



HAL
open science

Structures magnétiques des composés intermétalliques CeCo₅ et TbCo₅

R. Lemaire, J. Schweizer

► **To cite this version:**

R. Lemaire, J. Schweizer. Structures magnétiques des composés intermétalliques CeCo₅ et TbCo₅.
Journal de Physique, 1967, 28 (2), pp.216-220. 10.1051/jphys:01967002802021600 . jpa-00206508

HAL Id: jpa-00206508

<https://hal.science/jpa-00206508>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES CeCo_5 ET TbCo_5

R. LEMAIRE et J. SCHWEIZER,

Centre d'Études Nucléaires, Grenoble.

Résumé. — Les composés intermétalliques CeCo_5 et TbCo_5 ont été étudiés par diffraction neutronique. Dans le composé CeCo_5 le moment magnétique de l'atome de cérium est inférieur à $0,3 \mu\text{B}$. Les moments magnétiques des cinq atomes de cobalt sont couplés ferromagnétiquement et sont parallèles à l'axe \mathbf{c} . Dans le composé TbCo_5 le moment magnétique de l'atome de terbium est couplé antiparallèlement à ceux des atomes de cobalt. Les moments sont alignés suivant l'axe \mathbf{a} en dessous de $365 \text{ }^\circ\text{K}$, et suivant l'axe \mathbf{c} au-dessus de $450 \text{ }^\circ\text{K}$. Entre ces deux températures, l'axe de facile aimantation tourne de façon continue. Cette rotation explique l'anomalie des courbes d'aimantation en fonction de la température à champ constant. Les atomes de cobalt sur les deux sites cristallographiques de ce composé ont des moments magnétiques légèrement différents.

Abstract. — The intermetallic compounds CeCo_5 and TbCo_5 have been studied by neutron diffraction. In the compound CeCo_5 the magnetic moment of the cerium atom is less than $0.3 \mu\text{B}$. Magnetic moments of the five cobalt atoms are ferromagnetically coupled and are parallel to the \mathbf{c} axis. In the compound TbCo_5 the magnetic moment of the terbium atom is antiparallel to those of the cobalt atoms. The moments are along the \mathbf{a} axis below $365 \text{ }^\circ\text{K}$ and along the \mathbf{c} axis above $450 \text{ }^\circ\text{K}$. Between these two temperatures the magnetization axis rotates continuously. This rotation explains the anomaly on the magnetization curves versus temperature under constant fields. The cobalt atoms of the two crystallographic sites of this compound have slightly different magnetic moments.

Introduction. — Les composés TbCo_5 et CeCo_5 sont tous les deux isomorphes du composé CaCu_5 hexagonal dont la structure appartient au groupe d'espace $P6/mmm$.

Les positions des atomes sont les suivantes : la terre rare en $(0, 0, 0)$, 2Co_I en $\pm (1/3, 2/3, 0)$ et 3Co_{II} en $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ (voir *fig. 1*).

Des mesures d'aimantation ont été effectuées par Nesbitt et al. [1] de $1,4 \text{ }^\circ\text{K}$ à $300 \text{ }^\circ\text{K}$ sous un champ de $14\,000 \text{ Oe}$, par Cherry et Wallace [2] de $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$ à $300 \text{ }^\circ\text{K}$ sous un champ de $7\,200 \text{ Oe}$, et par Bartholin [3] de $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$ à $1\,200 \text{ }^\circ\text{K}$ sous différents champs allant jusqu'à $20\,000 \text{ Oe}$. Ces dernières mesures ont été effectuées sur les mêmes échantillons que ceux qui nous ont permis de déterminer les structures magnétiques.

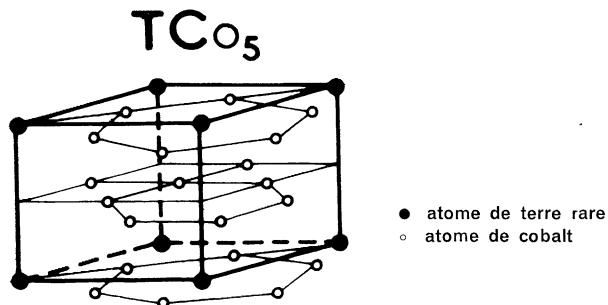


FIG. 1. — Structure cristalline des composés TbCo_5 .

Préparation des échantillons. — Les échantillons ont été préparés par fusion des constituants sous atmosphère d'hélium. Pour le composé CeCo_5 , les constituants ont été fondus au four à induction à la température de $1\,500 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un creuset d'alumine recristallisée. Le composé TbCo_5 qui nécessite une température de $1\,700 \text{ }^\circ\text{C}$ a été préparé dans un four à lévitation haute fréquence, afin d'éviter toute réaction entre un creuset et l'échantillon fondu.

Structure magnétique du composé CeCo_5 . — Les courbes d'aimantation données par les différents auteurs [1 à 3] indiquent que le composé a un comportement ferromagnétique.

Avant d'entreprendre l'étude par diffraction neutronique, nous avons déterminé l'axe de facile aimantation du composé à l'aide des rayons X. Pour cela, nous avons utilisé une technique déjà décrite [4] : nous avons placé de la poudre finement broyée dans un champ magnétique. Les grains se sont alors orientés et ont formé des aiguilles parallèles au champ. Ces aiguilles ont été figées par de la colle et ensuite montées sur une chambre à cristal tournant avec leur axe, donc l'axe de facile aimantation des cristallites, parallèle à l'axe de rotation. Le cliché de diffraction ainsi obtenu a montré une très forte texture et rappelait un cliché de diffraction de cristal tournant dont l'axe de rotation aurait été l'axe \mathbf{c} (voir *fig. 2*).

TABLEAU I

CeCo₅ : INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES

T °K	4,2 °K		293 °K	
$h\ k\ l$	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2
1 0 0	2,92 ± 0,29	2,54	2,14 ± 0,22	2,18
0 0 1	<i>N</i> obs	0,10	0,07 ± 0,04	0,10
1 0 1	2,48 ± 0,22	2,65	2,24 ± 0,20	2,58
1 1 0	3,49 ± 0,35	3,70	3,53 ± 0,35	3,48
200 ± 111	30,58 ± 1,20	31,19	27,90 ± 1,10	28,65
0 0 2	5,79 ± 0,58	5,91	6,24 ± 0,60	5,58
2 0 1	13,18 ± 0,80	11,84	10,12 ± 0,70	10,00

$$R = \frac{\sum |I_{calc} - I_{obs}|}{I_{obs}}$$

4,8 % 3,8 %

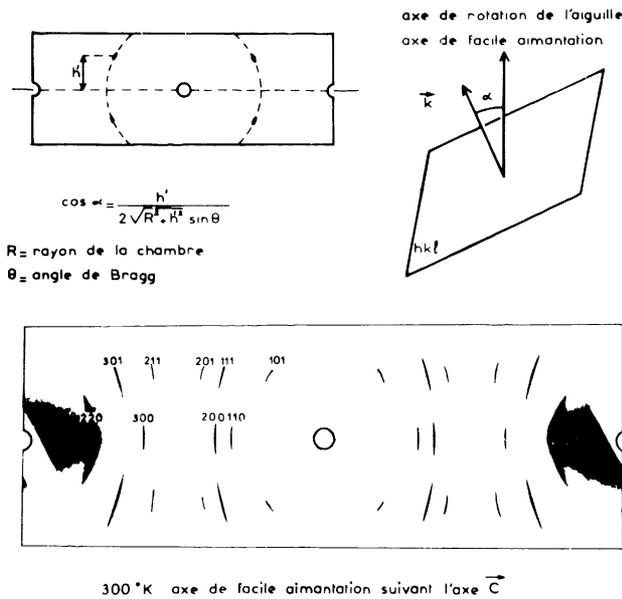


FIG. 2. — Cliché de diffraction aux rayons X d'une poudre de CeCo₅ orientée dans un champ magnétique.

Une étude par diffraction neutronique a été effectuée sur un échantillon de poudre à 4,2 °K et à 295 °K. Les intensités observées ont été comparées à celles d'un échantillon de nickel.

Nous avons utilisé le facteur de forme du cobalt donné par Moon [5]. Les deux diagrammes de diffraction ont montré un bon accord avec un modèle où tous les atomes de cobalt ont leurs moments couplés ferromagnétiquement et parallèles à l'axe *c*, et où le cérium a un moment inférieur à 0,3 μ_B.

Les valeurs trouvées pour les moments du cobalt sont :

$$1,3 \mu_B \pm 0,3 \mu_B \text{ à } 4,2 \text{ °K}$$

$$1,2 \mu_B \pm 0,3 \mu_B \text{ à } 295 \text{ °K.}$$

Les intensités calculées et observées sont données dans le tableau I.

Ces résultats sont en accord avec les valeurs de 1,14 μ_B à 4,2 °K et 0,98 μ_B à l'ambiante déduites des mesures d'aimantation [3].

La précision obtenue sur les valeurs des moments magnétiques est médiocre : les moments magnétiques étant parallèles à l'axe *c*, le nombre des raies donnant une indication valable sur la grandeur des moments est très réduit.

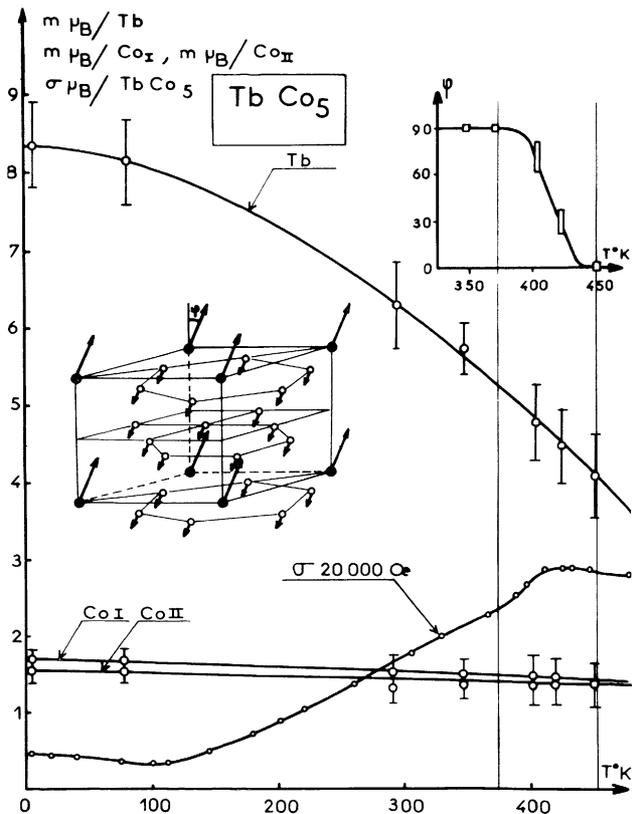


FIG. 3. — Variations thermiques des moments magnétiques et rotation de l'axe de facile aimantation dans le composé TbCo₅.

TABLEAU II

TbCo₅ : INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES

T °K	4,2 °K		78 °K		293 °K		348 °K	
	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2
$h \ k \ l$								
1 0 0	29,4 ± 4 %	25,9	27,7 ± 5 %	25,0	19,6 ± 8 %	16,6	18,8 ± 9 %	14,2
0 0 1	13,3 ± 5 %	13,7	12,2 ± 5 %	12,7	8,6 ± 11 %	9,3	7,6 ± 12 %	8,2
1 0 1	39,8 ± 4 %	39,5	37,7 ± 4 %	38,4	26,7 ± 8 %	24,2	21,6 ± 9 %	21,5
1 1 0	13,4 ± 9 %	12,9	13,9 ± 10 %	12,5	10,5 ± 12 %	10,1	9,6 ± 13 %	9,3
200 + 111	43,3 ± 5 %	43,6	41,7 ± 6 %	13,2	39,1 ± 10 %	39,4	37,0 ± 10 %	38,4
0 0 2	6,3 ± 17 %	8,1	6,4 ± 16 %	8,1	7,9 ± 15 %	8,1	8,2 ± 16 %	8,2
2 0 1	59,0 ± 4 %	58,4	59,3 ± 6 %	56,3	43,9 ± 8 %	39,2	39,2 ± 9 %	35,7
1 0 2	46,8 ± 5 %	49,1	47,0 ± 6 %	47,4	31,0 ± 10 %	30,8	26,8 ± 11 %	27,5
2 1 0	22,4 ± 10 %	22,0	21,1 ± 11 %	21,3	14,4 ± 11 %	14,0		
R	3,6 %		4,5 %		6,1 %		6,6 %	

TABLEAU II (suite)

T °K	403 °K		423 °K		453 °K	
	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2	jF_{obs}^2	jF_{calc}^2
$h \ k \ l$						
1 0 0	19,0 ± 11 %	13,4	22,9 ± 10 %	18,6	22,4 ± 9 %	19,3
0 0 1	5,2 ± 14 %	5,3	1,7 ± 28 %	1,7	0,7 ± 70 %	0,5
1 0 1	18,2 ± 10 %	16,7	12,4 ± 10 %	13,3	11,8 ± 12 %	11,8
1 1 0	8,2 ± 14 %	8,2	8,4 ± 14 %	8,8	8,0 ± 19 %	8,0
200 + 111	37,5 ± 9 %	37,4	37,3 ± 10 %	37,3	37,5 ± 10 %	37,3
0 0 2	8,0 ± 18 %	8,3	8,1 ± 17 %	8,1	7,1 ± 19 %	8,1
2 0 1	34,8 ± 10 %	31,3	36,8 ± 10 %	34,2	34,1 ± 10 %	32,8
1 0 2	21,6 ± 13 %	19,9	10,1 ± 18 %	8,7	3,8 ± 31 %	4,1
R	7,8 %		6,9 %		4,9 %	

Structure magnétique du composé TbCo₅. — Les courbes d'aimantation montrent pour ce composé un comportement ferrimagnétique. Sa température de Curie est 980 °K et il présente une température de compensation à 99 °K [3]. Ce dernier auteur signale une anomalie dans la variation thermique de l'aimantation au voisinage de 420 °K. A cette température, les courbes d'aimantation à bas champ présentent un pic qui est d'autant moins marqué que le champ est plus grand. Il disparaît pratiquement après extrapolation en champ infini.

Par étude aux rayons X de poudre collée sous champ à différentes températures, nous avons pu établir que l'axe de facile aimantation est dans le plan de base selon l'axe **a** à 295 °K et à 365 °K alors qu'il est selon l'axe **c** à 450 °K.

Nous avons effectué une étude par diffraction neutronique sur un échantillon de poudre à différentes températures : 4,2 °K, 78 °K, 295 °K, 348 °K, 403 °K, 423 °K et 453 °K.

Le facteur de forme du terbium a été déduit des résultats de Cable et al. [6] sur les composés TbCu, TbAg et TbZn.

A toute température les intensités sont en bon accord avec un modèle collinéaire où le moment magnétique du terbium est opposé aux moments magnétiques de tous les atomes de cobalt, qui sont tous parallèles entre eux et de même sens.

Les intensités calculées et observées sont données dans le tableau II.

Les valeurs des moments aux différentes températures sont données dans le tableau III. Leurs variations ont été tracées sur la figure 3. Ils sont en bon accord avec les résultats des mesures d'aimantation.

Nous avons trouvé des valeurs différentes du moment magnétique du cobalt suivant le site cristallographique occupé. Le moment magnétique des atomes Co_{II} est supérieur à celui des atomes Co_I. Les atomes Co_{II} ont chacun quatre atomes de terbium proches voisins tandis que les atomes Co_I n'en ont

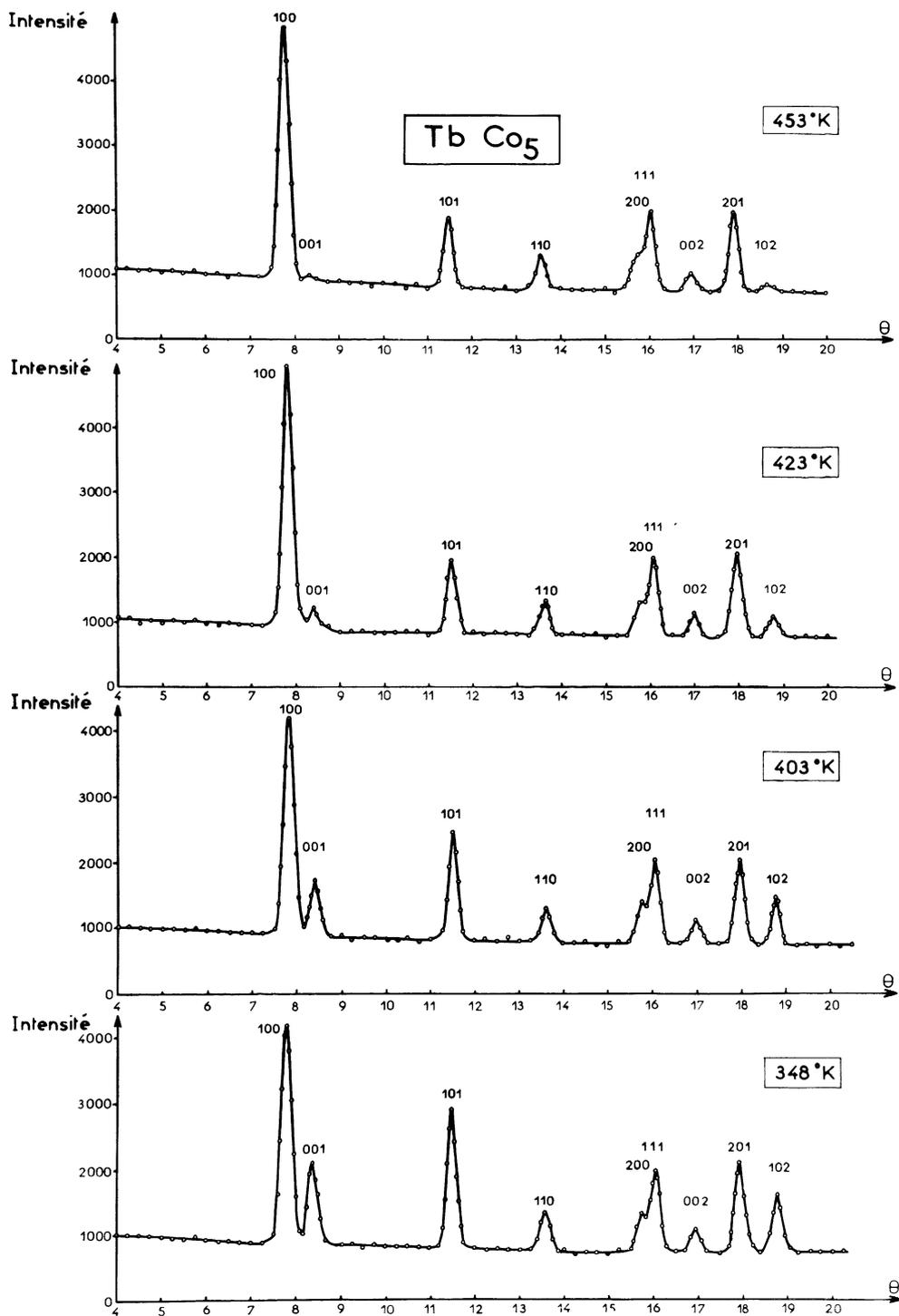


FIG. 4. — Diagrammes de diffraction neutronique dans l'intervalle de températures correspondant à la rotation de l'axe de facile aimantation du composé TbCo_5 .

TABLEAU III

TbCo₅ : VALEURS ET DIRECTIONS DES MOMENTS MAGNÉTIQUES

T °K	DIRECTION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES	MOMENT	MOMENT	MOMENT	AIMANTATION	AIMANTATION
		MAGNÉTIQUE EN μ_B DE L'ATOME DE TERBIUM	MAGNÉTIQUE EN μ_B DE L'ATOME Co _I	MAGNÉTIQUE EN μ_B DE L'ATOME Co _{II}	EN μ_B A SATURATION PAR TbCo ₅ OBTENUE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE	EN μ_B PAR TbCo ₅ DANS UN CHAMP DE 20 000 Oe PRÉCISION 2 %
4,2 °K	a	8,35 ± 0,55	1,55 ± 0,20	1,70 ± 0,10	0,1 ± 1,2	0,48
78 °K	a	8,15 ± 0,55	1,55 ± 0,25	1,67 ± 0,25	0,0 ± 1,8	0,36
293 °K	a	6,30 ± 0,55	1,35 ± 0,25	1,55 ± 0,25	1,2 ± 1,8	1,72
348 °K	a	5,75 ± 0,35	1,30 ± 0,35	1,55 ± 0,30	1,6 ± 2,0	2,16
403 °K	$\varphi = 71^\circ \pm 10^\circ$	4,80 ± 0,50	1,40 ± 0,30	1,55 ± 0,30	2,7 ± 2,0	2,80
423 °K	$\varphi = 30^\circ \pm 7^\circ$	4,50 ± 0,50	1,40 ± 0,30	1,50 ± 0,30	2,8 ± 2,0	2,90
453 °K	c	4,10 ± 0,55	1,45 ± 0,35	1,45 ± 0,30	2,9 ± 2,0	2,85

que trois. Nous avons vu dans l'étude des propriétés magnétiques des composés Gd_nY_{1-n}Co₂ [7] l'influence du moment magnétique de la terre rare sur le moment magnétique du cobalt. Il semble alors logique que le moment magnétique des atomes Co_{II} soit supérieur à celui des atomes Co_I. Cependant il n'est pas à exclure que la différence observée dans les moments provienne d'une orientation préférentielle des grains de la poudre. Une étude sur monocristal est nécessaire pour confirmer ce résultat.

Les diagrammes à 348 °K, 403 °K, 423 °K et 453 °K nous ont permis de suivre la rotation de l'axe de facile aimantation avec la température (fig. 4) : à 348 °K les moments sont dans le plan de base ; à 403 °K l'angle φ qu'ils font avec l'axe **c** est $71^\circ \pm 10^\circ$; à 423 °K cet angle est de $30^\circ \pm 7^\circ$, tandis qu'à 453 °K les moments sont alignés avec l'axe **c**. L'étude aux rayons X avait en outre précisé que les moments se trouvaient dans le plan (**a**, **c**).

L'anomalie dans la variation thermique de l'aimantation est bien due, comme dans le composé NdCo₅ [4], à une rotation de l'axe de facile aimantation, rotation qui s'accompagne d'une diminution de l'énergie

magnétocristalline dans le cristal, ce qui permet une saturation plus facile de l'échantillon pendant les mesures d'aimantation.

Conclusions. — 1) Dans le composé CeCo₅ le moment magnétique du cérium est inférieur à $0,3 \mu_B$, alors que celui de l'ion libre Ce³⁺ est $2,14 \mu_B$. Le cérium a donc perdu son électron 4f et se trouve sous la forme Ce⁴⁺.

La valeur trouvée pour le moment du terbium : $8,33 \mu_B \pm 0,55 \mu_B$, est assez voisine de la valeur théorique : $9,0 \mu_B$.

2) Si nous comparons le moment du cobalt dans les composés TbCo₅, NdCo₅ [4] et YCo₅ [3], nous constatons que le moment dépend fortement de la nature de la terre rare : il est de $1,36 \mu_B$ avec l'yttrium, $1,5 \mu_B \pm 0,10 \mu_B$ avec le néodyme et a deux valeurs avec le terbium : $1,55 \mu_B \pm 0,20 \mu_B$ et $1,70 \mu_B \pm 0,10 \mu_B$. Le moment du cobalt est donc partiellement induit par le moment magnétique de la terre rare.

Nous remercions M. le Professeur E. F. Bertaut pour l'aide qu'il nous a apportée pendant ce travail.

Manuscrit reçu le 8 juillet 1966.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] NESBITT (E. A.), WILLIAMS (H. J.), WERNICK (H.) et SHERWOOD (R. C.), *J. Appl. Physics* (Supplément), 1961, **32**, 342 s.
- [2] CHERRY (L. V.) et WALLACE (W. E.), *J. Appl. Physics*, 1962, **33**, 1515.
- [3] BARTHOLIN (H.), Thèse de 3^e cycle, Grenoble, 1966.
- [4] BARTHOLIN (H.), VAN LAAR (B.), LEMAIRE (R.) et SCHWEIZER (J.), Proceedings of the International Conference on Magnetism, 1964, 281.
- [5] MOON (R. M.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, 195.
- [6] CABLE (J. W.), KOEHLER (W. C.) et WOLLAN (E. O.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, n° 1 A, 240.
- [7] LEMAIRE (R.) et SCHWEIZER (J.), *Physics Letters*, 1966, **21**, n° 4, 366.