

Rapport de stage - Institut Néel, Grenoble

Etude des composés magnétiques $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ et $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$

Juliette Chiapello

Master 1 Physique Fondamentale et Nanosciences

Université Grenoble Alpes

Maître de stage : Monsieur Olivier Isnard

Durée : du 11 avril au 17 juin 2016

Département : PLUM (Physique LUMière Matière)

Equipe : Matériaux, Rayonnements, Structure

Ce stage se déroule au sein de l'équipe « Matériaux, Rayonnements, Structure » de l'Institut Néel à Grenoble, sous la direction du Professeur des Universités Monsieur Olivier Isnard, enseignant-chercheur à l'Université Grenoble Alpes et à l'Institut Néel.

Il a pour objet l'étude des composés magnétiques $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ et $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$. Ces composés sont la combinaison d'un élément de terre rare (le lutécium Lu), d'un métal de transition (le cobalt Co) et d'un métalloïde (le bore B).

1) Contexte et motivations

La recherche concernant la classe de matériaux R-M-B (R = élément de terre rare, M = métal de transition 3d) s'inscrit dans le cadre d'une continuité historique :

en 1965, la découverte des composés RCo_5 met en évidence leurs intéressantes propriétés magnétiques telles qu'une température de Curie élevée, une aimantation permanente et une forte anisotropie uniaxiale. Ces propriétés sont liées au magnétisme localisé des orbitales 4f de la terre rare et à celui, itinérant, des électrons 3d du métal de transition.

Dans la première moitié des années 1980, une nouvelle phase magnétique, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, est synthétisée. Elle constitue encore les meilleurs aimants connus à ce jour. Le rôle du bore dans la stabilisation de cette structure est alors remarqué. Dans le cas des composés RCo_5 , il peut se substituer à certains atomes de cobalt pour former une nouvelle famille de composés de formule générique $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$. Des recherches sur ces phases ont alors été menées avec les terres rares Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy et Ho [1]. L'examen des deux composés $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ proposé lors de ce stage a pour but de compléter l'étude de la série $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ avec les cas $n = 2$ et $n = 3$ et $\text{R} = \text{Lu}$. Il s'agit, à notre connaissance, de la première étude magnétique menée sur les composés $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$. Seuls les paramètres de maille de $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ ont déjà été répertoriés [2].

Dans nos composés, deux contributions interviennent au niveau magnétique: les moments dus aux orbitales 4f, localisées, des terres rares, et les moments dus aux orbitales 3d du cobalt. (Plus précisément, les orbitales 3d du cobalt s'hybrident avec les orbitales 5d de la terre rare.) Il y a donc superposition de deux types de magnétisme. L'intérêt de choisir le lutécium comme terre rare est le fait que ses orbitales 4f sont remplies et qu'elles ne présentent pas, par conséquent, de caractère magnétique. Aussi, seul le magnétisme du cobalt intervient dans les structures $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ et il peut donc être étudié indépendamment. Une des applications de l'étude est alors de pouvoir améliorer la connaissance des séries $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{R}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ en permettant d'affiner la distinction entre les deux contributions magnétiques, celle du cobalt de celle des

terres rares magnétiques. Notons que des études similaires ont déjà été menées avec de l'yttrium, qui lui non plus n'est pas magnétique. Ces études nous ont servi de point de comparaison pour évaluer la validité de nos résultats.

2) La famille $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$ pour $n=2$ et $n=3$

Les composés RCo_5 cristallisent en structure CaCu_5 .

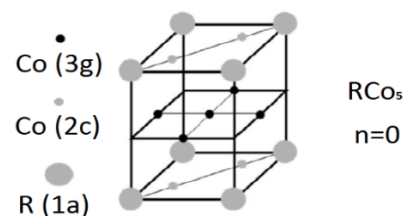


Figure 1 : Structure des composés RCo_5 .

Il s'agit d'une structure hexagonale appartenant au groupe d'espace $\text{P6}/\text{mmm}$.

Cette base structurale et ce groupe d'espace sont conservés lorsque du bore vient s'incorporer à la place d'une partie des atomes de cobalt. La substitution a lieu manière ordonnée au niveau de certains des sites 2c de la structure. Des surstructures apparaissent alors.

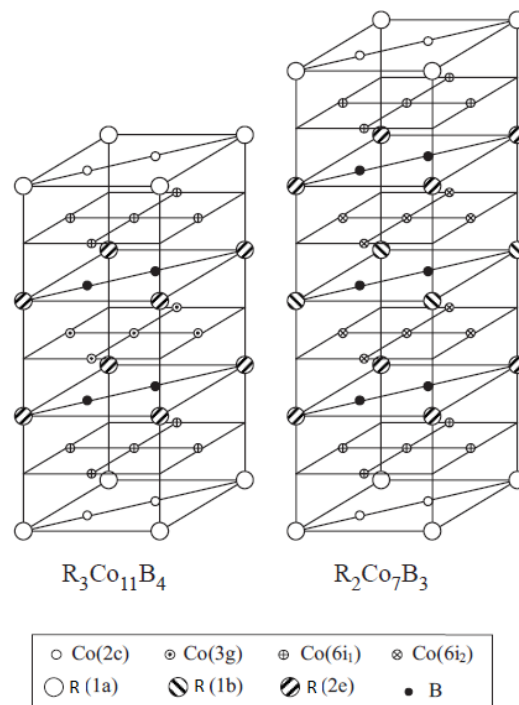


Figure 2 : Structure des composés $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{R}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ [3].

Les deux parties suivantes exposent la méthode de synthèse des échantillons, puis l'étude cristallographique des composés permettant de vérifier leur concordance avec les structures présentées ci-dessus.

3) Synthèse des échantillons

Après avoir déterminé les proportions massiques des éléments nécessaires à l'élaboration de chacun des deux composés, leur fusion a été réalisée dans un four à arc électrique. Dans la cloche du four, les échantillons sont sous atmosphère d'argon purifié et plusieurs fusions sont effectuées afin d'homogénéiser les composés. Après fusion, les masses suivantes de composés sont obtenues : $m = 2.7508$ g pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $m = 2.8865$ g pour $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$. Des pertes de masse de l'ordre de 4 à 5% ont eu lieu à cause de projections lors du chauffage.

Chaque échantillon est ensuite séparé en deux parties : une partie destinée à réaliser une étude préliminaire à l'état brut de fusion et une partie allant subir un traitement thermique de 1000°C pendant 12 jours en ampoule sous vide, afin d'homogénéiser davantage le composé et de favoriser l'obtention d'une phase unique. Le fait de travailler sous vide ou sous atmosphère purifiée lors des étapes de chauffage permet d'éviter l'oxydation des composés.

4) Caractérisation structurale

4.1) Analyse par rayons X

L'Institut Néel dispose de plusieurs diffractomètres permettant de réaliser des mesures en transmission et en réflexion. Durant notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à celles en transmission, sur poudre. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre et vaut $1,5406 \text{ \AA}$. Une première analyse a été effectuée à l'aide du logiciel Celref : pour $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$, les paramètres de maille sont tout d'abord estimés à l'aide de ceux, connus, d'une phase proche ($\text{Ho}_2\text{Co}_7\text{B}_3$). Le logiciel fournit alors les raies théoriques correspondantes et offre la possibilité de les associer aux raies que l'on relève sur le diffractogramme expérimental. Les valeurs des paramètres de maille sont déterminées plus précisément grâce à des affinages successifs avec la méthode des moindres carrés. Pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$, la même opération a été réalisée mais à partir des paramètres de mailles issus d'une précédente étude sur le même composé [2]. Les résultats sont les suivants :

	$\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$	$\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$
a (Å)	4.96 ± 0.03	4.97 ± 0.03 [2]
c (Å)	12.874 ± 0.002	9.874 ± 0.003 [2]
χ^2	0.0991	0.1215

Ces paramètres sont cohérents avec ce qui a été rapporté pour d'autres éléments de terres rares [2]. Ils attestent également du triplement de la maille selon l'axe c, par rapport celle de RCo_5 , pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et de son

quadruplement pour $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$, ce qui est en accord avec les structures présentées figure 2.

4.2) Analyse au microscope électronique à balayage

La micrographie faite par microscopie électronique indique la présence de grains et de facettes métalliques, en nuances de gris assez peu contrastées. Chaque composé semble ainsi présenter une composition assez homogène (mais pas forcément unique). De plus, le spectre obtenu comprend des pics correspondant au lutécium, au cobalt et au bore, sans autre élément non-souhaité. Le processus d'élaboration paraît donc être valide dans la mesure où les échantillons ne présentent pas de pollution et où les paramètres de mailles sont proches de ceux attendus.

La partie suivante concerne le cœur du sujet de ce stage, à savoir l'étude magnétique des deux composés $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$.

5) Caractérisation magnétique

5.1) Etude théorique

La caractérisation magnétique a pour but de trouver la température de Curie de chaque composé, ainsi que leur aimantation à saturation et leur susceptibilité à différentes températures. Il est également possible de remonter au moment magnétique par atome de cobalt.

Intéressons-nous tout d'abord à la structure électronique des terres rares. Les lanthanides ont une configuration du type $[\text{Xe}] 4f^x 5d^1 6s^2$, et celles du scandium et de l'yttrium sont respectivement les suivantes : $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ et $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$. Pour tous ces éléments, les électrons des couches d et s forment des liaisons métalliques délocalisées et ne participent pas au magnétisme. Seuls les électrons des couches 4f, localisés, portent un moment significatif. On considère donc usuellement que, du point de vue du magnétisme, les terres rares sont sous la forme « R^{3+} ».

Connaissant la structure électronique, il est alors possible de déterminer le facteur de De Gennes (G_J) pour chaque élément de terre rare. Ce facteur est la grandeur pertinente en fonction de laquelle tracer les températures de Curie, et est défini comme suit :

$$G_J = (g_J - 1)^2 J(J+1) \text{ avec}$$

$$J = L + S \text{ (moment magnétique total)}$$

et

$$g_J = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / [2J(J+1)] \text{ (facteur de Landé).}$$

La figure 3 représente les températures de Curie connues expérimentalement en fonction du facteur de De Gennes pour les composés de type $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{R}_2\text{Co}_7\text{B}_3$. Une

estimation de la température de Curie des composés est obtenue par extrapolation linéaire des données, en prenant la série des terres rares lourdes. On trouve une température de Curie T_C attendue autour de 329 K pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et autour de 310 K pour $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$.

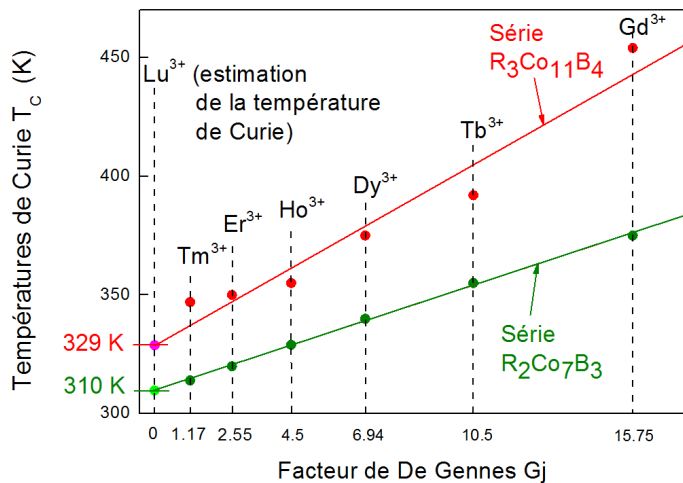


Figure 3 : Températures de Curie des composés $R_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $R_2\text{Co}_7\text{B}_3$, en fonction du facteur de De Gennes de la terre rare correspondante.

5.2) Analyse thermomagnétique

Cette analyse est réalisée avec une balance thermomagnétique de type Faraday. L'échantillon est situé dans une ampoule en verre sous vide placée dans l'entrefer d'un aimant. Celui-ci crée un gradient de champ et permet d'obtenir un signal proportionnel à l'aimantation de l'échantillon, à différentes températures. On observe sur la figure 4 le signal du composé $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$, qui présente différentes ruptures de pente et qui montre que notre phase n'est pas unique. Celles à 1383K et 1392K correspondent à la température de Curie du cobalt. Le saut est important car le cobalt pur porte un moment magnétique élevé. A titre de

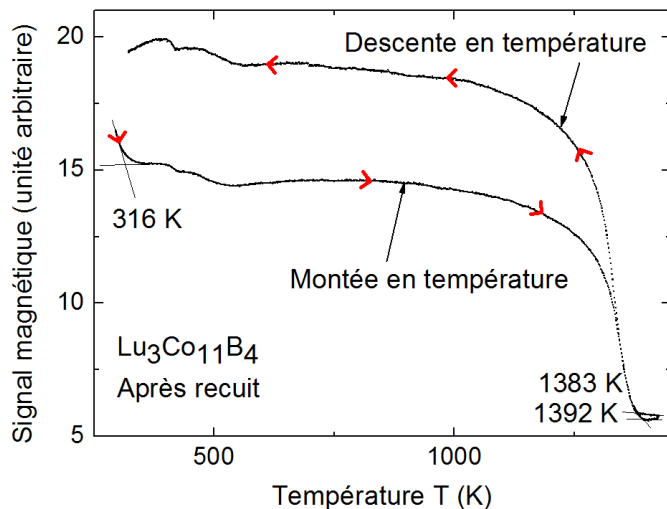


Figure 4 : Analyse thermomagnétique de $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ après traitement thermique.

comparaison, le moment magnétique moyen du cobalt dans les phases $\text{Y}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ est respectivement de $0.42 \mu_B$ et $0.37 \mu_B$ à 4 K [1], contre un moment de $1,8 \mu_B$ à la même température dans le cobalt pur. Une autre température est lisible sur la courbe : on trouve une rupture de pente à 316 K, proche de la température de Curie attendue. La mesure ne descendant pas au-dessous de la température ambiante, le début du saut n'est pas visible. Cette étude va donc être complétée par une autre mesure permettant à la fois de donner des valeurs de moment magnétique et de descendre plus bas en température, jusqu'à 4 K. Il s'agit d'une mesure de magnétométrie par extraction axiale.

5.3) Magnétométrie par extraction axiale

Ce type d'acquisition permet d'obtenir des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué ou de la température. Le montage comprend une bobine supraconductrice créant le champ magnétique et deux bobines de détection montées en série-opposition. Le principe repose sur la mesure de la variation du flux magnétique due à un brusque déplacement de l'échantillon. La figure 5 présente la mesure pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ après traitement thermique. Le saut est bien à la température de Curie attendue.

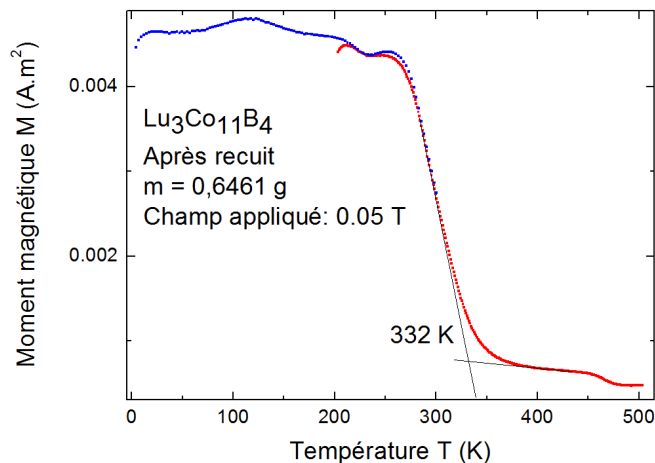


Figure 5 : Moment magnétique en fonction de la température pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ après recuit.

En revanche, le saut du composé $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$, présenté en annexe, est autour de 370 K au lieu de 310 K. Une aimantation rémanente est possible suite à l'exposition de l'échantillon à des champs magnétiques lors des manipulations. Il est aussi possible que la phase LuCo_4B ($T_C = 396\text{K}$), très proche en terme de signal cristallographique et donc difficilement visible sur un diffractogramme, soit présente. De nouvelles mesures de moment magnétique vont donc être effectuées sur une partie de l'échantillon recuite thermiquement mais n'ayant pas encore subi de mesure.

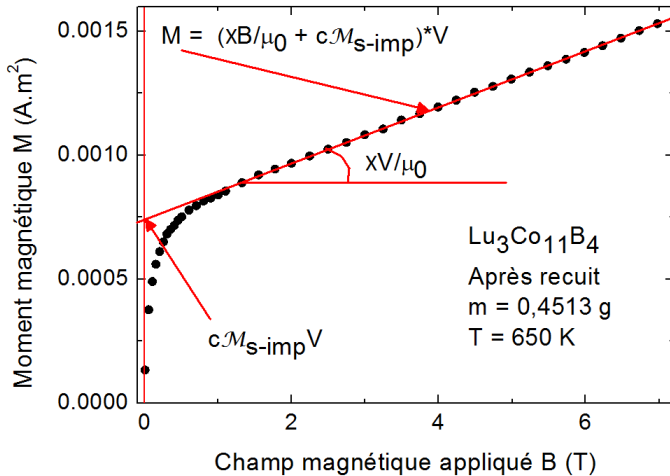
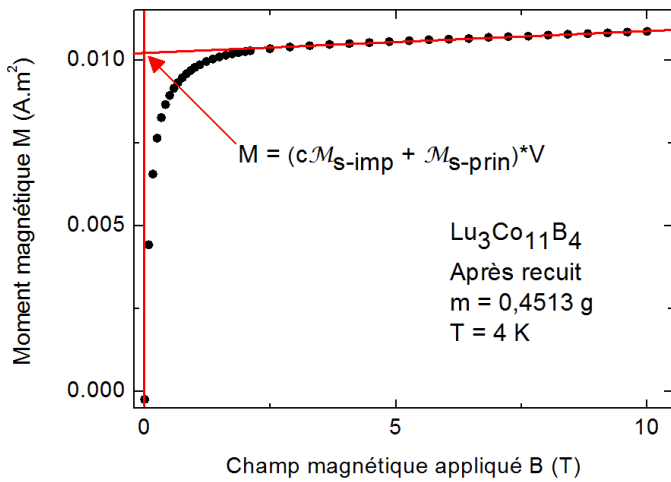


Figure 6 : Moment magnétique en fonction du champ appliqué, pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$, à 4 K et 650 K.

En considérant la pente des courbes $M(H)$ au-dessus de la température de Curie, il est également possible de trouver la susceptibilité paramagnétique X des composés, et par suite de tracer la courbe $1/X = f(T) = (T - \Theta_C)/C$ (Loi de Curie-Weiss, avec Θ_C la température de Curie-Weiss et C la constante de Curie). Une approximation linéaire a permis de déterminer C et Θ_C (figure 7).

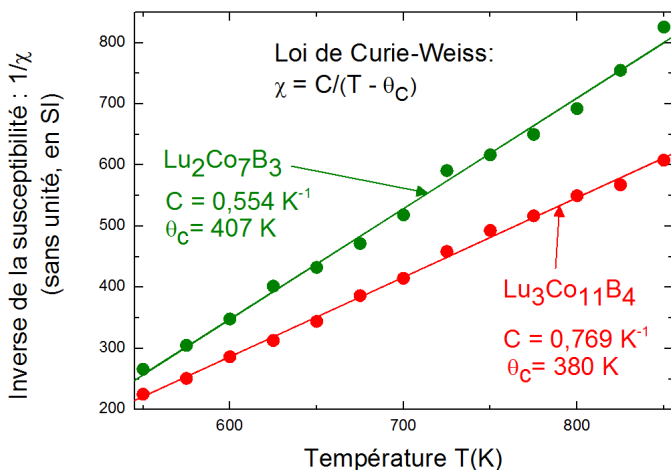


Figure 7 : $1/X = f(T)$ pour $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ et $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$.

Par ailleurs, les aimantations spontanées ont, elles aussi, été obtenues grâce aux les courbes $M(H)$:

$$\mathcal{M} = M/V = XH + c\mathcal{M}_{S\text{-imp}} \text{ pour } T > T_C$$

$$\mathcal{M} = M/V = c\mathcal{M}_{S\text{-imp}} + \mathcal{M}_{S\text{-prin}} \text{ pour } T < T_C$$

Où \mathcal{M} est l'aimantation totale (A.m^{-1}), $\mathcal{M}_{S\text{-imp}}$ l'aimantation spontanée de l'impureté, c un facteur caractérisant la proportion de l'impureté et $\mathcal{M}_{S\text{-prin}}$ l'aimantation spontanée de la phase principale au-dessous de T_C . Le moment magnétique par atome de cobalt à différentes températures peut être déduit de $\mathcal{M}_{S\text{-prin}}$. A $T = 4 \text{ K}$, ce moment vaut $0,419 \mu_B/\text{Co}$ pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $0,395 \mu_B/\text{Co}$ pour $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$.

Conclusion

Notre étude a permis de mettre en évidence des effets notables se produisant lors de la substitution de certains atomes de cobalt par du bore dans les bases structurales RCO_5 . Un de ces effets est la diminution de la valeur des températures de Curie. Cette dernière est ainsi aux alentours de 900 K dans les composés RCO_5 , tandis que celles des phases que nous avons synthétisées se situent entre 300 et 400 K. L'étude permet donc d'affiner la connaissance des effets du bore sur le magnétisme du cobalt dans ces structures.

L'étude sur les phases $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ contribue également à compléter les données sur les séries $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{R}_2\text{Co}_7\text{B}_3$. Le fait que le lutécium soit non-magnétique permet notamment de mieux comprendre le magnétisme du cobalt. Les résultats semblent, de plus, former un ensemble cohérent avec les recherches antérieures. Ils viennent ainsi apporter de nouveaux éléments, non seulement à propos des propriétés des deux phases $\text{Lu}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ et $\text{Lu}_2\text{Co}_7\text{B}_3$, mais aussi concernant la connaissance générale des deux séries.

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement mon maître de stage Monsieur Olivier Isnard pour m'avoir accueillie, pour la qualité de ses explications et pour les nombreux conseils qu'il a pris le temps de me donner.

Je remercie également les thésard(e)s et l'ensemble de l'équipe pour m'avoir aidée lorsque j'en avais besoin et pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble.

Bibliographie

- [1] C. Carillo, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble (2000).
- [2] Yu. B. Kuz'ma, N.S. Bilonizhko, Sov. Phys. Crystallogr. 18, 447 (1974).
- [3] C. Chacon et O. Isnard, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 5841–5851.
- [4] H. Mayot, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble (2008).

Annexe

1. Masses utilisées pour la synthèse des échantillons

	m(Lu) (g)	m(Co) (g)	m(B) (g)	m _{TOTALE} (g) (avant fusion)	m _{TOTALE} ' (g) (après fusion)	Δm (g) (avant/après fusion)	Δm (%) (avant/après fusion)
Lu ₃ Co ₁₁ B ₄	1,2388	1,5299	0,1021	2,8708	2,7508	0,1200	4,2 %
Lu ₂ Co ₇ B ₃	1,3351	1,5739	0,1237	3,0327	2,8865	0,1462	4,8 %

2. Autres données tirées des mesures

Les courbes d'aimantation en fonction du champ ont permis de d'établir la valeur de paramètres complémentaires tels que :

- μ_{EFF} : le moment effectif moyen par atome de cobalt,
- q_C : le nombre de porteurs magnétiques,
- q_S : l'aimantation spontanée par atome magnétique à 0 K exprimée en magnéton de Bohr,
- r=q_C/q_S : le rapport caractérisant l'état plus ou moins localisé du magnétisme des composés étudiés.

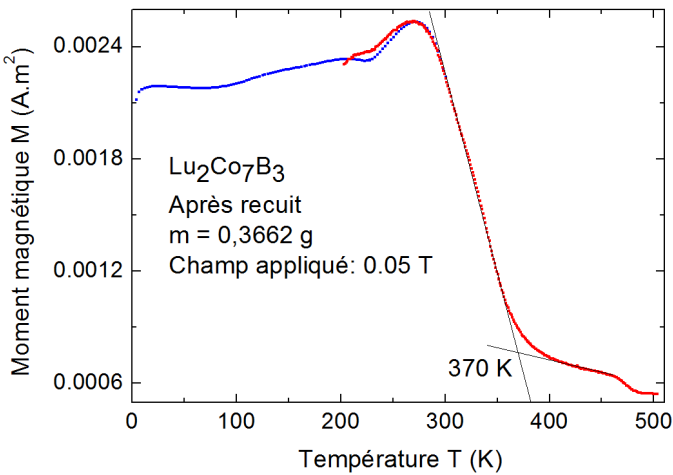
Les formules utiles sont les suivantes :

$C = N\mu_0\mu_{EFF}/(3k_B)$ et $\mu_{EFF} = \mu_B[q_C(q_C+2)]^{1/2}$ avec N le nombre d'atomes magnétiques par m³.

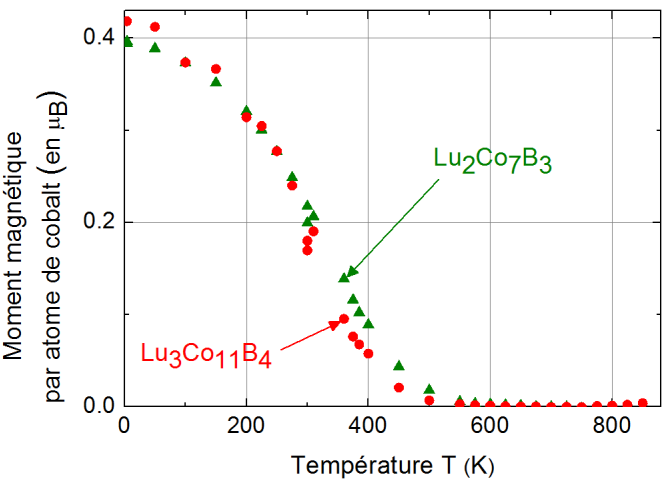
Résultats :

	C (K ⁻¹)	N (m ⁻³)	μ _{EFF} (μ _B)	q _C (sans unité)	q _S (sans unité)	r (sans unité)
Lu ₃ Co ₁₁ B ₄	0,769	0,7688	2,412	1,611	0,4185	3,849
Lu ₂ Co ₇ B ₃	0,554	0,7138	2,315	1,522	0,3965	3,839

3. Autres courbes



Moment magnétique en fonction de la température pour Lu₂Co₇B₃ après recuit.



Moment magnétique par atome de cobalt en fonction de la température, pour Lu₃Co₁₁B₄ et Lu₂Co₇B₃