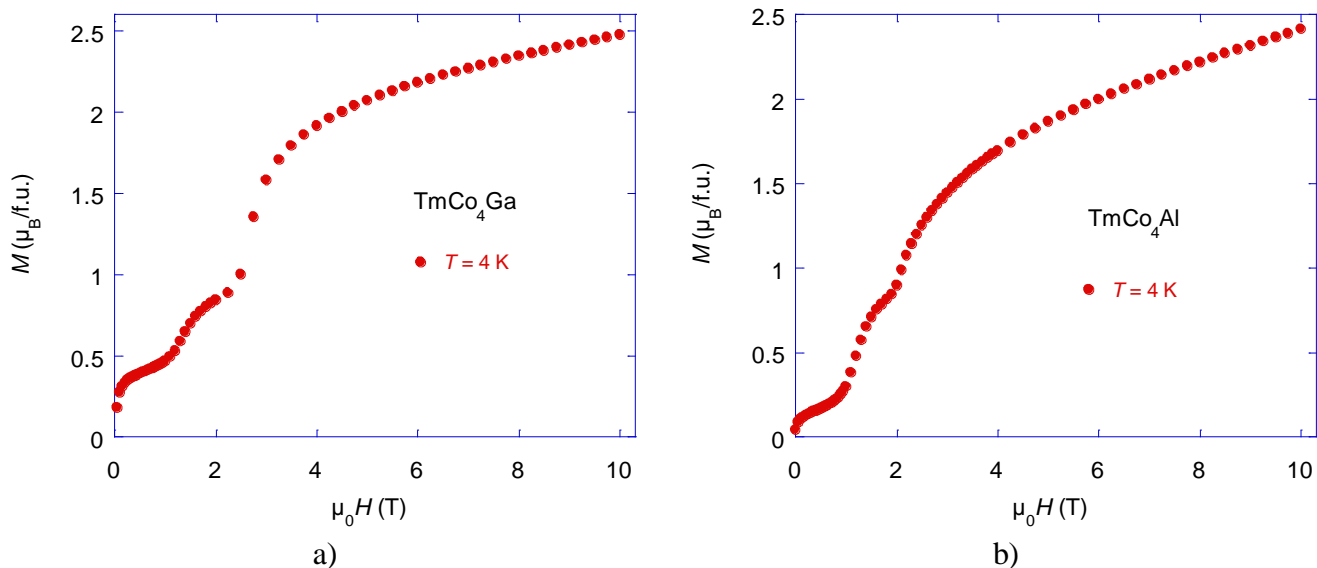


Pentru a avea o viziune completă asupra evoluției termice a magnetizării compușilor  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  și  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  am făcut și măsurători la temperaturi joase (de la 2 K la 300 K). Curbele astfel obținute în domeniul de ordine magnetică sunt prezentate în figura 4.13. Constatăm un comportament de tip ferimagnetic, cu punctul de compensare între subrețeaua Tm și cea a Co la  $T_{\text{comp}} = 90$  K pentru  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  și la  $T_{\text{comp}} = 75$  K pentru  $\text{TmCo}_4\text{Al}$ .



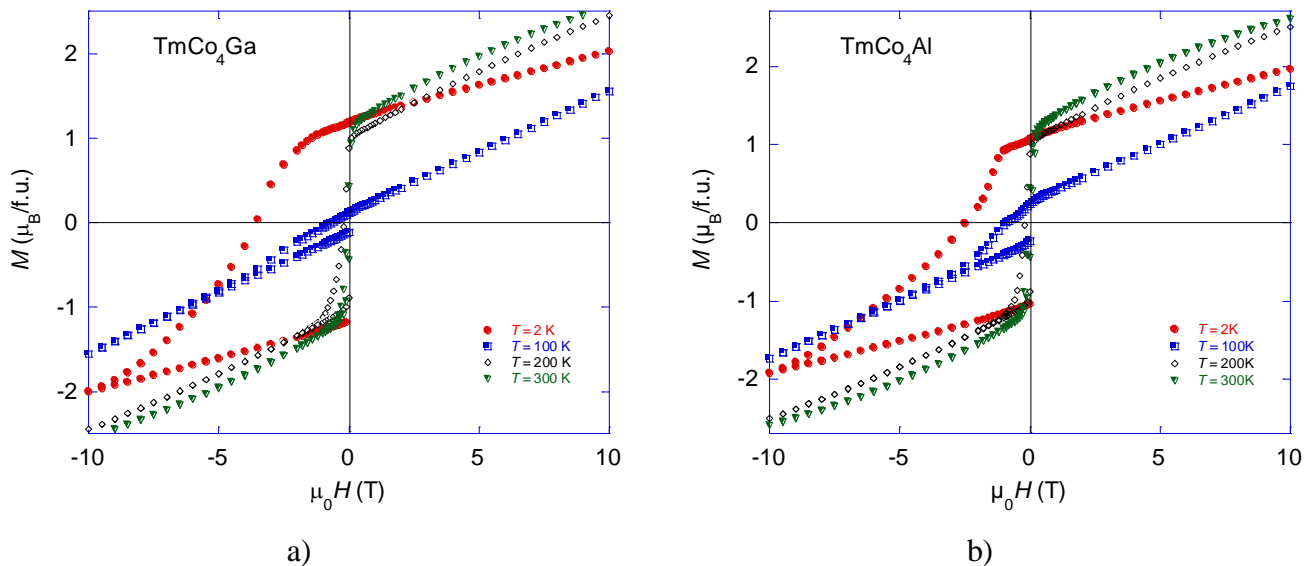
**Fig. 4.13** Evoluția termică a magnetizării în compușii  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  (a) și  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  (b), măsurată în câmp magnetic de 0,1 T

**Curbele de magnetizare** la 4 K pentru compușii  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  și  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  sunt ilustrate în figurile 4.14a și respectiv 4.14b. Magnetizarea spontană la 4 K, determinată cu legea apropierii la saturație, este de  $2,28 \mu_B/f.u.$  pentru  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  și de  $1,82 \mu_B/f.u.$  pentru  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  (tabelul 4.1). Putem observa un aspect particular al curbelor care prezintă două câmpuri prag, acest comportament putând fi legat de procesul de magnetizare prin pinning pe defecte de natură diferită.



**Fig. 4.14** Curbe de magnetizare la 4 K pentru compușii  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  (a) et  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  (b)

Pinning-ul poate indica existența coercivității și, în consecință, măsurătorile de histereză pe probe sub formă de pulbere fixată sunt foarte utile. În urma acestor măsurători, efectuate la temperaturi de 2, 100, 200 et 300 K, am obținut **ciclurile de histereză** prezentate în figurile 4.15a pentru  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  et 4.15b pentru  $\text{TmCo}_4\text{Al}$ .



**Fig. 4.15** Cicluri de histereză la diferite temperaturi pentru compușii  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  (a) și  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  (b) sub formă de pulbere fixată.

În tabelul 4.5 sunt date valorile estimate ale magnetizării remanente și ale câmpului coercitiv. Remarcăm o puternică coercivitate la 2 K,  $\mu_0 H_c = 3,5(6)$  T pentru  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  și  $\mu_0 H_c = 2,4(8)$  T pentru  $\text{TmCo}_4\text{Al}$ .

**Tab. 4.5** Valori ale magnetizării remanente ( $M_R$ ) și ale coercivității ( $H_c$ ) compușilor  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  și  $\text{TmCo}_4\text{Al}$

<i>Compus</i>	<i>T (K)</i>	<i>M<sub>r</sub> (μ<sub>B</sub>/f.u.)</i>	<i>μ<sub>0</sub>H<sub>c</sub> (T)</i>
<b>TmCo<sub>4</sub>Ga</b>	2	1,18(1)	3,56(1)
	100	1,11(1)	0,67(1)
	200	0,88(1)	0,19(1)
	300	0,42(1)	0,06(1)
<b>TmCo<sub>4</sub>Al</b>	2	1,06(1)	2,48(1)
	100	0,24(1)	0,89(1)
	200	0,88(1)	0,20(1)
	300	0,44(1)	0,05(1)

Difractograma de raze X pe proba  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  sub formă de pulbere orientată în câmp magnetic a arătat axa cristalografică  $c$  ca fiind axa de ușoară magnetizare la temperatura camerei.

În cazul compusului  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$  am efectuat măsurători de **difracție de neutroni** la diferite temperaturi cuprinse între 1,5 K și 300 K. Rezultatele obținute în urma rafinării Rietveld sunt sintetizate în tabelul 4.6. Momentul magnetic al Tm este foarte sensibil la variația termică, scăzând de la 8,6(3)  $\mu_B$  la 1,5 K până la 1,1(2)  $\mu_B$  la 300 K. Cobaltul situat în poziția cristalografică  $2c$  prezintă de asemenea o scădere a momentului magnetic cu creșterea temperaturii, valoarea acestuia fiind inferioară valorii momentului magnetic al Co  $3g$ , care rămâne aproape constantă. Acest comportament este strâns legat de sensibilitatea momentului magnetic al Co la vecinătatea magnetică locală.

Rezultatele rafinării difractogramelor de neutroni pentru compusul  $\text{TmCo}_4\text{Al}$  la 2 K și la 100 K au arătat un comportament al momentelor magnetice ale Tm și Co similar cu cel întâlnit în cazul compusului  $\text{TmCo}_4\text{Ga}$ .

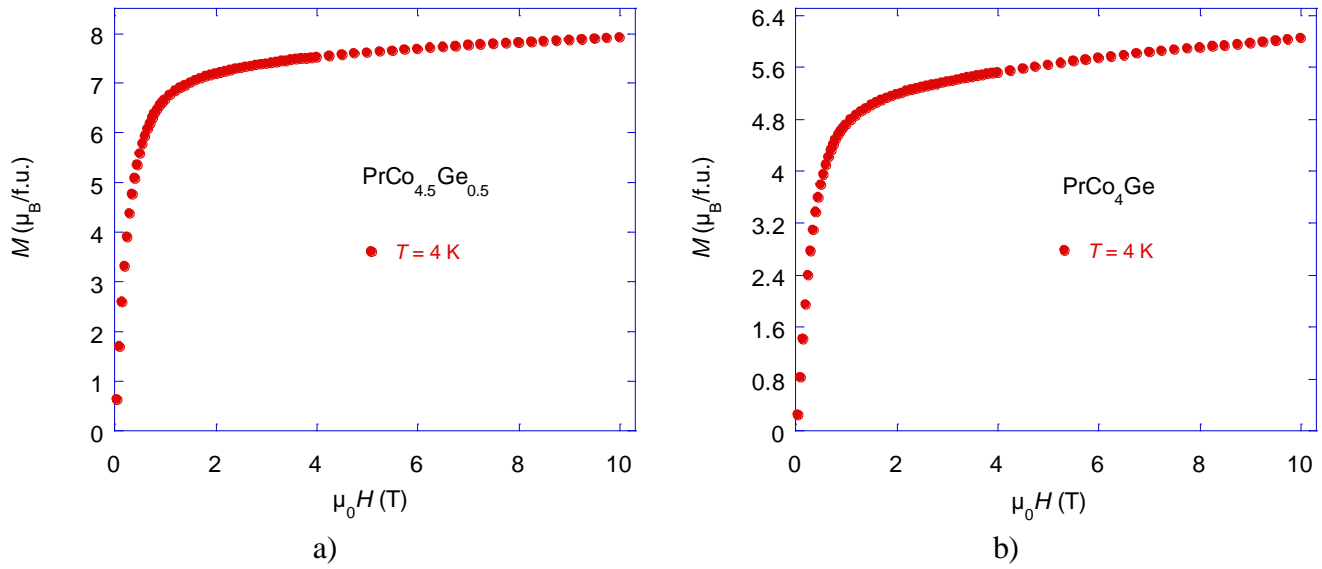
**Tab. 4.6** Rezultatele rafinărilor difractogramelor de neutroni pentru compusul TmCo<sub>4</sub>Ga.

		<b>TmCo<sub>4</sub>Ga</b>						
<i>T</i> (K)		1,5	50	100	130	200	250	300
Instrument		D1B						
$\lambda_1$ (Å)		2,52						
$\lambda_2$ (Å)		1,26						
Group spațial		P6/mmm						
<i>a</i> (Å)		4,947(1)	4,947(1)	4,947(1)	4,948(1)	4,952(1)	4,953(2)	4,956(1)
<i>c</i> (Å)		4,014(1)	4,015(1)	4,017(1)	4,018(1)	4,020(1)	4,021(1)	4,023(1)
Site 1 <i>a</i> (% Tm)		100						
Site 2 <i>c</i> (% Co)		100						
Site 3 <i>g</i> (% Co)		66,6						
Site 3 <i>g</i> (% Ga)		33,4						
Model magnetic		Ferimagnetic colinear						
$\mu_{Tm(1a)}$ ( $\mu_B$ )		8,6(3)	8,1(4)	5,2(1)	3,9(2)	2,1(2)	1,8(2)	1,1(2)
$\mu_{Co(2c)}$ ( $\mu_B$ )		1,08(7)	1,0(1)	0,8(1)	0,6(1)	0,4(1)	0,514	0,543
$\mu_{Co(3g)}$ ( $\mu_B$ )		2,1(1)	2,0(1)	2,1(1)	2,0(1)	2,3(2)	2,0(2)	2,0(3)
$R_{wp}$ (%)		13	19,2	14,1	18,8	20	22,3	19,7
$R_B$ (%)		12,8	14,9	15,4	18,9	19,9	17,9	16,1
$R_{mag}$ (%)		5,95	11,7	6,86	9,83	13	10,14	10,8
$\chi^2$ (%)		41,7	9,36	12,9	4,09	11,7	3,67	10,5

#### 4.4 Caracteristici magnetice ale compușilor PrCo<sub>5-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x =0,5 sau 1)

Curbele de magnetizare, curbele termomagnetice și ciclurile de histereză ne-au permis determinarea temperaturilor Curie, a magnetizării spontane, a coercivității și a remanenței magnetice pentru compușii PrCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub> și PrCo<sub>4</sub>Ge (tabelul 4.1 și tabelul 4.7). S-a constatat că substituția parțială a Co cu Ge în compușii de tip PrCo<sub>5</sub> induce diminuarea temperaturii de ordine magnetică, inițial plasată la 912 K [LEM66], dar valorile rămân totuși ridicate:  $T_c = 732$  K pentru PrCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub> și  $T_c = 572$  K pentru PrCo<sub>4</sub>Ge.

În figura 4.16 sunt prezentate curbele de magnetizare la 4 K pentru compușii PrCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub> și PrCo<sub>4</sub>Ge. Folosind legea apropierei la saturație, am estimat valorile magnetizării spontane la 7,6  $\mu_B$ /f.u. pentru PrCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub> și 5,47  $\mu_B$ /f.u. pentru PrCo<sub>4</sub>Ge, la 4 K. Scăderea magnetizării spontane în raport cu compușii de start PrCo<sub>5</sub>, 9,9  $\mu_B$ /f.u.[LEM66], se accentuează cu creșterea ratei de substituție cu Ge.



**Fig. 4.16** Curbe de magnetizare la 4 K pentru compuşii  $\text{PrCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$  (a) și  $\text{PrCo}_4\text{Ge}$  (b)

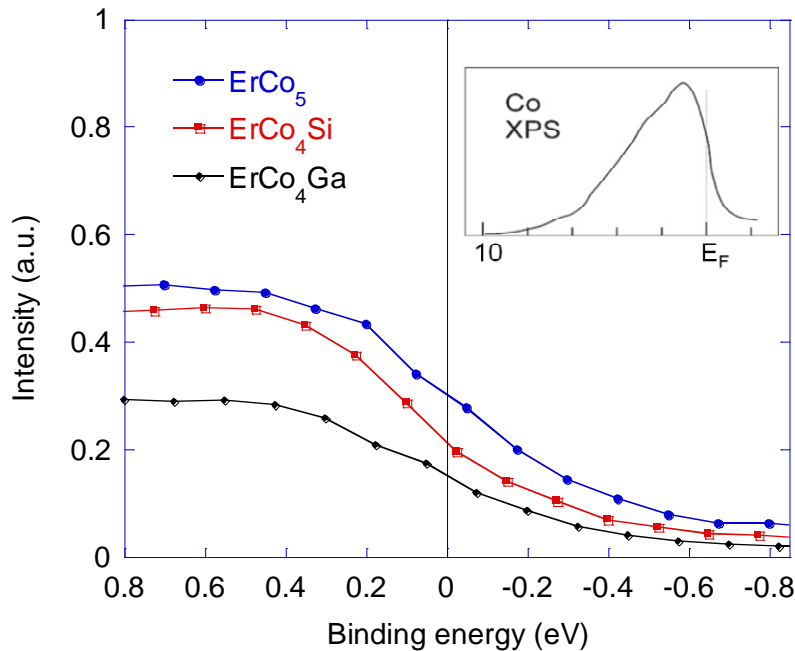
**Tab. 4.7** Valori ale magnetizării remanente ( $M_R$ ) și ale coercivității ( $H_c$ ) compuşilor  $\text{PrCo}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$  și

$\text{PrCo}_4\text{Ge}$			
<i>Compus</i>	<i>T (K)</i>	<i>M<sub>r</sub> (μ<sub>B</sub>/f.u.)</i>	<i>μ<sub>0</sub>H<sub>c</sub> (T)</i>
<b>PrCo<sub>4,5</sub>Ge<sub>0,5</sub></b>	2	1,91(1)	0,07(1)
	100	0,88(1)	0,03(1)
	300	1,00(1)	0,04(1)
<b>PrCo<sub>4</sub>Ge</b>	2	1,04(1)	0,05(1)
	100	0,35(1)	0,04(1)
	300	0,39(1)	0,02(1)

## Capitolul 5

### Proprietăți electronice ale compușilor intermetalici $RCo_{5-x}M_x$ ( $R = Pr, Sm, Er, Tm$ ; $M = Si, Ge, Al, Ga$ ) studiați prin spectroscopie de fotoemisie

Pentru a completa vederea de ansamblu asupra proprietăților fizice ale sistemelor de tip  $RCo_{5-x}M_x$  ( $M = Si, Ge, Al, Ga$ ), am realizat un studiu al proprietăților electronice cu ajutorul spectroscopiei fotoelectronice de raze X (XPS) și al calculelor de structuri de benzi.



**Fig. 5.1** Spectrul XPS al benzii de valență a compușilor  $ErCo_{5-x}M_x$  ( $M = Si$  sau  $Ga$ ,  $x = 0$  sau  $1$ ). În inset este arătat spectrul benzii de valență al  $Co$  metalic după [DUD13].

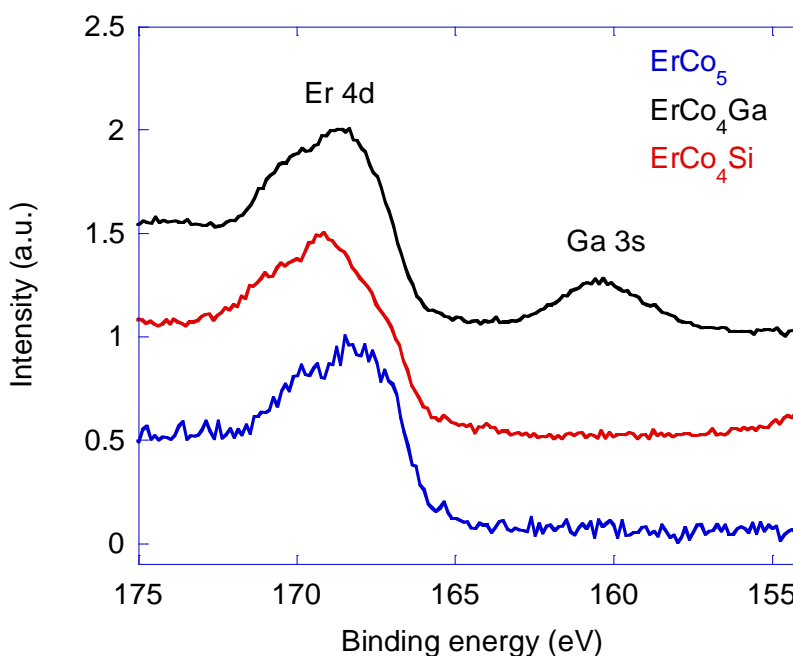
Benzile de valență în jurul nivelului Fermi ale compușilor  $ErCo_5$ ,  $ErCo_4Si$  și  $ErCo_4Ga$  sunt prezentate în figura 5.1, comparativ cu banda de valență a  $Co$  metalic. Evoluția benzii de valență indică o reducere a densității de stări electronice la nivelul Fermi. Banda  $3d$  a cobaltului având un rol major, putem estima că substituția  $Co$  cu elementele metaloide  $Ga$ ,  $Al$  și  $Si$  duce la o bandă  $3d$  mai plină și la un moment magnetic redus al  $Co$ . Acest mecanism este coerent cu

scăderea momentului magnetic al Co observată în urma măsurătorilor magnetice și este de asemenea confirmat de spectrele XPS ale nivelului  $3s$  al Co care prezintă o puternică scădere a despicării în urma substituției cu un element  $p$  precum Ga sau Si (tabelul 5.1). Aceste rezultate au un caracter general întrucât au fost obținute prin studiul compușilor conținând atât pământ rar ușor (Sm) cât și pământ rar greu (Er, Tm).

**Tab. 5.1** Despicarea  $\Delta E_{ex}$  a compușilor de tip  $RCo_{5-x}M_x$  (R = Er sau Sm et  $x = 0$  sau 1)

Compus	$ErCo_5$	$ErCo_4Ga$	$ErCo_4Si$	$SmCo_5$	$SmCo_4Ga$	$SmCo_4Al$
$\Delta E_{ex}$ (eV)	4,53(1)	3,05(1)	3,16(1)	3,50(1)	3,01(1)	2,98(1)

Dacă Ga și Al au un comportament aproape identic, Si provoacă efecte mai pronunțate asupra spectrelor XPS Co  $3s$  și, de asemenea, o deplasare chimică mai puternică, precum cea măsurată la nivelul  $4d$  (figura 5.2). Un alt fapt remarcabil este acela că substituția Co cu Ga duce la o creștere sensibilă a deplasării chimice observate la nivelul  $4d$  al Er, de la 0,7 eV la 1,4 eV.



**Fig. 5.2** Spectrul XPS al nivelului  $4d$  al Er în compușii  $ErCo_{5-x}M_x$  (M = Ga sau Si,  $x = 0$  sau 1)

Un studiu teoretic al proprietăților electronice și magnetice ale compusului ErCo<sub>4</sub>Ga a fost realizat cu ajutorul versiunii 3.6 al pachetului de programme SPR-KKR din Munich [EBE02].

**Tab. 5.2** Rezultatele calculelor teoretice pentru compusul ErCo<sub>4</sub>Ga

	<b>Ga<sub>2c</sub>=0 (0%) Ga<sub>3g</sub>=0.33 (100%)</b>		<b>Ga<sub>2c</sub>=0.15 (30%) Ga<sub>3g</sub>=0.23 (70%)</b>		<b>Ga<sub>2c</sub>=0.3 (60%) Ga<sub>3g</sub>=0.13 (40%)</b>	
	<b>μ<sub>S</sub> (μ<sub>B</sub>)</b>	<b>μ<sub>L</sub> (μ<sub>B</sub>)</b>	<b>μ<sub>S</sub> (μ<sub>B</sub>)</b>	<b>μ<sub>L</sub> (μ<sub>B</sub>)</b>	<b>μ<sub>S</sub> (μ<sub>B</sub>)</b>	<b>μ<sub>L</sub> (μ<sub>B</sub>)</b>
<b>Er</b>	-2,71	-5,21	-2,72	-5,2	-2,73	-5,22
<b>Co<sub>2c</sub></b>	1,35	0,16	1,43	0,16	1,48	0,16
<b>Ga<sub>2c</sub></b>	0	0	-0,07	0	-0,07	0
<b>Co<sub>3g</sub></b>	1,36	0,12	1,31	0,11	1,18	0,1
<b>Ga<sub>3g</sub></b>	-0.07	0	-0,06	0	-0,05	0
<b>ErCo<sub>4</sub>Ga</b>	2,71	-4,65	2,76	-4,66	2,59	-4,7
<b>Energia totală (Ry)</b>	-41184,506		-41184,515		-41184,458	

În cazul compusului ErCo<sub>4</sub>Ga rezultatele calculelor de structură electronică (tabelul 5.2) arată o localizare preferențială a elementului metaloid Ga în poziția cristalografică 3g a Co, confirmată și de studiile prin difracție de neutroni prezentate anterior. Această preferință de localizare poate fi atribuită puternicei afinități dintre pământul rar și metaloid. Se remarcă de asemenea un moment magnetic al Co redus în raport cu Co metalic.



## Concluzii

Pentru a completa studiile anterioare despre efectul elementelor de tip  $p$  asupra structurii și magnetismului compușilor pe bază de pământuri rare și cobalt, ne-am propus o contribuție experimentală la aceste cercetări fundamentale. În cadrul acestei lucrări am studiat compușii de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ , unde  $R = \text{Pr, Sm, Tb, Er și Tm}$ , iar  $M = \text{Si, Ge, Al și Ga}$ , pentru  $x=0,5$  și  $x=1$ . Motivația noastră principală a fost evaluarea efectului substituției parțiale a Co cu elemente non-magnetice M asupra proprietăților structurale și magnetice ale compușilor  $\text{RCo}_5$ .

În cele ce urmează vom sintetiza principalele rezultate obținute în urma ansamblului de studii pe care le-am efectuat.

- Toți compușii de tip  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  sintetizați cristalizează într-o structură de tip  $\text{CaCu}_5$ , ca și compușii de start  $\text{RCo}_5$
- Domeniul de stabilitate termică al fazelor  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  este modificat semnificativ prin prezența elementului metaloid substituent al cobaltului. Limitele de solubilitate ale elementelor de substituție în structura  $\text{RCo}_5$  depind de natura elementului M. Solubilitatea este mai redusă pentru elementele Ge și Si și mai mare pentru Ga și Al.
- Prezența Ge, Ga și Al duce la extinderea rețelei cristaline, iar Si induce micșorarea rețelei cristaline.
- Studiile cristalografice ne-au permis să arătăm că elementul metaloid M ocupă preferențial poziția cristalografică  $3g$  a Co, indiferent de natura sau dimensiunea sa (Al, Ga, Ge, Si)
- Temperaturile Curie și magnetizarea spontană scad semnificativ în compușii  $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$  comparativ cu compușii  $\text{RCo}_5$ . Acest comportament este în strânsă legătură cu sensibilitatea ridicată a magnetismului cobaltului la vecinătatea atomică locală. Direcția de ușoară magnetizare la temperatura camerei este de-a lungul axei cristalografice  $c$  pentru toate probele studiate.
- În cazul compușilor cu  $R = \text{Sm, Er et Tm}$  substituirea cobaltului cu M schimbă mecanismul de coercivitate de tip nucleație (specific compușilor de tip  $\text{RCo}_5$ ) într-un mecanism de coercivitate de tip pinning. În urma măsurătorilor de susceptibilitate în câmp alternativ între 4 K și 300 K nu au fost detectate tranziții magnetice de tip reorientare de spin.

- La temperaturi joase măsurătorile de histereză au arătat o coercivitate ridicată, mai ales pentru compușii  $\text{SmCo}_4\text{M}$  ( $\mu_0 H_c = 5,3$  T pentru  $\text{M} = \text{Ga}$  și  $\mu_0 H_c = 4,6$  T pentru  $\text{M} = \text{Al}$ )
- Câmpul de anizotropie a crescut enorm în compușii  $\text{SmCo}_4\text{Ga}$  ( $\mu_0 H_a = 89$  T) și  $\text{SmCo}_4\text{Al}$  ( $\mu_0 H_a = 83$  T) comparativ cu compușii de start  $\text{SmCo}_5$  ( $\mu_0 H_a = 52$  T), la temperatură joasă
- Pentru sistemul  $\text{ErCo}_4\text{M}$ , ciclurile de histereză prezintă un comportament de type "exchange bias" în jurul temperaturii de compensare.
- Experimentele de XPS și calculele de structuri de benzi pe compușii de tip  $\text{RCO}_{5-x}\text{M}_x$  au arătat o reducere a densității de stări electronice la nivelul Fermi în comparație cu compușii  $\text{RCO}_5$ . Substituția Co cu elementele metaloide Ga, Al, Si au dus la o bandă *3d* a cobaltului mai plină și, în consecință, la un moment magnetic redus al cobaltului.

În urma acestui studiu reiese că elementul M poate substitui Co și este posibilă astfel îmbunătățirea proprietăților magnetice a compușilor  $\text{RCO}_5$ . În funcție de concentrația și natura elementului M, toate proprietățile magnetice pot fi afectate: temperatura Curie, magnetizare, anizotropie, coercivitate, temperatură de compensare. Fazele  $\text{RCO}_{5-x}\text{M}_x$  ar putea fi folosite în aplicații dacă se va reuși conservarea unei coercivități puternice la temperatura camerei, acesta putând fi obiectivul unor cercetări viitoare.

## **Bibliografie selectivă**

- [ASM90] ASM International, Binary Alloy Phase Diagrams on CD, Ed. T.B. Massalski et al. (1990)
- [BRO93] M.S.S. Brooks, B. Johansson, *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam, North-Holland, Vol. 7,139 (1993)
- [BUR90] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R.Kirchmayr « *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Tehnology* » New series, Group III, Vol. 19, subvolume d2, Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [BUS77] K.H.J. Buschow, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 40-10, 1179 (1977)
- [CAG70] C. Caglioti, *Thermal Neutron Diffraction*, édité par B. T. M. Willis, Oxford University press, (1970)
- [COE96] J. M. D. Coey, *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, Claredon Press (1996)
- [COE10] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press (2010)
- [COL11] C.V. Colin, O. Isnard, Z. Arnold, J. Kamarad, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 323, 874 (2011)
- [COR08] N. Coroian, *Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base des terres rares, cobalt et silicium*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble et Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (2008)
- [DIO10] L. Diop, Rapport de Stage de MASTER II, Université Joseph Fourier, Grenoble (2010)
- [DUC97] N.H. DUC, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 24, 339 (1997)
- [DUD13] R. Dudric et al., *Intermetallics.*, Vol. 38, 150 (2013)
- [EBE76] J. P. Eberhart, *Méthodes Physiques d'Etudes des Minéraux et des Matériaux Solides*, (doin éditeurs, 1976).
- [EBE00] H. Ebert, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, edited by H. Dreyse, Vol. 535, 191, Springer, Berlin (2000)
- [EBE02] H. Ebert, *A spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR) code for Calculating Solid State Properties – User's guide*, München (2002)

- [ESC91] ESCA: Technical Manual - 5600 technique, Perkin – Elmer (1991)
- [FRA93] J.J.M. Franse and R. J. Radwanski *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam North-Holland, Vol. 7, 307 (1993)
- [FUL] <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs.html>
- [GIV83] D. Givord, J. Laforest, R. Lemaire, Q. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 31-34, 191 (1983)
- [GIV99] D. Givord, D. Courtois, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 196-197, 684 (1999)
- [GRE73] J. E. Greedan, U. V. S. Rao, *J. Solid State Chem.*, Vol. 6, 387 (1973)
- [HAU40] W. Haucke, R.T. Werner, *Zeits. F. Anorg. Allq. Chemie*, 244, 17 (1940)
- [HUF95] S. Huffner, *Photoelectron spectroscopy principles and applications*, Springer-Verlag Berlin (1995)
- [ILL] <http://www.ill.eu/en/instruments-support/instruments-groups/instruments/d1b/more-about-d1b/characteristics/>
- [ITC A] T. Hahn – editeur, *International Tables for Crystallography*, Vol. A, (*Space – group symmetry*), Springer, 594 (2005)
- [KAN97] J. S. Kang, K. Kang, B.I. Min, *Physica B*, Vol. 230-232, 497 (1997)
- [KAS56] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.*, Vol.16, 45 (1956)
- [KOR47] J. Korringa, *Physica*, Vol. 13, 392 (1947)
- [LAC99] E. Du Trémolet de Lacheisserie (editor), *Magnetisme*, Presses Universitaires de Grenoble, (1999)
- [LAS10b] A.Laslo, C.V.Colin, O.Isnard, *J. App. Phys.*, Vol.107, 09A732 (2010)
- [LEG96] B. Legrand, *Texturation par solidification sous champ magnétique d'alliages samarium - cobalt. Application à l'élaboration d'aimants permanents massifs*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (1996)
- [LEM66] R. Lemaire, *Cobalt*, Vol. 32, 132 (1966)
- [LNC] <http://lncmi-g.grenoble.cnrs.fr/spip.php?rubrique59&lang=fr>
- [NAS60] K. Nassau, L. V. Cherry, *J. Physics Chem. Solids*, Vol. 16, 123 (1960)
- [NÈEL] <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article2339&lang=fr>
- [PEC05] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer Science+Business Media Inc., New York, (2005)

- [POP01] V. Pop, I. Chicinas, N. Jumate, *Fizica Materialelor-Metode Experimentale*, Presa Universitara Clujana, (2001)
- [RÖM08] L. Römhildt, *Synthesis and characterization of the structural and magnetic properties of intermetallic phases:  $RCo_{5-x}Ge_x$  compounds ( $R = Y, La, Ce, Ho$  and  $Er$ )*, Rapport de stage de Master, Institut Néel, Grenoble, (2008)
- [RUD54] M. A. Ruderman, C.Kittel, *Physical Review*, Vol. 96, 99 (1954)
- [SCH09] H.Schwab, Internship Report, Néel Institute, Grenoble (2009)
- [STR67] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, *J. App. Phys.*, Vol. 38, 1001 (1967)
- [STR79] R. L. Streever, *Phys.Rev B*, Vol. 19(5), 2704 (1979)
- [TRE00] E. de Trémolet de Lacheisserie, *Magnetism I Fundamentals*, EDP Sciences, Grenoble (2000)
- [WUN09] J. Wunderwald, *Synthesis and characterisation of the structural and magnetic properties of intermetallic phases:  $RCo_{5-x}M_x$  ( $M = Ge, Si$ )*, Rapport de stage de Master, Institut Néel, Grenoble (2009)
- [YOS57] K. Yoshida, *Physical Review*, Vol. 9106, 893 (1957)
- [ZLO06] C.L. Zlotea, *Etude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques à base des terres rares, cobalt et d'éléments p, dérivant de la structure  $CaCu_5$* , Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble et Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (2006)

## Lista publicațiilor și a contribuțiilor la conferințe

### Publicatii

1. *Effect of the M/Co substitution on magnetocrystalline anisotropy and magnetization in  $SmCo_{5-x}M_x$  compounds ( $M=Ga;Al$ )*  
A. Laslo, C. V. Colin, O. Isnard, M. Guillot  
Journal of Applied Physics, Vol. 107 (9), 09A732 (2010)
2. *Influence of Al on the magnetic properties of  $TmCo_4Al$  compound, a magnetic and neutron diffraction study*  
A. Laslo, V. Pop, O. Isnard  
Journal of Alloys and Compounds  
En cours de rédaction
3. *Effects of the M/Co substitution on the electronic properties of  $RCo_4M$  compounds as probed by XPS ( $M=Si, Ga, Al$ )*  
A. Laslo, R. Dudric, M. Coldea, M. Neumann, V. Pop, O. Isnard  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials  
En cours de rédaction

### Publicatii pe subiecte conexe

*Electronic and magnetic properties of  $NiMn_{1-x}Ho_xSb$  compounds*

R. Grasin, C. Rusu, A. Laslo, R. Dudric, S. Mican, M. Neumann, R. Tetean  
Physica Status Solidi (b), Vol. 249 (9), 1779 (2012)

## Contributii la conferințe

1. IEEE Magnetics Society Summer School,  
15 – 21 Août 2010, Dresden, Allemagne  
*Effect of the M/Co substitution on magnetocrystalline anisotropy in  $\text{SmCo}_{5-x}\text{M}_x$  compounds (M=Ga; Al)*  
A.Laslo, C. V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop
2. Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (HERCULES)  
27 Février - 30 Mars 2011, Grenoble, France  
*Effect of the M for Co substitution on the magnetic properties of  $\text{RCO}_{5-x}\text{M}_x$  type hard magnets (R=rare earth, M=metalloid elements)*  
N. Coroian, A. Laslo, C.V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop
3. Journées de la diffusion neutronique (JDN)  
6-10 Juin 2011, Batz sur mer, France  
*Influence de la substitution du Ga au Co sur les propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{ErCo}_5$*   
A. Laslo, C.V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop
4. European School on Magnetism (ESM) “Time-Dependent Phenomena in Magnetism”,  
22 Août - 2 Septembre 2011, Târgoviște, Roumanie  
*Effect of the M for Co substitution on the magnetic properties of  $\text{RCO}_{5-x}\text{M}_x$  type hard magnets (R=rare earth, M=metalloid elements)*  
N. Coroian, A. Laslo, C.V. Colin, O. Isnard, M. Guillot, V. Pop
5. Joint European Magnetic Symposia (JEMS)  
9-14 Septembre 2012, Parma, Italie  
*Effect of the Al for Co substitution on the structural and magnetic properties of  $\text{TmCo}_5$  compound*  
A. Laslo, O. Isnard, V. Pop

6. Joint European Magnetic Symposia (JEMS)  
9-14 Septembre 2012, Parma, Italie  
*Influence of Ga for Co substitution on the magnetic and electronic structure of TmCo<sub>5</sub> compound*  
A. Laslo, O. Isnard, V. Pop, M. Neumann
  
7. European Powder Diffraction International Conference 13 (EPDIC 13)  
28-31 Octobre 2012, Grenoble, France  
*Influence of Ga for Co substitution on the magnetic and electronic structure of TmCo<sub>5</sub> compound*  
A. Laslo, O. Isnard, V. Pop, M. Neumann