



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE UNIVERSITÉ BABEŞ-BOLYAI

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE
ET DE**

L'UNIVERSITÉ BABEŞ-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Ancuța-Ioana LASLO

Thèse dirigée par **Prof.Dr. Olivier Isnard** et **Prof.Dr. Viorel Pop**

préparée au sein du **Institut Néel CNRS, Grenoble** et **Faculté de Physique, Cluj-Napoca**
dans **l'École Doctorale de Physique**

Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes

Thèse soutenue publiquement le **19 décembre 2013**,
devant le jury composé de :

Prof.Dr. Aurel POP

Professeur Doyen de Physique, Université Babeş-Bolyai, Président

Prof.Dr. Manfred NEUMANN

Professor Université d'Osnabrück, Rapporteur

Dr. H.D.R. Thomas MAZET

Maître de conférences, Université de Lorraine, Rapporteur

Prof.Dr. Marin COLDEA

Professeur Université Babeş-Bolyai, Rapporteur

Prof. Dr. Olivier ISNARD

Professeur Université Joseph Fourier, Directeur de thèse

Prof. Dr. Viorel POP

Professeur Université Babeş-Bolyai, Directeur de thèse

*Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France /
Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP*



Mots Clé: composés intermétalliques, terres rares, interaction d'échange, propriétés magnétiques, structure électronique

Table de matières

Introduction	4
Chapitre 1 Propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques RCo_5 ...	5
1.1 Caractéristiques des structures cristallines RCo_5	5
1.2 Caractéristiques magnétiques principales des composés RCo_5	6
1.3 Motivation de l'étude des composés de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Pr, Sm, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$)	7
Chapitre 2 Techniques et méthodes expérimentales	8
2.1 Synthèse des échantillons.....	8
2.2 Méthodes de caractérisation	8
Chapitre 3 Formation et caractérisation structurale des composés intermétalliques $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Pr, Sm, Tb, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$)	9
Chapitre 4 Propriétés magnétiques des composés intermétalliques $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Pr, Sm, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$).....	12
4.1 Caractéristiques magnétiques des composés ErCo_4M ($\text{M} = \text{Ga, Al, Ge ou Si}$)	13
4.2 Caractéristiques magnétiques des composés SmCo_4M ($\text{M} = \text{Ga ou Al}$)	20
4.3 Caractéristiques magnétiques des composés TmCo_4M ($\text{M} = \text{Ga ou Al}$)	24
4.4 Caractéristiques magnétiques des composés $\text{PrCo}_{5-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,5$ ou 1).....	28
Chapitre 5 Propriétés électroniques des composés intermétalliques $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Pr, Sm, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$) étudiées par spectroscopie de photoémission	30
Conclusions	33
Bibliographie sélective	35
Liste de publications et contributions	38

Introduction

L'étude de composés intermétalliques à base des métaux de transition $3d$, T, et d'éléments de terres rares ($4f$), R, présente un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, depuis quelques dizaines d'années déjà. Les propriétés remarquables de ces matériaux magnétiques proviennent de la présence simultanée, dans le même composé, de métaux de transition $3d$, caractérisés par un magnétisme itinérant donné par les électrons de la bande externe $3d$, et des métaux de terres-rares $4f$ qui, eux, présentent un magnétisme localisé dû aux électrons de la couche interne $4f$. La recherche présentée ici se concentrera sur des composés modèles alliant métal de terre-rare, le cobalt et un élément p métalloïde. Ce type de composés intermétalliques conjugue en effet des propriétés magnétiques exceptionnelles: aimantation élevée et une température de Curie importante données par le Co et une forte anisotropie magnétocristalline grâce à la présence des éléments R. Par ailleurs, les composés intermétalliques associant un élément semi métallique M (élément p) à deux métaux R et Co de tailles et électronégativités nettement différentes permettent de disposer de liaisons métalliques, mais aussi d'interactions localisées, de type covalent, entre métaux et élément semi métallique.

La structure de cette thèse consiste en 5 chapitres, suivis des conclusions et de la bibliographie utilisée.

Le *premier chapitre* est conçu pour donner un contexte à notre étude.

Les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et pour la caractérisation des échantillons sont décrites dans le *deuxième chapitre*.

Dans le *troisième chapitre* sont présentés et discutés les résultats de l'étude structurale des cinq systèmes des composés $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ (R=Pr, Sm, Tb, Er, Tm).

Le *chapitre quatre* est consacré à l'étude des propriétés magnétiques des composés $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$, où R = Pr, Sm, Er, Tm. Une brève revue des équations utilisées est donnée avant la présentation et discussion des résultats.

Ensuite, le *cinquième chapitre* est dédié à l'étude des propriétés électroniques de quelques systèmes de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$, à partir de mesures de XPS. Des informations sur les densités d'état électronique ont été obtenues en utilisant des calculs de structure de bandes aussi.

A la fin, pour donner une vue d'ensemble sur ce travail, une synthèse des résultats obtenus est présentée dans les *conclusions*.

Chapitre 1

Propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques RCO_5

1.1 Caractéristiques des structures cristallines RCO_5

La série RCO_5 est une des plus importantes parmi les composés intermétalliques à base de terres rares et métaux de transition $3d$. Grâce à leurs propriétés magnétiques dures exceptionnelles (température de Curie et aimantation à saturation élevées, forte anisotropie magnétocristalline) ces composés sont utilisés très souvent comme aimants permanents, dans une très grande variété d'applications technologiques.

Les premières études ayant comme sujet les composés RCO_5 ont été faites sur leur domaine d'existence et leur structure cristalline. En 1947 Vogel et Fülhing ont étudié le système Ce-Co et CeCo_5 a été parmi les 5 composés définis identifiés dans ce système [LEM66]. Nassau, Cherry et Wallace [NAS60] ont effectué en 1960 des analyses aux rayons X sur des composés RCO_5 et ils ont trouvé qu'ils cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu_5 (découverte en 1940 par Haucke [HAU40]) qui appartient au groupe d'espace $P6/mmm$. Cette structure est montrée dans la figure 1.1.

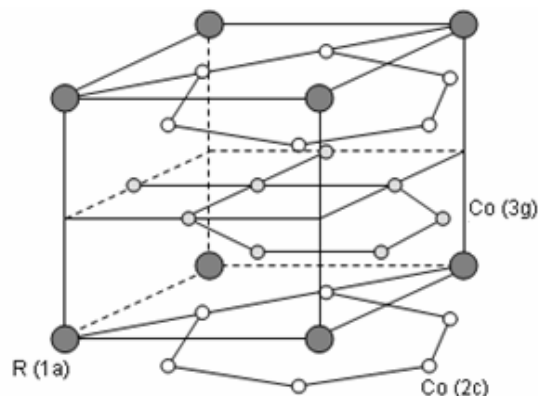


Fig. 1.1 Représentation de la structure type CaCu_5 dans les composés RCO_5 [HAU40, SCH80]

Les atomes de cobalt sont situés dans les positions 2c et 3g de Cu et les atomes de lanthanides dans les sites 1a de Ca. Les coordonnées et les symétries cristallographiques de ces sites sont présentées dans le tableau 1.1 [ITC A].

Tab. 1.1 Coordonnées et symétries cristallographiques des sites atomiques dans la structure RCO_5 [ITC A, HAU40]

Site	Coordonnées	Symétrie du site
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 Caractéristiques magnétiques principales des composés RCO_5

La dominance des interactions Co-Co induit des températures de Curie assez élevées dans les composés RCO_5 ($T_c \sim 1000$ K) et la terre rare contribue à la forte anisotropie grâce au fort couplage spin-orbite [LEM66, COR08]. Les atomes de Sm et Er ont une anisotropie axiale pendant que Pr, Nd, Tb, Dy, Ho ont une anisotropie planaire dans RCO_5 [GRE73]. Le sous-réseau de Co présente aussi une importante anisotropie dans ces composés, mais l'anisotropie diffère pour le Co situé sur le site 2c (Co_{2c}) et 3g (Co_{3g}): le Co_{2c} a une anisotropie axiale, pendant que Co_{3g} a une anisotropie planaire [STR79].

Dans l'état ordonné le moment de Co dans ces composés est proche de celui rencontré dans Co pur ($\sim 1,72 \mu_B$ à 300 K) [TRE00, COE96]. En ce qui concerne les moments magnétiques des lanthanides dans RCO_5 , ils sont pour la plupart, proches des moments théoriques des ions R^{3+} , à l'exception de Pr et Nd qui peuvent présenter des moments magnétiques inférieurs, à cause de l'hybridation $4f-5d$ ou pour des effets d'interactions d'échanges [KAN97, GIV99]. L'aimantation à 4 K a des valeurs élevées dans les composés contenant des terres rares légères, composés qui sont ferromagnétiques, et des valeurs plus petites dans les composés ferrimagnétiques formés avec des terres rares lourdes [BUR90, LEM66].

1.3 Motivation de l'étude des composés de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Pr, Sm, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$)

L'intérêt fondamental de cette étude est important et reste notre motivation majeure: le magnétisme $3d$ du Co (très sensible au voisinage, cf. chapitre 1.2) peut souffrir de changements plus ou moins significatifs en présence des atomes M dans son voisinage (qui sont des éléments p) due à l'hybridation des orbitales d et p.

Également, il y a aussi une motivation pratique qui envisage le renforcement de certaines propriétés magnétiques des composés de départ et la réduction de leur coût de fabrication. Une attention particulière sera portée sur les composés de type $\text{SmCo}_{5-x}\text{M}_x$ qui peuvent présenter des propriétés magnétiques potentiellement intéressantes pour les aimants permanents (comme leur composé d'origine, SmCo_5).

Chapitre 2

Techniques et méthodes expérimentales

2.1 Synthèse des échantillons

Les échantillons ont été élaborés par fusion à induction dans un four à haute fréquence [LEG96], à partir de matériaux à l'état massif de haute pureté: 99,9% pour les éléments de terre rare et les métalloïdes (Si, Ge, Al, Ga) et 99,5% pour le cobalt. Un excès de 3%, 5% et 1% a été envisagé pour les échantillons ou R = Sm, Tm et Pr, pour éviter la perte de masse par évaporation rapide. La figure 2.1 illustre le four à induction et le schéma du principe de fonctionnement.

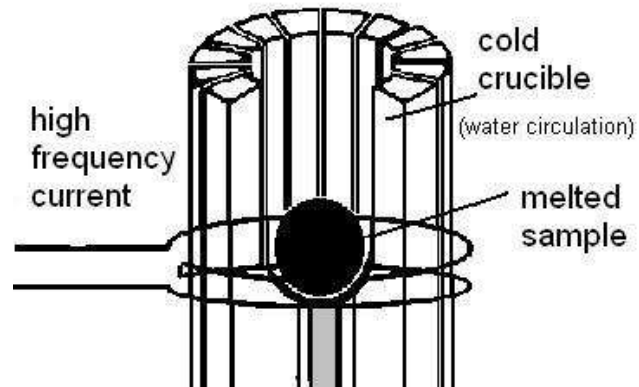


Fig 2.1 Schéma du four à induction [RÖM08]

2.2 Méthodes de caractérisation

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons: diffraction de rayons X et de neutrons [ILL, PEC05], microscopie électronique à balayage [EBE76, NÈEL], magnétométrie [POP01, LNC], susceptométrie en courant alternatif [DIO10] et spectroscopie photoélectronique par rayons X [ESC91].

Chapitre 3

Formation et caractérisation structurale des composés intermétalliques $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Pr, Sm, Tb, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$)

Dans le but de répondre aux objectifs présentés au chapitre 1, nous avons préparé et étudié les compositions listées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Présentation des composés de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ étudiés

	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

Tous les composés de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ que nous avons synthétisés cristallisent dans une structure de type CaCu_5 , où $\text{R} = \text{Pr, Sm, Tb, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Al, Si, Ga, Ge}$; $x = 0,5$ ou 1 . Ce type structural étant majoritaire pour l'ensemble des composés, un bilan sur la formation de ces composés est donné dans le tableau 3.2. A l'exception de ErCo_4Ge et des phases avec Tm et Pr, tous les composés sont monophasés ou quasi monophasés. En plus de la phase majoritaire de type CaCu_5 , une impureté de type $\text{R}_2(\text{Co,M})_7$ pour $\text{R} = \text{Sm, Er, Tm}$ et $\text{M} = \text{Al, Ga, Ge}$ et une trace de phase de type $\text{Pr}_2(\text{Co,Ge})_{17}$ pour les composés $\text{PrCo}_{5-x}\text{Ge}_x$ ont été détectées par diffraction des rayons X. Ces phases supplémentaires indiquent que l'on est surstœchiométrique en terre rare, attestant la difficulté de synthèse des composés de type RCo_5 substitué, surtout avec les éléments volatiles comme Pr, Sm et Tm.

Concernant la stabilité des composés RCo_5 , la figure 3.1 nous montre que ces composés sont stables seulement à hautes températures. L'intervalle de stabilité diminue avec la réduction du rayon atomique de la terre rare: cet intervalle est large pour les éléments de terres rares légers et devient plus serré pour les éléments de terre rare lourds [ASM90, BUS77, COR08]. Ce comportement est relié à l'augmentation brusque de la température de décomposition eutectoïde pour les phases contenant des éléments de terre rare lourds.

Tableau 3.2 Bilan sur la formation des composés $RCO_{5-x}M_x$.

Composé	Formation $CaCu_5$	Nombre des phases observées		
		RX	MEB	<i>Evaluation</i>
$PrCo_{4,5}Ge_{0,5}$	oui	3	-	polyphasé
$PrCo_4Ge$	oui	3	-	polyphasé
$SmCo_4Ga$	oui	2	2	quasi monophasé
$SmCo_4Al$	oui	2	2	biphasé
$SmCo_4Ge$	oui	2	2	quasi monophasé
$TbCo_{4,5}Ge_{0,5}$	oui	1	-	monophasé
$ErCo_4Si$	oui	1	2	monophasé
$ErCo_4Ga$	oui	1	2	monophasé
$ErCo_4Al$	oui	2	2	quasi monophasé
$ErCo_4Ge$	oui	2	2	polyphasé
$TmCo_4Ga$	oui	2	2	biphasé
$TmCo_4Al$	oui	2	2	biphasé

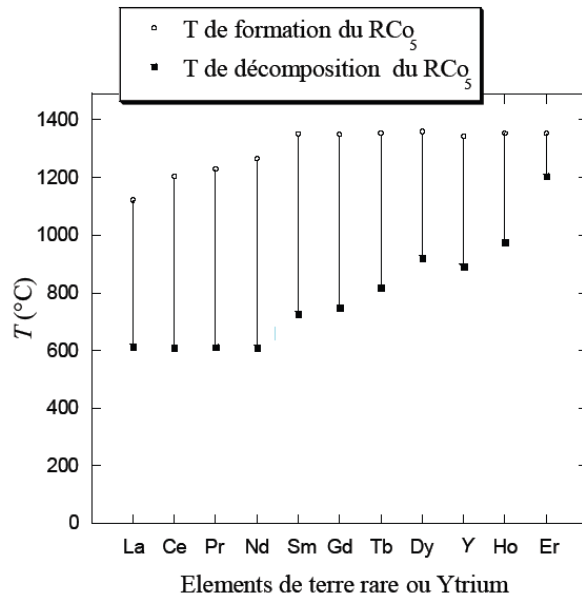


Figure 3.1. Intervalle thermique de stabilité pour les composés RCO_5 [ASM90, BUS77].

Les paramètres de maille déterminés à partir de l'affinement de moindre carré des positions des pics de Bragg observés dans les diffractogrammes de rayons X sont systématisés dans le tableau 3.3.

L'augmentation des paramètres de maille dans les composés RCo_4Al et RCo_4Ga comme conséquence de la substitution de Al et Ga au Co dans les composés de type RCo_5 peut être expliquée en termes de taille atomique des éléments substitués au Co [ZLO06, COR08]. Les atomes plus gros comme Al (1,43 Å) et Ga (1,35 Å), dans une matrice de Co (1,25 Å) vont rentrer dans les positions cristallographiques plus favorables du point de vue du volume atomique. Cela devrait avoir une influence sur la localisation de ces éléments dans les sites de cobalt.

Tableau 3.3 Récapitulatif des paramètres de maille des composés $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ (M=Co, Ga, Ge, Si, Al)

Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
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	GdCo_4Ge	4,976(4)	4,022(7)	86,245
YCo_4Ge [KRA07]	4,943(9)	4,018(7)	85,03	GdCo_4Ga	5,016(1)	4,008(1)	87,35(1)
YCo_4Ga [ZLO06]	4,999(2)	4,016(2)	86,92(1)	GdCo_4Al	5,013(1)	4,017(1)	87,44(1)
YCo_4Al [ZLO06]	4,998(1)	4,026(1)	87,09(1)	TbCo_5	4,946	3,980	84,318
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	TbCo_4Ge	4,956(0)	4,029(0)	84,802
CeCo_4Ge	4,924(4)	4,727(3)	85,00	TbCo_4Ga	4,980(1)	3,990(1)	85,70(1)
CeCo_4Ga [ZLO06]	4,972(1)	4,077(1)	87,30(1)	TbCo_4Al	4,973(1)	4,000(1)	85,69(1)
CeCo_4Al [ZLO06]	4,963(2)	4,093(2)	87,34(1)	DyCo_5	4,933	3,983	83,939
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)	DyCo_4Ga	4,995(1)	4,017(1)	86,78(1)
PrCo_4Ge	5,021(8)	4,014(2)	87,7(2)	DyCo_4Al	4,990(1)	4,028(1)	86,87(1)
PrCo_4Ga [ZLO06]	5,081(2)	4,028(2)	90,07(2)	HoCo_5	4,911	3,993	83,401
PrCo_4Al [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
NdCo_5 [LEM66]	5,012	3,978	86,54	HoCo_4Ga	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	HoCo_4Al	4,948(4)	4,009(4)	85,00(1)
NdCo_4Ge [KRA07]	5,020(9)	4,018(3)	87,68	ErCo_5	4,883	4,007	82,742
NdCo_4Ga [ZLO06]	5,072(1)	4,023(1)	89,62(1)	ErCo_4Si	4,908(3)	3,940(1)	82,21(5)
NdCo_4Al [ZLO06]	5,073(1)	4,036(1)	89,95(1)	ErCo_4Ge	4,916(2)	4,023(1)	84,20(3)
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	ErCo_4Ga	4,967(4)	4,030(1)	86,13(7)
SmCo_4Ge	4,989(1)	4,024(1)	86,76(1)	ErCo_4Al	4,947(4)	4,044(1)	85,72(7)
SmCo_4Ga	5,046(3)	4,016(1)	88,58(5)	TmCo_5	4,863	4,017	82,27
SmCo_4Al	5,045(3)	4,034(1)	88,93(4)	TmCo_4Ga	4,951(2)	4,019(1)	85,31(3)
GdCo_5 [LEM66]	4,976	3,973	85,194	TmCo_4Al	4,925(3)	4,052(1)	85,12(6)

Chapitre 4

Propriétés magnétiques des composés intermétalliques $RCo_{5-x}M_x$ (**R = Pr, Sm, Er, Tm; M = Si, Ge, Al, Ga**)

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés magnétiques des composés $RCo_{5-x}M_x$, où R est un élément de terre rare (Pr, Sm, Er ou Tm), M = Si, Ge, Al, Ga et x = 0,5 et 1. Nous avons utilisé des mesures magnétiques diverses, mais aussi la diffraction neutronique. Dans le tableau 4.1 sont rassemblées quelques données magnétiques issues de la littérature et de nos travaux sur quelques systèmes $RCo_{5-x}M_x$ de référence.

Tableau 4.1 Températures de Curie T_c , températures de compensation T_{comp} et aimantations à saturation absolue M_0 des composés de type $RCo_{5-x}M_x$

Composé	T_c (K)	T_{comp} (K)	M_0 ($\mu_B/f.u.$)
<i>YCo₅</i>	977[LEM66]	-	6,8[LEM66]
<i>YCo₄Ga</i>	443[ZLO06]	-	4,3[ZLO06]
<i>YCo₄Al</i>	473[ZLO06]	-	4,2[ZLO06]
<i>YCo₄Si</i>	320[COR08]	-	3,01[COR08]
<i>YCo_{4,5}Ge_{0,5}</i>	778[COL11]	-	5,2[COL11]
<i>YCo₄Ge</i>	502[COL11]	-	3,95[COL11]
<i>PrCo₅</i>	912[LEM66]	-	9,9[LEM66]
<i>PrCo_{4,5}Ge_{0,5}</i>	732	-	7,6
<i>PrCo₄Ge</i>	572	-	5,47
<i>SmCo₅</i>	1020[LEM66]	-	6[LEM66]
<i>SmCo₄Ga</i>	538	-	4,5
<i>SmCo₄Al</i>	542	-	4,38
<i>GdCo₅</i>	1008[LEM66]	-	1,2[LEM66]
<i>GdCo₄Ga</i>	500[ZLO06]	~300[ZLO06]	2,1[ZLO06]
<i>GdCo₄Al</i>	545[ZLO06]	~300[ZLO06]	2[ZLO06]
<i>GdCo₄Si</i>	431[COR08]	325[COR08]	2,81[COR08]
<i>ErCo₅</i>	986[LEM66]	-	0,46 [LEM66]
<i>ErCo₄Ga</i>	498	119	4,08
<i>ErCo₄Al</i>	531	124	4,09
<i>ErCo₄Ge</i>	485	109	5,02
<i>ErCo₄Si</i>	364	119	5,1
<i>TmCo₅</i>	1020[LEM66]	-	1,9[LEM66]
<i>TmCo₄Ga</i>	528	90	2,28
<i>TmCo₄Al</i>	511	75	1,82

4.1 Caractéristiques magnétiques des composés ErCo_4M ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ge}$ ou Si)

Nous avons déterminé les températures de Curie des composés ErCo_4M à partir des courbes $M^2(T)$ présentées dans la figure 4.1, en tenant compte de l'approximation du champ moléculaire. Le procédé de détermination est illustré dans l'incrutation de cette figure pour ErCo_4Ga . On observe que les valeurs de T_c obtenues, qui sont listées dans le tableau 4.1, sont significativement inférieures à celles d' ErCo_5 .

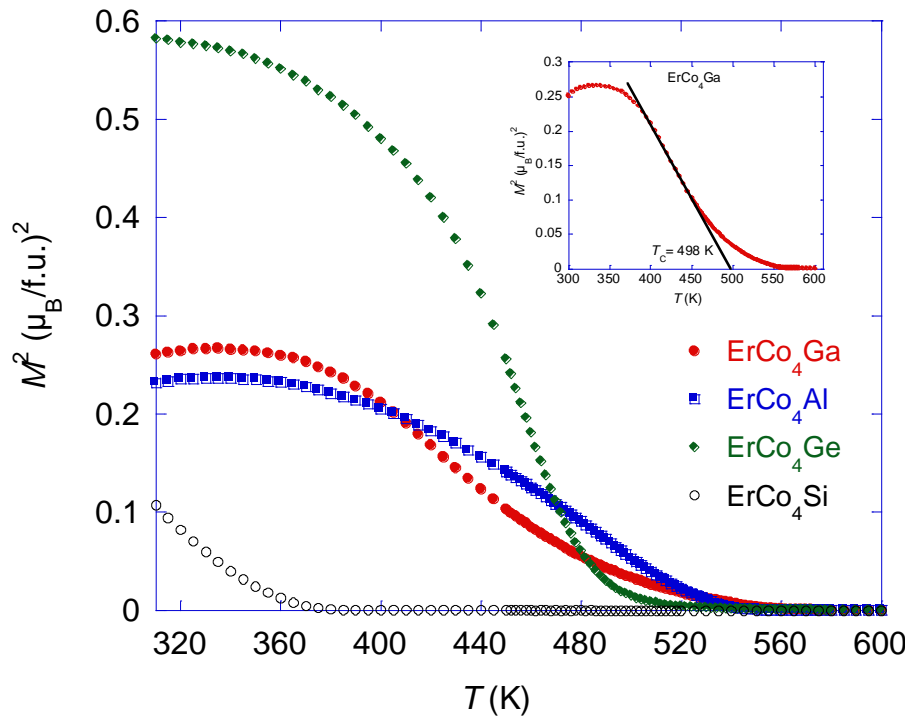


Figure 4.1 Evolution thermique du carré de l'aimantation dans les composés ErCo_4M ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ge}$ et Si).

L'incrutation illustre la détermination de T_c pour ErCo_4Ga à partir de la courbe $M^2(T)$ dans l'approximation du champ moléculaire.

Il est commun de considérer que l'interaction Co-Co est dominante dans les systèmes RCO_5 , comme cela a été montré par J.J.M. Franse et R.J. Radwanski [FRA93]. Quand le Co est substitué par des atomes non magnétiques comme Ga, Al, Ge ou Si, la diminution observée de T_c atteste que la contribution dominante des interactions d'échange Co-Co est réduite.

La **variation thermique de l'aimantation** des composés ErCo_4M montrée dans la figure 4.2 présente un comportement typiquement ferrimagnétique avec un point de compensation entre le sous-réseau d'Er et celui de Co.

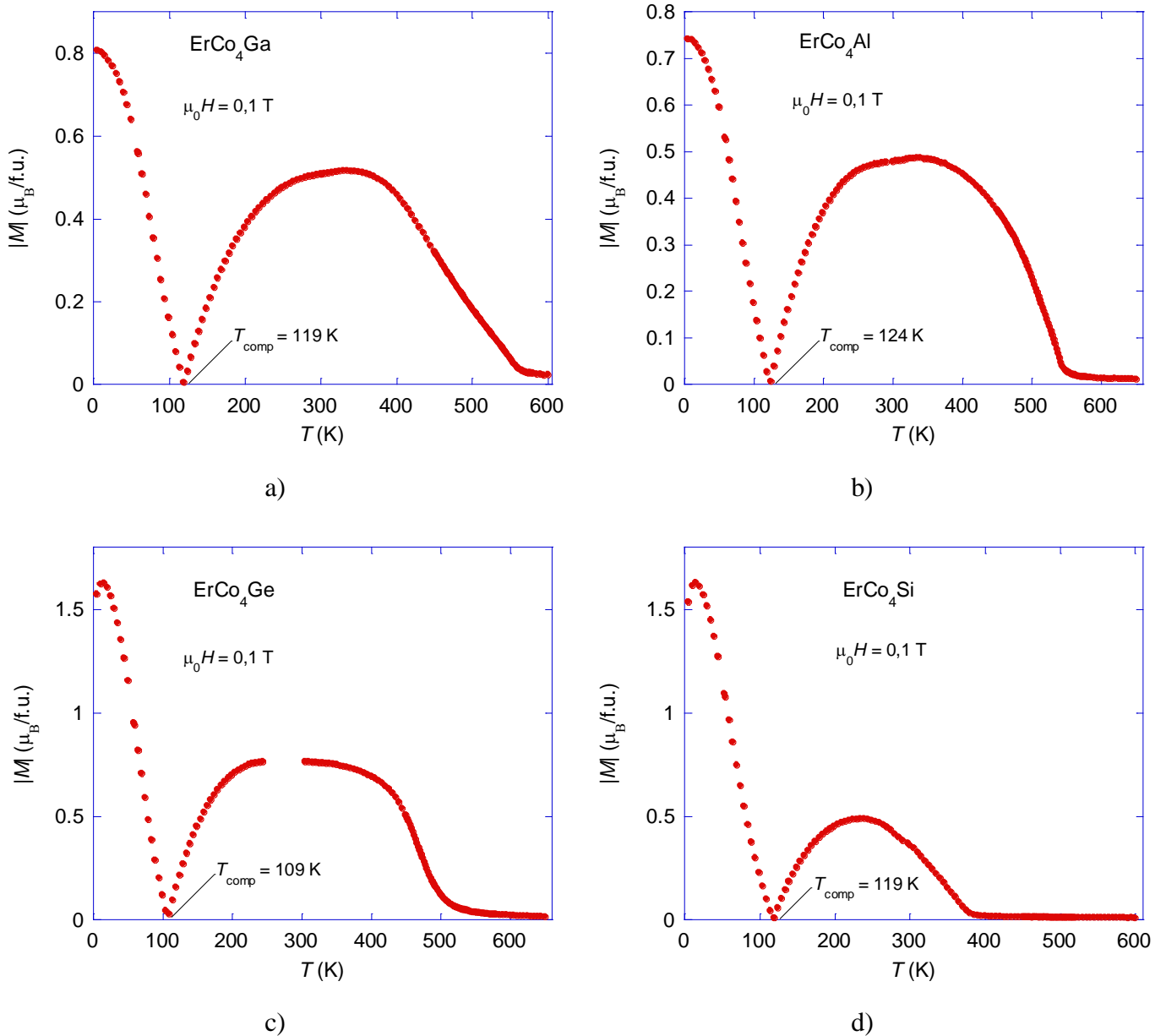


Figure 4.2 Evolution thermique de l'aimantation dans les composés ErCo_4M ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ge}$ et Si) mesurée dans un champ magnétique de 0,1 T

Ce point de compensation est caractérisé par une aimantation nulle puisque les deux sous réseaux magnétiques Er et Co présentent à cette température une aimantation égale et opposée. La

température où cette compensation se passe T_{comp} est comprise entre 109 et 124 K (tableau 4.1). La lacune dans la courbe $M(T)$ pour ErCo_4Ge (figure 4.2-c) est due à un décalage expérimental entre les deux magnétomètres utilisés pour les mesures à hautes températures (BS1) et à basses températures (BS2).

Les **courbes d'aimantation** obtenues à différentes températures pour ErCo_4Ga sont présentées dans la figure 4.3. À 4 K, dans le domaine de champ magnétique faible (voir incrustation figure 4.3) la courbe présente une anomalie qui peut être expliquée par le processus d'aimantation par ancrage de parois. Ce comportement est surprenant tenant compte que dans le cas des composés de type RCO_5 l'aimantation se passe par un mécanisme de nucléation de parois de domaine.

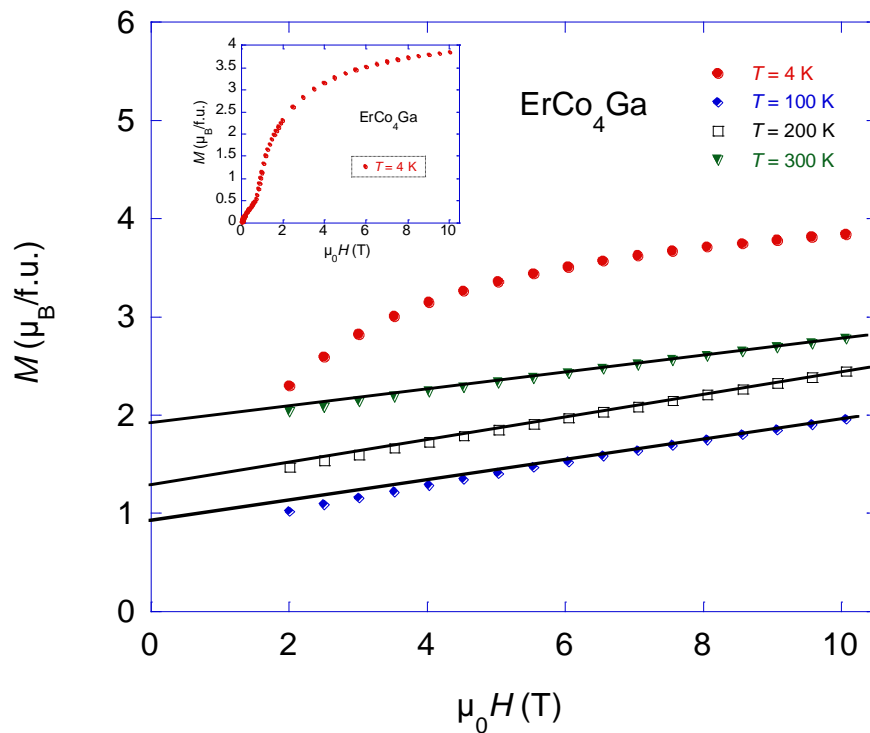


Figure 4.3 Courbes d'aimantation aux différentes températures pour ErCo_4Ga mesurées sur poudre libre.

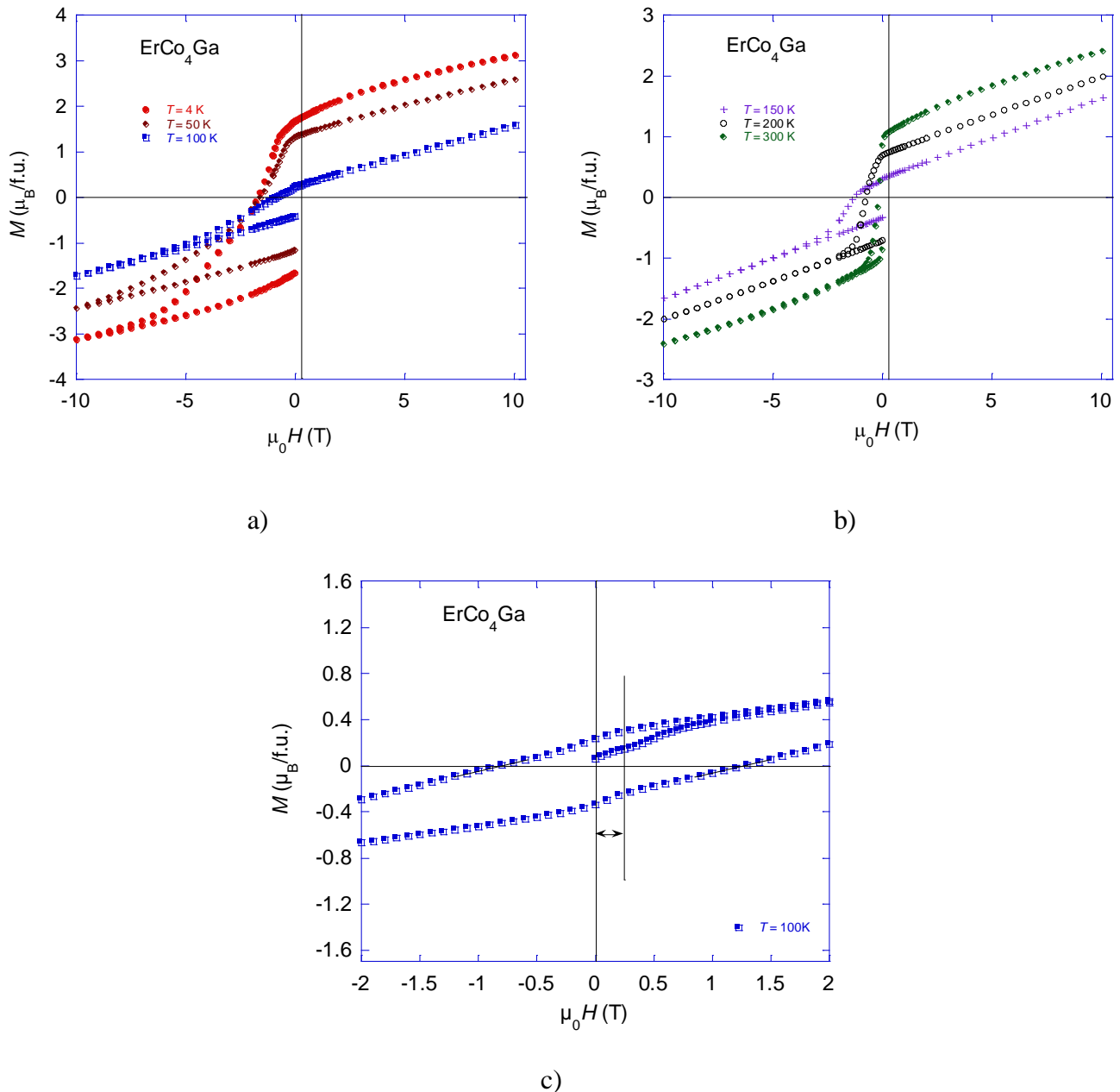


Figure 4.4 Cycles d'hystérésis d' $ErCo_4Ga$ mesurés à différentes températures sous forme de poudre figée

Pour investiguer l'aimantation rémanente (M_r) et la coercivité (H_c) des composés $ErCo_4M$, nous avons fait des **mesures d'hystérésis** de -10 T à 10 T sur poudre figée dans de l'Araldite, ceci à différentes températures. Les valeurs de M_r et H_c que nous avons obtenus sont répertoriées dans le tableau 4.2. Les cycles d'hystérésis pour $ErCo_4Ga$ sont montrés dans la figure 4.4. On remarque que le cycle d'hystérésis à 100 K est asymétrique. Tenant compte du fait que nous sommes proches de la température de compensation (119 K) le comportement particulier révélé

dans la figure 4.4c peut être expliqué par un couplage de type "exchange bias" de la phase ferrimagnétique avec la phase antiferromagnétique qui correspond au point de compensation.

Tableau 4.2 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_R) et de la coercivité (H_c) des composés $ErCo_4M$

Composé	T (K)	M_r ($\mu_B/f.u.$)	$\mu_0 H_c$ (T)
<i>ErCo₄Ga</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>ErCo₄Al</i>	4	1,71(1)	1,41(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>ErCo₄Ge</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>ErCo₄Si</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)

Concernant l'anisotropie magnétocristalline d' $ErCo_4M$, à partir du diffractogrammes de rayons X sur échantillons orientés en champ magnétique, comme celle d' $ErCo_4Ga$ montré par la

figure 4.5, nous avons mis en évidence que l'axe de facile aimantation à la température ambiante est l'axe c (dans la symétrie hexagonale de groupe d'espace $P6/mmm$).

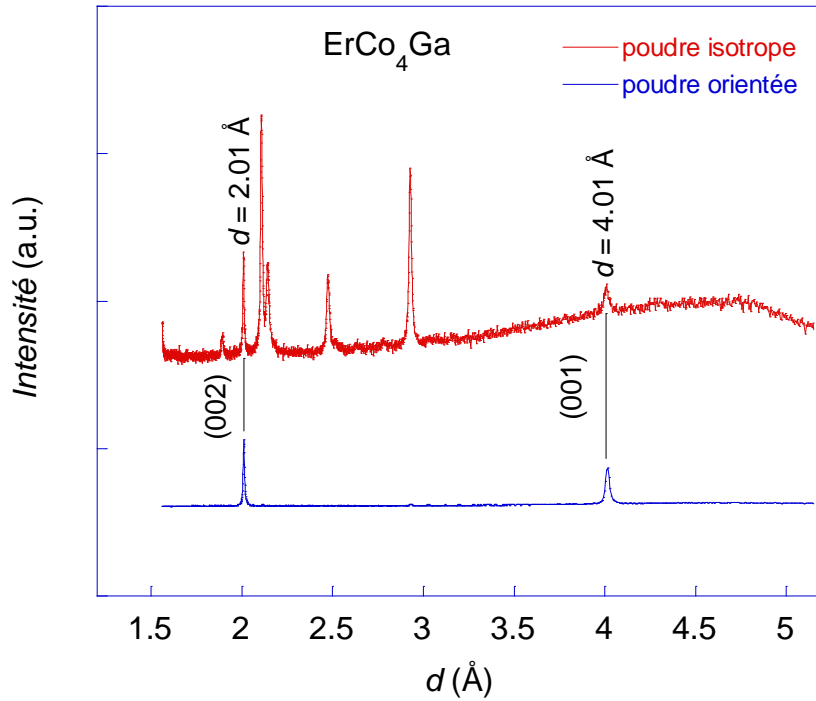


Figure 4.5 Comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus à la température ambiante sur ErCo_4Ga à partir d'un échantillon orienté ou non sous champ magnétique

Les mesures de susceptibilité en courant alternatif sur les composés ErCo_4Ga et ErCo_4Si sous forme de poudre libre n'ont pas relevé d'anomalies remarquables, ce qui indique l'absence de transition magnétique de type réorientation de spin dans ce composé, en tout cas dans le domaine de température exploré ici 4-280 K.

En utilisant la **diffraction neutronique sur poudre** nous avons effectué une étude des propriétés structurales et magnétiques à l'échelle microscopique pour le composé ErCo_4Ga . Nous avons enregistré les diffractogrammes neutroniques à 2, 100, 200, et 300 K.

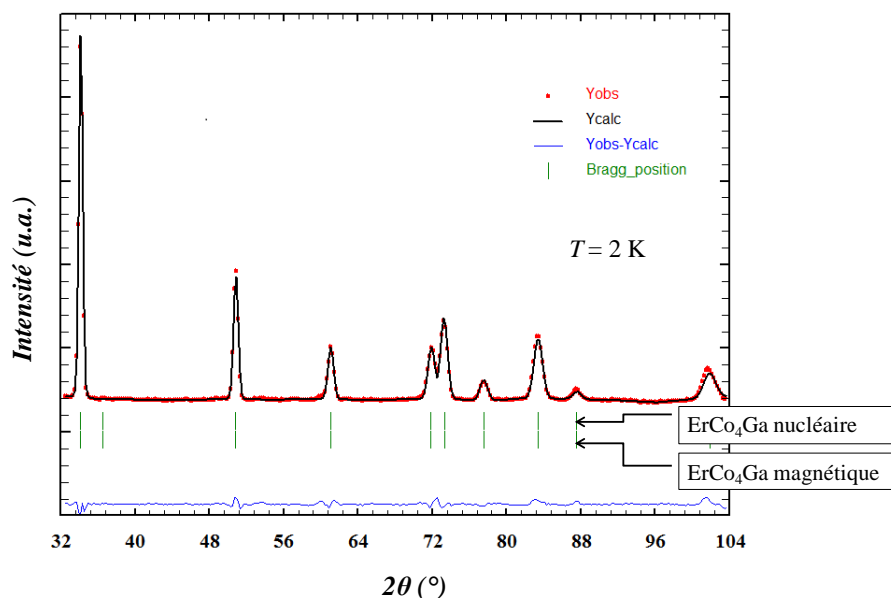


Figure 4.6. Diffractogramme neutronique du composé ErCo_4Ga à 2 K.. Les cercles rouges sont les points expérimentaux, la ligne continue noire représente le diffractogramme calculée et la différence entre eux est marquée par la ligne bleue. Les deux séries des traits verticaux indiquent les positions des pics nucléaires et magnétiques du composé.

Tableau 4.3 Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques sur poudre du composé ErCo_4Ga

	ErCo_4Ga			
T (K)	2	100	200	300
Instrument	D1B			
λ (Å)	2,52			
Groupe d'espace	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			
Modèle magnétique	Ferrimagnétique colinéaire			
$\mu_{\text{Er}(1a)}$ (μ_{B})	7,5(3)	4,5(2)	2,5(3)	0,5(3)
$\mu_{\text{Co}(2c)}$ (μ_{B})	0,92(8)	0,85(9)	0,8(2)	1,4(3)
$\mu_{\text{Co}(3g)}$ (μ_{B})	1,6(1)	1,8(1)	1,9(3)	1,2(4)
R_{wp} (%)	8,47	8,97	14,4	21,6
R_{B} (%)	2,31	1,69	7,8	4,52
R_{mag} (%)	2,45	1,26	5,3	4,09
χ^2 (%)	10,1	4,64	5,4	3,84

Dans la figure 4.6 est illustrée le diffractogramme neutronique à 2 K pour ErCo_4Ga après l'affinement. Une synthèse des résultats obtenus par affinement de Rietveld est donnée dans le tableau 4.7. Nous constatons une nette sensibilité du moment magnétique de l'Er à la variation thermique, il passe de $7,5(3) \mu_B$ à 2 K jusqu'à $0,5(3) \mu_B$ à 300 K. Sur le site $3g$, le moment magnétique de Co a une valeur proche de celle de Co métallique ($\sim 1,72 \mu_B$ à 300 K [TRE00, COE96]), qui reste quasi inchangée jusqu'à 200 K et devient légèrement plus faible à 300 K. Par rapport à ces valeurs, sur le site $2c$, les affinements ont donné des valeurs nettement réduites pour le moment magnétique du cobalt.

4.2 Caractéristiques magnétiques des composés SmCo_4M (M =Ga ou Al)

Pour déterminer les températures de Curie des composés SmCo_4Ga et SmCo_4Al nous avons mesuré l'évolution thermique de l'aimantation et nous avons tracé les courbes $M^2(T)$ présentées dans la figure 4.7. Les valeurs T_c que nous avons obtenues, en tenant compte de l'approximation du champ moléculaire, sont 538 K et 542 K pour SmCo_4Ga et SmCo_4Al respectivement (tableau 4.1). Ces valeurs indiquent que la contribution de l'interaction d'échange Co-Co, dominante dans les composés de type RCO_5 , est bien diminuée par le remplacement partiel de Co avec les atomes non magnétiques de Ga et Al.

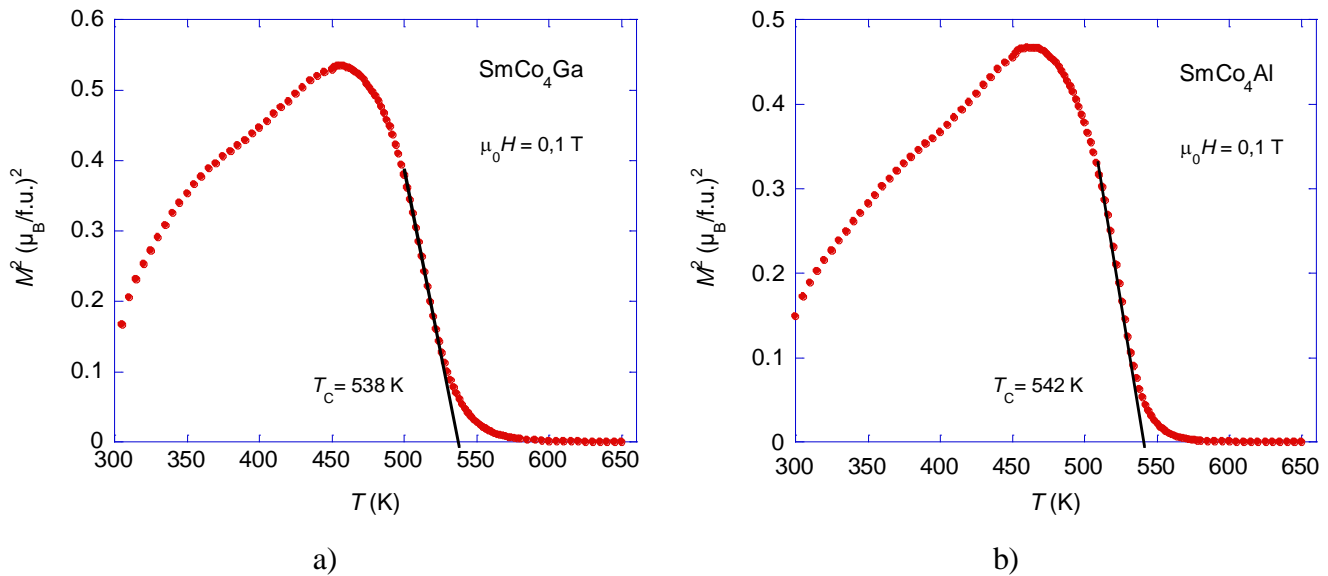


Figure 4.7 Evolution thermique du carré de l'aimantation dans les composés SmCo_4Ga (a) et SmCo_4Al (b)

Dans la figure 4.8 sont montrées les **courbes d'aimantation** pour les composés SmCo_4Ga , figure 4.8a, et SmCo_4Al , figure 4.8b, à différentes températures. Le processus d'aimantation par l'ancrage de parois de domaine magnétique est plus fort dans le composé SmCo_4Ga que dans le composé avec Al.

Les valeurs de l'aimantation spontanée à 4 K ont été estimées à $4,5 \mu_B/\text{f.u.}$ pour SmCo_4Ga et à $4,38 \mu_B/\text{f.u.}$ pour SmCo_4Al (tableau 4.1). Les différences entre le comportement magnétique, l'aimantation spontanée et la température de Curie, dans les composés avec Al et Ga peuvent être expliquées par les structures électroniques différentes de Ga et Al et en conséquence l'hybridation différente entre les atomes du Co et les deux éléments métalloïdes.

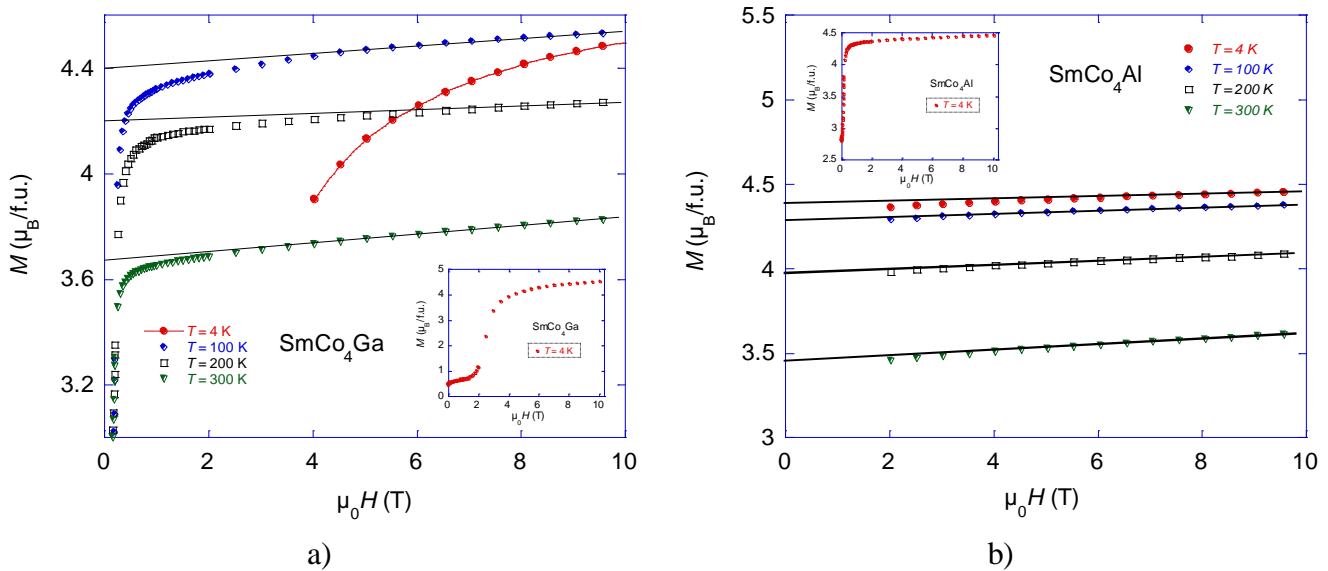


Figure 4.8 Courbes d'aimantation aux différentes températures, en dessous de la température de Curie, pour les composés SmCo_4Ga (a) et SmCo_4Al (b)

Les **cycles d'hystérésis** magnétiques à 4, 150 et 300 K pour les composés SmCo_4Ga et SmCo_4Al sont montrés dans les figures 4.9a et 4.9b respectivement. D'abord il faut remarquer la forte diminution de la coercivité par la croissance de la température, lié à la diminution importante de l'anisotropie avec la température, explicable par les températures de Curie dans ces composés, bien inférieures aux composés de départ SmCo_5 . Les valeurs de M_r et H_c que nous avons obtenus sont répertoriées dans le tableau 4.4. Nous remarquons la très forte coercitivité obtenue à 4 K pour chacun des composés à savoir 5,3 T et 4,6 T pour SmCo_4Ga et SmCo_4Al .

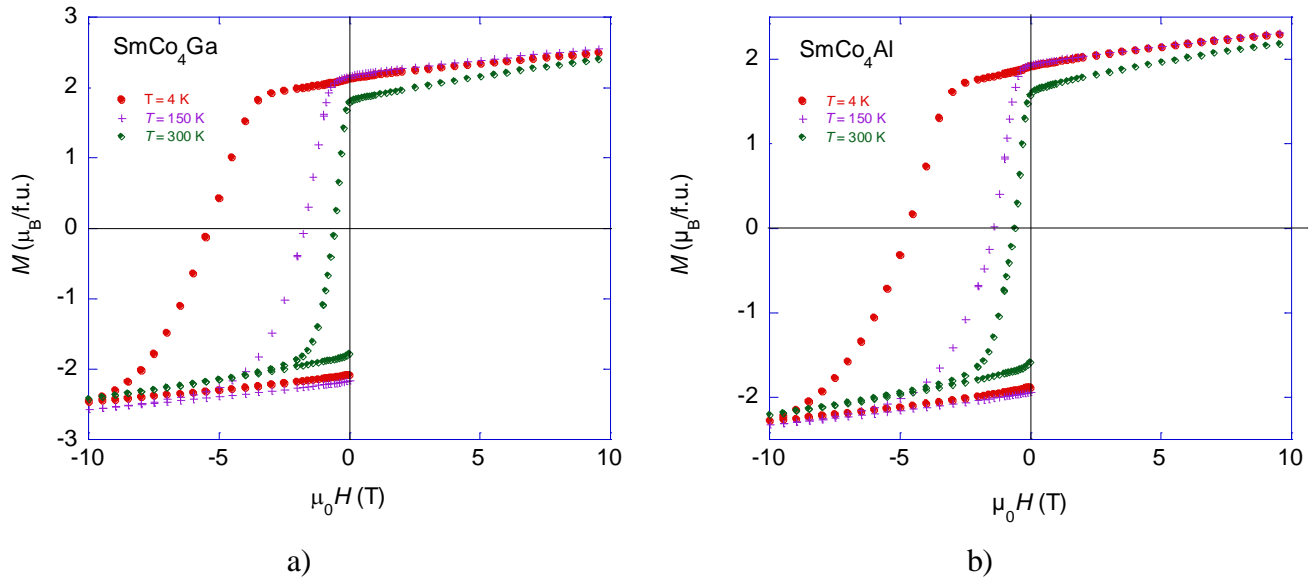


Figure 4.9 Cycles d'hystérésis des composés SmCo_4Ga (a) et SmCo_4Al (b) sous forme de poudre figée à différentes températures.

Tableau 4.4 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité ($\mu_0 H_c$) pour les composés SmCo_4Ga et SmCo_4Al

<i>Composé</i>	<i>T</i> (K)	M_r ($\mu_B/\text{f.u.}$)	$\mu_0 H_c$ (T)
SmCo₄Ga	4	2,12(1)	5,36(1)
	150	2,17(1)	1,75(1)
	300	1,78(1)	0,56(1)
SmCo₄Al	4	1,91(1)	4,66(1)
	150	1,94(1)	1,41(1)
	300	1,57(1)	0,60(1)

La **courbe de réversibilité** de l'aimantation du composé SmCo_4Ga présentée par la figure 4.10 montre des courbes de retour (de $-H$ au 0) presque horizontales. Ce comportement est une caractéristique des matériaux magnétiques durs et nous montre que la phase magnétique douce, remarquée par la présence d'une épaule dans la courbe de désaimantation, est découplée de la phase magnétique dure.

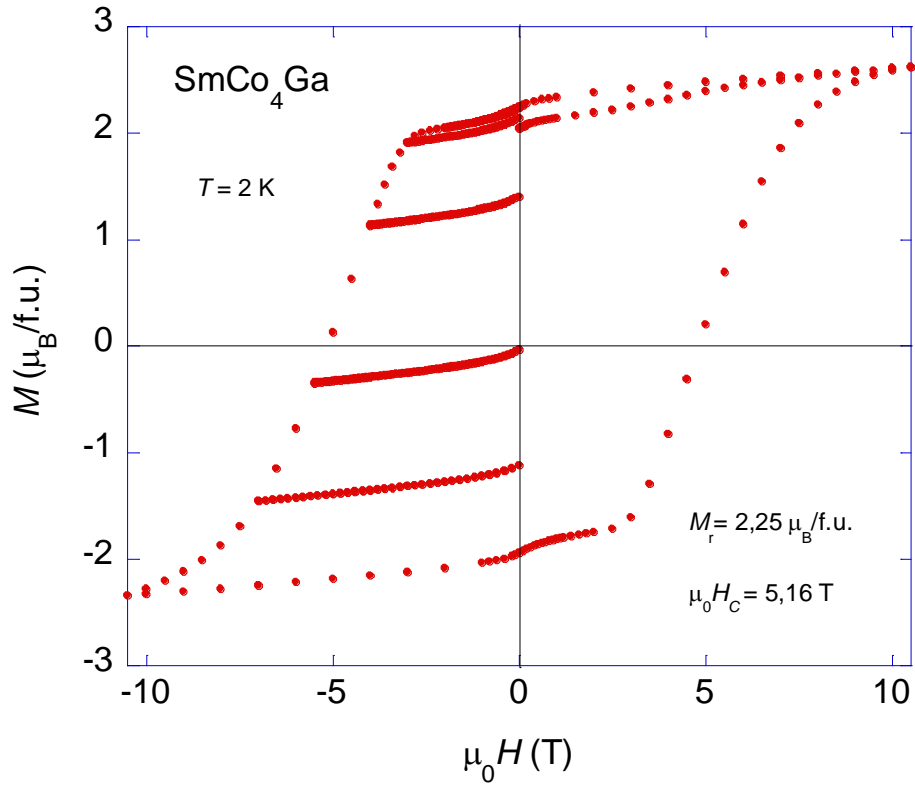


Figure 4.10 Courbe de réversibilité de l'aimantation du composé SmCo₄Ga.

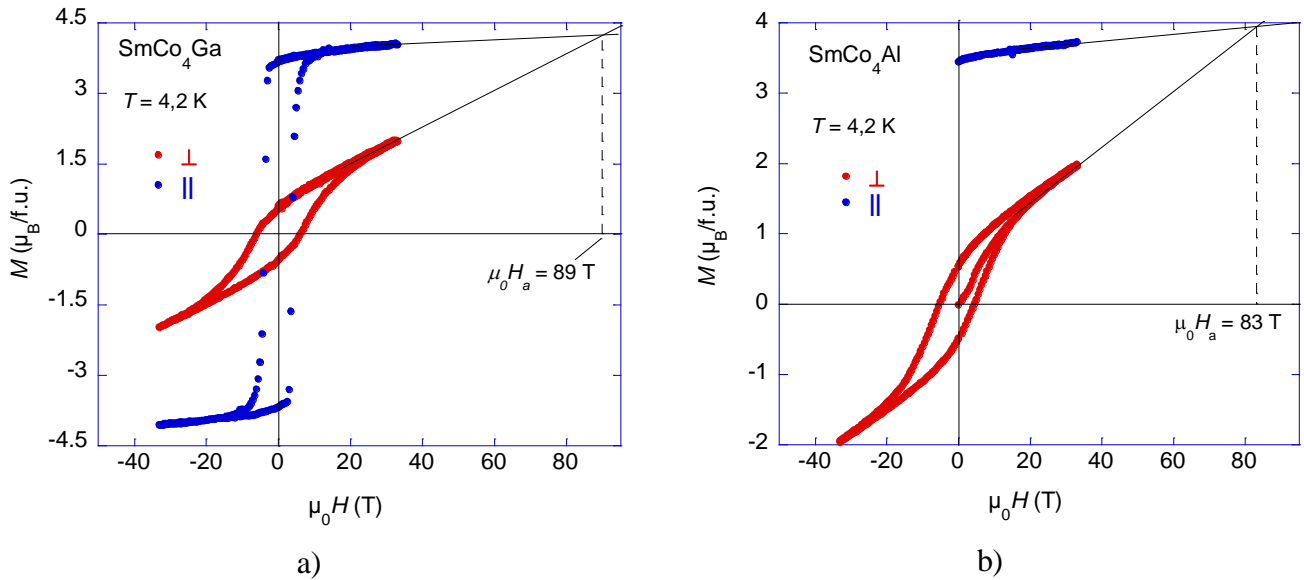


Figure 4.11 Cycles d'hystérésis des composés SmCo₄Ga (a) et SmCo₄Al (b) à 4,2 K en champ magnétique fort (mesuré sur poudre orientée).

Le composé SmCo_5 est renommé pour posséder une anisotropie magnétocristalline exceptionnelle, $\mu_0 H_a$ 52 T à 4 K [FRA93, GIV83]. Pour étudier l'effet de la substitution du Co par Ga et Al dans les composés de type SmCo_5 sur l'anisotropie magnétocristalline, nous avons effectué des **mesures d'hystérésis en champ magnétique fort** (jusqu'à 33 T), à 4 K. Les cycles d'hystérésis que nous avons obtenues sont montrés dans les figures 4.11a et 4.11b pour SmCo_4Ga et SmCo_4Al respectivement et les valeurs du champ d'anisotropie que nous avons obtenues en utilisant cette procédure sont beaucoup plus grandes par rapport au composé SmCo_5 : $\mu_0 H_a = 89$ T pour SmCo_4Ga et $\mu_0 H_a = 83$ T pour SmCo_4Al [LAS10b]. L'axe de facile aimantation des composés SmCo_4Ga et SmCo_4Al , à la température ambiante, est l'axe c (dans la symétrie hexagonale).

4.3 Caractéristiques magnétiques des composés TmCo_4M (M = Ga ou Al)

Pour déterminer la température de transition ordre/désordre magnétique dans les composés TmCo_4M , nous avons tracé **l'évolution thermique du carré de l'aimantation**, comme montré par la figure 4.12, et nous avons pu estimer les températures de Curie: $T_c = 528$ K pour TmCo_4Ga et $T_c = 511$ K pour TmCo_4Al . Par rapport au composé parent TmCo_5 (tableau 4.1), ces valeurs sont réduites de moitié, attestent que la substitution de Co par Ga et Al dans le composé TmCo_5 induit une forte diminution de la contribution de l'interaction d'échange Co-Co.

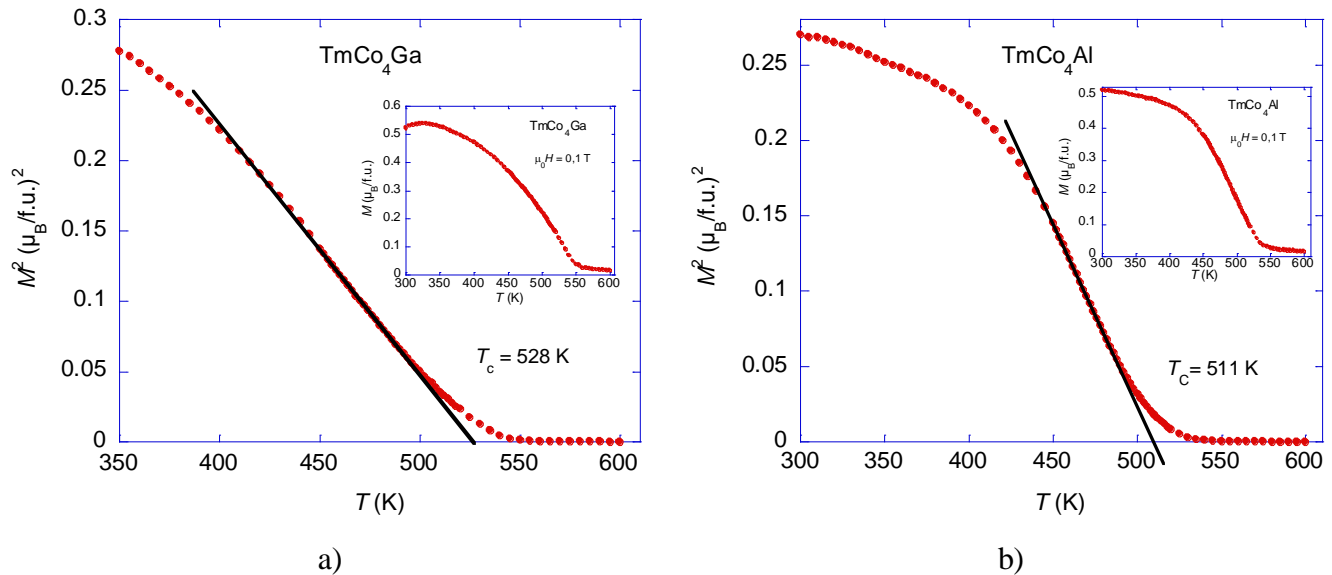


Figure 4.12 Evolution thermique du carré de l'aimantation dans les composés TmCo_4Ga (a) et TmCo_4Al (b)

Pour avoir une vue complète sur **l'évolution thermique de l'aimantation** des composés TmCo_4Ga et TmCo_4Al , nous avons fait aussi des mesures à basse température (de 2 K jusqu'à 300 K). Les courbes que nous avons obtenues dans le domaine d'ordre magnétique sont présentées dans la figure 4.13. On constate un comportement de type ferrimagnétique, avec le point de compensation entre le sous-réseau de Tm et celui de Co à $T_{\text{comp}} = 90$ K pour TmCo_4Ga et à $T_{\text{comp}} = 75$ K pour TmCo_4Al .

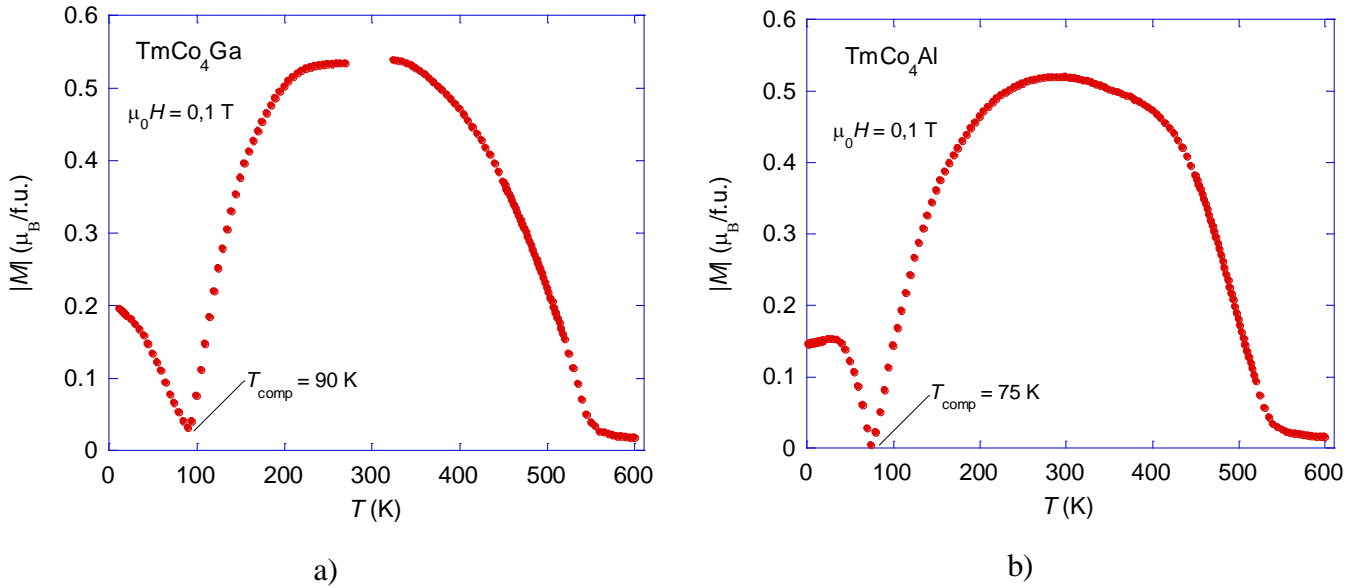


Figure 4.13 Evolution thermique de l'aimantation dans les composés TmCo_4Ga et TmCo_4Al , mesurée dans un champ magnétique de 0,1 T

Les **courbes d'aimantation** à 4 K pour les composés TmCo_4Ga et TmCo_4Al sont montrées dans les figures 4.14a et 4.14b respectivement. L'aimantation spontanée à 4 K, déterminée en utilisant la loi d'approche à saturation, est de $2,28 \mu_B/\text{f.u}$ pour TmCo_4Ga et de $1,82 \mu_B/\text{f.u}$ pour TmCo_4Al (tableau 4.1). On observe un aspect singulier, avec deux champs seuils de propagation, qui peut être lié au processus d'aimantation par l'ancrage de parois de domaine dans lequel les défauts d'ancrage sont de nature différente.

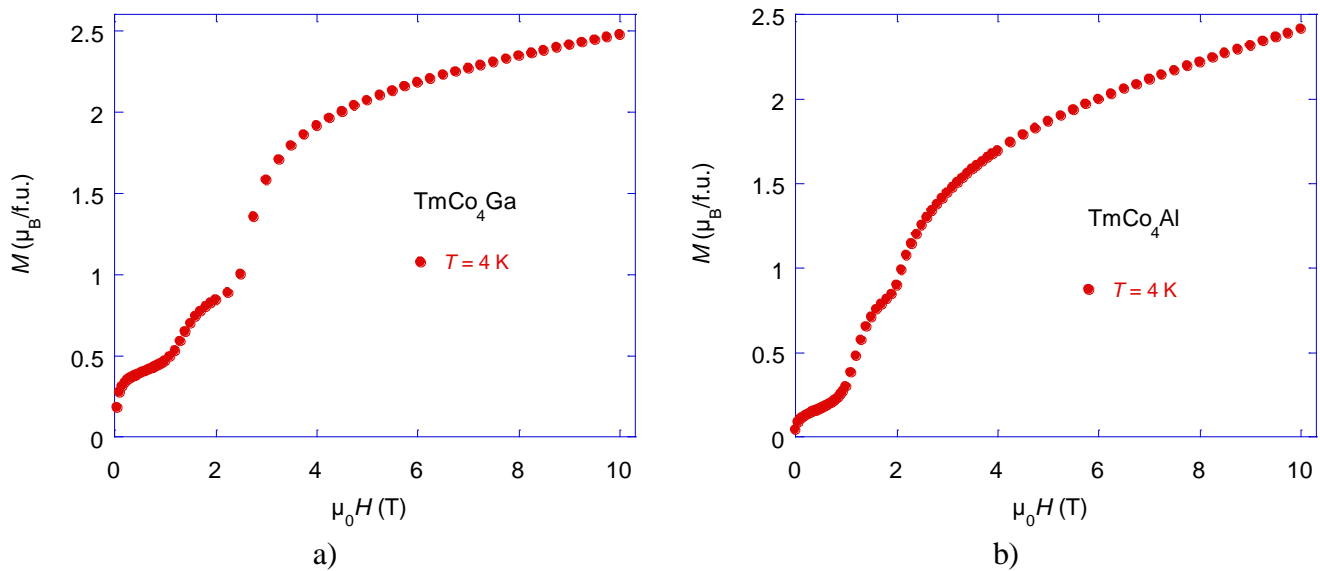


Figure 4.14 Courbes d'aimantation à 4 K pour les composés TmCo_4Ga (a) et TmCo_4Al (b)

Le processus d'aimantation par l'ancrage des parois de domaine peut indiquer l'existence de coercivité et donc des mesures de **cycles d'hystérésis** sur poudre figée dans de l'Araldite seront très utiles. Nous avons fait ces mesures de -10T à 10 T et les cycles d'hystérésis que nous avons obtenus à 2, 100, 200 et 300 K sont montrés dans la figure 4.15a pour TmCo_4Ga et 4.15b pour TmCo_4Al .

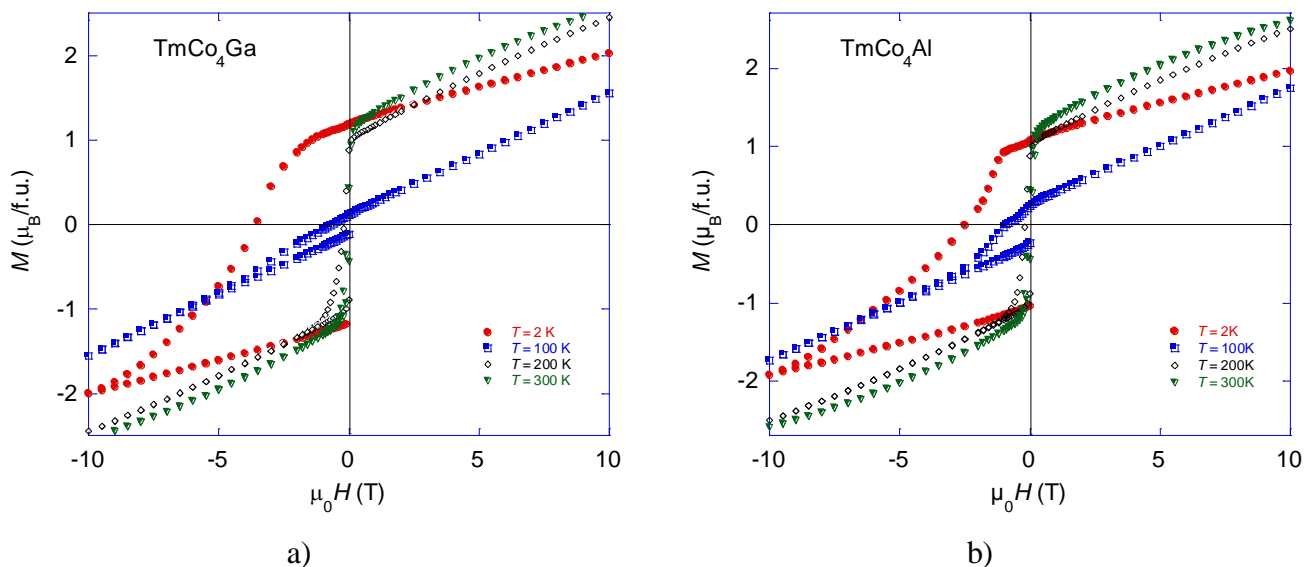


Figure 4.15 Cycles d'hystérésis des composés TmCo_4Ga (a) et TmCo_4Al (b) sous forme de poudre figée à différentes températures.

Les valeurs estimées de l'aimantation rémanente et du champ coercitif sont données dans le tableau 4.5. Nous remarquons que, pour les deux composés, le cycle à 2 K montre une forte coercivité, $\mu_0 H_c = 3,5(6)$ T pour TmCo_4Ga et $\mu_0 H_c = 2,4(8)$ T pour TmCo_4Al .

Tableau 4.5 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité ($\mu_0 H_c$) pour les composés TmCo_4Ga et TmCo_4Al

<i>Composé</i>	<i>T (K)</i>	<i>M_r ($\mu_B/\text{f.u.}$)</i>	<i>$\mu_0 H_c$ (T)</i>
TmCo₄Ga	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)
TmCo₄Al	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)

A partir du diffractogramme de rayons X sur l'échantillon TmCo_4Ga orienté en champ magnétique, nous avons mis en évidence que l'axe de facile aimantation à la température ambiante est l'axe c (dans la symétrie hexagonale de groupe d'espace $P6/mmm$).

Pour le composé TmCo_4Ga nous avons enregistré les **diagrammes neutroniques** à différentes températures comprises entre 1,5 K et 300 K. Les résultats obtenus par affinement de Rietveld sont synthétisés dans le tableau 4.6. Le moment magnétique du Tm est très sensible à la variation thermique, il descend de $8,6(3) \mu_B$ à 1,5 K jusqu'à $1,1(2) \mu_B$ à 300 K. Le moment magnétique du Co sur le site $2c$ diminue aussi avec la croissance de la température et il a une valeur inférieure à celle sur le site $3g$, qui reste quasi constant. Ce comportement est lié à la sensibilité du moment magnétique de Co au voisinage magnétique local.

Les résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques du composé TmCo_4Al à 2K et à 100 K ont montrés que le comportement des moments magnétiques du Tm et du Co est similaire à celui remarqué dans le composé TmCo_4Ga .

Tableau 4.6 Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques sur poudre du composé TmCo₄Ga

TmCo₄Ga							
<i>T</i> (K)	1,5	50	100	130	200	250	300
Instrument	D1B						
λ_1 (Å)	2,52						
λ_2 (Å)	1,26						
Groupe d'espace	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						
Modèle magnétique	Ferrimagnétique colinéaire						
$\mu_{Tm(1a)}$ (μ_B)	8,6(3)	8,1(4)	5,2(1)	3,9(2)	2,1(2)	1,8(2)	1,1(2)
$\mu_{Co(2c)}$ (μ_B)	1,08(7)	1,0(1)	0,8(1)	0,6(1)	0,4(1)	0,514	0,543
$\mu_{Co(3g)}$ (μ_B)	2,1(1)	2,0(1)	2,1(1)	2,0(1)	2,3(2)	2,0(2)	2,0(3)
<i>R</i> _{wp} (%)	13	19,2	14,1	18,8	20	22,3	19,7
<i>R</i> _B (%)	12,8	14,9	15,4	18,9	19,9	17,9	16,1
<i>R</i> _{mag} (%)	5,95	11,7	6,86	9,83	13	10,14	10,8
χ^2 (%)	41,7	9,36	12,9	4,09	11,7	3,67	10,5

4.4 Caractéristiques magnétiques des composés PrCo_{5-x}Ge_x (x =0,5 ou 1)

Les courbes d'aimantation et thermomagnétiques et les cycles d'hystérésis nous ont permis de déterminer les températures d'ordre-désordre magnétique, l'aimantation spontanée, la coercivité et la rémanence magnétique (tableau 4.1 et tableau 4.7). Nous constatons que la substitution partielle du Co par Ge dans les composés de type PrCo₅ induit la réduction de la température d'ordre, initialement placée à 912 K [LEM66], mais les valeurs restent quand même élevées: $T_c = 732$ K pour PrCo_{4,5}Ge_{0,5} et $T_c = 572$ K pour PrCo₄Ge.

Les courbes d'aimantation obtenues à 4 K pour les composés PrCo_{4,5}Ge_{0,5} et PrCo₄Ge sont présentées dans la figure 4.16. En utilisant la loi d'approche à saturation, nous avons estimé les valeurs de l'aimantation spontanée à 7,6 μ_B /f.u. pour PrCo_{4,5}Ge_{0,5} et à 5,47 μ_B /f.u. pour PrCo₄Ge, à 4 K. La diminution de l'aimantation spontanée par rapport au composé de départ PrCo₅, 9,9 μ_B /f.u.[LEM66], s'accroît avec l'augmentation de taux de substitution Ge/Co.

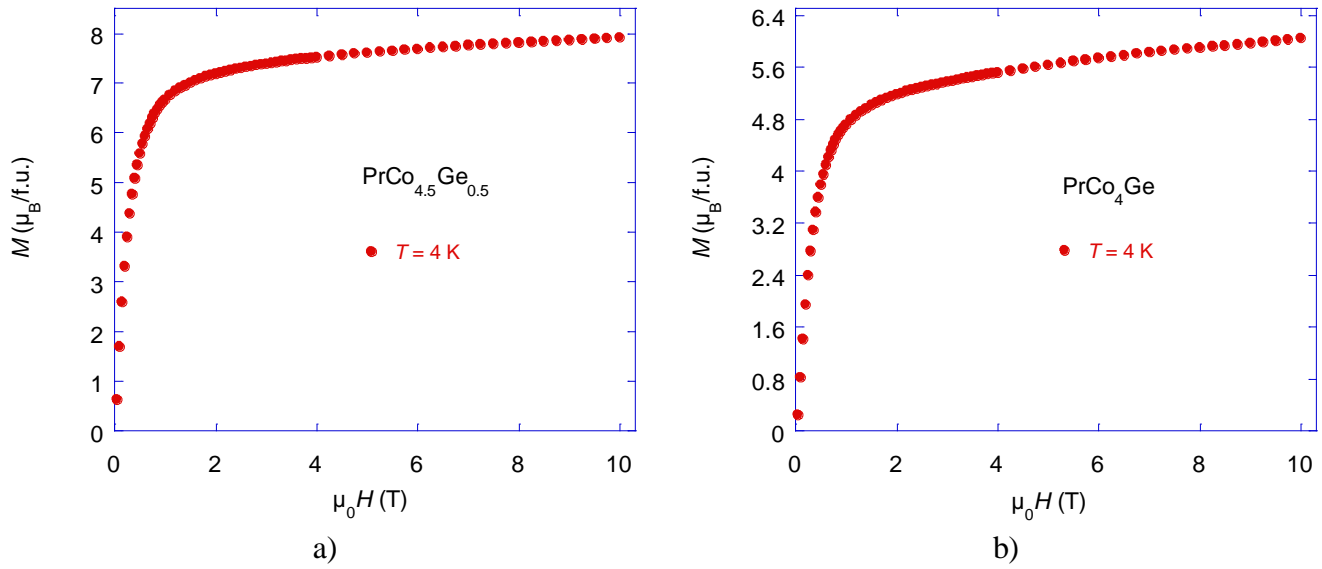


Figure 4.16 Courbes d'aimantation à 4 K pour les composés $\text{PrCo}_{4.5}\text{Ge}_{0.5}$ (a) et PrCo_4Ge (b)

Tableau 4.7 Valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et de la coercivité ($\mu_0 H_c$) pour les composés $\text{PrCo}_{4.5}\text{Ge}_{0.5}$ et PrCo_4Ge

<i>Composé</i>	<i>T (K)</i>	<i>M_r ($\mu_B/\text{f.u.}$)</i>	<i>$\mu_0 H_c$ (T)</i>
$\text{PrCo}_{4.5}\text{Ge}_{0.5}$	2	1,91(1)	0,07(1)
	100	0,88(1)	0,03(1)
	300	1,00(1)	0,04(1)
PrCo_4Ge	2	1,04(1)	0,05(1)
	100	0,35(1)	0,04(1)
	300	0,39(1)	0,02(1)

Chapitre 5

Propriétés électroniques des composés intermétalliques $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Pr, Sm, Er, Tm}$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$) étudiées par spectroscopie de photoémission

Pour avoir une vue plus complète sur les propriétés physiques des systèmes de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$), nous avons réalisé une étude des propriétés électroniques à partir de mesures de spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS-X-ray Photoelectron Spectroscopy) et calcul de structure de bande.

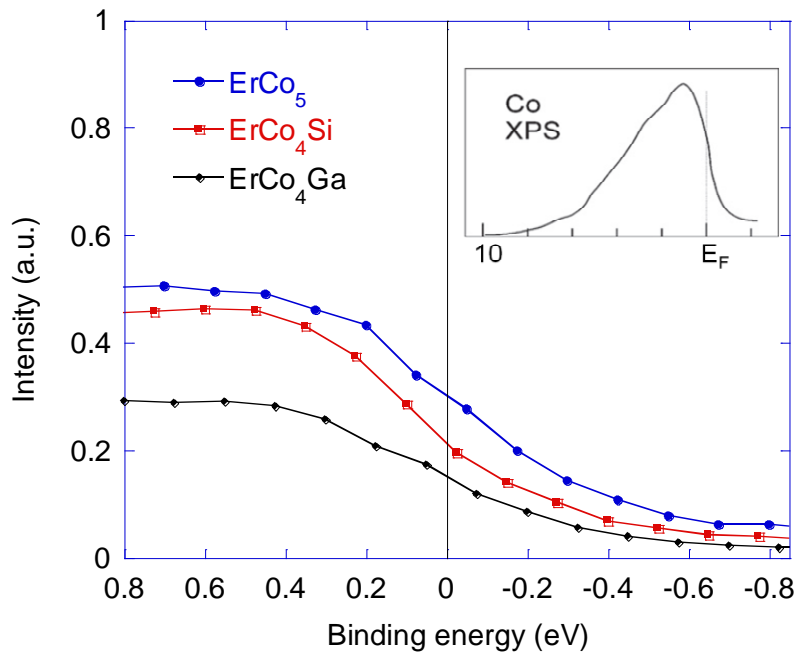


Figure 5.1 Spectre XPS de la bande de valence des composés $\text{ErCo}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Si}$ ou Ga , $x = 0$ ou 1). Dans l'insert se trouve le spectre de la bande de valence de Co métallique d'après [DUD13].

Les bandes de valence autour du niveau du Fermi pour les composés ErCo_5 , ErCo_4Si et ErCo_4Ga sont illustrés dans la figure 5.1, avec la bande de valence de Co métallique mise dans l'insert à titre de comparaison. L'étude de l'évolution de la bande de valence indique une réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. La bande $3d$ du cobalt jouant ici

un rôle majeur on peut estimer que la substitution des éléments métalloïdes Ga, Al, Si au Co conduit à une bande 3d plus pleine et un moment magnétique du cobalt réduit. Ce mécanisme est cohérent avec la réduction du moment du Co observée par mesures magnétiques d'une part et est aussi confirmée par les mesures XPS des niveau 3s qui ont montré une forte réduction du décalage d'échange (exchange splitting) lors de la substitution par un élément p tel que Ga ou Si (tableau 5.1). Ces résultats ont un caractère général car nous les avons obtenus sur l'étude de composé avec un élément de terre rare léger (Sm) comme avec des éléments lourds (Er, Tm).

Tableau 5.1 Décalage d'échange des composés de type $RCo_{5-x}M_x$ (R = Er ou Sm et $x=0$ ou 1)

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

Si le gallium et l'aluminium ont un comportement sensiblement identique, le silicium provoque des effets plus prononcés sur les spectres XPS Co 3s ainsi qu'un plus fort déplacement chimique tel que mesuré au niveau 4d (figure 5.2). Il est remarquable aussi que la substitution du gallium au cobalt augmente sensiblement le déplacement chimique observable pour le niveau 4d de l'erbium. Celui passe double de 0,7 eV à 1,4 eV.

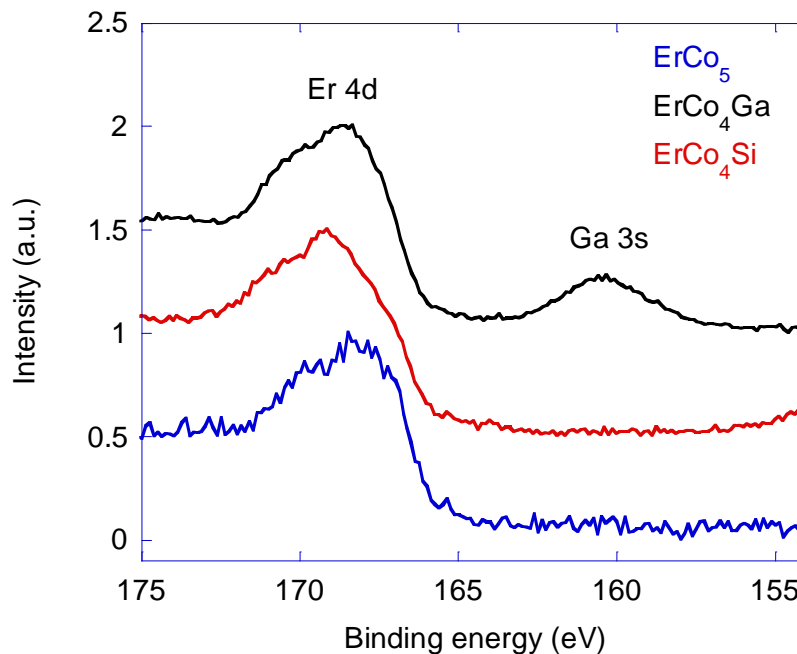


Figure 5.2 Spectre XPS de niveau 4d de Er dans les composés $ErCo_{5-x}M_x$ (M = Ga ou Si, $x=0$ ou 1)

Les investigations théoriques des propriétés électroniques et magnétiques de composé ErCo_4Ga ont été réalisées en utilisant la version 3.6 d'ensemble des logiciels SPR-KKR de Munich [EBE02].

Tableau 5.2 Résultats des calculs théoriques sur le composé ErCo_4Ga

	Ga_{2c}=0 (0%) Ga_{3g}=0.33 (100%)		Ga_{2c}=0.15 (30%) Ga_{3g}=0.23 (70%)		Ga_{2c}=0.3 (60%) Ga_{3g}=0.13 (40%)	
	$\mu_S (\mu_B)$	$\mu_L (\mu_B)$	$\mu_S (\mu_B)$	$\mu_L (\mu_B)$	$\mu_S (\mu_B)$	$\mu_L (\mu_B)$
Er	-2,71	-5,21	-2,72	-5,2	-2,73	-5,22
Co_{2c}	1,35	0,16	1,43	0,16	1,48	0,16
Ga_{2c}	0	0	-0,07	0	-0,07	0
Co_{3g}	1,36	0,12	1,31	0,11	1,18	0,1
Ga_{3g}	-0.07	0	-0,06	0	-0,05	0
ErCo₄Ga	2,71	-4,65	2,76	-4,66	2,59	-4,7
Energie totale (Ry)	-41184,506		-41184,515		-41184,458	

Sur l'exemple du composé ErCo_4Ga , les résultats de calculs de structure électronique (tableau 5.2) montrent la localisation préférentielle de l'élément metalloïde Ga sur le site Co 3g. Ces calculs, comme la diffraction neutronique, s'accordent pour établir la préférence du metalloïde pour substituer le cobalt sur le site 3g, que nous attribuons à la forte affinité entre l'élément de terre rare et metalloïde. Signalons aussi un moment magnétique réduit sur le cobalt en comparaison du Co métallique et la présence d'un moment magnétique faible sur les sites de Ga liée à une polarisation négative induite sur celui-ci.

Conclusions

Afin de compléter des études antérieures sur l'effet des éléments p sur la structure et le magnétisme de composés R-Co nous avons proposé une contribution expérimentale à ces recherches fondamentales. Lors de ce travail, nous avons étudié les composés de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$, où R= Pr, Sm, Tb, Er et Tm et M= Si, Ge, Al, Ga pour $x=0,5$ et $x=1$. Notre motivation principale a été d'évaluer l'effet d'une faible substitution du cobalt par des éléments non-magnétiques M sur les propriétés structurales et magnétiques des composés RCo_5 .

Nous résumons ci-dessous les principaux résultats sur l'ensemble de notre étude.

- Tous les composés de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ que nous avons synthétisés cristallisent dans une structure de type CaCu_5 , comme les composés de départ RCo_5
- Le domaine de stabilité thermique des phases $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ est notablement modifié par la présence d'élément métalloïde en substitution sur les sites du cobalt. Nous avons établi que les limites de solubilité des éléments de substitutions dans la structure RCo_5 dépendent notablement de la nature de l'élément M. Les solubilités sont réduites pour les éléments Ge et Si et plus grandes pour Ga et Al
- Les mailles cristallines sont augmentées par la présence de Ge, Ga et Al et diminuées par la présence de Si
- Les études cristallographiques ont permis de montrer que l'élément métalloïde M occupe préférentiellement le site Co 3g, quelque soit sa nature ou sa taille (Al, Ga, Ge, Si)
- Lors du passage de RCo_5 à $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ les températures de Curie diminuent notablement, cela s'accompagne d'une réduction significative de l'aimantation spontanée. Ce comportement est lié à l'haute sensibilité du magnétisme de Co au voisinage atomique locale. La direction de facile aimantation à la température ambiante est le long de l'axe cristallographique c pour tous les échantillons étudiés
- Dans le cas des composés avec R = Sm, Er et Tm la substitution du cobalt avec M change le mécanisme de coercitivité de type nucléation (spécifique pour les composés de type RCo_5) à un mécanisme de coercitivité par ancrage des parois de domaine. Aucune transition magnétique de type réorientation de spin n'a été détectée par les mesures de susceptibilité en champ magnétique alternatif entre 4 K et 300 K

- À basse température les mesures d'hystérésis magnétique ont montré une coercitivité élevée, surtout pour les composés SmCo_4M ($\mu_0 H_c = 5,3 \text{ T}$ pour $\text{M} = \text{Ga}$ et $\mu_0 H_c = 4,6 \text{ T}$ pour $\text{M} = \text{Al}$)
- Les champs d'anisotropie ont énormément augmenté dans les composés SmCo_4Ga ($\mu_0 H_a = 89 \text{ T}$) et SmCo_4Al ($\mu_0 H_a = 83 \text{ T}$) par rapport au composé de départ SmCo_5 ($\mu_0 H_a = 52 \text{ T}$), à basse température
- Pour le système ErCo_4M , un comportement particulier de type "exchange bias" a été révélé par les cycles d'hystérésis autour de la température de compensation
- Les expériences XPS et les calculs de structure de bandes électroniques sur les composés de type $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ ont détecté la réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi par rapport aux composés de type RCo_5 . La substitution des éléments métalloïdes Ga, Al, Si au Co conduit à une bande $3d$ du cobalt plus pleine et, en conséquence, à un moment magnétique du cobalt réduit. Par rapport aux aluminium et gallium, le silicium provoque des effets plus prononcés sur les spectres XPS Co $3s$ ainsi qu'un plus fort déplacement chimique comme celui mesuré au niveau Co $4d$

A l'issue de cette étude, il ressort que l'élément métalloïde peut être substitué au cobalt et qu'il est envisageable d'ajuster les propriétés magnétiques des composés RCo_5 . Ainsi, en jouant sur la concentration et la nature de l'élément M, toutes les propriétés magnétiques peuvent être affectées: température d'ordre, aimantation, anisotropie, coercitivité, température de compensation. Ces phases pourraient être susceptibles d'applications s'il s'avère possible de conserver une forte coercitivité à la température ambiante par substitution contrôlée. Cela pourrait être l'objectif des futures recherches.

Bibliographie sélective

- [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)

Liste de publications et contributions

Publications

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

Publications sur des sujets connexes

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)

Contributions aux conférences

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 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, Târgovșite, 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 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 TmCo₅ 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 TmCo₅ compound
A. Laslo, O. Isnard, V. Pop, M. Neumann