



HAL
open science

Propriétés structurales et magnétiques de quelques composés pseudo-binaires et ternaires ferromagnétiques à température de Curie élevée préparés dans les systèmes

Thierry Berlureau

► **To cite this version:**

Thierry Berlureau. Propriétés structurales et magnétiques de quelques composés pseudo-binaires et ternaires ferromagnétiques à température de Curie élevée préparés dans les systèmes: terres rares (Nd, Sm) - Fer - Hydrogène; Gadolinium - Fer - Aluminium; Uranium - Fer ou Cobalt - Silicium ou Germanium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT: 1991BOR10635 . tel-00164556

HAL Id: tel-00164556

<https://theses.hal.science/tel-00164556>

Submitted on 20 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Thierry BERLUREAU
Maître ès-Sciences et Techniques

-
- PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE QUELQUES COMPOSES PSEUDO-BINAIRES ET TERNAIRES FERROMAGNETIQUES A TEMPERATURE DE CURIE ELEVEE, PREPARES DANS LES SYSTEMES :
- TERRES RARES (Nd, Sm) - FER - HYDROGENE
 - GADOLINIUM - FER - ALUMINIUM
 - URANIUM - FER OU COBALT - SILICIUM OU GERMANIUM
-

Soutenue le 12 Juillet 1991 devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER
B. ROQUES
P. ROGL
J. ETOURNEAU
B. DARRIET
P. GRAVEREAU
B. CHEVALIER

Président

Examineurs

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université Bordeaux I.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur P. HAGENMULLER qui a bien voulu présider le Jury de Thèse.

Je voudrais remercier tout particulièrement le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son groupe de recherche et pour les conseils avisés qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Monsieur B. ROQUES, Professeur à l'Université de Nancy I et Monsieur B. DARRIET, Professeur à l'Université Bordeaux I, ont bien voulu accepter d'examiner ce travail. Je suis très honoré de leur présence à ce jury de thèse.

Monsieur P. ROGL, Professeur à l'Institut de Chimie Physique de l'Université de Vienne (Autriche), a bien voulu participer à ce Jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur B. CHEVALIER, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé avec beaucoup d'efficacité l'ensemble de ce travail. J'ai pu apprécier tout au long de ces années sa grande compétence scientifique et son immense disponibilité. Pour toutes ces qualités, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et ma sincère estime.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur P. GRAVEREAU, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux I, qui a largement contribué à la résolution des nombreux problèmes cristallographiques de ce travail. J'ai pu apprécier notamment ses compétences pédagogiques et ses qualités humaines lors de notre collaboration.

Qu'il me soit permis de remercier également L. FOURNES, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux I, pour l'aide précieuse qu'il a apportée à notre étude menée par spectroscopie de résonance Mössbauer.

Je ne saurais oublier tous ceux qui, par leurs compétences, ont contribué à l'avancement de ce travail, en particulier :

J.P. CAZORLA, M. DUPEYRON, P. DURAND, M. LAHAYE, A. LARROCHE, B. LESTIENNE, E. MARQUESTAUT, L. RABARDEL, L. TRUT, J. VILLOT et F. WEILL.

Je tiens également à remercier Marianne DAVID pour les travaux de dactylographie et de mise en page de ce mémoire.

Je n'oublierai pas de remercier l'ensemble des étudiants du Laboratoire et notamment ceux qui ont bien voulu consacrer un peu de leur temps pour la cause commune par le biais de notre association dynamique : l'AEALCS.

A tous mes sympathiques compagnons de "galère doctorale" qui se sont succédés au quatrième étage : WANG XIAN ZHONG, Bruno LLORET, Bruno LEPINE, Eugène HICKEY, François MIRAMBET et Ezzedine BEN SALEM, je dirai :

"Merci pour la bonne ambiance que vous avez su faire régner".

SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : RAPPELS SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES COMPOSES DE TYPE CaCu₅, Th₂Ni₁₇, Th₂Zn₁₇ et ThMn₁₂</u>	
I.A. Filiations structurales	6
I.A.1. Le type structural CaCu ₅	6
I.A.2. Les types structuraux Th ₂ Ni ₁₇ et Th ₂ Zn ₁₇	6
I.A.3. Le type structural ThMn ₁₂	12
I.B. Interactions magnétiques et anisotropie magnétocristalline	14
I.B.1. Les interactions directes J _{M-M}	17
I.B.2. Les interactions indirectes J _{T-T}	18
I.B.3. Les interactions J _{T-M}	20
I.B.4. Magnétisme des composés T ₂ M ₁₇ (M = Fe, Co, Ni)	21
I.B.5. L'anisotropie magnétocristalline	25
<u>CHAPITRE II : LES HYDRURES T₂Fe₁₇H_x (T = Nd, Sm) ET LA SOLUTION SOLIDE GdFe_{12-x}Al_x</u>	
II.A. Influence de l'insertion d'hydrogène sur le ferromagnétisme des composés Nd₂Fe₁₇ et Sm₂Fe₁₇	29
II.A.1. Processus d'hydruration	31
II.A.2. Hydruration et propriétés cristallographiques des composés Nd ₂ Fe ₁₇ et Sm ₂ Fe ₁₇	31
II.A.3. Hydruration et propriétés magnétiques des composés Nd ₂ Fe ₁₇ et Sm ₂ Fe ₁₇	34
II.A.4. Conclusion	37

II.B. Ferromagnétisme de la solution solide $GdFe_{12-x}Al_x$ ($2 \leq x \leq 6$) obtenue par hypertrempe	37
II.B.1. Propriétés structurales des composés $GdFe_{12-x}Al_x$	39
II.B.2. Propriétés magnétiques des composés $GdFe_{12-x}Al_x$	43
II.B.3. Conclusion	48

**CHAPITRE III : ETUDE DES SYSTEMES URANIUM - FER
OU COBALT - SILICIUM OU GERMANIUM**

III.A. Les siliciures $UFe_{10}Si_2$, $UCo_{10}Si_2$ et $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$	52
III.A.1. Propriétés structurales	54
III.A.1.a. Les siliciures $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$	54
III.A.1.b. La solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$	61
III.A.2. Propriétés magnétiques des composés $UFe_{10}Si_2$, $UCo_{10}Si_2$ et $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$	61
III.A.2.a. Les siliciures $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$	61
III.A.2.b. La solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$	65
III.A.3. Etude par résonance Mössbauer des composés $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$	69
III.A.4. Conclusion	73
III.B. Les siliciures $U_2M_{17-y}Si_y$ avec $M = Fe, Co$	75
III.B.1. Domaine d'existence des composés $U_2M_{17-y}Si_y$	75
III.B.1.a. $U_2Fe_{17-y}Si_y$	75
III.B.1.b. $U_2Co_{17-y}Si_y$	77
III.B.2. Propriétés structurales des composés $U_2M_{17-y}Si_y$	77
III.B.2.a. $U_2Fe_{17-y}Si_y$ ($3,3 \leq y \leq 4,5$)	77
■ Etude sur monocristal et sur poudre de $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$	80
■ Etude sur poudre de $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$	85
■ Variation en fonction de y des paramètres cristallins de $U_2Fe_{17-y}Si_y$	88
III.B.2.b. $U_2Co_{15}Si_2$	91
III.B.3. Propriétés magnétiques des composés $U_2M_{17-y}Si_y$	94
III.B.3.a. $U_2Fe_{17-y}Si_y$	94
III.B.3.b. $U_2Co_{15}Si_2$	99

III.C. Les germaniures $U_2M_{17-y}Ge_y$ avec $M = Fe$ ou Co	103
III.C.1. Domaine d'existence des composés $U_2M_{17-y}Ge_y$	103
III.C.1.a. $U_2Fe_{17-y}Ge_y$	103
III.C.1.b. $U_2Co_{17-y}Ge_y$	103
III.C.2. Propriétés structurales des composés $U_2M_{17-y}Ge_y$	105
III.C.2.a. $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ ($2 \leq y \leq 3$)	105
III.C.2.b. $U_2Co_{17-y}Ge_y$ ($1,3 \leq y \leq 3$)	110
III.C.3. Propriétés magnétiques des composés $U_2M_{17-y}Ge_y$	116
III.C.3.a. $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ ($2 \leq y \leq 3$)	116
III.C.3.b. $U_2Co_{17-y}Ge_y$ ($1,3 < y < 3$)	120
III.C.3.c. La solution solide $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$	123
■ Propriétés structurales des composés $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$	123
■ Propriétés magnétiques des composés $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$	126
III.D. Conclusion sur les composés $U_2M_{17-y}X_y$ avec $M = Fe$ ou Co et $X = Si$ ou Ge	126
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	131
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	136
Publication n° 1	142
Publication n° 2	146
Publication n° 3	153
Publication n° 4	157
Annexe I	184
Annexe II	188
Légende des figures	195
Liste des tableaux	202

INTRODUCTION

Très présent dans la vie quotidienne (dynamo, haut-parleur, ...) l'aimant permanent doit de plus en plus satisfaire aux contraintes technologiques de la miniaturisation. C'est pourquoi on s'oriente pour de telles applications vers des matériaux nouveaux possédant un produit énergétique ($B \times H_{\max}$) élevé, donc ayant à la fois un champ coercitif important et une aimantation rémanente conséquente. Ces matériaux doivent posséder une température de Curie ferromagnétique T_C bien supérieure à la température ambiante et présenter une forte anisotropie magnétocristalline. Généralement, ils sont constitués d'une importante concentration en élément de transition 3d (Fe, Co) responsable de l'existence de fortes interactions magnétiques et d'une faible concentration en élément de terre rare induisant une anisotropie magnétique élevée.

Des composés comme SmCo_5 répondent à ces critères, mais en raison du coût élevé du cobalt, la recherche d'aimants permanents se focalise plutôt sur des matériaux à base de fer, comme $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1, 2). Un tel enjeu économique a suscité une vaste action européenne (CEAM : Concerted European Action on Magnets) dont l'objectif repose en particulier sur deux axes de recherche (3) :

- ➡ amélioration des performances magnétiques de composés connus
- ➡ obtention de nouveaux composés aptes à être utilisés comme aimants permanents.

Notre travail s'est inscrit dans le cadre de cette action.

La plupart des composés binaires à base de terre rare (T) et riches en élément 3d (M) cristallisent dans des types structuraux dérivant de celui adopté par SmCo_5 (hexagonal de type CaCu_5). Aussi, dans le premier chapitre, nous décrirons les filiations structurales existant entre ces composés ainsi que leurs propriétés magnétiques.

Ayant observé que certains composés comme T_2Fe_{17} et TFe_6Al_6 (T = éléments de terre rare) présentaient des températures de Curie proches de la température ambiante (4, 5) et ne pouvaient donc être utilisés comme aimants permanents, nous avons tenté d'améliorer leurs propriétés magnétiques en procédant de deux manières :

- par insertion d'hydrogène dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, l'hydruration ayant déjà conduit dans d'autres composés à une augmentation de l'aimantation et de la température de Curie avec toutefois une réduction de l'anisotropie magnétique (3),
- par enrichissement en fer des composés $\text{GdFe}_{12-x}\text{Al}_x$ à l'aide d'une méthode d'hypertrempe utilisant la technique du rouleau dite de "melt-spinning".

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de ces deux systèmes.

Par ailleurs, sachant que dans les composés magnétiques contenant des terres rares (éléments 4f) et des éléments de transition 3d, ces derniers apportent de fortes interactions d'échange direct pour donner des températures de Curie élevées et les terres rares induisent une forte anisotropie magnétocristalline ; nous avons porté notre attention sur les composés contenant de l'uranium (élément 5f) et des éléments de transition 3d. En effet, certains siliciures comme URu_2Si_2 présentent une forte anisotropie de l'aimantation, propriété recherchée pour les aimants permanents (6). L'uranium s'apparente aux terres rares par l'existence d'orbitales 5f incomplètes. Cependant, l'extension radiale plus importante des orbitales 5f par rapport aux orbitales 4f permet dans certains composés le recouvrement direct des orbitales 5f et une forte hybridation 5f-3d. C'est pour ces raisons que nous avons entrepris l'étude des systèmes :

Uranium - Fer ou Cobalt - Silicium ou Germanium qui, pour de fortes concentrations en élément 3d, n'avaient fait l'objet d'aucune étude antérieure. L'étude des propriétés structurales et magnétiques de ces systèmes fera l'objet du troisième chapitre.

En annexe seront données d'une part les méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées au cours de ce travail et d'autre part les textes des travaux que nous avons publiés, soit :

1. Hydrogen absorption and desorption in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.
X.Z. Wang, K. Donnelly, J.M.D. Coey, B. Chevalier, J. Etourneau, T. Berlureau
J. Mat. Sci., **23** (1988) 329.
2. Iron-rich pseudobinary alloys with the ThMn_{12} structure obtained by melt-spinning : $\text{GdFe}_n\text{Al}_{12-n}$, $n = 6, 8, 10$.
X.Z. Wang, B. Chevalier, T. Berlureau, J. Etourneau, J.M.D. Coey, J.M. Cadogan
J. Less-Common Met., **138** (1988) 235.
3. Magnetic properties of ternary iron-rich uranium intermetallic compounds :
 $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$, $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ and $\text{U}_2\text{Fe}_{15}\text{Ge}_2$.
T. Berlureau, B. Chevalier, L. Fournès, J. Etourneau
Mat. Lett., **9** (1989) 21.
4. Investigation of the $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ ternary system with $0 \leq x \leq 10$ by X-ray powder diffraction, magnetic and ^{57}Fe Mössbauer studies.
T. Berlureau, B. Chevalier, P. Gravereau, L. Fournès, J. Etourneau
J. Magn. Magn. Mat., (à paraître).

Chapitre I

**RAPPELS SUR LES PROPRIETES
STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES
COMPOSES DE TYPE
CaCu₅, Th₂Ni₁₇, Th₂Zn₁₇ ET ThMn₁₂**

Les composés intermétalliques T_2M_{17} et TM_{12} présentent des structures cristallines qui dérivent de celle de $SmCo_5$ (type $CaCu_5$). Nous allons montrer comment, par des substitutions ordonnées entre les sites occupés par les terres rares T et l'élément de transition M, on passe d'un composé de formulation 1-5 (type $CaCu_5$) à celui de composition 2-17 (type Th_2Ni_{17} et Th_2Zn_{17}) ou 1-12 (type $ThMn_{12}$) (7).

I.A. FILIATIONS STRUCTURALES

I.A.1. Le type structural $CaCu_5$

La maille élémentaire de $CaCu_5$ (Fig. 1) est de symétrie hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$) et la structure correspondante est constituée par un empilement de deux types de plans atomiques suivant \bar{c} : celui de cote $z = 0$ où la terre rare (T) est au centre d'un hexagone régulier d'éléments de transition (M) et l'autre de cote $z = 1/2$ formé seulement d'un arrangement hexagonal d'atomes M.

L'existence des composés TM_5 dépend essentiellement de considérations stériques caractérisées par la valeur du rapport $t = r_T / r_M$ (r_T et r_M étant respectivement les rayons atomiques de la terre rare et de l'élément de transition) qui doit être proche de 1,5 (8). Ainsi ce type structural est adopté pour les composés TM_5 lorsque $M = Co$ ou Ni , mais n'est pas rencontré pour $M = Fe$. Seul le composé $ThFe_5$ fait exception à cette règle et son existence est interprétée comme étant due à un transfert plus important d'électrons du thorium (tétravalent dans cette phase) vers la bande 3d incomplète du fer (9).

I.A.2. Les types structuraux Th_2Zn_{17} et Th_2Ni_{17}

Les structures des composés T_2M_{17} qui sont soit de symétrie rhomboédrique de type Th_2Zn_{17} ($R\bar{3}m$) soit de symétrie hexagonale de type Th_2Ni_{17} ($P6_3/mmc$) dérivent de la structure type $CaCu_5$. Ces deux types structuraux sont représentés dans une maille de symétrie hexagonale à la figure 2 :

- Th_2Zn_{17} comporte 3 groupements formulaires par maille
- Th_2Ni_{17} comporte 2 groupements formulaires par maille.

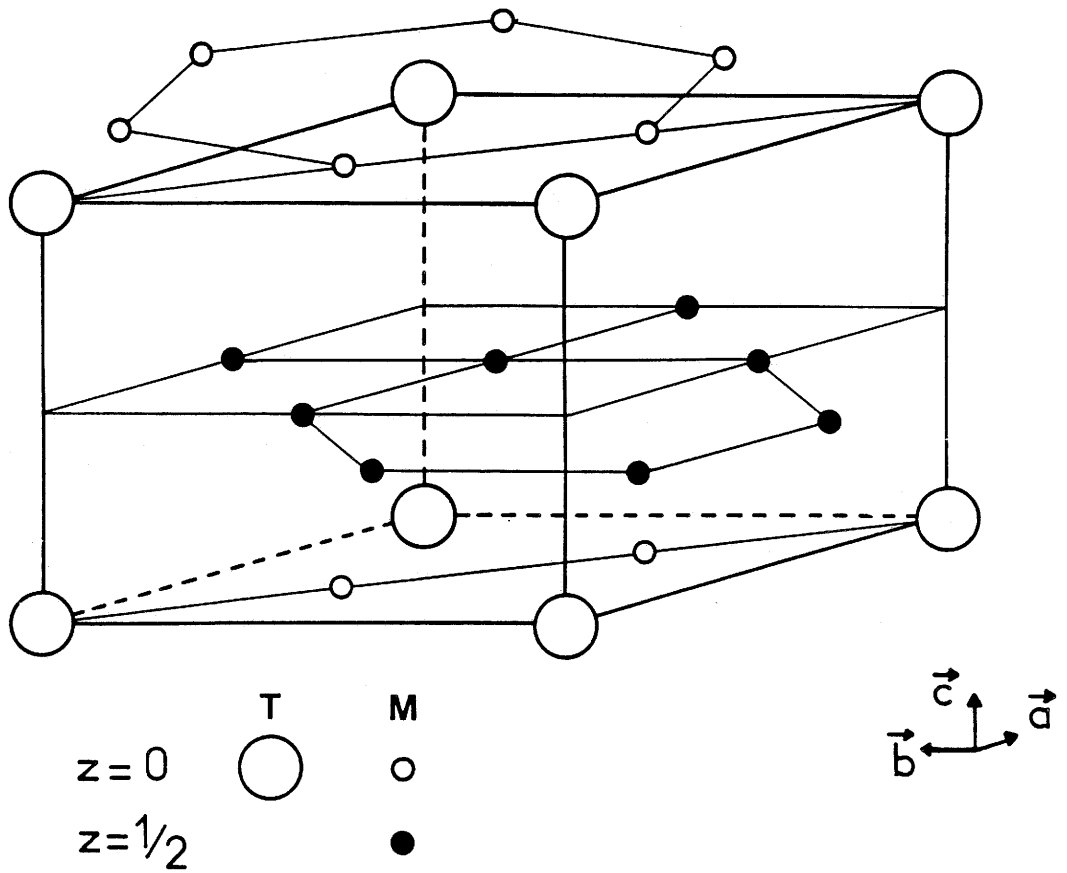


Fig. 1 Maille élémentaire des composés TM_5 de structure hexagonale type $CaCu_5$.

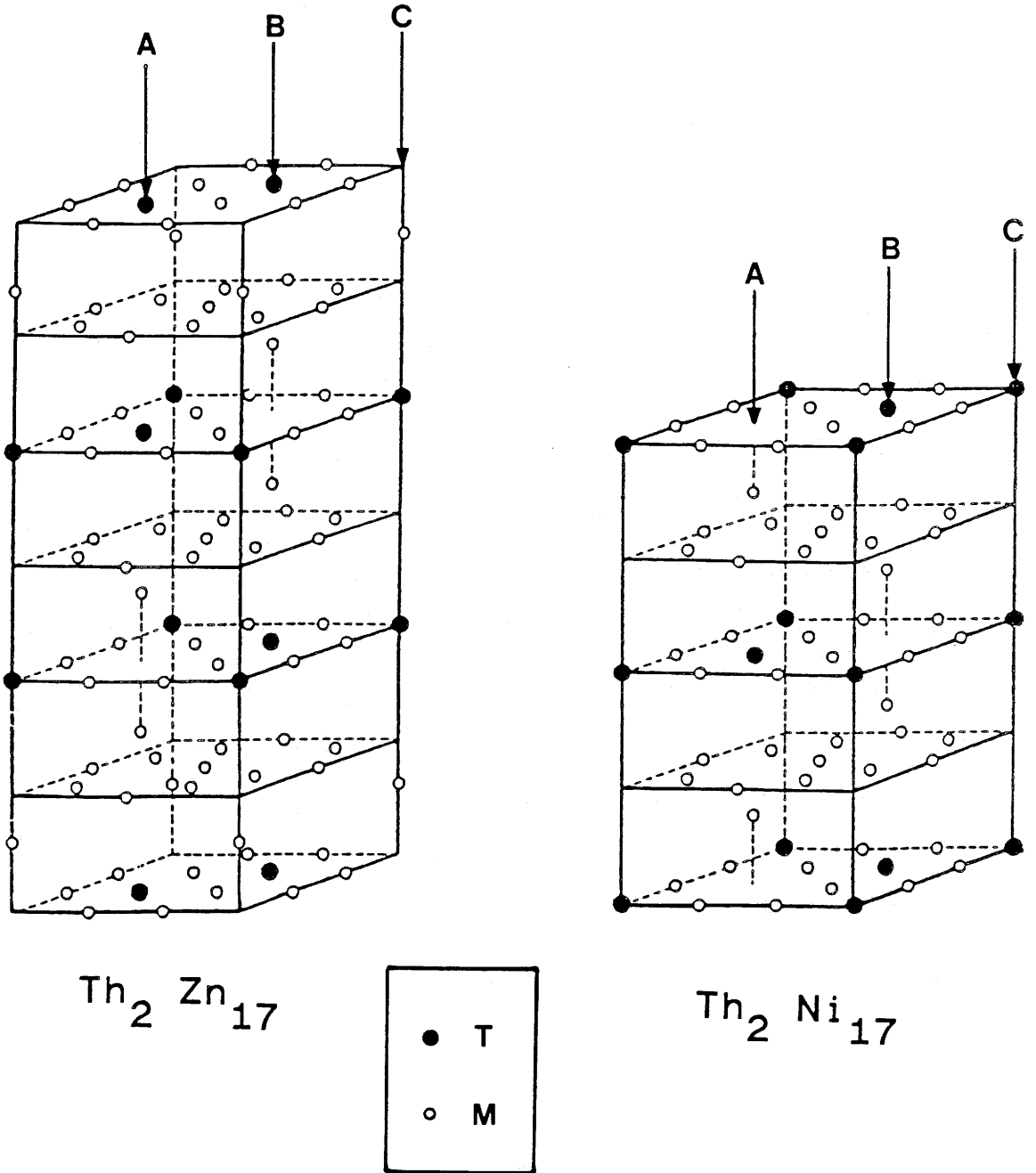
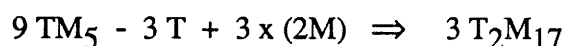
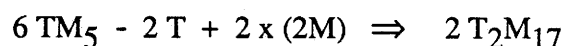


Fig. 2 Maille élémentaire des composés T_2M_{17} de structure rhomboédrique type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ou hexagonale type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$.

La maille de $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ peut être considérée comme formée globalement de 9 mailles TM_5 de type CaCu_5 dans lesquelles 3 atomes T ont été remplacés chacun par une paire d'atomes M que l'on appellera dorénavant "haltère". Cette description peut se résumer par le schéma suivant :



D'une manière analogue la maille de $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ peut être décrite à partir de 6 mailles TM_5 de type CaCu_5 dans lesquelles 2 atomes T ont été remplacés chacun par une paire d'atomes M :



La correspondance entre les mailles élémentaires TM_5 et T_2M_{17} dans le plan de base (001) est donnée à la figure 3. La maille de TM_5 est définie par $(\text{C}_0\text{A}_0\text{A}_1\text{C}_1)$ et celle de T_2M_{17} par $(\text{A}_0\text{C}'_1\text{B}_2\text{C}_1)$. La figure 4 donne une coupe suivant le plan (010) de la maille TM_5 pour représenter les différentes structures types où seuls sont représentés les atomes T et les "haltères" de substitution. La structure type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ est constituée par l'ensemble de deux rangées atomiques partiellement substituées AB et d'une rangée C non substituée (Fig. 2 et 4). En revanche, dans le type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, les trois rangées ABC sont partiellement substituées (Fig. 2 et 4). Suivant leur disposition les "haltères" conduisent à des mailles élémentaires différentes et les relations entre les paramètres cristallins sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a_{\text{Th}_2\text{Ni}_{17}} &= a_{\text{CaCu}_5} \times \sqrt{3} & a_{\text{Th}_2\text{Zn}_{17}} &= a_{\text{CaCu}_5} \times \sqrt{3} \\ c_{\text{Th}_2\text{Ni}_{17}} &= c_{\text{CaCu}_5} \times 2 & c_{\text{Th}_2\text{Zn}_{17}} &= c_{\text{CaCu}_5} \times 3 \end{aligned}$$

Les composés T_2M_{17} alliant le fer ou le cobalt aux terres rares de la première série [Pr → Gd] cristallisent dans la structure de type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ alors que ceux qui contiennent des terres rares de la deuxième série [Gd → Lu et Y] adoptent celle de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (4). Notons que les distances M-M les plus courtes sont observées entre les atomes occupant les haltères. Elles sont inférieures à la somme des rayons atomiques comme on peut le constater par exemple dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ pour lequel Fe-Fe (haltère) = 2,39 Å, alors que $2 r_{\text{Fe}} \sim 2,52 \text{ Å}$ (10).

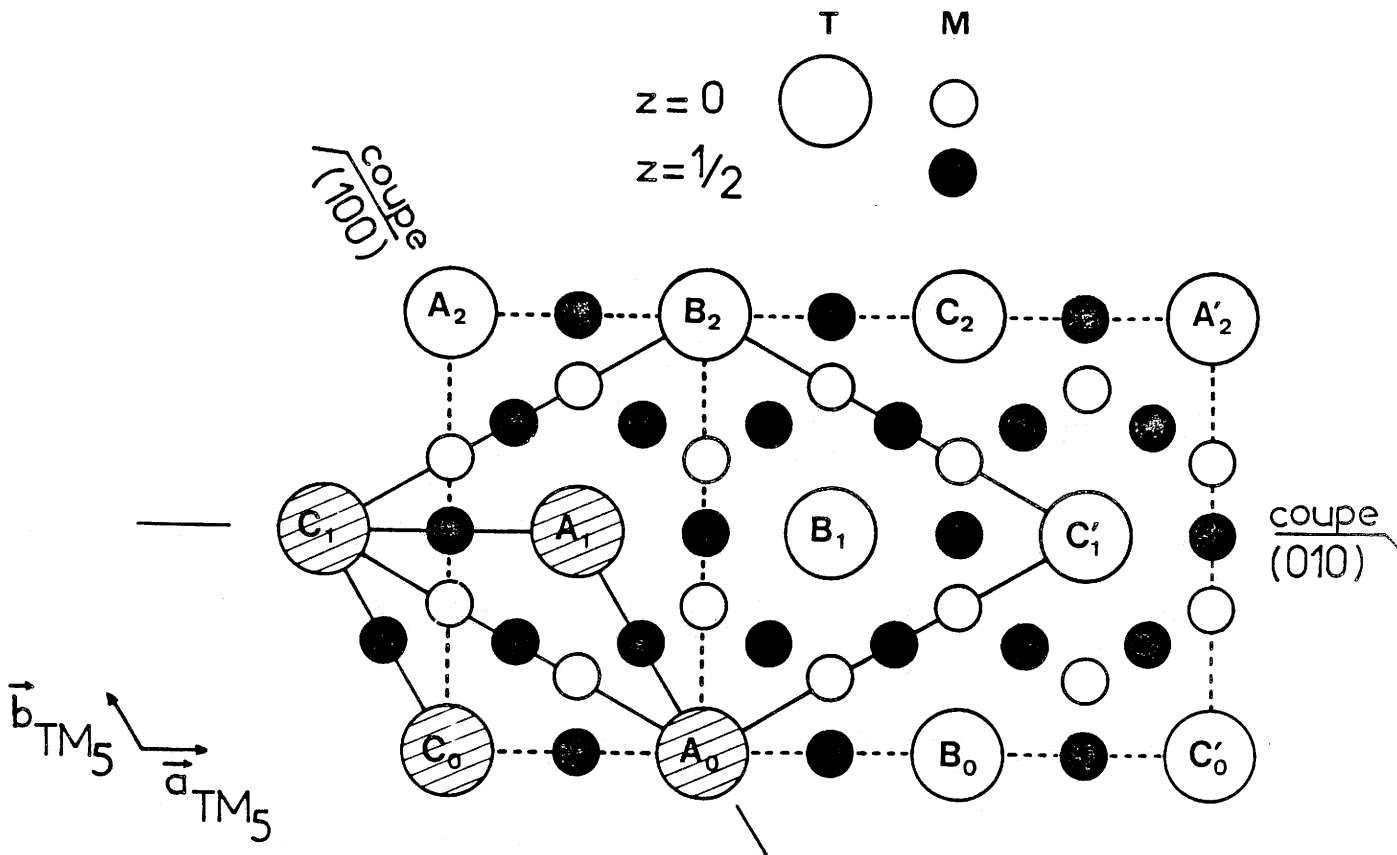


Fig. 3 Correspondance entre les structures des composés TM_5 , T_2M_{17} et TM_{12} dans le plan de base de la structure type $CaCu_5$.

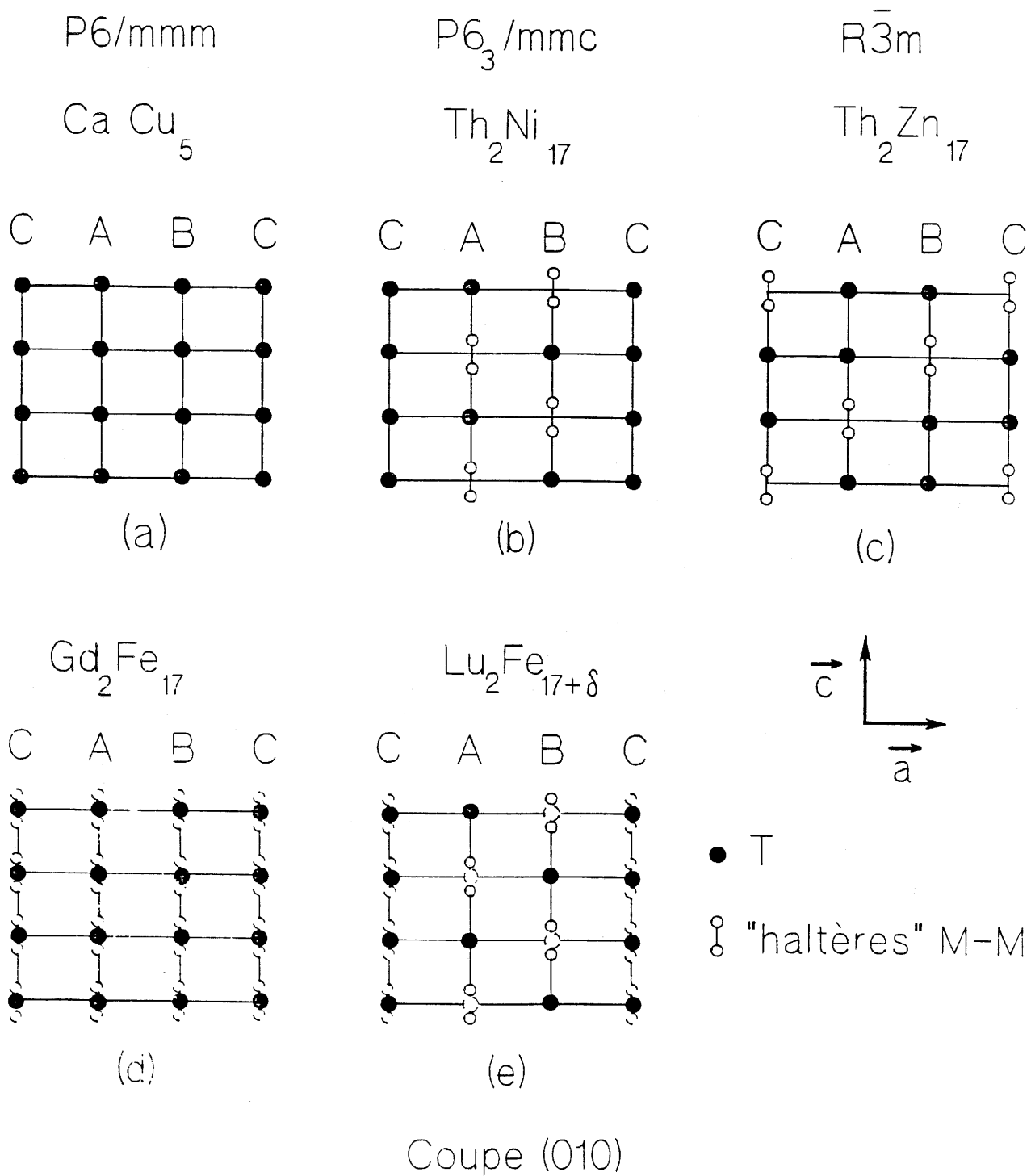


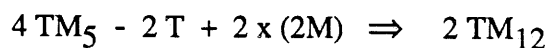
Fig. 4 Filiations structurales entre les composés TM_5 et T_2M_{17} (seuls les atomes T et les "haltères" M-M sont représentés).

Selon les traitements thermiques effectués, Gd_2Fe_{17} présente trois variétés allotropiques (11). Après fusion et trempe il cristallise dans la structure hexagonale de type Th_2Ni_{17} tandis qu'il adopte le type Th_2Zn_{17} de symétrie rhomboédrique après un recuit à $1050^\circ C$. La troisième variété, de symétrie hexagonale, observée après un recuit à $900^\circ C$, est caractérisée par une distribution statistique des haltères dans la maille dont le groupe d'espace $P6 / mmm$ est celui de $CaCu_5$ (Fig. 4d).

Lu_2Fe_{17} présente un arrangement intermédiaire entre des substitutions (atome T / "haltère" M-M) ordonnées et désordonnées (Fig. 4e). Dans ce cas, le groupe d'espace observé est $P6_3 / mmc$ comme pour Th_2Ni_{17} , mais certains sites attribués à l'élément T contiennent un certain pourcentage d'haltères M-M (12).

1.A.3. Le type structural $ThMn_{12}$

Les composés TM_{12} de type $ThMn_{12}$ alliant une terre rare et un élément de transition n'ont été observés jusqu'à présent que pour le manganèse. Ils ne se forment pas avec le fer ou le cobalt. Le type structural $ThMn_{12}$ qui dérive de celui de $CaCu_5$ comporte deux groupements formulaires par maille. Il peut être décrit globalement à partir de 4 mailles TM_5 dans lesquelles 2 atomes T ont été remplacés chacun par une paire d'atomes M (haltère), soit :



La relation entre les mailles élémentaires de $CaCu_5$ ($C_0A_0A_1C_1$) et de $ThMn_{12}$ ($C_0A_0B_2A_2$) est donnée à la figure 3. Cette structure type $ThMn_{12}$ est de symétrie quadratique centrée ($I4 / mmm$) et les paires (M-M) sont parallèles à l'axe \vec{c} . La correspondance des paramètres entre les types structuraux $CaCu_5$ et $ThMn_{12}$ est la suivante :

$$a_{ThMn_{12}} = a_{CaCu_5} \times \sqrt{3} = c_{CaCu_5} \times 2$$

$$c_{ThMn_{12}} = a_{CaCu_5}$$

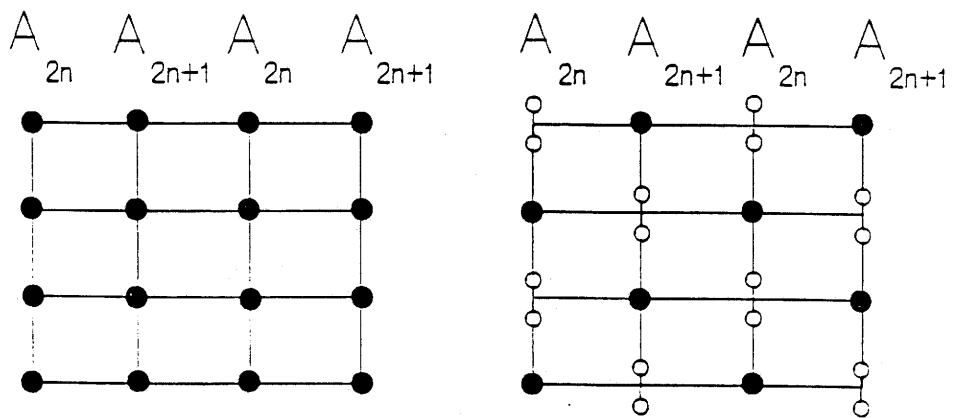
Les substitutions T-(M-M) observées dans le type $ThMn_{12}$ sont représentées à la figure 5 suivant la coupe (100) de la maille de $CaCu_5$. Le type $ThMn_{12}$ est

$P6 / mmm$

$I4 / mmm$

Ca Cu₅

Th Mn₁₂



Coupe (100)

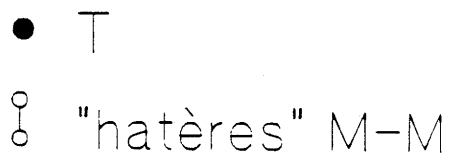
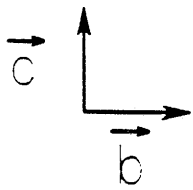


Fig. 5 Filiations structurales entre les composés TM_5 et TM_{12} (seuls les atomes T et les "haltères" M-M sont représentés).

constitué de deux rangées atomiques partiellement substituées $A_{2n} A_{2n+1}$. Ceci conduit à 3 sites possibles pour l'élément de transition M comme le montre la figure 6.

I.B. INTERACTIONS MAGNETIQUES ET ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE

Dans l'image planétaire de l'atome les électrons sont soumis à deux mouvements : un mouvement de rotation autour du noyau auquel correspond le moment orbital \vec{L} et un mouvement de rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin \vec{s} . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux (\vec{L}) ou de spins (\vec{S}) non nuls. Il existe deux grandes familles d'atomes magnétiques. La première qui correspond au remplissage de la sous-couche 3d et qui regroupe dix éléments dont le fer et le cobalt. La seconde qui regroupe quinze éléments, les terres rares et qui est caractérisée par le remplissage progressif de la sous-couche 4f.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments \vec{L} et \vec{S} associés à chaque atome magnétique. Elles sont présentées de façon schématique à la figure 7.

Les moments de spin \vec{S} sont couplés entre eux par des interactions qui résultent de la répulsion électrostatique des électrons et que l'on appelle interactions d'échange définies par l'hamiltonien d'Heisenberg :

$$H_{\text{éch}} = - 2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange entre les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j . Ces interactions tendent à donner aux moments de spin des directions fixes les unes par rapport aux autres, c'est-à-dire à créer un ordre magnétique. La valeur de la température d'ordre magnétique est la représentation physique de ces interactions.

Dans les métaux de terres rares (4f) la température d'ordre magnétique est inférieure à celle des métaux de transition (3d), puisqu'en raison du caractère plus localisé de la couche magnétique 4f, les interactions directes entre électrons 4f sont négligeables.

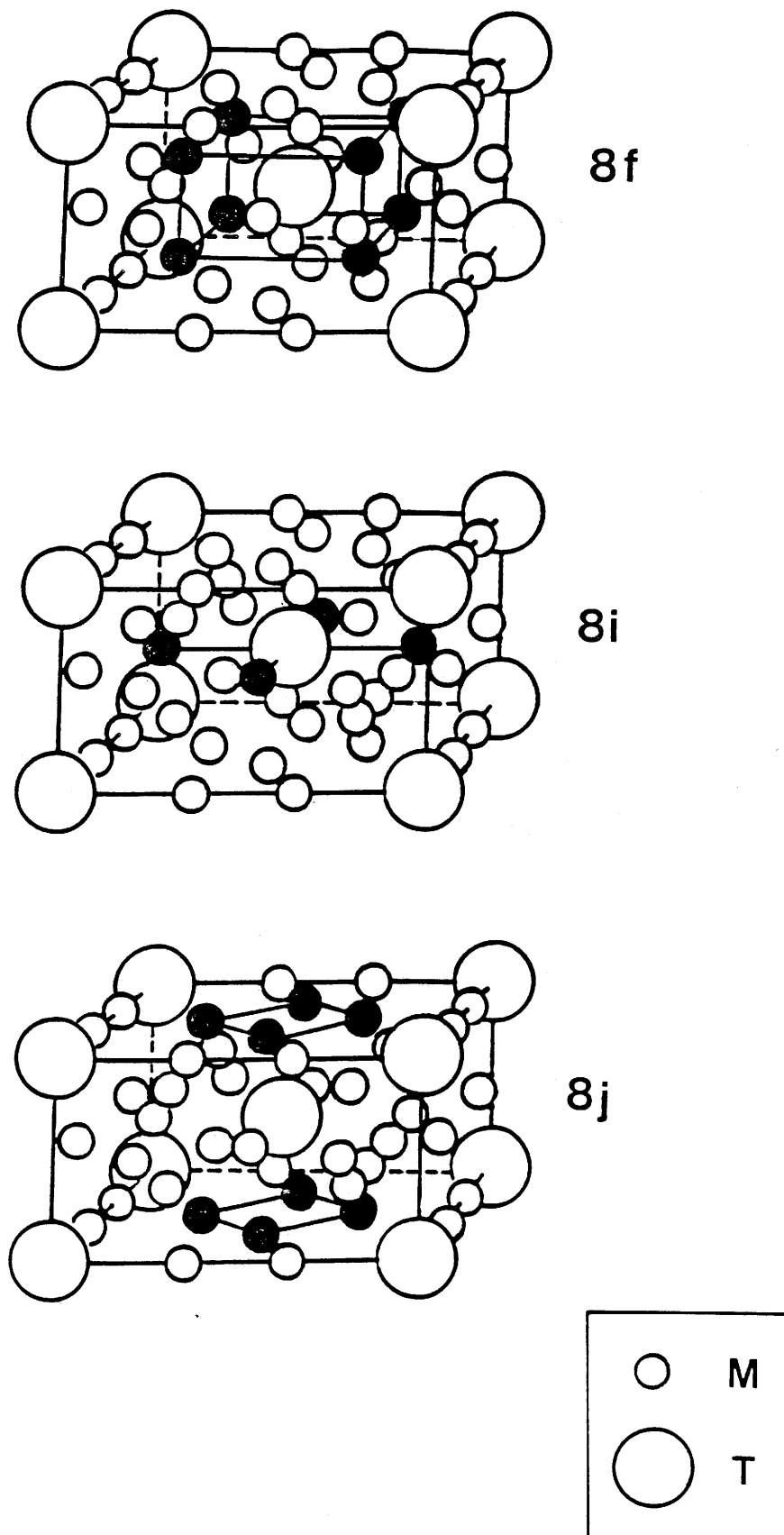


Fig. 6 Les trois sites 8f, 8i et 8j de la structure type ThMn_{12} .

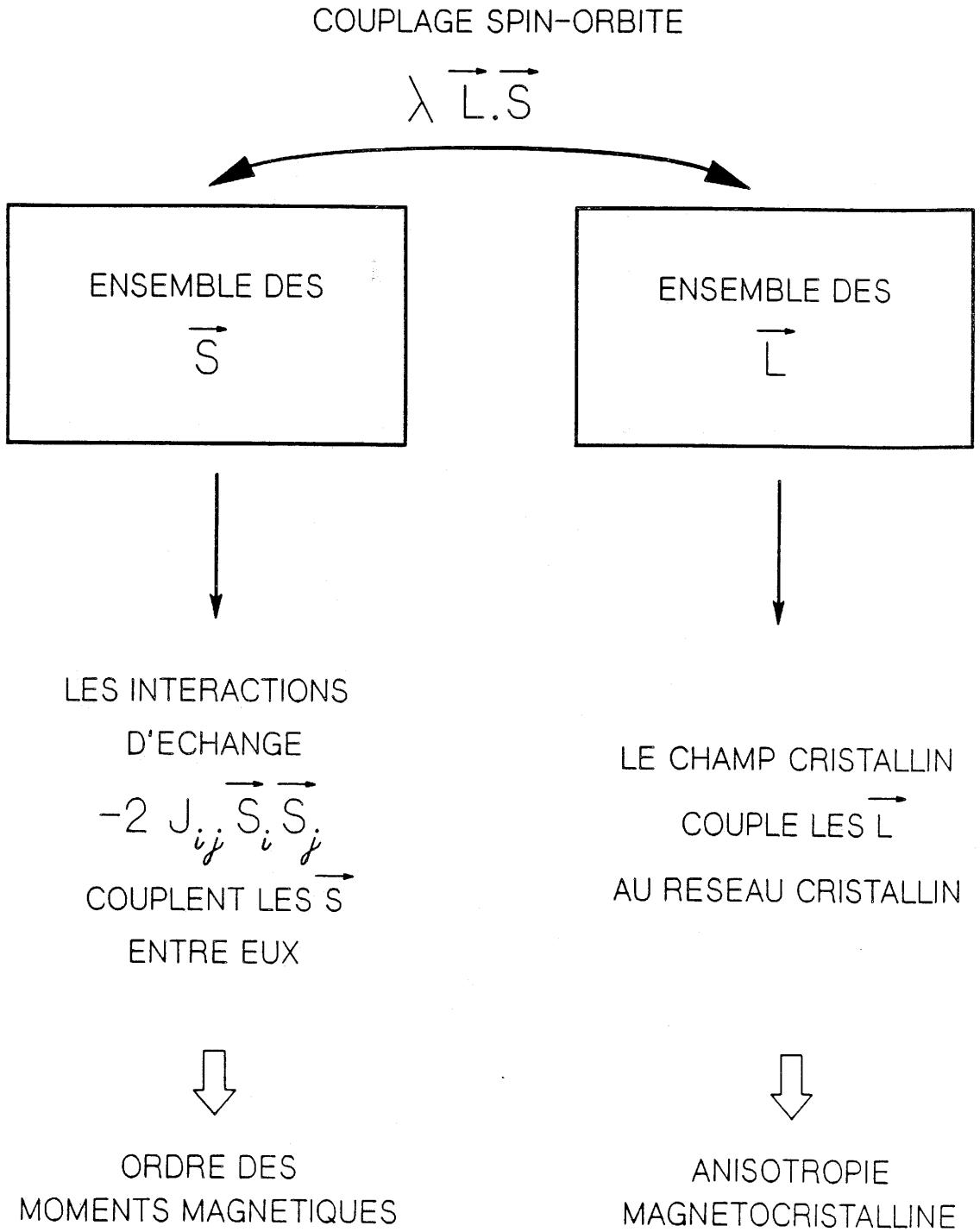


Fig. 7 Le magnétisme des terres rares résulte d'un ensemble de moments de spin (\vec{S}) couplés entre eux par des interactions d'échange, d'un ensemble de moments orbitaux (\vec{L}) couplés entre eux au réseau cristallin par le champ cristallin et d'une interaction entre ces deux ensembles, le couplage spin - orbite.

Les terres rares sont caractérisées par un fort moment orbital, alors que celui-ci est souvent négligeable dans les métaux 3d. Chaque moment orbital est couplé au champ électrique existant sur l'atome. Ce champ appelé champ cristallin est créé par les atomes voisins généralement ionisés qui forment le réseau cristallin. Un tel couplage favorise l'orientation des moments dans certaines directions cristallographiques appelés axes de facile aimantation. Il est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline qui est d'autant plus importante que la symétrie locale est plus asphérique.

Dans les alliages contenant des éléments 4f (terres rares) et 3d (éléments de transition) ces derniers apportent de fortes interactions d'échange direct qui donnent lieu à des températures d'ordre supérieures à la température ambiante alors que les terres rares apportent une forte anisotropie magnétocristalline. Ce sont ces considérations qui doivent guider dans la recherche de nouveaux aimants permanents à hautes performances.

Les interactions magnétiques que l'on peut observer dans les composés à base de terre rare T et d'élément de transition M sont de trois types : les interactions directes M-M, les interactions M-T et les interactions indirectes T-T. Par exemple, des mesures de diffraction de neutrons inélastiques réalisées sur Dy_2Co_{17} ont permis de calculer l'énergie des différentes interactions d'échange (13) :

$$J_{Co-Co} = + 17 \text{ meV} \quad J_{Co-Dy} = - 0,21 \text{ meV} \quad \text{et} \quad J_{Dy-Dy} = + 0,002 \text{ meV}$$

1.B.1. Les interactions directes J_{M-M}

Les températures de Curie élevées des métaux M comme le fer α ($T_C = 1043 \text{ K}$), le cobalt α ($T_C = 1388 \text{ K}$) ou le nickel ($T_C = 627 \text{ K}$) donnent une idée de la force des interactions d'échange direct J_{M-M} (4). L'importance de l'extension radiale des orbitales 3d implique un recouvrement direct 3d-3d donnant naissance à une

bande. En dessous de la température d'ordre magnétique celle-ci éclate en deux sous-bandes de spins opposés (\uparrow) et (\downarrow) (Fig. 8) et leur séparation dépend de la valeur de J_{M-M} :

- Si $J_{M-M} = 0$, les deux sous-bandes de spins opposés ont la même énergie (Fig. 8a). C'est le cas pour les composés TNi_5 où le nickel n'est porteur d'aucun moment magnétique (9). De plus, dans ce cas la bande 3d est presque totalement remplie par l'apport des électrons libérés par la terre rare (T^{3+}).
- Si $J_{M-M} \neq 0$, les deux sous-bandes présentent un décalage en énergie (Fig. 8b et c). Dans ce cas deux situations se présentent :
 - 1) la sous-bande (\uparrow) est totalement remplie et la sous-bande (\downarrow) est incomplète (Fig. 8b) ; c'est le cas rencontré pour les composés binaires à base de cobalt.
 - 2) les deux sous-bandes (\uparrow) et (\downarrow) sont partiellement occupées (Fig. 8c) ; c'est le cas des composés binaires à base de fer.

Dans les deux situations qui viennent d'être évoquées pour $J_{M-M} \neq 0$, l'aimantation est proportionnelle à la différence des surfaces hachurées des deux sous-bandes, c'est-à-dire à la quantité $\sum(N(E)\uparrow - N(E)\downarrow)$, où $N(E)$ représente la densité d'état à l'énergie E .

1.B.2. Les interactions indirectes J_{T-T}

La faible extension radiale des orbitales 4f des terres rares empêche pratiquement toute interaction magnétique directe en raison de leur faible recouvrement. Le couplage magnétique entre deux ions de terres rares proches voisins se fait indirectement via les électrons de conduction selon le modèle proposé par Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (14, 15, 16). Le recouvrement des orbitales 4f ne pouvant avoir lieu, ce sont les spins des électrons de conduction qui interagissent avec les spins de la sous-couche 4f d'où découle une polarisation du spin des électrons de conduction. L'interaction entre les spins 4f est donc indirecte, transmise par les électrons itinérants. La direction des spins de ces électrons itinérants variant le long de leur trajectoire, on

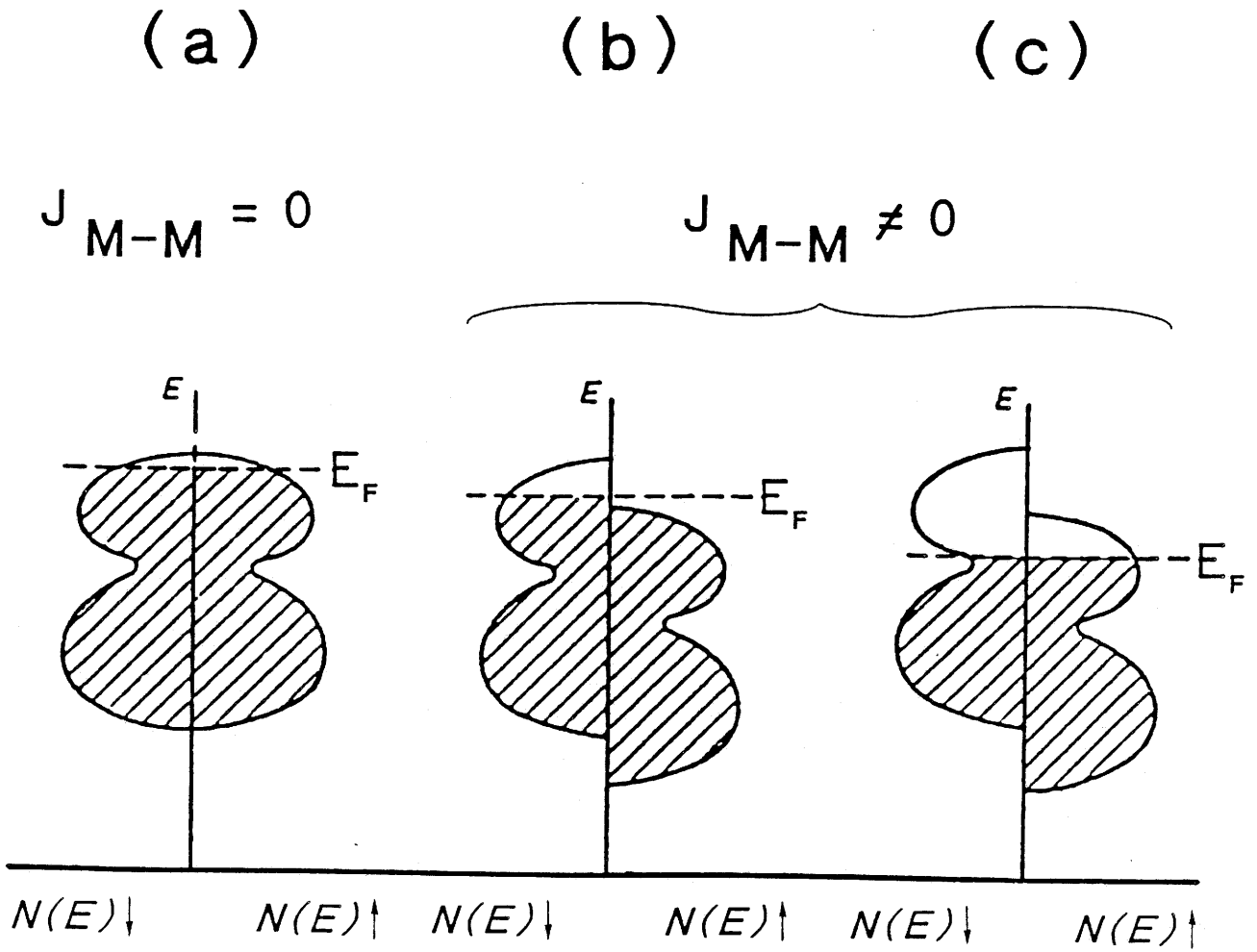


Fig. 8 Eclatement des deux sous-bandes $N(E) \downarrow$ et $N(E) \uparrow$ suivant la valeur de l'interaction magnétique directe J_{M-M}

conçoit que le couplage T-T entre terres rares sera fortement dépendant de leur distance et donc que les structures magnétiques seront très diverses.

I.B.3. Les interactions J_{T-M}

L'aimantation globale des composés à base de terres rares et d'élément de transition s'interprète par le couplage des deux sous-réseaux magnétiques T et M, soit parallèle pour les terres rares légères, soit antiparallèle pour les terres rares plus lourdes. Cette interaction entre les deux types de moments peut se traduire par un couplage indirect via la polarisation des électrons de conduction (4).

L'approximation du champ moyen permet d'exprimer l'influence des deux sous-réseaux T et M sur la température de Curie T_C et on obtient en négligeant le couplage J_{T-T} :

$$3 k_B T_C = a_{MM} + (a_{MM}^2 + 4a_{TM})^{1/2} \quad (1)$$

où

$$a_{MM} = Z_{MM} J_{M-M} S_M (S_M + 1)$$

$$a_{TM} = Z_{MT} Z_{TM} S_M (S_M + 1)(g-1)^2 J(J+1) J_{T-M}^2$$

- J_{M-M} et J_{T-M} : moyenne des constantes de couplage
 Z_{MM} : nombre moyen des proches voisins M de l'élément M
 Z_{MT} : nombre moyen des proches voisins M de l'élément T
 Z_{TM} : nombre moyen des proches voisins T de l'élément M
 S_M : moment magnétique de l'élément M
 $(g-1)^2 J(J+1)$: facteur de De Gennes de la terre rare T

Dans un type structural donné et pour un composé à base de terres rares non magnétiques comme le lanthane, le lutécium ou l'yttrium, le terme a_{TM} de la relation (1) est nul et la valeur de la température $T_C^{J_{T-M}=0}$ permet de connaître la constante de couplage J_{M-M} . La variation de $T_C^{J_{T-M} \neq 0}$ pour un composé isotype contenant une terre rare magnétique permet de calculer la valeur de la constante de couplage J_{T-M} . Le signe de J_{T-M} n'est pas donné par la relation (1) mais provient de la comparaison entre les aimantations à saturation mesurées dans le cas d'une terre rare (T)

non magnétique ($M_S^{J_{T-M}} = 0$) et dans celui d'une terre rare (T) magnétique ($M_S^{J_{T-M}} \neq 0$) :

$$M_S^{J_{T-M} \neq 0} > M_S^{J_{T-M} = 0} \Rightarrow J_{T-M} \text{ ferromagnétique}$$

$$M_S^{J_{T-M} \neq 0} < M_S^{J_{T-M} = 0} \Rightarrow J_{T-M} \text{ antiferromagnétique}$$

Par exemple pour le composé Gd_2Fe_{17} , $J_{M-M} = 2 \text{ meV}$ et $J_{T-M} = -0,75 \text{ meV}$ (3). Ce résultat confirme la prédominance des interactions J_{M-M} sur celles de J_{T-M} .

1.B.4. Magnétisme des composés T_2M_{17} ($M = Fe, Co, Ni$)

Les composés de formulation T_2M_{17} , T_2M_7 , TM_3 et TM_2 existent à la fois pour $M = Fe, Co$ et Ni . Il est intéressant de comparer la variation de la température de Curie T_C et de l'aimantation à saturation M_S pour Y_2M_{17} , Y_2M_7 , YM_3 et YM_2 en fonction de la teneur en yttrium (Fig. 9).

Pour $M = Co$ ou Ni , T_C et M_S diminuent avec l'augmentation du taux en yttrium et les composés les plus riches en yttrium YCo_2 et YNi_2 sont paramagnétiques de type Pauli (4). Ce comportement résulte d'un transfert d'électrons de l'yttrium (Y^{3+}) vers la bande 3d du cobalt ou du nickel. Lorsque la composition en yttrium est importante, ce transfert est suffisant pour remplir totalement la bande 3d et faire disparaître le moment magnétique de l'élément de transition.

En revanche, YFe_2 est ferromagnétique en dessous de $T_C = 542 \text{ K}$ car dans ce cas le transfert électronique de l'yttrium vers la bande 3d du fer n'est pas suffisant pour remplir totalement celle-ci (4). Notons aussi que Y_2Fe_{17} , le composé le plus riche en fer de la série, possède une température de Curie $T_C = 324 \text{ K}$ inférieure à celle de YFe_2 (Fig. 9). Cette anomalie est imputable à la grande influence des distances Fe-Fe sur la température d'ordre. A titre d'exemple, le tableau I donne le volume de la maille élémentaire et la température de Curie T_C des composés isotypes Y_2M_{17} et Lu_2M_{17} : les températures de Curie sont voisines pour Y_2Co_{17} et Lu_2Co_{17} bien que les volumes de mailles soient différents ($V_{Y_2Co_{17}} > V_{Lu_2Co_{17}}$) ; en revanche, T_C diminue avec le volume de la maille élémentaire pour les composés à base de fer.

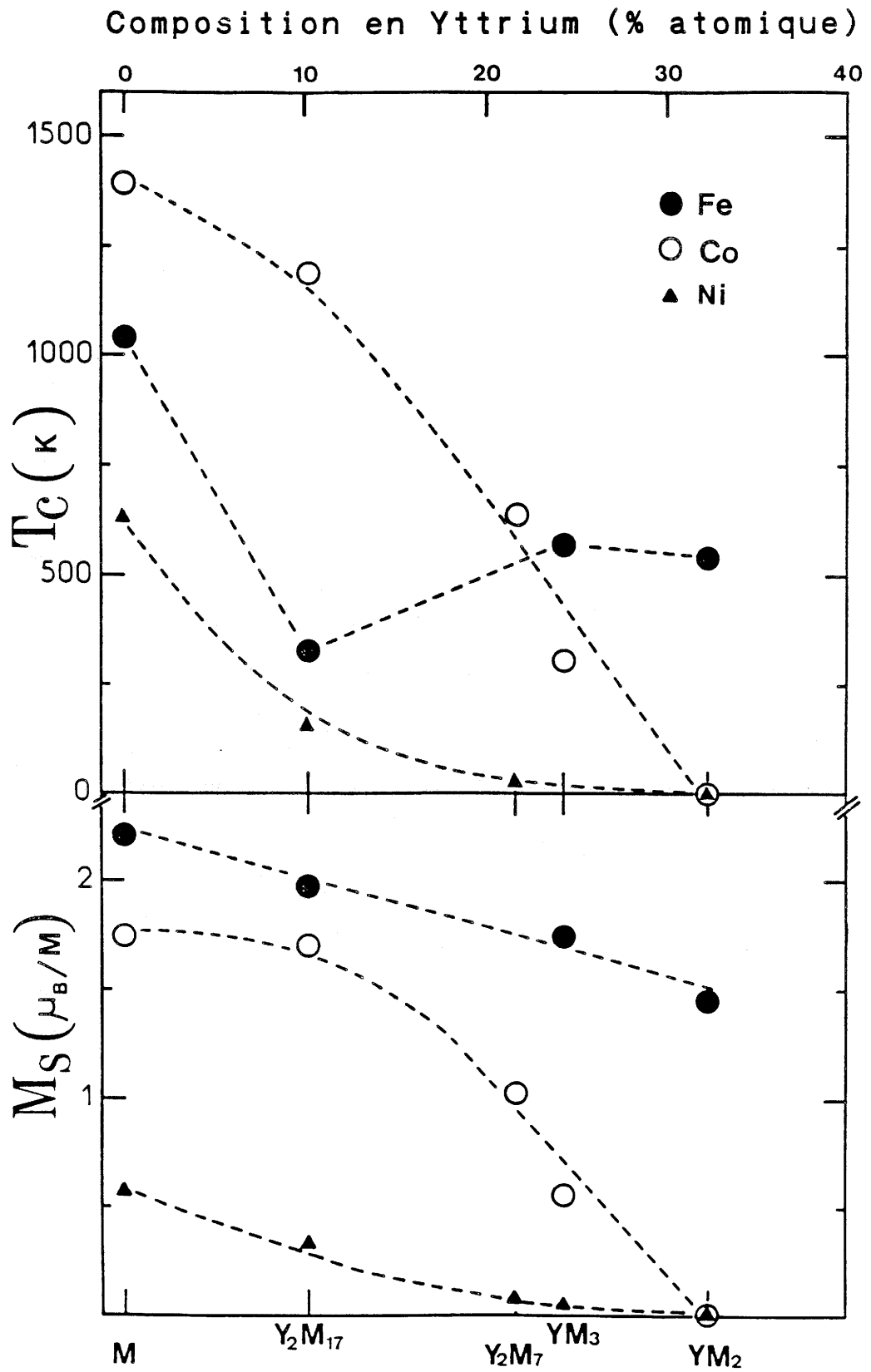


Fig. 9 Variation en fonction de la composition en yttrium de la température de Curie T_C et de l'aimantation à saturation M_S des composés Y_xM_y ($M = Fe, Co, Ni$).

	Y_2Fe_{17}	Lu_2Fe_{17}	Y_2Co_{17}	Lu_2Co_{17}
$V(\text{\AA})^3$	515,2	505,6	489,5	483,3
T_C (K)	324	268	1186	1196

Tableau I

Influence du volume de maille sur la température de Curie des composés Y_2M_{17} et Lu_2M_{17} (M = Fe, Co).

Un comportement semblable est observé pour les composés à base de thorium (Tableau II). Les composés Th_2M_{17} (M = Fe, Co) ont une structure qui dérive de celle de ThM_5 (type $CaCu_5$) dont elle se distingue par l'existence de paires M-M possédant une distance interatomique très courte ($< 2,5 \text{ \AA}$) (7).

M	Fe	Co
ThM_5	680 K	415 K
Th_2M_{17}	295 K	1 035 K

Tableau II

Températures de Curie des composés ThM_5 et Th_2M_{17} (M = Fe, Co).

La température de Curie de $ThFe_5$ est supérieure à celle de Th_2Fe_{17} de plus de 380 K alors que celle de $ThCo_5$ est bien inférieure à celle de Th_2Co_{17} . Pour M = Co, T_C diminue avec l'augmentation de la teneur en thorium comme dans le cas des composés à base d'yttrium (Fig. 9). En revanche, pour M = Fe, l'apparition d'haltères Fe-Fe dans Th_2Fe_{17} entraîne l'existence d'interactions J_{Fe-Fe} négatives qui induisent une diminution de la température de Curie de Th_2Fe_{17} par rapport à celle de $ThFe_5$.

Ces observations peuvent s'interpréter à partir de la variation de l'interaction J_{M-M} en fonction de la distance (d-2r) proposée par Néel (d est la distance entre deux atomes M et r représente le rayon de sa couche magnétique calculé d'après les formules de Slater) (17, 18). A partir de cette variation donnée à la figure 10, on

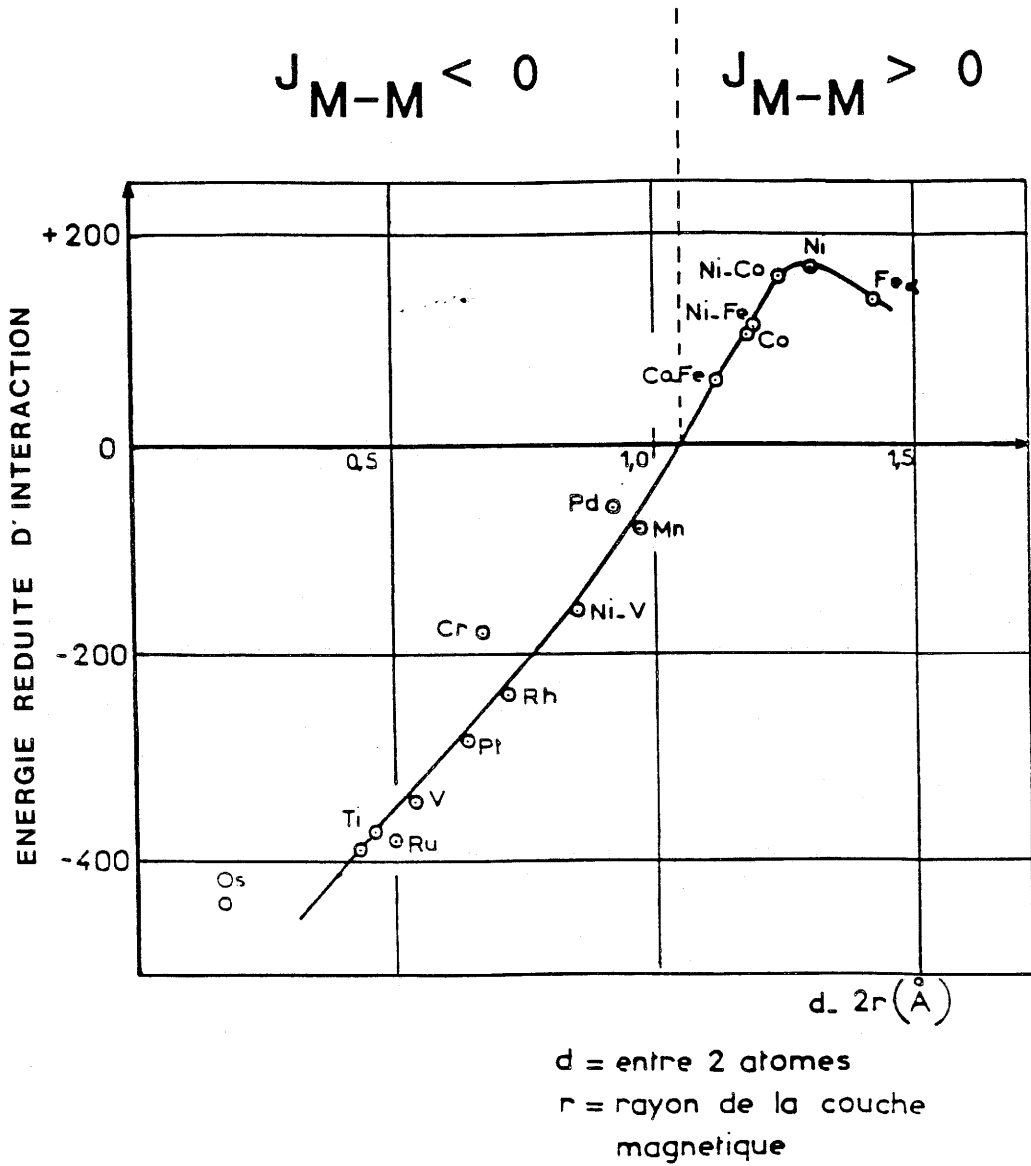


Fig. 10 Variation de l'énergie d'interaction en fonction de la distance des couches magnétiques de deux atomes d'élément de transition M (d'après Néel (17)).

déduit que pour une distance $d_{\text{Fe-Fe}}$ supérieure à 2,44 Å l'interaction $J_{\text{Fe-Fe}}$ est positive et devient négative pour $d_{\text{Fe-Fe}} < 2,44$ Å.

I.B.5. L'anisotropie magnétocristalline

Celle-ci tend à orienter préférentiellement les moments magnétiques selon un axe ou un plan cristallographique. Elle est due à la fois aux interactions dipolaires entre moments magnétiques et au champ cristallin. L'anisotropie dépend des deux sous-réseaux T et M.

Dans une structure de symétrie hexagonale, l'énergie d'anisotropie E_A s'exprime par :

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

avec :

K_1 et K_2 les constantes d'anisotropie

θ l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe c.

Dans le cas où K_2 est faible devant K_1 et selon le signe de K_1 , on a en minimisant l'énergie E_A :

⇒ $K_1 > 0$ alors $\theta = 0^\circ$ l'aimantation est parallèle à c

⇒ $K_1 < 0$ alors $\theta = 90^\circ$ l'aimantation est dans le plan (a, b)

Des mesures magnétiques réalisées sur monocristal permettent de déterminer la constante K_1 . Par exemple à 4,2 K, pour $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ (Fig. 11), le plan (a, b) est le plan de facile aimantation. En revanche l'axe c est un axe difficile et le champ $H_A \sim 5$ T pour lequel on obtient la valeur de l'aimantation à saturation M_S est appelé "champ d'anisotropie" (12). L'aire délimitée par les deux courbes correspond à $|K_1| = (M_S \times H_A) / 2$.

A basse température, l'anisotropie de ces composés est influencée par le réseau de la terre rare T qui s'ordonne à des températures plus faibles que celles correspondant à l'ordre du sous-réseau M. Dans ces composés, les deux sous-réseaux peuvent entrer en compétition et des changements d'anisotropie peuvent être observés en fonc-

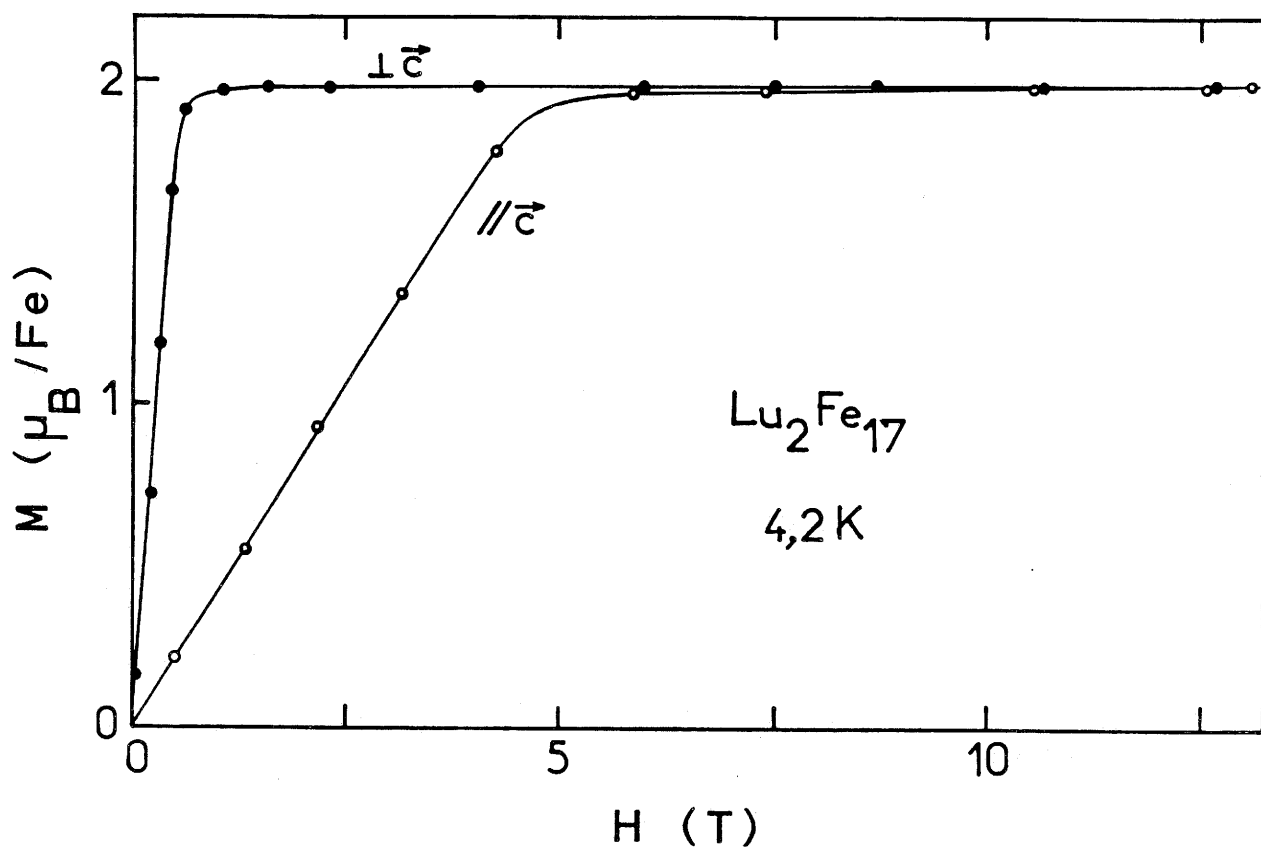


Fig. 11 Variation à 4,2 K, en fonction du champ magnétique appliqué H , de l'aimantation M d'un monocristal de $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ mesurée parallèlement ou perpendiculairement à l'axe \vec{c} (12).

tion de la température. C'est par exemple le cas de $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ pour lequel une étude par diffraction des neutrons montrent qu'en dessous de 72 K l'aimantation résultante est parallèle à l'axe \vec{c} tandis qu'entre 72 K et 265 K les moments, seulement portés par le fer, s'orientent préférentiellement dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (19). Ce comportement thermique de l'anisotropie, appelée "réorientation de spins", se manifeste par un maximum dans la variation thermique de l'aimantation pour des températures proches du changement d'orientation de l'anisotropie.

Chapitre II

**LES HYDRURES $T_2Fe_{17}H_x$ ($T = Nd, Sm$) ET LA
SOLUTION SOLIDE $GdFe_{12-x}Al_x$**

Les propriétés magnétiques de certains composés peuvent être améliorées en modifiant leur composition chimique. Selon les structures cristallines, il est possible, soit d'insérer des atomes légers comme l'hydrogène, le carbone ou l'azote, soit substituer des éléments comme le fer ou le cobalt aux atomes non magnétiques. Dans cet esprit, nos recherches se sont focalisées sur :

- les composés de type T_2Fe_{17} ($T = Nd, Sm$) susceptibles de réagir avec l'hydrogène,
- la solution solide $GdFe_{12-x}Al_x$ qui n'existe que pour $6 \leq x \leq 8$ lorsqu'elle est préparée par fusion des éléments constitutifs dans un four à arc par exemple.

II.A. INFLUENCE DE L'INSERTION D'HYDROGENE SUR LE FERROMAGNETISME DES COMPOSES Nd_2Fe_{17} ET Sm_2Fe_{17} (Publication n° 1)

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre I, les composés T_2M_{17} à base de fer ont une température de Curie ($T_C(Nd_2Fe_{17}) = 327$ K) bien plus faible que celle des composés isotypes contenant du cobalt ($T_C(Nd_2Co_{17}) = 1155$ K) (Fig. 12). De plus, des mesures de T_C pour Y_2Fe_{17} et Y_2Co_{17} en fonction de la pression (P) montrent que le coefficient $\Delta T_C / \Delta P$ est fortement négatif pour Y_2Fe_{17} (- 9,8 K/kbar) alors qu'il est voisin de zéro pour Y_2Co_{17} (- 0,3 K/kbar) (20). Ces résultats confirment à nouveau la grande dépendance de T_C vis-à-vis des distances Fe-Fe dans les composés intermétalliques étudiés. Sous l'effet de la pression, les distances Fe-Fe diminuent entraînant un affaiblissement des interactions ferromagnétiques directes M-M ou même un changement de celles-ci en interactions antiferromagnétiques, d'où une décroissance de T_C . Ces observations sont en bon accord avec l'évolution de l'interaction J_{M-M} en fonction de la distance M-M donnée par la courbe de Slater-Néel (Fig. 10).

Afin d'augmenter la température de Curie des composés de type T_2Fe_{17} nous avons donc recherché à augmenter les distances Fe-Fe en insérant de l'hydrogène dans leur structure. Nos études se sont orientées vers les composés Nd_2Fe_{17} et Sm_2Fe_{17} qui possèdent déjà une forte aimantation à saturation (4).

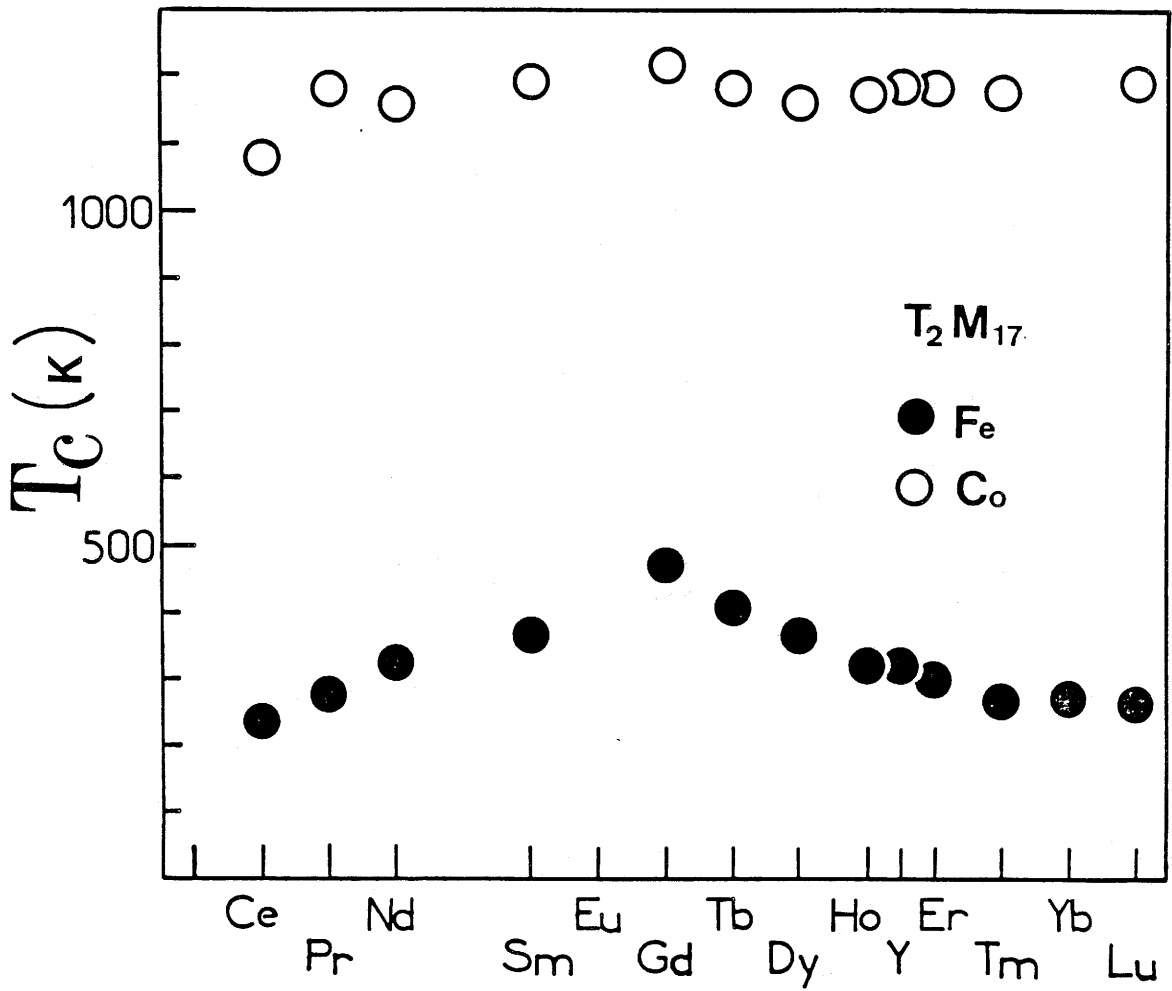


Fig. 12 Variation en fonction de la terre rare de la température de Curie des composés T_2M_{17} ($M = Fe, Co$).

II.A.1. Processus d'hydruration

Après un recuit à 900°C, les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ préparés dans les conditions données à l'Annexe I, cristallisent dans la structure rhomboédrique de type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Leurs paramètres cristallins, reportés au Tableau III, sont en bon accord avec les valeurs publiées antérieurement (4, 10, 21).

L'hydruration d'échantillons pulvérulents de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ a été réalisée à l'aide de l'analyseur "thermopiézie" décrit à l'Annexe I. Par exemple, le processus d'hydruration pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ est le suivant (Fig. 13) :

- Etape I : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ absorbe de l'hydrogène vers 250°C (segment BC). Le produit obtenu est isotype du composé de départ mais avec des paramètres cristallins plus grands. La diminution de pression obtenue lors de cette absorption permet de déterminer la formulation $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2,4}$ (Tableau III).
- Etape II : entre 300°C et 550°C (segment CD), l'hydrure formé en C désorbe progressivement l'hydrogène inséré.
- Etape III : une deuxième absorption se produit au voisinage de 600°C (segment DE). Le produit de départ est alors décomposé en hydrure de néodyme et en fer α . Dans ces conditions d'hydruration, le spectre Mössbauer du produit obtenu en E présente le sextuplet caractéristique du fer α (Fig. 16c).

II.A.2. Hydruration et propriétés cristallographiques des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

L'insertion d'hydrogène dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ conduit à une augmentation des paramètres a et c et du volume V de leur maille élémentaire (Tableau III). Pour un atome d'hydrogène inséré, l'augmentation de volume ΔV est égale à $3,1 \text{ \AA}^3$ et $3,8 \text{ \AA}^3$ respectivement pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Composé	a (Å)	c (Å)	c / a	V (Å) ³	$\Delta V/V$ (%)	T _C (K)	Ms (μ_B / g.f.) à 295 K	$\Delta M_S/M_S$ (%)	$\langle B_{int} \rangle$ (T) à 295 K	$\langle \Delta B_{int}/B_{int} \rangle$ (%)
Nd ₂ Fe ₁₇	8,578	12,462	1,453	794,1		330	22,9		16,9	
Nd ₂ Fe ₁₇ H _{2,4}	8,681	12,510	1,441	816,4	2,8	448	30,9	35	22,9	35
Sm ₂ Fe ₁₇	8,553	12,442	1,455	788,2		388	23,2		22,3	
Sm ₂ Fe ₁₇ H _{2,0}	8,653	12,506	1,445	810,9	2,9	526	31,3	35	25,5	14

Tableau III

Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des composés T₂Fe₁₇ et T₂Fe₁₇H_x (T = Nd, Sm).

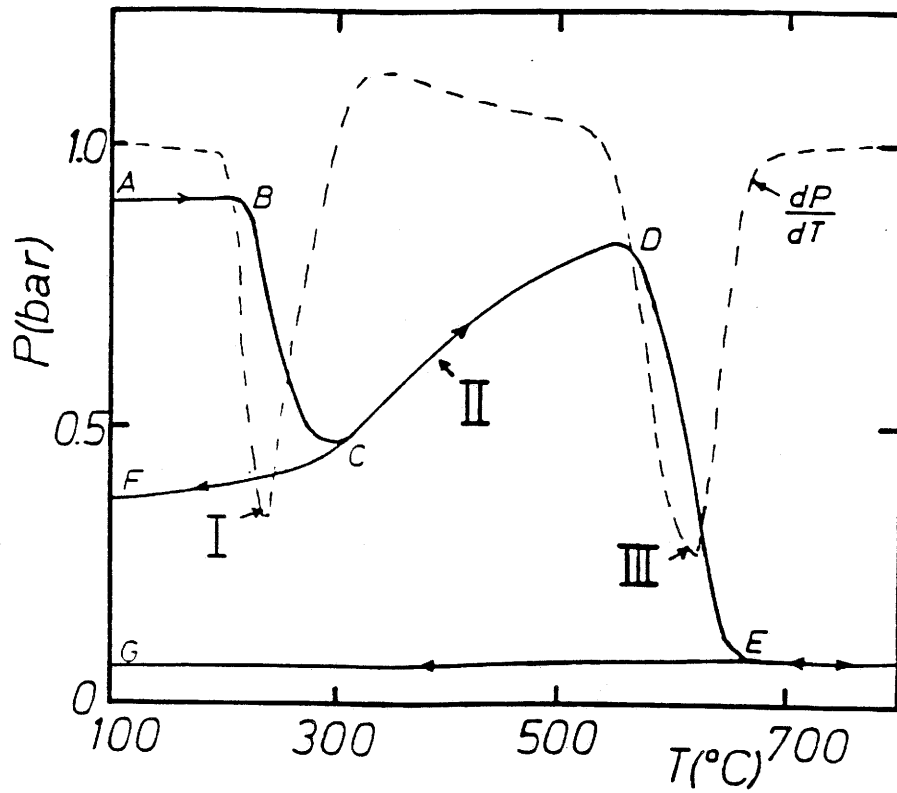


Fig. 13 - Chauffage de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ sous hydrogène : variation thermique de la pression résiduelle de H_2 .

Après hydruration, la valeur du rapport c/a diminue indiquant ainsi que l'expansion du réseau n'est pas isotrope (Tableau III). Une étude récente réalisée sur $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ montre que c/a décroît linéairement avec l'augmentation de x pour $0 \leq x < 3$ (22).

La structure cristallographique de ces composés d'insertion a été déterminée récemment à l'aide de la diffraction des neutrons sur $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_{4,8}$ (23). Les atomes de deutérium occupent deux types de sites cristallographiques (Fig. 14). L'un, de plus grand volume, est situé à l'intérieur d'un octaèdre distordu Nd_2Fe_4 et l'autre à l'intérieur d'un tétraèdre Nd_2Fe_2 . La localisation des atomes de deutérium dans des plans déjà denses en atomes de fer et de néodyme entraîne une augmentation des distances interatomiques dans ces plans, d'où un plus fort accroissement du paramètre a par rapport à celui de c .

II.A.3. Hydruration et propriétés magnétiques des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Afin d'éviter toute décomposition des hydrures $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ lors de la détermination de leurs propriétés magnétiques, les échantillons pulvérulents ont été placés dans des tubes de silice scellés, en s'assurant d'un taux de remplissage maximum.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2,4}$ ($T_C = 448$ K) possède une température de Curie supérieure d'environ 120 K à celle de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ($T_C = 330$ K) (Fig. 15). De même, l'hydruration de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ conduit à une augmentation de T_C du même ordre de grandeur (Tableau III). Cette tendance a été confirmée par l'étude de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ où T_C augmente linéairement avec x pour $0 \leq x \leq 5$ puis tend asymptotiquement vers une valeur de 530 K (22). De même, l'hydruration de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ permet d'augmenter leur aimantation à saturation (Tableau III). Ce résultat a été confirmé par l'étude neutronique réalisée sur $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_{4,8}$: un accroissement d'environ 7 % a été observé sur la valeur des moments magnétiques portés par les différents atomes de fer après "deutéruration" (23). Notons que l'hydruration des borures $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ permet, elle aussi, d'augmenter T_C et l'aimantation à saturation (24). Cependant dans ce cas, les augmentations observées sont moins importantes :

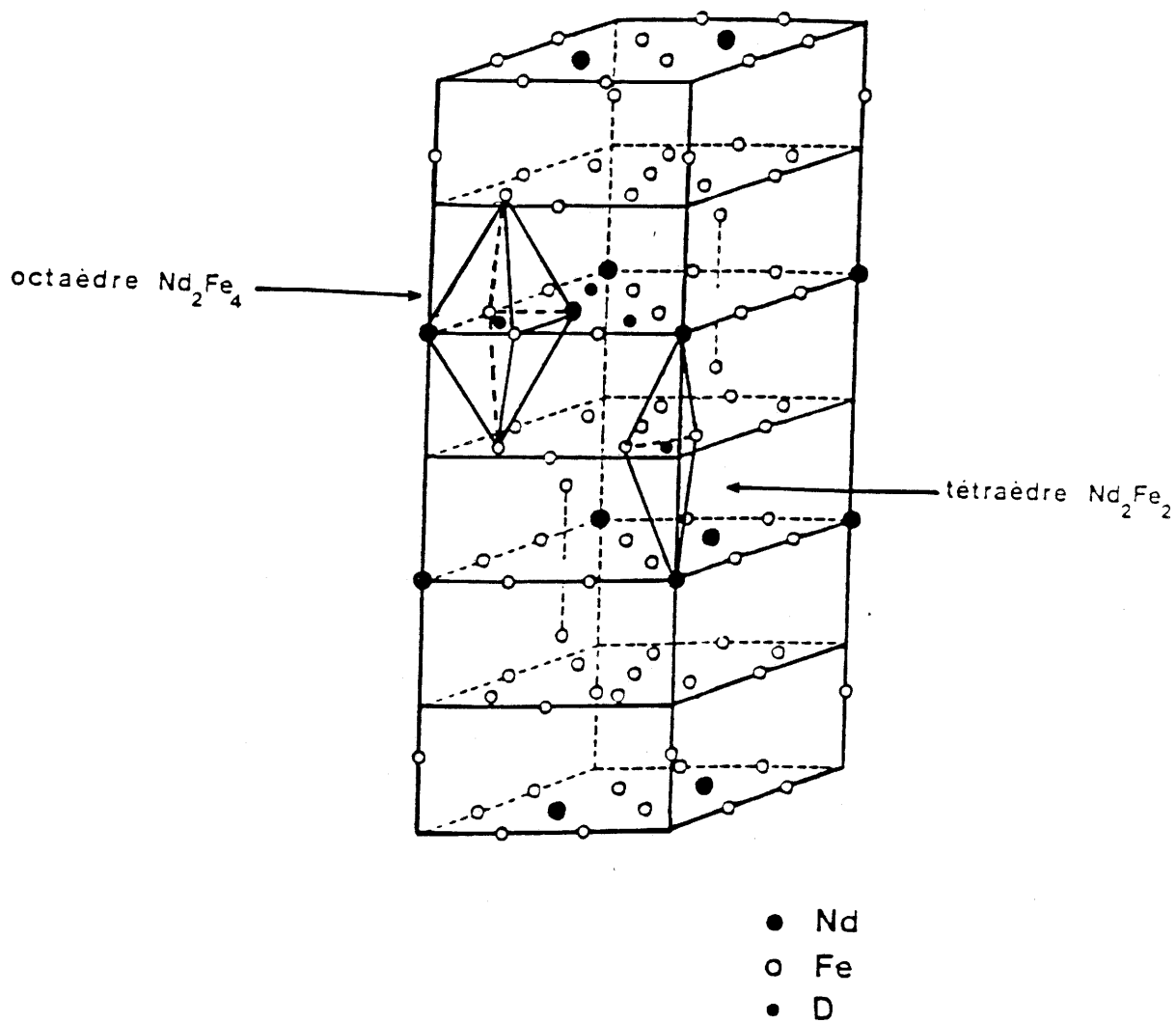


Fig. 14 Maille élémentaire du deutérite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_x$ de structure rhomboédrique dérivée du type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.

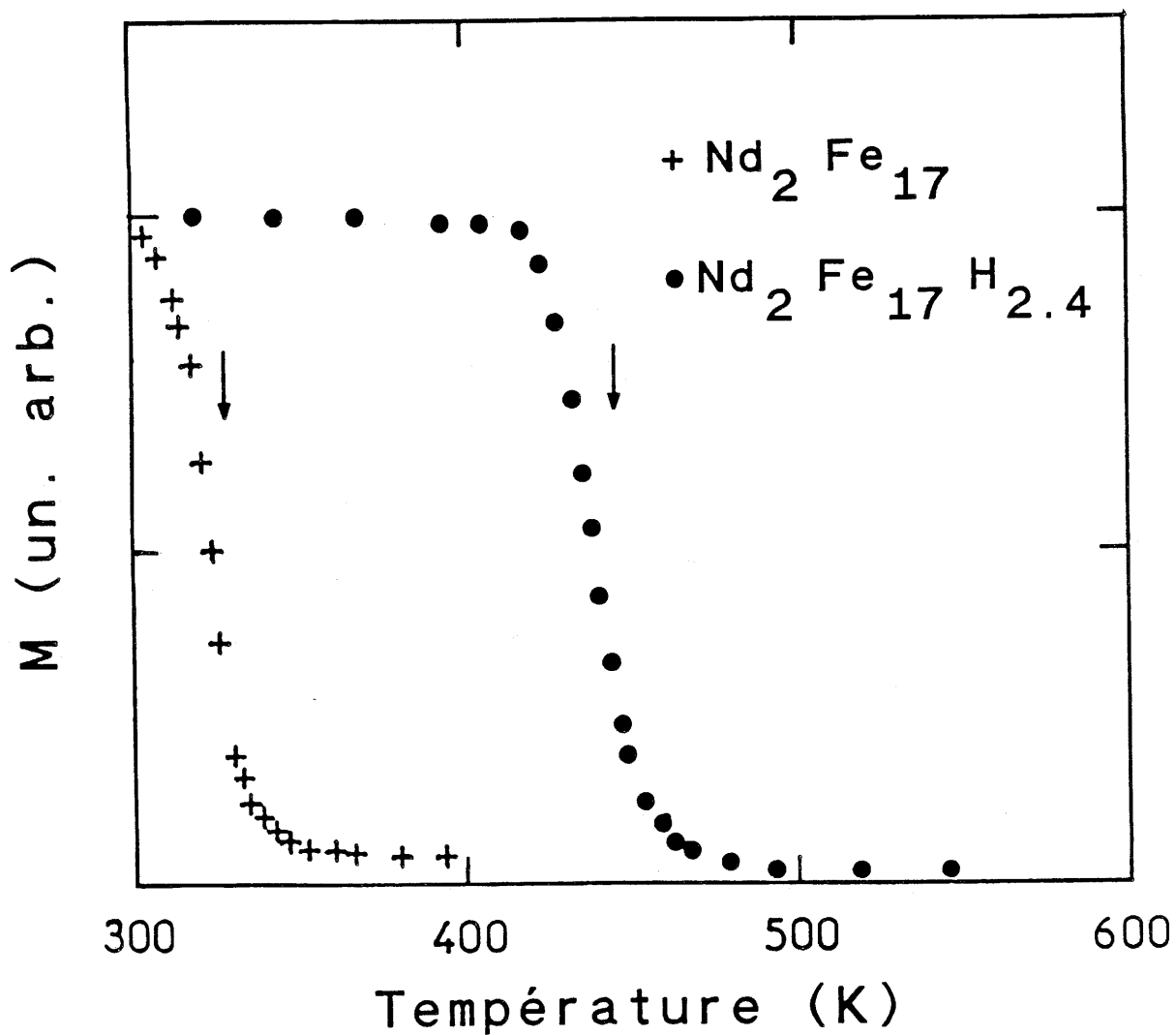


Fig. 15 Variation thermique de l'aimantation M des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2.4}$ (\downarrow indique la température de Curie).

$\Delta T_C = 40$ K et $\Delta M_S/M_S = 2,5$ %, par atome d'hydrogène inséré pour $Nd_2Fe_{14}BH_x$ alors que ces mêmes variations sont $\Delta T_C = 50$ K et $\Delta M_S/M_S = 15$ % pour $Nd_2Fe_{17}H_x$.

A la figure 16 sont reportés les spectres de résonance Mössbauer enregistrés à la température ambiante pour Nd_2Fe_{17} et $Nd_2Fe_{17}H_{2,4}$. Les valeurs moyennes des champs hyperfins $\langle B_{hf} \rangle$ sont données au tableau III. L'hydruration conduit à une augmentation de $\langle B_{hf} \rangle$ d'une quantité proportionnelle à l'augmentation de l'aimantation dans le cas de Nd_2Fe_{17} et d'une quantité plus faible dans le cas de Sm_2Fe_{17} .

II.A.4. Conclusion

L'insertion d'hydrogène dans Nd_2Fe_{17} et Sm_2Fe_{17} exalte leurs propriétés ferromagnétiques. Lors de l'hydruration, les distances Fe-Fe augmentent entraînant ainsi des interactions J_{Fe-Fe} plus importantes, d'où une élévation de T_C . De même, l'augmentation de J_{Fe-Fe} peut conduire à un éclatement plus important entre les deux sous-bandes (\uparrow) et (\downarrow), entraînant ainsi un accroissement de l'aimantation à saturation (Fig. 8c).

Très récemment, notre travail a incité d'autres auteurs à insérer de l'azote ou du carbone dans les composés T_2Fe_{17} . Par exemple, la nitruration de Nd_2Fe_{17} a permis de faire croître la température de Curie T_C de 330 K à 732 K (25). Dans ce cas la variation ΔT_C par atome d'azote inséré est de 175 K au lieu de $\Delta T_C = 50$ K par atome d'hydrogène inséré. Par ailleurs, pour Sm_2Fe_{17} l'insertion d'azote qui crée une forte anisotropie magnétique axiale permet de classer ce nitrure parmi les meilleurs matériaux pour aimants permanents à haute performance.

II.B. FERROMAGNETISME DE LA SOLUTION SOLIDE $GdFe_{12-x}Al_x$ ($2 \leq x \leq 6$) **OBTENUE PAR HYPERTREMPE (Publication n° 2)**

Les composés TM_{12} plus riches en élément de transition que T_2M_{17} apparaissent a priori plus intéressants que ces derniers pour obtenir des températures de Curie élevées à condition toutefois de pouvoir les préparer avec le fer ou le cobalt.

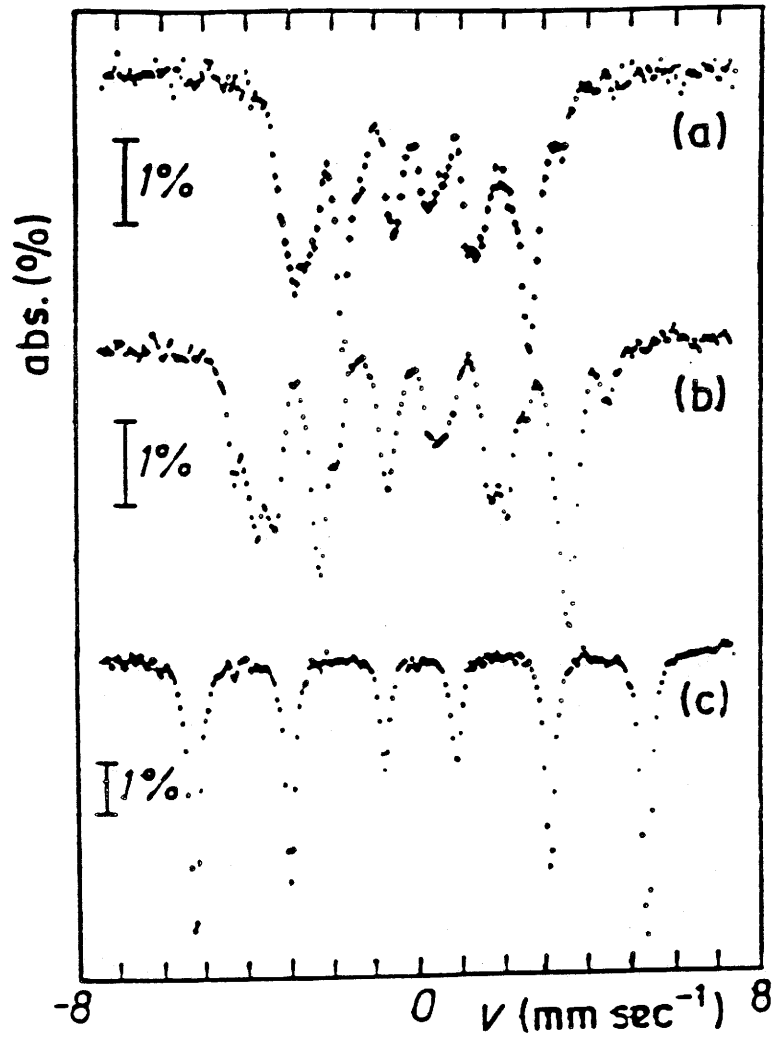


Fig. 16 Spectre de résonance Mössbauer du ⁵⁷Fe dans :
(a) Nd₂Fe₁₇ ; (b) Nd₂Fe₁₇H_{2,4} et (c) Nd₂Fe₁₇ traité sous H₂ à 800°C.

Malheureusement, aucun composé binaire à base de terres rares et de fer ou de cobalt répondant à la formulation TM_{12} n'existe.

Des études montrent que la solution solide $TFe_{12-x}Al_x$ peut être obtenue pour $6 \leq x \leq 8$ avec pratiquement l'ensemble des terres rares (5, 26, 27). Sa structure de symétrie quadratique est de type $ThMn_{12}$ où le fer et l'aluminium se répartissent dans trois sites différents 8f, 8i et 8j (Fig. 6). De plus, des études par spectroscopie Mössbauer réalisées sur ces composés à base de gadolinium indiquent que le fer occupe ces trois sites dans des proportions différentes. Ce résultat laissait supposer qu'il était possible d'étendre le domaine d'existence de la solution solide dans la région riche en fer, en utilisant l'hypertrempe comme méthode de préparation.













Notre choix s'est donc porté sur l'étude du système $GdFe_{12-x}Al_x$ dans la mesure où, avec le gadolinium, nous pouvions obtenir des composés à température de Curie élevée (28). La préparation des composés $GdFe_{12-x}Al_x$ a été réalisée par fusion simple des métaux correspondants pour $x = 2, 4$ et 6 . Dans les conditions expérimentales utilisées, seul le composé $GdFe_6Al_6$ a été obtenu pur (Tableau IV). Pour les autres compositions $x = 2$ et 4 , les produits obtenus sont des mélanges de phases contenant majoritairement $Gd_2(Fe, Al)_{17}$ et du fer α .


Ce n'est que par fusion suivie d'une hypertrempe (technique décrite à l'Annexe I) que les composés pour $x < 6$ ont été obtenus purs (Tableau IV).

II.B.1. Propriétés structurales des composés $GdFe_{12-x}Al_x$

Les composés hypertremvés $GdFe_{12-x}Al_x$ ($x = 2, 4, 6$) cristallisent dans la structure $ThMn_{12}$. Les paramètres de maille décroissent quand la teneur en aluminium diminue (Tableau V et Fig. 17). Ceci est dû au fait que le rayon atomique du fer ($r_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$) est plus petit que celui de l'aluminium ($r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$).

Afin de connaître la stabilité thermique des composés hypertremvés, des recuits de quelques jours à 450°C et à 700°C ont été réalisés. Après un recuit à 450°C , les composés $GdFe_8Al_4$ et $GdFe_{10}Al_2$ se décomposent partiellement, donnant en plus de la phase de type $ThMn_{12}$ un peu de fer α . Cette décomposition est plus importante

	$GdFe_6Al_6$	$GdFe_8Al_4$	$GdFe_{10}Al_2$
fusion puis refroidissement lent		 + $Fe\alpha$	 + $Fe\alpha$
rubans "hypertrempés"			
rubans "hypertrempés" puis recuits à 450°C		 + $\epsilon Fe\alpha$	 + $\epsilon Fe\alpha$
rubans "hypertrempés" puis recuits à 700°C		 + $Fe\alpha$	 + $Fe\alpha$

 composé de structure quadratique centrée type $ThMn_{12}$.


 composé de structure rhomboédrique type Th_2Zn_{17} .

Tableau IV

Phases en présence en fonction du traitement thermique de $GdFe_{12-x}Al_x$
avec $x = 6, 4$ et 2 .

	a (Å)	c (Å)	V(Å) ³	T _C (K)	M _S (μ _B /g.f.) à 295 K	Références
GdFe ₄ Al ₈	8,743	5,052	386,2	130	-	(26)
GdFe ₅ Al ₇	8,709	5,025	381,1	270	-	(27)
GdFe ₆ Al ₆	8,687	5,015	378,5	345	-	(5)
GdFe ₆ Al ₆	8,663	5,014	376,3	315	2,11	ce travail
GdFe ₈ Al ₄	8,570	4,950	363,6	385	6,07	ce travail
GdFe ₁₀ Al ₂	8,490	4,890	352,5	500	10,60	ce travail

Tableau V

Caractéristiques cristallographiques et magnétiques de la solution solide GdFe_{12-x}Al_x.

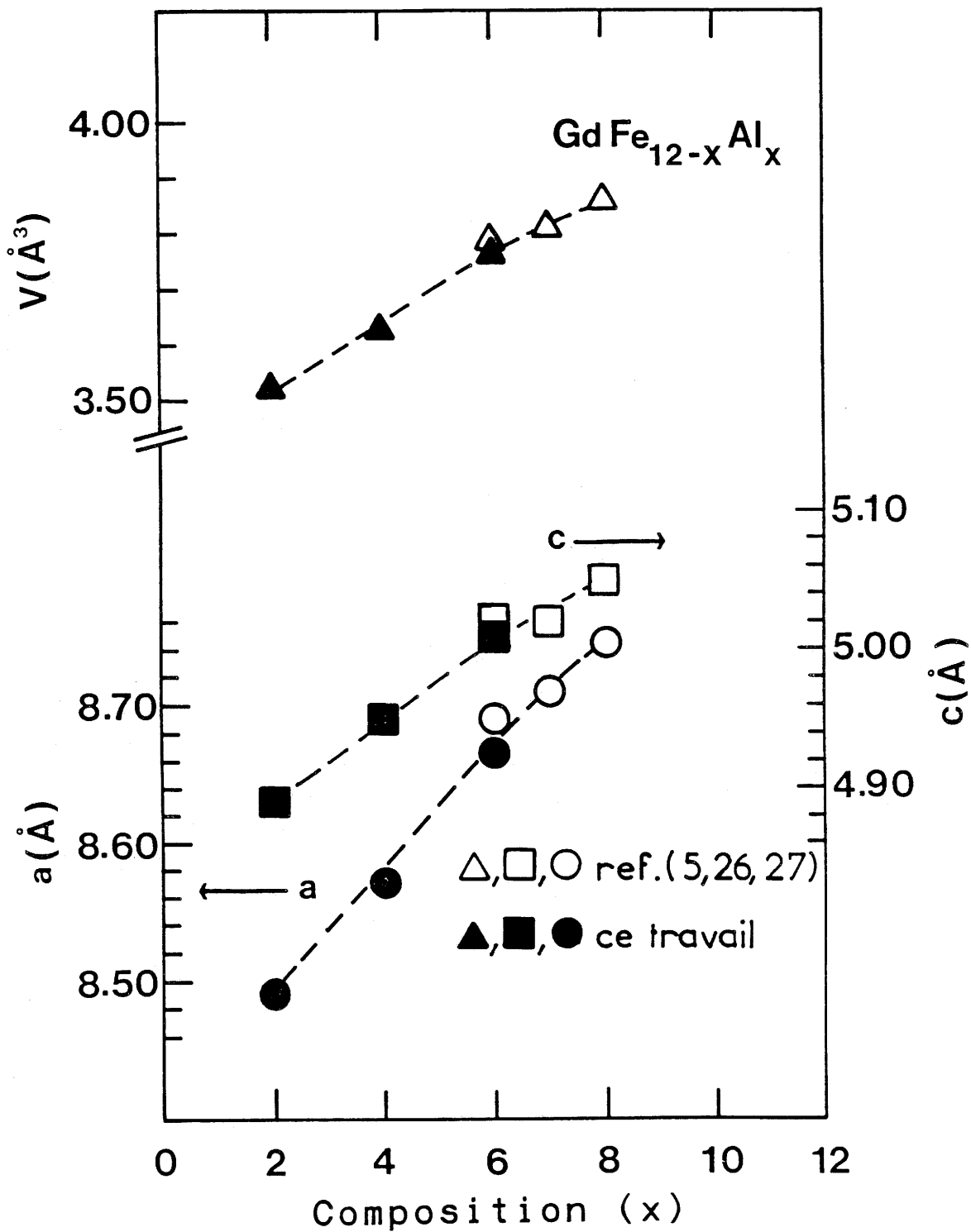


Fig. 17 Variation en fonction de la composition des paramètres a et c et du volume de la maille de la solution solide $GdFe_{12-x}Al_x$.

après un recuit à 700°C où celle-ci conduit à $Gd_2(Fe, Al)_{17}$ en présence de Fe_x (Tableau IV). Par hypertrempe il a donc été possible d'étendre le domaine d'existence de la solution solide $GdFe_{12-x}Al_x$ pour des compositions plus riches en fer ($2 \leq x < 6$). Cependant les composés obtenus sont métastables et se transforment par un recuit à 700°C pour redonner le mélange de phases obtenu par fusion sans hypertrempe.

II.B.2. Propriétés magnétiques des composés $GdFe_{12-x}Al_x$

L'analyse thermomagnétique des composés $GdFe_{12-x}Al_x$ ($x = 2, 4$ et 6) "hypertrempés" montre qu'ils ont un comportement ferromagnétique et que leur température de Curie augmente avec la teneur en fer (Fig. 18 et 19). La même analyse magnétique réalisée sur des échantillons recuits à 450°C et à 700°C confirme la présence d'un mélange de phases identifié par diffraction des rayons X (Fig. 20).

Notons que $GdFe_{10}Al_2$ a une température de Curie ($T_C = 500$ K) inférieure à celle observée pour le composé homologue $GdFe_{10}Si_2$ ($T_C = 610$ K) (29). Signalons également que des composés isotypes appartenant à une autre famille de type Th_2Zn_{17} , ont un comportement analogue : il s'agit de $Nd_2Fe_{15}Al_2$ ($T_C = 435$ K) et de $Nd_2Fe_{15}Si_2$ ($T_C = 480$ K) et (30).

Lorsque la teneur en fer croît dans $GdFe_{12-x}Al_x$ le nombre d'interactions magnétiques augmente ainsi que corrélativement la température de Curie et l'aimantation à saturation. Par simple extrapolation de la courbe $T_C = f(x)$ (Fig. 19), on pourrait annoncer que la température de Curie de "GdFe₁₂" serait d'environ 600 K si ce composé pouvait être obtenu pur.

Les spectres de résonance Mössbauer enregistrés à la température ambiante et correspondant au composé $GdFe_{10}Al_2$ hypertrempé avant et après un recuit à 450°C (Fig. 21), montrent que le champ hyperfin moyen $\langle B_{hf} \rangle$ est plus important pour le composé hypertrempé recuit à 450°C (23 T) que pour le composé non recuit (20,9 T).

L'ajustement du spectre Mössbauer du composé $GdFe_{10}Al_2$ a été réalisé en utilisant trois sextuplets correspondant aux trois types de sites possibles pour les

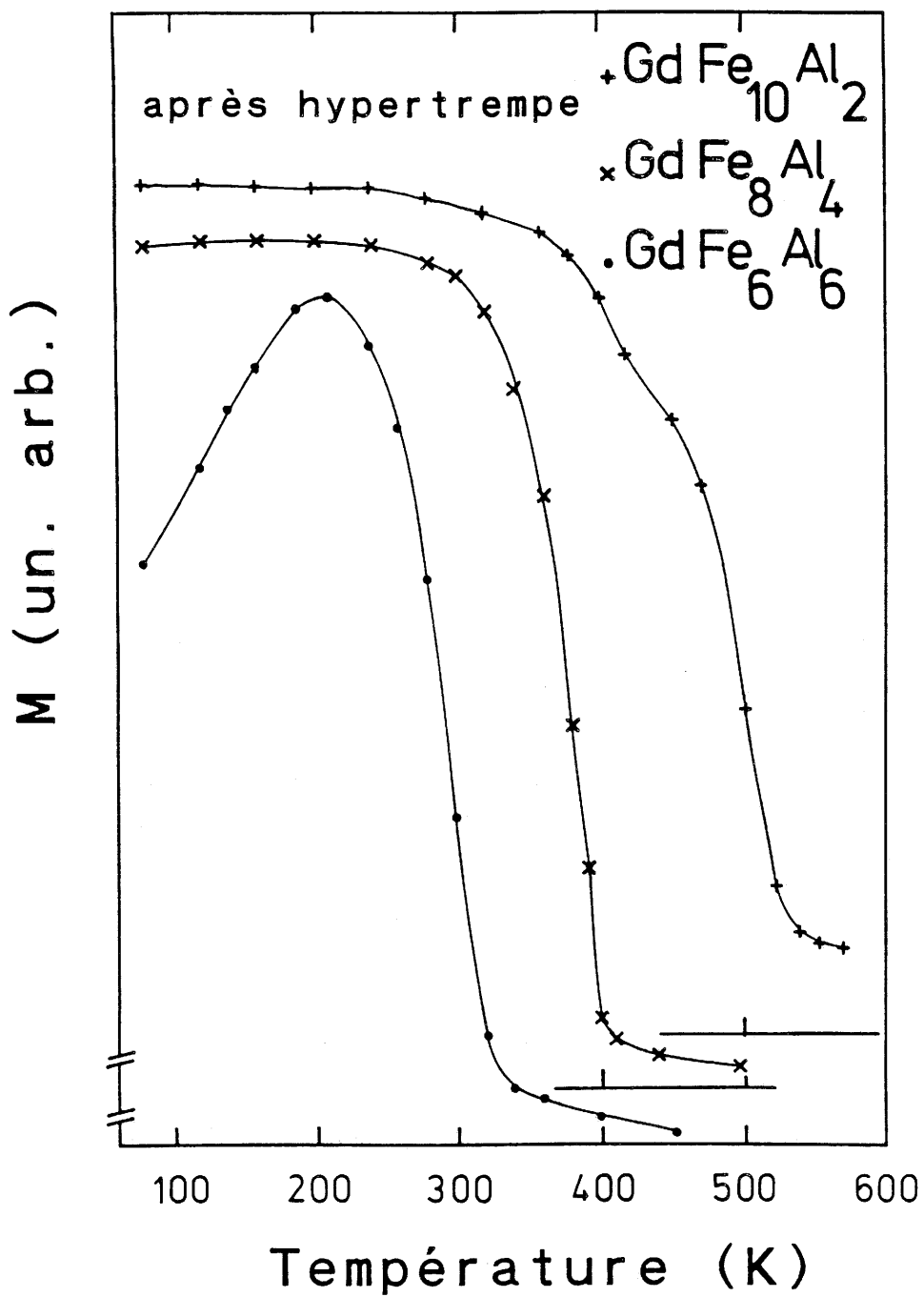


Fig. 18 Variation thermique de l'aimantation M des composés $\text{GdFe}_{12-x}\text{Al}_x$ ($x = 2, 4$ et 6) obtenus par hypertrempe.

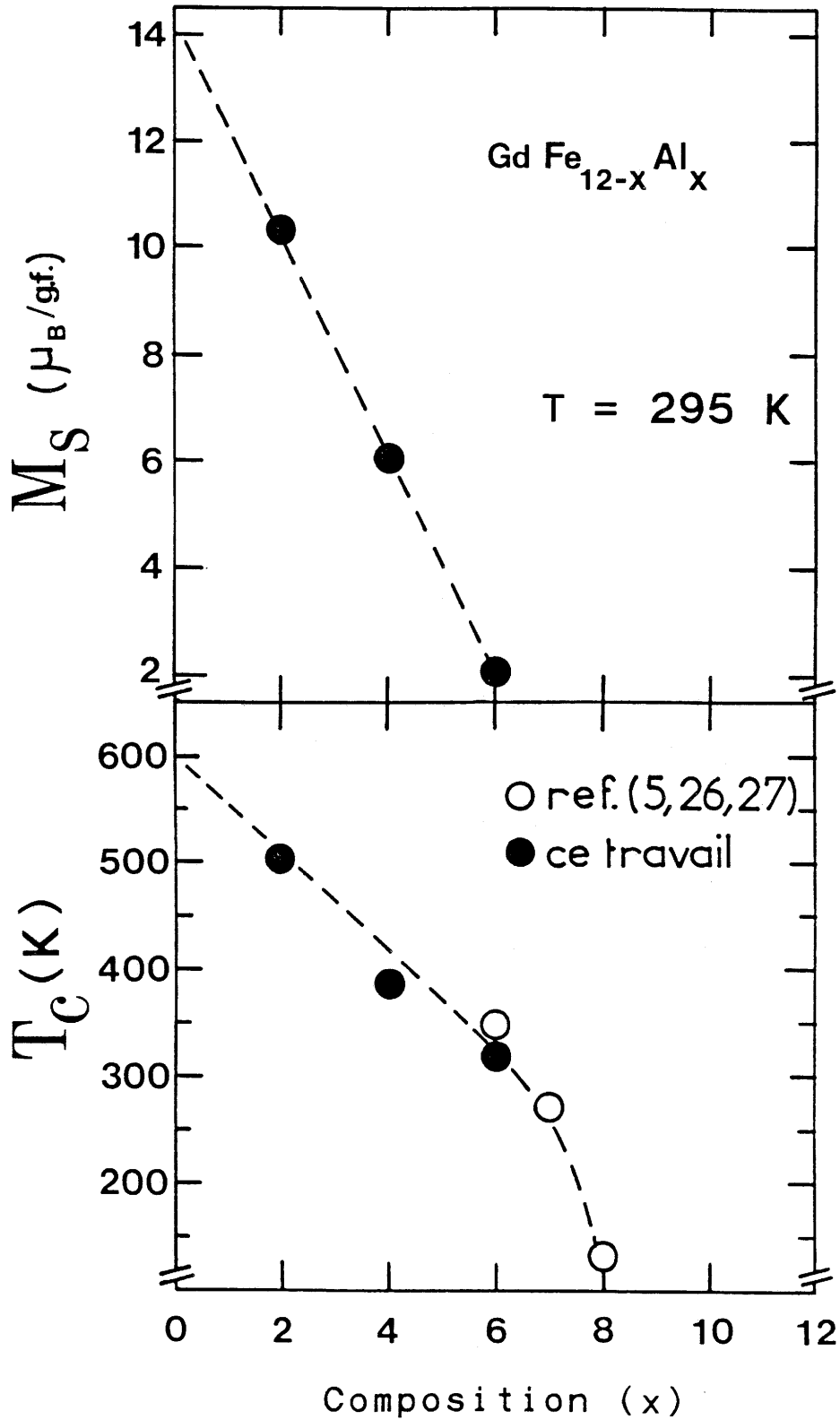


Fig. 19 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C et de l'aimantation à saturation M_S mesurée à 295 K des composés $\text{GdFe}_{12-x}\text{Al}_x$.

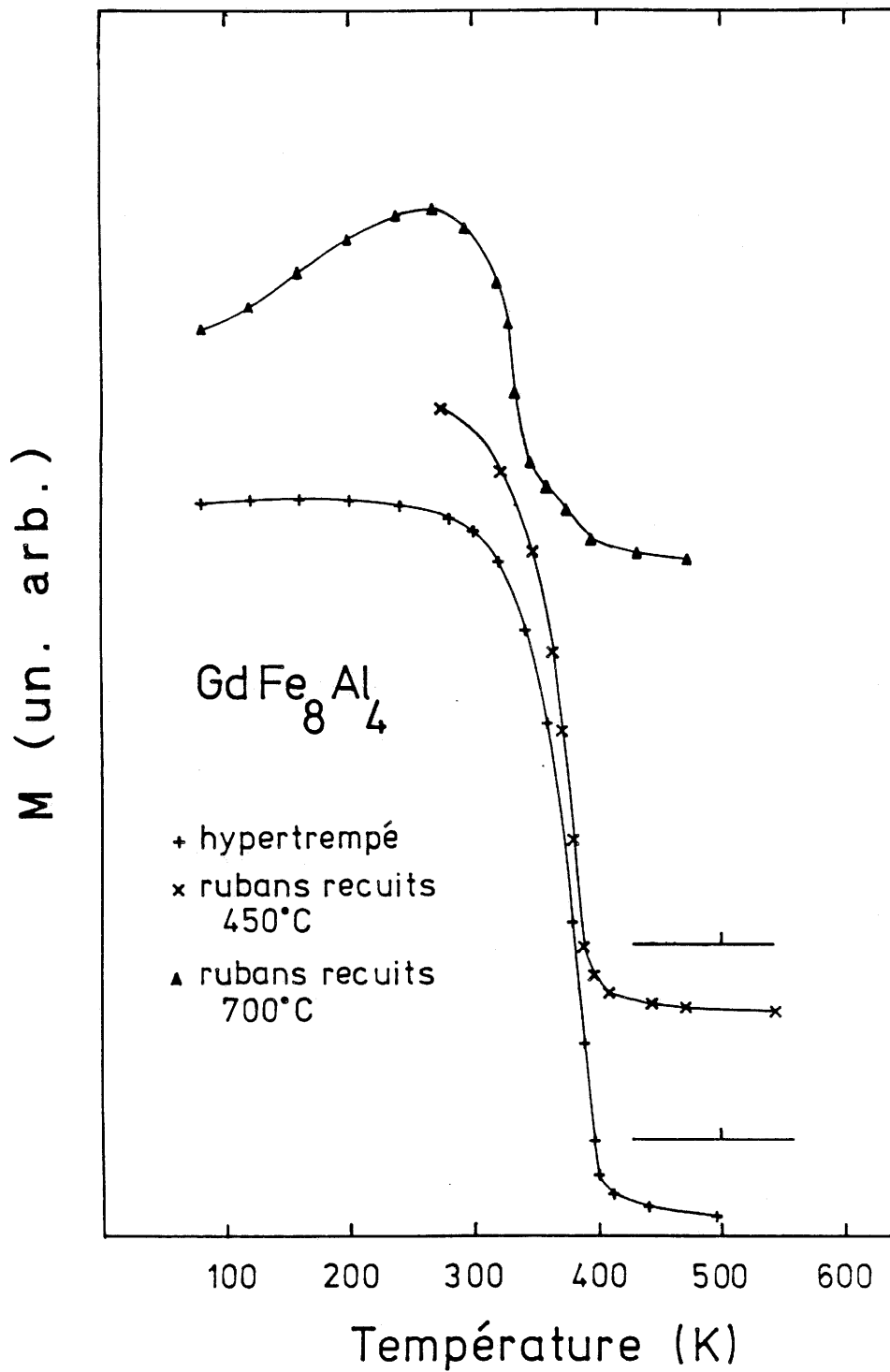


Fig. 20 Variation thermique de l'aimantation M de $GdFe_8Al_4$ obtenu par hypertrempé avant ou après un recuit à 450°C ou 700°C.

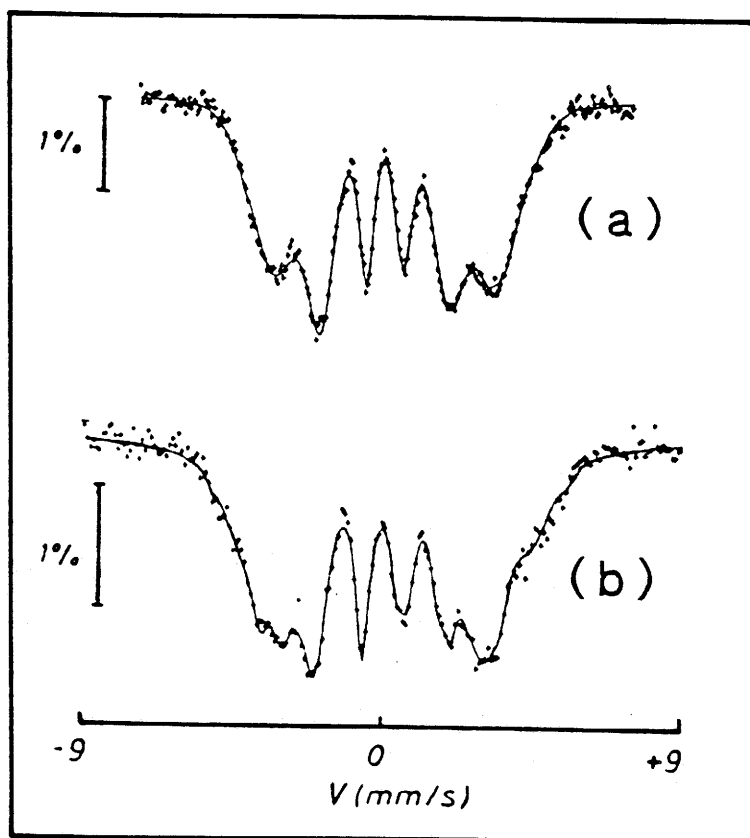


Fig. 21 Spectre de résonance Mössbauer du ^{57}Fe dans $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$ hypertrempé, avant (a) et après recuit à 450°C (b).

atomes de fer dans cette structure. Les paramètres hyperfins déduits de cet ajustement sont reportés au Tableau VI. Sur les trois sites possibles pour l'élément de transition, deux sont entièrement remplis par du fer (sous spectre I et II), alors que pour le troisième le taux d'occupation est le même pour le fer et l'aluminium (sous-spectre III). L'attribution de ces trois sextuplets par rapport aux trois sites 8f, 8i et 8j a été réalisée en considérant le nombre de sites plus proches voisins (Tableau VII). Ainsi, les atomes en 8i ayant le plus grand nombre de voisins éléments de transition ($N = 13$), doivent avoir le plus grand champ hyperfin. On peut donc attribuer le sextuplet II au site 8i, en revanche l'attribution des deux autres sites est plus délicate dans la mesure où le nombre de proches voisins est identique ($N = 10$).

La valeur moyenne du moment magnétique porté par un atome de fer ($1,5 \mu_B$) à la température ambiante a été déduite du champ hyperfin moyen du composé $GdFe_{10}Al_2$. A partir de l'aimantation à saturation mesurée sur cet échantillon ($M_S = 10,6 \mu_B$ à 295 K), on peut calculer la valeur du moment magnétique porté par le gadolinium : $10 \times 1,5 - 10,6 = 4,5 \mu_B$ en considérant que le sous-réseau de terres rares est couplé antiparallèlement à celui du fer. Le moment du gadolinium a donc une valeur faible ($4,5 \mu_B$) à la température ambiante par rapport à celle calculée à 0 K ($\sim 7 \mu_B$).

II.B.3. Conclusion

Les études entreprises pour rechercher de nouveaux aimants permanents à hautes performances se sont dirigées d'une manière générale vers les alliages à base de terres rares magnétiques, de fer ou de cobalt. Les composés de type $ThMn_{12}$ ont fait l'objet d'une attention toute particulière dans la mesure où leur structure dérive de celle du type $CaCu_5$ bien connu pour conduire à de fortes anisotropies magnétocristallines et à des températures de Curie élevées.

Focalisant nos études sur les composés à base de fer et de terres rares, nous n'avons pas pu préparer des composés binaires de type $ThMn_{12}$ donc riches en fer en choisissant le gadolinium comme terre rare. Ce n'est que grâce à la substitution Fe-Al que nous avons préparé des solutions solides $GdFe_{12-x}Al_x$ de type $ThMn_{12}$. Du fait de leur faible stabilité thermique les composés pour $x < 6$ n'ont pu être obtenus que par fusion suivie impérativement d'une hypertrempe. Les températures de Curie et

Sous-spectre	B_{hf} (T)	Δ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	%
I	18,8(4)	0,07(4)	-0,07(2)	36(5)
II	26,8(4)	0,03(4)	0,05(2)	44(5)
III	22,2(4)	-0,06(4)	-0,09(2)	20(5)

B_{hf} : champ hyperfin ;
 Δ : éclatement quadrupolaire ;
 δ : déplacement isomérique (par rapport au Fe α)

Tableau VI

Paramètres hyperfins déduits du spectre Mössbauer du composé GdFe₁₀Al₂ recuit à 450°C.

Site	2a	8f	8i	8j
2a	-	8	4	8
8f	2	2	4	4
8i	1	4	5	4
8j	2	4	4	2

Tableau VII

Premiers voisins des différents sites de la structure type ThMn₁₂.

l'aimantation à saturation augmentent avec la teneur en fer et l'extrapolation de la courbe $T_C = f(x)$ permet d'annoncer une température de Curie d'environ 600 K pour le composé hypothétique "GdFe₁₂". La température de Curie la plus élevée, $T_C = 500$ K, a été obtenue pour le composé pur GdFe₁₀Al₂.

Il a été montré par ailleurs que l'aluminium n'était pas le seul élément capable de stabiliser un composé de structure ThMn₁₂ comportant une terre rare (T) et le fer. Le silicium et des éléments tels que V, Cr, Mo et W conduisent à des composés de formulation TFe₁₀M₂ présentant des températures de Curie élevées (37) et pour certains d'entre eux, comme par exemple SmFe₁₀Si₂ une forte anisotropie magnétocristalline axiale ($H_A \sim 12$ T à 295 K) (46).

Chapitre III

*ETUDE DES SYSTEMES
URANIUM - FER OU COBALT -
SILICIUM OU GERMANIUM*

Bien que l'uranium et les terres rares présentent certaines analogies du fait du remplissage incomplet de leurs orbitales f, ils diffèrent néanmoins par leur taille et par l'extension radiale plus importante des orbitales 5f par rapport à celle des orbitales 4f. L'analogie ne peut donc être poussée très loin notamment concernant l'existence de leurs alliages avec des éléments de transition comme le fer ou le cobalt.

Alors que, par exemple, les composés binaires TFe_2 et TCo_2 (T = terres rares) d'une part, UFe_2 et UCo_2 d'autre part appartiennent au même type structural $MgCu_2$ (4, 34), les composés T_2Fe_{17} et T_2Co_{17} de type Th_2Zn_{17} ou Th_2Ni_{17} n'ont pas leur homologue avec l'uranium. Les composés binaires de l'uranium les plus riches en fer et en cobalt sont respectivement UFe_2 [$T_C = 155$ K] (34) et UCo_5 [$T_C = 360$ K] (35).

Dans les composés intermétalliques à base de terres rares, un troisième élément (Si, Ti, V, Al, ...) est nécessaire pour stabiliser certains types structuraux comme $ThMn_{12}$. Guidés par ce résultat, nous avons étudié les systèmes ternaires U - (Fe ou Co) - Si (Fig. 22) et U - (Fe ou Co) - Ge qui, pour des compositions supérieures à 56 % en atomes d'élément de transition, n'avaient jusqu'à présent fait l'objet d'aucune étude. Ce travail nous a permis de préparer de nouvelles phases riches en élément de transition comme : $UM_{10}Si_2$, $U_2(M, Si)_{17}$ respectivement notées 8 et 9 à la figure 22 et $U_2(M, Ge)_{17}$ où M = Fe, Co. Nous présentons dans ce chapitre leur domaine d'existence ainsi que leurs propriétés structurales et magnétiques.

III.A. LES SILICIURES $UFe_{10}Si_2$, $UCo_{10}Si_2$ et $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ *(Publications n° 3 et 4)*

Des travaux antérieurs ont montré clairement que les propriétés magnétiques des composés de terres rares $T(Fe\ ou\ Co)_{10}M_2$ de type $ThMn_{12}$ avec M = Si, Ti, V, Cr, W dépendaient fortement de l'élément M et en particulier de sa localisation dans les sites offerts par la structure de type $ThMn_{12}$ (33, 37).

Parmi le germanium et le silicium, seul ce dernier nous a permis de stabiliser deux composés à base d'uranium $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$ de structure type $ThMn_{12}$. Ce résultat est similaire à celui observé dans le cas des composés à base de

1 U Co Si

2 U_2Fe_3Si , U_2Co_3Si

3 UFe_2Si_2 , UCo_2Si_2

4 $U_2Fe_3Si_5$, $U_2Co_3Si_5$

5 U_2FeSi_3 , U_2CoSi_3

6 U_3FeSi_7 , U_3CoSi_7

7 $UCoSi_3$

Ce travail :

8 $UFe_{10}Si_2$, $UCo_{10}Si_2$

9 $U_2Fe_{17-y}Si_y$ (3.3 < y < 4.5)
 $U_2Co_{15}Si_2$

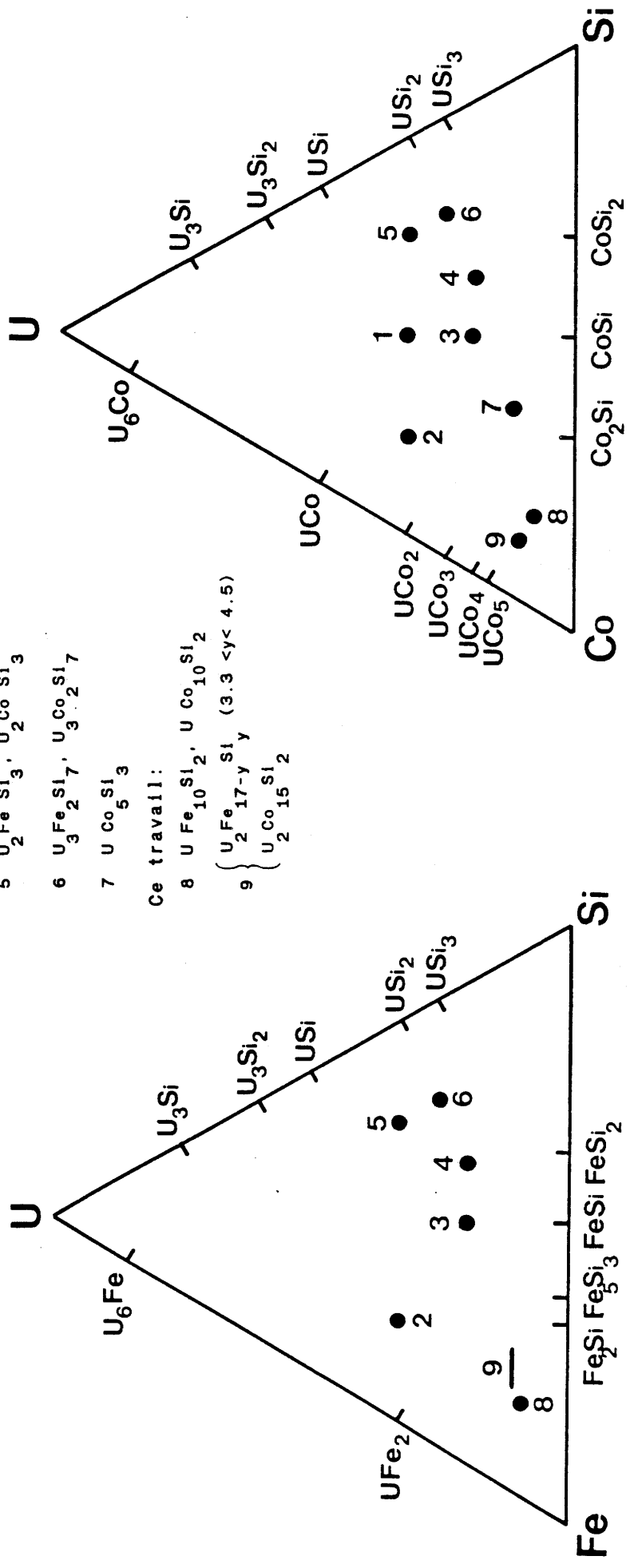


Fig. 22 Phases mises en évidence dans les systèmes ternaires Uranium - (Fer ou Cobalt) - Silicium.

terre rare où le germanium ne permet pas non plus de stabiliser ce type structural (29). Notons toutefois qu'aucun siliciure $TCo_{10}Si_2$ à base de terre rare (T) n'a été signalé.

III.A.1. Propriétés structurales

III.A.1.a. Les siliciures $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$

Ces siliciures ont été préparés par fusion des constituants puis recuits à 850°C. Les spectres de diffraction X des produits obtenus sont caractéristiques de composés purs qui s'indexent dans une maille quadratique de type $ThMn_{12}$. Le rayon atomique du fer étant légèrement supérieur à celui du cobalt, les paramètres cristallins dans des familles de composés isotypes sont plus grands pour les composés du fer que pour ceux du cobalt : $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$ (Tableau VIII) ; UFe_2 et UCo_2 (38) ; U_2Fe_3Si et U_2Co_3Si (39).

Dans la structure de type $ThMn_{12}$, les éléments de transition (Fe ou Co) et le silicium se répartissent dans trois sites différents : 8f, 8i et 8j alors que les atomes d'uranium se situent en position 2a (Fig. 23). Sachant que dans les composés isotypes $T(Fe, Co)_{10}M_2$ à base de terres rares la répartition des atomes dans les différents sites est influencée par la nature de l'élément M, soit le silicium dans notre cas, nous avons entrepris une étude radiocristallographique des composés $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$ à partir de leur spectre de poudre obtenu à la température ambiante (Fig. 24). La méthode d'affinement utilisée est celle dite de Rietveld adaptée à la diffraction des RX ; les paramètres inhérents à cette méthode sont reportés dans le tableau VIII et en annexe II.

Les écarts aux lois théoriques sur lesquelles est basée la méthode d'affinement de Rietveld peuvent conduire à des valeurs négatives pour les facteurs d'agitation thermique B lorsque ces derniers ne sont pas fixés. Afin de s'affranchir de cet artefact de calcul, l'affinement a été conduit de deux manières :

	UFe ₁₀ Si ₂		UCo ₁₀ Si ₂	
a = b (Å)	8,3700(4)		8,2361(4)	
c (Å)	4,7208(3)		4,6290(3)	
V (Å) ³	330,72 (5)		314,00 (5)	
Z	2		2	
nombre de réflexions	62		62	
Facteurs d'agitation thermique	B libres (a)	B fixés (b)	B libres (a)	B fixés (b)
η	1,26(2)	1,23(2)	1,25(2)	1,23(2)
R _p	7,24 %	7,80 %	4,99 %	5,76 %
R _{wp}	9,46 %	10,16 %	6,40 %	7,33 %
R _I	4,42 %	5,49 %	3,20 %	6,14 %
U en site 2a				
x	0	0	0	0
y	0	0	0	0
z	0	0	0	0
B (Å) ²	-0,45(4)	0,20	-0,60(4)	0,20
Fe ₁ ou Co ₁ et Si ₁ en site 8f				
x	1/4	1/4	1/4	1/4
y	1/4	1/4	1/4	1/4
z	1/4	1/4	1/4	1/4
B (Å) ²	-0,28(8)	0,60	-0,99(8)	0,60
n _{Si}	3,02(6)	3,08(6)	3,82(6)	3,72(6)
τ _{Si}	37,8 %	38,5 %	47,8 %	46,5 %
Fe ₂ ou Co ₂ en site 8i				
x	0,3576(2)	0,3568(2)	0,3565(2)	0,3553(3)
y	0	0	0	0
z	0	0	0	0
B (Å) ²	-0,23(5)	0,60	-0,73(5)	0,60
Fe ₃ ou Co ₃ et Si ₂ en site 8j				
x	0,2804(3)	0,2796(3)	0,2795(3)	0,2791(3)
y	1/2	1/2	1/2	1/2
z	0	0	0	0
B (Å) ²	-0,26(7)	0,60	-0,45(7)	0,60
n _{Si}	0,98(6)	0,92(6)	0,18(6)	0,28(6)
τ _{Si}	12,2 %	11,5 %	2,2 %	3,5 %

Tableau VIII

Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques (x,y,z), nombre d'atomes de silicium par site (n_{Si}), taux d'occupation du site par le silicium (τ_{Si}), facteur d'agitation thermique (B)) de la structure des composés UFe₁₀Si₂ et UCo₁₀Si₂.

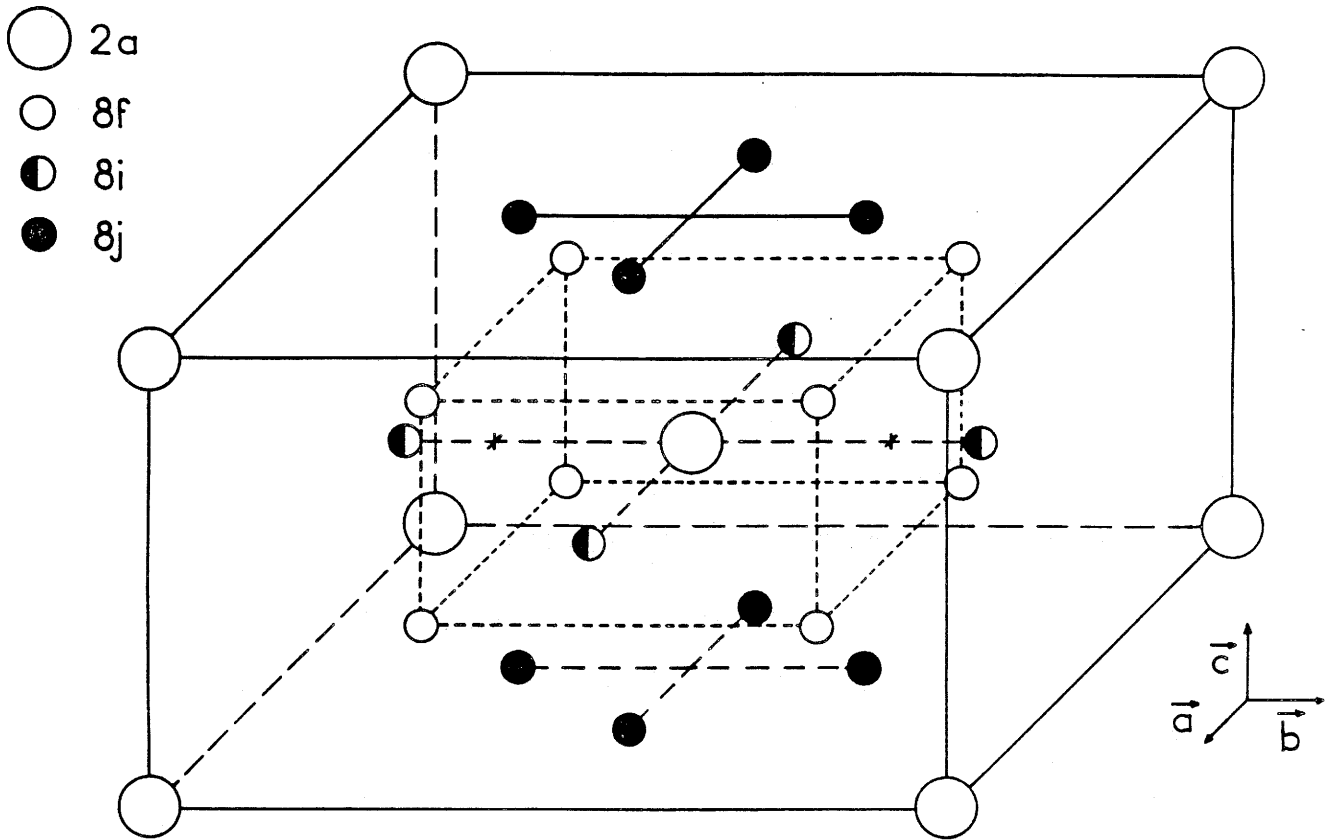


Fig. 23 La structure de type ThMn_{12} où seuls les premiers voisins de l'atome central d'uranium sont représentés.

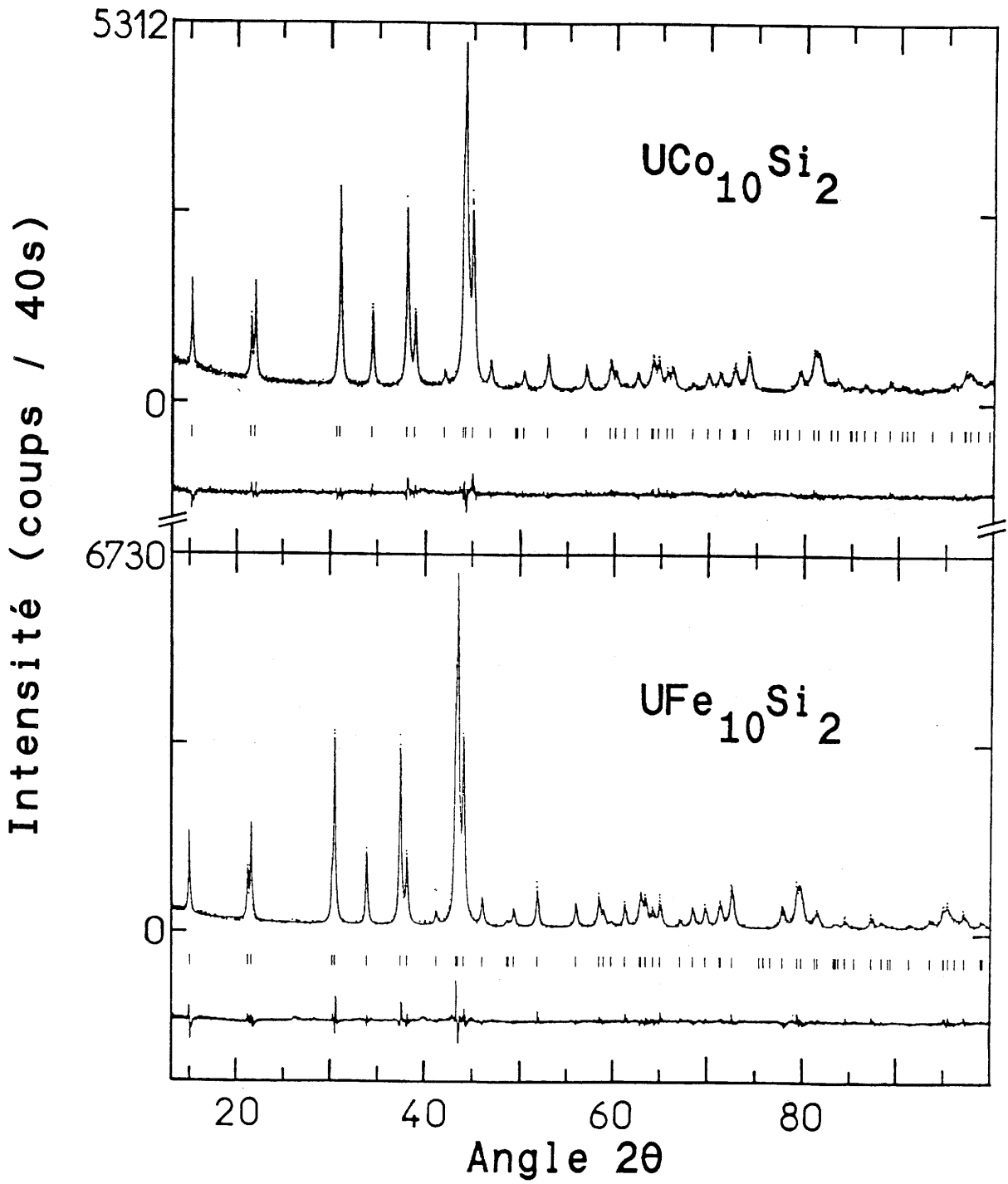


Fig. 24 Affinement Rietveld des spectres de diffraction X sur poudre des siliciures $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ et $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$.

- (i) en considérant que les facteurs d'agitation thermique B sont des variables dans le calcul (tableau VIII cas (a)),
- (ii) en donnant une valeur plausible aux facteurs d'agitation thermique B (tableau VIII cas (b)), en se référant à des données obtenues par diffraction des neutrons sur des composés isotopes contenant des terres rares (40, 41).

Les deux procédures donnent des résultats très voisins pour les positions atomiques et pour le taux d'occupation des différents sites par le silicium (tableau VIII). Le facteur de confiance R_I varie de 4,42 % à 5,49 % pour $UFe_{10}Si_2$ et de 3,2 % à 6,14 % pour $UCo_{10}Si_2$ selon que les facteurs d'agitation thermique sont libres ou fixes.

Nos résultats montrent que le silicium est partagé entre les sites 8f et 8j de la structure type $ThMn_{12}$ et que les taux d'occupation sont variables suivant les composés (Tableau VIII). Pour $UFe_{10}Si_2$, 75 % du silicium occupe le site 8f et 25 % le site 8j tandis que pour $UCo_{10}Si_2$ plus de 90 % du silicium se situe en 8f. Le silicium plus volumineux que le fer ou le cobalt ($r_{Si} = 1,32 \text{ \AA}$, $r_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$ et $r_{Co} = 1,25 \text{ \AA}$) se place préférentiellement dans les sites 8f qui sont ceux offrant la plus grande distance U-Fe,Si ou U-Co,Si (Tableau IX).

Afin d'appréhender qualitativement le transfert électronique de l'uranium vers la bande 3d du métal dans ces siliciures, nous avons comparé les paramètres cristallins de $UFe_{10}Si_2$ à ceux des composés isotopes de terres rares $TFe_{10}Si_2$ (29). La comparaison n'est effectuée qu'avec les composés du fer puisque les composés $TCo_{10}Si_2$ n'existent pas.

Les paramètres a et c des siliciures $TFe_{10}Si_2$ diminuent régulièrement avec la taille des ions T^{3+} (Fig. 25). Si l'uranium était tétravalent dans le siliciure $UFe_{10}Si_2$, sa taille serait comparable à celle de l'ion Ho^{3+} ($r_{Ho^{3+}} = 0,97 \text{ \AA}$) et par conséquent, les paramètres de $UFe_{10}Si_2$ devraient être voisins de ceux de $HoFe_{10}Si_2$, ce qui n'est pas le cas.

Distances interatomiques (Å)										
Siliciures	U-U			U-Fe, Si ou U-Co, Si			Fe, Si-Fe, Si ou Co, Si-Co, Si			
	2a - 2a	2a - 8f	2a - 8i	2a - 8j	8f - 8f	8f - 8i	8f - 8j	8i - 8i	8i - 8j	8j - 8j
UFe ₁₀ Si ₂	4,721 (x2)	3,186 (x8)	2,993 (x4)	2,992 (x8)	2,360 (x2)	2,566 (x4)	2,416 (x 4)	2,384 (x1) 2,900 (x4)	2,628 (x2) 2,632 (x2)	2,599 (x2)
UCo ₁₀ Si ₂	4,629 (x2)	3,133 (x8)	2,936 (x4)	2,942 (x8)	2,314 (x2)	2,520 (x4)	2,374 (x4)	2,364 (x1) 2,855 (x4)	2,571 (x2) 2,588 (x2)	2,568 (x2)

Tableau IX

Distances interatomiques dans les siliciures UFe₁₀Si₂ et UCo₁₀Si₂.

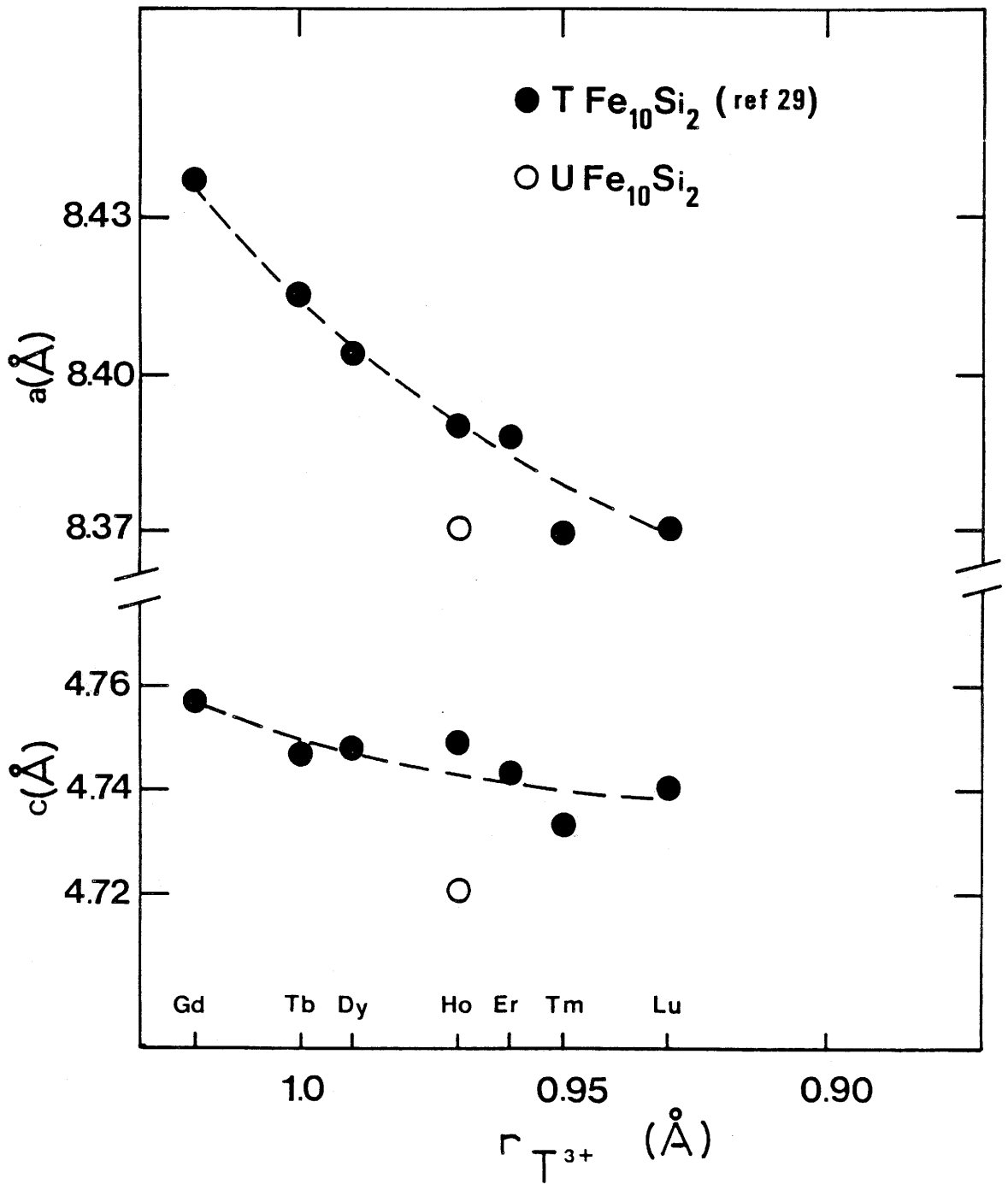


Fig. 25 Variation en fonction du rayon ionique de l'élément T, à l'état trivalent, des paramètres cristallins des siliciures $TFe_{10}Si_2$ et $UFe_{10}Si_2$.

III.A.1.b. La solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$

Le cobalt peut entièrement se substituer au fer dans la solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ de type $ThMn_{12}$ et on devrait s'attendre à une variation quasi linéaire des paramètres a et c en fonction de x , si l'on suppose que le silicium ne change pas de site. Cette hypothèse se vérifie pour des compositions où $x \leq 7$. Au-delà on observe une décroissance plus rapide du paramètre a alors que le paramètre c passe par un minimum peu prononcé que l'on peut situer entre $x = 7,5$ et $x = 9,5$ (Tableau X et Fig. 26).

La variation des paramètres a et c pour $x > 7$ peut s'expliquer en considérant un changement de la distribution du silicium entre les sites 8f et 8j. En effet, nous avons vu précédemment que dans $UFe_{10}Si_2$, 75 % du silicium occupent le site 8f et 25 % le site 8j, par contre, dans $UCo_{10}Si_2$ la quasi-totalité du silicium (> 90 %) se situe en 8f (Tableau VIII). Si pour $7 < x \leq 10$, le silicium quitte progressivement le site 8j pour remplir préférentiellement le site 8f, il y a donc en 8f un remplacement progressif d'atomes d'élément de transition par des atomes de silicium plus volumineux. Ceci conduit à un élargissement des distances 8f - 8f qui gouvernent directement l'évolution du paramètre c (Fig. 23). Consécutivement, les atomes de silicium laissent leur place en 8j aux atomes d'élément de transition (Fe ou Co) plus petits. Cette dernière substitution s'accompagne d'une réduction des distances 8j - 8j qui influence la valeur du paramètre a (Fig. 23). Ainsi une augmentation du paramètre c et une décroissance plus rapide du paramètre a sont observées dans la zone de concentrations riches en cobalt ($x > 7$). La variation de la valeur des paramètres en fonction de la composition confirme bien que la répartition du silicium est différente dans $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$.

III.A.2. Propriétés magnétiques des composés $UFe_{10}Si_2$, $UCo_{10}Si_2$ et $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$

III.A.2.a. Les siliciures $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$

La variation thermique de l'aimantation de $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$ montre que ces deux composés sont ferromagnétiques respectivement en dessous de 640 K et 510 K (Fig. 27 et Tableau X). D'autres auteurs ont confirmé récemment ces valeurs (43, 44).

U(Fe _{10-x} Co _x)Si ₂						
x	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	T _C (K)	M _(4,2K) (μ _B /g.f.)	M _(295K) (μ _B /g.f.)
0	8,370	4,721	330,7	640 ± 10	12,45	11,64
1	8,368	4,705	329,5	675 ± 10	12,97	12,35
2	8,360	4,696	328,2	716 ± 10	13,16	11,96
3	8,344	4,682	326,0	735 ± 10	11,63	10,99
4	8,341	4,666	324,6	745 ± 10	10,31	9,77
5	8,338	4,648	323,1	750 ± 10	9,57	9,30
6,5	8,334	4,633	321,8	738 ± 10	8,18	8,65
7,5	8,301	4,614	317,9	703 ± 10	7,70	7,27
8,5	8,291	4,612	317,0	647 ± 10	6,63	6,48
9,5	8,244	4,614	313,6	546 ± 10	5,66	5,32
9,8	8,240	4,625	314,0	528 ± 10	5,14	5,09
10	8,236	4,629	314,0	510 ± 10	5,10	4,94

Tableau X

Données radiocristallographiques (paramètres et volume de la maille) et magnétiques (température de Curie et aimantation) des siliciures U(Fe_{10-x}Co_x)Si₂.

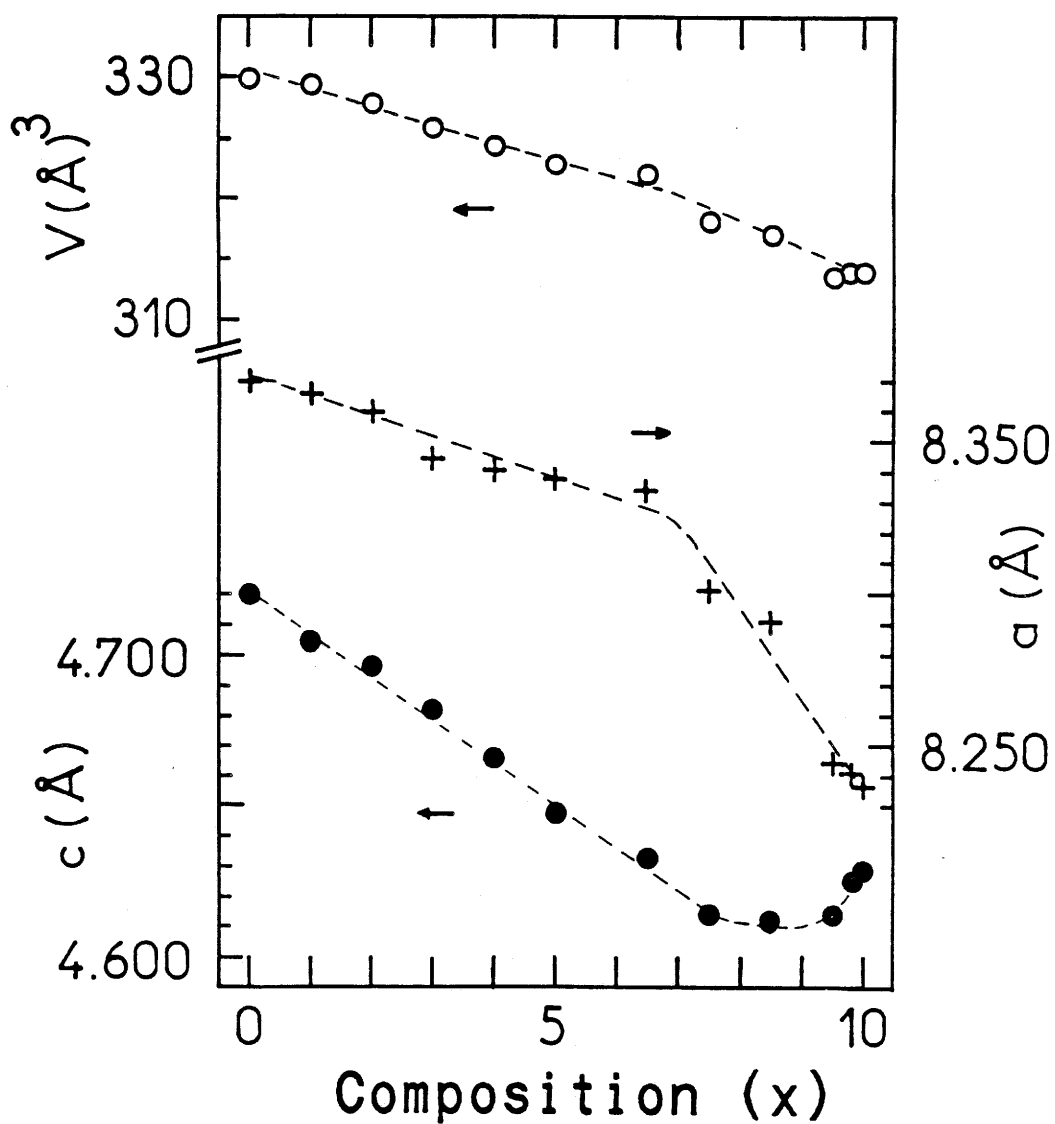


Fig. 26. Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins et du volume de la maille des siliciures $U(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$.

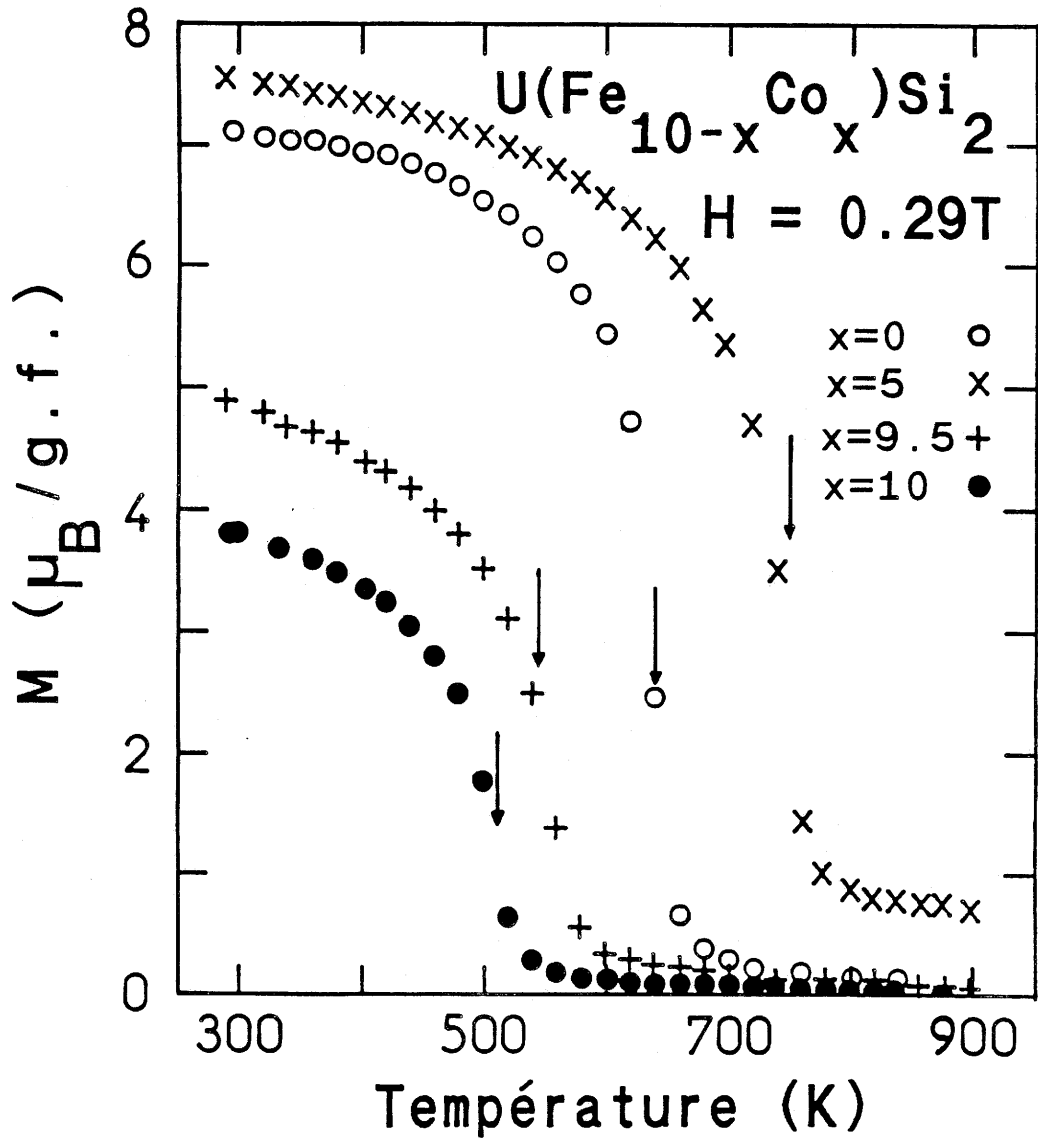


Fig. 27 Variation thermique de l'aimantation de quelques siliciures $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ ((↓) indique la température de Curie).

L'uranium dans le composé $UFe_{10}Si_2$ est vraisemblablement porteur d'un moment magnétique puisque les températures de Curie observées sont nettement supérieures à celle des composés isotopes contenant une terre rare non magnétique $YFe_{10}Si_2$ ($T_C = 535$ K) ou magnétique $TFe_{10}Si_2$ ($T = Sm \rightarrow Tm$) (45).

Contrairement à ce qui est observé pour $UCo_{10}Si_2$, l'aimantation à saturation n'est pas atteinte dans un champ de 2 T à 4,2 K pour $UFe_{10}Si_2$ (Fig. 28). L'aimantation pour le composé à base de fer ($M^{4,2K} = 12,45 \mu_B/UFe_{10}Si_2$ sous 2 T) est toutefois nettement plus élevée que celle observée pour le composé à base de cobalt ($M^{4,2K} = 5,1 \mu_B/UCo_{10}Si_2$). Cependant, ce dernier présente un plus large cycle d'hystérésis et l'aimantation rémanente représente 40 % de l'aimantation mesurée sous 2T (Fig. 28).

Afin d'estimer le champ magnétique d'anisotropie H_A de ces deux composés, nous avons effectué des mesures d'aimantation de poudres préalablement orientées dans une résine sous un champ de 2 Tesla à la température ambiante. Les mesures d'aimantation en fonction du champ ont été réalisées dans chaque cas parallèlement et perpendiculairement à la direction de facile aimantation (Fig. 29). L'extrapolation des courbes $M = f(H)$ à 295 K permet d'obtenir un ordre de grandeur du champ d'anisotropie : $H_A \sim 3,3$ T pour $UFe_{10}Si_2$ et $H_A \sim 3,9$ T pour $UCo_{10}Si_2$. Ces valeurs demeurent faibles comparées à celle de $SmFe_{10}Si_2$ par exemple ($H_A = 12$ T) à 295 K (46).

III.A.2.b. La solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$

Les composés $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ avec $0 \leq x \leq 10$ sont tous ferromagnétiques (Fig. 27 et Tableau X). Quand le taux de cobalt augmente, T_C passe par un maximum pour $x \sim 5$ (Fig. 30a), ce composé possède une température de Curie bien supérieure (750 K) à celle des composés extrêmes $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$. Ce type d'évolution de T_C en fonction du taux de cobalt a déjà été signalé dans d'autres systèmes comme $Y(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ ou $Nd(Fe_{9-x}Co_x)Si_2$ (33, 49). Ce résultat s'explique par l'existence de distances Fe - Fe courtes inférieures à 2,44 Å, distance en dessous de laquelle les interactions d'échange peuvent devenir négatives, en accord avec

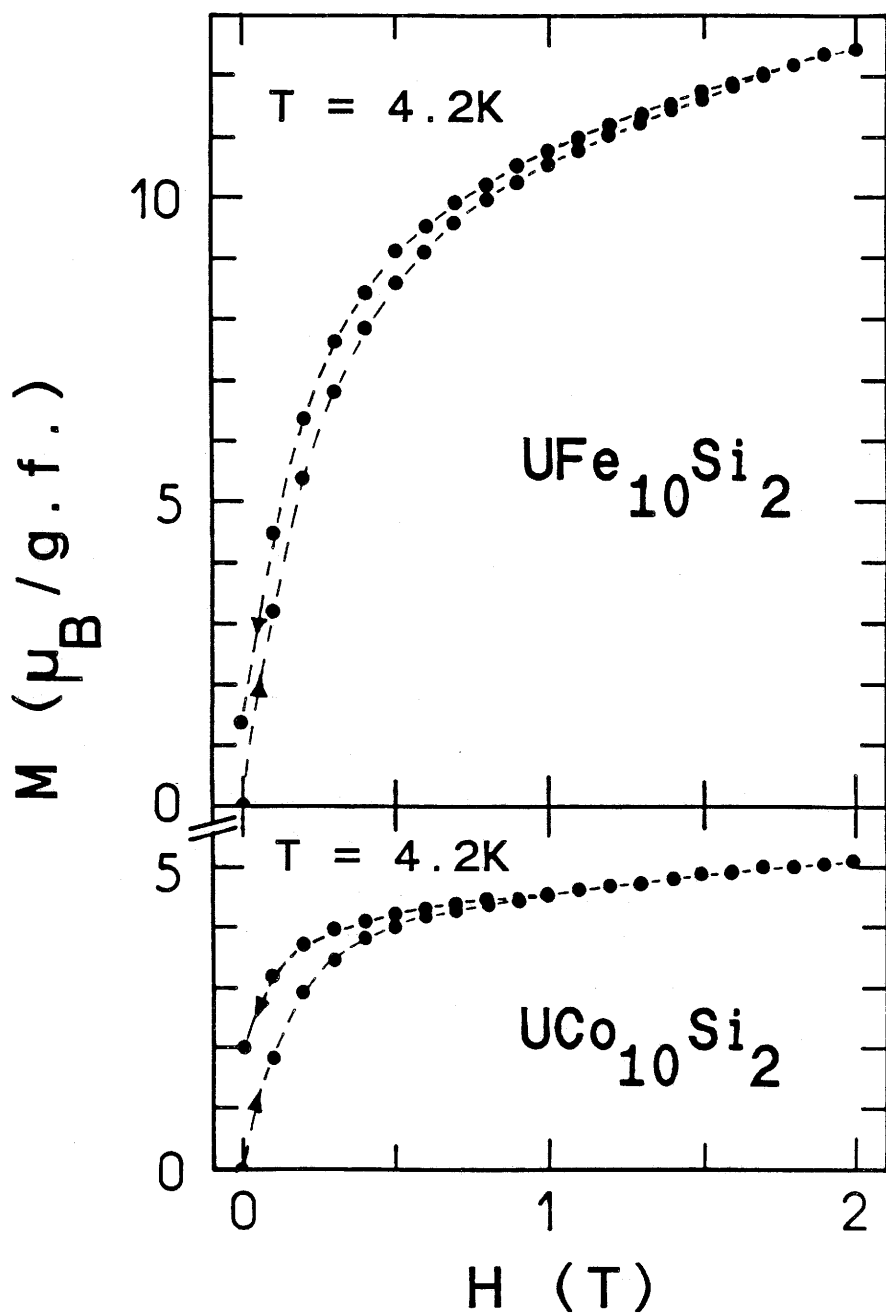


Fig. 28 Variation à 4,2 K de l'aimantation de $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ et $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ en fonction du champ magnétique appliqué.

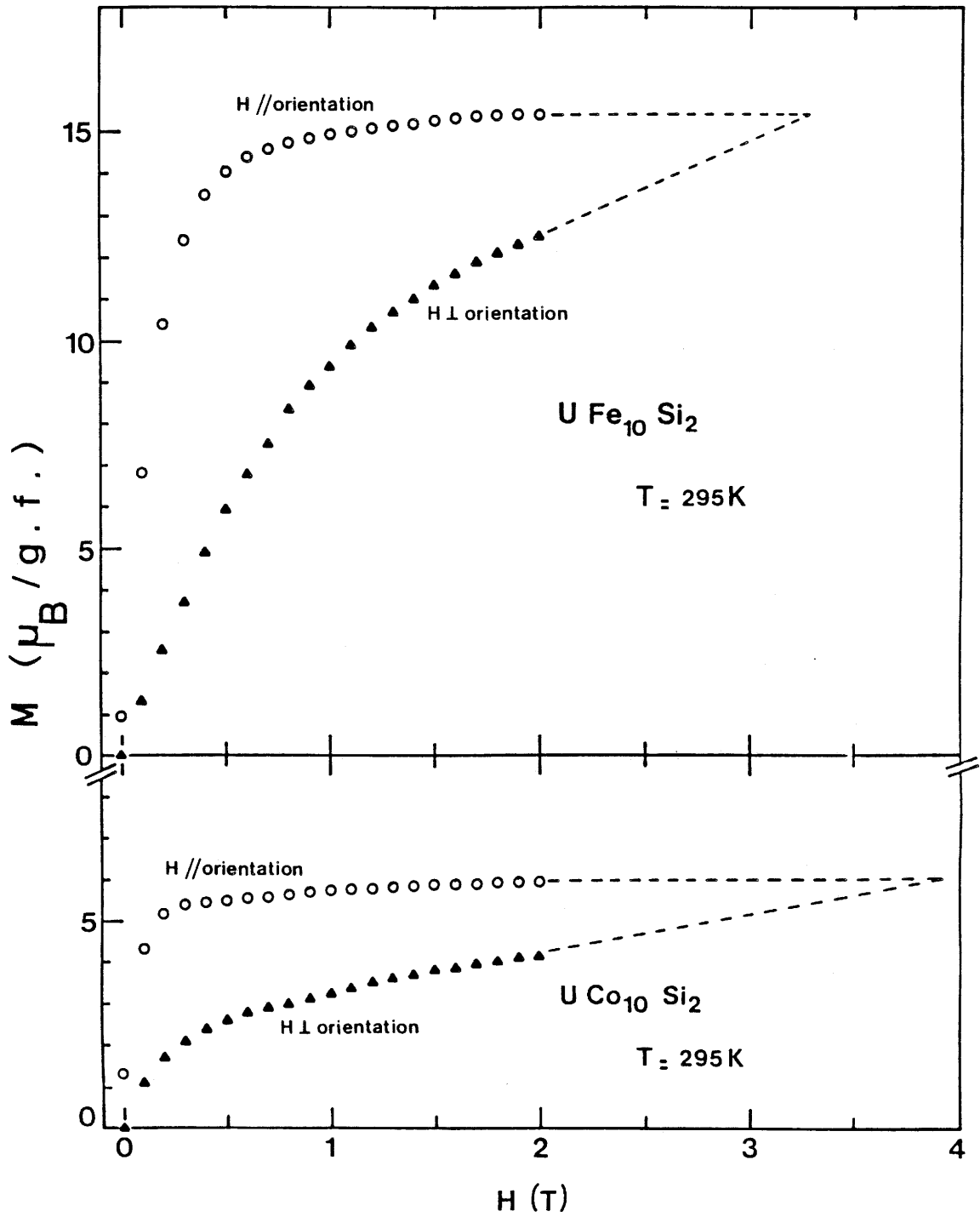


Fig. 29 Variation en fonction du champ appliqué à 295 K de l'aimantation d'une poudre orientée de $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$. Estimation du champ d'anisotropie.

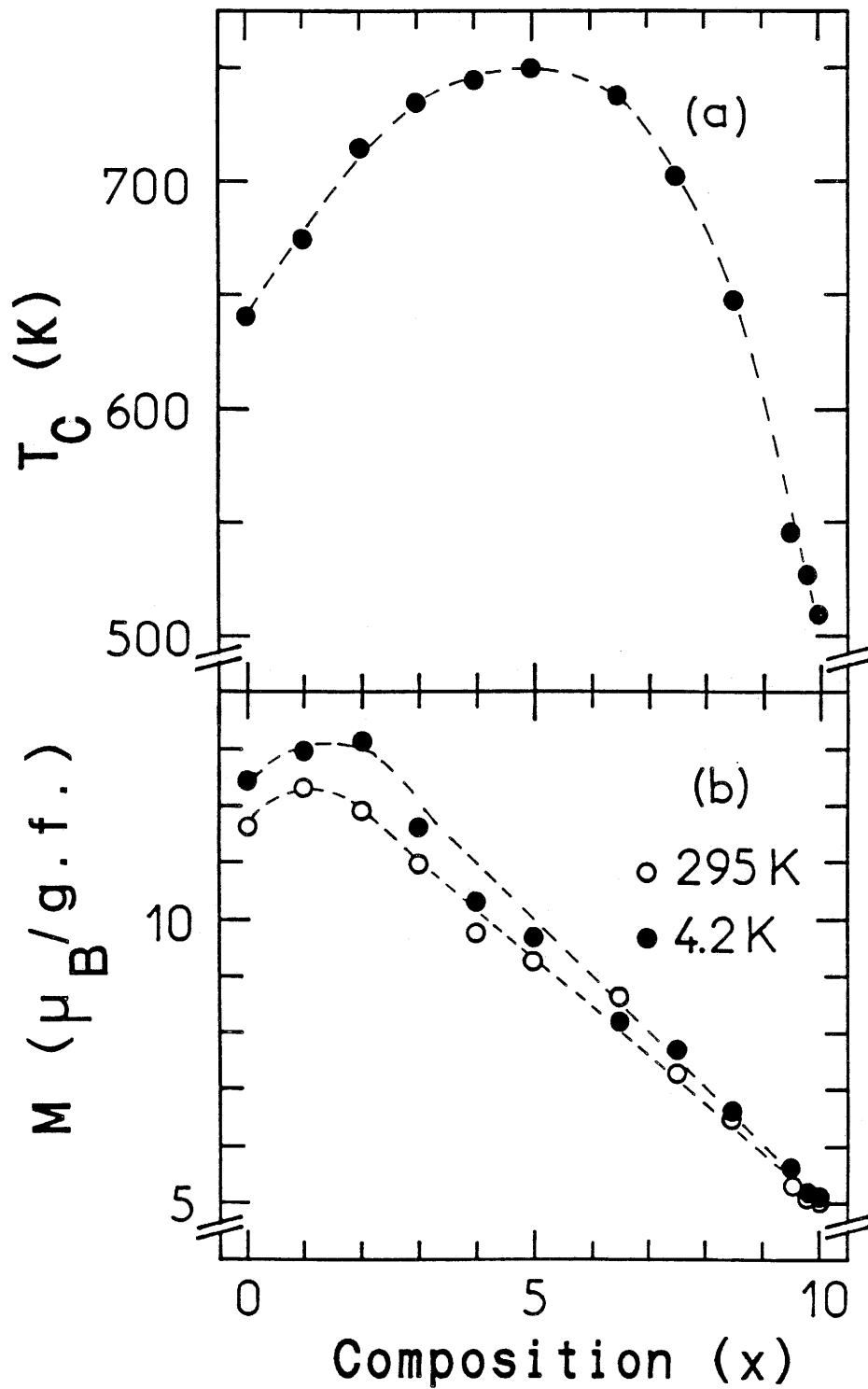


Fig. 30 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C et de l'aimantation M mesurée sous un champ de 2 T à 4,2 K et 295 K des siliciures $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$.

la courbe de Slater-Néel. Dans $UFe_{10}Si_2$, plusieurs distances Fe - Fe sont inférieures à cette valeur critique : $2 \times (8f - 8f)$, $4 \times (8f - 8j)$ et $1 \times (8i - 8i)$ (cf. Tableau IX). Si dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 5$, les atomes de cobalt remplacent préférentiellement ceux de fer du site 8j, le nombre d'interactions négatives va diminuer, ce qui entraîne une augmentation de la température de Curie. Par contre, pour $x > 5$, si le rapport Fe / Co dans ce site 8j reste pratiquement constant, le remplacement du fer par le cobalt (plus petit) va entraîner une diminution des distances entre éléments de transition, induisant une diminution de l'ensemble des interactions d'échange, d'où une chute de la température de Curie. La substitution préférentielle du cobalt au fer dans le site 8j sera montrée par l'étude de ce système par résonance Mössbauer.

Avec l'augmentation du taux de cobalt, l'aimantation à saturation passe par un maximum pour $1 \leq x \leq 2$ (Fig. 30b). Un comportement analogue a déjà été observé dans d'autres systèmes contenant du fer et du cobalt comme $Y(Fe_{10-x}Co_x)V_2$ (47). Ces résultats peuvent s'expliquer à partir du modèle de bande rigide dans lequel on suppose que la forme des deux sous-bandes (\uparrow) et (\downarrow) est identique pour les deux composés à base de fer ou de cobalt (Fig. 8). Dans une première étape, pour de faibles valeurs du taux de cobalt les deux sous-bandes se rempliraient de manière inégale de telle sorte que l'effet global soit une augmentation de l'aimantation (Fig. 8c). Pour des concentrations plus élevées en cobalt $x > 2$ les électrons ne rempliraient que la sous-bande relative aux états de spin (\downarrow), la sous-bande de spins (\uparrow) étant déjà pleine, ce qui entraîne une diminution de l'aimantation (Fig. 8b).

III.A.3. Etude par résonance Mössbauer des composés $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$

La spectroscopie Mössbauer apparaissait être une technique bien adaptée pour confirmer sans ambiguïté la localisation du fer, donc du cobalt dans les composés substitués $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$.

L'étude a été réalisée à la température ambiante par résonance Mössbauer du ^{57}Fe pour $x = 0 ; 1 ; 3 ; 5 ; 8,5$ et $9,5$. Les spectres obtenus sont rassemblés à la figure 31.

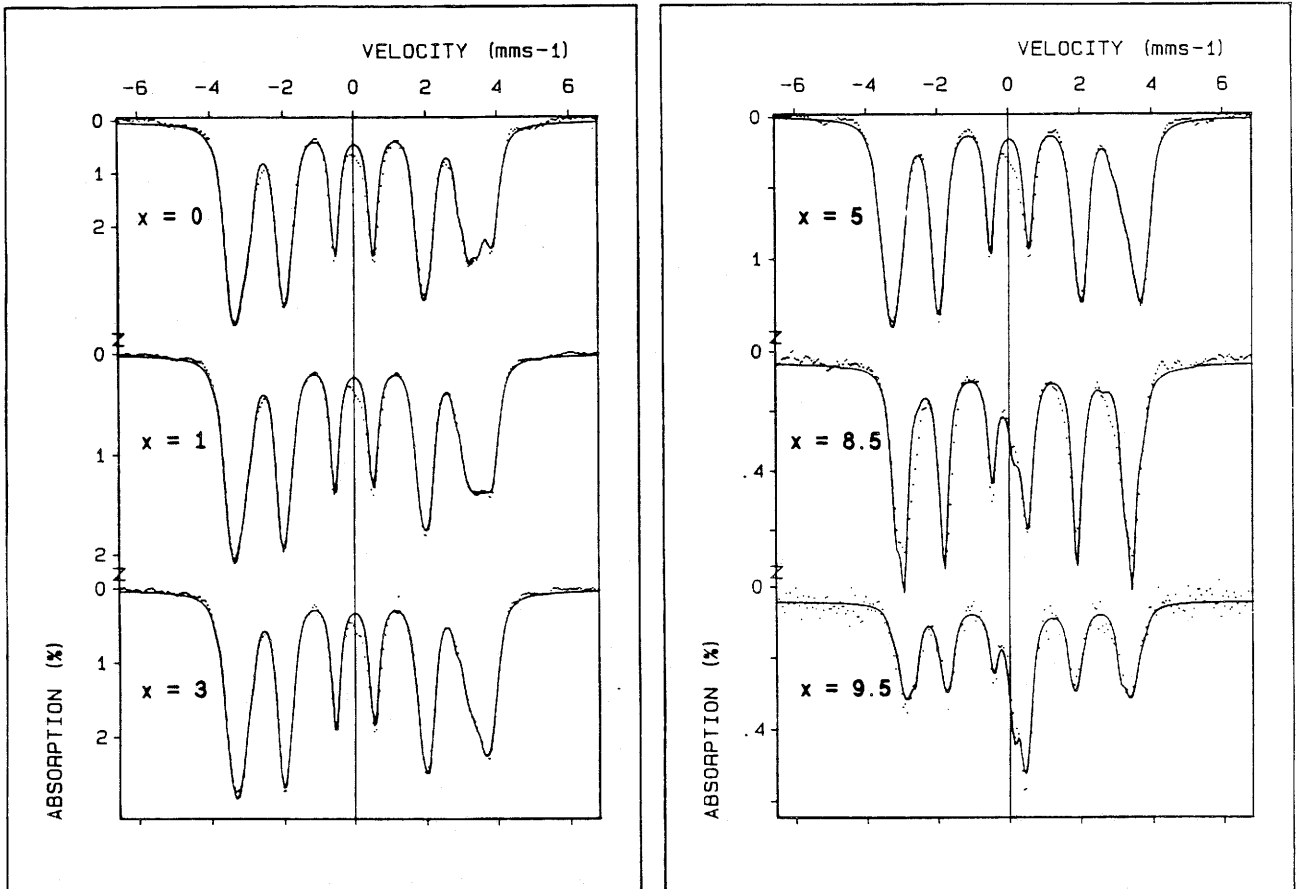


Fig. 31 Spectre de résonance Mössbauer du ^{57}Fe , enregistré à 295 K, de quelques siliciures $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$.

Ces spectres ont été retrouvés par simulation à partir de trois sextuplets correspondants au fer dans les trois sites de la structure de type ThMn_{12} (Fig. 23) soit : 8f, 8i et 8j.

La sensibilité de la technique permet de détecter de très faibles quantités de fer libre (< 2 %) présent dans les échantillons. De plus, quand le taux de cobalt augmente un doublet apparaît nettement sur les spectres ($\delta = 0,24$ mm) pour $x \geq 8,5$ caractéristique d'une phase parasite paramagnétique non détectée par diffraction des RX.

L'attribution des trois sextuplets A, B, C par rapport aux trois sites possibles pour le fer dans $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ a été réalisée en tenant compte du nombre de plus proches voisins et des distances moyennes Fe - Fe pour chaque site ; mais aussi en nous référant à notre étude cristallographique de $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$:

- (i) les atomes de fer situés en 8f, 8i et 8j possèdent respectivement $10 = [2(8f)+4(8i)+4(8j)]$, $13 = [4(8f)+5(8i)+4(8f)]$ et $10 = [4(8f)+4(8i)+2(8j)]$ plus proches voisins en ne tenant pas compte des atomes d'uranium (Tableau IX).
- (ii) les résultats fournis par l'étude cristallographique sur poudre révèle que le silicium occupe : $3/8$ du site 8f et $1/8$ du site 8j. A partir de ces résultats, les atomes placés en 8f, 8i et 8j possèdent respectivement : 8,75 ; 11 et 8,25 proches voisins Fe.
- (iii) la distance moyenne Fe - Fe pour un atome de fer situé en 8f, 8i et 8j est respectivement de 2,477 Å, 2,691 Å et 2,559 Å.

Dans ces conditions, le site 8i qui possède à la fois le plus grand nombre de voisins et la plus grande distance moyenne Fe - Fe (2,691 Å) doit posséder le plus grand champ hyperfin. L'attribution pour les deux autres sites 8f et 8j est plus délicate, puisque 8f possède un plus grand nombre de voisins Fe que 8j, alors que pour ce site 8j la distance moyenne Fe - Fe est la plus grande. Cependant, le taux d'occupation du fer donné par les intensités relatives des trois sextuplets (24 %, 39,8 %, 35,7 %) peut être comparé aux valeurs trouvées à partir de notre étude cristallographique (25 % (8f) - 40 % (8i) - 35 % (8j)). Elle nous permet donc d'attribuer sans ambiguïté les 3 sextuplets A, B et C respectivement aux sites 8f, 8i et 8j (Tableau XI).

SEXTUPLETS											
x	A (8f)				B (8f)				C (8j)		
	B _{hf} (T)	δ (mm/s)	%	B _{hf} (T)	δ (mm/s)	%	B _{hf} (T)	δ (mm/s)	%	B _{hf} (T)	δ (mm/s)
0	18,9	0,01	24,5	22,3	0,10	39,8	21,1	-0,04	35,7		
1	19,8	-0,002	28,1	22,4	0,12	42,0	21,7	-0,04	29,9		
3	20,3	-0,002	31,5	22,3	0,12	48,5	21,8	-0,04	20,0		
5	20,6	-0,002	32,1	21,7	0,12	57,6	21,2	-0,04	10,3		
8,5	20,0	-0,002	20,3	20,8	0,10	76,7	21,1	-0,04	3,0		
9,5	-	-	-	19,6	0,10	100,0	-	-	-		

Tableau XI

Paramètres hyperfins déduits des spectres Mössbauer, enregistrés à la température ambiante, des siliciures U(Fe_{10-x}Co_x)Si₂ recuits à 850°C.

La figure 32 montre l'occupation par le fer des différents sites 8f, 8i et 8j quand le taux de cobalt augmente ; cette occupation a été calculée à partir des pourcentages obtenus par résonance Mössbauer (Tableau XI). Lorsque le taux de cobalt croît, le taux de fer diminue dans tous les sites. Cependant, un écart positif pour les sites 8f et 8i et un écart négatif pour le site 8j sont observés par rapport à une loi de dilution parfaite (Fig. 32). Ainsi le taux de fer dans le site 8j décroît très rapidement quand le taux de cobalt augmente pour $0 \leq x \leq 5$ puis varie très faiblement pour $5 < x < 10$. Pour le composé correspondant à $x = 9,5$, il ne reste plus qu'un seul site occupé par le fer : le site 8i (Tableau XI).

Ces résultats confirment bien la substitution préférentielle du cobalt au fer dans le site 8j : ceci est en accord avec la variation de la température de Curie en fonction du taux de cobalt observée pour la solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$.

III.A.4. Conclusion

Nous avons montré par un affinement structural à l'aide de la méthode de Rietveld que dans les composés $UFe_{10}Si_2$, $UCo_{10}Si_2$ et leur solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ de type $ThMn_{12}$ le silicium occupait préférentiellement le site 8f et que cette tendance était d'autant plus prononcée que le taux de cobalt était plus élevé.

Par ailleurs, le recoupement des études radiocristallographique, magnétique et de résonance Mössbauer ont permis de montrer sans ambiguïté que le cobalt se localisait préférentiellement dans le site 8j. Cette localisation a permis d'interpréter notamment la variation de la température de Curie pour les composés $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$.

Les composés de l'uranium $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$ ont un comportement magnétique différent des composés isotypes de terres rares. Le composé du fer $UFe_{10}Si_2$ a une température de Curie ($T_C = 640$ K) plus élevée que celle du composé contenant du cobalt ($T_C = 510$ K). Avec les composés isotypes à base de terres rares c'est l'inverse qui est observé : $YFe_{10}V_2$ ($T_C = 547$ K), $YCo_{10}V_2$ ($T_C = 611$ K) ; $GdFe_{11}Ti$ ($T_C = 592$ K) et $GdCo_{11}Ti$ ($T_C = 1080$ K) (47, 48). Cette différence de comportement ne pourra être expliquée qu'à l'aide d'études complémentaires, notamment de

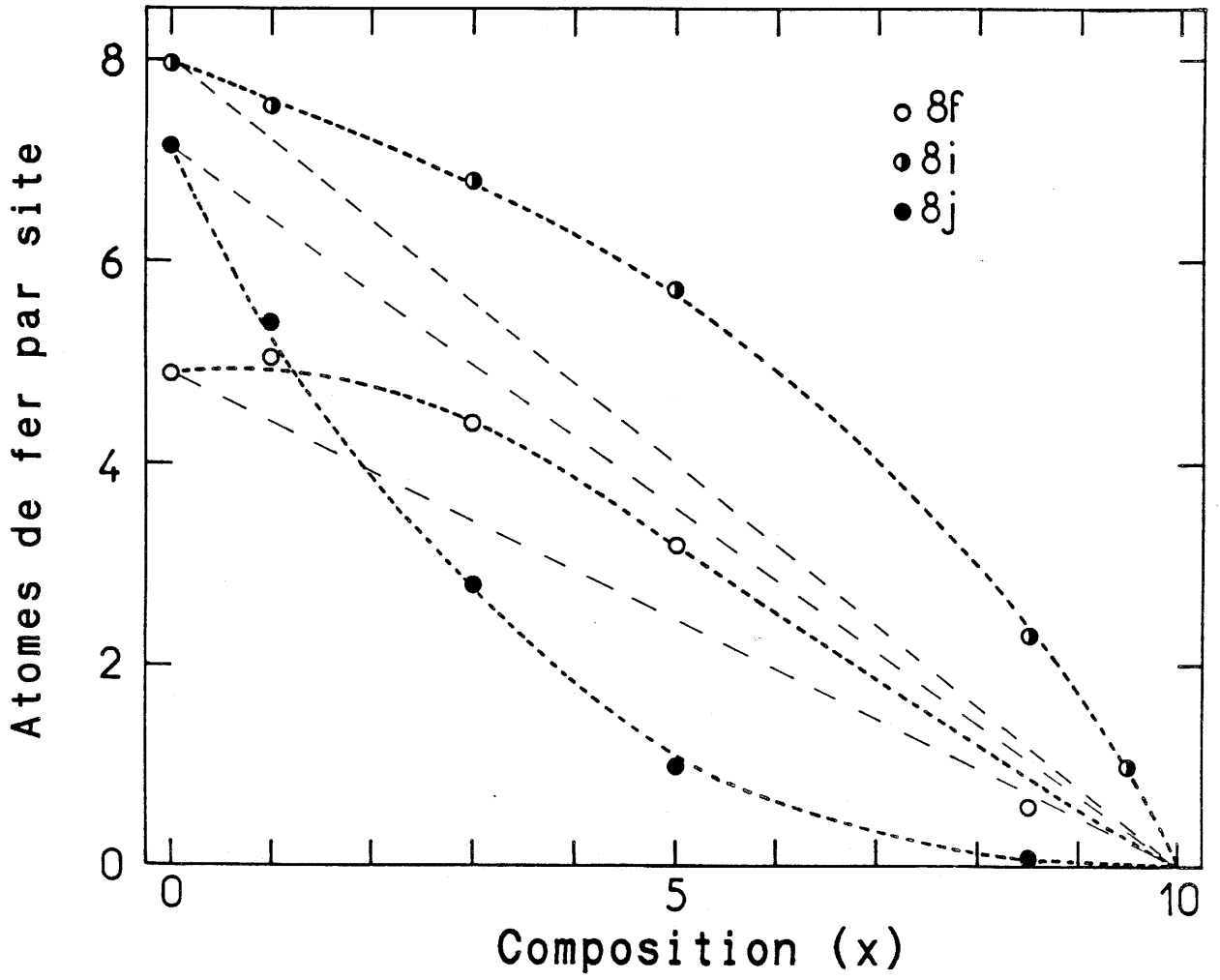


Fig. 32 Variation en fonction de la composition du nombre d'atomes de fer dans les sites 8f, 8i et 8j de la solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$.

diffraction des neutrons pour déterminer les structures magnétiques et le moment porté par les atomes d'uranium dans les composés à base de fer et de cobalt.

Enfin, la substitution fer-cobalt a permis d'obtenir avec la solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ des températures de Curie (T_C (max) = 750 K pour $x = 5$) plus élevées que celles des composés limites $UFe_{10}Si_2$ ($T_C = 640$ K) et $UCo_{10}Si_2$ ($T_C = 510$ K).

III.B. LES SILICIURES $U_2M_{17-y}Si_y$ AVEC $M = Fe, Co$

Rappelons qu'aucun composé binaire U_2M_{17} avec $M = Fe, Co$ ne peut être préparé par des moyens de synthèse classique. En revanche, le remplacement partiel de M par le silicium nous a permis de stabiliser les composés $U_2M_{17-y}Si_y$ dont le domaine d'existence dépend de la nature de M .

III.B.1. Domaine d'existence des composés $U_2M_{17-y}Si_y$

III.B.1.a. $U_2Fe_{17-y}Si_y$

L'analyse par microsonde électronique et par diffraction X des siliciures obtenus après fusion et trempe montre que leur domaine d'existence est relativement large ($3,3 \leq y \leq 4,5$). Les profils de concentration déterminés sur ces composés, témoignent de leur bonne homogénéité (Fig. 33). Les échantillons $U_2Fe_{17-y}Si_y$ obtenus pour $y < 3,3$ et $y > 4,5$ correspondent à des mélanges de phases constitués respectivement de (UFe_2 , $UFe_{10}Si_2$ et $U_2Fe_{13,7}Si_{3,3}$) d'une part et de (UFe_2Si_2 , $FeSi$ et $U_2Fe_{12,5}Si_{4,5}$) d'autre part.

Après un recuit à 850°C, $U_2Fe_{17-y}Si_y$ se décompose en donnant en particulier $UFe_{10}Si_2$.

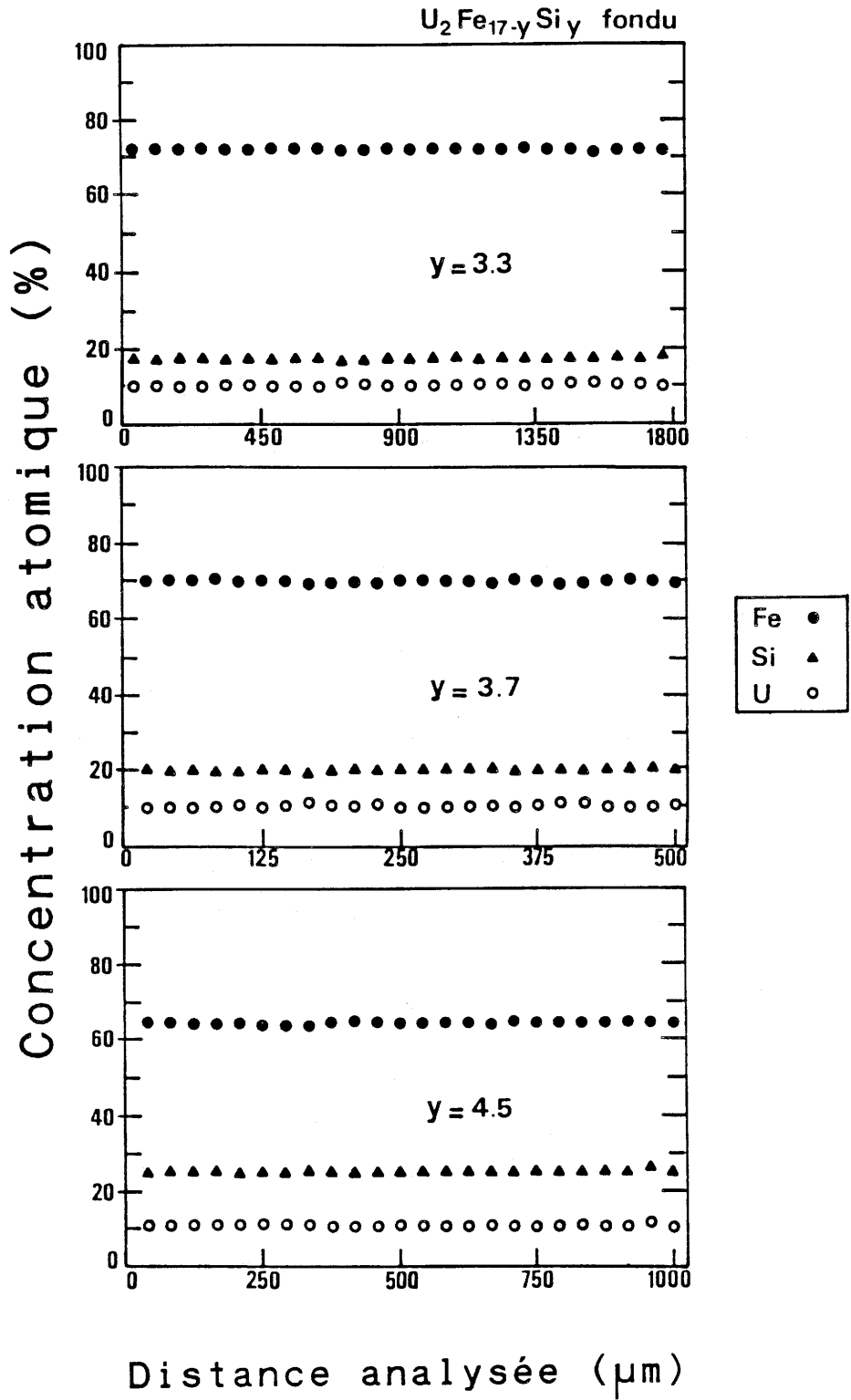


Fig. 33 Profil de la concentration atomique en uranium, fer et silicium des composés $U_2Fe_{17-y}Si_y$ ($y = 3,3 ; 3,7$ et $4,5$) obtenus après fusion et trempe.

III.B.1.b. $U_2Co_{17-y}Si_y$

Avec le cobalt, seul le composé correspondant à $y = 2$ a pu être obtenu comme phase pure. Ce n'est qu'après un recuit à $850^\circ C$, température à laquelle le composé est stable, que l'échantillon devient très homogène en composition (Fig. 34).

III.B.2. Propriétés structurales des composés $U_2M_{17-y}Si_y$

III.B.2.a. $U_2Fe_{17-y}Si_y$ ($3,3 \leq y \leq 4,5$)

Les spectres de diffraction X sur poudre des siliciures sont donnés à la figure 35. L'acquisition des données a été réalisée à l'aide d'une méthode de comptage pas à pas tous les $0,02^\circ$ (2θ) avec un temps d'acquisition de 20 s par pas.

Les spectres relatifs aux compositions $y = 3,3$; $3,5$ et $3,7$ (Fig. 35a-b-c) ressemblent à celui calculé pour $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$ en utilisant le type structural Th_2Ni_{17} (Fig. 35A). Dans ce spectre simulé, le silicium a été distribué statistiquement entre les quatre sites possibles pour l'élément de transition. On peut cependant constater des différences entre les intensités de certaines raies des spectres expérimentaux et calculé. En particulier, sur les spectres expérimentaux, les pics de diffraction correspondant aux familles de plans (010), (020), (012), (120) et (022) par exemple, ont une intensité très faible voire nulle. Ce résultat indique que le type structural adopté par ces siliciures pour $3,3 \leq y \leq 3,7$ n'est pas exactement celui de Th_2Ni_{17} .

Les spectres correspondant aux compositions $4 \leq y \leq 4,5$ montrent une disparition progressive de certaines raies caractéristiques du type Th_2Ni_{17} comme par exemple celles relatives aux plans (011), (021) ou (123) (Fig. 35A, d, e, f). Dans une première approche, ces spectres peuvent s'indexer à l'aide d'une maille hexagonale du type Gd_2Fe_{17} (Fig. 4d). Cette maille se déduit de celle de type $CaCu_5$, par un remplacement partiel des atomes d'uranium par des "haltères" de fer dans une proportion qui permet de conserver la stoechiométrie 2-17. Le spectre théorique correspondant à $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$, donné à la figure 35B, a été calculé en considérant une distribution statistique du fer et du silicium dans le type structural Gd_2Fe_{17} .

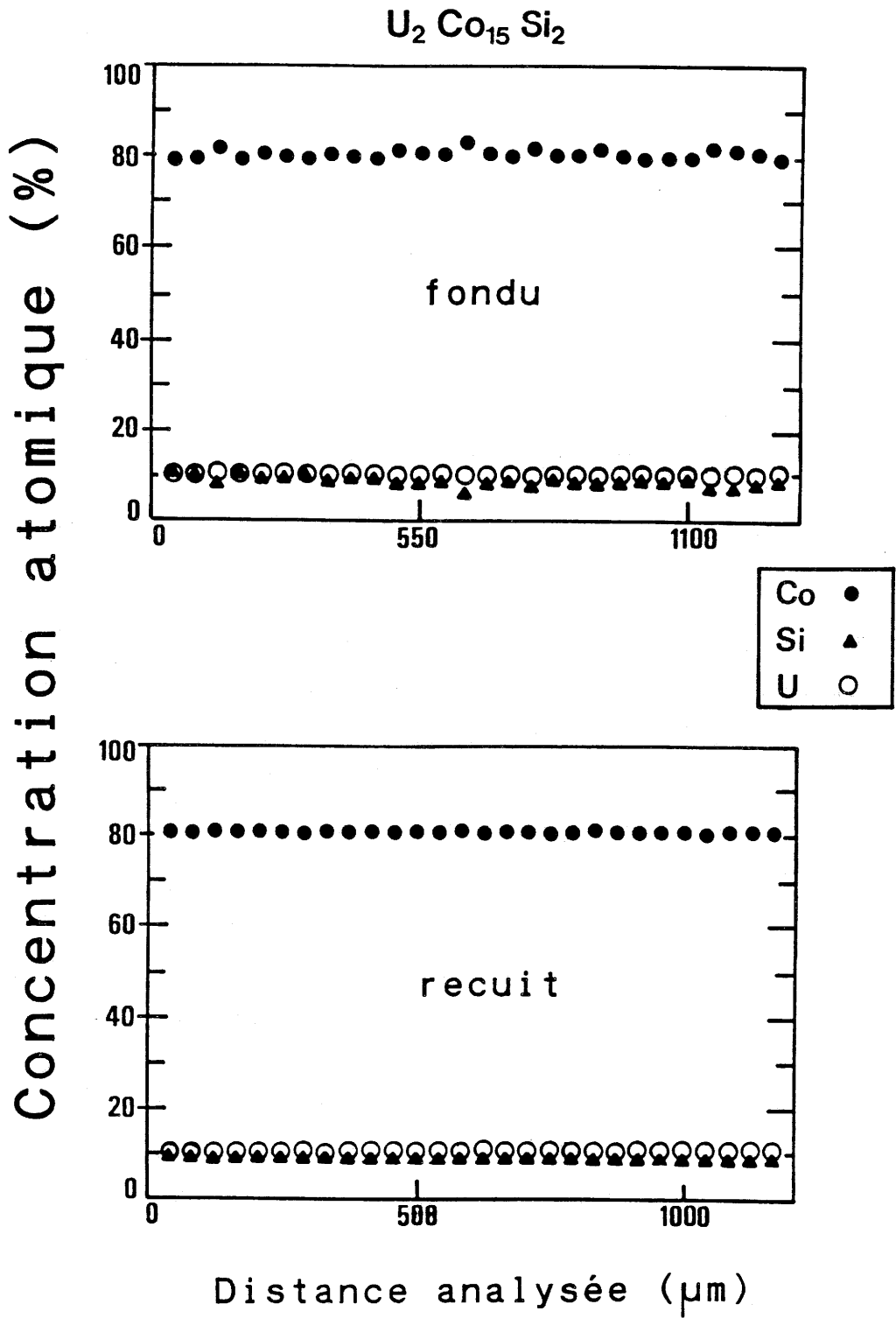


Fig. 34 Profil de la concentration atomique en uranium, cobalt et silicium de $U_2Co_{15}Si_2$ fondu ou recuit à 850°C.

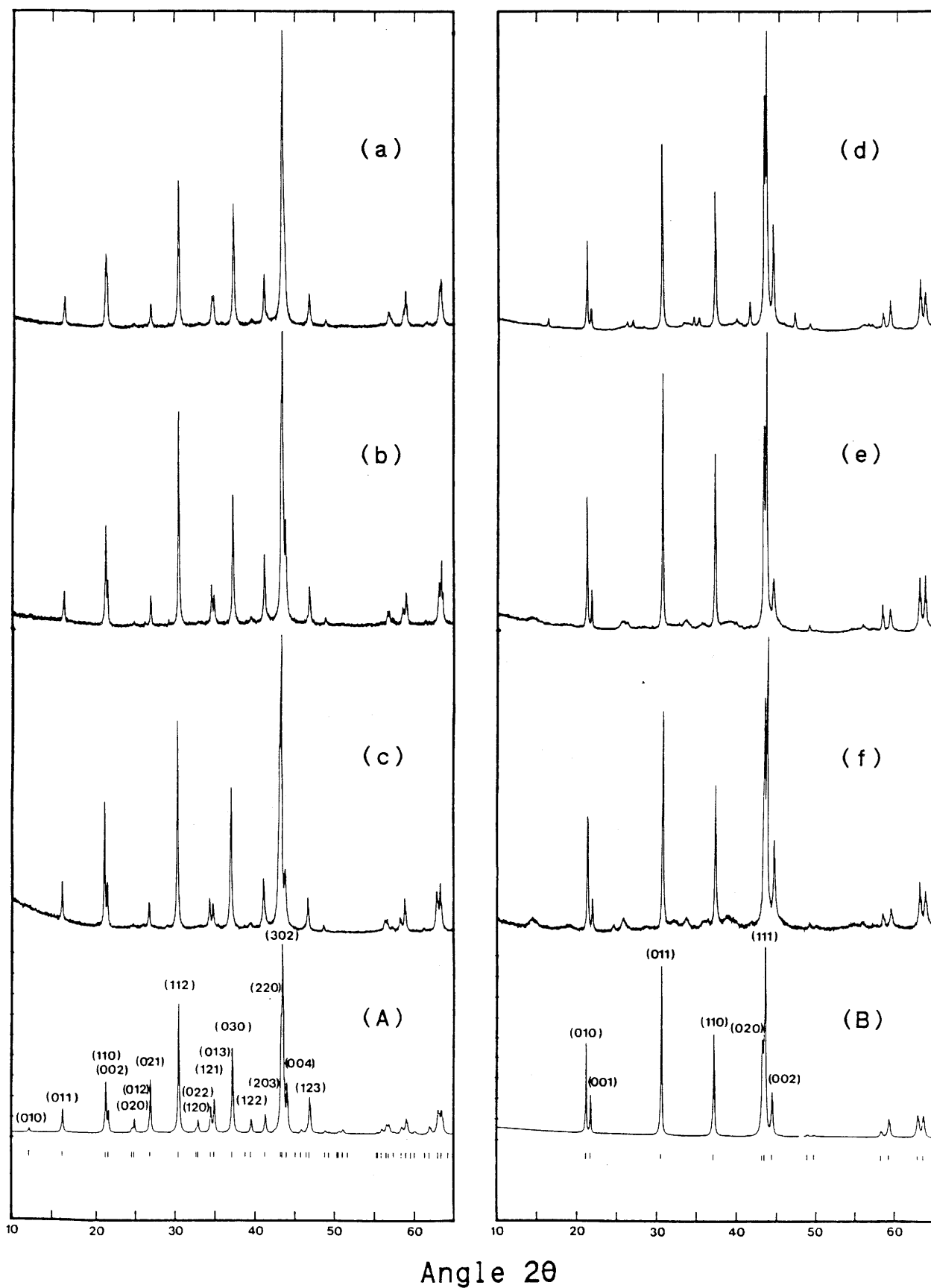


Fig. 35 Spectres de diffraction X sur poudre de $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Si}_y$ avec $y = 3,3$ (a) ; $3,5$ (b) ; $3,7$ (c) ; $4,0$ (d) ; $4,2$ (e) et $4,5$ (f). Spectres calculés pour $\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$ (A) de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ et pour $\text{U}_2\text{Fe}_{12,8}\text{Si}_{4,2}$ (B) de type $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$.

Le passage du type structural $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ au type $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ lorsque le taux de silicium croît dans $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Si}_y$ s'accompagne de l'apparition de raies de diffraction larges et de faible intensité qui pourraient résulter de la présence de faibles quantités d'une phase rhomboédrique de type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, notamment visible pour $y = 4,5$ (Fig. 35f).

Des études sur monocristal ont donc été entreprises pour clarifier et préciser les changements structuraux observés dans la solution solide $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Si}_y$.

■ *Etude sur monocristal et sur poudre de $\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$*

L'étude d'un cristal en chambre de Buerger sur film révèle une symétrie hexagonale appartenant au groupe de Laüe 6/mmm avec des paramètres de maille $a = b = 8,33 \text{ \AA}$ et $c = 8,22 \text{ \AA}$. La seule règle d'existence des réflexions observées est (h, h, l) avec $l = 2n$, ce qui est caractéristique des groupes d'espace $\text{P}6_3/\text{mmc}$, $\text{P}6_3\text{mc}$ et $\text{P}\bar{6}2\text{c}$. Par analogie avec la structure idéale de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, nous avons choisi le même groupe d'espace centrosymétrique $\text{P}6_3/\text{mmc}$.

L'étude des réflexions à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles a été réalisée et à partir du fichier d'acquisition corrigé de l'absorption, nous avons placé successivement les atomes d'uranium (sites 2b et 2d) puis les atomes de fer (sites 4f, 6g, 12j et 12k) dans les sites correspondant de la structure idéale $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (Fig. 36) grâce à la méthode dite de "l'atome lourd". A ce stade de l'étude, le facteur de confiance R entre le modèle de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ et la structure réelle est de 15 %, ce qui indique une tendance vers cette structure idéale mais non un accord parfait. Des densités électroniques résiduelles importantes ($76 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) indiquent une position occupée par un atome lourd (de l'uranium) en site 2c ($1/3, 2/3, 1/4$), c'est-à-dire situé entre deux atomes de fer en site 4f ("haltères"). Avec la même approche, on peut placer des atomes plus légers tels que le fer en site 4e ($0, 0, 0,1041$) localisé de part et d'autre de la position 2b occupée par de l'uranium. L'occupation simultanée des sites 2c et 4f ou 2b et 4e est incompatible pour des raisons stériques, puisque l'uranium en 2c serait alors distant de $1,21 \text{ \AA}$ du fer en 4f. On peut donc considérer que cette observation résulte d'un empilement moins régulier que celui prévu par la structure idéale de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$.

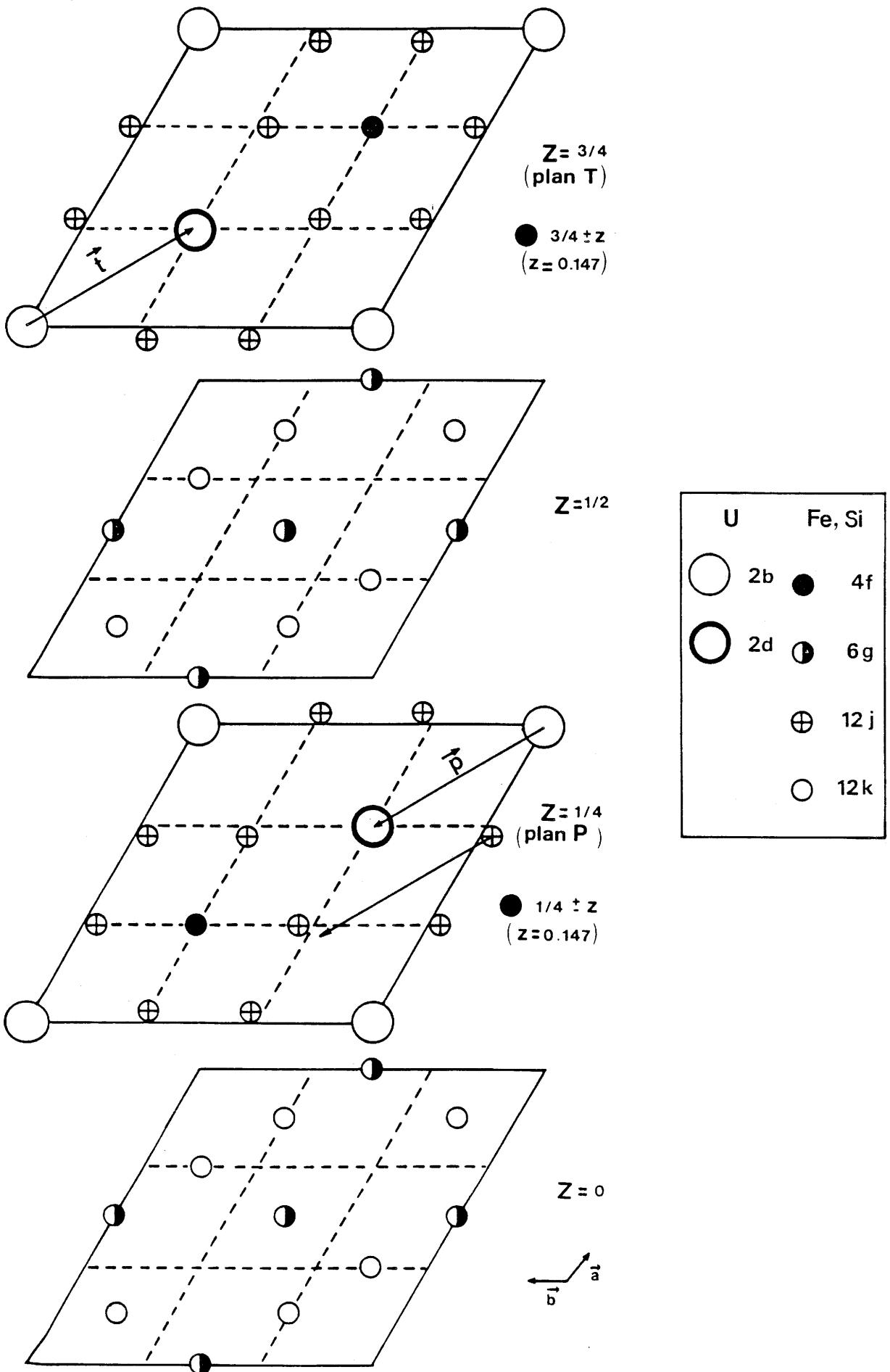


Fig. 36 Projection de la structure $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ sur les plans parallèles au plan de base aux cotes $z = 0$, $z = 1/4$, $z = 1/2$ et $z = 3/4$.

Si l'on ne considère que les plans contenant de l'uranium ($z = 1/4$ et $z = 3/4$), on peut représenter le type structural $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ comme étant un empilement alterné de deux types de plans P ($z = 1/4$) et T ($z = 3/4$) (Figs. 36 et 37a). Cependant, on peut envisager un troisième type de plans (Fig. 37b) qui puisse se substituer soit à un plan P soit à un plan T (Fig. 37c), de sorte qu'en moyenne on observe un empilement régulier d'entités (P + ϵ S) et (T + ϵ 'S) (Fig. 37d). En fait, on peut obtenir le plan S à partir du plan P ou du plan T par translation respectivement de vecteur $\vec{p} = (-1/3, 1/3, 0)$ ou de vecteur $\vec{t} = (1/3, -1/3, 0)$ (Fig. 36). On constate que lors de la substitution des plans S aux plans P ou T, l'uranium du site 2d n'est pas remplacé par des paires Fe - Fe (haltères), contrairement à ce qui est observé pour l'uranium en site 2b (Fig. 36). Cette substitution implique l'existence de deux types de site 12j, l'un propre aux plans P et T, l'autre caractéristique du plan S : sur la figure 36, on voit que la translation de vecteur \vec{p} génère pour le plan S des nouvelles positions 12j.

Si l'on considérait le même type de défaut d'empilement pour les plans $z = 0$ et $z = 1/2$, ils resteraient inchangés par les translations de vecteurs \vec{p} ou \vec{t} , c'est la raison pour laquelle nous n'en tenons pas compte dans ce modèle. Pour que celui-ci soit compatible avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ de $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ nous devons considérer que le taux de substitution en "plan S" est le même pour le plan P que pour le plan T, d'où $\epsilon' = \epsilon$. Ce modèle conduit à un facteur de confiance de 6,6 % par rapport à la structure réelle lorsque les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes sont anisotropes. Le choix d'une agitation thermique anisotrope se justifie dans la mesure où elle peut contrebalancer les éventuels écarts de positions atomiques entre les plans S et les plans P ou T. Les données cristallographiques affinées de cette structure à partir seulement des positions du fer et de l'uranium sont résumées dans le tableau XII. On constate que le taux de substitution ϵ de plans S est loin d'être négligeable et s'élève à 21,5 %, cette valeur est un peu plus faible que celle obtenue pour $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17+\delta}$ où ce taux atteint 27 % (50).

Préalablement à cette étude, l'hypothèse d'un cristal mâclé avait été envisagée pour interpréter les densités électroniques résiduelles, mais ceci impliquait aussi le remplacement des atomes d'uranium en site 2d par des "haltères" de fer, ce qui n'était pas observé à partir des densités électroniques résiduelles.

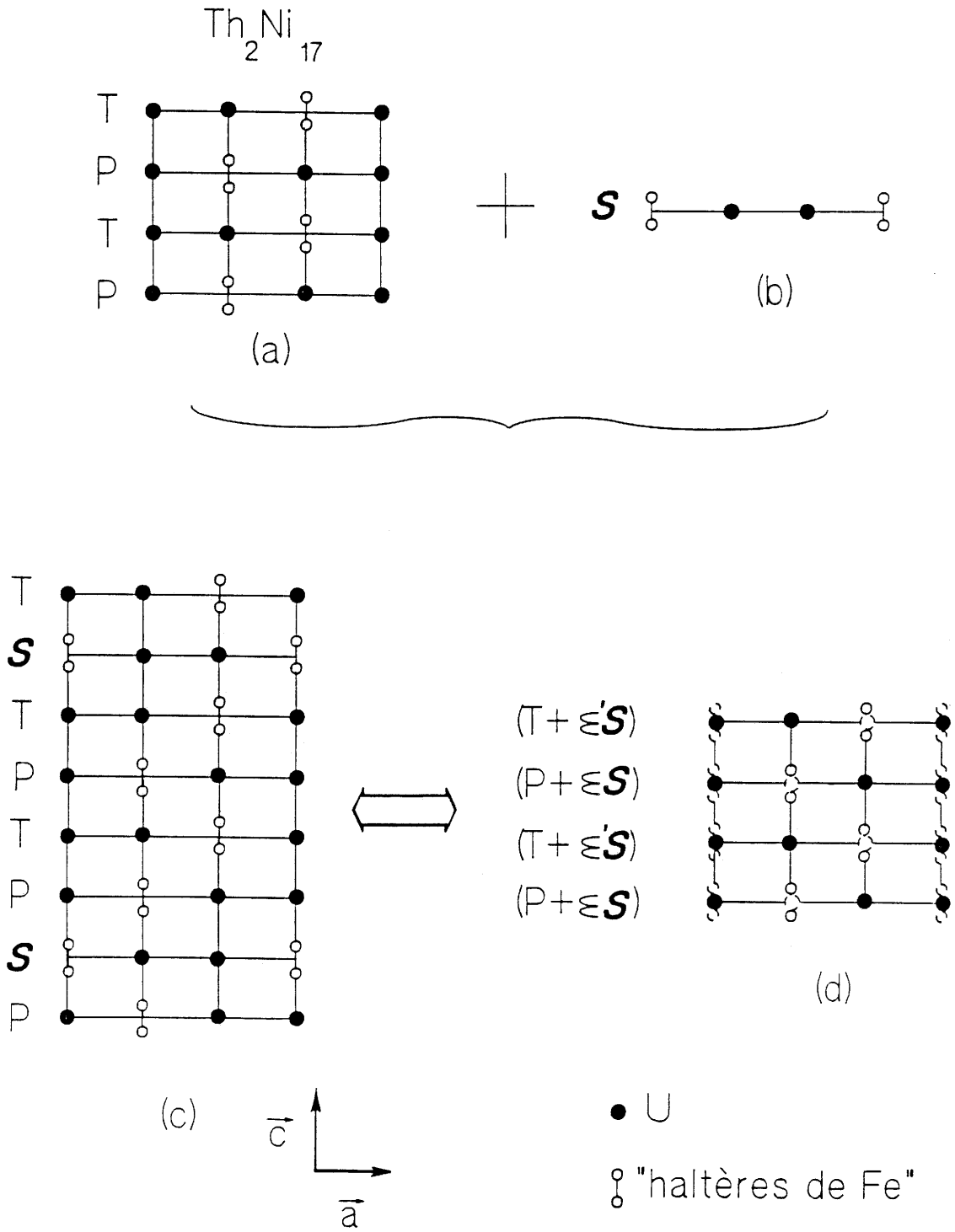


Fig. 37 Schéma d'un défaut d'empilement à partir de la structure type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$.

$U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$	DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	
	CRISTAL	POUDRE (Méthode de Rietveld)
Paramètres a(Å) c(Å) V(Å) ³ Z	8,354 8,220 496,81 2 R = 6,63 %	8,3520(2) 8,2180(3) 496,45(4) 2 R _I = 6,79 %
U ₁ en site 2b x y z B(Å) ² nombre d'atomes	0 0 1/4 B _{eq} = 0,73(1) 1,57(2)	0 0 1/4 0,30(4) 1,67(1)
U ₂ en site 2c "S" x y z B(Å) ² nombre d'atomes	1/3 2/3 1/4 B _{eq} = 1,7(5) 0,43(2)	1/3 2/3 1/4 0,30(4) 0,33(1)
U ₃ en site 2d x y z B(Å) ² nombre d'atomes	2/3 1/3 1/4 B _{eq} = 0,44(6) 2	2/3 1/3 1/4 0,30(4) 2
Fe ₁ en site 4f x y z B(Å) ² nombre d'atomes	1/3 2/3 0,1040(7) B _{eq} = 0,5(1) 3,14(4)	1/3 2/3 0,1010(7) 0,24(5) 3,33(1)
Fe ₂ en site 4e "S" x y z B(Å) ² nombre d'atomes	0 0 0,1041(8) B _{eq} = 0,5(7) 0,86(4)	0 0 0,1010(7) 0,24(5) 0,67(1)
Fe ₃ en site 6g x y z B(Å) ² nombre d'atomes	1/2 0 0 B _{eq} = 0,5(2) 6	1/2 0 0 0,24(5) Fe : 4,0(1) Si : 2,0(1)
Fe ₄ en site 12j x y z B(Å) ² nombre d'atomes	0,0351(6) 0,668(1) 1/4 B _{eq} = 1,22(8) 9,4(1)	0,0377(6) 0,675(1) 1/4 0,24(5) Fe : 6,6(1) Si : 3,4(1)
Fe ₅ en site 12j "S" x y z B(Å) ² nombre d'atomes	-0,002(1) 0,7018(8) 1/4 B _{eq} = 1,22(8) 2,6(1)	-0,008(1) 0,696(1) 1/4 0,24(5) 2,0(1)
Fe ₆ en site 12k x y z B(Å) ² nombre d'atomes	0,1661(6) 0,332(1) -0,0141(5) B _{eq} = 1,4(2) 12	0,1603(7) 0,3206(7) -0,0174(4) 0,24(5) Fe : 10,0(1) Si : 2,0(1)

Tableau XII

Données cristallographiques affinées à partir d'un relevé sur monocristal et sur poudre (par la méthode de Rietveld) du composé $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$.

Une étude du spectre de poudre de ce même composé a été réalisée selon la méthode d'analyse de profil de Rietveld. Lorsque le modèle de départ correspond à la structure idéale de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, le facteur de confiance est $R_I = 10 \%$, en revanche, lorsqu'on considère le modèle structural déduit de l'étude sur monocristal, R_I est nettement plus faible soit $6,8 \%$ (Fig. 38). Dans cet affinement, les facteurs d'agitation thermique sont des valeurs moyennes variables pour tous les atomes d'uranium et de fer, de telle sorte que le taux de substitution ϵ et le pourcentage d'occupation du silicium dans les sites 6g, 12j et 12k soient des paramètres qui puissent être affinés (Tableau XII). Les valeurs des taux d'occupation du silicium dans ces sites sont des résultats semi-quantitatifs qui représentent plutôt une tendance. En effet, pour ce type de modèle, de nombreux paramètres sont interdépendants. Néanmoins, aux différentes étapes de l'affinement, le silicium n'a jamais eu tendance à occuper le site 4f. Un bon accord est obtenu entre les données cristallographiques fournies grâce au cristal et celles affinées par la méthode de Rietveld, notamment le taux de substitution ϵ donné par cette dernière méthode est de 17% , ce qui confirme que le type de défauts d'empilement est aussi observé au niveau de la poudre.

■ *Etude sur poudre de $\text{U}_2\text{Fe}_{12,8}\text{Si}_{4,2}$*

L'analyse du spectre de diffraction X sur poudre du composé $\text{U}_2\text{Fe}_{12,8}\text{Si}_{4,2}$ a été réalisée par la méthode de Rietveld et il en résulte que le type structural $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ne convient pas. En effet, un tel modèle conduit à un facteur de confiance R_I de 24% . Toutefois, une nette amélioration est observée ($R_I = 14 \%$) lorsque le type structural envisagé est celui de $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ (Fig. 4d). Cependant, on constate que le spectre simulé n'explique pas la présence des halos de diffraction du spectre expérimental (Fig. 39a). Ceux-ci peuvent être imputables à la présence d'une phase correspondant à la variété rhomboédrique $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ mal cristallisée. A titre d'illustration, la figure 39b représente un spectre théorique de $\text{U}_2\text{Fe}_{12,8}\text{Si}_{4,2}$ calculé avec le type structural $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ dans lequel les atomes de silicium ont été distribués statistiquement entre les quatre sites possibles pour l'élément de transition.

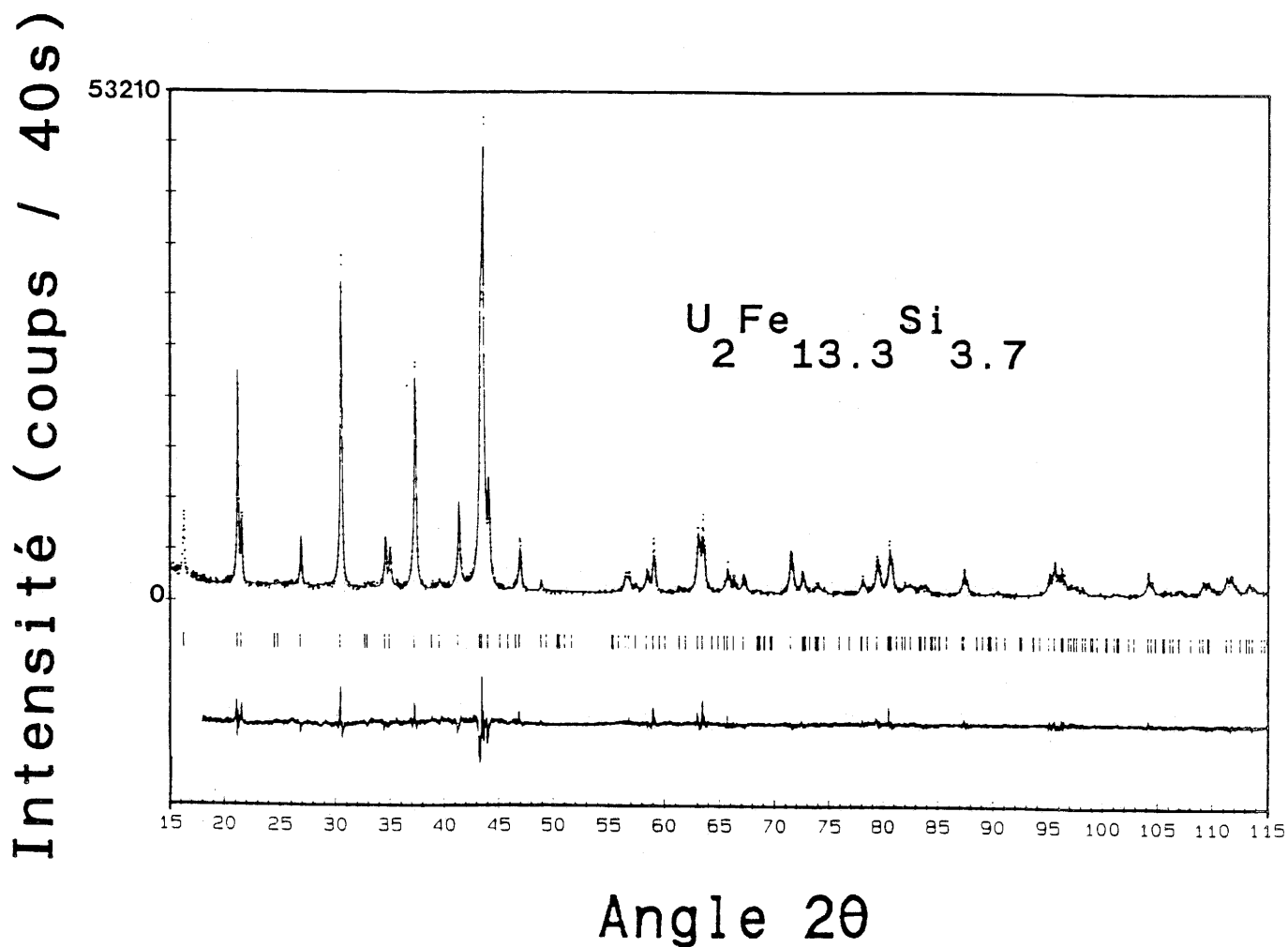


Fig. 38 Affinement Rietveld du spectre de diffraction X sur poudre du siliciure $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$ avec le type structural Th_2Ni_{17} présentant des défauts d'empilement.

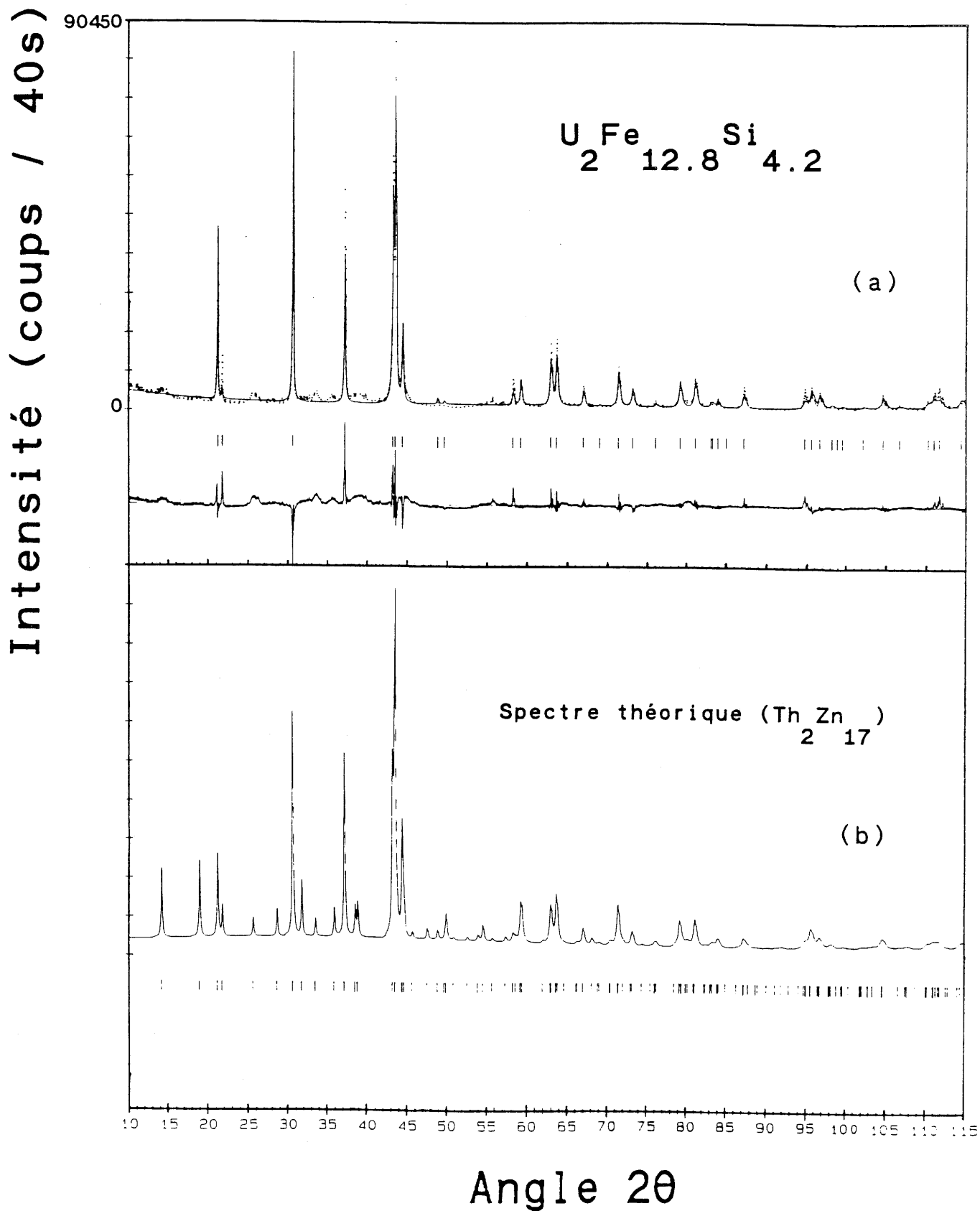


Fig. 39 (a) affinement Rietveld du spectre de diffraction X de $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$ dans le type structural Gd_2Fe_{17} ;
(b) spectre calculé pour $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$ dans le type structural Th_2Zn_{17} .

Un affinement par la méthode de Rietveld en tenant compte des deux phases, l'une de type Gd_2Fe_{17} et une faible proportion de type Th_2Zn_{17} n'a pas pu être réalisé en raison de la forme très étalée de certaines raies de diffraction.

Les clichés obtenus en chambre de Buerger d'un éclat monocristallin de $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$ montrent que le réseau principal est de symétrie hexagonale avec des paramètres qui seraient $a = b = 4,83 \text{ \AA}$ et $c = 4,07 \text{ \AA}$. Cependant, des taches intermédiaires faibles et diffuses permettant de tripler le paramètre c confirmeraient l'éventualité d'une alternance des plans P, T, S caractéristique de l'empilement de type Th_2Zn_{17} (cf. Fig. 4c). Un relevé des réflexions à l'aide du diffractomètre automatique quatre cercles est prévu pour vérifier ces hypothèses.

En résumé, on peut dire que la structure des siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$ est fortement influencée par le taux de silicium qu'ils contiennent. Les affinements structuraux effectués sur monocristal et sur poudre s'accordent sur la présence de défauts d'empilement dans les structures étudiées. L'évolution des spectres de diffraction X sur poudre semble indiquer que le passage d'une structure de type Th_2Ni_{17} à une structure de type Th_2Zn_{17} s'effectuerait via une structure de symétrie hexagonale de type Gd_2Fe_{17} dans laquelle les "haltères" de fer sont distribués statistiquement sur chaque site de l'uranium.

■ *Variation en fonction de y des paramètres cristallins de $U_2Fe_{17-y}Si_y$*

Une maille hexagonale de type Th_2Ni_{17} a été choisie afin de comparer la variation des paramètres cristallins des composés $U_2Fe_{17-y}Si_y$ en fonction de la concentration en silicium (Tableau XIII et Fig. 40). Quand y augmente, le paramètre c décroît régulièrement tandis que le paramètre a augmente légèrement jusqu'à $y = 4$ puis reste pratiquement constant. Le volume de la maille élémentaire diminue donc faiblement lorsque y augmente ($\Delta V/V = -0,22 \%$ par atome de silicium substitué). Un comportement analogue a été observé pour les solutions solides $Er_2Fe_{17-y}Si_y$ pour $0 \leq y \leq 3$ (51) et $Tm_2Fe_{17-y}Si_y$ pour $0 \leq y \leq 2$ (52) pour lesquelles la variation relative de volume par atome de silicium substitué est respectivement : $-0,33 \%$ et $-0,72 \%$.

$U_2Fe_{17-y}Si_y$						
y	3,3	3,5	3,7	4	4,2	4,5
a (Å)	8,330	8,334	8,352	8,359	8,373	8,358
c (Å)	8,267	8,234	8,218	8,165	8,162	8,130
c/a	0,992	0,988	0,984	0,977	0,975	0,973
V (Å) ³	496,8	495,3	496,5	494,1	495,6	491,8
T _C (K)	525	512	495	480	462	430
M _S (μ _B /g.f) 295 K	17,99	17,00	15,96	14,61	14,25	12,17
M _S (μ _B /g.f) 4,2 K	20,92	19,79	18,92	18,05	17,51	15,98

Tableau XIII

Données cristallographiques et magnétiques relatives aux siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$ obtenus après fusion et trempe.

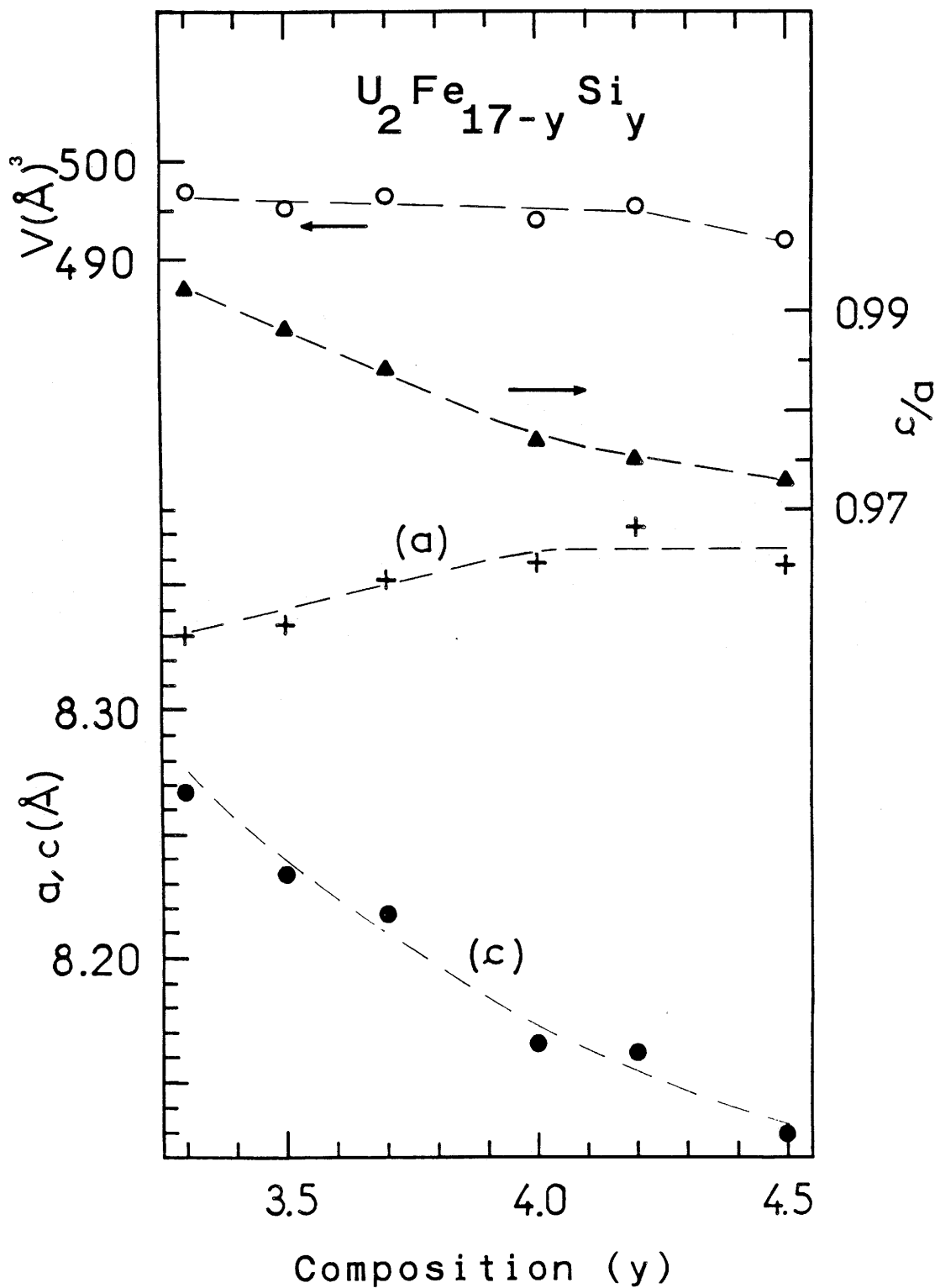


Fig. 40 Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et du volume de la maille des siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$.

Le passage d'une structure de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ($\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$ avec certains défauts structuraux) à une structure de type $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{U}_2\text{Fe}_{12,8}\text{Si}_{4,2}$) dans laquelle les haltères de fer sont distribués statistiquement s'accompagne d'une augmentation du paramètre a ($\Delta a/a = 0,25 \%$) et d'une diminution du paramètre c ($\Delta c/c = -0,68 \%$). Une variation analogue des paramètres a et c attribuée à un raccourcissement des distances Fe - Fe intra-"haltères" se retrouve pour $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ lorsque ce composé binaire présente la transition structurale (type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17} \rightarrow$ type $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$) (11). La variation des paramètres observée lorsqu'on passe de $\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$ (type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) à $\text{U}_2\text{Fe}_{12,8}\text{Si}_{4,2}$ (type $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$), c'est-à-dire avec l'augmentation du taux de silicium, pourrait être due également à une diminution des distances Fe - Fe intra-"haltères" imputable à la réorganisation structurale observée.

III.B.2.b. $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$

L'analyse du spectre de diffraction X sur poudre de $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$ a été réalisée par la méthode de Rietveld. Lorsque l'hypothèse proposée est le type structural $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, un bon accord est obtenu entre le spectre expérimental et le spectre simulé ($R_I = 7,3 \%$) (Fig. 41 et Tableau XIV). A la suite d'affinements successifs, il a été observé une nette tendance du silicium à occuper en quantités égales les sites 6g et 12k, c'est-à-dire ceux situés dans les plans qui ne contiennent pas d'uranium (cf. Fig. 36). Pour confirmer ces résultats, deux types d'essais ont été réalisés : (i) l'un (a) où les facteurs d'agitation thermique (B) ont une valeur moyenne qui peut être affinée pour l'ensemble des atomes d'uranium et pour l'ensemble des atomes de cobalt et silicium, (ii) l'autre (b) où les facteurs d'agitation thermique sont fixés à des valeurs plausibles identiques à celles choisies pour l'affinement de $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$.

Quelle que soit la procédure adoptée, un excellent accord a été obtenu pour les valeurs des positions atomiques et pour le taux d'occupation des sites par le silicium (Tableau XIV).

Les défauts d'empilement observés pour $\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$ étaient aussi envisageables pour $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$. Un affinement de type Rietveld avec ce modèle structural a conduit à une faible amélioration du coefficient de fiabilité $R_I = 6,6 \%$,

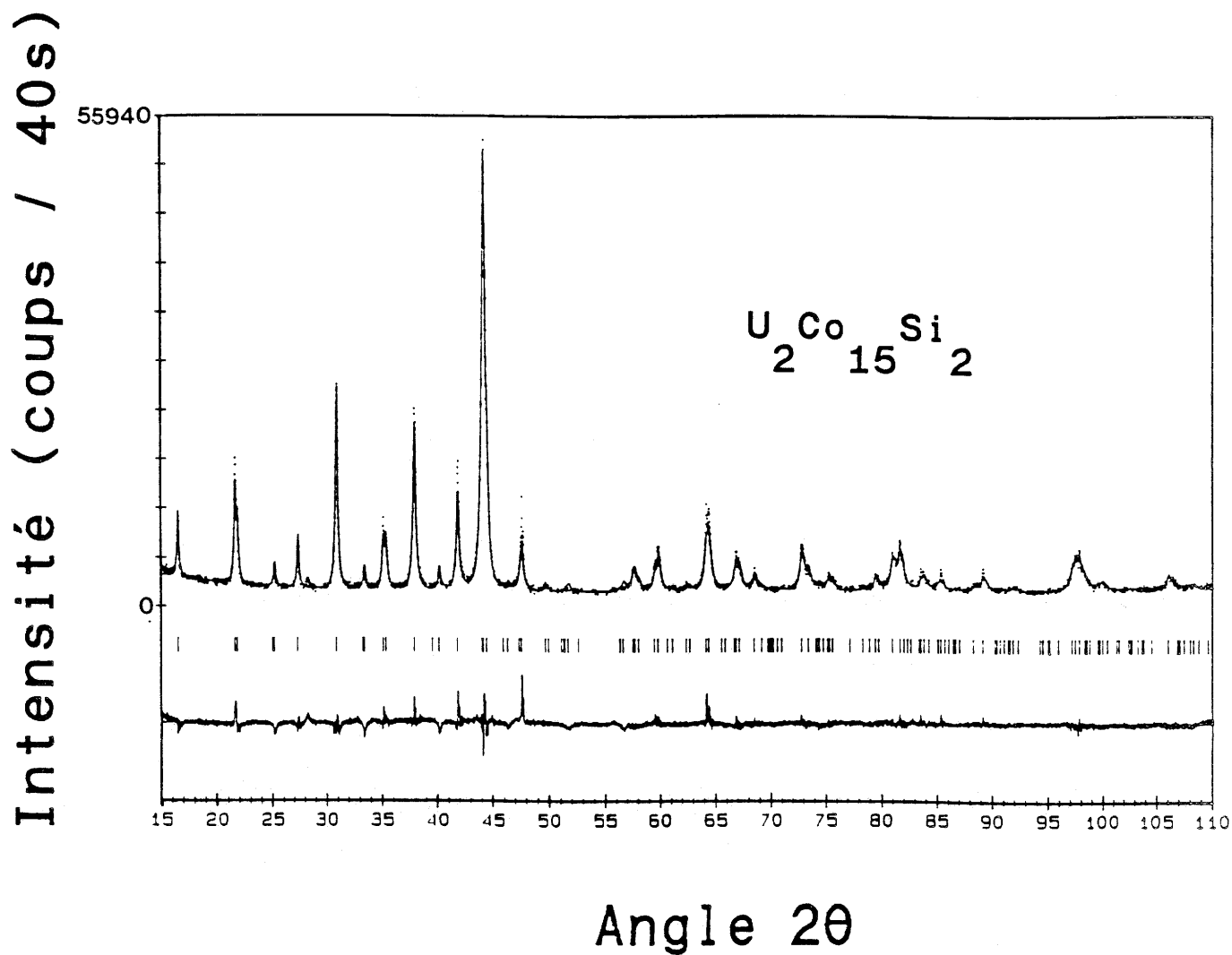


Fig. 41 Affinement Rietveld du spectre de diffraction X sur poudre du siliciure $U_2Co_{15}Si_2$ de structure Th_2Ni_{17} .

U₂Co₁₅Si₂		
a = b (Å)	8,2162(3)	
c (Å)	8,1423(4)	
V (Å) ³	476,01 (6)	
Z	2	
nombre de réflexions	137	
Facteurs d'agitation thermique	B libres (a)	B fixés (b)
η	1,30(2)	1,28(2)
R _p	7,04 %	7,53 %
R _{wp}	9,42 %	9,96 %
R _I	7,34 %	8,38 %
U ₁ en site 2b		
x	0	0
y	0	0
z	1/4	1/4
B(Å ²)	-0,38(5)	0,2
U ₂ en site 2d		
x	2/3	2/3
y	1/3	1/3
z	1/4	1/4
B(Å ²)	-0,38(5)	0,2
Co ₁ en site 4f		
x	1/3	1/3
y	2/3	2/3
z	0,1069(7)	0,1034(7)
B(Å ²)	-0,61(5)	0,6
Co ₂ et Si ₁ en site 6g		
x	1/2	1/2
y	0	0
z	0	0
B(Å ²)	-0,61(5)	0,6
n _{Si}	2,1(1)	2,2(1)
τ _{Si}	35 %	36,7 %
Co ₃ en site 12j		
x	0,0330(5)	0,0338(5)
y	0,6729(8)	0,6753(8)
z	1/4	1/4
B(Å ²)	-0,61(5)	0,6
Co ₄ et Si ₂ en site 12k		
x	0,1643(7)	0,1642
y	0,3285(7)	0,3284
z	-0,0200(4)	-0,0183(4)
B(Å ²)	-0,61(5)	0,6
n _{Si}	1,9(1)	1,8(1)
τ _{Si}	15,8 %	15 %

Tableau XIV

Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, taux d'occupation τ_{Si} des sites 12k et 6g par le silicium et facteurs d'agitation thermique) de la structure de U₂Co₁₅Si₂.

ceci étant corrélable à la très faible valeur obtenue ($\epsilon = 4,5 \%$) pour le taux de substitution des plans S aux plans P ou T de la structure type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. Ce résultat indique que la structure de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ adoptée par le siliciure $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$ admet très peu de défauts d'empilement. Les différences structurales observées entre $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$ et $\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$ résultent certainement des conditions de préparation. Le premier peut être recuit à 850°C , alors que le second ne peut être obtenu qu'après fusion et trempe.

Les paramètres cristallins de $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$ (Tableau XIV) sont plus faibles que ceux de $\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$ (Tableau XII). Ce résultat peut s'interpréter en considérant que le cobalt possède un rayon atomique ($r_{\text{Co}} = 1,25 \text{ \AA}$) plus faible que celui du fer ($r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$). Ainsi lorsque l'on passe de $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$ à $\text{U}_2\text{Fe}_{13,3}\text{Si}_{3,7}$ les variations de paramètres cristallins obtenus sont $\Delta a/a = 1,39 \%$ et $\Delta c/c = 1,52 \%$. Ces valeurs sont comparables à ce qui a déjà été observé en passant de $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ à $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$: $\Delta a/a = 1,68 \%$ et $\Delta c/c = 2,02 \%$ (4).

III.B.3. Propriétés magnétiques des composés $\text{U}_2\text{M}_{17-y}\text{Si}_y$

III.B.3.a. $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Si}_y$

Lorsque les composés $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Si}_y$ sont obtenus par fusion et trempe, leur courbe thermomagnétique présente une seule transition, caractéristique d'une phase ferromagnétique. Les courbes obtenues pour les compositions $y = 3,3$; $3,7$ et $4,5$ montrent que les composés s'ordonnent ferromagnétiquement respectivement en dessous de 525 K , 495 K et 430 K (Fig. 42 et Tableau XIII). En revanche, lorsqu'ils sont recuits à 850°C ou 900°C pendant 2 semaines, leur courbe thermomagnétique présente alors deux transitions : l'une à $T_{\text{C}1} = 480 \text{ K}$ caractéristique de la phase $\text{U}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$, l'autre, à $T_{\text{C}2} = 600 \text{ K}$ typique du composé $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ (Fig. 43). Les mesures magnétiques confirment donc l'instabilité thermique de ces composés.

La figure 44a montre la variation de la température de Curie des composés $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Si}_y$ en fonction de y . Quand le taux de silicium augmente, la température de Curie décroît linéairement. Ce résultat est comparable à celui obtenu pour les solutions solides $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Al}_y$ (53) et $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Al}_y$ (54), la température de Curie diminue lorsque le taux d'aluminium croît (Fig. 45). Cette décroissance de T_{C}

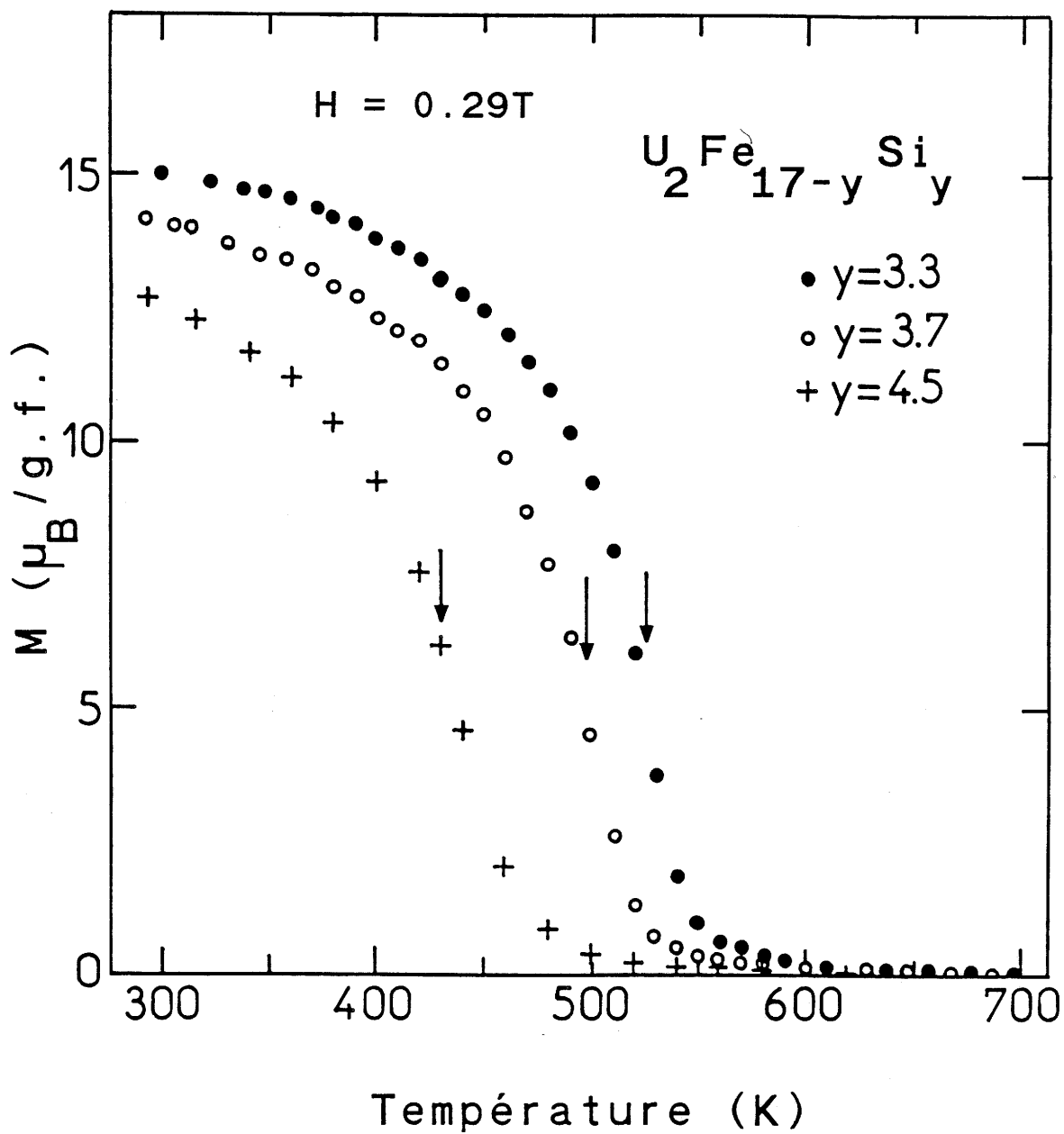


Fig. 42 Variation thermique de l'aimantation de quelques siliciures $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Si}_y$ obtenus après fusion et trempe ((\downarrow) indique la température de Curie).

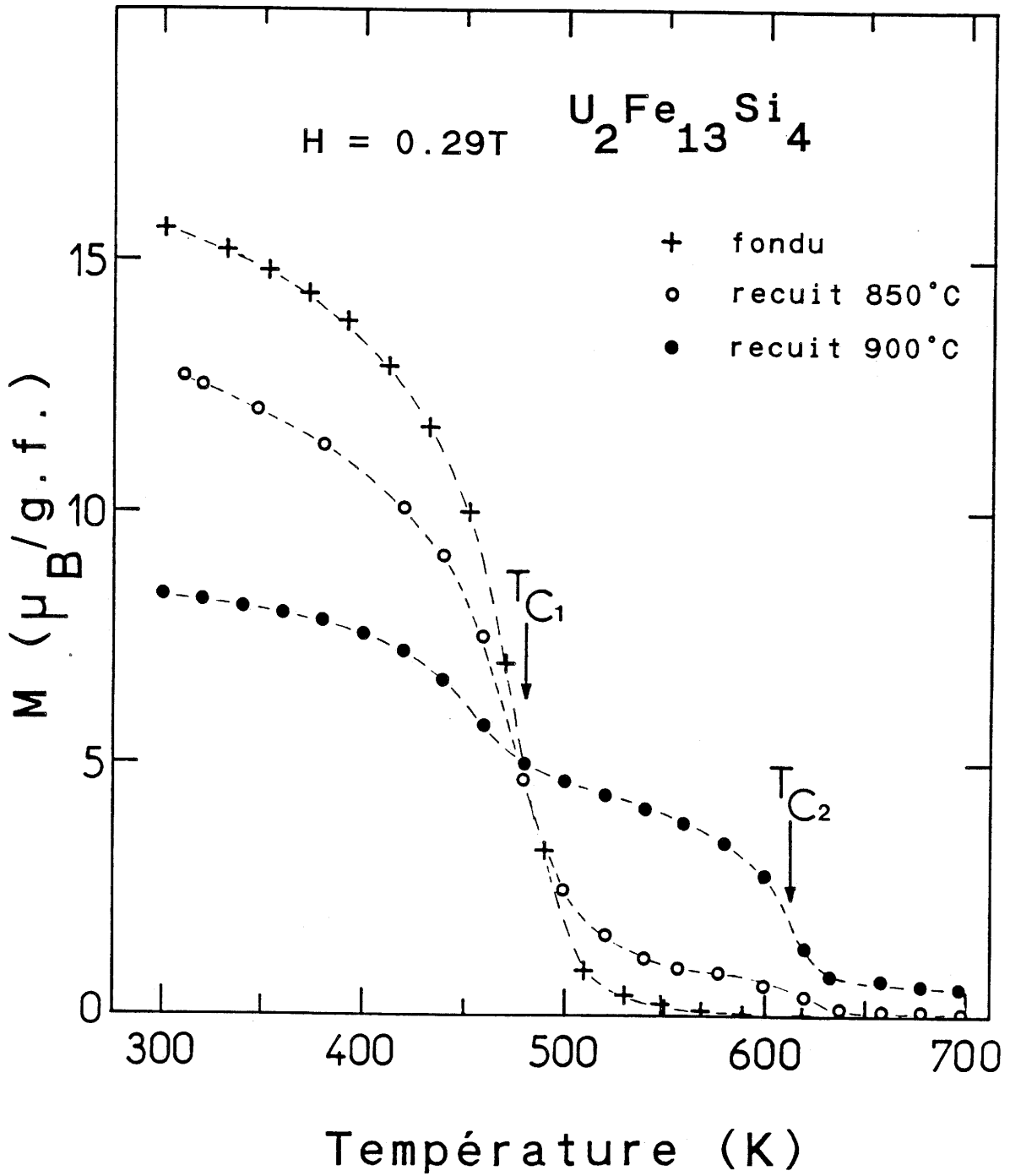


Fig. 43 Variation thermique de l'aimantation du siliciure $U_2Fe_{13}Si_4$ obtenu après fusion et trempé ou après recuit à 850°C ou 900°C.

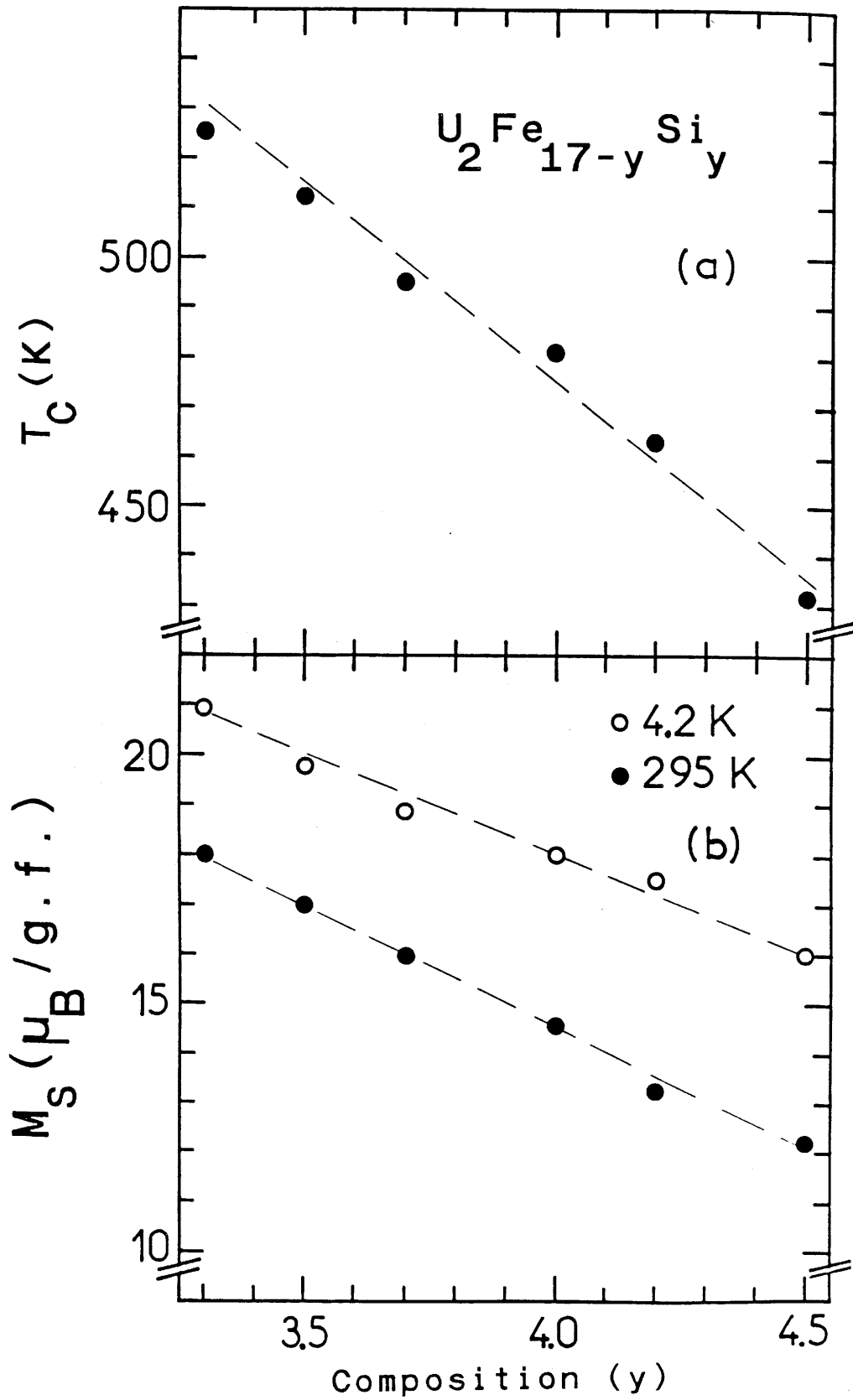


Fig. 44 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C (a) et de l'aimantation à saturation M_S mesurée à 4,2 K ou 295 K (b) pour les siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$ obtenus après fusion et trempe.

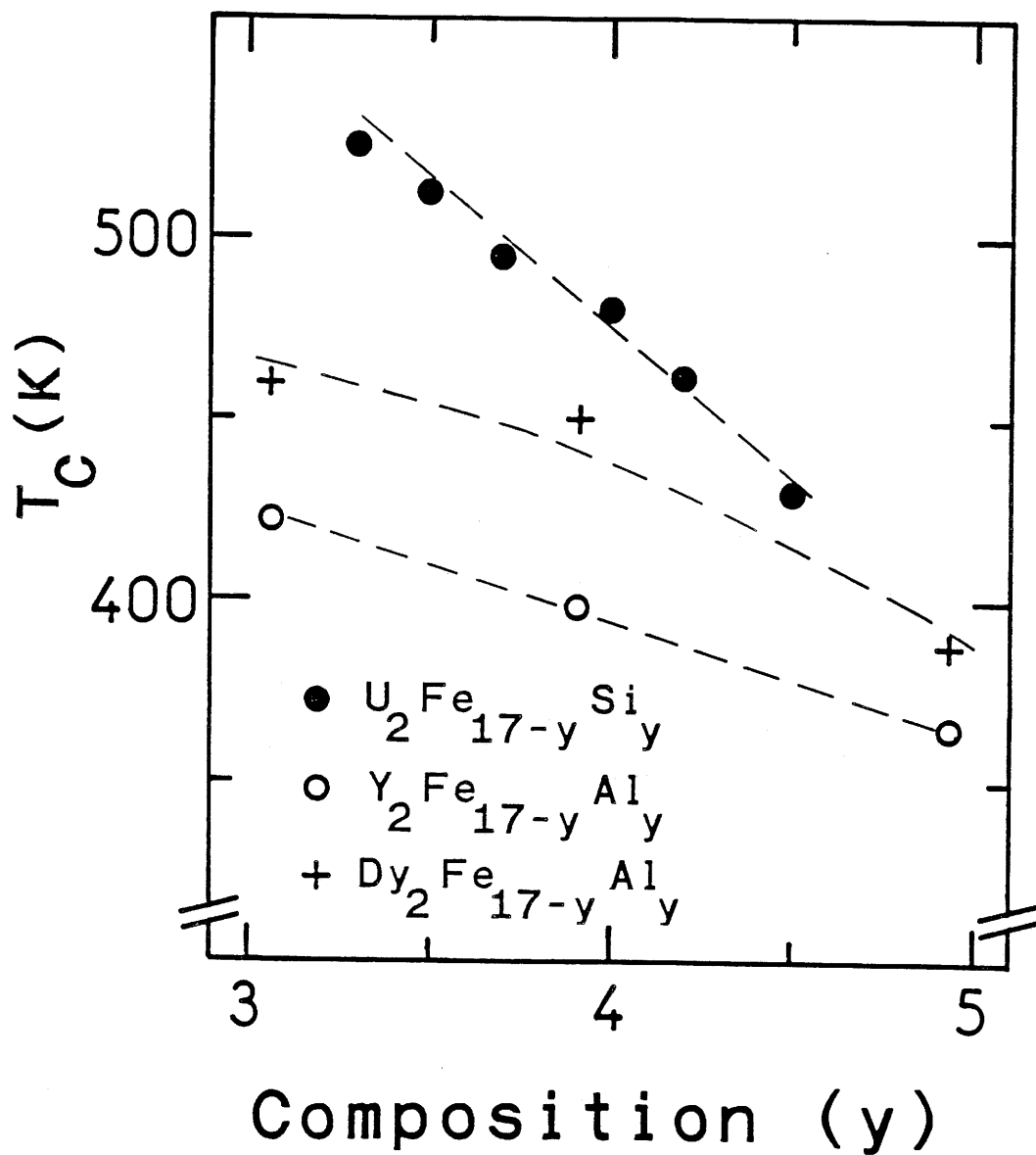


Fig. 45 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C des composés $U_2Fe_{17-y}Si_y$ et $T_2Fe_{17-y}Al_y$ ($T = Y, Dy$) (53, 54).

peut être imputable d'une part à l'augmentation de la concentration en atomes non magnétiques (Si) qui fait décroître le nombre d'interactions magnétiques et d'autre part à un effet de distance induit par la modification structurale qui intervient entre $y = 3,3$ et $y = 4,5$. En effet, rappelons que le passage progressif de l'arrangement ordonné de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ($y = 3,3$) vers la répartition statistique du type $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ ($y = 4,5$) entraîne une décroissance du paramètre c , donc un raccourcissement des distances Fe - Fe intra-"haltère". Le rapprochement de ces atomes de fer (déjà proches) renforce le caractère antiferromagnétique des couplages contribuant ainsi à la chute de la température de Curie.

L'aimantation à saturation à 4,2 K ou à 295 K montre une décroissance linéaire en fonction de y (Fig. 44b) ; ce résultat s'explique puisque l'on remplace progressivement des atomes magnétiques (Fe) par des atomes non magnétiques (Si). Ce résultat est analogue à celui obtenu pour la solution solide $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Al}_y$ (53).

Une courbe d'aimantation typique de cette solution solide est montrée à la figure 46 ; on constate que la saturation est atteinte pour un champ de 2 T, et qu'un très faible phénomène d'hystérésis est observé.

III.B.3.b. $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$

$\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$ possède un comportement ferromagnétique en dessous de $T_C = (590 \pm 10)$ K (Fig. 47). La transition magnétique est plus ou moins large selon que l'échantillon a ou n'a pas subi un recuit à 850°C. Ce dernier conduit donc à une homogénéisation de la répartition du silicium et du cobalt dans l'échantillon. L'allure de la courbe thermomagnétique du composé recuit qui montre une transition ferromagnétique plus étroite que pour l'échantillon non recuit, présente un maximum proche de 250 K qui pourrait être caractéristique d'une température de réorientation de spin (Fig. 47).

Notons que la température de Curie de $\text{U}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$ ($T_C = 590$ K) est faible comparée à celle observée pour des composés isotypes comme Y_2Co_{17} ($T_C = 1186$ K) ou $\text{Y}_2\text{Co}_{15}\text{Ga}_2$ ($T_C = 910$ K) (4, 55). De plus son aimantation mesurée à 4,2 K sous un champ de 2 T (Fig. 48) n'est que de $13,3 \mu_B/\text{groupeur}$ formulaire

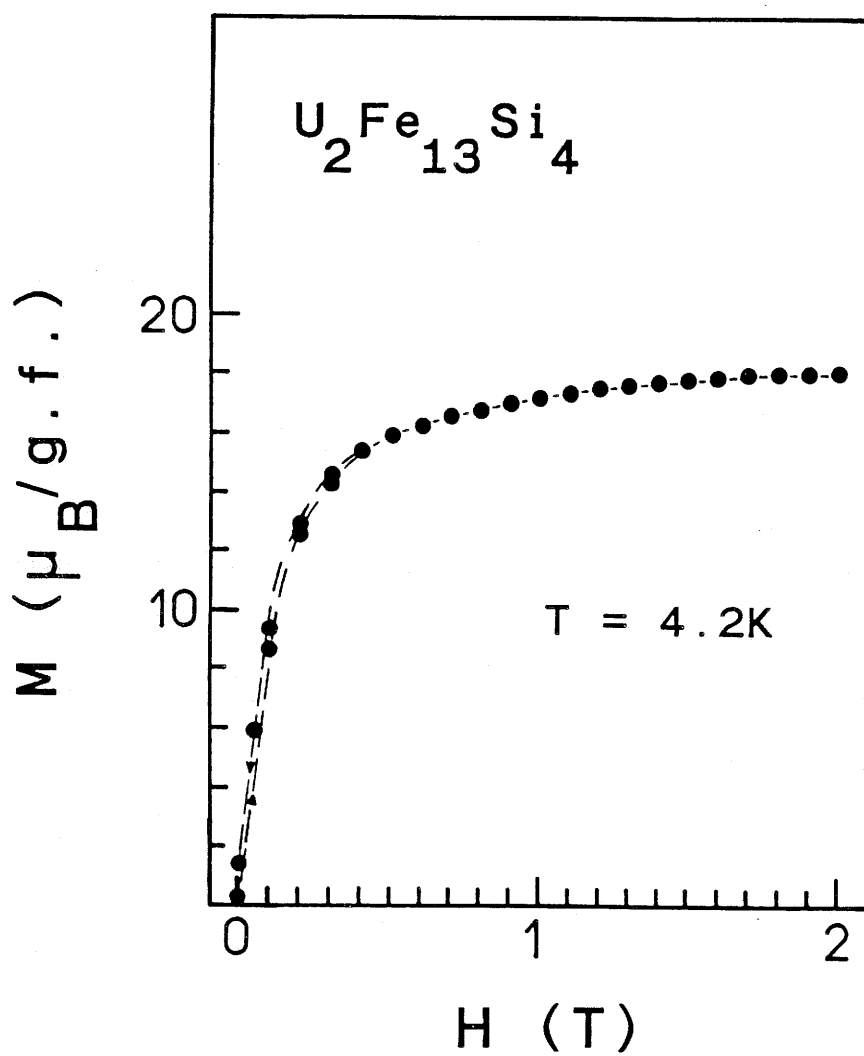


Fig. 46 Variation en fonction du champ magnétique appliqué H de l'aimantation mesurée à 4,2 K du siliciure $U_2Fe_{13}Si_4$.

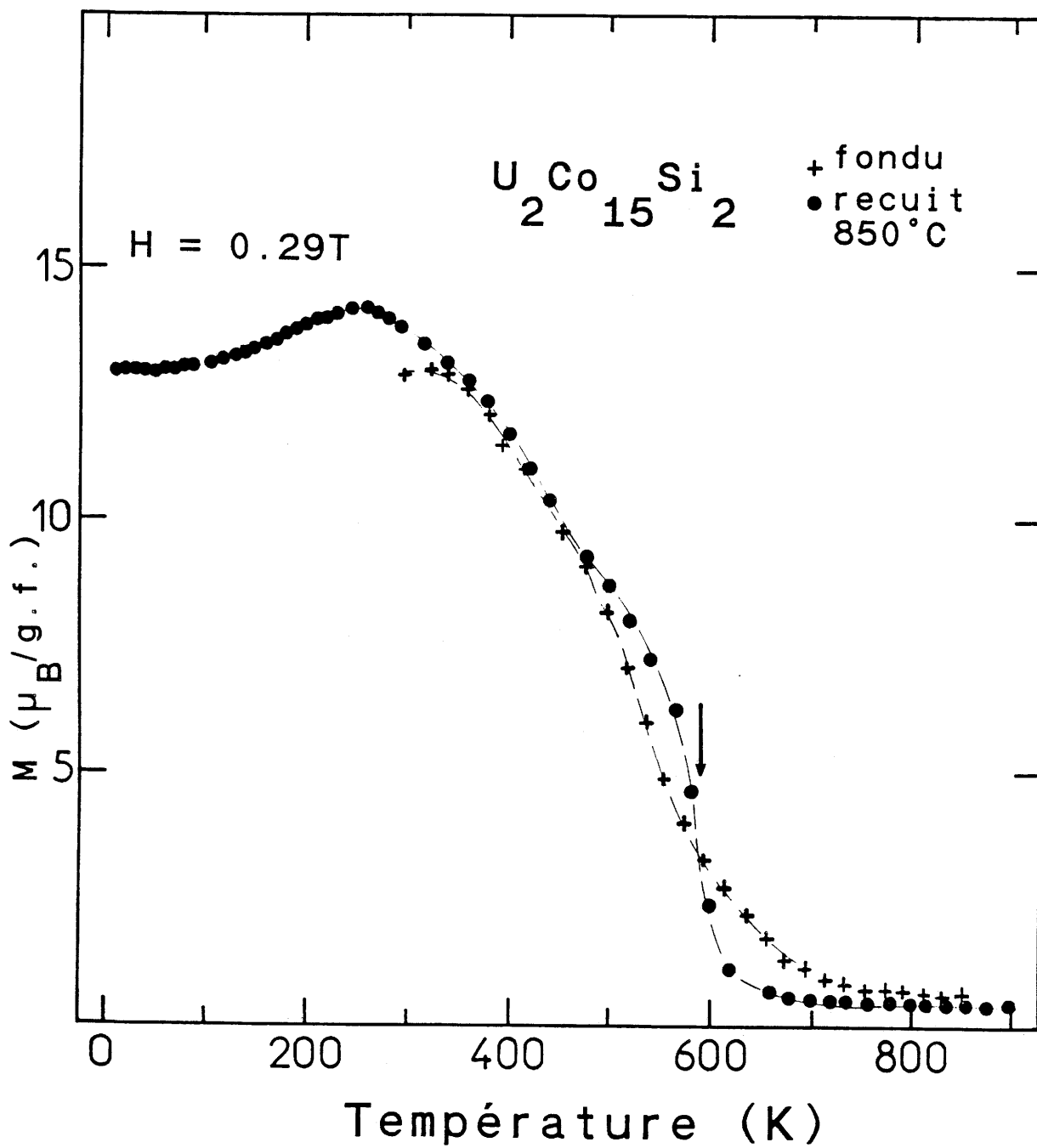


Fig. 47 Variation thermique de l'aimantation du siliciure $U_2Co_{15}Si_2$ obtenu après fusion et trempe ou après un recuit à 850°C.

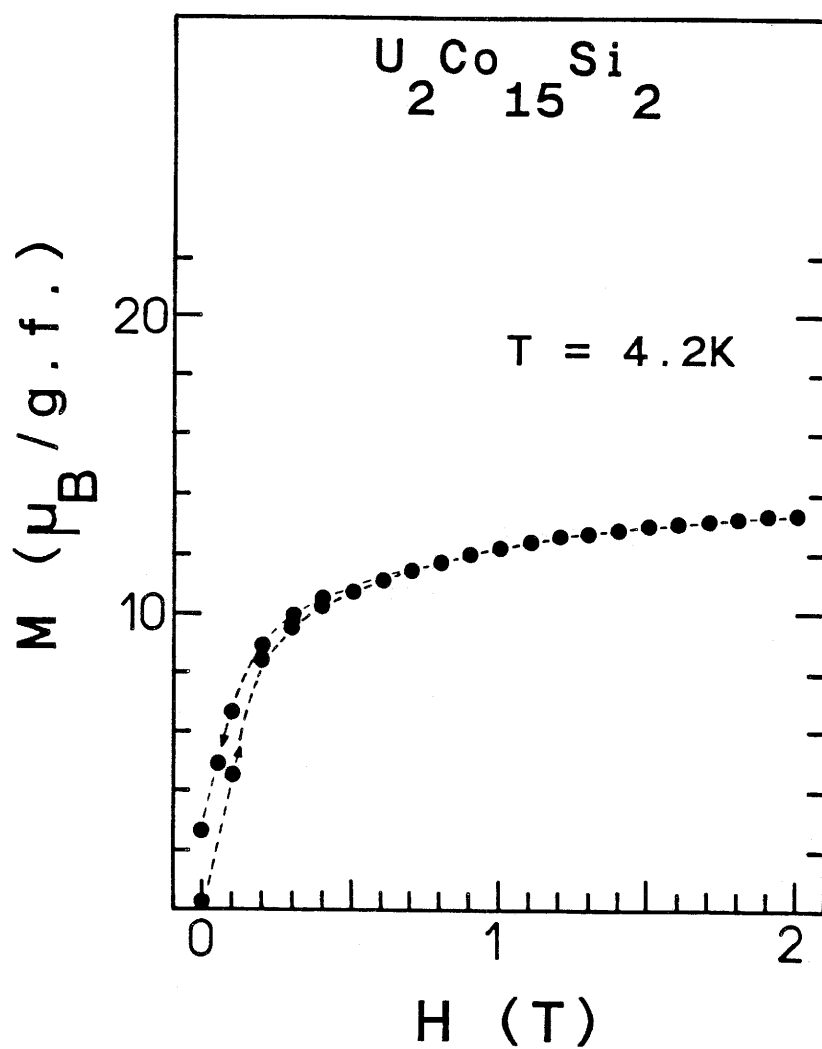


Fig. 48 Variation en fonction du champ magnétique appliqué H de l'aimantation mesurée à 4,2 K du siliciure $U_2Co_{15}Si_2$ obtenu après recuit à 850°C.

alors que celle de $Y_2Co_{15}Ga_2$ est de $22,6 \mu_B/\text{groupement formulaire}$. Ce résultat suggère fortement que l'uranium est porteur d'un moment magnétique dans $U_2Co_{15}Si_2$ et que son sous-réseau à basse température est couplé antiparallèlement à celui du cobalt.

III.C. LES GERMANIURES $U_2M_{17-y}Ge_y$ AVEC $M = Fe$ ou Co

Les composés $U_2M_{17-y}Ge_y$ ($M = Fe$ ou Co) ont pu être stabilisés grâce à une substitution Fe - Ge ou Co - Ge, cependant leur domaine d'existence dépend de la nature de l'élément de transition M. De ce point de vue, ils sont comparables aux siliciures $U_2M_{17-y}Si_y$ étudiés précédemment.

III.C.1. Domaine d'existence des composés $U_2M_{17-y}Ge_y$

III.C.1.a. $U_2Fe_{17-y}Ge_y$

Après fusion et trempe des compositions correspondant à $1 \leq y \leq 5$, seul le germaniure $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ est obtenu pur. En dehors de cette composition, les échantillons sont des mélanges constitués de $U_2(Fe, Ge)_{17}$, UFe_2 et $Fe\alpha$ pour $y < 2,5$ et de $U_2(Fe, Ge)_{17}$, UFe_2Ge_2 et Fe_3Ge pour $y > 2,5$. En revanche, après un recuit à $850^\circ C$, le domaine d'existence des germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ correspond à $2 \leq y \leq 3$. A titre d'exemple, l'analyse élémentaire réalisée à la microsonde électronique rend compte pour $U_2Fe_{15}Ge_2$ de l'homogénéité qu'il a obtenue après un recuit à $850^\circ C$ (Fig. 49).

III.C.1.b. $U_2Co_{17-y}Ge_y$

Après fusion et trempe, le domaine d'existence des germaniures à base de cobalt correspond à $1,3 \leq y \leq 3$. En revanche, après un recuit à $850^\circ C$, ils se décomposent tous et d'autant plus facilement que la valeur de y s'éloigne de 2,3.

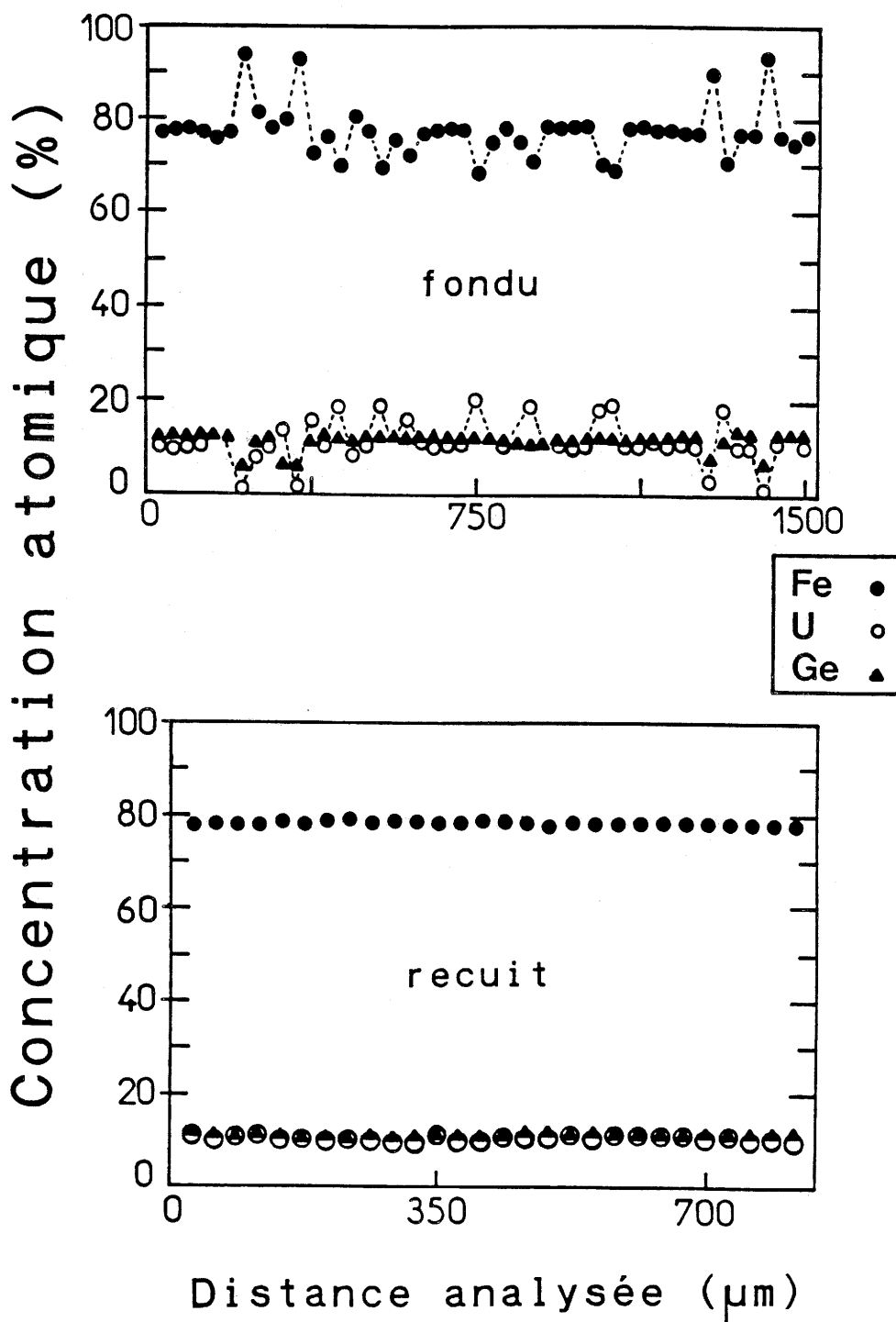
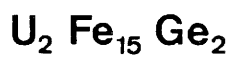


Fig. 49 Profil de concentration atomique en uranium, fer et germanium de $U_2Fe_{15}Ge_2$ fondu ou recuit à 850°C.

Ces deux familles de germaniures se distinguent par un domaine d'homogénéité différent, et surtout par le fait que les composés à base de fer sont stables thermiquement, contrairement à ceux du cobalt.

III.C.2. Propriétés structurales des composés $U_2M_{17-y}Ge_y$

III.C.2.a. $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ ($2 \leq y \leq 3$)

Afin de vérifier l'hypothèse structurale de type Th_2Ni_{17} sur ces composés, mais aussi pour obtenir une indication sur la localisation du germanium dans la structure, nous avons choisi d'analyser par la méthode de Rietveld le spectre de diffraction X sur poudre du composé $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$. L'accord obtenu entre le spectre calculé à partir du modèle Th_2Ni_{17} et le spectre expérimental est excellent puisque le facteur de confiance R_I est de 5,03 % (Fig. 50 et Tableau XV). Cet affinement indique que le germanium a tendance à se placer uniquement dans le site 12k de la structure type Th_2Ni_{17} (Fig. 36). De plus, ce résultat est indépendant de la façon dont a été conduit l'affinement, que les facteurs d'agitation thermique soient variables (Tableau XV (a)) ou fixés à des valeurs plausibles en accord avec celles choisies pour $UFe_{10}Si_2$ (Tableau XV (b)).

Les paramètres cristallins des composés $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ augmentent avec le taux de germanium (Fig. 51 et Tableau XVI). Cette dilatation de la maille cristalline peut s'expliquer par le remplacement progressif d'atomes de fer ($r_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$) par des atomes de germanium plus volumineux ($r_{Ge} = 1,37 \text{ \AA}$) lorsque y augmente. Notons que la variation des paramètres cristallins en fonction de la composition est telle que le rapport c/a garde une valeur rigoureusement constante pendant l'augmentation de y (Fig. 51). Cette substitution entraîne donc une expansion isotrope de la maille cristalline. Remarquons que les paramètres cristallins de $U_2Fe_{14}Ge_3$ sont plus grands que ceux de $U_2Fe_{13,7}Si_{3,3}$ d'un rapport $\Delta a/a = 1,26 \%$ et $\Delta c/c = 1,25 \%$, ce qui peut être interprété par la taille plus importante du germanium ($r_{Ge} = 1,37 \text{ \AA}$) par rapport à celle du silicium ($r_{Si} = 1,32 \text{ \AA}$).

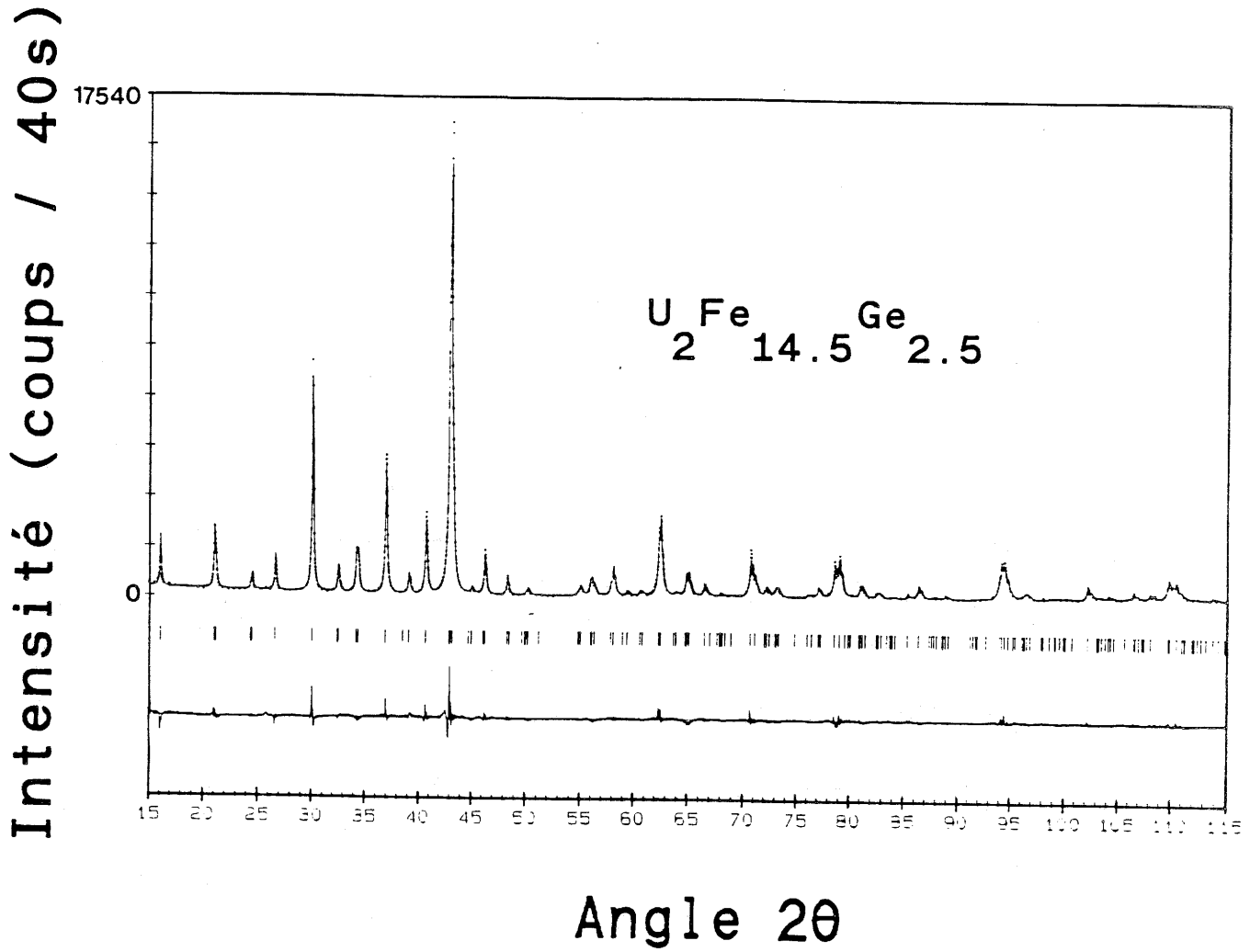


Fig. 50 Affinement Rietveld du spectre de diffraction X sur poudre de $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ de structure type Th_2Ni_{17} .

$U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$		
a = b (Å)	8,4272(1)	
c (Å)	8,3722(2)	
V (Å) ³	514,92 (2)	
Z	2	
nbre de réflexions	158	
Facteurs d'agitation thermique	B libres (a)	B fixés (b)
η	1,31(1)	1,29(1)
R_p	7,80 %	8,11 %
R_{wp}	9,90 %	10,35 %
R_I	5,03 %	6,08 %
U ₁ en site 2b	x	0
	y	0
	z	1/4
B(Å) ²	0,04(4)	0,2
U ₂ en site 2d	x	2/3
	y	1/3
	z	1/4
B(Å) ²	0,42(4)	0,2
Fe ₁ en site 4f	x	1/3
	y	2/3
	z	0,1131(4)
B(Å) ²	-0,09(3)	0,1116(5)
		0,6
Fe ₂ en site 6g	x	1/2
	y	0
	z	0
B(Å) ²	-0,09(3)	0,6
Fe ₃ en site 12j	x	0,0318(3)
	y	0,6659(4)
	z	1/4
B(Å) ²	-0,09(3)	0,0315(3)
		0,6652(4)
		1/4
		0,6
Fe ₄ et Ge ₁ en site 12k	x	0,1645(4)
	y	0,3290
	z	-0,0137(2)
B(Å) ²	-0,09(3)	-0,0131(2)
		0,6
n _{Ge}	5,0	5,0
τ_{Ge}	41,7 %	41,7 %

Tableau XV

Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, facteurs d'agitation thermique...) de la structure de $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$.

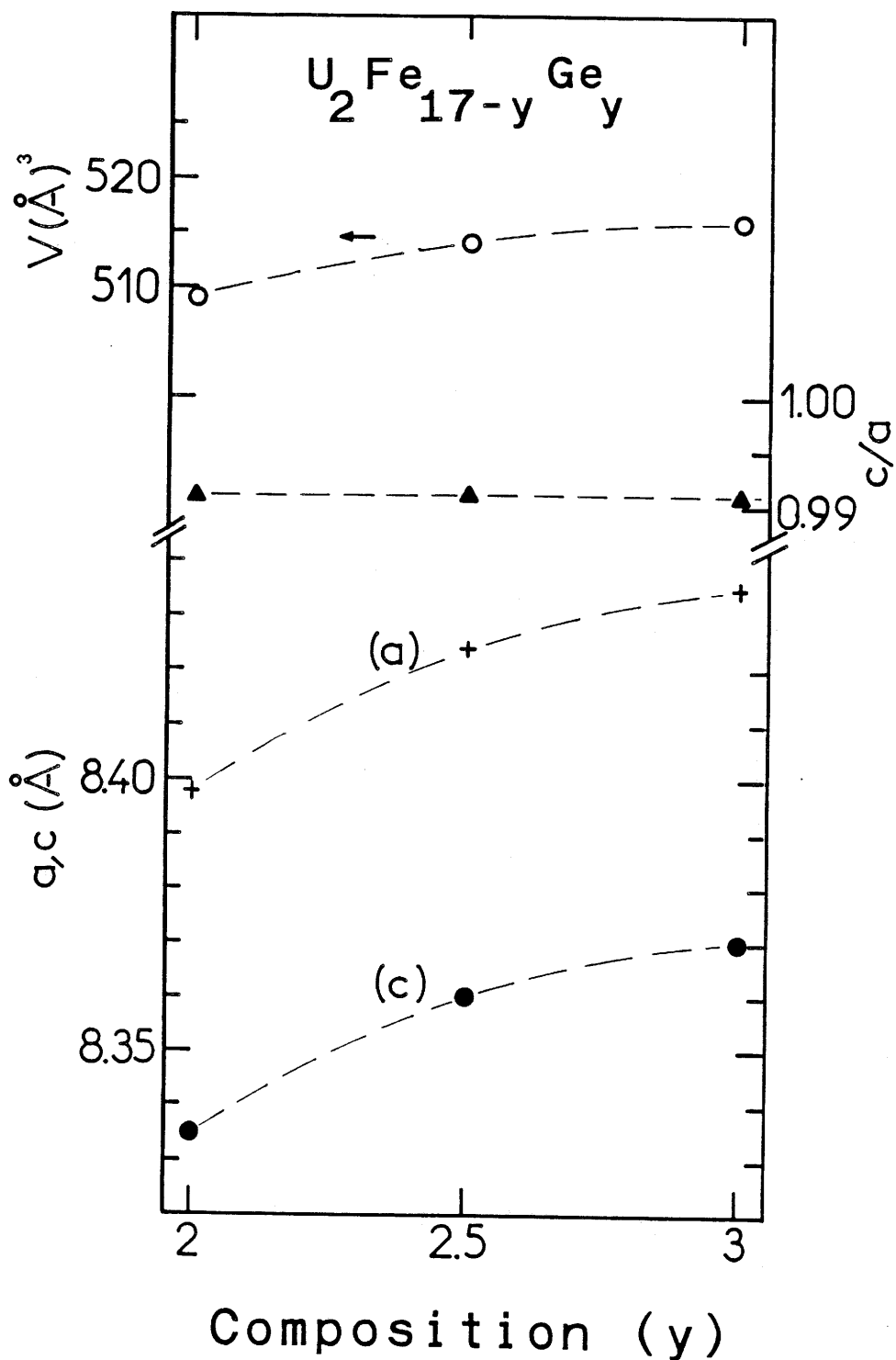


Fig. 51 Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et du volume de la maille des germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ obtenus après recuit à 850°C .

$U_2Fe_{17-y}Ge_y$			
y	2	2,5	3
a (Å)	8,398	8,424	8,435
c (Å)	8,335	8,360	8,370
c/a	0,992	0,992	0,992
V (Å) ³	509,1	513,8	515,7
T_C (K)	515	545	540
M_S ($\mu_B/g.f$) 295 K	20,46	19,49	18,50

Tableau XVI

Données cristallographiques et magnétiques relatives aux germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$
obtenus après recuit à 850°C.

III.C.2.b. $U_2Co_{17-y}Ge_y$ ($1,3 \leq y \leq 3$)

Les spectres de diffraction X sur poudre des composés $U_2Co_{15,3}Ge_{1,7}$ et $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ ont été acquis pour $15^\circ \leq 2\theta \leq 115^\circ$, en vue d'une analyse par la méthode de Rietveld. Pour chacun de ces deux composés, lorsque le modèle structural est le type Th_2Ni_{17} , un bon accord est obtenu entre le spectre expérimental et le spectre simulé puisque dans les deux cas le facteur R_I est faible : $R_I = 6,8 \%$ pour $U_2Co_{15,3}Ge_{1,7}$ et $R_I = 6,1 \%$ pour $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ (Fig. 52 et Tableaux XVII et XVIII). Dans le cas de $U_2Co_{15,3}Ge_{1,7}$, ce résultat a été obtenu à la condition de placer tous les atomes de germanium dans le site 12k de la structure type Th_2Ni_{17} (Tableau XVII). Pour $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$, l'adéquation est obtenue avec la structure type Th_2Ni_{17} à condition de répartir les atomes de germanium entre les sites 12k et 6g dans la proportion 6/7 et 1/7 (Tableau XVIII). La localisation du germanium dans les sites 12k et 6g traduit une préférence de cet atome pour les sites les plus éloignés des atomes d'uranium, cette même tendance a été observée pour le silicium dans $U_2Co_{15}Si_2$ (cf. III.B.2.b). Pour les deux compositions étudiées, on observe donc que le germanium occupe préférentiellement le site 12k. Le taux d'occupation du germanium dans les sites ainsi que les positions atomiques sont semblables lorsque les affinements sont réalisés avec des facteurs d'agitation thermiques variables (Tableaux XVII et XVIII cas (a)) ou fixés à des valeurs vraisemblables (Tableaux XVII et XVIII cas (b)). La variation des paramètres cristallins a et c des composés $U_2Co_{17-y}Ge_y$ obtenus après fusion et trempé est représentée à la figure 53. Pour $1,3 \leq y \leq 2,3$, le paramètre c augmente avec y tandis que a reste pratiquement constant. Pour $y > 2,3$, ces deux paramètres augmentent avec le taux de germanium.

Dans tout le domaine de composition, le volume de la maille croît quand la proportion de germanium augmente, mais présente deux régimes de variation (Tableau XIX) :

- pour $1,3 \leq y \leq 2,3$ où la variation de volume correspond à $\Delta V = 0,75 \text{ \AA}^3$ pour un atome de germanium substitué
- pour $2,3 < y \leq 3$ où le volume augmente alors d'une quantité $\Delta V = 3,3 \text{ \AA}^3$ par atome de germanium substitué.

Cette augmentation globale s'explique par le remplacement progressif d'atomes de cobalt par des atomes de germanium plus volumineux ; le passage d'un régime de variation à l'autre correspond peut-être au début de l'occupation du site 6g par du

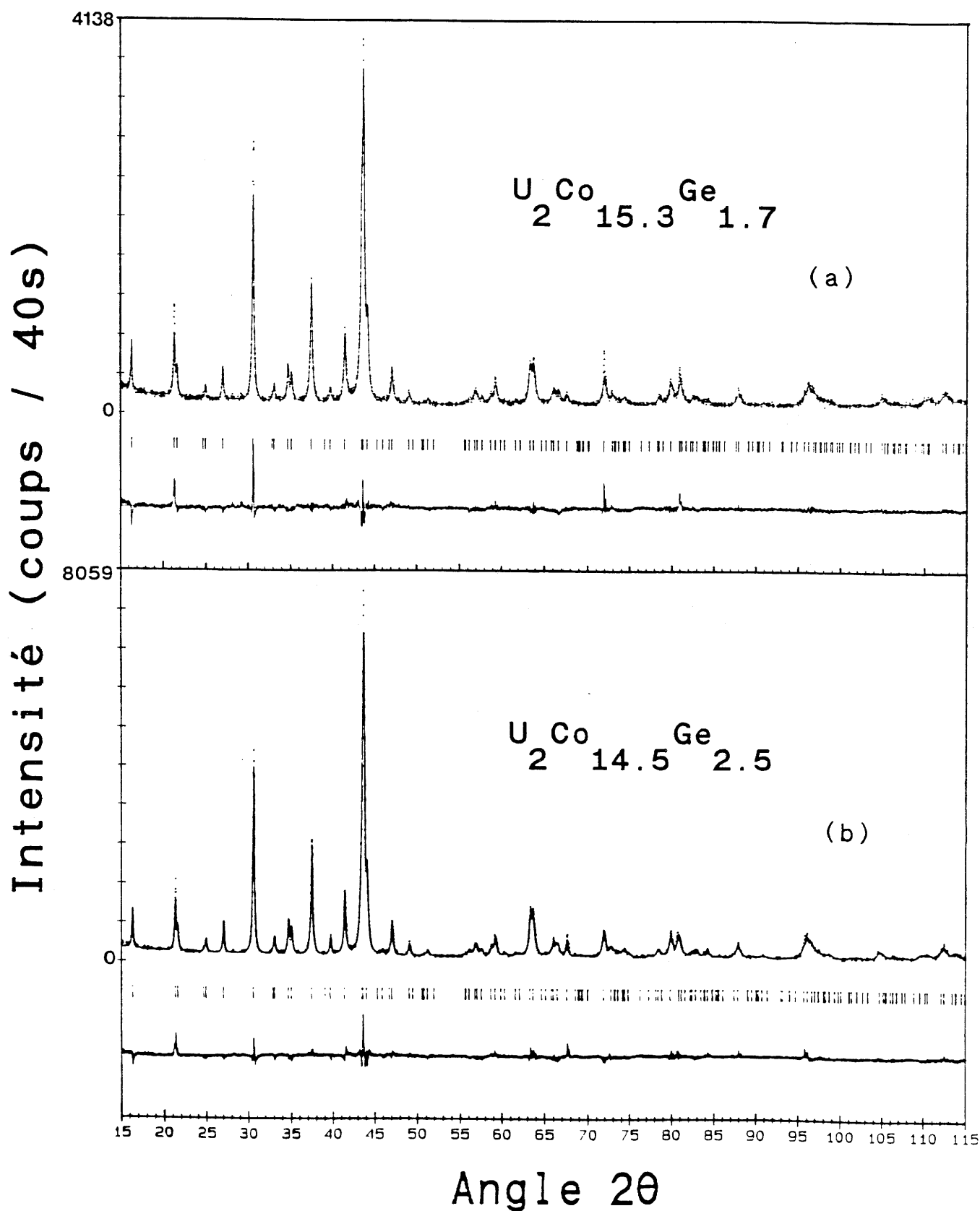


Fig. 52 Affinement Rietveld des spectres de diffraction X sur poudre de $U_2Co_{15,3}Ge_{1,7}$ (a) et $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ (b) obtenus après fusion et trempe avec la structure type Th_2Ni_{17} .

U₂Co_{15,3}Ge_{1,7}		
a = b (Å)		8,3079(4)
c (Å)		8,1837(5)
V (Å) ³		489,17 (8)
Z		2
nbre de réflexions		151
Facteurs d'agitation thermique	B libres (a)	B fixés (b)
η	1,32(2)	1,31(2)
R _p	8,11 %	8,29 %
R _{wp}	10,49 %	10,66 %
R _I	6,86 %	7,61 %
U ₁ en site 2b		
x	0	0
y	0	0
z	1/4	1/4
B(Å) ²	+0,17(8)	+0,2
U ₂ en site 2d		
x	2/3	2/3
y	1/3	1/3
z	1/4	1/4
B(Å) ²	+0,12(7)	+0,2
Co ₁ en site 4f		
x	1/3	1/3
y	2/3	2/3
z	0,1213(6)	0,1198(6)
B(Å) ²	-0,22(5)	+0,6
Co ₂ en site 6g		
x	1/2	1/2
y	0	0
z	0	0
B(Å) ²	-0,22(5)	+0,6
Co ₃ en site 12j		
x	0,0332(5)	0,0327(5)
y	-0,6690(6)	-0,6695(6)
z	1/4	1/4
B(Å) ²	-0,22(5)	+0,6
Co ₄ et Ge ₁ en site 12k		
x	0,1646(6)	0,1647(6)
y	0,3293(6)	0,3294(6)
z	-0,0171(4)	-0,0169(4)
B(Å) ²	-0,22(5)	+0,6
n _{Ge}	3,4	3,4
τ _{Ge}	28,3 %	28,3 %

Tableau XVII

Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, ...) de la structure de U₂Co_{15,3}Ge_{1,7}.

$U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$		
a = b (Å)	8,3115(3)	
c (Å)	8,2027(4)	
V (Å) ³	490,73 (6)	
Z	2	
nbre de réflexions	131	
Facteurs d'agitation thermique	B libres (a)	B fixes (b)
η	1,17(2)	1,16(2)
R_p	7,61 %	7,75 %
R_{wp}	9,76 %	9,97 %
R_I	6,06 %	6,98 %
U_1 en site 2b		
x	0	0
y	0	0
z	1/4	1/4
$B(\text{Å})^2$	-0,13(6)	0,2
U_2 en site 2d		
x	2/3	2/3
y	1/3	1/3
z	1/4	1/4
$B(\text{Å})^2$	+0,19(6)	0,2
Co_1 en site 4f		
x	1/3	1/3
y	2/3	2/3
z	0,1168(5)	0,1151(5)
$B(\text{Å})^2$	-0,08(4)	0,6
Co_2 et Ge_1 en site 6g		
x	1/2	1/2
y	0	0
z	0	0
$B(\text{Å})^2$	-0,08(4)	0,6
n_{Ge}	0,7(1)	0,6(1)
τ_{Ge}	11,7 %	10 %
Co_3 en site 12j		
x	0,0340(4)	0,0334(4)
y	0,6696(5)	0,6695(5)
z	1/4	1/4
$B(\text{Å})^2$	-0,08(4)	0,6
Co_4 et Ge_2 en site 12k		
x	0,1643(5)	0,1643(5)
y	0,3286(5)	0,3285(5)
z	-0,0154(3)	-0,0149(3)
$B(\text{Å})^2$	-0,08(4)	0,6
n_{Ge}	4,3(1)	4,4(1)
τ_{Ge}	35,8 %	36,7 %

Tableau XVIII

Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, taux d'occupation τ_{Ge} des sites 12k et 6g par le germanium, facteur d'agitation thermique, ...) de la structure de $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$.

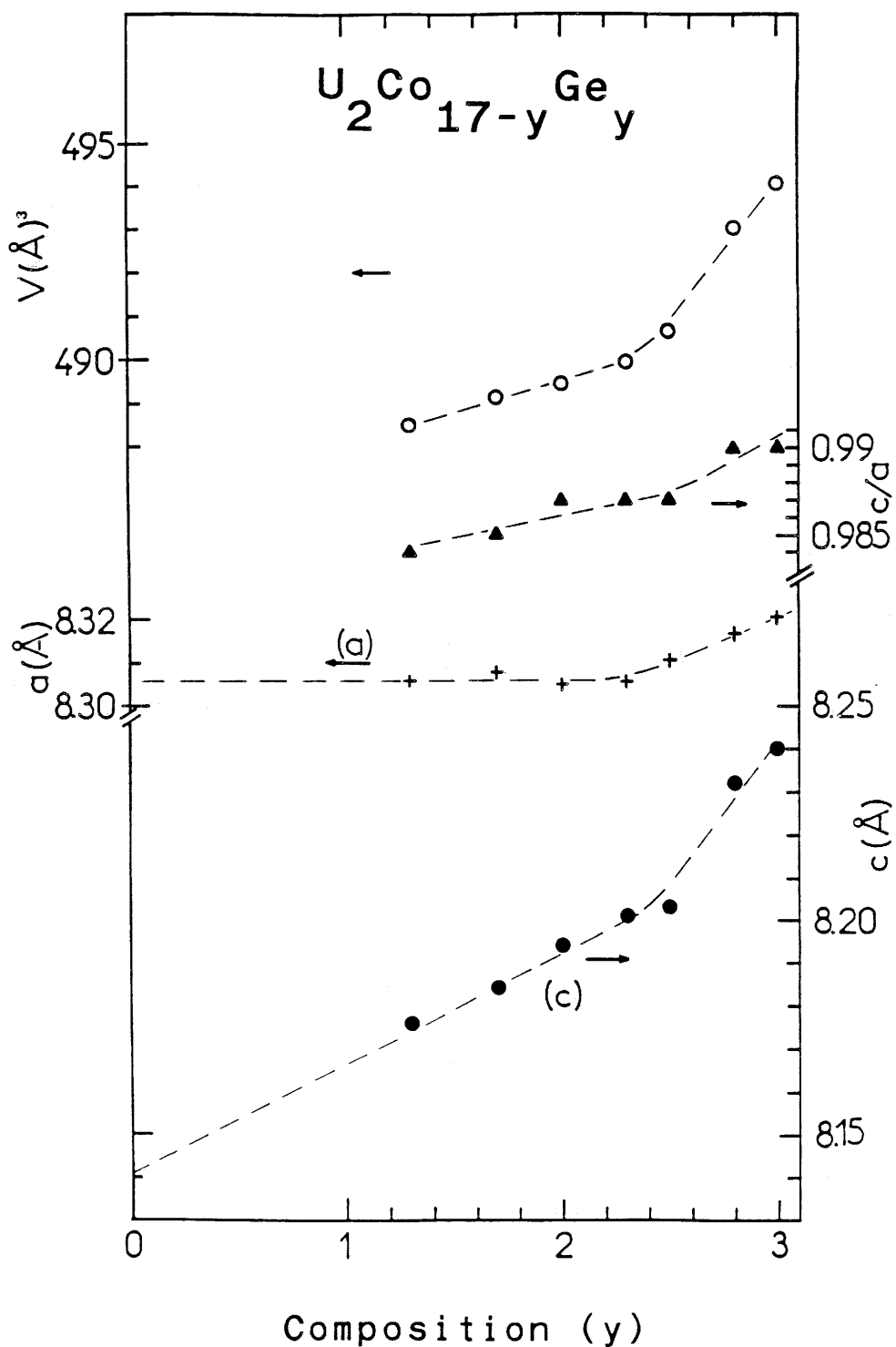


Fig. 53 Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et du volume de la maille des germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ obtenus après fusion et trempe.

U₂Co_{17-y}Ge_y									
y	1,3	1,7	2	2,3	2,5	2,8	3		
a (Å)	8,306	8,308	8,305	8,306	8,311	8,317	8,321		
c (Å)	8,176	8,184	8,194	8,201	8,203	8,232	8,240		
c/a	0,984	0,985	0,987	0,987	0,987	0,990	0,990		
V(Å) ³	488,5	489,2	489,5	490,0	490,7	493,1	494,1		
Tc (K)	735	650	590	510	460	370	315		
Ms (μB/g.f.) à 295 K	14,32	13,17	11,60	9,80	8,43	5,75	4,47		

Tableau XIX

Données cristallographiques et magnétiques relatives aux germaniures U₂Co_{17-y}Ge_y obtenus après fusion et trempe.

germanium pour $y > 2,3$, comme les études cristallographiques l'ont montré précédemment. En effet, dès que le germanium commence à occuper le site 6g, les distances entre sites 6g et 12k du plan de base augmentent par un effet stérique ; le germanium étant plus volumineux que le cobalt.

Notons que les paramètres cristallins de $U_2Co_{15}Ge_2$ sont plus grands que ceux du composé isotype $U_2Co_{15}Si_2$ ($\Delta a/a = + 1,1 \%$ et $\Delta c/c = + 0,6 \%$), ce qui est attribuable à la taille du germanium plus importante que celle du silicium. En extrapolant les droites de variation des paramètres cristallins de $U_2Co_{17-y}Ge_y$ à $y = 0$, on obtient pour le composé hypothétique " U_2Co_{17} " les paramètres cristallins suivants : $a \sim 8,31 \text{ \AA}$ et $c \sim 8,14 \text{ \AA}$ (Fig. 53). Ces valeurs sont très voisines de celles observées pour Ho_2Co_{17} ($a = 8,32 \text{ \AA}$ et $c = 8,11 \text{ \AA}$) (4).

III.C.3. Propriétés magnétiques des composés $U_2M_{17-y}Ge_y$

III.C.3.a. $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ ($2 \leq y \leq 3$)

Lorsque les composés sont recuits à 850°C , leur courbe thermomagnétique caractérise un comportement ferromagnétique (Fig. 54). Les températures de Curie sont respectivement égales à 515 K, 545 K et 540 K pour $y = 2$, 2,5 et 3. La variation de T_C en fonction de y présente un maximum pour $y \sim 2,5$ (Fig. 55 et Tableau XVI). Ce résultat est comparable à celui observé pour les solutions solides $Y_2Fe_{17-y}Al_y$ (53) et $Er_2Fe_{17-y}Si_y$ (51). Ces systèmes présentent un maximum dans la variation de la température de Curie au voisinage de $y = 3$ (Fig. 56(a)).

L'augmentation de la température de Curie observée pour les compositions $2 \leq y \leq 3$ peut être due à deux phénomènes :

- (i) la disparition de couplages antiferromagnétiques par la substitution du germanium au fer sur le site 12k ; la distance Fe - Fe entre deux sites 12k est de $2,41 \text{ \AA}$, distance qui est inférieure à la valeur critique de $2,44 \text{ \AA}$ prévue par la courbe de Slater-Néel.
- (ii) l'accroissement du volume de la maille cristalline de $U_2Fe_{17-y}Ge_y$, résultant de la substitution du germanium au fer, entraîne une augmentation de l'ensemble des

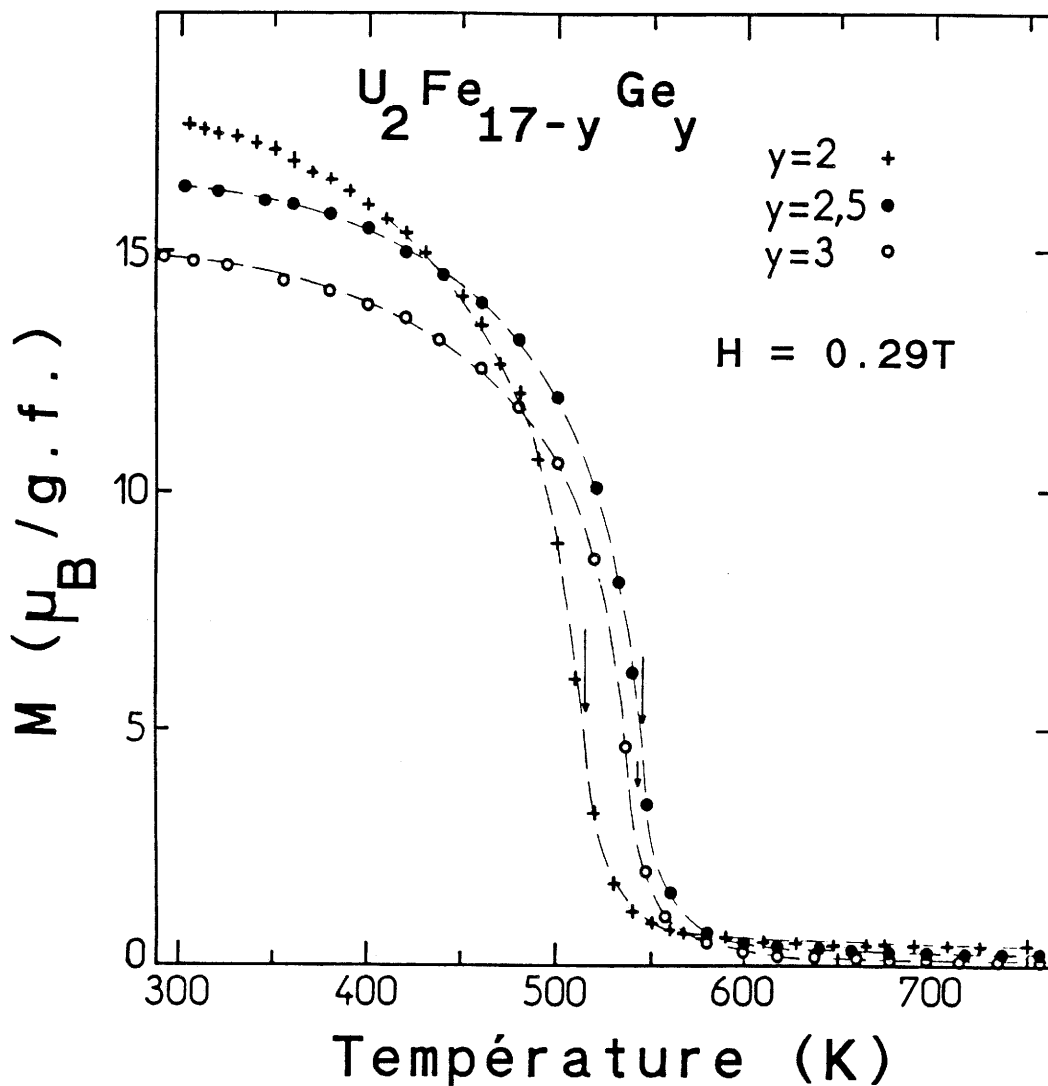


Fig. 54 Variation thermique de l'aimantation de quelques germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ ($2 \leq y \leq 3$) obtenus après un recuit à $850^\circ C$ (\downarrow indique la température de Curie).

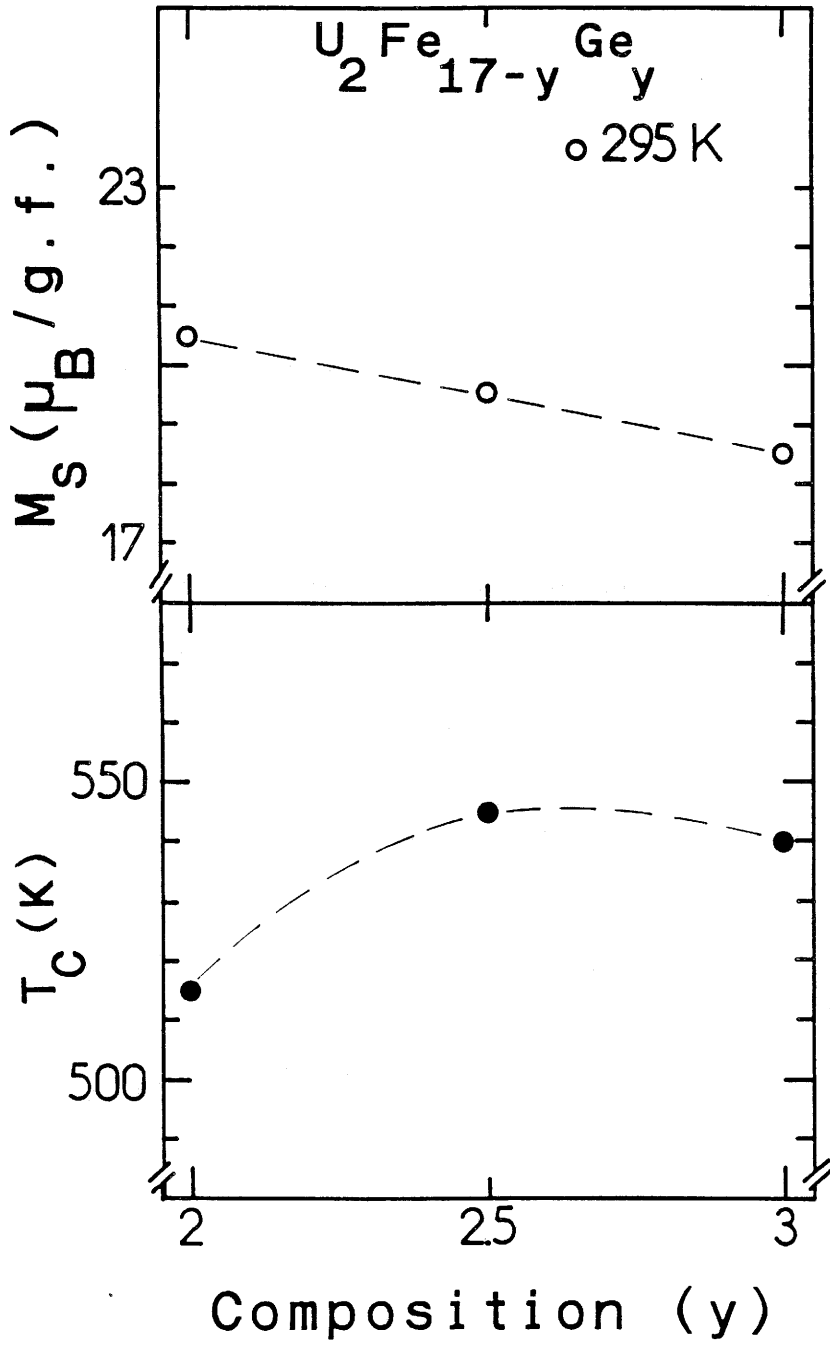


Fig. 55 Variation en fonction de la composition de la température de Curie et de l'aimantation à saturation des germaniures $\text{U}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Ge}_y$.

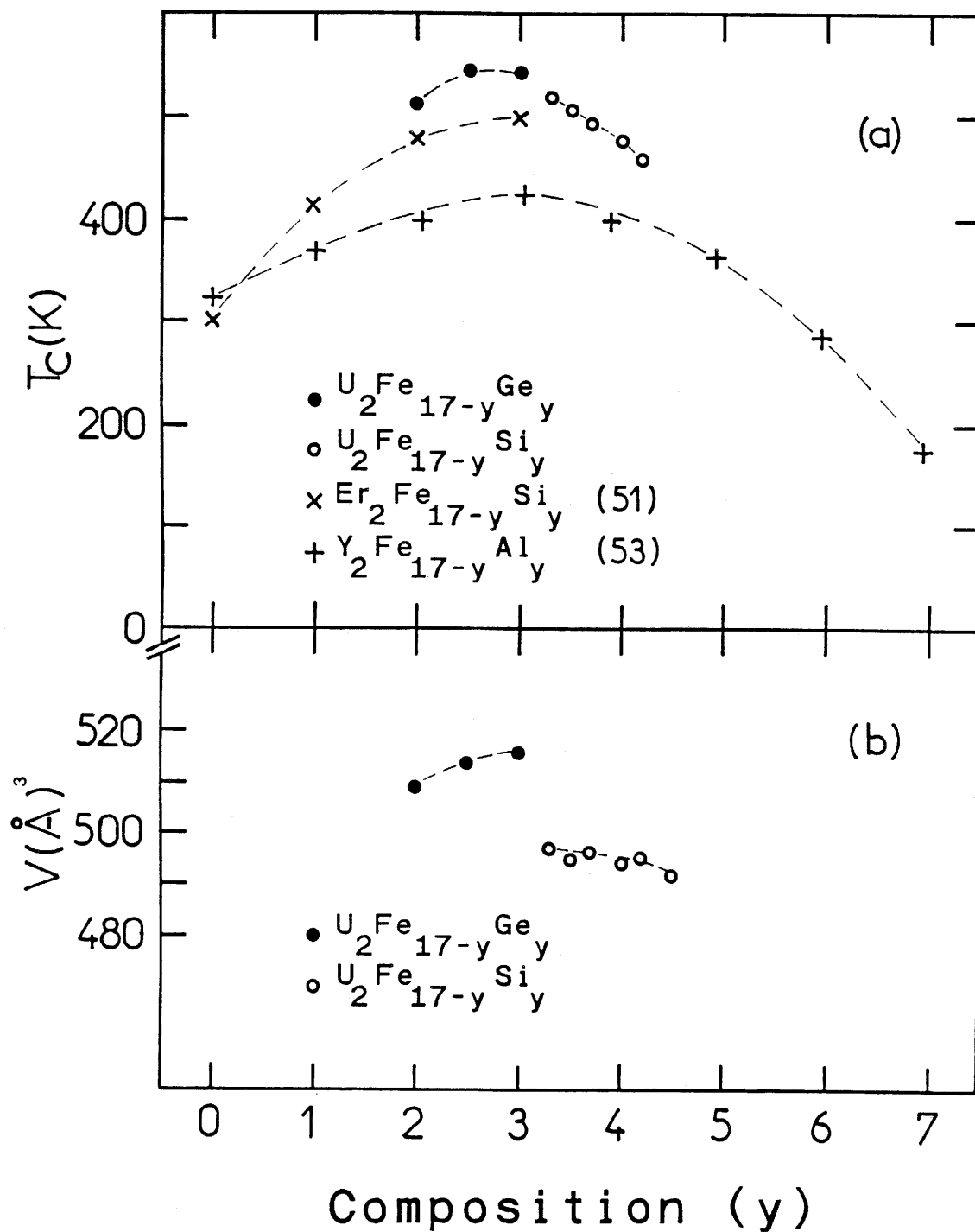


Fig. 56 Variation, en fonction de la composition, de la température de Curie (a) des composés $U_2Fe_{17-y}Ge_y$, $U_2Fe_{17-y}Si_y$, $Er_2Fe_{17-y}Si_y$ (51), $Y_2Fe_{17-y}Al_y$ (53) et du volume de la maille (b) des composés $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ et $U_2Fe_{17-y}Si_y$.

distances interatomiques entre atomes de fer et donc renforce le caractère ferromagnétique de l'ensemble des couplages Fe - Fe.

La diminution de l'aimantation à saturation observée quand y augmente s'interprète par le remplacement des atomes de fer par le germanium non magnétique (Fig. 55).

Il est intéressant de comparer la variation de la température de Curie des systèmes $U_2Fe_{17-y}Si_y$, $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ à celle de $Y_2Fe_{17-y}Al_y$ et $Er_2Fe_{17-y}Si_y$ en fonction de la concentration en atomes non magnétiques (Fig. 56). Il est à noter que les variations de T_C en fonction de y suivent très approximativement pour les deux systèmes $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ et $U_2Fe_{17-y}Si_y$ celles du volume des mailles cristallines donc des distances moyennes Fe - Fe (Fig. 56a et 56b) : pour les germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$, T_C augmente pour $2 \leq y \leq 2,5$ puis tend vers une saturation pour $2,5 < y \leq 3$, alors que pour les siliciures, T_C décroît linéairement pour $3,3 \leq y \leq 4,5$. Ces évolutions sont à rapprocher de celles observées pour $Y_2Fe_{17-y}Al_y$ et $Er_2Fe_{17-y}Si_y$ pour lesquels les domaines d'existence sont plus étendus (53, 51).

III.C.3.b. $U_2Co_{17-y}Ge_y$ ($1,3 \leq y \leq 3$)

Lorsque ces composés sont obtenus par fusion et trempe, leur courbe thermomagnétique présente chacune une transition caractéristique d'une phase ferromagnétique (Fig. 57). En revanche, après un recuit à 850°C, les courbes thermomagnétiques montrent que les échantillons étudiés ne sont plus monophasés (Fig. 58). Notons cependant que la décomposition est plus faible pour $y = 2,3$. Lorsque le taux de germanium augmente, la température de Curie décroît linéairement avec une pente : $\Delta T_C = - 260$ K par atome de germanium substitué (Fig. 59 et Tableau XIX). Lorsqu'on extrapole cette droite de variation pour $y = 0$, on obtient pour le composé hypothétique " U_2Co_{17} " une température de Curie proche de 1100 K ; cette valeur étant comparable à celle des composés T_2Co_{17} où $[T = Ce \rightarrow Lu]$ (4). Une décroissance de l'aimantation à saturation est aussi observée lorsque le taux de germanium augmente (Fig. 59). Ces deux phénomènes peuvent s'interpréter par le remplacement progressif d'atomes magnétiques de cobalt par des atomes non magnétiques de germanium. Lorsque l'on compare les températures de Curie de $U_2Co_{15}Si_2$ et de $U_2Co_{15}Ge_2$, on

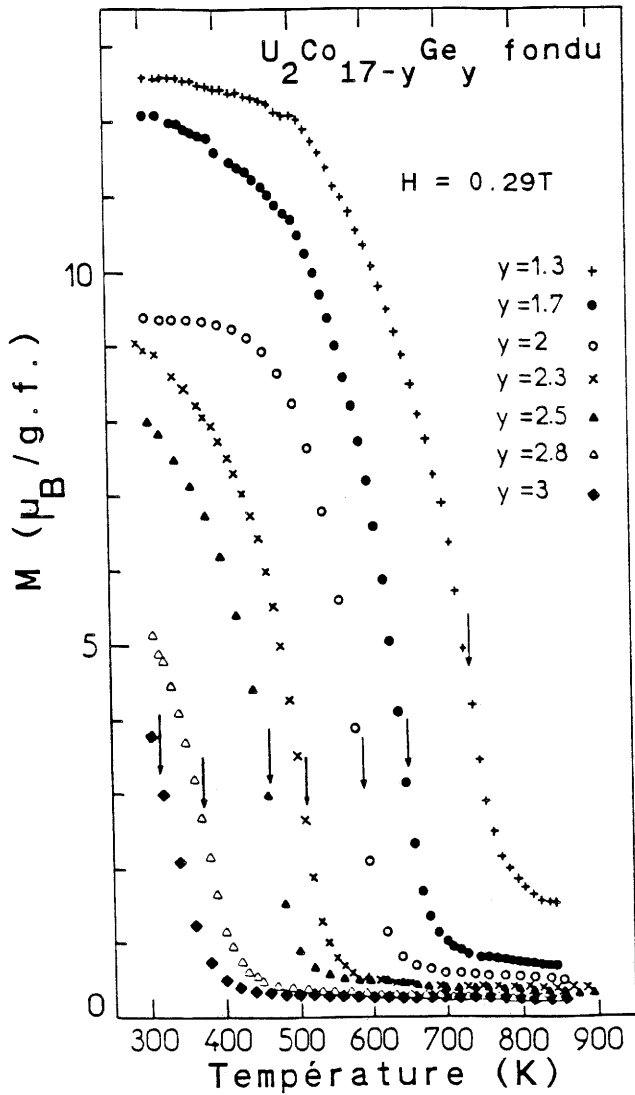


Fig. 57

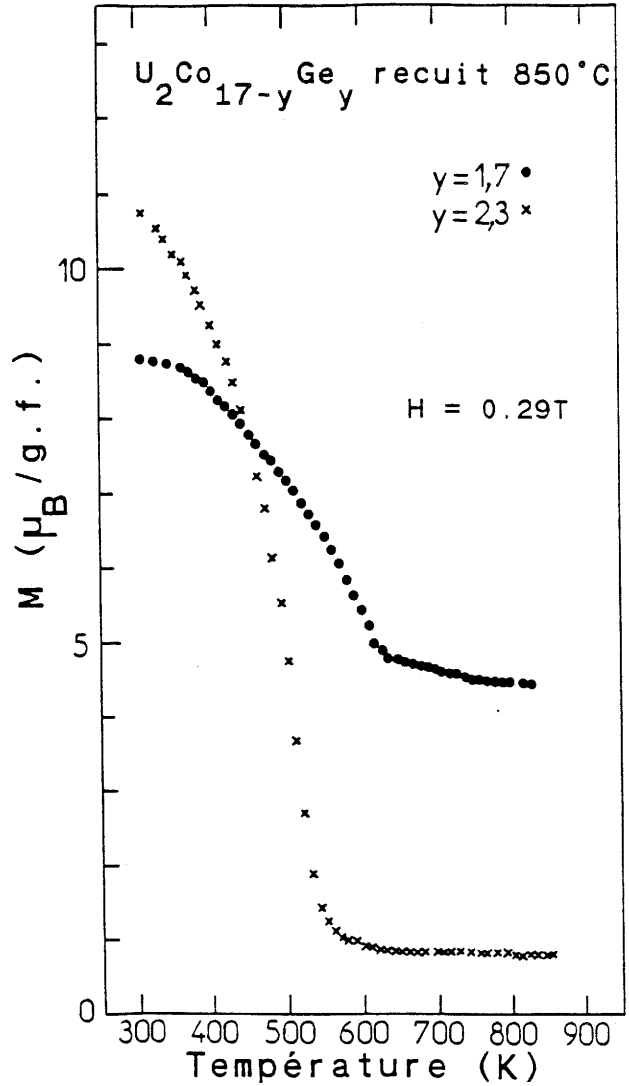


Fig. 58

Fig. 57 Variation thermique de l'aimantation de quelques germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ obtenus après fusion et trempage ((\downarrow) indique la température de Curie).

Fig. 58 Variation thermique de l'aimantation des germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ ($y = 1,7$ et $2,3$) obtenus après un recuit à $850^\circ C$.

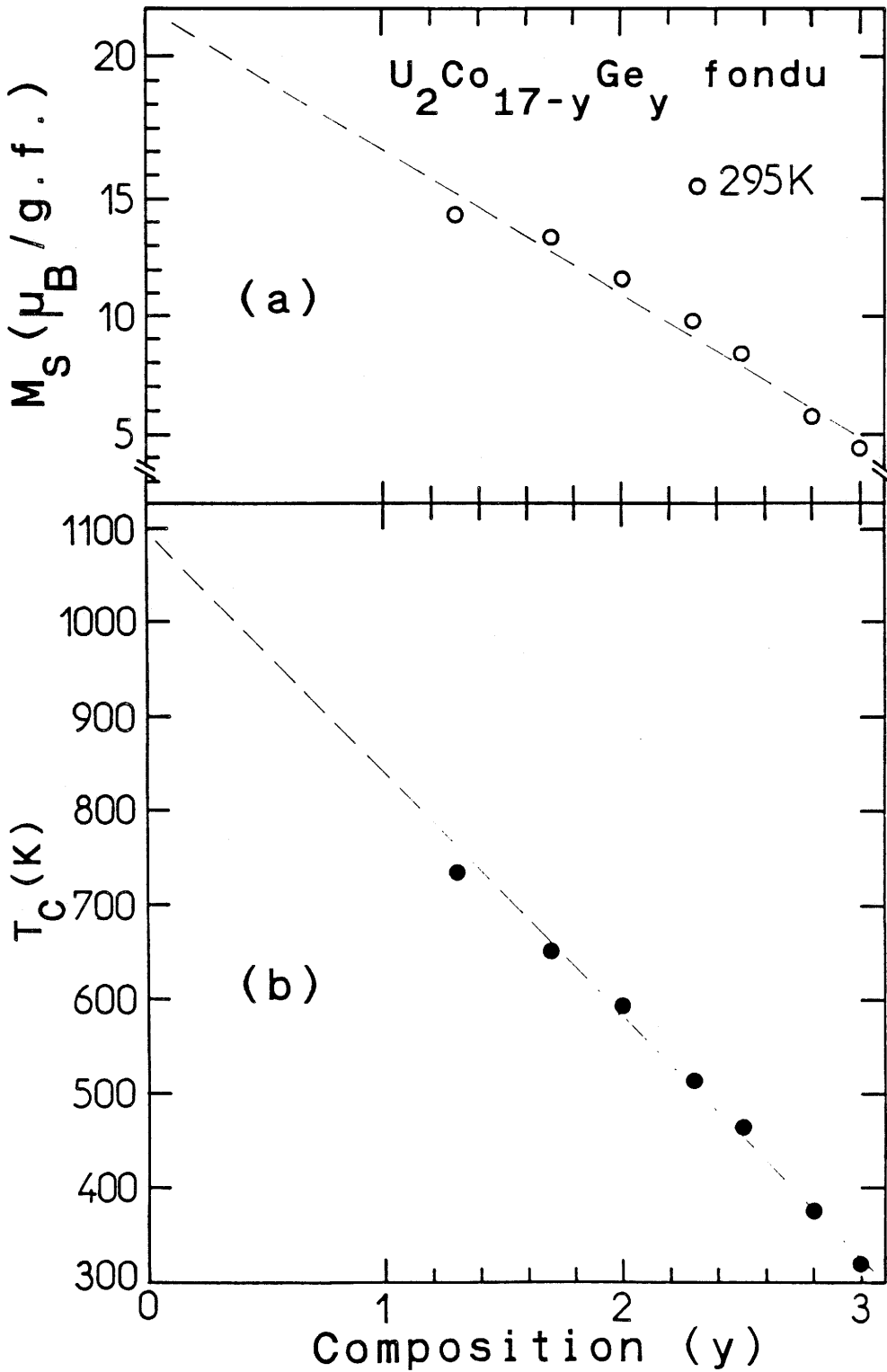


Fig. 59 Variation, en fonction de la composition, de la température de Curie et de l'aimantation à saturation des germaniures $\text{U}_2\text{Co}_{17-y}\text{Ge}_y$ obtenus après fusion et trempe.

constate qu'elles sont identiques et égales à 590 K, bien que les paramètres cristallins de ces deux composés isotypes soient différents. Ceci indique la faible influence des distances interatomiques entre atomes de cobalt sur la température de Curie, contrairement à ce qui est observé avec les composés à base de fer. Ce résultat est identique à ce qui a été montré par ailleurs pour les composés binaires à base de terre rare T_2Co_{17} (4).

III.C.3.c. La solution solide $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$

La température de Curie de $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ ($T_C \sim 550$ K) est supérieure à celle du composé isotype $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ ($T_C \sim 460$ K), ce qui n'est pas le cas pour les composés isotypes à base de terre rare comme Y_2Fe_{17} ($T_C = 324$ K) et Y_2Co_{17} ($T_C = 1186$ K) (4) ou $Y_2Fe_{15}Ga_2$ ($T_C = 460$ K) et $Y_2Co_{15}Ga_2$ ($T_C = 910$ K) (55). En général, dans ces systèmes, le composé à base de cobalt présente toujours une température de Curie supérieure à celle du composé à base de fer. Dans ce contexte, il semblait donc intéressant d'étudier la solution solide $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$. Sachant que le composé $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ n'est pas très stable thermiquement, toutes les compositions de cette solution solide ont été étudiées sur des échantillons fondus et trempés.

■ *Propriétés structurales des composés $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$*

Une étude de diffraction des rayons X suivie d'une analyse élémentaire à la microsonde électronique ont montré que tous les échantillons étaient obtenus purs et s'indexaient parfaitement dans la maille hexagonale du type Th_2Ni_{17} . La diminution des paramètres cristallins a et c quand le taux de cobalt augmente s'explique par le remplacement progressif d'atomes de fer par des atomes de cobalt moins volumineux (Fig. 60 et Tableau XX). Pour $0 \leq x \leq 10,5$ a et c varient pratiquement linéairement avec x mais pour $x > 10,5$ a tend vers une valeur constante tandis que c décroît plus rapidement. Ces anomalies sont certainement imputables à une localisation différente du germanium dans la structure pour $x > 10,5$. En effet rappelons que le germanium occupe préférentiellement le site 12k dans $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ alors qu'il se répartit entre les sites 12k et 6g dans $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ (Tableaux XV et XVIII).

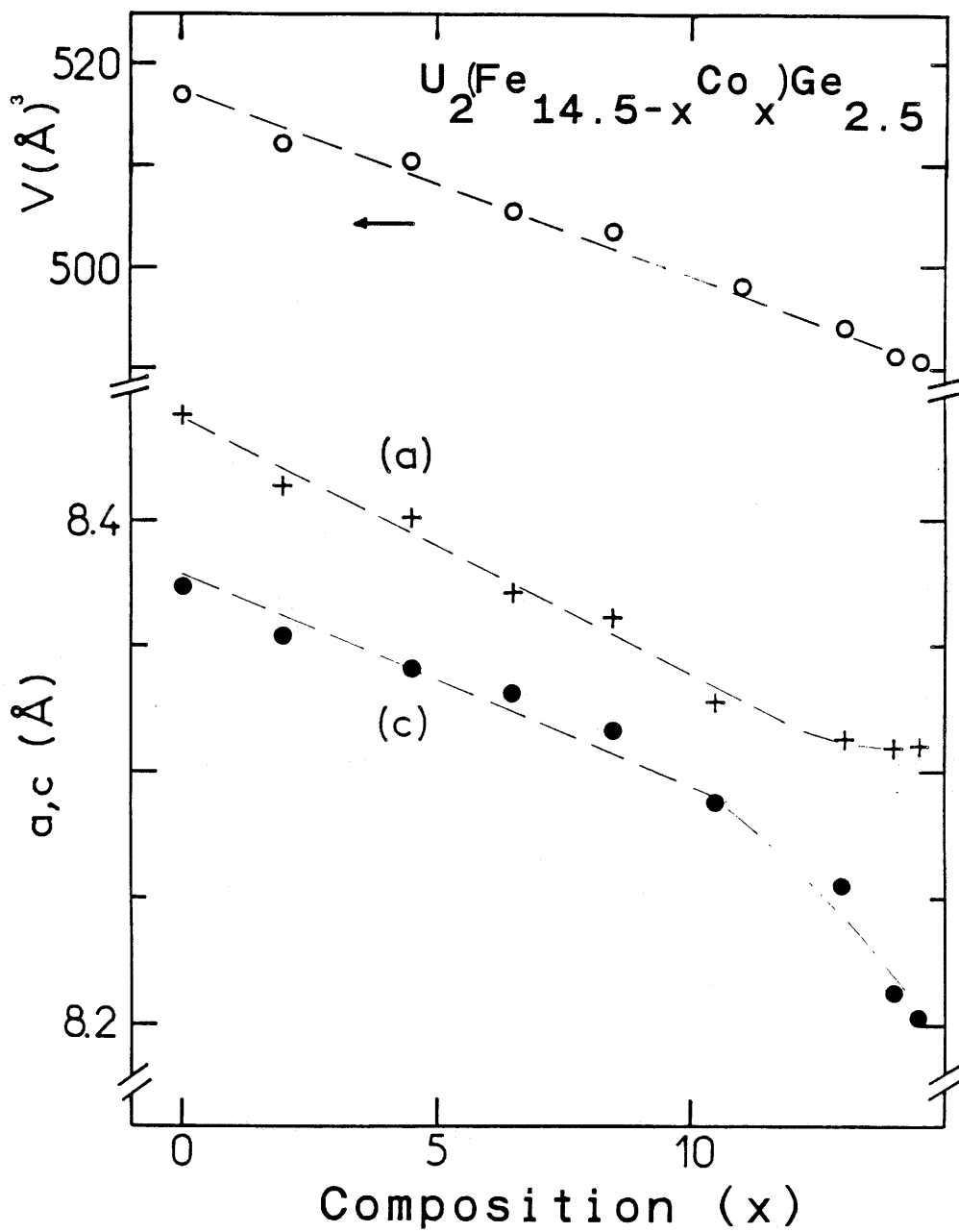


Fig. 60 Variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins des germaniures $U_2(Fe_{14.5-x}Co_x)Ge_{2.5}$ obtenus après fusion et trempe.

$U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$										
x	0	2	4,5	6,5	8,5	10,5	13	14	14,5	
a (Å)	8,442	8,414	8,402	8,371	8,361	8,328	8,313	8,310	8,311	
c (Å)	8,374	8,354	8,351	8,331	8,317	8,289	8,256	8,213	8,203	
V (Å) ³	516,8	512,2	510,5	505,6	503,5	497,9	494,1	491,2	490,7	
Tc (K)	550	595	635	652	640	585	540	485	460	
Ms ($\mu_B/g.f.$) à 4,2 K	21,90	21,55	21,14	19,62	17,06	15,15	12,12	10,96	10,69	
Ms ($\mu_B/g.f.$) à 295 K	19,49	19,51	18,50	17,39	15,28	13,07	10,31	9,15	8,43	

Tableau XX

Données cristallographiques et magnétiques relatives aux germaniures $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$ obtenus après fusion et trempe.

■ **Propriétés magnétiques des composés $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$**

Les courbes thermomagnétiques des composés correspondant à $y = 0$, $y = 2$, $y = 6,5$ et $y = 14,5$ sont représentées à la figure 61. Tous les composés étudiés sont ferromagnétiques et leurs températures de Curie sont reportées dans le tableau XX. La variation de T_C présente un maximum ($T_C \sim 650$ K) pour une composition proche de $y = 6,5$, ce composé possède donc une température de Curie bien supérieure à celle des composés limites $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ et $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ (Fig. 62). Ce type d'évolution est semblable à celui que nous avons observé pour $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$.

L'aimantation à saturation de ces échantillons décroît linéairement quand le taux de cobalt augmente (Fig. 62). Ceci s'explique par le remplissage progressif de la bande 3d à raison d'un électron supplémentaire par atome de cobalt substitué.

III.D. CONCLUSION SUR LES COMPOSES $U_2M_{17-y}X_y$ AVEC $M = Fe$ ou Co et $X = Si$ ou Ge

Ces composés ont pu être stabilisés grâce au remplacement partiel de l'élément de transition M par le silicium ou le germanium (X). Excepté dans le cas où $M = Co$ et $X = Si$, système pour lequel seul le composé $U_2Co_{15}Si_2$ a pu être préparé, les autres systèmes présentent un domaine d'homogénéité dont l'étendue varie selon la nature des éléments M et X (Fig. 63).

Les structures adoptées par tous ces composés sont proches de celles du type Th_2Ni_{17} avec cependant des défauts d'empilement notamment dans le cas des siliciures et plus particulièrement avec ceux à base de fer, soit $U_2Fe_{17-y}Si_y$. Pour de faibles concentrations en silicium ($3,3 \leq y \leq 3,7$), les structures peuvent être décrites par le type Th_2Ni_{17} comportant quelques défauts d'empilement. Pour des proportions plus importantes de silicium ($4 \leq y \leq 4,5$) les structures sont plutôt du type Gd_2Fe_{17} mais avec une tendance vers l'empilement de la variété rhomboédrique Th_2Zn_{17} . Des études sur monocristal sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse.

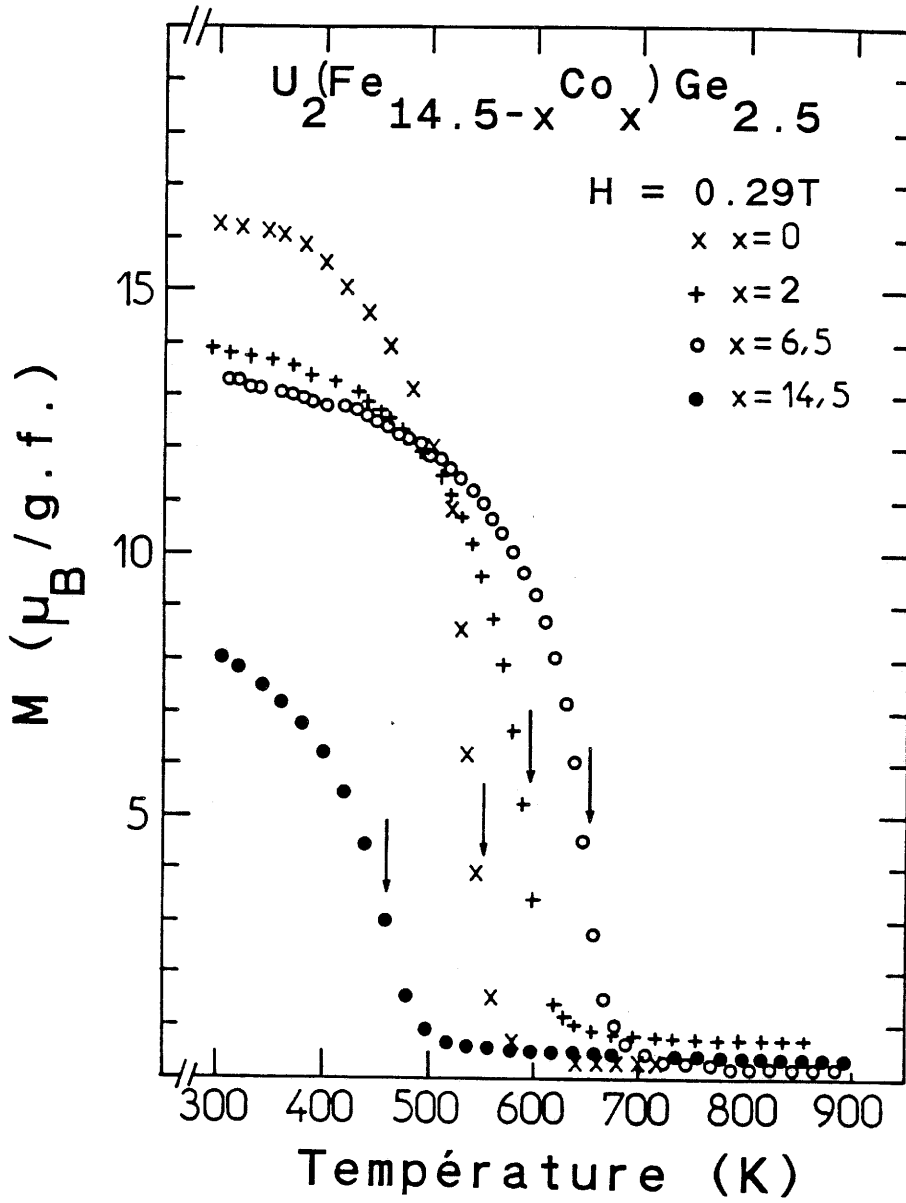


Fig. 61 Variation thermique de l'aimantation de quelques germaniures $U_2(Fe_{14.5-x}Co_x)Ge_{2.5}$ (\Downarrow) indique la température de Curie).

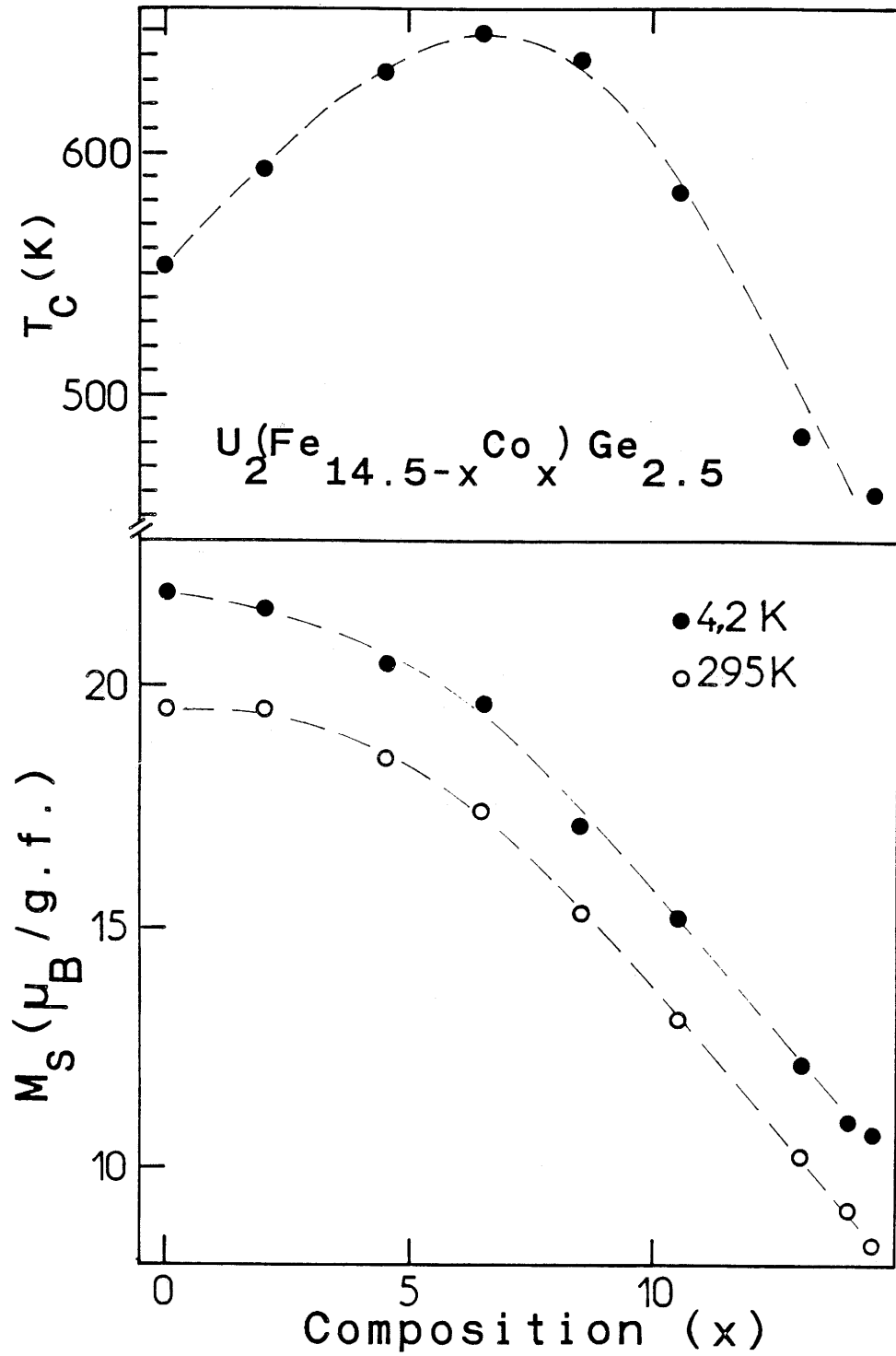


Fig. 62 Variation en fonction de la composition de la température de Curie et de l'aimantation à saturation mesurée à 295 K et à 4,2 K des germaniures $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$.

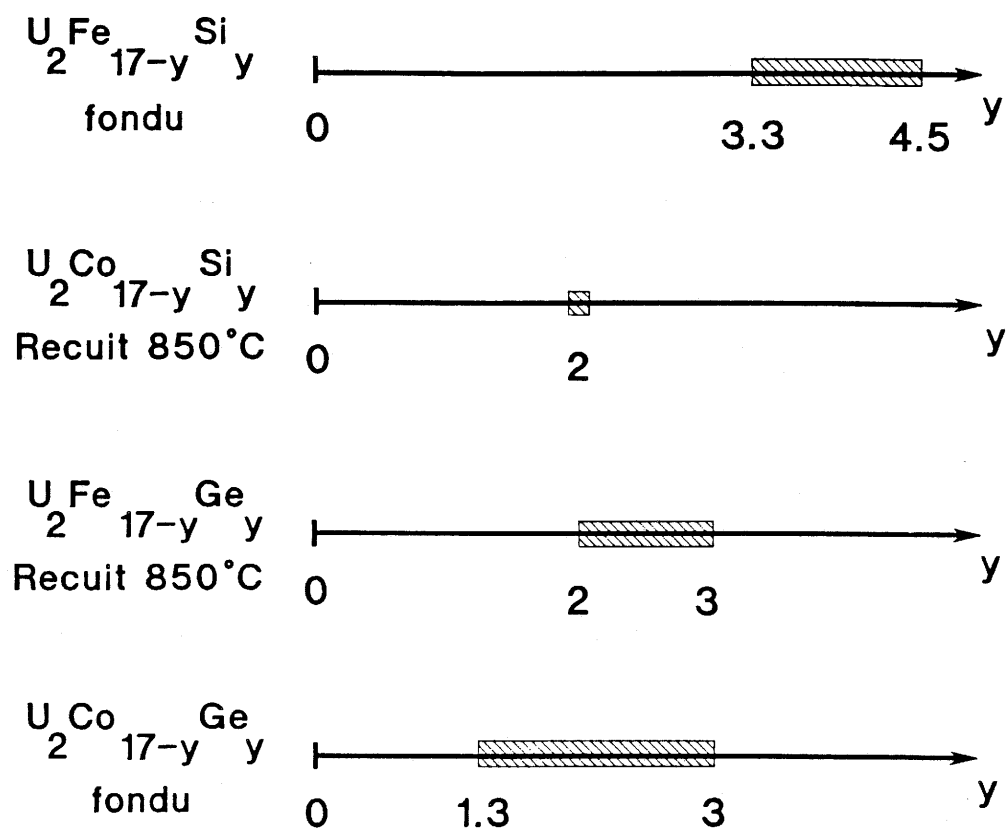


Fig. 63 Domaine d'existence des composés $\text{U}_2\text{M}_{17-y}\text{X}_y$ avec $\text{M} = \text{Fe}$ ou Co et $\text{X} = \text{Si}$ ou Ge .

Pour les germaniures, si ces défauts d'empilement peuvent être présents, nous n'avons pas pu les mettre en évidence par la technique d'affinement sur poudre de type Rietveld qui conduit dans chacun des cas à de bonnes valeurs du facteur de confiance ($R_I = 5,03$ % pour $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ et $R_I = 6,1$ % pour $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$).

Dans toutes les structures étudiées de type Th_2Ni_{17} (ou proche de celui-ci), l'élément stabilisant (Si ou Ge) occupe préférentiellement le site 12k. Toutefois d'autres sites comme 6g ou 12j peuvent être occupés par le silicium ou le germanium comme c'est le cas pour $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$ et $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$. D'une manière générale, les atomes de silicium et de germanium tendent à se placer préférentiellement dans les sites les plus éloignés de ceux contenant de l'uranium. Cependant, dans aucun des cas étudiés l'occupation du site 4f ("haltère") par l'élément stabilisant n'a été observée.

Les siliciures et germaniures préparés $U_2M_{17-y}X_y$ avec $M = Fe$ ou Co et $X = Si$ ou Ge sont tous ferromagnétiques avec des températures de Curie élevées ; cependant, leur anisotropie magnétocristalline est relativement faible. Les propriétés magnétiques des composés $U_2M_{17-y}X_y$ peuvent s'expliquer à l'aide de deux phénomènes qui peuvent entrer en compétition lorsque les éléments de transition Fe ou Co sont remplacés partiellement par des atomes non magnétiques, Si ou Ge :

- i) une diminution du nombre des interactions magnétiques Fe - Fe ou Co - Co, donc une décroissance de la température de Curie,
- ii) un changement du volume de maille notamment du paramètre c , donc des distances M - M ($M = Fe$ ou Co) qui diminuent lors de la substitution au silicium et augmentent lors de la substitution au germanium. Pour les germaniures à base de fer, certaines distances Fe - Fe deviennent supérieures à la distance critique de $2,44 \text{ \AA}$, les interactions entre ces atomes de fer passent du type antiferromagnétique à ferromagnétique, ce qui entraîne une augmentation de T_C .

Contrairement à ce qui est observé avec les composés à base de fer, le couplage magnétique Co-Co est très peu sensible aux distances interatomiques Co-Co ; en effet, $U_2Co_{15}Si_2$ et $U_2Co_{15}Ge_2$ présentent la même température de Curie ($T_C \sim 590 \text{ K}$) bien que leur volume de maille soit très différent.

CONCLUSIONS GENERALES

Le travail présenté s'inscrit dans un programme de recherche conduit au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS sur les composés intermétalliques à base de terres rares ou d'uranium et d'éléments de transition.

La motivation principale des études entreprises était basée sur la recherche de nouveaux matériaux à température de Curie élevée et susceptibles de présenter une forte anisotropie magnétocristalline, de préférence uniaxiale. Les recherches fondamentales sur ce type de systèmes s'avèrent indispensables pour mieux comprendre les relations entre structures et propriétés magnétiques (interactions magnétiques, anisotropie magnétocristalline...).

Dès le départ, nos études ont donc été dirigées sur des composés riches en éléments magnétiques comme le fer ou le cobalt pour obtenir de fortes interactions magnétiques, et comportant des éléments f bien connus pour créer une forte anisotropie magnétocristalline à condition que les structures d'accueil soient de symétrie suffisamment basse. Notre choix s'est donc porté essentiellement sur des structures dérivant du type CaCu_5 de symétrie hexagonale et nous avons étudié principalement les types structuraux suivants : $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ et ThMn_{12} . Par ailleurs, les travaux de Slater et Néel nous indiquaient que dans un composé, les interactions directes entre atomes de fer deviennent antiferromagnétiques en dessous d'une certaine distance critique estimée à 2,44 Å.

Ainsi, par insertion d'hydrogène dans la maille des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, il a pu être observé simultanément l'augmentation de la température de Curie et de l'aimantation à saturation par un accroissement des distances Fe - Fe. Le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2,4}$ possède une température de Curie ($T_C \sim 448$ K) supérieure d'environ 120 K à celle du composé non hydruré ($T_C \sim 330$ K).

Remarquons que l'insertion d'azote dans la structure de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ a un effet beaucoup plus spectaculaire que celle de l'hydrogène puisqu'elle permet non seulement d'augmenter la température de Curie de plus de 400 K, soit $T_C = 732$ K pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,6}$, mais créer une très forte anisotropie uniaxiale (25). Compte tenu de l'expérience acquise au laboratoire dans le domaine des nitrures de terres rares, l'action de l'azote sur les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y avait été initiée dès 1987 en utili-

sant dans certaines conditions l'ammoniac comme agent nitrurant. L'idée a été reprise et poursuivie par d'autres groupes en mettant en oeuvre la nitruration par l'action de l'azote moléculaire.

Les composés de terres rares (T) et d'élément de transition 3d (M) de formulation TM_{12} , plus riches en élément de transition que les composés T_2M_{17} apparaissent a priori plus intéressants que ces derniers pour obtenir des températures de Curie élevées à condition toutefois de pouvoir les préparer avec le fer ou le cobalt. Cependant, des travaux antérieurs et les nôtres ont montré qu'il n'existait pas de composés binaires à base de terres rares et de fer ou de cobalt correspondant à la formulation TM_{12} . En utilisant l'aluminium comme agent stabilisant, il était possible d'obtenir jusqu'à présent les composés $TFe_{12-x}Al_x$ qui n'existaient par fusion classique que pour $6 \leq x \leq 8$. Nous avons montré que les composés $GdFe_{12-x}Al_x$ pouvaient être enrichis en fer en utilisant la fusion des éléments constitutifs suivie d'une hypertrempe, ainsi nous avons pu préparer les composés pour $2 \leq x \leq 6$. Ceux-ci sont tous ferromagnétiques, la température de Curie la plus élevée $T_C = 500$ K étant observée pour $GdFe_{10}Al_2$. Une extrapolation à partir de la variation linéaire $T_C = f(x)$ permettrait d'attribuer au composé hypothétique " $GdFe_{12}$ " une température de Curie de l'ordre de 600 K.

Bien que l'uranium et les terres rares présentent certaines analogies du fait de la présence d'électrons f, ils diffèrent néanmoins par leur taille et par le fait que les orbitales 5f sont plus étendues que les orbitales 4f. Ainsi leur analogie ne peut être poussée très loin, notamment en ce qui concerne les alliages qu'ils forment par exemple avec les éléments de transition 3d. L'uranium allié avec le fer ou le cobalt ne peut conduire à des composés de formulation UM_{12} (type $ThMn_{12}$) ou U_2M_{17} (type Th_2Ni_{17} ou Th_2Zn_{17}), ainsi nous avons entrepris une étude des systèmes ternaires U-(Fe ou Co)-(Si ou Ge), en vue de stabiliser les types structuraux indiqués.

De cette manière nous avons réussi à préparer uniquement avec le silicium les composés $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$ de structure type $ThMn_{12}$. Par un affinement structural sur poudre à l'aide de la méthode de Rietveld, nous avons montré que dans les composés $UFe_{10}Si_2$, $UCo_{10}Si_2$ et leur solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$, le silicium se localisait préférentiellement dans le site 8f et que cette tendance était d'autant plus marquée que la concentration en cobalt était plus élevée. Par ailleurs, le

recoupement des études radiocristallographiques, magnétiques et de résonance Mössbauer ont permis de montrer que le cobalt remplissait préférentiellement le site 8j. Les composés étudiés sont tous ferromagnétiques et la variation de leur température de Curie dans le cas de la solution solide a été interprétée sur la base de considérations cristallographiques et notamment celles concernant la localisation préférentielle du cobalt dans la structure.

Il est intéressant de noter que les composés de l'uranium $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$ ont un comportement magnétique différent des composés isotypes de terres rares. Le composé de l'uranium contenant du fer a une température de Curie ($T_C \sim 640$ K) plus élevée que celle du composé contenant du cobalt ($T_C \sim 510$ K). Avec les composés isotypes à base de terres rares, c'est l'inverse qui est observé. Des études complémentaires par diffraction des neutrons sont prévues pour expliquer cette différence de comportement.

La substitution Fe - Co a permis d'obtenir avec la solution solide $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ des températures de Curie ($T_C(\text{max}) = 750$ K pour $x \sim 5$) plus élevées que celles des composés limites correspondants $UFe_{10}Si_2$ ($T_C \sim 640$ K) et $UCo_{10}Si_2$ ($T_C \sim 510$ K).

De la même façon, nous avons pu stabiliser les composés $U_2M_{17-y}X_y$ avec $M = Fe$ ou Co et $X = Si$ ou Ge dont les structures cristallines sont proches du type Th_2Ni_{17} . Leur stabilité thermique et la largeur du domaine d'homogénéité de ces composés dépendent de la nature de M et de X . Grâce à la combinaison des études de diffraction X sur poudre par la méthode de Rietveld et sur monocristal, nous avons mis en évidence pour la première fois dans ces systèmes des changements structuraux en fonction de la concentration en élément stabilisant et des défauts d'empilement notamment dans les composés avec du silicium et plus particulièrement dans ceux contenant du fer, soit $U_2Fe_{17-y}Si_y$. Avec les techniques utilisées, des défauts d'empilement n'ont pas pu être mis en évidence dans le cas des germaniures du fait d'une observation trop macroscopique. Une étude plus fine est envisagée sur ces germaniures par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Les siliciures et germaniures étudiés $U_2M_{17-y}X_y$ avec $M = Fe$ ou Co et $X = Si$ ou Ge sont tous ferromagnétiques avec des températures de Curie élevées comprises entre 430 K et 590 K, cependant ils présentent une anisotropie magnétocristalline relativement faible. Leurs propriétés magnétiques

ont pu s'interpréter grâce aux informations concernant la localisation, dans les structures, des atomes magnétiques 3d (Fe ou Co) et non magnétiques (Si ou Ge).

Les travaux présentés soulignent l'importance d'études cristallographiques et structurales fines pour comprendre les propriétés magnétiques de systèmes aussi complexes que sont les composés intermétalliques à base de terres rares, d'uranium, d'éléments de transition et d'élément comme le silicium et le germanium. Toujours avec l'idée de préparer de nouveaux composés à température de Curie élevée et susceptibles de présenter une forte anisotropie magnétocristalline, les efforts futurs porteront plus particulièrement sur les composés de l'uranium, nettement moins étudiés que ceux à base de terres rares, mais très intéressants en raison de la nature particulière des orbitales 5f qui peuvent par recouvrement direct former des bandes, contrairement aux terres rares ; et s'hybrider très fortement avec les orbitales des atomes proches voisins.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

1. R. LEMAIRE
Cobalt, **32** (1966) 132.
2. M. SAGAWA, S. FUJIMURA, N. TOGAWA et Y. MATSUURA
J. Appl. Phys., **55** (1984) 2083.
3. J.M.D. COEY, D. GIVORD, I.R. HARRIS et R. HANITSCH
Concerted European Action on Magnets, Ed. I.V. Mitchell, (London : Elsevier)
1989.
4. K.H.J. BUSCHOW
Rep. Prog. Phys., **40** (1977) 1179.
5. I. FELNER, M. SEH, M. RAKAVY et I. NOWIK
J. Phys. Chem. Solids, **42** (1981) 369.
6. T.T. PALSTRA, A.A. MENOVSKY, J. VAN DEN BERG, A.J. DIRKMAAT, P.H.
KES, G.J. NIEUWENHUYS et J.A. MYDOSH
Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 2727.
7. J.V. FLORIO, N.C. BAENZIGER et R.E. RUNDLE
Acta Cryst., **9** (1956) 367.
8. T. HEUMANN
Nach. Akad. Wiss. Göttingen, **2A** (1950) 1.
9. W.E. WALLACE
Prog. Sol. Stat. Chem., **16** (1985) 127.
10. J.F. HERBST, J.J. CROAT, R.W. LEE et W.B. YELON
J. Appl. Phys., **53** (1982) 250.
11. F. GIVORD et R. LEMAIRE
J. Less-Comm. Met., **21** (1970) 463.

12. D. GIVORD
Thèse, Université de Grenoble, N° 8856 (1973).
13. J.H.P. COLPA, S. SINNEMA, P.H. FRINGS, J.J.M. FRANSE et
R.J. RADWANSKI
J. Phys. : Condensed Matter, **1** (1989) 2047.
14. M.A. RUDERMANN et C. KITTEL
Phys. Rev., **96** (1954) 99.
15. T. KASUYA
Prog. Theoret. Phys., **16** (1956) 45.
16. K. YOSIDA
Phys. Rev., **106** (1957) 893.
17. L. NEEL
Ann. de Phys., **5** (1936) 233.
18. J.C. SLATER
Phys. Rev., **36** (1930) 57.
19. D. GIVORD et R. LEMAIRE
C.R. Acad. Sci. Paris, **274** (1972) 1166.
20. S. JAAKKOLA, S. PARVIAINEN et H. STENHOLM
Z. Physik B, **20** (1975) 109.
21. K.H.J. BUSCHOW
J. Less-Comm. Met., **25** (1971) 131.
22. B. RUPP, G. WIESINGER
J. Mag. Mag. Mat., **71** (1988) 269.

23. O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J.L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART et
A. STERGIOU
J. Less Com. Met., **162** (1990) 273.
24. R. FRUCHART, P. L'HERITIER, D. FRUCHART, P. WALFERS et
A. YAOUANC
CEAM Final Report (1988), p. 161.
25. H. SUN, J.M.D. COEY, Y. OTANI et D.P.F. HURLEY
J. Phys. Cond. Mat., **2** (1990) 6465.
26. I. FELNER et I. NOVIK
J. Phys. Chem. Solids, **39** (1978) 951.
27. I. FELNER, I. NOWIK et M. SEH
J. Mag. Mag. Mat., **38** (1983) 172.
28. E. BELORIZKY, M. FREMY, J.P. CAVIGAN, D. GIVORD et H.S. LI
J. Appl. Phys., **61(8)** (1987) 3971.
29. K.H.J. BUSCHOW et D.B. DE MOOIJ
CEAM Final Report (1988) 275.
30. H. BO-PING et J.M.D. COEY
J. Less Comm. Met., **142** (1988) 295.
31. Th. SINNEMANN, M.U. WISNIEWSKI, M. ROSENBERG et K.H.J. BUSCHOW
J. Mag. Mag. Mat., **83** (1990) 259.
32. I. FELNER et I. NOWIK
J. Mag. Mag. Mat., **74** (1988) 31.
33. K.H.J. BUSCHOW
J. Appl. Phys., **63** (1988) 3130.

34. V.A. PLETYUSHKIN, V.I. CHECHERNIKOV, V.V. MUZALEVA,
V.A. SEMENOV, R.N. KUZ'MIN et V.K. SLOVYANSKIKH
Fiz. Metal. Metalloved., **39(1)** (1975) 217.
35. A.V. DERYAGIN et A.V. ANDREEV
Sov. Phys. JETP, **44(3)** (1976) 610.
36. O. KUBASCHEVSKI
Iron Binary Phase Diagrams (Springer, Berlin) (1982).
37. D.B. DE MOOIJ et K.H.J. BUSCHOW
Philips J. Res., **42** (1987) 246.
38. E. BURZO, M. VALEANU
J. Phys. F : Met. Phys., **12** (1982) 3105.
39. J.B. KUSMA et H. NOWOTNY
Monat. Chem., **95** (1964) 1219.
40. O. MOZE, L. PARETI, M. SOLZI et W.I.F. DAVID
Solid State Comm., **66** (1988) 465.
41. W.G. HAIJE, J. SPIJKERMAN, F.R. de BOER, K. BAKKER et
K.H.J. BUSCHOW
J. Less-Comm. Met., **162** (1990) 285.
42. K.H.J. BUSCHOW, D.B. de MOOIJ, M. BROUHA, H.H.A. SMIT et
R.C. THIEL
IEEE Trans. Magn., **MAG 24** (1988) 1161.
43. W. SUSKY, A. BARAN et T. MYDLARZ
Phys. Letter A, **136** (1989) 89.
44. J.J. WYSLOCKI, W. SUSKY et A. BARAN
J. Less-Comm. Met., **163** (1990) 115.

45. P. STEFANSKI et A. WRZECIONO
J. Mag. Mag. Mat., **82** (1989) 125.
46. M. SOLZI, R.H. XUE et L. PARETI
J. Mag. Mag. Mat., **88** (1990) 44.
47. M. JURCZYK et O.D. CHISTJAKOV
J. Mag. Mag. Mat., **82** (1989) 239.
48. V.K. SINHA, S.F. CHENG, W.E. WALLACE et S.G. SANKAR
J. Mag. Mag. Mat., **81** (1989) 227.
49. Y. BERTHIER, B. CHEVALIER, J. ETourneau, H.R. RECHENBERG et
J.P. SANCHEZ
J. Mag. Mag. Mat., **75** (1988) 19.
50. D. GIVORD, R. LEMAIRE, J.M. MOREAU, E. ROUDAUT
J. Less-Comm. Met., **29** (1972) 361.
51. E.E. ALP, A.M. UMARJI, S.K. MALIK, G.K. SHENOY, M.Q. HUANG,
E. BOLTICH et W.E. WALLACE
J. Mag. Mag. Mat., **68** (1987) 305.
52. P.C.M. GUBBENS, A.M. VAN DER KRAAN, T.H. JACOBS et
K.H.J. BUSCHOW
J. Less-Comm. Met., **159** (1990) 173.
53. D. PLUSA, R. PFRANGER, B. WYSLOCKI et T. MYDLARZ
J. Less-Comm. Met., **120** (1986) 1.
54. D. PLUSA, R. PFRANGER et B. WYSLOCKI
J. Less-Comm. Met., **99** (1984) 87.
55. H. KLESNAR, K. HIEBL, P. ROGL et H. NOEL
J. Less-Comm. Met., **154** (1989) 217.

Publication n° 1

HYDROGEN ABSORPTION AND DESORPTION IN $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ AND $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

*X.Z. WANG, K. DONNELLY, J.M.D. COEY, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU,
T. BERLUREAU*

J. Mat. Sc., 23 (1988) 329.

Hydrogen absorption and desorption in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

WANG XIANG-ZHONG, K. DONNELLY, J. M. D. COEY
Physics Department, Trinity College, Dublin 2, Ireland

B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, T. BERLUREAU
Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 Cours de la Liberation, 33405 Talence, France

The uptake of hydrogen by $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ has been monitored in a thermopiezic analyser as a function of temperature at an initial pressure of 1 bar (10^5 Pa). The first stage of hydrogen absorption around 250°C yields $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_\gamma$ ($\text{R} = \text{Nd, Sm}$) with $\gamma \approx 2.2$; this compound retains the $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ structure of the starting alloy but the cell volume is increased by about 3%. The Curie temperature increases from 57 to 175°C for $\text{R} = \text{Nd}$ and from 115 to 253°C for $\text{R} = \text{Sm}$. A second stage of hydrogen absorption at about 600°C corresponds to disproportionation of the alloy into $\alpha\text{-Fe} + \text{RH}_{2-x}$.

1. Introduction

Iron-rich intermetallic compounds with rare-earth elements are usually ferromagnetic, with a relatively low Curie temperature. For example, T_c for Y_2Fe_{17} is 51°C, whereas T_c is 913°C for the isomorphous cobalt compound Y_2Co_{17} [1]. The low Curie temperatures of the R_2Fe_{17} series (where $\text{R} = \text{rare earth}$) preclude their use as permanent magnets [2]. Furthermore, the pressure coefficient (dT_c/dP) for Y_2Fe_{17} is large and negative, -5.0 K kbar^{-1} ($-5.0 \times 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$) [3]. This suggests that the shorter iron-iron distances are associated with weaker ferromagnetic (or even antiferromagnetic) coupling, in agreement with the Slater-Néel curve.

More recently, it has been shown that hydrogen will dramatically increase the ordering temperature of amorphous $\text{Fe}_x\text{Y}_{1-x}$ alloys with $x \geq 0.7$ [4, 5]. A less marked effect, with $(1/T_c)(dT_c/dx) = 5\%$, has been reported in $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ [6] and other compounds with the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ structure [7-9].

Surprisingly, there seem to be no reports in the literature of the effect of hydrogen on the magnetic properties of R_2Fe_{17} compounds, although the hydrogenation behaviour of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ has been studied [10]. R_2Fe_{17} is the most iron-rich intermetallic phase with the rare earths, and in view of the large negative pressure coefficient of T_c , one might expect a substantial increase on hydrogenation if $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_\gamma$ phases can be prepared. In this paper we report just such an effect for compounds with the light rare earths $\text{R} = \text{Nd, Sm}$. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ have the rhombo-

hedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ structure (space group $\text{R}\bar{3}\text{m}$), which is related to that of the permanent-magnet alloy SmCo_5 . We monitor the hydrogen uptake of the R_2Fe_{17} compounds and compare results with those of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

2. Sample preparation and hydrogenation

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ were prepared by arc-melting the 99.9% pure elements under argon with a 5% excess of the rare earth, and then annealing for a week at 900°C in quartz tubes sealed under vacuum. The products were examined by X-ray diffraction using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The neodymium alloy consisted of the pure $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -structure phase, whereas the samarium alloy also contained traces of $\alpha\text{-Fe}$. Lattice parameters determined by using a silicon internal standard are given in Table I. The X-ray diagrams were indexed on a hexagonal cell containing three formula units. Values of a and c are in agreement with earlier determinations [11].

The samples of the alloys (≈ 50 mg) were hydrogenated in the thermopiezic analyser (TPA) shown schematically in Fig. 1. The pressure is continuously monitored in a 1.6 cm^3 enclosed volume, a small portion of which is occupied by the sample mounted in a quartz tube of 2 mm internal diameter, which is heated in a programmable furnace [12].

A typical TPA trace for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, showing the temperature dependence of the hydrogen pressure and its derivative, is shown in Fig. 2. There are two distinct steps in the curve that closely resemble those found

TABLE I Properties of compounds studied

Compound	a (nm)	c (nm)	$\Delta V/V$ (%)	T_c (°C)	M_c (μ_B per formula) at 20°C	$\langle B_{01} \rangle$ (T) at 20°C
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	0.8578	1.2462	2.8	57	22.9	16.9
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2.4}$	0.8681	1.2510		175	30.9	22.9
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	0.8553	1.2442	2.9	115	23.2	22.3
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2.0}$	0.8653	1.2506		253	31.3	25.5

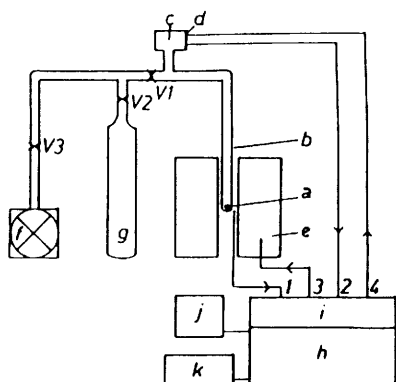


Figure 1 Schematic diagram of the thermopiezic analyser (TPA). (a) Sample, (b) sample tube, (c) chamber, (d) pressure sensor, (e) furnace, (f) pump, (g) gas tank, (h) microcomputer, (i) interface, (j) video monitor, (k) printer/plotter, (1) temperature sensor input, (2) pressure sensor input, (3) furnace power supply, (4) sensor power supply, (V1-V3) valves.

earlier in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [13]. Stage I hydrogen adsorption occurs at about 250°C . On cooling (Segment CF in Fig. 2) the sample is found to retain the $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ structure with increased lattice parameters, listed in Table I. Under these conditions the hydrogen content in the formula $\text{R}_2\text{Fe}_x\text{H}_y$ is typically $y = 2.2$. The increase in volume $\Delta V/V = 2.8$ to 2.9% corresponds to an extra volume per absorbed hydrogen of 0.0034 nm^3 , which is in fair agreement with the generally observed value of 0.0029 nm^3 per atom ($3.8\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$) [14]. A differential scanning calorimetry (DSC) trace of the rhombohedral $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{24}$ phase is shown in Fig. 3. The broad exothermic peak at 350°C corresponds to hydrogen desorption. Near 600°C the sample reabsorbs a large amount of hydrogen (Segment DE in Fig. 2). This Stage II absorption corresponds to decomposition of the material into RH_2 + $\alpha\text{-Fe}$. Mössbauer spectra described below for samples cooled along Segment EG confirm that $\alpha\text{-Fe}$ is then the only remaining iron-bearing phase. No iron hydride is stable under these conditions.

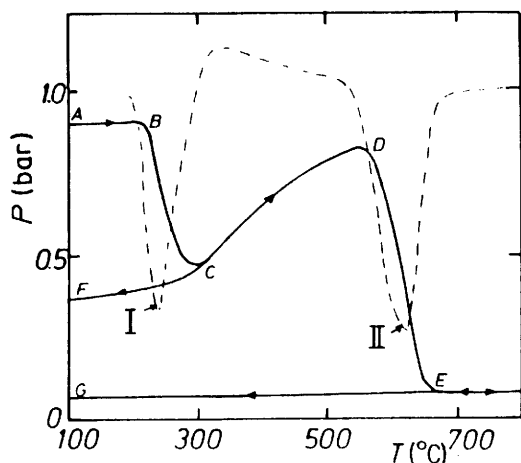


Figure 2 TPA trace for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ heated at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ showing the temperature dependence of (—) the hydrogen pressure and (---) its derivative dP/dT . Also included is the trace obtained on cooling from 300°C (C-F) and from 800°C (E-G). The two stages of hydrogen absorption are indicated by the arrows. 1 bar = 10^5 Pa

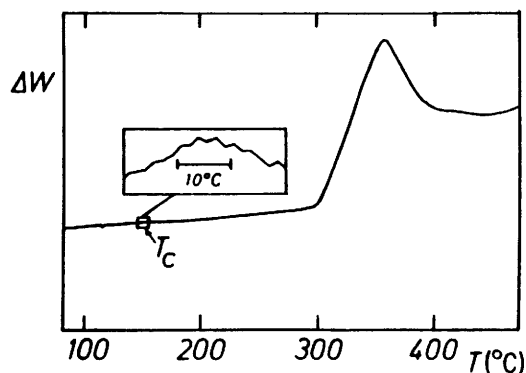


Figure 3 Differential scanning calorimetry (DSC) trace of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{24}$ heated in nitrogen at $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

3. Magnetic properties

The Curie temperature of the neodymium compound can be deduced from the small anomaly in the DSC trace (Fig. 3), but the hydrogenated samarium compound begins to lose its hydrogen before reaching T_c . Magnetic thermal scans were therefore carried out on samples of hydrogenated material sealed in very small double-walled quartz tubes with almost no free volume, so that hydrogen desorption is minimal. Typical results are shown in Fig. 4 and Table I, where it can be seen that T_c increases by well over 100°C for both rare earths. Curie temperatures of the unhydrogenated alloys are in good agreement with those reported in the literature [2].

Magnetization curves were then measured at 20°C using a vibrating-sample magnetometer. The results are shown in Fig. 5. The large increase in magnetization at this temperature ($\approx 50\%$) essentially reflects the Curie temperature change.

Mössbauer spectra of both compounds were recorded at room temperature in the virgin state, in the hydrogenated state (Point F in Fig. 2) and in the decomposed state (Point G). The form of the spectra of the virgin samples is quite similar for samarium and neodymium [15] (Fig. 6). In the hydrogenated state there is a large increase in the hyperfine field, proportional to the increase in room-temperature magnetization. Average values are given in Table I. Mössbauer

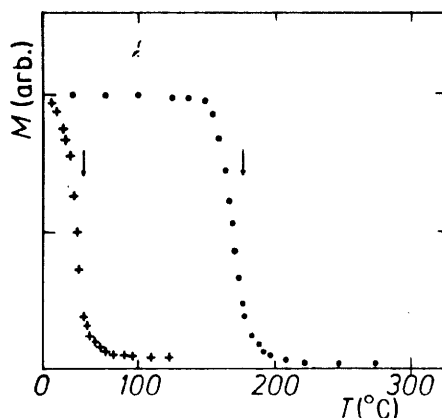


Figure 4 Temperature dependence of the magnetization of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (+) before and (●) after hydrogenation to $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{24}$.

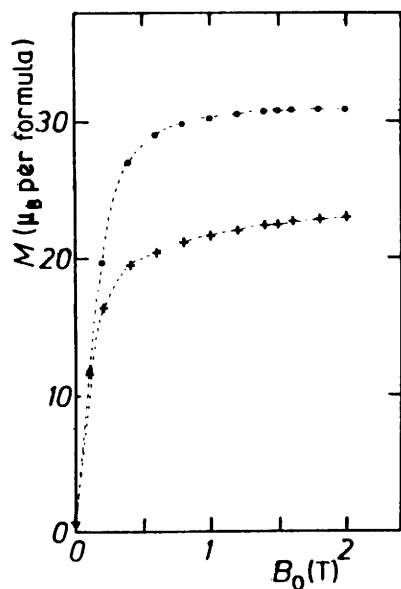


Figure 5 Room-temperature magnetization curves of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (+) before and (●) after hydrogenation to $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2.4}$.

spectra of the decomposed samples show only iron metal.

4. Discussion

The hydrogenation behaviour of the R_2Fe_{17} phase is very similar to that of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [12]. The same two-stage hydrogen absorption occurs, although the hydrogenation and decomposition temperatures are somewhat different. The Curie-temperature enhancement of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ is greater than that of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, although the absolute value remains lower. Thus, it appears that despite the increase of the rather weak ferromagnetic coupling in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, it still remains less than that in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. The same mechanism of exchange enhancement, related to an increase in average Fe-Fe distances, seems to operate here as it does in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [6] and iron-rich amorphous $\text{Fe}_x\text{M}_{100-x}$ with $x \approx 90$ and $\text{M} = \text{Y}$ [4, 5], Zr [17] and Hf [16]. However, there may also be some significant increase in the electron density of states with hydrogen, as reported for $\text{Fe}_{98}\text{Y}_{12}\text{H}_x$ [5].

The anisotropy of the neodymium and iron sublattices in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ both favour the basal plane of the hexagonal structure, so even if the Curie temperature was higher, there would be no prospect of using the compound to make a permanent magnet. The magnetization in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, however, may be expected to lie along the c axis, at least at low temperatures where the net axial anisotropy of samarium should outweigh the planar anisotropy of the iron sublattice. We observed no sign of axial anisotropy, however, in X-ray diffraction patterns or Mössbauer spectra of samples which were magnetically aligned at 20°C. Nevertheless, a small coercivity was found in both the virgin and hydrogenated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ materials, and work is continuing in this area.

Acknowledgements

This work forms part of the Concerted European

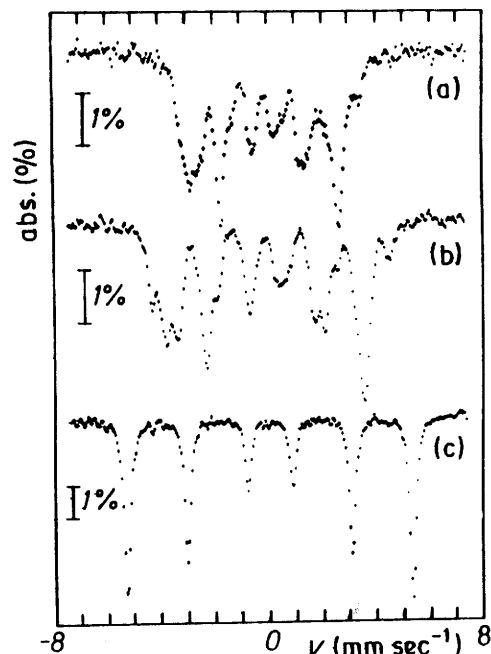


Figure 6 Mössbauer spectra of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, (a) in the virgin state, (b) after Stage I hydrogenation and (c) after Stage II hydrogenation.

Action on Magnets, a project supported by the Stimulation Programme of the European Commission.

References

1. K. H. J. BUSCHOW, *Rep. Prog. Phys.* **40** (1977) 1179.
2. W. E. WALLACE, *Prog. Solid State Chem.* **16** (1985) 127.
3. K. H. J. BUSCHOW, M. BROUHA, W. J. M. BIESTERBOS and A. G. DIRKS, *Physica* **91B** (1977) 261.
4. J. M. D. COEY, D. RYAN, D. GIGNOUX, A. LIÉNARD and J. P. REBOUILLAT, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 7804.
5. J. M. D. COEY, A. LIÉNARD, J. P. REBOUILLAT, D. H. RYAN, WANG ZHENXI and YU BOLIANG, *J. Phys. F* **18** (1988) in press.
6. J. M. D. COEY, A. YAOUANIC and D. FRUCHART, *Solid State Commun.* **58** (1986) 413.
7. P. IHERITIER, P. CHAUDOUET, R. MADAR, A. ROUALT, J. P. SÉNATEUR and R. FRUCHART, *C. R. Acad. Sci.* **299 II** (1984) 849.
8. K. OESTERREICHER and H. OESTERREICHER, *Phys. Status Solidi* **A85** (1984) K61.
9. P. DALMAS de REOTIER, D. FRUCHART, L. PONTONNIER, F. VAILLANT, P. WOLFERS, A. YAOUANIC, J. M. D. COEY, R. FRUCHART and P. IHERITIER, *J. Less-Common Metals* **129** (1987) 133.
10. J. EVANS, C. E. KING and I. R. HARRIS, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 817.
11. A. E. RAY, *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 426.
12. D. H. RYAN and J. M. D. COEY, *J. Phys. E* **19** (1986) 693.
13. J. M. CADOGAN and J. M. D. COEY, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 442.
14. H. PEISL, in "Hydrogen in Metals I", edited by G. Alefeld and J. Völkl, (Springer, 1978) p. 53.
15. P. C. M. GUBBENS, J. J. VAN LOEF and K. H. J. BUSCHOW, *J. de Phys. Coll.* **35** (1974) C6 617.
16. D. H. RYAN, J. M. D. COEY and J. O. STROM-OLSEN, *J. Mag. Magn. Mater.* **67** (1987) 148.
17. D. H. RYAN, J. M. D. COEY, E. BATELLA, Z. ALTOUNIAN and J. O. STROM-OLSEN, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8630.

Received 1 April

and accepted 10 April 1987

Publication n° 2

**IRON-RICH PSEUDOBINARY ALLOYS WITH THE ThMn_{12} STRUCTURE
OBTAINED BY MELT-SPINNING : $\text{GdFe}_n\text{Al}_{12-n}$, $n = 6, 8, 10$.**

*X.Z. WANG, B. CHEVALIER, T. BERLUREAU, J. ETOURNEAU, J.M.D. COEY,
J.M. CADOGAN*

J. Less-Common Met., 138 (1988) 235.

IRON-RICH PSEUDOBINARY ALLOYS WITH THE ThMn_{12} STRUCTURE OBTAINED BY MELT SPINNING: $\text{Gd}(\text{Fe}_n\text{Al}_{12-n})$, $n = 6, 8, 10$

WANG XIAN-ZHONG, B. CHEVALIER, T. BERLUREAU and J. ETOURNEAU

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 Cours de la Liberation, F-33405 Talence (France)

J. M. D. COEY and J. M. CADOGAN

Physics Department, Trinity College, Dublin 2 (Ireland)

(Received August 3, 1987)

Summary

The compounds GdFe_8Al_4 and $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$ with the ThMn_{12} structure were obtained by melt spinning and annealing at 450 °C. They are ferromagnetic with net moments at room temperature of 6.1 and 10.6 μ_B formula unit⁻¹ respectively. Iron hyperfine fields range from 19 - 27 T in $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$. There is no non-magnetic iron site. The extrapolated Curie temperature for " GdFe_{12} " is 600 K.

1. Introduction

The search for iron-rich rare earth alloys for magnetic applications recently received added impetus with the discovery of the tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase [1]. Since then, several other new ternary neodymium iron borides have been discovered [2 - 6], and there has been renewed interest in the BaCd_{11} , ThMn_{12} and CdZn_{13} structure types. For example, a compound $\text{Nd}(\text{Fe}_{10}\text{Si})\text{C}_{0.5}$ with the BaCd_{11} structure has recently been stabilized with interstitial carbon [3], and $\text{Pr}(\text{Fe}_{11-x}\text{B}_x)$ has been prepared for $0.5 < x < 1.5$ [4]. A tetragonally distorted CdZn_{13} structure is reported for $\text{Pr}(\text{Fe}_{9.8}\text{Si}_{3.2})$ and $\text{Nd}(\text{Fe}_9\text{Si}_4)$ [5].

Pettifor has recently developed two-dimensional structure maps based on the "Mendeleev number" as a means for aiding the search for new pseudobinary compounds [7]. In these maps, the ThMn_{12} structure is stabilized over quite a wide area in two separate regions [8]. It is therefore of interest to try to make iron-rich $\text{R}(\text{Fe}_n\text{M}_{12-n})$ alloys with R a rare earth and M an element with a Mendeleev number slightly smaller (e.g. titanium, vanadium) or much larger (e.g. aluminium) than that of iron. Previously it has been reported by Felner and coworkers that $\text{R}(\text{Fe}_n\text{Al}_{12-n})$ alloys can be prepared by arc melting for $n = 4$ [9], $n = 5$ [10] or $n = 6$ [11] where R is

236

one of many of the rare earth series. In this work we show that the stability range of the ThMn_{12} structure in these compounds can be extended to $n = 8$ and 10 for $\text{R} \equiv \text{Gd}$ and Dy using a rapid-quench technique.

2. Experimental methods

The elements were first melted in an arc furnace in an atmosphere of titanium-gettered argon to give alloys of composition $\text{R}(\text{Fe}_n\text{Al}_{12-n})$ with $n = 6, 8$ or 10 and $\text{R} \equiv \text{Gd}$ or Dy .

Pieces of ingot of the order of 1 g with $n = 8$ and 10 were then melt spun in helium through a quartz orifice $300 \mu\text{m}$ in diameter onto a copper wheel moving with a surface speed of 50 m s^{-1} . Fragments of ribbon $5 - 10 \text{ mm}$ in length were thus obtained. These were subsequently annealed at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ for 100 h , since differential thermal analysis showed that the first thermal event occurs at about $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Samples were studied before and after annealing by X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy.

3. Results

Before spinning, a mixture of a ThMn_{12} -structure phase, a 2-17-structure phase and $\alpha\text{-Fe}$ were present when $n = 8$ or 10 , although a pure ThMn_{12} -structure phase was found for $n = 6$. After spinning there was no longer any free iron; only the reflections of the tetragonal structure were present and the a and c parameters had decreased. In spun $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$, the X-ray reflections were broadened and only the most intense ThMn_{12} structure reflections were visible. Lattice parameters of the $\text{GdFe}_n\text{Al}_{12-n}$ series are listed in Table 1. On annealing at $450 \text{ }^\circ\text{C}$, the X-ray patterns become sharper, but some free $\alpha\text{-Fe}$ appears for $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$. Similar results are obtained for $\text{R} \equiv \text{Dy}$.

The Curie temperatures of the alloys were determined from thermal scans of the magnetization. They are plotted in Fig. 1 (for $\text{R} \equiv \text{Gd}$) as a function of n , where it can be seen that the Curie temperature of the ideal " GdFe_{12} " compound would be 600 K . The saturation magnetization at 300

TABLE 1
Lattice parameters of $\text{GdFe}_n\text{Al}_{12-n}$ ($n = 4, 5, 6, 8$ and 10)

Lattice parameter (Å)	GdFe_4Al_8 (ref. 12)	GdFe_5Al_7 (ref. 10)	GdFe_6Al_6	GdFe_8Al_4	$\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$
a	8.74	8.71	8.64	8.57	8.49
c	5.05	5.03	5.00	4.95	4.89

K is $2.11 \mu_B$ formula unit⁻¹, $6.07 \mu_B$ formula unit⁻¹ and $10.6 \mu_B$ formula unit⁻¹ for $n = 6, 8$ and 10 respectively.

Room temperature Mössbauer spectra of the $GdFe_{10}Al_2$ alloy before and after annealing are shown in Fig. 2. The average hyperfine field of the spun alloy is 20.9 T, and this changes on annealing at 450 °C to 23.0 T. A fit

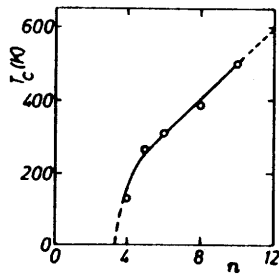


Fig. 1. Curie temperature of the $GdFe_nAl_{12-n}$ compounds as a function of n .

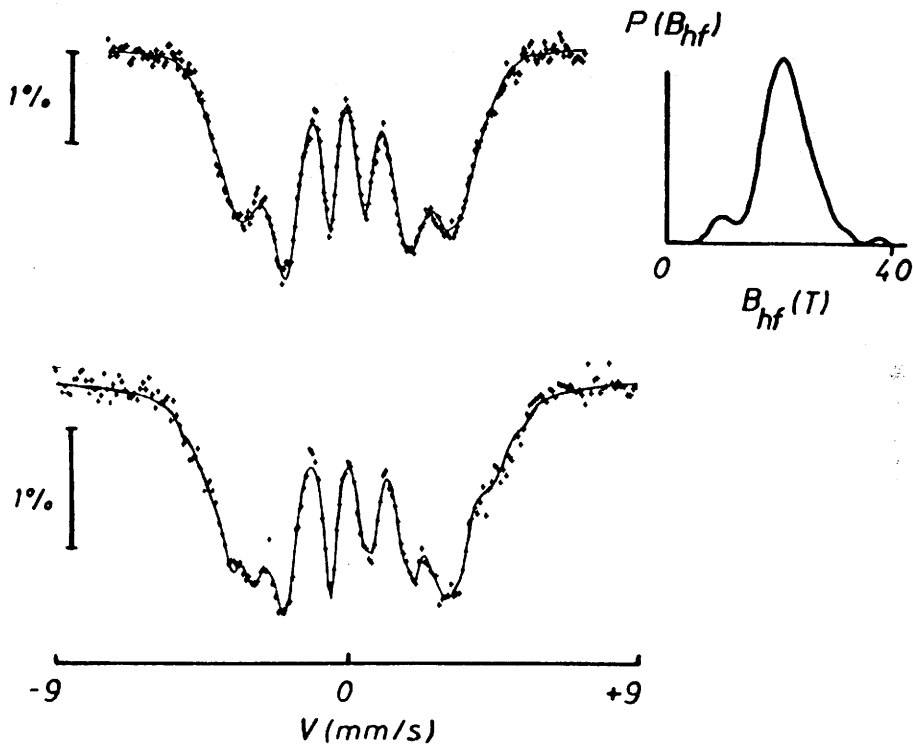


Fig. 2. Room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of melt-spun $GdFe_{10}Al_2$: before annealing (above) and after annealing at 450 °C (below). The hyperfine field distribution for the pre-annealed sample is also shown.

to the Mössbauer spectrum of annealed $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$ with three hyperfine components is summarized in Table 2. The average iron moment at room temperature deduced from the average hyperfine field is $1.5 \mu_B$.

The observed room temperature magnetization of $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$ implies a gadolinium moment of $4.5 \mu_B$, assuming a ferrimagnetic structure in which the gadolinium sublattice is antiparallel to the iron sublattices. The gadolinium moment at room temperature is substantially reduced from its zero temperature value (about $7 \mu_B$) because of relatively weak Gd-Fe exchange ($T/T_c \approx 0.6$). Following the molecular field study of a number of R-Fe series by Belorizky *et al.* [13], this value of the gadolinium moment leads to a molecular field coupling constant $n_{\text{Gd-Fe}} = 125$ (SI units), compared with values deduced for other Gd-Fe compounds of $150 < n_{\text{Gd-Fe}} < 230$ [14].

Our fit to the Mössbauer spectrum of annealed $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$ (Table 2) indicates that two of the three non-rare earth sites in this compound (subspectra I and II) are fully occupied by iron, whilst the third site (subspectrum III) is equally occupied by iron and aluminium. From an inspection of the nearest-neighbour environments of the 8i, 8j and 8f sites in the ThMn_{12} structure, shown in Table 3, we assign subspectrum I, having the largest hyperfine field, to iron in the 8i site. It is more difficult to make an unambiguous assignment for the other two sites, but coordination numbers of magnetic and non-magnetic neighbours are more clearly differentiated if aluminium substitutes preferentially in the 8j site (*i.e.* subspectrum II is 8f and subspectrum III is 8j). None of the sites has a near-zero iron moment, as was found for $\text{RFe}_n\text{M}_{12-n}$ alloys containing less iron [10, 16]. Site prefe-

TABLE 2

Hyperfine parameters deduced from a fit to the room temperature Mössbauer spectrum of the annealed $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$ sample

Subspectrum	B_{hf} (T)	Δ (mm s ⁻¹)	δ (mm s ⁻¹)	%
I	26.8(4)	0.03(4)	0.05(2)	44(5)
II	18.8(4)	0.07(4)	-0.07(2)	36(5)
III	22.2(4)	-0.06(4)	-0.09(2)	20(5)

B_{hf} , hyperfine field; Δ , quadrupole splitting; δ , isomer shift (relative to $\alpha\text{-Fe}$).

TABLE 3

Nearest-neighbour environments of the sites in the ThMn_{12} structure (ref. 15)

Site	2a	8i	8j	8f
2a	—	4	8	8
8i	1	5	4	4
8j	2	4	3	4
8f	2	4	4	2

rences of iron and aluminium atoms in RFe_nAl_{12-n} were recently discussed by Melamud *et al.* [17]. These workers have carried out Wigner-Seitz constructions for this system and argue that a "substantial" moment is associated with iron atoms occupying the 8i sites, in accord with our assignment. These workers also conclude that the 8i site is the preferred site for iron and iron in the 8j or 8f sites does not carry a large moment. However, this latter conclusion is in conflict with the results of a neutron diffraction study of YFe_nMn_{12-n} by Yang *et al.* [16] who found significant moments on iron atoms occupying the 8i and the 8j sites with a near-zero moment on the 8f site iron atoms. Controversy over the iron and aluminium positions in RFe_nAl_{12-n} is still not fully resolved.

4. Conclusion

We have demonstrated that it is possible to extend the range of stability of the $ThMn_{12}$ structure in $R(Fe_nAl_{12-n})$ compounds by melt spinning. The gadolinium compounds order ferrimagnetically. The Curie temperature of the $n = 12$ end member would be approximately 600 K, which is sufficient to make it worthwhile to evaluate similar materials with a non-S-state rare earth for potential permanent magnet applications.

Acknowledgments

This work forms part of the Concerted European Action on Magnets, a programme supported by the European Commission.

References

- 1 M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2083.
- 2 D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow, *Philips J. Res.*, **41** (1986) 400.
- 3 J. M. Moreau and M. A. Fremy, to be published.
- 4 D. Niarchos *et al.*, to be published.
- 5 J. Etourneau and B. Chevalier, to be published.
- 6 D. B. De Mooij, J. L. L. Daams and K. H. J. Buschow, *Philips J. Res.*, **42** (1987) 339.
- 7 D. Pettifor, *New Sci.*, 29 May (1986) 48 - 53.
- 8 D. Pettifor, to be published.
- 9 I. Felner, *J. Less-Common Met.*, **72** (1980) 241.
- 10 I. Felner, I. Nowik and M. Seh, *J. Magn. Magn. Mater.*, **38** (1983) 172.
- 11 I. Felner, M. Seh, M. Rakavy and I. Nowik, *J. Phys. Chem. Solids*, **42** (1981) 369.
- 12 K. H. J. Buschow, J. H. N. van Vucht and W. W. van den Hoogenhof, *J. Less-Common Met.*, **50** (1976) 145.
- 13 E. Belorizky, M. A. Frémy, J. P. Gavigan, D. Givord and H. S. Li, *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 3971.
- 14 H. S. Li, *Ph.D. thesis*, 1987, l'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

240

- 15 O. S. Zarechnyuk and P. I. Kripyakevich, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 7 (1963) 436.
- 16 Y. C. Yang, B. Kebe, W. J. James, J. Deportes and W. Yelon, *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 2077.
- 17 M. Melamud, L. H. Bennett and R. E. Watson, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 4246.

Publication n° 3

**MAGNETIC PROPERTIES OF TERNARY IRON-RICH URANIUM
INTERMETALLIC COMPOUNDS : $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$, $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ AND $\text{U}_2\text{Fe}_{15}\text{Ge}_2$.**

T. BERLUREAU, B. CHEVALIER, L. FOURNES, J. ETOURNEAU
Mat. lett., 9 (1989) 21.

MAGNETIC PROPERTIES OF TERNARY IRON-RICH URANIUM INTERMETALLIC COMPOUNDS: $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$, $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ AND $\text{U}_2\text{Fe}_{15}\text{Ge}_2$

Thierry BERLUREAU, Bernard CHEVALIER, Léopold FOURNES and Jean ETOURNEAU

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received 2 November 1989

New ternary compounds $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$, $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ and $\text{U}_2\text{Fe}_{15}\text{Ge}_2$ have been prepared. The former crystallizes in the tetragonal ThMn_{12} -type structure, while the last two have structures which derive from the hexagonal $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type. All these compounds order ferromagnetically below $T_C = 650 \pm 10$ K, 495 ± 10 K and 505 ± 10 K respectively.

1. Introduction

Comparing uranium and rare-earth (RE) intermetallic binary compounds from a structural point of view, it appears for example that $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ phases exist ($\text{RE} = \text{Ce} \rightarrow \text{Lu}$), but that U_2Fe_{17} cannot be formed although the atomic radius of uranium is close to that of the rare earth. The binary compound having the highest iron content in the uranium-iron system is UFe_2 [1].

One of our purposes being to find ferromagnetic uranium compounds as rich as possible in iron, some additives of small amounts of a third element such as silicon or germanium have been used to stabilize pseudo-ternary phases. Then, we have investigated the U-Fe-(Si or Ge) systems in the iron-rich composition range. Here are reported the structural and magnetic properties of the silicides $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ and germanide $\text{U}_2\text{Fe}_{15}\text{Ge}_2$. During our work, Suski et al. [2] have published a paper on the physical properties of $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$. We compare for this silicide our results with those given by these authors.

2. Experimental details

All compounds have been prepared by direct melting of the elements in an induction levitation furnace under purified argon atmosphere. The samples have been annealed in quartz tubes at 900°C under vacuum for two weeks.

The samples have been identified by X-ray powder diffraction using a Guinier camera (Cu $K\alpha$ radiation) and both their composition and homogeneity checked by microprobe analysis. The lattice parameters have been determined by a least-squares refinement method using silicon as internal standard.

Magnetization measurements have been carried out between 4.2 and 900 K using both a pendulum susceptometer and a vibrating sample magnetometer.

3. Results and discussion

After melting and annealing at 900°C , $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ has been identified by X-ray powder diffraction analysis as having the tetragonal ThMn_{12} -type structure. The lattice parameters, given in table 1, are close to those observed for the isomorphous compounds $\text{GdFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{YFe}_{10}\text{Si}_2$ [3].

After melting and quenching $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ crystallizes in the hexagonal $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure (table 1). This is found for the binary compounds $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{RE} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$) containing a rare-earth element with a similar atomic radius to that of uranium: 1.56 \AA [4]. $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ has a low thermal stability in comparison with $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$, since it decomposes at 900°C into two other phases; one crystallizes into the ThMn_{12} -type and the other exhibits the $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type (table 1). Such a result strongly suggests that both $\text{U}_2\text{Fe}_{13}\text{Si}_4$ and $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ have a homogeneity range since their lattice parameters differ from those of the

Table I
Crystallographic and magnetic data of the ternary silicides ($UFe_{10}Si_2$ and $U_2Fe_{13}Si_4$) and germanide ($U_2Fe_{15}Ge_2$)

Compound	Structure type	Lattice parameters		$V(\text{\AA})^3$	T_C (K)	Saturation magnetization (μ_B/mole)	
		a (\AA)	c (\AA)			300 K	4.2 K
$UFe_{10}Si_2$	$ThMn_{12}$	8.379	4.726	331.80	650 ± 10	13.11	13.68
$U_2Fe_{13}Si_4$ melted and quenched	Th_2Ni_{17}	8.349	8.180	493.80	495 ± 10	16.71	18.33
" $U_2Fe_{13}Si_4$ " annealed	$ThMn_{12}$	8.379	4.674	328.15	-	-	-
	Th_2Ni_{17}	8.364	8.195	496.49	-	-	-
$U_2Fe_{15}Ge_2$	Th_2Ni_{17}	8.423	8.356	513.40	505 ± 10	22.68	25.50

isomorphous phases obtained from the decomposition of $U_2Fe_{13}Si_4$.

As in the case of the RE-Fe-Ge systems all attempts to prepare new uranium and iron germanides having the $ThMn_{12}$ -type structure were unsuccessful [3]. However, after melting and annealing at 900°C , the compound $U_2Fe_{15}Ge_2$ has been obtained as a pure phase crystallizing in the hexagonal Th_2Ni_{17} -type structure (table I).

The thermal variations of the magnetization show that $UFe_{10}Si_2$, $U_2Fe_{13}Si_4$ and $U_2Fe_{15}Ge_2$ order ferromagnetically (figs. 1 and 2).

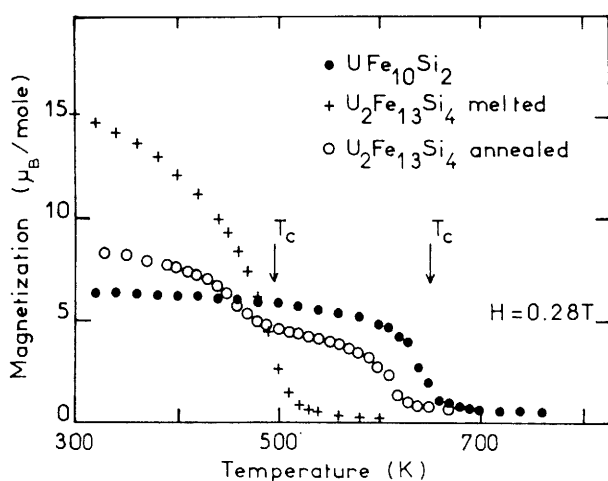


Fig. 1. Temperature dependence of the magnetization of $UFe_{10}Si_2$ and $U_2Fe_{13}Si_4$ (the arrows indicate the Curie temperature).

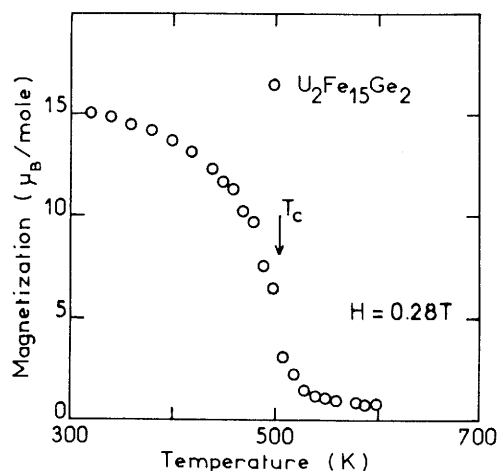


Fig. 2. Temperature dependence of the magnetization of $U_2Fe_{15}Ge_2$.

In comparison with the isomorphous rare-earth compounds $GdFe_{10}Si_2$ ($T_C=610$ K) and $YFe_{10}Si_2$ ($T_C=530$ K), the uranium compound $U_2Fe_{10}Si_2$ exhibits a notably higher Curie temperature ($T_C \approx 650 \pm 10$ K) [3]. The field dependence of the magnetization measured at room temperature in fields up to 2 T reveals a small hysteresis phenomenon (fig. 3). Our results are generally in agreement with those reported by Suski et al. [2], but their $UFe_{10}Si_2$ sample has a somewhat higher T_C of 700 K.

After melting and rapid cooling $U_2Fe_{13}Si_4$ exhibits a ferromagnetic behaviour below $T_C=495 \pm 10$ K (fig. 1), a temperature very close to that observed

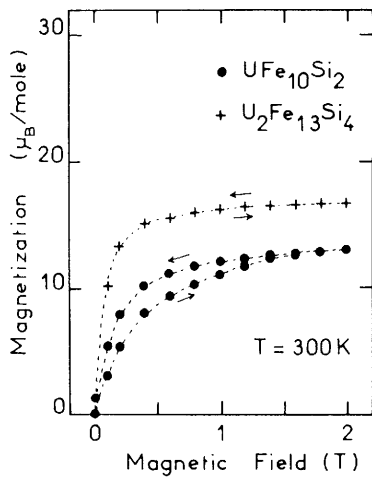


Fig. 3. Field dependence of the magnetization of $UFe_{10}Si_2$ and $U_2Fe_{13}Si_4$ at 300 K.

for the ternary silicide $Er_2Fe_{14}Si_3$ ($T_C=498$ K) [5]. As shown by the field dependence of the magnetization, the magnetic anisotropy is very small in $U_2Fe_{13}Si_4$ (fig. 3). The thermomagnetic curve for $U_2Fe_{13}Si_4$ obtained by annealing reveals two magnetic transitions, which occur at 480–500 K and 610–630 K, confirming the presence of two phases as indicated previously (fig. 1).

$U_2Fe_{15}Ge_2$ which orders ferromagnetically below

$T_C=505 \pm 10$ K, exhibits a saturation magnetization clearly higher than that found for $U_2Fe_{13}Si_4$ (table 1).

In this preliminary work we have shown that it is possible to stabilize new iron-rich compounds containing uranium by the addition of small amounts of silicon or germanium. A detailed magnetic study by Mössbauer resonance and neutron diffraction is now in progress to answer such questions as: (i) are there preferential crystallographic sites for iron and silicon or germanium atoms in these materials? (ii) what is the magnetic moment borne by uranium atoms?

References

- [1] O. Kubaschewski, in: Iron – binary phase diagrams (Springer, Berlin, 1982) pp. 157–160.
- [2] W. Suski, A. Baran and T. Mydlarz, Phys. Letters A 136 (1989) 89.
- [3] D.B. de Mooij and K.H.J. Buschow, J. Less-Common Met. 136 (1988) 207.
- [4] K.H.J. Buschow, Rept. Progr. Phys. 40 (1977) 1179.
- [5] E.E. Alp, A.M. Umarji, S.K. Malik, G.K. Shenoy, M.Q. Huang, E.B. Boltich and W.E. Wallace, J. Magn. Magn. Mater. 68 (1987) 305.

Publication n° 4

**INVESTIGATION OF THE $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ TERNARY SYSTEM WITH
 $0 \leq x \leq 10$ BY X-RAY POWDER DIFFRACTION, MAGNETIC AND ^{57}Fe
MÖSSBAUER STUDIES.**

*T. BERLUREAU, B. CHEVALIER, P. GRAVEREAU, L. FOURNES, J. ETOURNEAU
J. Magn. Magn. Mat., (à paraître).*

INVESTIGATION OF THE $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ TERNARY SYSTEM
WITH $0 \leq x \leq 10$ BY X-RAY POWDER DIFFRACTION, MAGNETIC AND
 ^{57}Fe MÖSSBAUER STUDIES.

T. BERLUREAU, B. CHEVALIER, P. GRAVEREAU, L. FOURNES
and J. ETOURNEAU

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS,
351 cours de la Libération, 33405 TALENCE cedex, France.

ABSTRACT

The $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$ silicides crystallize in the tetragonal $ThMn_{12}$ -type structure but with different silicon distributions in the crystallographic sites. The Rietveld X-ray diffraction study indicates that in both compounds, the silicon is distributed between the 8f and 8j sites in different proportions : (i) for $UFe_{10}Si_2$, 75% of the silicon atoms are in 8f site and 25% in the 8j site; (ii) for $UCo_{10}Si_2$, nearly all the silicon atoms ($> 90\%$) are in the 8f site. These silicides exhibit a ferromagnetic ordering below $640 \pm 10K$ ($UFe_{10}Si_2$) and $510 \pm 10K$ ($UCo_{10}Si_2$). For the $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ solid solution, the Curie temperature increases progressively and goes through a maximum for $x \approx 5$ ($T_C = 750 \pm 10K$) with rising cobalt content. The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study indicates that the cobalt, substituted for iron, is not randomly distributed in the 8f, 8i and 8j sites.

I - INTRODUCTION

None of the rare earths or uranium binary compounds containing iron or cobalt is known crystallizing in the tetragonal $ThMn_{12}$ -type structure in which the transition

element atoms occupy three different crystallographic sites (1). On the other hand, this type structure is adopted by ternary compounds $RE(Fe \text{ or } Co,T)_{12}$ where rare earths, iron or cobalt are combined with a third element such as $T = Ti, V, Cr, Mo, W, Si$ and Al (2,3,4,5). These compounds have a ferromagnetic behaviour with a relatively high Curie temperature (e.g. $T_C = 610K$ for $SmFe_{10}V_2$) and some of them have possible applications as permanent magnets (2,3). In addition, the magnetic properties of the $RE(Fe \text{ or } Co,T)_{12}$ compounds depend on the nature of the T element and especially of its location in the $ThMn_{12}$ -type structure (4).

Recently, several papers have reported the existence of new ferromagnetic ternary uranium-based silicides : $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$ (6,7,8). It is worthwhile noting that no silicide containing cobalt as $RECo_{10}Si_2$ can be stabilized with rare earths (4). Also, note that the Curie temperature of $UCo_{10}Si_2$ ($T_C = 530K$) is lower than that of $UFe_{10}Si_2$ ($T_C = 650K$) . For these reasons it was considered interesting to study the influence of the substitution of cobalt for iron on the structural and magnetic properties of the $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ solid solution since the same kind of substitution increases the Curie temperature in the systems : $Y(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ ($T_C = 820K$ for $x = 6$) and $Sm(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ ($T_C = 850K$ for $x = 5$) (3,4).

In this paper, a detailed crystallographic investigation of the $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$ is reported as well as the magnetic and the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements carried out on the $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ system.

II - EXPERIMENTAL DETAILS

The $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ compounds have been prepared by melting blocks of high purity uranium, iron, cobalt and silicon in an induction levitation furnace under purified argon atmosphere. Then, the samples have been annealed in evacuated quartz tubes at $850^\circ C$ for two weeks. The samples have been systematically analyzed, before and after annealing, by X-ray diffraction ($Cu K\alpha$ Guinier camera) and microprobe analysis in order to check homogeneity and composition. Refined lattice parameters have been

obtained from the powder spectra using a least-squares program with the elemental silicon as an internal standard.

X-ray powder diffraction data on $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$ have been collected on a Philips PW 1050 diffractometer using a Bragg-Brentano geometry with a copper target and a take off angle of 6° . In order to avoid problems with preferred crystallites orientation, a finely ground ($< 25\mu m$) powder of the sample was randomly scattered over a substrate of the same sample. The powder diffraction patterns have been scanned in steps of 0.02° (2θ) from 13° to 100° with a constant counting time of 40s.

Magnetization measurements have been carried out between 4.2K and 900K using both a pendulum susceptometer and a vibrating sample magnetometer. Magnetic thermal scans above room temperature have been performed on samples sealed in very small quartz tubes with almost no free volume, so that oxygen contamination is minimal.

The ^{57}Fe Mössbauer measurements have been performed at room temperature using a $^{57}Co/Rh$ source and a conventional constant acceleration spectrometer. Absorbers contained typically $15mg/cm^2$ of powder compounds mixed with boron nitride to obtain a homogeneous and isotropic mixture. The isomer shifts have been quoted relative to α -Fe at room temperature.

III - RESULTS AND DISCUSSION

3-1- Crystal structure

3-1-1- $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$

The powder diffraction patterns of these two ternary silicides can be indexed on the basis of a tetragonal unit cell with the $ThMn_{12}$ -type structure (6,7,8). The a and c lattice parameters, given in table I, are clearly larger for the iron compound. This result, similar to those observed for other compounds such as UFe_2-UCo_2 and $U_2Fe_3Si-U_2Co_3Si$, was expected because the metallic radius of iron ($r_{Fe} = 1.26 \text{ \AA}$) is larger than that of cobalt ($r_{Co} = 1.25 \text{ \AA}$) (9,10).

In the $ThMn_{12}$ -type structure, ($I4/mmm$ space group) the transition element (Fe or Co) and silicon atoms can occupy three different sites : 8f, 8i and 8j, while uranium

atoms are located in the 2a position (Fig.1). As in the RE(Fe or Co, T)₁₂ compounds, the atomic distribution is strongly influenced by the nature of the T element, we have studied the crystal structure of UFe₁₀Si₂ and UCo₁₀Si₂ by X-ray powder diffraction.

X-ray diffraction patterns obtained at room temperature for UFe₁₀Si₂ and UCo₁₀Si₂ silicides are shown in figure 2. These patterns have been analyzed by means of the Rietveld profile refinement technique (Table I). The parameters derived from this procedure are given in table II.

Treatment by the Rietveld profile method of the X-ray diffraction spectra of this type of intermetallic compounds, i.e. prepared by melting in a levitation furnace, leads to two consequences that seems to be strongly correlated : (i) the diffraction lines have a "super-Lorentzian" form which leads to a value of $\eta > 1$ in the analytical expression of the pseudo-Voigt profile function (Table I); (ii) the refined values of the isotropic thermal agitation factor B are negative (Table II). Recent results, obtained from samples prepared by similar methods as used here, show that the "super-Lorentzian" line profiles could be the result of the superposition of Gaussian functions due to a bimodal distribution of the grain size (14). Other results show that this profile could be due to an "angularity parameter" of the grain in the direction of the diffraction vector (15). This "angularity parameter", the dispersion in the grain size and the mechanical constraints induced by the preparation create a large anisotropy which falsifies the smooth evolution of the full-width at half-maximum (H) of the diffraction peaks, assumed to be described by the Caglioti's law : $H^2 = Utg^2 \theta + Vtg \theta + W$ (where U, V and W are refined parameters) (Table I). The difficulty for estimating correctly the background in the case of these compounds (as well as the divergence from the laws of Caglioti and pseudo-Voigt) could explain the negative values, when refined, of the isotropic thermal agitation factor B (Table II). This factor is the first to be affected by divergences from the expected theoretical behaviours.

Table II gives the results obtained for two types of refinement. In the first, B parameters are free and takes negative values; in the second, B parameters are fixed for all atoms at plausible values by analogy to those found by neutrons studies for the similar

RE(Fe or Co, T)₁₂ compounds (16,17). The atomic positions and the silicon occupancies calculated using these two different procedures are in good agreement (Table II). After refinement, the reliability factor R_I has a value of 0.0442 or 0.0549 for UFe₁₀Si₂ and 0.0320 or 0.0614 for UCo₁₀Si₂ respectively (Table I).

Silicon never occupies the 8i site of the ThMn₁₂-type structure for the compounds UFe₁₀Si₂ and UCo₁₀Si₂ (Table II). Instead, it is shared between the 8f and 8j sites but in different proportions : (i) for UFe₁₀Si₂, 75% of the silicon atoms are in 8f and 25% in 8j; (ii) for UCo₁₀Si₂, nearly all the silicon atoms (> 90%) are in 8f. These results show that the silicon has a strong preference for the 8f site. This fact can be explained in term of metallic radii : as silicon (r_{Si} = 1.32 Å) is larger than both iron (r_{Fe} = 1.26 Å) and cobalt (r_{Co} = 1.25 Å), it occupies preferentially the 8f site which corresponds to the longest distance (U-Fe,Si) or (U-Co,Si) (Table III).

3-1-2- U(Fe_{10-x}Co_x)Si₂

X-ray diffraction and microprobe analysis reveal that the annealed U(Fe_{10-x}Co_x)Si₂ compounds are obtained as single phases for 0 ≤ x ≤ 10 and crystallize in the tetragonal ThMn₁₂-type structure (18). When the cobalt content is increased, the a parameter decreases until x = 7, then more rapidly after this composition (Fig.3 and Table IV). The c parameter also decreases until x = 7, then maintains an almost constant value for 7 < x < 9.5 and finally increases until x = 10. Both these behaviours could be explained by a change in the silicon distribution between 8f and 8j sites as x increases above 7. As mentioned previously, silicon occupies these two sites in UFe₁₀Si₂ and UCo₁₀Si₂; but whereas about 75% of the silicon is present in the 8f site for UFe₁₀Si₂, more than 90% of the silicon is present in this site for UCo₁₀Si₂ (Table II). If for 7 < x ≤ 10, the silicon progressively leaves the 8j site to fill preferentially the 8f site, there is in 8f a progressive replacement of iron or cobalt atoms by larger silicon atoms. This leads to an increase of the 8f-8f distances which directly govern the evolution of the c parameter (Fig.1). As a result, from x = 7 to 10, the shift of the silicon atoms from the 8j to the 8f site will be accompanied by an increase, in the

8j site, of the amount of iron or cobalt atoms which are smaller. This substitution is accompanied by a decrease of the 8j-8j distances which directly manage the dependence of the a parameter (Fig.1). Thus an increase of the c parameter and a rapid decrease of the a parameter is observed for the rich cobalt concentration range. The composition dependence of the a and c lattice parameters confirms that the silicon and the transition element distribution is different in both silicides $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$.

3-2- Magnetic properties

The thermal variation of the magnetization of $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$ measured in a magnetic field of 0.29 T is shown in figure 4. $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$ are both ferromagnetic below $T_C = 640 \pm 10$ K and $T_C = 510 \pm 10$ K respectively (Table IV). These values are in good agreement with those published earlier (6,7,8). It should be observed that the $T_C = 640$ K for $UFe_{10}Si_2$ is greater than that of $YFe_{10}Si_2$ ($T_C = 535$ K) and of $REFe_{10}Si_2$ ($RE = Gd \rightarrow Tm$) (19). At 4.2 K, in a field of 2T, the magnetization of $UFe_{10}Si_2$ has not reached saturation (Fig.5) and shows a very weak hysteresis phenomenon (6,7,20). On the contrary, the magnetization of $UCo_{10}Si_2$ is almost saturated in the same conditions and a larger hysteresis loop is observed. It should be mentioned that the magnetization in a 2T field is greater for $UFe_{10}Si_2$ than for $UCo_{10}Si_2$ (Table IV).

Generally, the Curie temperature of the compounds crystallizing in the $ThMn_{12}$ -type structure and containing cobalt is greater than that of the isotypic compounds with iron : $YFe_{10}V_2$ ($T_C = 547$ K) and $YCo_{10}V_2$ ($T_C = 611$ K); $GdFe_{11}Ti$ ($T_C = 592$ K) and $GdCo_{11}Ti$ ($T_C = 1080$ K) (21,22). The reverse is observed for $UFe_{10}Si_2$ and $UCo_{10}Si_2$; this fact could be explained by different magnetic structure for both compounds which may be induced by the different distribution of the silicon atoms through the three possible sites in both silicides. Another plausible explanation could be the difference between the possible magnetic moment on the uranium atoms in both silicides. A neutron diffraction study is now in progress to clarify these results. Recently, the

polar Kerr effect measured on $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$, reveals that the uranium atom has a nonzero magnetization at room temperature (23).

The $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ compounds with $0 \leq x \leq 10$ are all ferromagnetic (Fig.4 and Table IV). When the cobalt content increases, T_C goes through a maximum for $x \approx 5$ (Fig. 6a). For this composition, the compound exhibits a Curie temperature $T_C = 750 \pm 10\text{K}$ greater than that of the limit compounds $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$. This kind of composition dependence of T_C has already been displayed in other ternary silicides series such as $\text{Y}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ and $\text{Nd}(\text{Fe}_{9-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ (3,24). This behaviour may be explained as being due to the occurrence of short Fe-Fe distances ($< 2.45 \text{ \AA}$) which produce negative exchange interactions according to the Bethe-Slater curve (25). In $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$, some Fe-Fe distances are lower than this critical value : 2 (8f-8f), 4 (8f-8j) and 1 (8i-8i) (Table III). If in this domain $0 \leq x \leq 5$, cobalt atoms replace preferentially iron atoms in 8j site, the number of negative exchange interaction will decrease rapidly and the Curie temperature will increase in this composition range. On the other hand, for $x > 5$, if the ratio Fe/Co is almost constant in 8j site, the progressive replacement of iron by cobalt (smaller) will involve a decrease of the transition element-transition element distances, inducing a decrease of all exchange interactions, whence a drop of the Curie temperature. The preferential substitution of cobalt for iron in the 8j site will be demonstrated later from the Mössbauer study.

The composition dependence of the magnetization reaches a maximum value for $1 \leq x \leq 2$ (Fig. 6b). This behaviour has been commonly observed for other series containing both iron and cobalt like $\text{Y}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{V}_2$ (21) This can be explained, as for the Slater-Pauling curve, by the rigid band model alluding to holes of both subbands of the transition elements (25).

3-3- Mössbauer Resonance study

The ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ with $x = 0, 1, 3, 5, 8.5$ and 9.5 measured at room temperature are shown in figure 7. All these spectra, for $x < 9.5$,

have been fitted by three sextets corresponding to iron in 8f, 8i and 8j sites. A small quantity of α -Fe (< 2%) has been detected in these samples. The hyperfine fields B_{hf} given in table V for $UFe_{10}Si_2$ are slightly smaller than those observed for other silicides $REFe_{10}Si_2$ (with RE = Gd, Er, Tm, Lu) (26). When x increases, a doublet typical of a paramagnetic phase ($\delta = 0.24$ mm/s) appears on the Mössbauer spectra of the $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ silicides. This probably corresponds to an impurity phase, clearly visible for $x \geq 8.5$ (Fig. 7).

The assignement of the three sextets A, B and C to the three different possible sites 8f, 8i and 8j for $UFe_{10}Si_2$ has been done with respect to the number of nearest neighbours and to the average Fe-Fe distances for each site :

(i) iron atoms situated in 8f, 8i and 8j site have respectively $10 = [2 (8f) + 4 (8i) + 4 (8j)]$, $13 = [4 (8f) + 5 (8i) + 4 (8j)]$ and $10 = [4 (8f) + 4 (8i) + 2 (8j)]$ nearest neighbours ignoring uranium atoms (Table III);

(ii) with respect to our X-ray diffraction results, silicon atoms occupy 3/8 and 1/8 of the 8f and 8j sites respectively. From these results, 8f, 8i and 8j have respectively 8.75, 11 and 8.25 iron nearest neighbours;

(iii) the average Fe-Fe distance for iron in 8f, 8i and 8j sites is 2.477 Å, 2.691 Å and 2.559 Å respectively.

In these conditions, the 8i site which has the greatest number of neighbours and the largest average Fe-Fe distance (2.691 Å) must have the largest hyperfine field. It is more difficult to make site assignements for 8f and 8j since 8f has a greater number of neighbours and 8j has a larger average Fe-Fe distance. Nevertheless, iron occupancy rate given by the relative intensities of the three sextets (24% - 39.8% - 35.7%) and that measured by X-ray diffraction (25% (8f) - 40% (8i) - 35% (8j)) allows us to assign without any ambiguity the sextets A, B and C to 8f, 8i and 8j sites respectively. Our data are in qualitative agreement with the intensity ratio of component subspectra (27.4% - 39.2% - 33.3%) reported previously on the $UFe_{10}Si_2$ silicide (27).

The iron content for the three different sites, plotted in figure 8, have been calculated from the iron percentage given by the ^{57}Fe Mössbauer results (Table V). When

cobalt replaces iron in $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$, the composition dependence of the iron content in 8f and 8i sites exhibits a positive shift whereas in 8j, it shows a negative shift with respect to a perfect dilution law (Fig.8). The iron content in 8j site decreases very rapidly with x in the range $0 \leq x \leq 5$ then very slowly for $5 < x < 10$. For $x = 9.5$, only the 8i site contains iron (Table V). These results confirm the preferential substitution of cobalt for iron in the 8j site. This agrees with the composition evolution of the Curie temperature for the $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ solid solution.

4 - CONCLUSION

This study shows that silicon preferentially replaces the transition element (Fe, Co) in the 8f site of the crystal structure of the $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ silicides. As x increases, this preference becomes more pronounced, for example in $UCo_{10}Si_2$, more than 90% of the silicon is located in the 8f site. In addition, the cobalt substitution for iron appears to be preferentially in the 8j site. This fact may explain the composition dependence of the Curie temperature in these silicides. This later substitution increases the Curie temperature to a maximum value of 750 ± 10 K but unfortunately, this is accompanied by a decrease of the magnetization.

REFERENCES

- 1 - O. Kubashevski,
in Iron-binary phase diagrams (Springer, Berlin) (1982).
- 2 - D.B. De Mooij and K.H.J. Buschow,
Philips J. Res., 42 (1987), 246.
- 3 - K.H.J. Buschow,
J. Appl. Phys., 63 (1988), 3130.
- 4 - K.H.J. Buschow, D.B. De Mooij, M. Brouha, H.H.A. Smit and R.C. Thiel,
IEEE Trans. Magn., MAG-24 (1988), 1161.
- 5 - W.X. Zhong, B. Chevalier, T. Berleureau, J. Etourneau, J.M.D. Coey and
J.M. Cadogan,
J. Less-Comm. Met., 138 (1988), 235.
- 6 - T. Berleureau, B. Chevalier, L. Fournes and J. Etourneau,
Mat. Lett., 9 (1989), 21.
- 7 - W. Suski, A. Baran and T. Mydlarz,
Phys. Lett. A, 136 (1989), 89.
- 8 - J.J. Wyslocki, W. Suski and A. Baran,
J. Less-Comm. Met., 163 (1990), 115.
- 9 - E. Burzo and M. Valeanu,
J. Phys. F : Met. Phys. 12 (1982), 3105.
- 10 - J.B. Kusma and H. Nowotny,
Monat. Chem., 95 (1964), 1219.
- 11 - D.B. Wiles and R.A. Young,
J. Appl. Cryst., 14 (1981), 149.
- 12 - G. Caglioti, A. Paoletti and F.P. Ricci,
Nucl. Instruments Methods, 3 (1958), 223.
- 13 - International Tables for X-ray Crystallography, Vol.IV, Kynoch Press,
Birmingham (1974).

- 14 - R.A. Young and A. Sakthivel,
J. Appl. Cryst., 21 (1988), 416.
- 15 - J. Plévert, D. Louers and J.L. Langford,
Powder Diffraction Meeting, Toulouse (France) July 90.
- 16 - O. Moze, L. Pareti, M. Solzi and W.I.F. David,
Solid State Comm., 66 (1988), 465.
- 17 - W.G. Haije, J. Spijkerman, F.R. De Boer, K. Bakker and K.H.J. Buschow,
J. Less-Comm. Met., 162 (1990), 285.
- 18 - W. Suski,
J. Magn. Magn. Mat., 90-91 (1990), 99.
- 19 - P. Stefanski and A. Wrzeczono,
J. Magn. Magn. Mat., 82 (1989), 125.
- 20 - A.V. Andreev, S.V. Andreev and E.N. Tarasov,
J. Less-Common Met., 167 (1991), 255.
- 21 - M. Jurczyk and O.D. Christjakov,
J. Magn. Magn. Mat., 82 (1989), 239.
- 22 - V.K. Sinha, S.F. Cheng, W.E. Wallace and S.G. Sankar,
J. Magn. Magn. Mat., 81 (1989), 227.
- 23 - P.P.J. Van Engelen and K.H.J. Buschow,
J. Magn. Magn. Mat., 84 (1990), 47.
- 24 - Y. Berthier, B. Chevalier, J. Etourneau, H.R. Rechenberg, and J.P. Sanchez,
J. Magn. Magn. Mat., 75 (1988), 19.
- 25 - H.R. Kirchmayr and C.A. Poldy,
in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.2, eds.
K.A. Gscheidner and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam 1979), 55.
- 26 - T. Sinnemann, M.U. Wisniewski, M. Rosenberg and K.H.J. Buschow,
J. Magn. Magn. Mat., 83 (1990), 259.
- 27 - A. Baran, M. Lukasiak, W. Suski, J. Suwalski, H. Figiel, J. Opila, K. Turek
and T. Mydlarz,
J. Magn. Magn. Mat., 83 (1990), 262.

FIGURE CAPTIONS

- Fig.1 - Crystal structure of ThMn_{12} -type in which only the nearest neighbours of the central uranium atom are represented.
- Fig.2 - Final Rietveld's refinement plot of $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ obtained using free isotropic thermal agitation factors. The experimental data are shown by dots and the calculated fit by full line. The location of reflections are indicated by small vertical bars.
- Fig.3 - Composition dependence of both unit cell parameters (a,c) and volume (V) for $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ silicides.
- Fig.4 - Temperature dependence of magnetization in a field of 0.29T, for some $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ silicides ($x=0$ (o); $x=5$ (x); $x=9.5$ (+); $x=10$ (●)). The arrows indicate the Curie temperatures.
- Fig.5 - Field dependence of the magnetization measured at 4.2K for $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ silicides.
- Fig.6 - Composition dependence of the Curie temperature (a) and of the magnetization measured at 4.2K and 295K in an applied field of 2T (b) for $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ silicides.
- Fig.7 - Room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra for some $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ silicides.
- Fig.8 - Composition dependence of the iron content in the 8f, 8i and 8j sites for $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ silicides.

TABLE CAPTIONS

- Table I - Details of Rietveld's refinement for $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ with free (a) or fixed (b) isotropic thermal agitation factors.
- Table II - Atomic coordinates, isotropic thermal agitation factors ((a) free and (b) fixed) and silicon occupancies for $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ silicides. The standard deviations are given in parentheses.
- Table III - Selected interatomic distances in $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ and $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$.
- Table IV - Crystallographic and magnetic data of $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ compounds : a, c lattice parameters; V unit cell volume; T_C Curie temperature, M (295K) and M(4.2K) magnetization per formula unit measured respectively at 295K and 4.2K under an applied field of 2T.
- Table V - Hyperfine parameters deduced from a fit to the room temperature Mössbauer spectra of the $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ silicides.

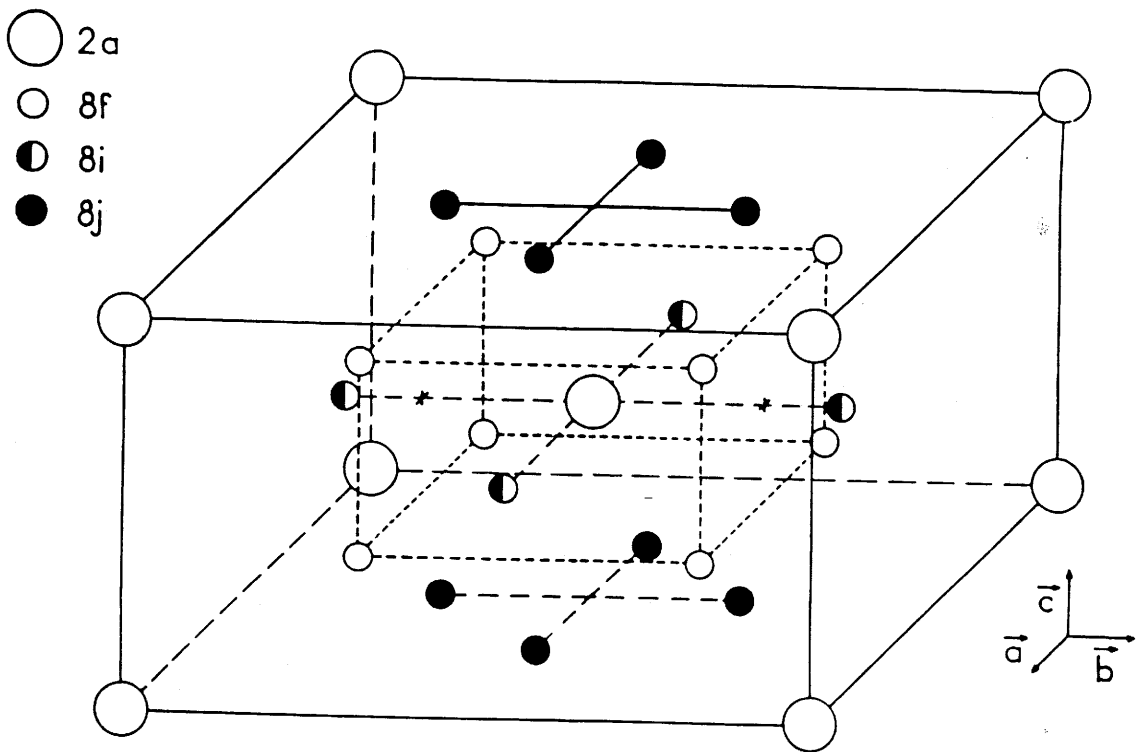


Fig 1

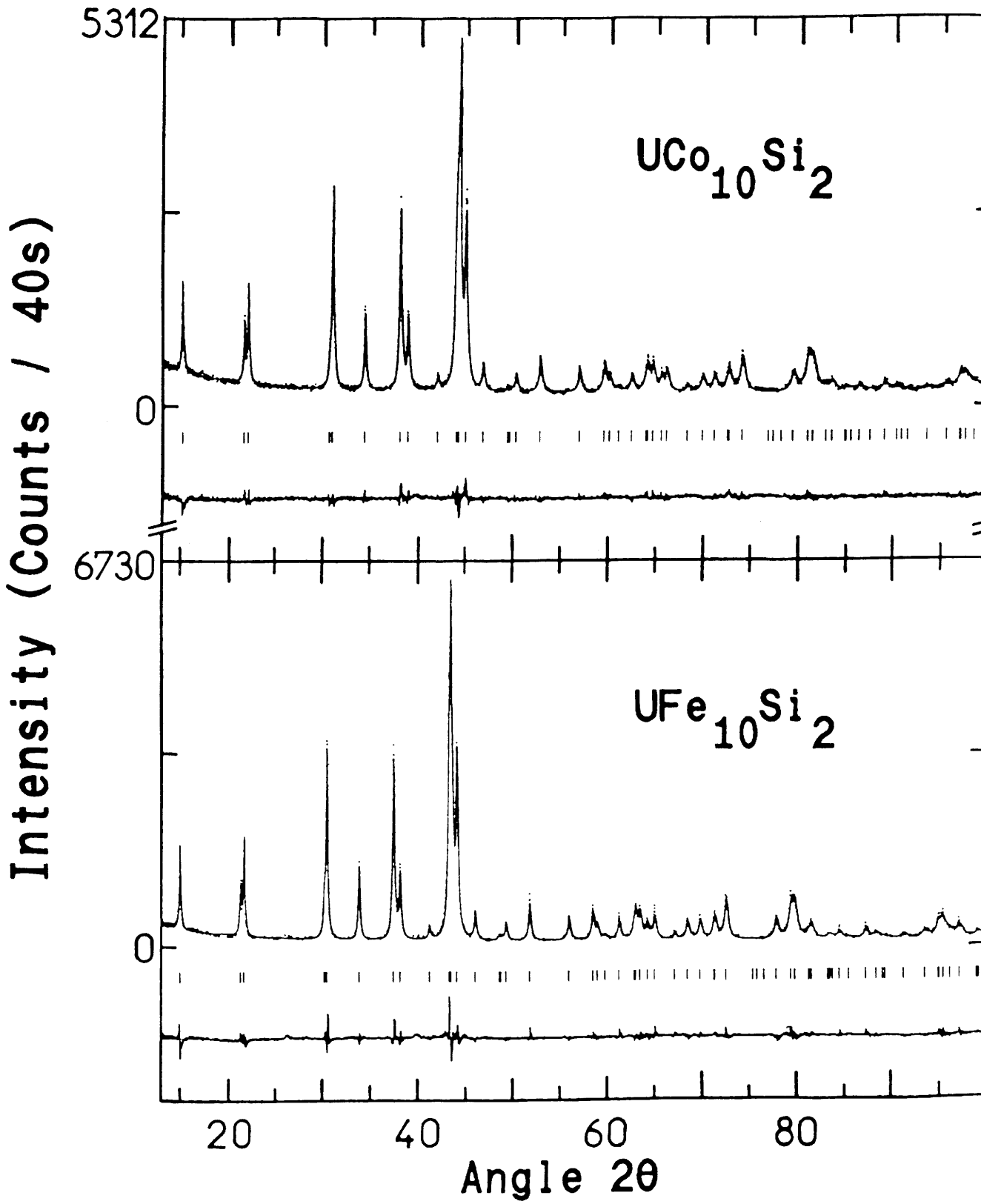


Fig 2

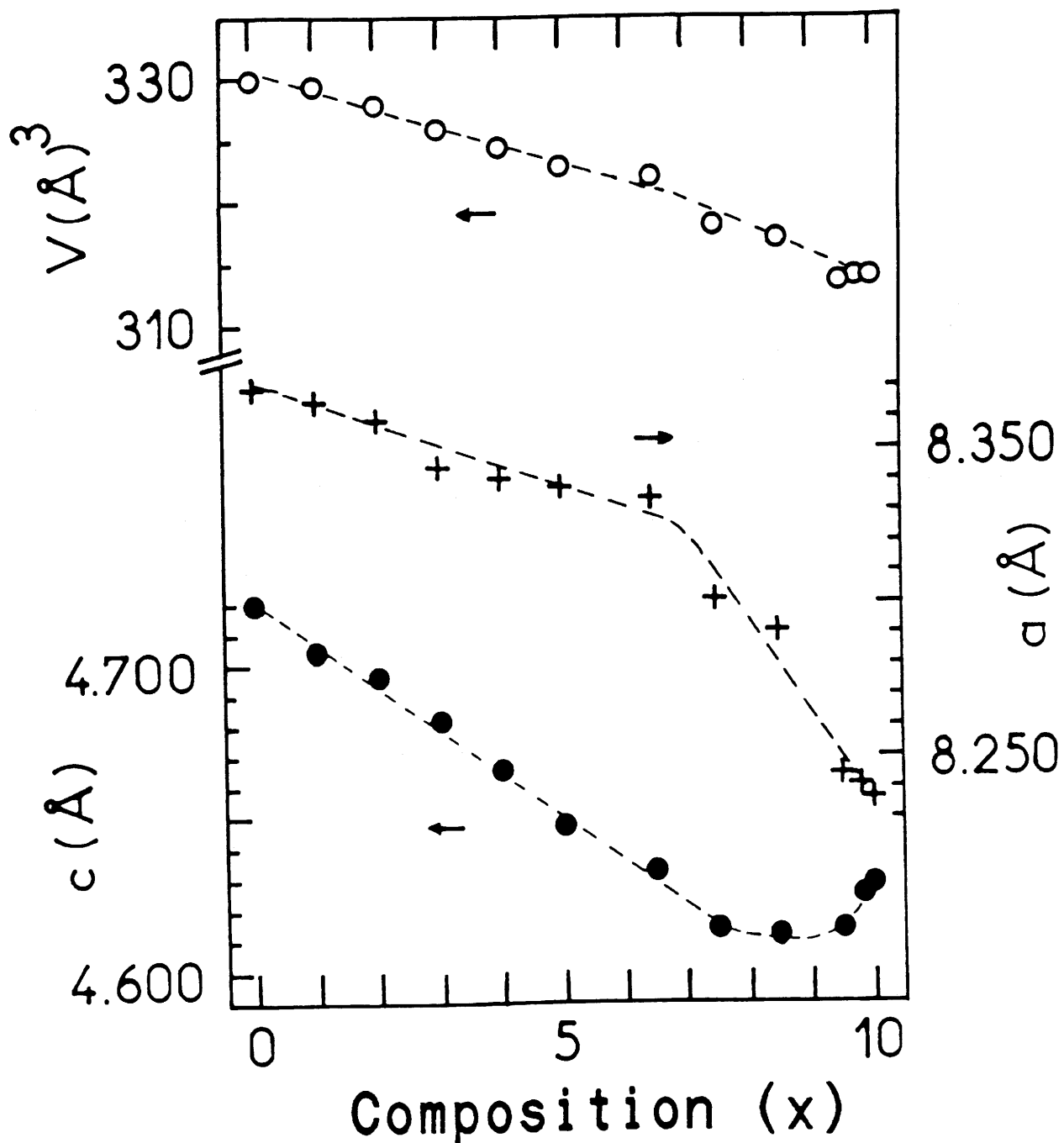


Fig 3

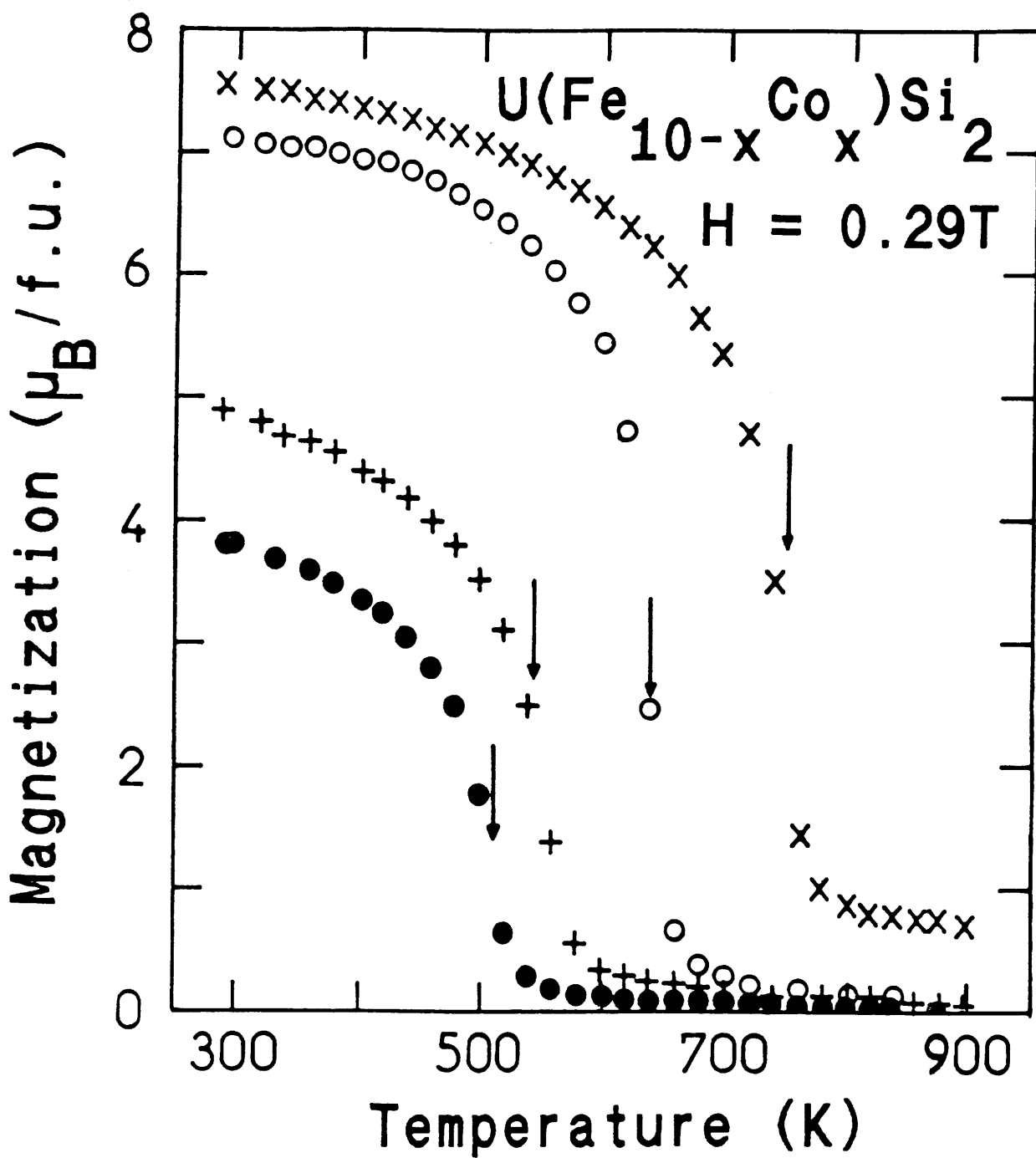


Fig 4

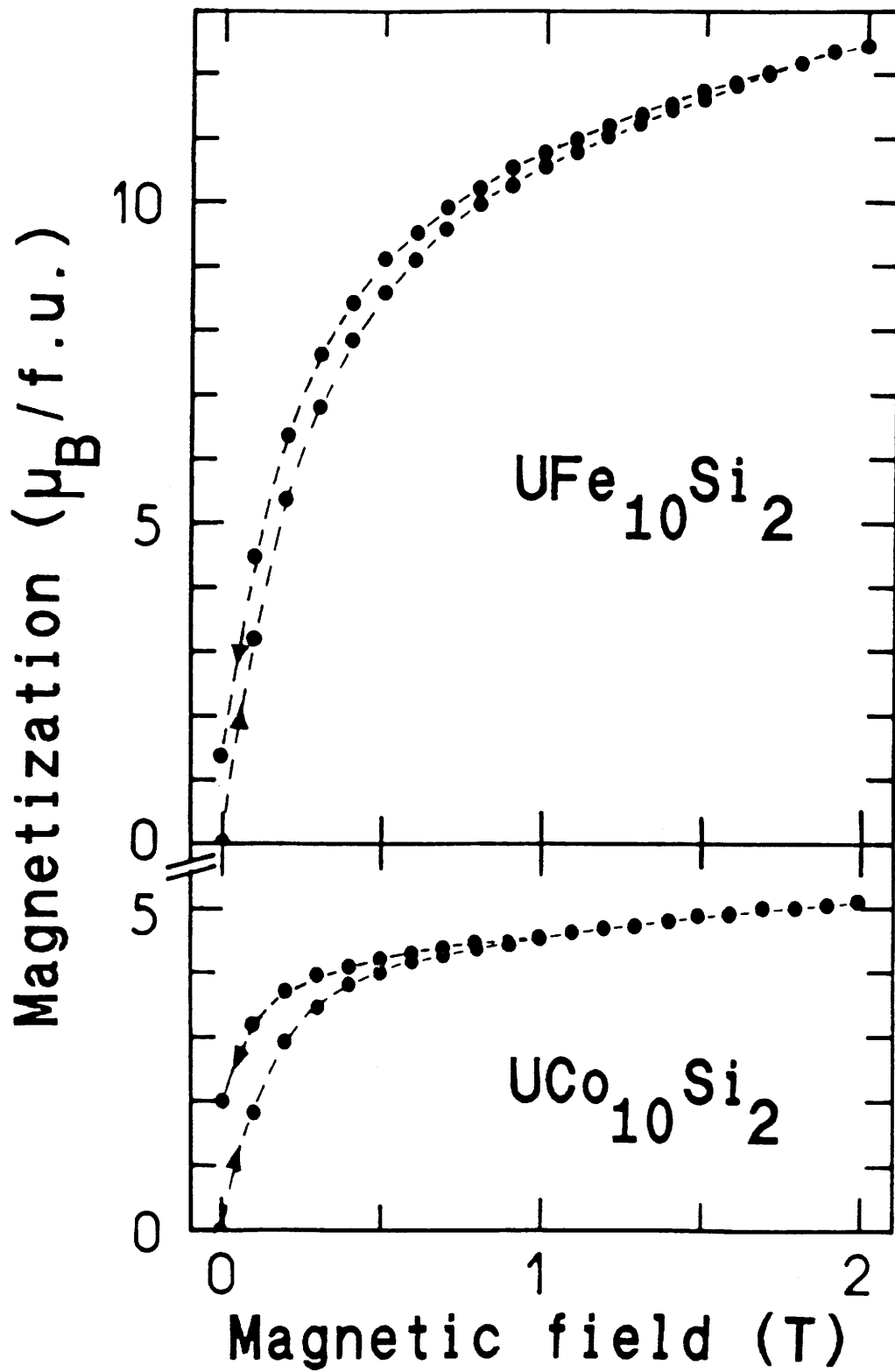


Fig 5

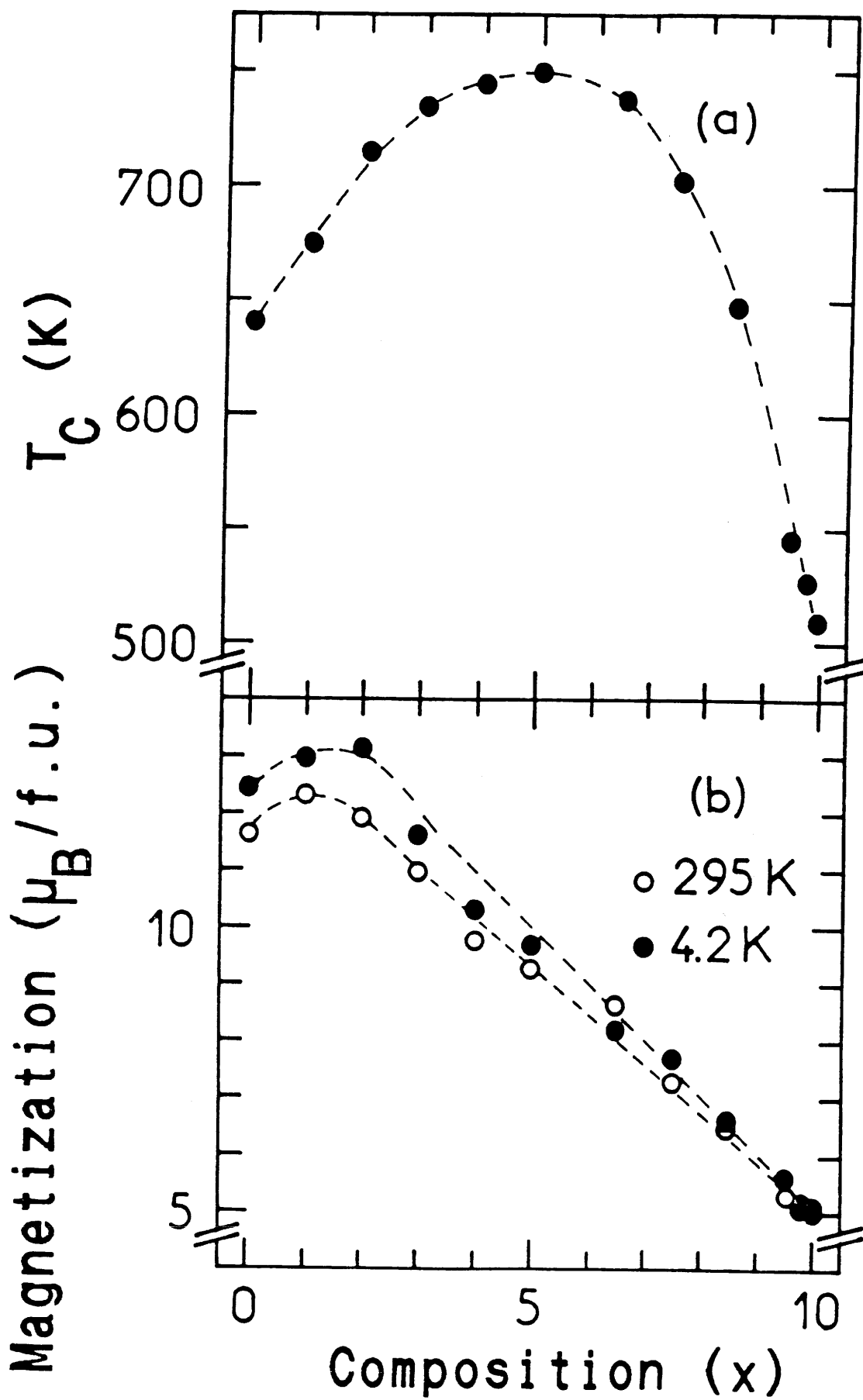


Fig 6

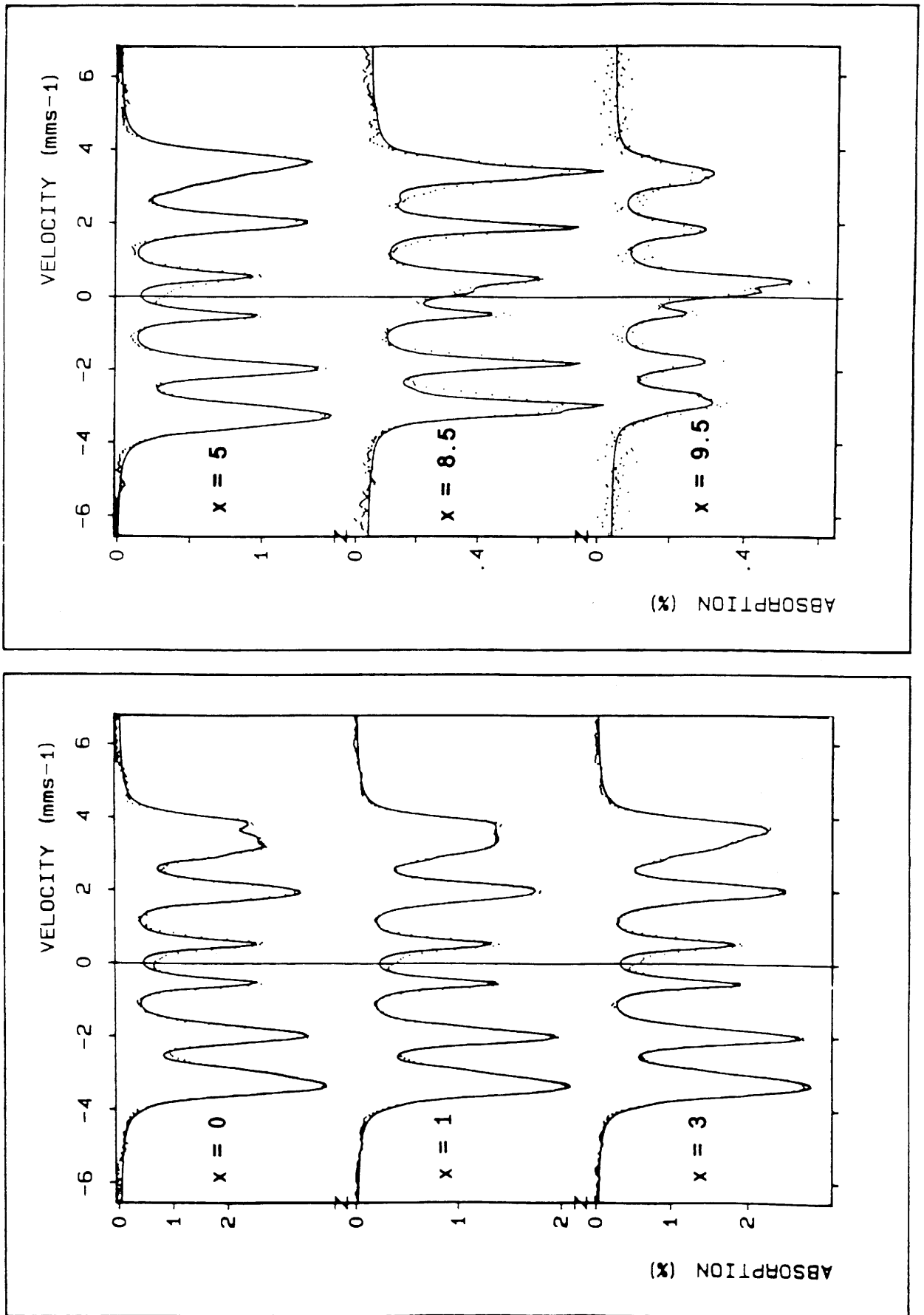


Fig 7

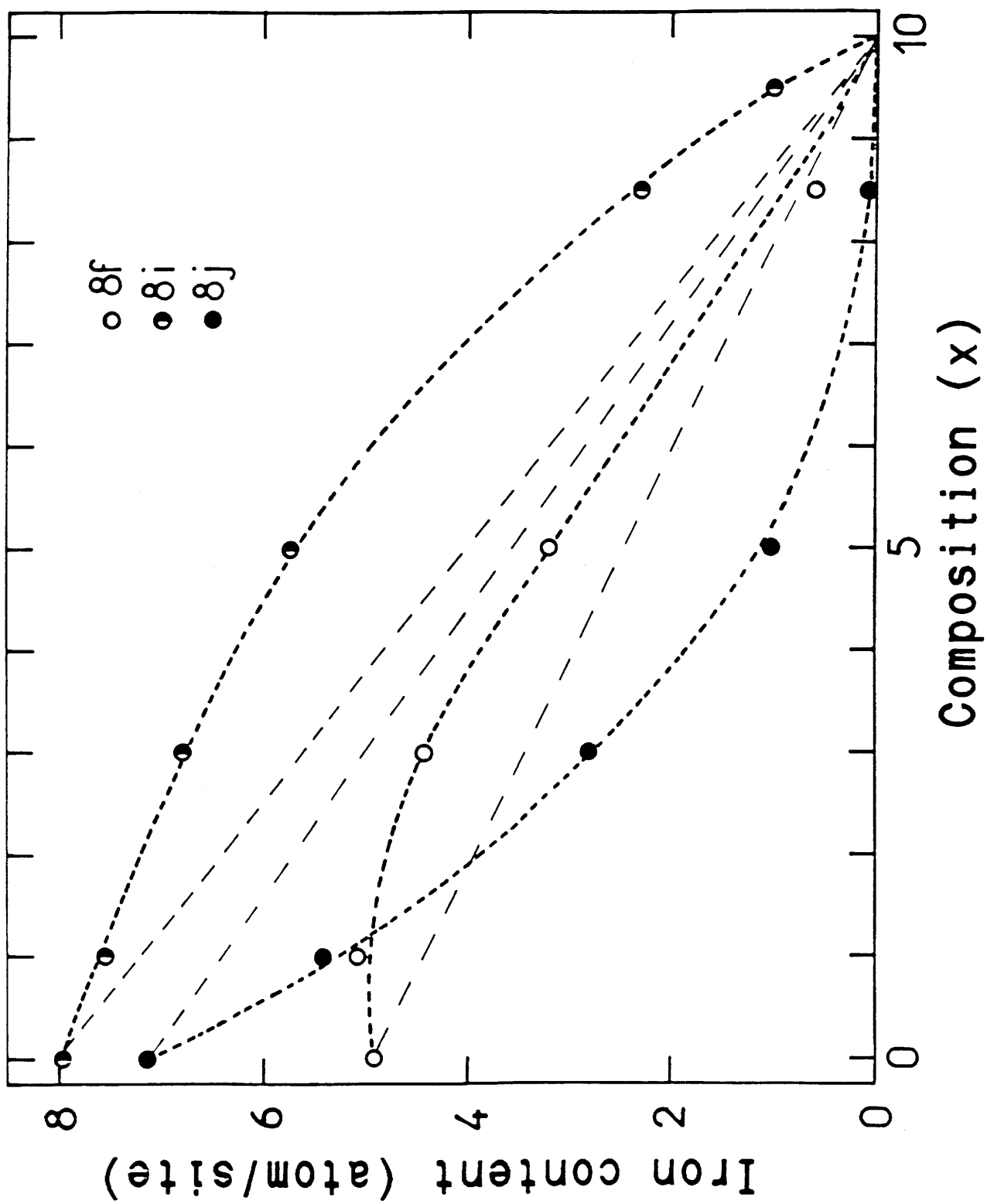


Fig 8

Computer program	DBW 25 (D.B. Wiles et al.) (11)			
Profile function	Pseudo-Voigt (PV = $\eta L + (1-\eta)G$)			
Background correction	Polynomial function (degree 5 in (2θ))			
Full width at half maximum (H) function	$H^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ (G.Caglioti al.)(12)			
Maximal final value for shift/e.s.d.	0.03			
Scattering factor	neutral atoms corrected for anomalous dispersion (13)			
Space group	I4/mmm			
Z	2			
	UFe ₁₀ Si ₂		UCo ₁₀ Si ₂	
a = b (Å)	8.3700 (4)		8.2361 (4)	
c (Å)	4.7208 (3)		4.6290 (3)	
V(Å) ³	330.72 (5)		314.00 (5)	
Number of reflections	62		62	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Number of refined parameters	22	18	22	18
η value	1.26(2)	1.23(2)	1.25(2)	1.23(2)
$R_p = \sum y_i - y_{ci} / \sum y_i$	0.0724	0.0780	0.0499	0.0576
$R_{wp} = \sqrt{(\sum w_i(y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2)}$	0.0946	0.1016	0.0640	0.0733
$R_I = \sum "I_o" - I_c / \sum "I_o"$	0.0442	0.0549	0.0320	0.0614

TABLE I

	UFe ₁₀ Si ₂		UCo ₁₀ Si ₂	
	(a)	(b)	(a)	(b)
U atom in 2a site				
x	0	0	0	0
y	0	0	0	0
z	0	0	0	0
B(Å) ²	- 0.45(4)	0.20	- 0.60(4)	0.20
Fe ₁ or Co ₁ and Si ₁ atoms in the 8f site				
x	1/4	1/4	1/4	1/4
y	1/4	1/4	1/4	1/4
z	1/4	1/4	1/4	1/4
B(Å) ²	- 0.28(8)	0.60	- 0.99(8)	0.60
Number of Si ₁ atom in the site	3.02(6)	3.08(6)	3.82(6)	3.72(6)
Fe ₂ or Co ₂ atom in the 8i site				
x	0.3576(2)	0.3568(2)	0.3565(2)	0.3553(3)
y	0	0	0	0
z	0	0	0	0
B(Å) ²	- 0.23(5)	0.60	- 0.73(5)	0.60
Fe ₃ or Co ₃ and Si ₂ atoms in the 8j site				
x	0.2804(3)	0.2796(3)	0.2795(3)	0.2791(3)
y	1/2	1/2	1/2	1/2
z	0	0	0	0
B(Å) ²	- 0.26(7)	0.60	- 0.45(7)	0.60
Number of Si ₂ atom in the site	0.98(6)	0.92(6)	0.18(6)	0.28(6)

TABLE II

Silicides	Interatomic distances (Å)									
	U-U		U-Fe, Si or U-Co, Si			Fe, Si-Fe, Si or Co, Si-Co, Si				
	2a-2a	2a-8f	2a-8i	2a-8j	8f-8f	8f-8i	8f-8j	8i-8i	8i-8j	8j-8j
UFe ₁₀ Si ₂	4.721(x2)	3.186(x8)	2.993(x4)	2.992(x8)	2.360(x2)	2.566(x4)	2.416(x4)	2.384(x1)	2.628(x2)	2.599(x2)
UCo ₁₀ Si ₂	4.629(x2)	3.133(x8)	2.936(x4)	2.942(x8)	2.314(x2)	2.520(x4)	2.374(x4)	2.364(x1)	2.571(x2)	2.568(x2)
								2.900(x4)	2.632(x2)	2.588(x2)

TABLE III

x	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	T _C (K)	M(4.2K) (μ _B /f.u.)	M(295K) (μ _B /f.u.)
0	8.370	4.721	330.7	640±10	12.45	11.64
1	8.368	4.705	329.5	675±10	12.97	12.35
2	8.360	4.696	328.2	716±10	13.16	11.96
3	8.344	4.682	326.0	735±10	11.63	10.99
4	8.341	4.666	324.6	745±10	10.31	9.77
5	8.338	4.648	323.1	750±10	9.57	9.30
6.5	8.334	4.633	321.8	738±10	8.18	8.65
7.5	8.301	4.614	317.9	703±10	7.70	7.27
8.5	8.291	4.612	317.0	647±10	6.63	6.48
9.5	8.244	4.614	313.6	546±10	5.66	5.32
9.8	8.240	4.625	314.0	528±10	5.14	5.09
10	8.236	4.629	314.0	510±10	5.10	4.94

TABLE IV

x	Sextets											
	A(8f)				B(8i)				C(8j)			
	B _{hf} (T)	δ(mm/s)	%	B _{hf} (T)	δ(mm/s)	%	B _{hf} (T)	δ(mm/s)	%	B _{hf} (T)	δ(mm/s)	%
0	18.9	0.01	24.5	22.3	0.10	39.8	21.1	-0.04	35.7			
1	19.8	-0.002	28.1	22.4	0.12	42.0	21.7	-0.04	29.9			
3	20.3	-0.002	31.5	22.3	0.12	48.5	21.8	-0.04	20.0			
5	20.6	-0.002	32.1	21.7	0.12	57.6	21.2	-0.04	10.3			
8.5	20.0	-0.002	20.3	20.8	0.10	76.7	21.1	-0.04	3.0			
9.5	-	-	-	19.6	0.10	100.0	-	-	-			

TABLE V

Annexe I

METHODES DE PREPARATION

1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES

Ces composés sont obtenus par fusion, sous atmosphère d'argon purifié, des éléments constitutifs (pureté ~ 99,9 %) dans un four à induction haute fréquence (creuset froid de lévitation). Les échantillons sont fondus plusieurs fois afin d'assurer leur homogénéisation. Dans la plupart des cas, les composés ainsi obtenus ont été recuits pendant deux semaines à 850°C - 900°C dans des tubes de silices scellés sous vide.

2. TECHNIQUES D'HYDRURATION

Les composés T_2Fe_{17} ($T = Nd, Sm$) ont été hydrurés à l'aide d'un analyseur "thermopézic", appareillage qui permet de suivre l'évolution de la pression d'hydrogène appliquée sur un échantillon pulvérulent subissant un traitement thermique.

Le dispositif expérimental est représenté à la figure 64. L'échantillon (a) (~ 50 mg) est placé à l'intérieur d'un petit tube de silice (b) de faible diamètre ($\varnothing \sim 2$ mm), lui-même disposé dans un mini four programmable (e). L'enceinte réactionnelle composée du tube de silice (b) et d'une chambre (c) de volume connu peut être vidée par l'intermédiaire d'une pompe à vide primaire (f), puis remplie d'hydrogène (g) par le jeu des vannes V_1 , V_2 et V_3 . La régulation de la température du four est assurée par un microordinateur qui la contrôle grâce à un thermocouple (h) et commande le chauffage du four (avec une rampe de 10°C / min., dans notre cas). La mesure de la pression est réalisée à l'aide d'un capteur piézoélectrique (d), dont le signal est transmis au microordinateur. Il est donc possible de suivre en temps réel les variations de la pression gazeuse en fonction de la température subie par l'échantillon.

3. HYPERTREMPE PAR LA METHODE DE "MELT-SPINNING"

La figure 65 illustre très schématiquement cette technique. L'alliage métallique préalablement fondu est placé au centre d'une spire d'induction, à l'intérieur d'un tube de silice muni d'un orifice. Lorsque l'échantillon est fondu, il est expulsé du tube par une légère pression d'argon vers la surface métallique d'une roue refroidie tournant à

grande vitesse (~ 50 m/s) ; de nombreux rubans très fins (quelques microns) sont ainsi obtenus. Cette roue munie de palles est entraînée par l'intermédiaire d'un jet d'argon. Sa vitesse de rotation est mesurée à l'aide d'un éclairage stroboscopique de fréquence ajustable. Les vitesses de trempe obtenues par cette technique sont de l'ordre de 10^6 K/s (1).

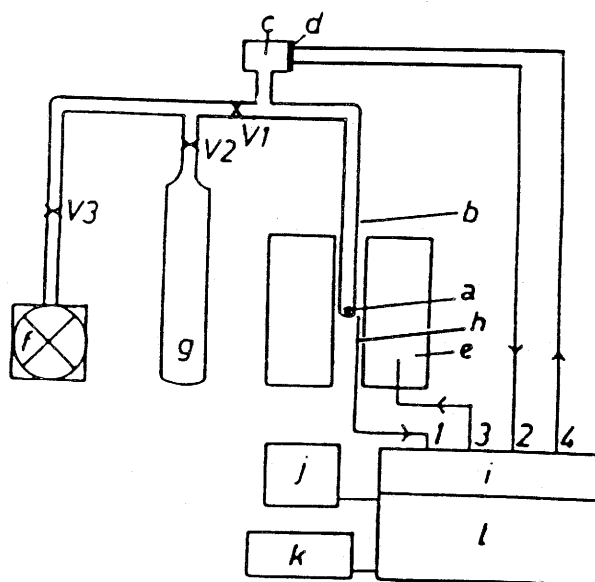


Fig. 64 Schéma de l'analyseur "thermopiezic" :
(a) échantillon, (b) tube de silice, (c) chambre, (d) capteur de pression, (e) four, (f) pompe à vide primaire, (g) bouteille d'hydrogène, (h) thermocouple, (i) interface, (j) table traçante, (k) écran vidéo, (l) micro-ordinateur, V_1 , V_2 et V_3 : vannes d'isolement.

(1) *Report and Proceedings of a Workshop Meeting (Brussels, Oct. 1984)*
ed. I.V. Mitchell, p. 76.

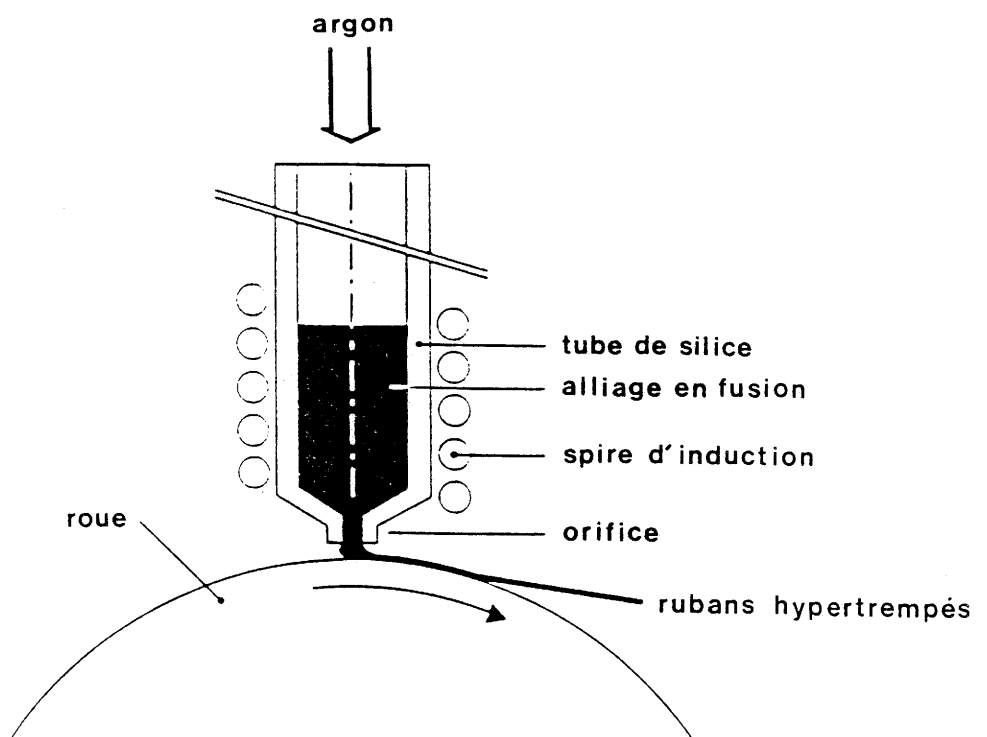


Fig. 65 Schéma du dispositif de melt-spinning.

Annexe II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. ANALYSE PAR DIFFRACTION X

a) Appareillages

Les différents échantillons ont été identifiés par diffraction X sur poudre à l'aide de deux types d'appareil utilisant la radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$:

- (i) le spectrographe à chambre de Guinier, technique particulièrement sensible à la détection des phases parasites et qui, par sa grande résolution angulaire est utilisée pour la détermination des paramètres cristallins des phases étudiées. Ceux-ci ont été obtenus à l'aide d'une méthode des moindres carrés, le silicium étant utilisé comme étalon interne.

- (ii) le spectrogoniomètre X (Philips type PW 1050) utilisant une géométrie de Bragg-Brentano qui permet des enregistrements lents en mode pas-à-pas de $0,02^\circ$ utilisant un temps d'acquisition de 40 s/pas. Les affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés à partir de ces spectres généralement enregistrés pour $10^\circ \leq 2\theta \leq 115^\circ$. Afin d'éviter les orientations préférentielles des cristallites, chaque composé a été finement broyé ($< 25 \mu\text{m}$) et saupoudré aléatoirement sur la surface d'une couche plane du même composé.

b) La méthode de Rietveld appliquée à la diffraction X

Cette méthode permet d'affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins finement divisés à partir de leur spectre de diffraction X. Elle est essentiellement basée sur une minimisation, par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum w_i (y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})})^2 \quad [1]$$

où :

- w_i est le poids statistique de chaque réflexion
 $w_i = 1/\sigma^2 (y_{i(\text{obs.})})$
- $y_{i(\text{obs.})}$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- $y_{i(\text{calc.})}$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression :

$$y_{i(\text{calc.})} = K \sum_j L P_j |F_j|^2 \Omega(2\theta_{i,j}) + B_i$$

dans laquelle on tient compte de l'ensemble des réflexions (j) qui peuvent contribuer à l'intensité de diffraction pour l'angle $2\theta_j$

- K : facteur d'échelle (constant pour une expérience donnée)
- J_j : facteur de multiplicité de la réflexion j
- LP : facteur de Lorentz-polarisation
- F_j : facteur de structure de la réflexion j
- $\Omega(2\theta_{i,j})$: fonction de profil de la réflexion j
- B_i : intensité du fond continu pour l'angle $2\theta_i$

La minimisation de l'expression [1] conduit à l'affinement des paramètres suivants :

- des paramètres structuraux (paramètres cristallins, positions atomiques, taux d'occupation, facteurs d'agitation thermique)
- des paramètres de profil de raies, soit :
 - η de la fonction de profil des raies du type pseudo-Voigt : $\Omega = \eta L + (1-\eta)G$ qui représente le mélange d'une gaussienne (G) et d'une lorentzienne (L)
 - u, v et w coefficients de la loi de variation de la largeur à mi-hauteur (H_j) en fonction de l'angle (θ_j) d'après Caglioti (2) :
$$H_j^2 = utg^2(\theta_j) + vtg(\theta_j) + w$$
 - coefficient d'assymétrie des pics.

- des paramètres relatifs au fond continu

Les six coefficients du polynôme de degré 5 de la variable ($2\theta_j$) décrivant l'expression du fond continu en fonction de θ_j .

Le calcul conduit après chaque cycle d'affinement à divers facteurs de confiance :

$$R_p (\%) = 100 \times (\sum |y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})}|) / \sum y_{i(\text{obs.})}$$

$$R_{wp} (\%) = 100 \times [\sqrt{\sum w_i [y_{i(\text{obs.})} - y_{i(\text{calc.})}]^2 / \sum w_i |y_{i(\text{obs.})}|^2}]$$

$$R_I (\%) = 100 \times \sum |I_j(\text{obs.}) - I_j(\text{calc.})| / \sum I_j(\text{obs.})|$$

I_j étant l'intensité intégrée pour la réflexion j.

(2) G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI et F.P. RICCI,
Nucl. Instruments Methods, 3 (1958) 223.

Dans notre cas, le programme de calcul utilisé est la version DBW 25 de D.B. Wiles et al. (3) dans lequel les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres corrigés de la dispersion anormale (4).

La forme des pics de diffraction X pour nos composés intermétalliques est de type "extra-lorentzien" correspondant à une valeur de $\eta > 1$. Des résultats récents obtenus sur des composés préparés de façon similaire ont montré que ce profil "extra-lorentzien" pourrait résulter de la superposition de deux gaussiennes due à une répartition bimodale de la taille des grains (5). Cette diversité de la taille des cristallites, résultant des nombreuses contraintes mécaniques dues au mode de préparation, entraîne notamment une variation de la largeur à mi-hauteur (H_j) en fonction de (θ_j) qui ne suit pas la loi de Caglioti (expression [2]) comme nous l'avons montré dans le cas du composé $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ (Fig. 66). La difficulté d'estimer correctement le fond continu à l'aide d'un polynôme de degré 5 (particulièrement pour de faibles valeurs de θ_j) ainsi que les écarts aux lois théoriques (pseudo-Voigt et Caglioti) peuvent entraîner des valeurs négatives pour les facteurs d'agitation thermique isotrope (B) lorsque ceux-ci sont affinés. Pour s'affranchir de cet artefact de calcul, deux types d'affinement ont été systématiquement conduits : l'un où les facteurs d'agitation thermique B sont variables et tendent souvent vers des valeurs négatives, l'autre où ces facteurs B sont fixés à des valeurs plausibles en accord avec la littérature. Les résultats obtenus par chacune de ces procédures sont généralement en bon accord (positions atomiques, taux d'occupation des sites par les divers atomes).

2. ANALYSE QUANTITATIVE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

Le spectre de rayonnement X émis par un solide lors de son interaction avec un faisceau d'électrons est caractéristique des atomes constitutifs. L'intensité d'une raie X émise par un élément étant proportionnelle au titre massique de ce dernier, les informations quantitatives sont obtenues par comparaison à un échantillon de composition connue, observé dans les mêmes conditions d'analyse. Des échantillons de siliciures et

(3) D.B. WILES et R.A. YOUNG, *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981) 149.

(4) *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).

(5) R.A. YOUNG et A. SAKTHIVEL, *J. Appl. Cryst.*, **21** (1988) 416.

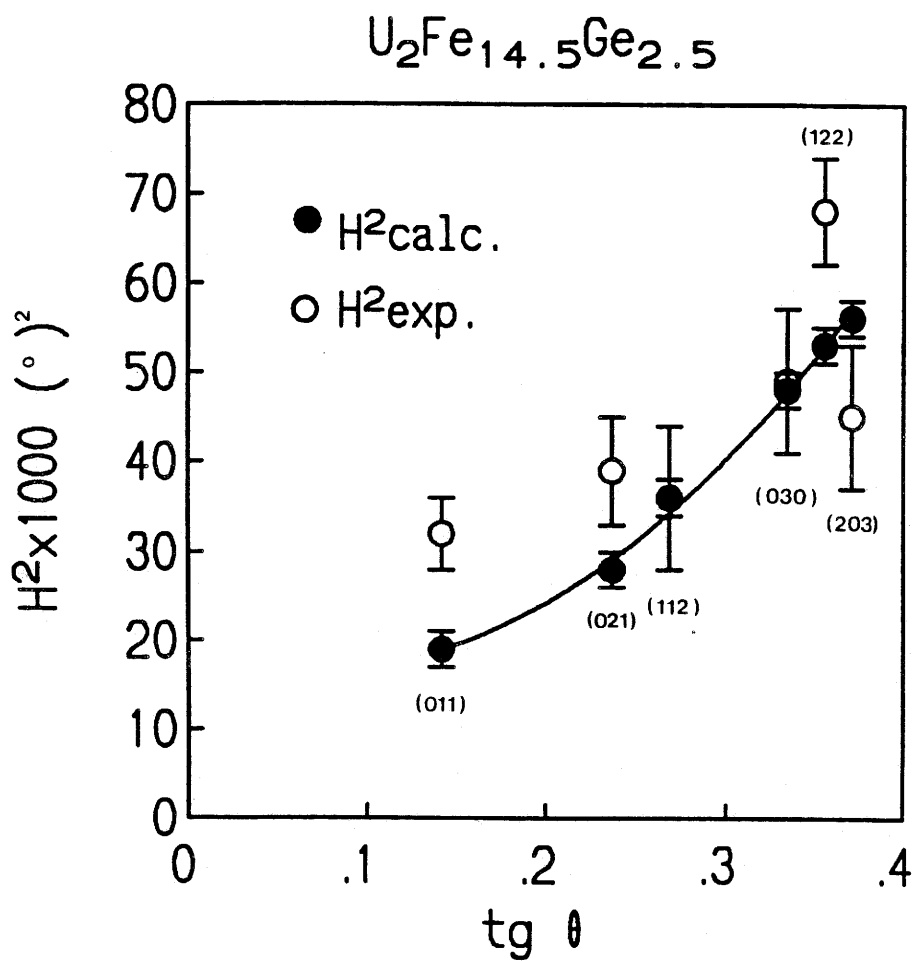


Fig. 66 Variation, pour quelques raies de diffraction simples, du carré de la largeur à mi-hauteur calculée à partir de la loi de Caglioti ($H^2_{calc.}$) et mesurée ($H^2_{exp.}$) sur le spectre expérimental de $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$.

germaniures ternaires comme par exemple U_2Fe_3Si , U_2Co_3Si , UFe_2Ge_2 et UCo_2Ge_2 parfaitement homogènes ont été utilisés comme références lors des analyses quantitatives. Cependant, chaque raie d'émission doit être corrigée par rapport à la différence entre les numéros atomiques des éléments constitutifs, à l'absorption et à la fluorescence possible de cette radiation. Un programme de calcul (Z.A.F.) permet de réaliser ces corrections.

La composition et l'homogénéité des échantillons ont été déterminées :

- qualitativement à l'aide d'images X ou électroniques
- quantitativement par l'analyse point par point, ce qui permet de tracer un profil de concentration atomique des différents éléments constitutifs le long du matériau étudié.

3. MESURES MAGNETIQUES

Les mesures d'aimantation entre 4,2 K et 900 K ont été réalisées à l'aide d'un susceptomètre à montage pendulaire, sous un faible champ magnétique constant de 0,29 T : à partir de ces courbes, les températures de Curie sont estimées à 10 K près. Les mesures d'aimantation en fonction du champ (0 à 2 T) à différentes températures (4,2 K \rightarrow 300 K) ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type FONER.

4. LA SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

L'effet Mössbauer est un phénomène d'absorption résonnante des rayons γ par les noyaux. C'est donc une spectroscopie d'absorption entre des états nucléaires.

Des photons γ sont émis par des noyaux (source) qui passent de l'état excité E_1 à l'état fondamental E_0 . Ces photons peuvent être absorbés par des noyaux identiques (absorbeur) qui passent de l'état E_0 à l'état E_1 . L'énergie de transition est :

$$E_\gamma = E_1 - E_0$$

Il existe une probabilité non nulle f pour que l'émission ou l'absorption d'un photon par un noyau se produise sans modification des états de vibration du réseau (phonons). L'effet Mössbauer n'est observé que lorsque le facteur f (facteur de Lamb-Mössbauer) est suffisamment élevé. Cependant, il existe des différences entre l'énergie émise par la source et celle absorbée par l'échantillon, qui proviennent des interactions noyau - environnement. L'effet Doppler permet de compenser ces différences et donc de rétablir la résonance. L'émetteur de photons γ d'énergie E est donc déplacé à la vitesse v de sorte que son énergie varie de la valeur $\Delta E = E.v/c$. La mesure des diverses positions énergétiques se ramène alors à la mesure d'un ensemble de valeurs de v puisque :

$$1 \text{ mm / s} \Leftrightarrow 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$$

Cette méthode permet donc de déceler des variations infimes de l'énergie. On peut apprécier les interactions dites hyperfines entre le noyau, les électrons et les atomes voisins puisqu'elles modifient très légèrement les énergies des transitions nucléaires. La mesure de ces variations d'énergie par résonance Mössbauer fournit des informations sur les états électroniques et magnétiques de l'atome résonnant et sur son environnement local au sein de la structure cristalline.

Les spectres de résonance Mössbauer du ^{57}Fe dans les différents composés à base de fer étudiés ont été réalisés grâce à une source radioactive constituée de ^{57}Co diffusé dans une matrice de rhodium. L'échantillon absorbeur étant constitué de 15 mg / cm^2 de poudre du composé étudié.

Les paramètres Mössbauer (champ hyperfin, déplacement isomérique, éclatement quadrupolaire, pourcentage) ont été obtenus grâce à une déconvolution des spectres de résonance Mössbauer en utilisant un nombre de sextuplets égal à celui des différents sites occupés par le fer dans les structures étudiées. Les déplacements isomériques ont été déterminés par rapport au fer α à la température ambiante.

LEGENDE DES FIGURES

- Fig. 1 Maille élémentaire des composés TM_5 de structure hexagonale type $CaCu_5$.
- Fig. 2 Maille élémentaire des composés T_2M_{17} de structure rhomboédrique type Th_2Zn_{17} ou hexagonale type Th_2Ni_{17} .
- Fig. 3 Correspondance entre les structures des composés TM_5 , T_2M_{17} et TM_{12} dans le plan de base de la structure type $CaCu_5$.
- Fig. 4 Filiations structurales entre les composés TM_5 et T_2M_{17} (seuls les atomes T et les "haltères" M-M sont représentés).
- Fig. 5 Filiations structurales entre les composés TM_5 et TM_{12} (seuls les atomes T et les "haltères" M-M sont représentés).
- Fig. 6 Les trois sites 8f, 8i et 8j de la structure type $ThMn_{12}$.
- Fig. 7 Le magnétisme des terres rares résulte d'un ensemble de moments de spin (S) couplés entre eux par des interactions d'échange, d'un ensemble de moments orbitaux (L) couplés entre eux au réseau cristallin par le champ cristallin et d'une interaction entre ces deux ensembles, le couplage spin - orbite.
- Fig. 8 Eclatement des deux sous-bandes $N(E) \downarrow$ et $N(E) \uparrow$ suivant la valeur de l'interaction magnétique directe J_{M-M} .
- Fig. 9 Variation en fonction de la composition en yttrium de la température de Curie T_C et de l'aimantation à saturation M_S des composés Y_xM_y ($M = Fe, Co, Ni$).
- Fig. 10 Variation de l'énergie d'interaction en fonction de la distance des couches magnétiques de deux atomes d'élément de transition M (d'après Néel (17)).

- Fig. 11 Variation à 4,2 K, en fonction du champ magnétique appliqué H, de l'aimantation M d'un monocristal de $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ mesurée parallèlement ou perpendiculairement à l'axe c (12).
- Fig. 12 Variation en fonction de la terre rare de la température de Curie des composés T_2M_{17} (M = Fe, Co).
- Fig. 13 Chauffage de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ sous hydrogène : variation thermique de la pression résiduelle de H_2 .
- Fig. 14 Maille élémentaire du deutéruure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_x$ de structure rhomboédrique dérivée du type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.
- Fig. 15 Variation thermique de l'aimantation M des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2,4}$ (\downarrow indique la température de Curie).
- Fig. 16 Spectre de résonance Mössbauer du ^{57}Fe dans :
(a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$; (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2,4}$ et (c) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ traité sous H_2 à 800°C .
- Fig. 17 Variation en fonction de la composition des paramètres a et c et du volume de la maille de la solution solide $\text{GdFe}_{12-x}\text{Al}_x$.
- Fig. 18 Variation thermique de l'aimantation M des composés $\text{GdFe}_{12-x}\text{Al}_x$ (x = 2, 4 et 6) obtenus par hypertrempe.
- Fig. 19 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C et de l'aimantation à saturation M_S mesurée à 295 K des composés $\text{GdFe}_{12-x}\text{Al}_x$.
- Fig. 20 Variation thermique de l'aimantation M de GdFe_8Al_4 obtenu par hypertrempe avant ou après un recuit à 450°C ou 700°C .
- Fig. 21 Spectre de résonance Mössbauer du ^{57}Fe dans $\text{GdFe}_{10}\text{Al}_2$ hypertrempe, avant (a) et après recuit à 450°C (b).

- Fig. 22 Phases mises en évidence dans les systèmes ternaires Uranium - (Fer ou Cobalt) - Silicium.
- Fig. 23 La structure de type ThMn_{12} où seuls les premiers voisins de l'atome central d'uranium sont représentés.
- Fig. 24 Affinement Rietveld des spectres de diffraction X sur poudre des siliciures $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ et $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$.
- Fig. 25 Variation en fonction du rayon ionique de l'élément T, à l'état trivalent, des paramètres cristallins des siliciures $\text{TFe}_{10}\text{Si}_2$ et $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$.
- Fig. 26 Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins et du volume de la maille des siliciures $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$.
- Fig. 27 Variation thermique de l'aimantation de quelques siliciures $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$ ((\downarrow) indique la température de Curie).
- Fig. 28 Variation à 4,2 K de l'aimantation de $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ et $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$ en fonction du champ magnétique appliqué.
- Fig. 29 Variation en fonction du champ appliqué à 295 K de l'aimantation d'une poudre orientée de $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$ et $\text{UCo}_{10}\text{Si}_2$. Estimation du champ d'anisotropie.
- Fig. 30 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C et de l'aimantation M mesurée sous un champ de 2 T à 4,2 K et 295 K des siliciures $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$.
- Fig. 31 Spectre de résonance Mössbauer du ^{57}Fe , enregistré à 295 K, de quelques siliciures $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$.
- Fig. 32 Variation en fonction de la composition du nombre d'atomes de fer dans les sites 8f, 8i et 8j de la solution solide $\text{U}(\text{Fe}_{10-x}\text{Co}_x)\text{Si}_2$.

- Fig. 33 Profil de la concentration atomique en uranium, fer et silicium des composés $U_2Fe_{17-y}Si_y$ ($y = 3,3 ; 3,7$ et $4,5$) obtenus après fusion et trempe.
- Fig. 34 Profil de la concentration atomique en uranium, cobalt et silicium de $U_2Co_{15}Si_2$ fondu ou recuit à $850^\circ C$.
- Fig. 35 Spectres de diffraction X sur poudre de $U_2Fe_{17-y}Si_y$ avec $y = 3,3$ (a) ; $3,5$ (b) ; $3,7$ (c) ; $4,0$ (d) ; $4,2$ (e) et $4,5$ (f). Spectres calculés pour $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$ (A) de type Th_2Ni_{17} et pour $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$ (B) de type Gd_2Fe_{17} .
- Fig. 36 Projection de la structure Th_2Ni_{17} sur les plans parallèles au plan de base aux cotes $z = 0, z = 1/4, z = 1/2$ et $z = 3/4$.
- Fig. 37 Schéma d'un défaut d'empilement à partir de la structure type Th_2Ni_{17} .
- Fig. 38 Affinement Rietveld du spectre de diffraction X sur poudre du siliciure $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$ avec le type structural Th_2Ni_{17} présentant des défauts d'empilement.
- Fig. 39 (a) affinement Rietveld du spectre de diffraction X de $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$ dans le type structural Gd_2Fe_{17} ;
(b) spectre calculé pour $U_2Fe_{12,8}Si_{4,2}$ dans le type structural Th_2Zn_{17} .
- Fig. 40 Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et du volume de la maille des siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$.
- Fig. 41 Affinement Rietveld du spectre de diffraction X sur poudre du siliciure $U_2Co_{15}Si_2$ de structure Th_2Ni_{17} .
- Fig. 42 Variation thermique de l'aimantation de quelques siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$ obtenus après fusion et trempe (\Downarrow indique la température de Curie).
- Fig. 43 Variation thermique de l'aimantation du siliciure $U_2Fe_{13}Si_4$ obtenu après fusion et trempe ou après recuit à $850^\circ C$ ou $900^\circ C$.

- Fig. 44 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C (a) et de l'aimantation à saturation M_S mesurée à 4,2 K ou 295 K (b) pour les siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$ obtenus après fusion et trempe.
- Fig. 45 Variation en fonction de la composition de la température de Curie T_C des composés $U_2Fe_{17-y}Si_y$ et $T_2Fe_{17-y}Al_y$ ($T = Y, Dy$) (53, 54).
- Fig. 46 Variation en fonction du champ magnétique appliqué H de l'aimantation mesurée à 4,2 K du siliciure $U_2Fe_{13}Si_4$.
- Fig. 47 Variation thermique de l'aimantation du siliciure $U_2Co_{15}Si_2$ obtenu après fusion et trempe ou après un recuit à 850°C.
- Fig. 48 Variation en fonction du champ magnétique appliqué H de l'aimantation mesurée à 4,2 K du siliciure $U_2Co_{15}Si_2$ obtenu après recuit à 850°C.
- Fig. 49 Profil de concentration atomique en uranium, fer et germanium de $U_2Fe_{15}Ge_2$ fondu ou recuit à 850°C.
- Fig. 50 Affinement Rietveld du spectre de diffraction X sur poudre de $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$ de structure type Th_2Ni_{17} .
- Fig. 51 Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et du volume de la maille des germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ obtenus après recuit à 850°C.
- Fig. 52 Affinement Rietveld des spectres de diffraction X sur poudre de $U_2Co_{15,3}Ge_{1,7}$ (a) et $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$ (b) obtenus après fusion et trempe avec la structure type Th_2Ni_{17} .
- Fig. 53 Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et du volume de la maille des germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ obtenus après fusion et trempe.

- Fig. 54 Variation thermique de l'aimantation de quelques germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ ($2 \leq y \leq 3$) obtenus après un recuit à $850^\circ C$ (\downarrow indique la température de Curie).
- Fig. 55 Variation en fonction de la composition de la température de Curie et de l'aimantation à saturation des germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$.
- Fig. 56 Variation, en fonction de la composition, de la température de Curie (a) des composés $U_2Fe_{17-y}Ge_y$, $U_2Fe_{17-y}Si_y$, $Er_2Fe_{17-y}Si_y$ (51), $Y_2Fe_{17-y}Al_y$ (53) et du volume de la maille (b) des composés $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ et $U_2Fe_{17-y}Si_y$.
- Fig. 57 Variation thermique de l'aimantation de quelques germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ obtenus après fusion et trempe (\downarrow indique la température de Curie).
- Fig. 58 Variation thermique de l'aimantation des germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ ($y = 1,7$ et $2,3$) obtenus après un recuit à $850^\circ C$.
- Fig. 59 Variation, en fonction de la composition, de la température de Curie et de l'aimantation à saturation des germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ obtenus après fusion et trempe.
- Fig. 60 Variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins des germaniures $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$ obtenus après fusion et trempe.
- Fig. 61 Variation thermique de l'aimantation de quelques germaniures $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$ (\downarrow indique la température de Curie).
- Fig. 62 Variation en fonction de la composition de la température de Curie et de l'aimantation à saturation mesurée à $295 K$ et à $4,2 K$ des germaniures $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$.
- Fig. 63 Domaine d'existence des composés $U_2M_{17-y}X_y$ avec $M = Fe$ ou Co et $X = Si$ ou Ge .

Fig. 64 Schéma de l'analyseur "thermopiezic" :

(a) échantillon, (b) tube de silice, (c) chambre, (d) capteur de pression, (e) four, (f) pompe à vide primaire, (g) bouteille d'hydrogène, (h) thermocouple, (i) interface, (j) table traçante, (k) écran vidéo, (l) micro-ordinateur, V_1 , V_2 et V_3 : vannes d'isolement.

Fig. 65 Schéma du dispositif de melt-spinning.

Fig. 66 Variation, pour quelques raies de diffraction simples, du carré de la largeur à mi-hauteur calculée à partir de la loi de Caglioti ($H^2_{\text{calc.}}$) et mesurée ($H^2_{\text{exp.}}$) sur le spectre expérimental de $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I Influence du volume de maille sur la température de Curie des composés Y_2M_{17} et Lu_2M_{17} ($M = Fe, Co$).
- Tableau II Températures de Curie des composés ThM_5 et Th_2M_{17} ($M = Fe, Co$).
- Tableau III Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des composés T_2Fe_{17} et $T_2Fe_{17}H_x$ ($T = Nd, Sm$).
- Tableau IV Phases en présence en fonction du traitement thermique de $GdFe_{12-x}Al_x$ avec $x = 6, 4$ et 2 .
- Tableau V Caractéristiques cristallographiques et magnétiques de la solution solide $GdFe_{12-x}Al_x$.
- Tableau VI Paramètres hyperfins déduits du spectre Mössbauer du composé $GdFe_{10}Al_2$ recuit à $450^\circ C$.
- Tableau VII Premiers voisins des différents sites de la structure type $ThMn_{12}$.
- Tableau VIII Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques (x, y, z), nombre d'atomes de silicium par site (n_{Si}), taux d'occupation du site par le silicium (τ_{Si}), facteur d'agitation thermique (B)) de la structure des composés $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$.
- Tableau IX Distances interatomiques dans les siliciures $UFe_{10}Si_2$ et $UCo_{10}Si_2$.
- Tableau X Données radiocristallographiques (paramètres et volume de la maille) et magnétiques (température de Curie et aimantation) des siliciures $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$.
- Tableau XI Paramètres hyperfins déduits des spectres Mössbauer, enregistrés à la température ambiante, des siliciures $U(Fe_{10-x}Co_x)Si_2$ recuits à $850^\circ C$.

- Tableau XII Données cristallographiques affinées à partir d'un relevé sur monocristal et sur poudre (par la méthode de Rietveld) du composé $U_2Fe_{13,3}Si_{3,7}$.
- Tableau XIII Données cristallographiques et magnétiques relatives aux siliciures $U_2Fe_{17-y}Si_y$ obtenus après fusion et trempe.
- Tableau XIV Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, taux d'occupation τ_{Si} des sites 12k et 6g par le silicium et facteurs d'agitation thermique) de la structure $U_2Co_{15}Si_2$.
- Tableau XV Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, ...) de la structure de $U_2Fe_{14,5}Ge_{2,5}$.
- Tableau XVI Données cristallographiques et magnétiques relatives aux germaniures $U_2Fe_{17-y}Ge_y$ obtenus après recuit à 850°C.
- Tableau XVII Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, facteurs d'agitation thermique) de la structure de $U_2Co_{15,3}Ge_{1,7}$.
- Tableau XVIII Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques, taux d'occupation τ_{Ge} des sites 12k et 6g par le germanium, facteur d'agitation thermique, ...) de la structure de $U_2Co_{14,5}Ge_{2,5}$.
- Tableau XIX Données cristallographiques et magnétiques relatives aux germaniures $U_2Co_{17-y}Ge_y$ obtenus après fusion et trempe.
- Tableau XX Données cristallographiques et magnétiques relatives aux germaniures $U_2(Fe_{14,5-x}Co_x)Ge_{2,5}$ obtenus après fusion et trempe.