



HAL
open science

Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport

Glenn Orveillon

► **To cite this version:**

Glenn Orveillon. Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT: . tel-00374470

HAL Id: tel-00374470

<https://theses.hal.science/tel-00374470>

Submitted on 8 Apr 2009

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3566

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Glenn ORVEILLON-DUBAJIC**

Maître ès Sciences

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport

Thèse dirigée par Stéphane GORSSE et Bernard CHEVALIER

Soutenue le : 21/02/2008

Après avis de :

M. J.-L. SOUBEYROUX

Rapporteur

M. J.-M. GRENECHE

Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS, Directeur de recherche, ICMCB, CNRS, Université Bordeaux 1, Bordeaux

Président

M. J.-L. SOUBEYROUX, Consortium de Recherches pour l'Émergence de Technologies Avancées, CNRS, Grenoble

Rapporteur

M. J.-M. GRENECHE, Directeur de Recherche, Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé LPEC UMR CNRS 6087, Le Mans

Rapporteur

M. B. CHEVALIER, Directeur de recherche, ICMCB, CNRS, Université Bordeaux 1, Bordeaux

Examineur

M. Y. CHAMPION, Directeur de Recherche, CECM, CNRS, Vitry/Seine

Examineur

M. J.-L. BOBET, Professeur des Universités, ICMCB, CNRS, Université Bordeaux 1, Bordeaux

Examineur

Membre invité :

M. S. GORSSE, Maître de Conférence, ICMCB, CNRS, Université Bordeaux 1, Bordeaux

Invité

« Дјела ума, науке и вјештине треба да служе људској заједници за олакшање и уљепшавање живота, а не појединцима за стицање богатства. »

Никола Тесла (1856-1943)

« Les œuvres de l'esprit, de la science et du savoir doivent être au service de l'humanité pour rendre la vie plus simple et plus belle, et non à l'enrichissement de quelques individus »

Nikola Tesla (1856-1943)

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS, Bordeaux 1) dans le groupe 1 « Energie : Hydrogène – Piles à combustible – Thermoélectriques ». Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Claude Delmas pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder, en tant que directeur de l'ICMCB, en m'accueillant au sein de son Institut.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Claude Delmas pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury d'examen, ainsi qu'à Messieurs Jean-Louis Soubeyroux (Consortium de Recherches pour l'Émergence de Technologies Avancées, Grenoble) et Jean-Marc Greneche (Laboratoire de Physique de L'Etat Condensé, Le Mans) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Ma plus grande reconnaissance s'adresse à Stéphane Gorsse et Bernard Chevalier qui m'ont encadré au cours de cette thèse et qui m'ont accordé leur confiance en me proposant cette étude.

Je remercie également l'ensemble des permanents du groupe 1 (Bernard, Stéphane, Jean-Louis, François, Etienne, Joël, Sébastien, et tous les autres...) qui par leur bonne humeur et leurs compétences permettent de travailler dans un contexte aussi agréable que motivant.

Merci également à Oleg Senkov, Dan Miracle et Jean-Louis Soubeyroux pour leur collaboration dans ce travail, notamment à Jean-Louis pour sa gentillesse et son accueil à Grenoble me permettant ainsi de me familiariser avec les techniques de coulée en moule.

En espérant n'omettre personne, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes ayant participé à ce travail. Tout d'abord Eric Lebraud et Stanislas Pechev avec qui nous avons réalisé la diffraction des rayons X. Ensuite, pour leur assistance, leur aide ou leurs explications, je citerai Joël Villot pour son aide lors de la synthèse des intermétalliques, Michel Lahaye (analyses microsonde), Rodolphe Decourt (mesures électriques), Dominique Denux et Oleg Senkov (analyses thermiques), et François Weill (analyses de diffraction électronique). Enfin, je remercie le personnel administratif, le service « infrastructure » et les informaticiens, sans lesquels il ne serait pas possible de travailler dans de bonnes conditions.

Remerciements

Je remercie également tous les doctorants et stagiaires avec lesquels j'ai partagé ces années dans la joie et la bonne humeur avec un merci particulier à Denis Foy. Merci également à Samuel qui a été un stagiaire exemplaire, attentif et appliqué.

Je terminerai en remerciant la famille et les amis qui m'ont soutenu, de près ou de loin, et m'ont permis d'arriver à ce stade ultime des études universitaires.

Je dédie cette thèse à ma famille et au Dr Eric Bourdais sans qui ce travail n'aurait jamais eu lieu... Merci.

Résumé	1
Chapitre 1 : Quelques rappels sur les verres métalliques : synthèse, caractérisation et propriétés	3
<u>1.1. Qu'est qu'un verre métallique ?</u>	3
<u>1.2. Que peut-on faire avec des verres métalliques ?</u>	5
<u>1.3. Objectifs de ce travail compte tenu du contexte scientifique et historique</u>	9
Chapitre 2 : Propriétés magnétiques et de transport des verres métalliques à base de terre rares	19
<u>2.1. Conception des alliages pour des applications thermoélectriques ou magnétocaloriques</u>	20
2.1.1. <u>Alliages pour des applications thermoélectriques</u>	20
2.1.1.1. Définition de la thermoélectricité et du pouvoir thermoélectrique	20
2.1.1.2. L'intérêt des verres métalliques dans la thermoélectricité	21
2.1.1.3. Choix des éléments en vue de synthétiser des verres métalliques pour des applications thermoélectriques	22
2.1.2. <u>Alliages pour des applications magnétocaloriques</u>	23
2.1.2.1. Définition de l'effet magnétocalorique	23
2.1.2.2. L'intérêt des verres métalliques pour des applications magnétocaloriques	26
2.1.2.3. Choix des compositions des verres métalliques pour des applications magnétocaloriques	27
<u>2.2. Critères de sélection pour la vitrification des alliages à base de terres rares</u>	28
2.2.1. <u>Description et justificatif de l'approche</u>	28
2.2.2. <u>Sélection et choix des compositions</u>	32
<u>2.3. Procédure expérimentale</u>	35
2.3.1. <u>Synthèse</u>	35
2.3.2. <u>Caractérisation physico-chimique</u>	38

2.4. <u>Résultat et discussion</u>	48
2.4.1. <u>Domaine de vitrification</u>	48
2.4.2. <u>Etude de Ce_2Ni_2Ga</u>	50
2.4.2.1. <u>Caractérisation structurale</u>	50
2.4.2.2. <u>Caractérisation des propriétés magnétiques et de transport</u>	52
2.4.3. <u>Etude de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$</u>	63
2.4.3.1. <u>Caractérisation structurale</u>	63
2.4.3.2. <u>Caractérisation des propriétés de transport et magnétiques</u>	65
2.4.4. <u>Etude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $(Gd, Nd)_{49}Al_{13}Ni_{38}$</u>	70
2.4.4.1. <u>Propriétés magnétiques</u>	70
2.4.4.2. <u>Diagramme de phase de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$</u>	77
2.4.4.3. <u>Propriétés magnétocaloriques</u>	85
Chapitre 3 : <u>Analyse thermodynamique de l'aptitude à la vitrification</u>	90
3.1. <u>Calcul des forces motrices de cristallisation (potentiels de germination)</u>	94
3.1.1. <u>Description thermodynamique des forces motrices de cristallisation</u>	94
3.1.2. <u>Description des bases de données thermodynamiques</u>	98
3.2. <u>Domaine de vitrification et cristallisation polymorphe dans le système Cu-Ti-Zr</u>	102
3.2.1. <u>Choix de l'alliage</u>	102
3.2.2. <u>Objectifs de l'étude</u>	103
3.2.3. <u>Procédure expérimentale</u>	103
3.2.4. <u>Caractérisations structurale et thermique</u>	103
3.2.5. <u>Résultats expérimentaux</u>	104
3.2.6. <u>Discussion</u>	108
3.3. <u>Aptitude à la vitrification et cristallisation primaire dans le système Cu-Mg-Y</u>	112
3.3.1. <u>Choix de l'alliage</u>	112
3.3.2. <u>Objectifs de l'étude du système Mg-Cu-Y</u>	112
3.3.3. <u>Procédure expérimentale</u>	113
3.3.4. <u>Caractérisations</u>	114

3.3.5. <i>Résultats expérimentaux</i>	116
3.3.6. <i>Discussion</i>	116
3.4. <i>Forces et limites de l'approche thermodynamique avec l'étude du système</i>	
<i>Ca-Mg-Zn</i>	120
3.4.1. <i>Choix de l'alliage</i>	120
3.4.2. <i>Objectifs de l'étude dans le système Ca-Mg-Zn</i>	121
3.4.3. <i>Procédure expérimentale</i>	121
3.4.4. <i>Caractérisations</i>	122
3.4.5. <i>Résultats expérimentaux</i>	122
3.4.6. <i>Discussion</i>	124
3.4.6.1. <i>Corrélation entre aptitude à la vitrification et forces motrices de cristallisation dans le système Ca-Mg-Zn</i>	124
3.4.6.2. <i>Limites de l'approche</i>	126
<i>Chapitre 4 : Conclusion et perspectives</i>	135
<i>Annexes A</i>	139
<i>Annexes B</i>	140
<i>Bibliographie</i>	142

Ce travail de thèse a pour thème les verres métalliques. Il se divise en deux parties.

La première traite des propriétés physiques des verres métalliques à base de terres rares. Il s'agit dans cette partie d'évaluer les propriétés physiques de certains verres métalliques à base de terres rares pour des applications thermoélectriques, ou magnétocaloriques. Pour répondre à ces objectifs, il a fallu concevoir et synthétiser des alliages amorphes à base de terres rares. Pour ce qui est des applications thermoélectriques, c'est le cérium qui est apparu comme le plus attractif car il peut présenter une valence intermédiaire, alors que pour des applications magnétocaloriques, c'est le gadolinium et le néodyme qui sont apparus comme intéressants. Une méthode originale a été mise en place dans le but de trouver des compositions vitrifiables dans les systèmes sélectionnés. Elle est basée à la fois, sur des critères topologiques et thermodynamiques. Les propriétés magnétiques, et de transport, de ces verres ont ensuite été caractérisées, ce qui a permis d'évaluer leur intérêt pour des applications choisies. Il est apparu que le cérium qui possède une valence intermédiaire dans les alliages cristallisés (Ce_2Ni_2Ga et $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$) devient trivalent dans les verres métalliques, ce qui détériore considérablement son pouvoir thermoélectrique. Par contre, le diagramme de phases magnétiques de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ a mis en évidence l'existence de « clusters magnétiques » qui font des verres métalliques à base de néodyme, ou de gadolinium ($Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$), des matériaux attractifs pour des applications magnétocaloriques.

La deuxième partie de ce travail démontre qu'il est possible pour un système donné, de prédire le domaine de vitrification et l'aptitude à celle-ci, par une analyse thermocinétique de la cristallisation, et le calcul des forces motrices de cristallisation. En effet, il a été mis en évidence dans cette étude, à partir des bases de données thermodynamiques, que dans le système $Cu-Ti-Zr$, le domaine de vitrification pouvait être corrélé aux limites de la cristallisation polymorphe. De plus, des diagrammes de potentiels de germination ont été tracés pour les systèmes $Cu-Mg-Y$ et $Ca-Mg-Zn$. Ces diagrammes ont montré que l'aptitude à la vitrification dépend en partie des forces motrices de cristallisation. Dans le cas du système $Ca-Mg-Zn$, il a notamment été possible de trouver de nouvelles compositions qui possèdent une forte aptitude à la vitrification, ce qui a permis de confirmer la corrélation entre la vitrification et les forces motrices de cristallisation. Enfin, toujours à travers l'exemple du système $Ca-Mg-Zn$, nous avons également montré que cette approche pouvait être améliorée par la prise en compte simultanée de l'ordre local, via la fragilité du verre, et des forces

Résumé

motrices de cristallisation. Il a ainsi été possible d'améliorer le caractère prédictif de notre approche.

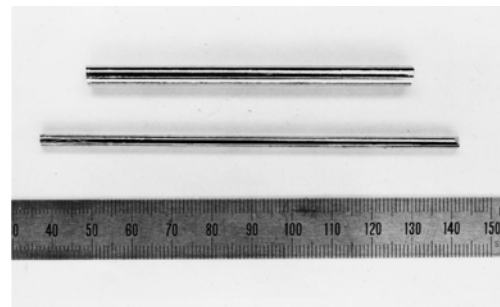
Chapitre 1 : Quelques rappels sur les verres métalliques : synthèse, caractérisation et propriétés

1.1. Qu'est qu'un verre métallique ?

Les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (figures 1.1a et 1.1b).



(a)

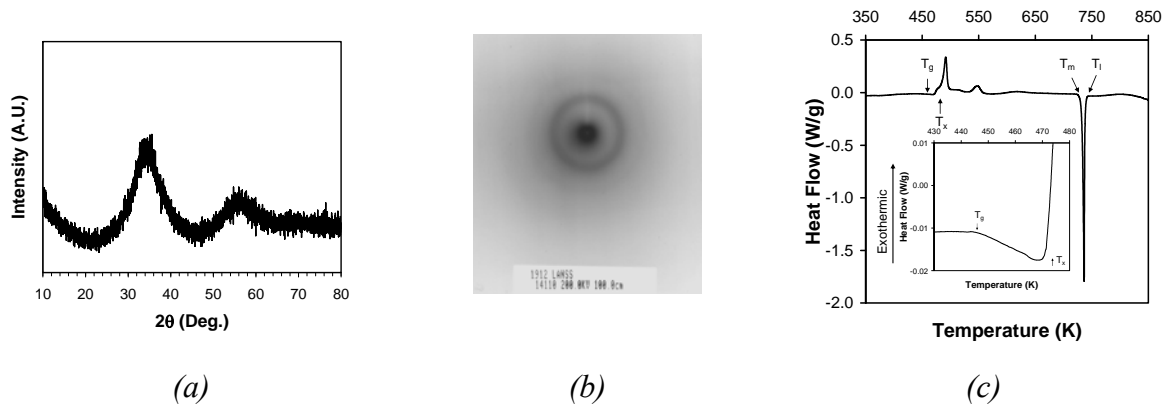


(b)

Figures 1.1 : (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.

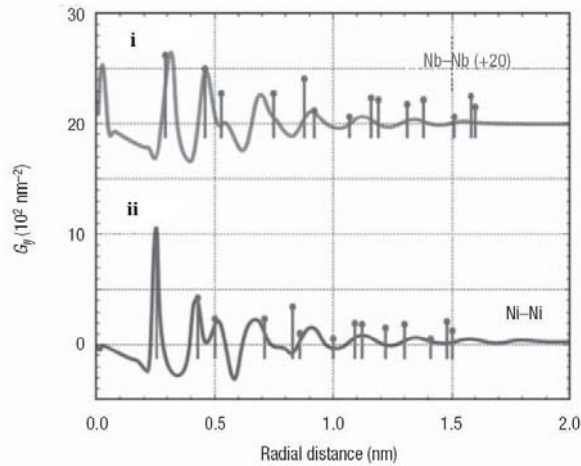
Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide [1]. Ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que : le broyage [2], le laminage [3], le dépôt en couche mince [4], ou le dépôt électrochimique [5]. Les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, ni de grain), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, ce qui se

traduit : (i) par l'absence de raies de diffraction et la présence d'halos diffus sur un diffractogramme RX (figure 1.2a) ; (ii) par la présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction électronique (figure 1.2b) ; (iii) enfin, le thermogramme d'un verre présente un phénomène endothermique de transition vitreuse suivi d'une cristallisation exothermique (figure 1.2c).



Figures 1.2 : (a) Diffractogramme RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) Thermogramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (T_g).

Néanmoins, les verres métalliques ne sont pas des matériaux totalement désordonnés. En effet, la fonction de distribution radiale d'un verre montre qu'il existe un ordre à courte et moyenne distance (figure 1.3a), ce qui a conduit à chercher une représentation topologique des verres métalliques (figure 1.3b) par le modèle appelé « Efficient Cluster Packing (ECP) » développé par Miracle *et al.* [6, 7].



(a)



(b)

Figures 1.3 : (a) Comparaison entre fonctions de distribution radiales partielles réduites (G_{ij}) des verres $Ni_{63}Nb_{37}$ (i) et $Nd_{60}Ni_{40}$ (ii). Les courbes représentent l'expérience et les barres verticales les distances Nb-Nb et Ni-Ni calculées à partir du modèle ECP [7], (b) Représentation topologique d'un verre selon le modèle ECP [7].

Ce modèle prévoit l'empilement compact de clusters atomiques. Un cluster est formé par un atome de soluté (élément minoritaire), entouré par une monocouche jointive d'atomes de solvant (élément majoritaire).

Un verre métallique est donc un alliage d'atomes majoritairement métalliques qui forment une phase amorphe. Ils se distinguent des alliages métalliques habituels par le fait qu'ils ne présentent pas d'ordre atomique au-delà de quelques liaisons atomiques ou plus concrètement quelques angströms. Ils possèdent néanmoins un ordre local.

1.2. Que peut-on faire avec des verres métalliques ?

Les caractéristiques structurales (absence d'ordre atomique, présence d'une température de transition vitreuse, isotropie idéale) confèrent aux verres métalliques un ensemble original de propriétés, qui diffèrent des alliages et métaux cristallisés.

Parmi celles-ci nous pouvons citer en premier lieu les propriétés mécaniques. L'absence de grains et de joints de grains leur confère effectivement une bonne dureté (H), une ténacité élevée (K_C), une limite élastique (σ_E) et une déformation élastique (ε_E) deux fois supérieure en comparaison avec celles des alliages cristallisés. Ils ne possèdent cependant quasiment pas de

ductilité, ou alors que très faiblement. Par contre, leur rigidité, ou module de Young (E), reste équivalente à celle de leur homologue cristallisé. Ainsi, les verres métalliques présentent un comportement superélastique. Pour des détails concernant les valeurs des différents paramètres (E , H , K_C , ε_E , σ_E) en fonction des compositions, le lecteur pourra se reporter à une bibliographie abondante sur le sujet [8-18].

Une autre propriété intéressante des verres métalliques est qu'ils possèdent une température de transition vitreuse (T_g). Pour des températures proches de T_g , le liquide surfondu se comporte comme un liquide visqueux, et il est alors possible de l'injecter dans des moules pour lui conférer des formes complexes. Cette méthode porte le nom de déformation à chaud. Le retrait après refroidissement étant très faible [19], il est possible de reproduire par coulée en moule, ou déformation à chaud, des formes complexes et fines, avec des détails très fins [19] (figure 1.4). De plus, si le moule est parfaitement lisse, l'aspect final de l'objet sera brillant comme un miroir, ce qui est également très attractif d'un point de vue esthétique.

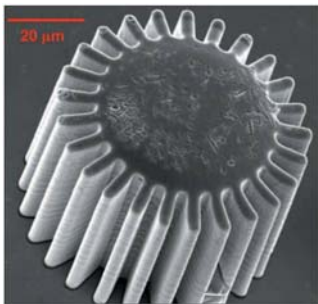


Figure 1.4 : Image MEB d'un engrenage en alliage amorphe obtenue par coulée en moule. Image copiée du site de la société liquidmetal (www.liquidmetal.com).

D'autres propriétés comme leurs propriétés magnétiques [20, 21] (champs coercitifs faibles, perméabilités fortes, pas d'anisotropie magnétique), ou leurs propriétés chimiques [22, 23] (bonne résistance à la corrosion en milieu acide de certains alliages), font des verres métalliques des matériaux très attractifs. Certaines de ces propriétés, et d'autres encore, sont résumées dans le tableau 1.1 où sont répertoriées les propriétés dites attractives (colonne du milieu) en fonction des différents domaines d'application des verres métalliques (première colonne). Dans la dernière colonne du tableau sont également cités certains défauts majeurs qui freinent le développement de ces derniers dans le champ d'application correspondant (première colonne).

Tableau 1.1 : Tableau résumant les qualités et défauts des verres métalliques en fonction des domaines d'application potentiels [24].

Properties of metallic glasses related to potential applications		
Attributes	Attributes	
	Attractive attributes	
	Unattractive	
General	<ul style="list-style-type: none"> Absence of microstructural features such as grain and phase boundaries and of related composition variations (e.g. segregation). This allows components with features of near-atomic scale 	<ul style="list-style-type: none"> Present cost of components and processing Optimization of composition for glass-forming ability prevents easy optimization for other properties, including low density
Mechanical	<ul style="list-style-type: none"> High hardness, H_c giving good wear and abrasion resistance High yield strength, σ_y Fracture toughness K_{Ic} and toughness G_c can be very high High specific strength³, σ_y/ρ, $\sigma_y^{2/3}/\rho$ and $\sigma_y^{1/2}/\rho$ High resilience per unit volume and mass⁴, σ_y^2/E and $\sigma_y^2/E\rho$ Low mechanical damping 	<ul style="list-style-type: none"> Severe localization of plastic flow (shear-banding), giving zero ductility in tension Fracture toughness K_{Ic} and toughness G_c can be very low Can be embrittled by annealing Small process-zone size ($d < 1$ nm) means that larger components may fail in a brittle manner
Thermal	<ul style="list-style-type: none"> $T_g < T_c$ for some metallic glasses, allowing processing as a supercooled liquid (T_g glass-transition temp. T_c temp. of crystallization onset) 	<ul style="list-style-type: none"> Instability above T_c limits high temperature use
Electrical and magnetic	<ul style="list-style-type: none"> High magnetic permeability Resistivity is nearly independent of temperature 	<ul style="list-style-type: none"> Relatively high magnetostriction gives energy loss in oscillating field
Chemical	<ul style="list-style-type: none"> Lack of grain structure and associated microstructural features (e.g. solute segregation) gives corrosion resistance 	
Environmental	<ul style="list-style-type: none"> Some compositions biocompatible 	<ul style="list-style-type: none"> Not easily recycled once in a product (non-conventional compositions)
Processing	<ul style="list-style-type: none"> Low solidification shrinkage and lack of grain structure give high precision and finish in castings The high viscosity and low strain-rate sensitivity of the supercooled liquid permit thermoplastic forming 	<ul style="list-style-type: none"> Current need for vacuum die-casting gives relatively slow production rate
Aesthetic	<ul style="list-style-type: none"> Lack of grain structure allows a very high polish High hardness and corrosion resistance gives durability 	
Potential markets	<ul style="list-style-type: none"> Aesthetics, present novelty and rarity make metallic glasses attractive for high-end "life-style" products Properties and processing favour μm-to-mm scale structures 	<ul style="list-style-type: none"> Current high cost of material and processing limits applications to those with high value-added

Nous voyons que les verres métalliques sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines ; il se trouve cependant qu'ils sont « nés » au départ sans application. En réalité, les applications pour lesquelles ces matériaux sont aujourd'hui utilisés sont apparues a posteriori, au fur et à mesure que des propriétés nouvelles ont été mises en évidence. Ces matériaux sont à vrai dire toujours dans une période d'incubation, puisque toutes leurs propriétés n'ont pas encore été complètement explorées. Certains verres métalliques sont néanmoins, aujourd'hui déjà commercialement exploités (figure 1.5).

A titre d'exemples, nous pouvons citer l'utilisation de ces derniers dans la fabrication de clubs de golf, de raquettes de tennis, de battes de baseball, mais aussi de ressorts pour des pistons de soupapes utilisés dans l'industrie automobile. Il est important dans ce type d'applications que le matériau puisse emmagasiner et restituer un maximum d'énergie élastique dans un volume minimal. Un matériau est considéré comme performant si son rapport σ_E^2/E est grand. Dans le cas des verres métalliques, le rapport σ_E^2/E est plus grand que pour les autres matériaux existants.

Les verres métalliques sont aussi exploités pour la fabrication de transformateurs, d'aimants doux, de têtes de lecture pour disques magnétiques, ou d'antivols, car ils présentent des champs coercitifs faibles, des perméabilités fortes, et globalement, de faibles pertes énergétiques durant le cycle aimantation/désaimantation.

Enfin, leur aspect brillant et leur bonne dureté en font d'excellents matériaux pour la fabrication de miroirs de projecteur, ou d'« objets-bijoux » qui nécessitent une bonne qualité de surface et un poli parfait. Nous citerons par exemple leur utilisation dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB.



Figure 1.5 : Quelques objets commercialement disponibles qui exploitent certaines propriétés attractives des verres métalliques (club de golf, transformateurs, miroir, téléphone, clé USB et montre).

Le lecteur pourra se reporter à la littérature pour de plus amples informations concernant d'autres applications possibles des verres métalliques [8, 19, 25].

1.3. Objectifs de ce travail compte tenu du contexte scientifique et historique

Comme nous le voyons à travers ces exemples, les verres métalliques sont déjà présents dans de nombreux domaines d'applications. Nous avons toutefois dans ce travail de thèse identifié deux applications pour lesquelles les verres métalliques sont des candidats potentiels très intéressants, et qui n'ont pas encore été pleinement explorées : la réfrigération magnétique, et la réfrigération ou la génération thermoélectrique.

L'intérêt que présentent ces deux techniques de réfrigération, est à placer dans le contexte actuel du réchauffement climatique et du développement durable. Il ne va pas sans rappeler que de nombreux efforts sont aujourd'hui faits, et doivent encore être faits, pour diminuer le rejet dans l'atmosphère de gaz polluants qui fragilisent la couche d'ozone, ou qui favorisent l'effet de serre, et donc le réchauffement climatique. C'est dans ce contexte que ces deux techniques présentent un intérêt considérable. En effet, la réfrigération magnétocalorique permet de refroidir un milieu sans rejet de gaz, et cela avec un rendement supérieur aux techniques usuelles basées sur la compression et la détente de gaz ($\eta > 40\%$). Quant à la thermoélectricité, elle aussi permet de refroidir un milieu de manière efficace en consommant moins d'énergie et sans rejet de gaz nocifs. Elle est déjà utilisée pour refroidir des

processeurs. Elle offre également la possibilité de générer du courant électrique en récupérant les pertes thermiques d'un milieu, elle offre par exemple la possibilité de remplacer l'alternateur dans un moteur thermique, en rechargeant à sa place la batterie à partir de la chaleur dégagée par le moteur et les gaz d'échappement. Ces systèmes permettent d'économiser de l'énergie et de diminuer l'émission de gaz à effet de serre, nocifs pour le réchauffement climatique et le développement durable. Dans ce contexte, les verres métalliques, de par leur propriété de désordre structural, se présentent comme des candidats intéressants pour ces deux applications.

L'utilisation des verres métalliques pour des applications thermoélectrique ou magnétocalorique, et l'évaluation de leurs propriétés dans ces domaines, constituent le premier objectif de ce travail de thèse.

Deux limitations majeures font cependant que les verres métalliques ne sont pas utilisés dans un plus grand nombre d'applications industrielles : leur taille critique, et le faible nombre de systèmes vitrifiables.

Historiquement, la découverte des verres métalliques date de 1960. Ce sont W. Klement *et al.* [26] qui en étudiant les limites de solubilité des alliages binaires ont découvert le premier alliage amorphe artificiel : *Au-Si*. Ces « verres » ne dépassaient pas des tailles supérieures à quelques microns en raison des cinétiques de trempe élevées (10^6 K/s) nécessaires à leur fabrication. En effet, ces matériaux étaient réalisés par hypertrempe, ce qui impliquait qu'ils se présentaient sous forme de rubans. Ces premiers alliages ne restaient par contre amorphes, que quelques heures, voire quelques jours au mieux. Des efforts importants ont alors été menés afin de comprendre et de maîtriser les mécanismes de formation de ces verres [27, 28]. Dans les années 1970 des verres métalliques pouvant être préparés avec des vitesses de trempe plus modérées ($1-10^3$ K/s), et obtenus par coulée en moule, ont été élaborés avec des épaisseurs de l'ordre du centimètre, nous pouvons citer en exemples $Ni_{40}Pd_{40}P_{20}$, et $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ [29, 30]. Ces verres contenaient malheureusement un pourcentage de métaux nobles trop important pour être commercialement exploitables. Les années 1980-1990 marquent un tournant dans la conception des verres métalliques. De grandes avancées sont réalisées notamment grâce aux travaux d'A. Inoue [8] qui propose des guides pour développer de nouvelles compositions facilement vitrifiables, autrement dit des compositions nécessitant des vitesses critiques de trempe plus faibles. Dès lors, de nombreux alliages apparaissent, notamment $Ln-Al-MT$, où Ln est un élément de la série des lanthanides, et MT un métal de

transition tel le nickel, le cuivre, le fer ou le cobalt [31]. Certaines familles d'alliages voient leur taille critique nettement améliorée, c'est le cas de $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ qui est fabriqué avec un diamètre de 72 mm [32]. En 1993, W.L. Johnson et A. Peker élaborent et commercialisent le VitreloyTM ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$) [33]. D'autres verres métalliques aujourd'hui commercialisés apparaissent également dans cette période : les alliages base nickel (Metglas[®] : $Ni-Fe-P-Al-B$), ou encore base fer ($Fe-Ni$ ou $Fe-B$) et base cobalt ($Co-Fe-Mo-B-Si$) [34]. La figure 1.6 présente quelques verres métalliques courants en fonction de leur température réduite de transition vitreuse (T_g/T_m où T_g et T_m représente respectivement les températures de transition vitreuse et de fusion). Ce graphique montre la corrélation entre la vitesse critique de trempe, et la taille maximum de l'échantillon qu'il est possible de fabriquer amorphe (à 100 %). Ainsi, les verres métalliques qui ne peuvent être élaborés qu'avec des vitesses de trempe supérieures ou égales à 10^4-10^5 K/s, sont obtenus sous forme de rubans d'une épaisseur maximum de quelques dizaines de microns. A l'opposé, les verres métalliques, et plus encore les verres oxydes qui peuvent être trempés avec des cinétiques de refroidissement plus faibles, de l'ordre de 1 K/s et moins, sont obtenus amorphes avec des tailles critiques allant jusqu'à plusieurs centimètres d'épaisseur.

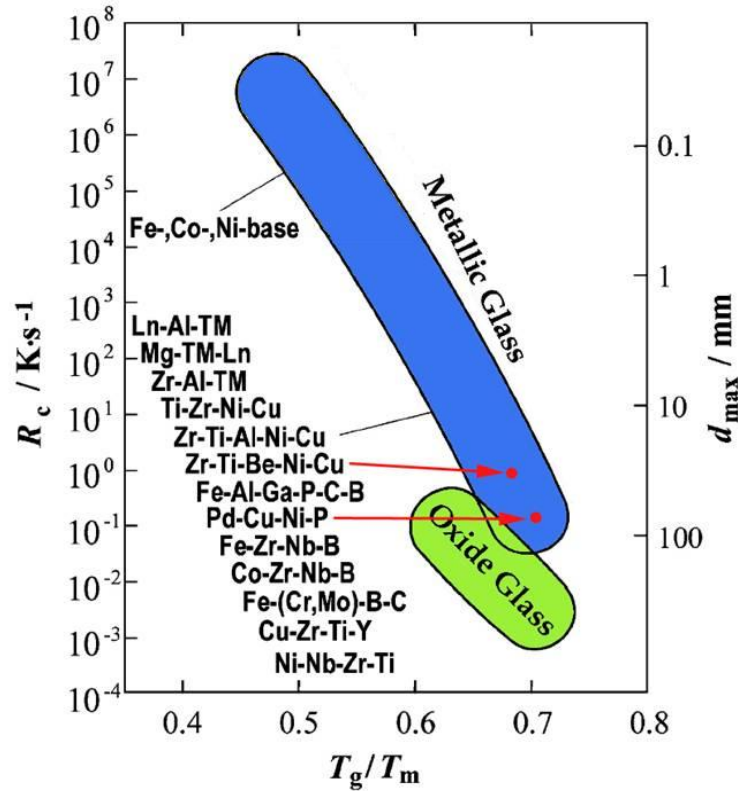


Figure 1.6 : Diagramme représentant les vitesses critiques de trempe (R_c) et les tailles critiques (d_{max}) en fonction du rapport (T_g/T_m). En bleu (en bas) sont représentés les verres métalliques possédant les meilleures aptitudes à la vitrification. En vert sont représentés à titre comparatif les verres oxydes, tandis qu'en jaune (en haut) sont représentés les alliages amorphes possédant des aptitudes plus faibles. Diagramme tiré de la réf. [5].

Comme le montre la figure 1.6, il existe, une multitude de compositions vitrifiables, mais leur aptitude à la vitrification, c'est-à-dire la taille critique ou la vitesse critique de trempe avec laquelle ces alliages peuvent être obtenus amorphes, dépend fortement de la composition. Le lecteur peut constater, que les vitesses critiques de trempe varient de 10^{-1} à 10^7 K/s selon l'alliage, ce qui représente une variation de 8 ordres de grandeur entre les alliages facilement vitrifiables et ceux présentant une mauvaise aptitude. De plus, pour un même système, l'aptitude à la vitrification dépend fortement de la fraction molaire des éléments le composant. Ainsi, le binaire $Cu-Zr$ ne peut être obtenu amorphe que dans un domaine de composition bien précis (Cu_xZr_{100-x} , $x = 20-80$ % atomique [35]), et seules certaines compositions peuvent être obtenues sous forme massive (Cu_xZr_{100} , $x = 48-66$ % atomique [36]). Il est visible de manière générale, que seuls quelques systèmes particuliers peuvent être obtenus amorphes dans un domaine de composition bien précis, appelé le domaine de vitrification.

Il est donc évident qu'il ne suffit pas de tremper un liquide pour obtenir un verre ; une méthode prédictive, de présélection et de sélection, pour guider l'expérimentateur dans la conception d'alliages vitrifiables est nécessaire.

Au départ, la méthode de conception des alliages amorphes était principalement basée sur une méthode d'essais et d'erreurs. C'est dans les années 80 que les premiers « guides » sont proposés par A. Inoue pour réussir à synthétiser des verres métalliques de manière plus prédictive.

Ces guides sont appelés règles empiriques d'A. Inoue et se fondent sur trois points [8] :

- (1) L'alliage doit être composé d'au moins trois éléments ($n \geq 3$)
- (2) Le rapport des rayons des atomes des différents éléments doit être supérieur à 12%
- (3) Les enthalpies de mélange des éléments doivent être négatives ($\Delta H_{\text{mélange}} < 0$) dans la phase liquide

Les deux premières règles vont dans le sens des observations faites a posteriori sur les verres métalliques [8, 37]. Le fait de choisir un « grand » nombre de constituants ($n \geq 3$) et de tailles différentes de surcroît ($r_i/r_j > 12\%$), favorise la compacité du liquide ce qui augmente la viscosité.

Il a effectivement été observé que la différence de densité, entre l'état amorphe et cristallin, est seulement de 0.3 à 0.5% pour un verre métallique massif, mais de l'ordre de 2% pour un verre oxyde ordinaire [38]. Ceci indique que les verres métalliques massifs ont une configuration atomique relativement compacte. La formation d'une phase liquide compacte, localement ordonnée, avec des attractions fortes entre éléments induisant la formation de clusters a pour effet : d'une part, d'augmenter l'énergie interfaciale solide/liquide, ce qui conduit à un accroissement de l'énergie d'activation et donc à une diminution de la vitesse de germination [37] ; d'autre part, d'augmenter la viscosité, ce qui contribue à diminuer la diffusivité, et donc à ralentir la germination et la croissance des phases cristallines [8]. Ces deux points sont en accord avec les critères topologiques, qui prévoient la « structure » des verres comme un empilement compact de clusters [6, 7].

La troisième règle ($\Delta H_{\text{mélange}} < 0$) indique que pour former un verre métallique, il faut que la phase liquide soit stable. Ce point peut s'expliquer par le fait que pour former une phase amorphe, l'état désordonné du liquide doit être figé à l'état solide sans qu'il y ait cristallisation. En pratique, le système doit être trempé, sans cristalliser, depuis une

température supérieure au liquidus (T_l), jusqu'à une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g). Une observation empirique montre que les verres métalliques qui possèdent la meilleure aptitude à la vitrification sont ceux qui possèdent un rapport $T_g/T_m > 0.6$ (cf. figure 1.6) [39]. La formation d'un verre est en fait une compétition entre les cinétiques de trempe et les cinétiques de cristallisation qui dépendent en partie des forces motrices de cristallisation.

Il est donc possible à partir du calcul des forces motrices de cristallisation d'établir des diagrammes de potentiels de germination qui permettent de prédire les cinétiques de cristallisation et donc l'aptitude à la vitrification.

Le deuxième objectif de ce travail est de prédire l'aptitude à la vitrification d'un alliage à partir des diagrammes de potentiel de germination, en calculant les forces motrices de cristallisation à l'aide de bases de données thermodynamiques.

Ce travail de thèse s'articule donc comme suit :

Dans le chapitre 2, « propriétés magnétiques et de transport de verres métalliques à base de terres rares », nous commencerons par définir les propriétés physiques que doivent présenter les matériaux pour être utilisés dans des systèmes de réfrigération magnétique ou thermoélectrique. Nous justifierons alors, l'intérêt des verres métalliques par rapport aux autres matériaux déjà existants pour ces applications. Nous continuerons par la conception des alliages, en tenant compte à la fois des critères dictés par l'application, mais aussi de ceux qui permettent de favoriser la vitrification des alliages. Nous présenterons la procédure expérimentale de synthèse et de caractérisation. Puis, pour finir, nous discuterons les propriétés magnétiques, de transport, et les caractéristiques thermoélectriques et magnétocaloriques de quelques verres métalliques à base de terres rares (Ce_2Ni_2Ga , $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$, $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$, $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$). Nous montrerons que la valence du cérium dans les alliages cristallisés est intermédiaire, et qu'elle devient triple dans les alliages amorphes, ce qui affecte considérablement le pouvoir thermoélectrique de l'alliage. Nous verrons aussi, que les propriétés magnétiques, de ces verres métalliques, dépendent fortement de la terre rare pour une composition donnée. A travers l'exemple du verre $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$, nous montrerons qu'il existe dans les verres, des transitions magnétiques, et des phases magnétiques complexes. Enfin, nous montrerons que ces matériaux peuvent présenter un intérêt pour des applications magnétocaloriques. Nous calculerons l'entropie magnétique des verres

$Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et nous la comparerons aux autres matériaux utilisés pour des applications magnétocaloriques.

Dans le chapitre 3, « analyse thermodynamique de l'aptitude à la vitrification », nous allons nous attacher à montrer qu'il est possible de prédire à partir d'une approche thermocinétique dans un système donné, les compositions pour lesquelles la formation d'un verre métallique sera possible. Nous introduirons les différents systèmes étudiés ($Cu-Ti-Zr$, $Cu-Mg-Y$ et $Ca-Mg-Zn$), l'intérêt que présentent ces systèmes dans le cadre de nos collaborations, et les objectifs liés à chacun de ces systèmes : déterminer le domaine de vitrification pour $Cu-Ti-Zr$, expliquer de manière qualitative la variation de l'aptitude à la vitrification en fonction de la composition pour $Cu-Mg-Y$, et de manière qualitative pour $Ca-Mg-Zn$. Après avoir présenté la description thermodynamique (type CALPHAD) de ces systèmes, nous expliquerons notre approche thermocinétique ainsi que le calcul des forces motrices de cristallisation. Nous comparerons alors l'expérience avec le calcul des diagrammes de potentiels de germination. Enfin, nous verrons les limites de cette approche à travers l'exemple du système $Ca-Mg-Zn$. Nous montrerons que l'ordre à courte distance, et donc la fragilité du verre, jouent un rôle important dans l'aptitude à la vitrification d'un alliage. Nous démontrerons qu'il est important, pour correctement évaluer l'aptitude à la vitrification d'un alliage, de tenir compte à la fois, des forces motrices de cristallisation et de la fragilité du liquide.

Finalement, le chapitre 4, nous permettra de résumer les principaux résultats de ce travail et de présenter nos conclusions et perspectives.

Il est à noter que la plupart des résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer :

Magnetic behaviour and magnetocaloric effect of neodymium-based amorphous alloy, S. Gorsse, G. Orveillon, B. Chevalier, *J. Appl. Phys.*, in press

Transport, magnetic and thermal properties of amorphous and crystallized Ce_2Ni_2Ga ternary gallide, G. Orveillon-Dubajic, B. Chevalier, S. Gorsse, *J. Alloys Comp.*, in press

Composition selection and glass forming ability of Ce-based amorphous alloys, G. Orveillon, O.N. Senkov, J.L. Soubeyroux, B. Chevalier, S. Gorsse, *Adv. Eng. Mat.*, (2007) **9**, 483-486

Glass formation range of Mg-based bulk metallic alloys, J.L. Soubeyroux, S. Gorsse, G. Orveillon, *Mat. Sci. Forum*, (2007) **539-543**, 2018-2025

Thermodynamic analysis of glass forming ability in a Ca-Mg-Zn ternary alloy system, S. Gorsse, G. Orveillon, O. N. Senkov, D. B. Miracle, *Phys. Rev. B*, (2006) **73**, 224202

➔ **Objectifs de ce travail de thèse :**

Nous pouvons résumer la problématique et les objectifs de ce travail de thèse comme suit :

Chapitre 2 :

- ✧ Pourquoi choisir des verres métalliques à base de terres rares pour des applications thermoélectriques ou magnéto-caloriques ?
- ✧ Quels sont les alliages à base de terres rares qui peuvent être vitrifiés ?
- ✧ Ces verres métalliques sont-ils de bons candidats pour des applications thermoélectriques ou pour la réfrigération magnétique ?

Chapitre 3 :

- ✧ Peut-on prédire le domaine de vitrification pour un système donné à partir d'une approche thermocinétique basée sur les forces motrices de cristallisation ?
- ✧ Peut-on prédire l'aptitude à la vitrification pour un système donné à partir de diagrammes de potentiels de germination ?
- ✧ Quelles sont les limites de cette approche ?

Chapitre 4 :

- ✧ Conclusions et perspectives

Chapitre 2 : Propriétés magnétiques et de transport des verres métalliques à base de terre rares

Le but de ce chapitre est d'évaluer le pouvoir thermoélectrique, et la capacité de réfrigération magnétocalorique, de certains alliages à base de terres rares.

La première partie de ce chapitre (§ 2.1) permet de définir, et d'introduire, les caractéristiques des matériaux généralement utilisés pour les applications thermoélectriques et magnétocaloriques.

Nous avons développé une approche prédictive (§ 2.2), basée à la fois sur le modèle topologique introduit précédemment, et sur la stabilité de la phase liquide via la lecture des diagrammes de phases, afin de sélectionner des compositions vitrifiables qui présentent un intérêt pour une de ces deux applications. Cette approche a finalement permis de déterminer le domaine de vitrification dans des systèmes de terres rares (*Ce-(Al,Ga)-Ni*, *Nd-Al-Ni* et *Gd-Al-Ni*).

Une fois les compositions sélectionnées, nous avons synthétisé puis caractérisé les verres métalliques. La partie 2.3 présente le protocole et les techniques expérimentales, depuis la synthèse des rubans par melt-spinning, jusqu'à la caractérisation des propriétés magnétiques, et de transport (mesures de résistivité, de chaleur spécifique, de coefficient Seebeck, et de susceptibilité et moment magnétique), en passant par la caractérisation de leur état amorphe (diffraction des rayons X, diffraction électronique et analyse thermique) ce qui nous a permis de valider le caractère prédictif de notre approche.

Enfin dans la dernière partie de ce chapitre (§ 2.4), nous avons voulu présenter et discuter les résultats obtenus. Nous avons ainsi mis en évidence, dans le cas des verres pour la

thermoélectricité, le passage d'un état de valence intermédiaire pour le cérium dans les alliages cristallisés, à celui de trivalent dans les alliages amorphes Ce_2Ni_2Ga et $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$. Nous avons montré que le pouvoir thermoélectrique (mesure du coefficient Seebeck) des verres à base de cérium dépend fortement de la valence de celui-ci. Nous nous sommes également intéressés aux propriétés magnétiques des verres $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ sélectionnés pour des applications magnétocaloriques. Nous avons ainsi pu montrer, que les verres métalliques à base de terres rares, possèdent des propriétés magnétiques qui dépendent fortement de la terre rare (La, Ce, Nd, Gd). Nous avons à partir de ces mesures magnétiques, construit le diagramme de phases magnétiques de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$, ce qui a permis d'illustrer l'existence de phases et transitions magnétiques complexes dans les verres métalliques. Nous avons ensuite cherché à montrer que ces transitions magnétiques pouvaient être exploitées pour des applications magnétocaloriques. Nous avons donc calculé l'entropie magnétique des verres $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$, que nous avons ensuite comparée aux entropies magnétiques des matériaux magnétocaloriques potentiellement utilisables.

2.1. Conception des alliages pour des applications thermoélectriques ou magnétocaloriques

2.1.1. Alliages pour des applications thermoélectriques

2.1.1.1. Définition de la thermoélectricité et du pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique d'un matériau est sa capacité de convertir un gradient de température en gradient de potentiel électrique et inversement [40]. Ces phénomènes ont été étudiés en 1854 par W. Thomson (connu aussi sous le nom de Lord Kelvin) dans des milieux conducteurs ou semi-conducteurs. La différence de potentiel créée, est proportionnelle au gradient thermique :

$$\Delta V = S \times \Delta T \quad \text{Eq. 2.1}$$

où S est appelé le coefficient de Seebeck (V/K)

Le pouvoir thermoélectrique d'un matériau est alors évalué par un nombre sans dimension appelé facteur de mérite et noté ZT (« figure of merit » en anglais), défini par [41]:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad \text{Eq. 2.2}$$

T est la température absolue (K), ρ la résistivité électrique ($\Omega.m$) et κ la conductivité thermique (W/m.K)

Pour avoir un facteur ZT grand, il faut à la fois avoir un coefficient S élevé et un produit $\rho\kappa$ faible. Ainsi le thermoélectrique parfait est considéré comme un isolant thermique (κ faible) et un bon conducteur de courant (ρ faible), l'expression anglaise « phonon-glass electron crystal » (mauvais conducteur de phonons et bon conducteur d'électrons) [42] résume parfaitement la nature du matériau recherché.

Il est en général difficile de diminuer à la fois la résistivité électrique et la conductivité thermique. Cette dernière (κ) est la somme de deux contributions, une électronique (κ_{El}), l'autre phononique (κ_{Ph}). Une des approches développées consiste à diminuer la contribution phononique (κ_{Ph}), c'est-à-dire la contribution des vibrations de réseau. Cette approche a abouti au développement : (i) de skutterudites et clathrates possédant des structures dans lesquelles de petits atomes vibrent avec une fréquence plus élevée dans des cages et (ii) de phases constituées d'atomes lourds faiblement liés, telles que Bi_2Te_3 [43] dont la vibration de réseau est faible, et donc la conduction thermique aussi.

2.1.1.2. L'intérêt des verres métalliques dans la thermoélectricité

L'idée d'utiliser des verres métalliques pour des applications thermoélectriques rejoint la démarche qui consiste à diminuer κ_{Ph} , sans pour autant dégrader la conductivité électrique ($\sigma = 1/\rho$). En effet, les verres métalliques offrent des potentialités intéressantes puisque le désordre atomique favorise la dispersion des phonons, ce qui abaisse la conduction de réseau, et donc κ_{Ph} . Il est à noter que Nolas *et al.* [44] ont prédit de manière théorique une amélioration de ZT lorsque les phases skutterudites étaient vitrifiées.

Dans le but de mieux comprendre l'intérêt potentiel des verres métalliques, un diagramme conductivité thermique (κ) – résistivité électrique (ρ) a été tracé figure 2.1. Quelques classes de matériaux sont représentées : verres oxydes, métaux et alliages cristallisés, thermoélectriques de référence, et des verres métalliques dont ρ et κ ont été mesurées. Tout comme les matériaux thermoélectriques de référence, les verres métalliques allient à la fois de bonnes propriétés de conduction électrique des métaux (ρ faible), et de bonnes propriétés d'isolant thermique des verres oxydes (κ faible). Ainsi les verres métalliques possèdent un produit $\rho\kappa$ faible, ce qui est attractif pour des applications potentielles en thermoélectricité.

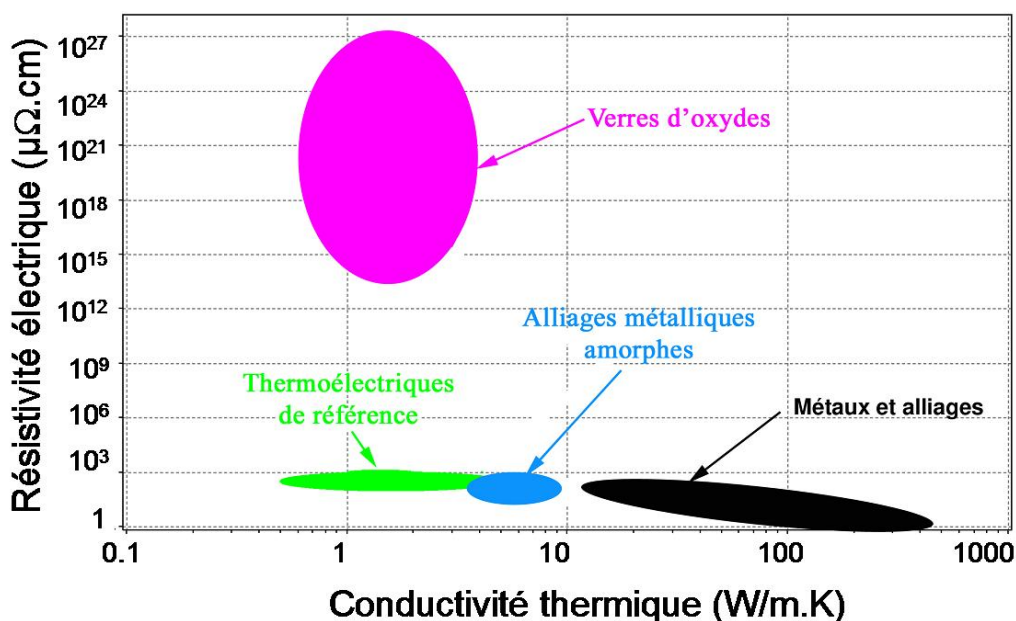


Figure 2.1 : Diagramme illustrant la résistivité électrique et la conductivité thermique des métaux et alliages cristallisés, des verres oxydes, des thermoélectriques de référence et de quelques alliages amorphes.

2.1.1.3. Choix des éléments en vue de synthétiser des verres métalliques pour des applications thermoélectriques

La question qui se pose est de savoir quelles compositions et quels alliages choisir pour cette étude. L'idée la plus simple est de partir d'un thermoélectrique déjà connu qui possède un bon facteur de mérite et de le vitrifier, ou de réduire la taille des grains [45-48].

Il s'avère souvent techniquement très difficile de vitrifier certains de ces thermoélectriques métalliques. En effet, soit ces composés possèdent des points de fusion très élevés qui empêchent de les fondre dans des tubes en quartz scellés sous vide, soit ils ne peuvent être fondus par induction (le champs appliqué ne permet pas de fondre l'alliage pour pouvoir le tremper par melt-spinning). Les phases d'Heusler (ZnNiSn par exemple) et autres phases intermétalliques formées de métaux lourds comme PbBi ou BiSb se sont avérées difficilement vitrifiables par melt-spinning.

Finalement, parmi tous les thermoélectriques métalliques connus, seuls quelques uns d'entre eux se démarquent plus particulièrement : YbAl_3 [49], CePd_3 [41], CeNiAl_4 [50], CeCu_5In [51], Ce_5CuSn_3 [52], CeRhSn [53], CeNiAl_4 [50], CeNi_9Si_4 [54], CePd_3 [41], $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Ga}$ [55, 56], ...

Les terres rares, et le cérium, se démarquent plus particulièrement. Les alliages à base de cérium présentent un effet Kondo et donc une valence intermédiaire. Il se trouve que les systèmes avec des électrons fortement corrélés (interactions Kondo), offrent des propriétés physiques intéressantes, et notamment un coefficient S non négligeable. C'est le cas des intermétalliques

La perte totale ou partielle de l'électron $4f$ est rendue possible par la proximité des niveaux d'énergie de la bande de conduction (niveau de Fermi E_F) et de l'orbitale $4f$ (E_{4f}). Cette proximité énergétique permet un couplage entre les électrons de conduction et l'électron $4f$ ce qui entraîne une forte corrélation entre ces électrons, se traduisant par une intégrale d'échange notée J_{cf} qui dépend du recouvrement entre les orbitales $4f$ du cérium et les orbitales nd des éléments de transition qui forment l'alliage. On parle alors d'hybridation. Le recouvrement des orbitales dépend évidemment de la distance entre ces dernières et de leur orientation spatiale, ce qui implique que la distance entre les atomes de cérium et leur environnement local joue un rôle important dans la force de couplage J_{cf} , et donc par la même occasion sur la valence intermédiaire.

Il est donc intéressant d'explorer si dans les verres métalliques, qui possèdent a priori une conductivité thermique inférieure à leurs homologues cristallisés de part la dispersion des phonons due au désordre, le cérium conservera ou pas une valence intermédiaire (et donc un bon coefficient Seebeck) à l'état amorphe.

2.1.2. Alliages pour des applications magnétocaloriques

2.1.2.1. Définition de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique a été découvert en 1881 par E. Warburg mais ce n'est qu'en 1918 que P. Weiss et E. Picard lui ont donné le nom d'effet magnétocalorique et une explication théorique. Ce phénomène consiste en la variation d'entropie magnétique ΔS_M d'un système lorsque celui-ci est soumis à un champ ou non, à une température proche de sa température de transition magnétique, ce qui entraîne une variation de température au sein du matériau. Ce phénomène ne peut être observé que s'il existe une température d'ordre (température de Curie ou de Néel, T_C ou T_N) à partir de laquelle un système paramagnétique devient magnétiquement ordonné, c'est-à-dire, ferro-, antiferro- ou ferri- magnétique. Seules les transitions réversibles peuvent être exploitées pour des applications répétées. En général, les composés qui possèdent un ordre ferromagnétique au-delà d'une température d'ordre sont

plus intéressants car ils présentent un moment magnétique total plus important que les composés qui possèdent un ordre ferrimagnétique ou antiferromagnétique. La figure 2.2 représente le principe théorique du cycle d'aimantation/désaimantation d'un matériau magnétocalorique en comparaison avec un cycle de Carnot pour les gaz.

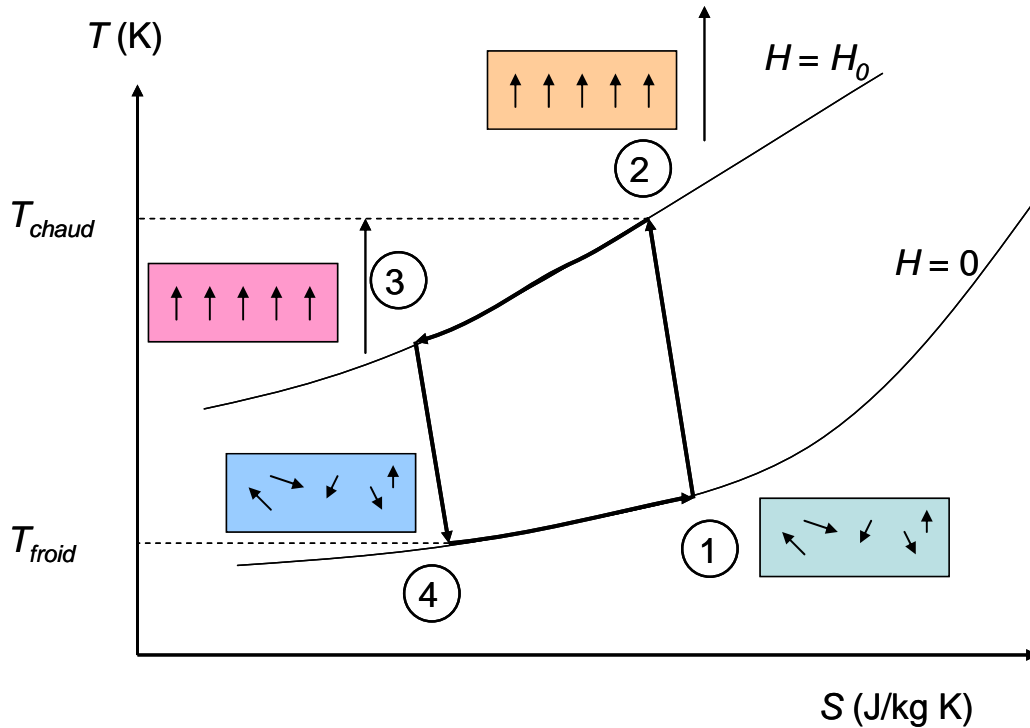


Figure 2.2 : Schéma du cycle magnétocalorique : 1→2 aimantation adiabatique (échauffement du matériau), 2→3 refroidissement à champ constant (échange avec source chaude), 3→4 désaimantation adiabatique (refroidissement du matériau), 4→1 échauffement à champ constant (échange avec source froide).

De manière plus théorique, pour comprendre l'origine de ce phénomène, il convient de revenir brièvement à la thermodynamique. En présence d'un champ magnétique, l'enthalpie libre ΔG du système peut s'écrire comme suit [57-59] :

$$G = G(T, P, \vec{B}) = U + PV + (-\vec{M} \cdot \vec{B}) - TS \quad \text{Eq. 2.3}$$

En considérant que dans un solide les variations de volume et de pression sont négligeables, il est possible d'écrire la différentielle totale exacte de G :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \vec{B}} \right) d\vec{B} = -\vec{M} \cdot d\vec{B} - S \cdot dT \quad \text{Eq. 2.4}$$

Or les dérivées partielles secondes croisées d'une différentielle totale exacte sont identiques :

$$\frac{\partial}{\partial \bar{B}} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \bar{B}} \right) \quad \text{Eq. 2.5}$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_{\bar{B}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{B}} \right)_T \quad \text{Eq. 2.6}$$

On retrouve alors les expressions usuelles (appelées aussi relations de Maxwell) :

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \int_0^{B_0} \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B dB \quad \text{Eq. 2.7}$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = - \int_0^{B_0} \left(\frac{T}{C_B(T, B)} \right)_B \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B dB \quad \text{Eq. 2.8}$$

avec $C_B(T, B)$ la chaleur spécifique du matériau à champ constant

Comme il est possible de le voir à partir des équations 2.7 et 2.8, c'est autour de la température de transition, où $\left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B$ est le plus important, que la variation d'entropie est maximale et où le pouvoir magnétocalorique sera donc le plus important. La figure 2.3 illustre bien ces propos.

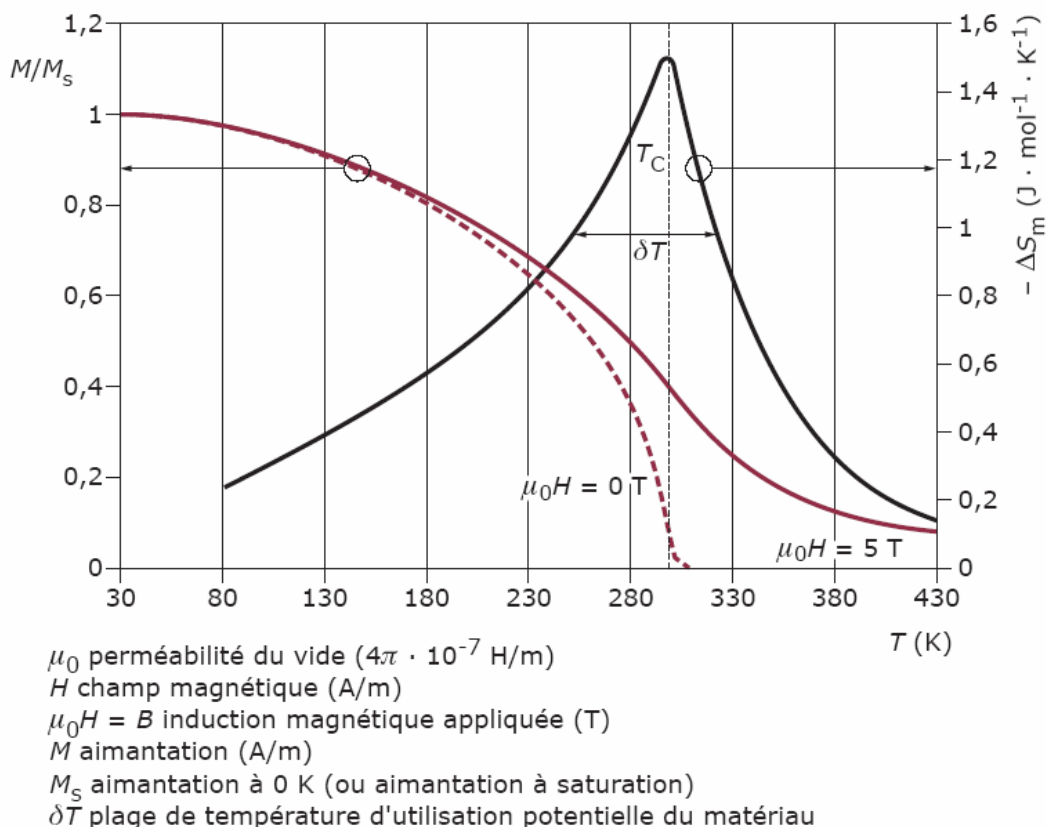


Figure 2.3 : Variation de l'entropie magnétique du gadolinium en fonction de la température et de l'aimantation autour de sa température de Curie (T_C). Figure tirée de l'article RE 28 des Techniques de l'Ingénieur [57].

Un « bon magnétocalorique » doit donc répondre essentiellement à deux conditions :

(i) posséder une variation d'entropie ΔS_M élevée, sur une plage de température la plus large possible (δT). Il faut une variation du moment magnétique élevée et une transition magnétique étendue en température (δT large).

(ii) avoir une faible capacité thermique afin de posséder une capacité de réfrigération (ΔT_{ad}) élevée.

2.1.2.2. L'intérêt des verres métalliques pour des applications magnétocaloriques

L'intérêt des verres métalliques réside essentiellement dans le fait qu'ils possèdent un large panel de comportements magnétiques (paramagnétique, superparamagnétique, superferromagnétique, verre de spins) qui dépendent à la fois de leur méthode de préparation, mais aussi et surtout de leur composition. La possibilité de moduler leurs propriétés physiques

et magnétiques en jouant sur leur composition, et donc d'adapter les propriétés magnétocaloriques (T_C , ΔS_M , ΔT_{ad}) en fonction des applications recherchées, est un des atouts majeurs qu'offrent les verres métalliques par rapport aux matériaux conventionnels utilisés pour la réfrigération magnétique. De plus, l'état amorphe confère au matériau une parfaite isotropie, et des propriétés d'aimant doux quasi-parfait, ce qui diminue considérablement les pertes énergétiques durant les cycles d'aimantation/désaimantation [60].

2.1.2.3. Choix des compositions des verres métalliques pour des applications magnétocaloriques

Parmi les composés qui possèdent un bon pouvoir magnétocalorique, les composés (cristallisés) type TRM_2 où TR représente une terre rare et $M = Al, Co$ ou Ni , occupent une place importante [58, 59]. Par ailleurs, récemment des alliages amorphes à base de fer [61-72], gadolinium [73-76] et palladium [77], ont été reportés comme matériaux de choix pour des applications magnétocaloriques car ils possédaient les propriétés nécessaires pour ce type d'applications, c'est-à-dire : une résistivité électrique élevée, une température de transition modulable, un faible champ coercitif, de faibles pertes énergétiques (aimant doux), une bonne résistance à la corrosion, et de bonnes propriétés mécaniques.

Dans le cadre de cette étude, notre choix des compositions s'est donc naturellement porté sur des alliages à base de terre rare, et plus particulièrement Nd et Gd qui sont des éléments possédant une température d'ordre magnétique.

2.2. Critères de sélection pour la vitrification des alliages à base de terres rares

2.2.1. Description et justificatif de l'approche

C'est dans le but de former des phases liquides compactes et visqueuses que les travaux de Egami et Waseda en 1984 [78] et plus tard de Miracle, Senkov et Sanders en 2003 [79-81], ont apporté des critères topologiques pour expliquer la formation des phases amorphes et aider dans la sélection des éléments d'alliage, afin de permettre le calcul des compositions qui peuvent être vitrifiées. D'après leurs travaux, la vitrification intervient quand les déformations atomiques locales, générées par les différences de tailles atomiques entre les solutés et le solvant atteignent un niveau critique conduisant à une instabilité topologique du réseau cristallin. Egami et Waseda [78] ont démontré, en supposant que le soluté occupait un site de substitution dans le réseau cristallin du solvant, qu'il existe une corrélation entre la concentration minimale nécessaire pour former le verre et l'amplitude du rapport de taille atomique entre les deux éléments du système binaire. Senkov et Miracle [81] ont alors modifié ce modèle pour prendre en compte le cas de petits solutés se positionnant en insertion. Leurs résultats indiquent que la concentration minimale de soluté nécessaire à la formation d'une phase amorphe est très proche de la concentration critique de solutés à partir de laquelle la solution solide de même composition devient instable. En d'autres termes, la phase amorphe se forme dans un certain domaine de composition parce que la solution solide dans ce même domaine est topologiquement déstabilisée.

Finalement, en tenant compte de ces travaux et de l'observation d'un ordre atomique local dans les verres métalliques, Miracle a proposé le modèle d'empilement compact de clusters atomiques cité précédemment [6, 7]. Ce modèle permet de prédire pour un solvant donné la composition de l'alliage qui pourra former un verre métallique par trempe du liquide. Ce modèle ne tient cependant pas compte des interactions chimiques entre éléments. En effet, dans cette approche, les atomes sont considérés comme des sphères dures sans interactions entre elles.

Ce dernier point nous a amené à développer une nouvelle approche, basée à la fois sur la sélection d'éléments d'addition à partir du modèle d'empilement compacte de clusters (efficient cluster packing – ECP), qui tient compte de l'ordre local, et sur la sélection

d'éléments à partir d'une approche thermodynamique, qui prend en considération la stabilité thermodynamique de la phase liquide.

Finalement, pour un l'élément majoritaire (solvant) imposé, le choix des éléments d'addition (solutés) se fait à partir des conditions suivantes :

Règle 1 : pour former des clusters compacts, un atome de soluté entouré de N atomes jointifs de solvant, l'amplitude du rapport des rayons atomiques soluté/solvant ($R = r_\alpha/r_\Omega$) doit être proche d'une des valeurs spécifiques R_N^* établies précédemment par Miracle *et al.* [79]. La figure 2.4 donne des exemples de clusters de coordinance $N = 8, 9, 10, 11, 12$ et 15 avec les valeurs R_N^* correspondantes.

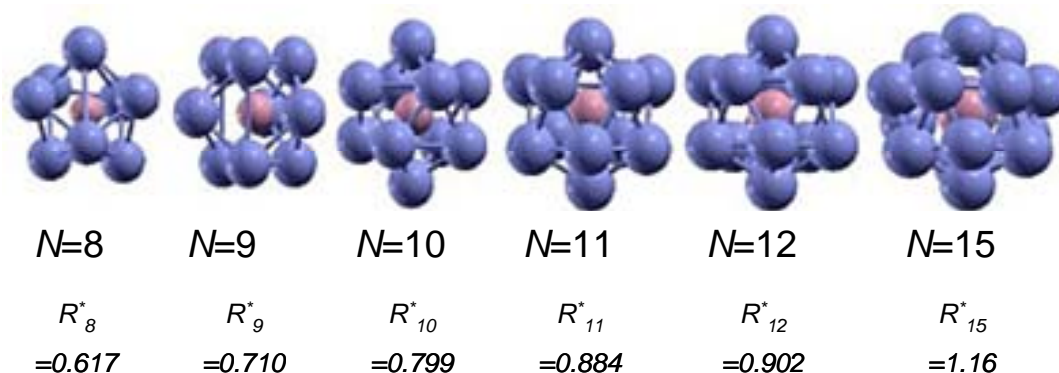


Figure 2.4 : Exemples de clusters de coordinance $N = 8, 9, 10, 11, 12$ et 15 avec les rapports de rayons correspondants (R_N^*).

Un empilement de clusters, le plus compact possible permet d'augmenter la viscosité du liquide, de diminuer le volume libre, ce qui a pour but de le stabiliser, et de ralentir, les cinétiques de cristallisation. La figure 2.5 illustre, dans le plan (100), un exemple d'empilement compact de cluster dans le cas d'un empilement cubique face centrée (*cfc*). Le solvant (Ω) entoure le soluté (α) pour former des clusters. L'empilement *cfc* de ces clusters crée des sites interstitiels qui peuvent à leur tour être comblés par des atomes hôtes. Trois types de sites sont possibles pour le soluté : le centre du cluster (α), le centre d'un octaèdre de clusters (site octaédrique appelé β) ou le centre d'un tétraèdre de clusters (site tétraédrique appelé γ mais non visible dans le plan 100). Ces sites peuvent être occupés par des atomes de natures différentes, à conditions que leur rapport de rayon atomique soluté/solvant ($R = r_\beta/r_\Omega$)

et r_γ/r_Ω) satisfasse une des valeurs préférentielles R_N^* prédites par le modèle ECP. Le nombre d'atomes de solvant autour de chaque élément sera alors donné par la valeur de R .

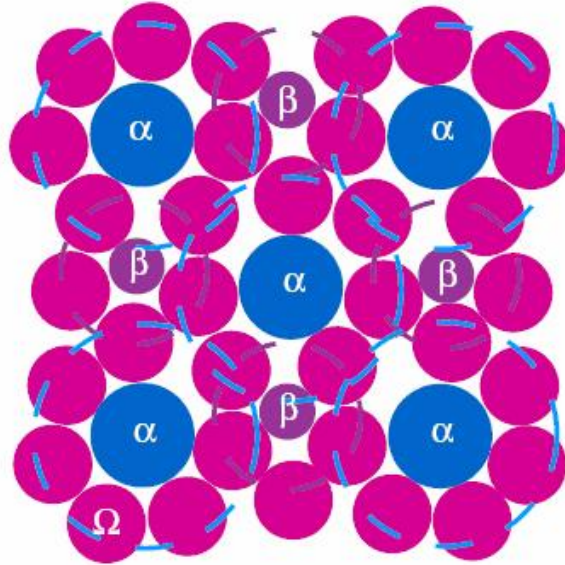


Figure 2.5 : Représentation schématique en 2D de l'enchaînement des clusters au sein du verre : des atomes de solutés (α et β) entourés par un solvant (Ω) qui forme une monocouche autour du soluté [7].

Notons enfin, que dans ce modèle la nature chimique des éléments n'est pas prise en compte, mais qu'il ne tient compte que de leur taille. Il en découle que les éléments ayant un rayon atomique proche (à ± 2 %) sont considérés comme équivalents d'un point de vue topologique. La configuration spatiale du verre est alors exprimée comme une combinaison de clusters de coordinence N_1 , N_2 , N_3 selon le site α , β ou γ . La « structure » du verre sera alors notée $\langle N_1, N_2, N_3 \rangle$. N_1 est la coordinance du solvant autour de α , N_2 autour de l'élément inséré dans le site octaédrique (β) et N_3 autour de l'élément γ .

Règle 2 : le solvant et le soluté développent des interactions favorisant la formation des clusters.

Des interactions chimiques favorables entre le solvant et les solutés contribuent à la formation de ces clusters. Il est supposé dans le cas présent que ces clusters se forment dans la phase liquide, ce qui sous-entend l'existence d'un ordre à courte distance (appelé « Short

Range Order » en anglais) au sein du liquide, lui-même favorable à la formation de verres métalliques [82-84]. En conséquence, il apparaît que la formation de phases cristallisées stables, possédant un point de fusion élevé par rapport au point de fusion des éléments purs qui forment cette phase, n'est pas souhaitée car ces phases présentent d'une part, des forces motrices de cristallisation fortes, et d'autre part, elles défavorisent la formation de clusters au sein du liquide. Il est donc souhaitable que le solvant et les solutés développent des interactions qui stabilisent la phase liquide. Ces interactions favorables à la formation de clusters sont alors estimées à partir des diagrammes binaires de phases solvant-soluté. Seuls les solutés formant un eutectique profond et asymétrique avec le solvant sont retenus [85]. Parallèlement, s'il existe plusieurs solutés, il est préférable que ces derniers ne forment pas de clusters entre eux. Il faut donc qu'ils développent des interactions fortes qui défavorisent la phase liquide au détriment d'un composé stable dont le point de fusion est supérieur à celui des éléments.

Règle 3 : les concentrations des éléments d'addition permettent de produire une courbe de distribution des tailles atomiques commune aux autres verres métalliques de cette base [81, 86]

Ce dernier point impose des fractions spécifiques de chaque élément afin de respecter le modèle ECP [6, 7]. D'après ce modèle, la fraction atomique de chaque élément est fonction de R [86]. Les verres métalliques dont le solvant est une terre rare, n'ont que deux types de solutés topologiquement distincts et sont alors définis comme des verres <10,9> où le premier soluté possède une coordinence 10 par rapport à la terre rare et le second une coordinence 9. Les verres métalliques à base de cérium [87-89] font partie de ce type de verres, tout comme les verres à base de praséodyme [88-91], néodyme [88, 89, 91], samarium, gadolinium [89], lanthane [88, 91], et les mélanges de (Gd, Y) , (Tb, Y) , (Ho, Y) , (Er, Y) et (Sc, Y) [91]. Selon le taux de remplissage de ces sites il existe tout un domaine de concentration dans lequel le modèle ECP prévoit une bonne aptitude à la vitrification. Il en résulte que les concentrations atomiques pour le solvant sont comprises entre ~50-70 %, ~10-20 % pour le soluté le plus large (de coordinence 10) et ~15-40% pour le second soluté ($N = 9$). La figure 2.6 montre la distribution des concentrations des solutés en fonction de R dans le cas des verres base terre rare.

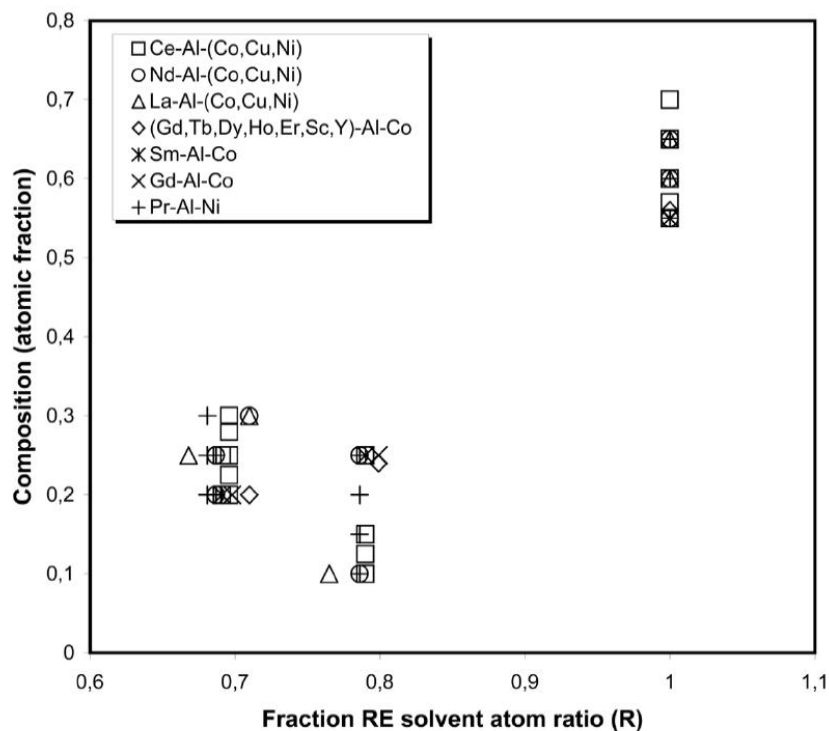


Figure 2.6 : Distribution de la concentration en fonction de la taille pour les verres $\langle 10,9 \rangle$.

2.2.2. Sélection et choix des compositions

Nous avons donc suivi la démarche présentée ci-dessus pour (i) choisir des systèmes susceptibles de répondre à nos objectifs concernant les verres métalliques dans les applications thermoélectriques ou magnétocaloriques, et (ii) définir un domaine de vitrification dans ces systèmes.

En ce qui concerne le premier critère, plusieurs éléments peuvent convenir. Dans le cas où le cérium est choisi comme solvant, la liste des éléments candidats, ainsi que de leur coordination N , est fournie dans la première colonne du tableau 2.1. Tous les éléments dont le rapport de rayon avec le cérium était proche à $\pm 3\%$ près d'une valeur de R_N^* ont été sélectionnés et inclus dans cette liste. Les clusters de coordination $N = 13$ et $N = 15$ ne sont pas considérés, car ces clusters ne sont généralement pas observés dans les verres métalliques.

Il en va de même pour la deuxième règle. Plusieurs éléments répondent à celle-ci. Le résultat de cette sélection est détaillé dans la deuxième colonne du tableau 2.1. Les éléments contenus dans cette colonne forment un eutectique avec le cérium.

Finalement, seuls quelques éléments satisfont ces deux conditions simultanément. Ces derniers sont notés dans la troisième et dernière colonne du tableau 2.1 avec entre parenthèses leur coordinance respective par rapport au cérium. Cette troisième colonne correspond au résultat de la sélection des solutés. Les éléments de cette colonne alliés au cérium sont donc susceptibles de former un verre métallique.

Tableau 2.1 : Tableau résumant les éléments solutés sélectionnés par la nouvelle approche de sélection. Dans le cas présent le cérium a été choisi comme solvant.

Elements with R_N^* relative to Ce	Element forming binary eutectics with Ce	Possible choices
Ag(10), Al(10), Au(10), Ba(17), Be(8), Ca(15), Co(9), Cr(9), Cu(9), Er(13), Eu(15), Fe(9), Ga(10), Gd(13), Hf(12), Hg(11), Ho(13), In(12), K(18), La(14), Li(11), Mg(12), Na(14), Nb(10), Nd(13), Ni(9), P(9), Pb(13), Po(13), Pr(13), S(9), Sb(12), Sc(12), Se(10), Si(9), Sm(13), Sn(12), Sr(16), Ta(10), Tb(13), Te(12), Ti(10), Tm(13), W(10), Y(13), Yb(14), Zr(12)	Ag, Al, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Rh, Ru, Zn	Ag(10), Al(10), Au(10), Co(9), Cu(9), Fe(9), Ga(10), Ni(9)

Dans le cadre de l'étude des propriétés thermoélectriques, les alliages *Ce-Ga-Ni* et *Ce-Al-Ni* ont été retenus car il existe dans ces systèmes des alliages avec de bonnes propriétés thermoélectriques [50, 55, 56]. Les alliages *Ce₂Ni₂Ga* [55, 56], *Ce₂Ni_{2.15}Al_{0.85}* [92] ont plus particulièrement retenu notre attention. Notons enfin que d'après ce modèle, l'aluminium et le galium sont topologiquement équivalents.

Il est à noter également que les terres rares sont topologiquement équivalentes et qu'elles répondent aux mêmes critères que le cérium. Elles peuvent donc être vitrifiées lorsqu'elles sont alliées aux mêmes solutés que le cérium. Dans le cadre de l'étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques, il était plus intéressant de choisir le gadolinium (*Gd*) [73-76] et le néodyme (*Nd*) [58, 59] comme solvant pour ce qui est des applications magnétocaloriques. Pour pouvoir comparer les propriétés magnétiques en fonction de la terre rare, le lanthane (*La*) a également été sélectionné, car une fois allié, il présente une couche *4f* vide (*La³⁺*) et ne présente donc pas de moment magnétique, ce qui est intéressant pour faire des comparaisons, en terme de propriétés magnétiques, avec les verres base *Ce*, *Nd* et *Gd*. Ce sont donc finalement les systèmes *La-Al-Ni*, *Ce-Al-Ni*, *Nd-Al-Ni* et *Gd-Al-Ni* qui ont été

sélectionnés pour l'étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques. Le tableau 2.2 résume les systèmes sélectionnés en fonction des applications recherchées.

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des systèmes choisis en fonction de l'application ciblée.

Alliages pour des applications thermoélectriques	Alliages pour des applications magnétocaloriques
Ce-Al-Ni	Nd-Al-Ni
Ce-Ga-Ni	Gd-Al-Ni

En tenant compte de la dernière et troisième règle concernant les concentrations des solutés, il est possible de délimiter un domaine de vitrification pour ces systèmes. La figure 2.7 illustre le domaine de vitrification dans le ternaire *Ce-Al-Ni*.

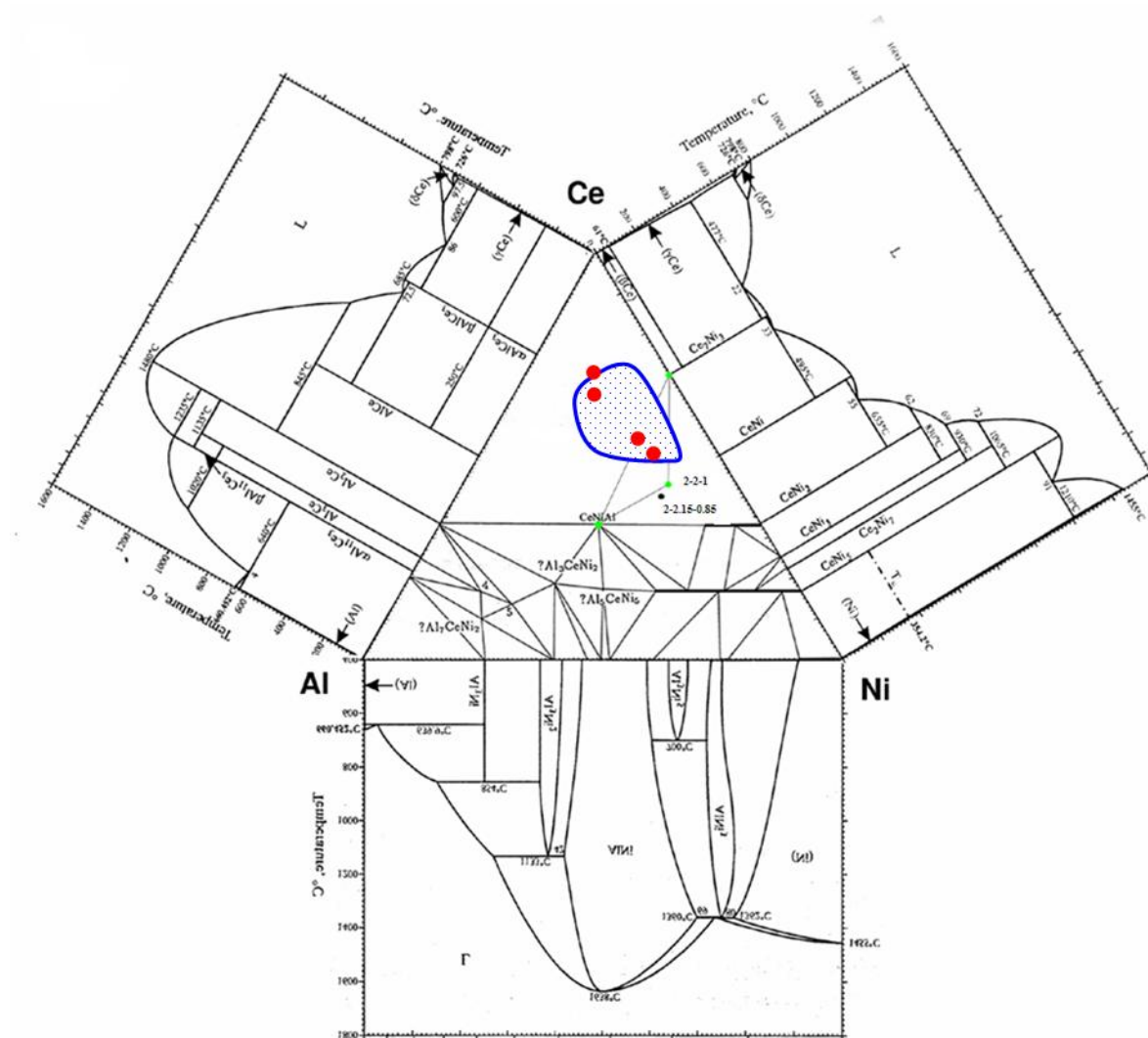


Figure 2.7 : Diagramme ternaire de Ce-Al-Ni montrant le domaine de vitrification en bleu. Les points rouges représentent les compositions $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$, $Ce_{52}Al_{16}Ni_{32}$, $Ce_{66}Al_{17}Ni_{17}$, et $Ce_{70}Al_{15}Ni_{15}$. Les compositions notées 2-2-1 et 2-2.15-0.85 correspondent à Ce_2Ni_2Al et $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$.

2.3. Procédure expérimentale

2.3.1. Synthèse

Tous les éléments ont été choisis avec une pureté élevée, 99.8% au minimum, la liste des éléments, de leur pureté ainsi que de leur provenance, est fournie en annexe A (Tableau A.1). Les métaux sous forme massive sont nettoyés de toute trace d'oxyde visible à l'œil par abrasion de la surface. Les compositions sont obtenues en prélevant les quantités voulues dans des proportions stoechiométriques. Les morceaux métalliques sont ensuite lavés dans de

l'alcool à 95° dans un bac à ultrasons pendant une à deux minutes puis pesés de nouveaux. Enfin, ils sont placés dans l'enceinte du four sous atmosphère contrôlée, libre d'oxygène. Cette étape de préparation se fait le plus rapidement possible, pour éviter au maximum la ré-oxydation des métaux.

La fusion est réalisée dans un four à lévitation équipé d'un générateur de marque Célès d'une puissance réglable pouvant atteindre 25 kW, et d'une fréquence de sortie variable allant de 80 à 300 kHz. Il est à noter que l'expérimentateur ne peut choisir la fréquence de travail, mais que celle-ci est ajustée automatiquement par l'appareil. Avant toute fusion, l'enceinte est vidée de son atmosphère à l'aide d'une pompe primaire à huile, puis remplie avec de l'argon, cette étape est répétée une dizaine de fois avant de laisser un balayage d'argon au bulle à bulle d'environ 30 minutes.

Sous l'action du champ, des courants induits de Foucault se créent, l'échantillon s'échauffe alors par effet Joule. Des convections au sein du matériau mettent alors l'échantillon en rotation sur lui-même, ce qui permet d'avoir au final une bonne homogénéité de l'alliage. La montée en puissance se fait de manière progressive pour permettre aux éléments qui fondent en premier, de réagir avec les autres éléments encore solides, et ainsi éviter l'évaporation de ces derniers lorsqu'ils possèdent une température d'ébullition basse. Les éléments qui fondent en premiers, sont en général placés le plus haut dans le creuset, pour éviter qu'ils ne coulent directement au fond. Ce n'est, qu'après 3 à 5 fusions, de 2 à 3 minutes chacune, que l'échantillon prend une forme sphérique de goutte, et qu'il est alors considéré comme homogène. La variation de masse avant et après fusion étant inférieure à 0.2%, la composition des échantillons peut être considérée comme inchangée. Un schéma du dispositif est présenté figure 2.8.

L'échantillon obtenu par ce procédé est appelé échantillon « mère ».

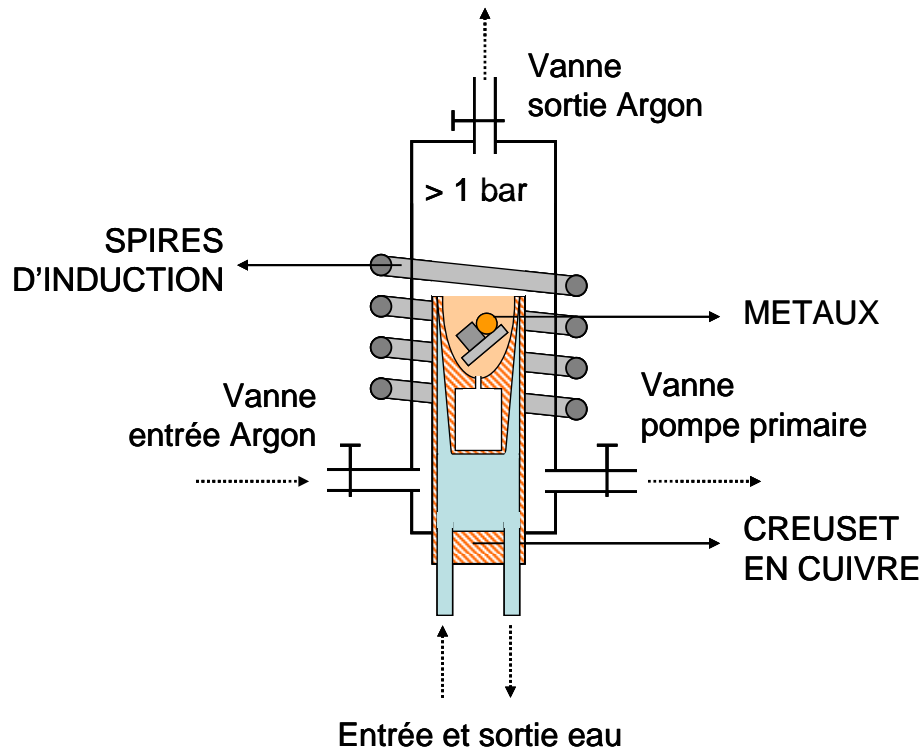


Figure 2.8 : Schéma du dispositif de four à lévitation.

L'échantillon « mère » est généralement cristallisé, il est alors nécessaire de le refondre afin de le tremper pour obtenir un verre métallique.

Deux techniques de trempe sont alors possibles. Soit une technique d'hypertrempe : le « melt-spinning » en anglais, soit une trempe plus lente : coulée dans un moule en cuivre.

Cette technique consiste à projeter un petit volume de l'alliage en fusion sur une roue en cuivre ou en inox mise en rotation rapide. Les étapes de fusion et de trempe sont réalisées sous atmosphère d'argon. Le dispositif employé est montré à la figure 2.9. La vitesse de rotation de la roue a été fixée pour tous les échantillons à 90-100 tr/s, ce qui représente une vitesse d'éjection des rubans de ~ 40 m/s, correspondant à une vitesse de refroidissement de l'ordre de $10^5 - 10^6$ K/s [34].

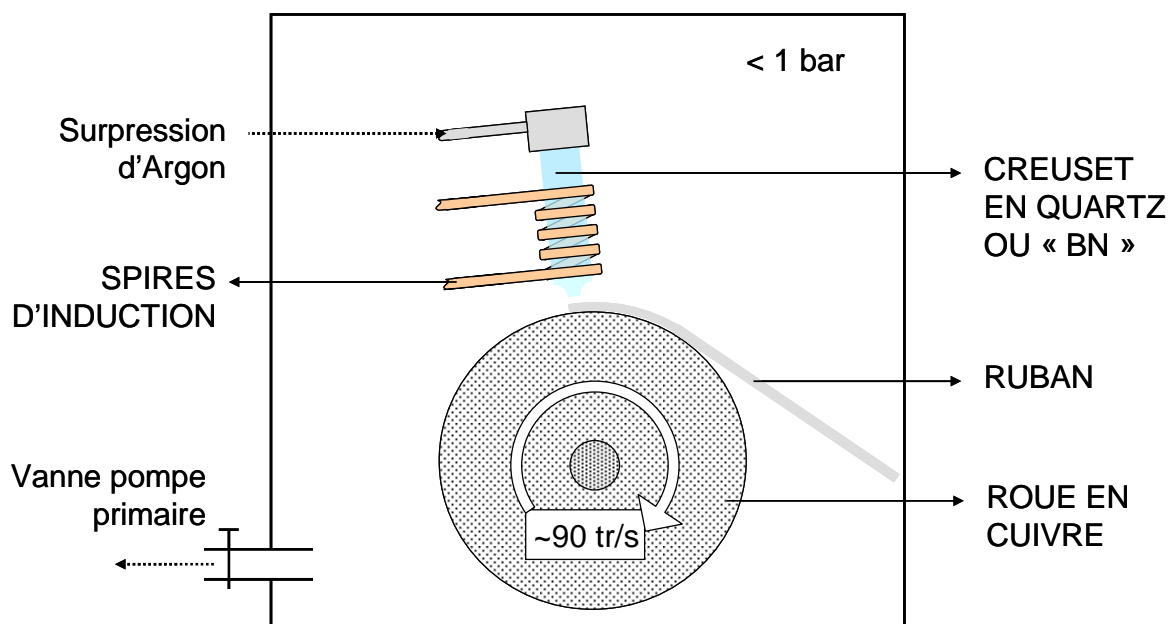


Figure 2.9 : Dispositif de trempage sur roue (melt-spinning).

Le creuset utilisé est en quartz ou en nitrure de bore (BN). La roue est préalablement polie et nettoyée à l'alcool. La surpression d'argon pour éjecter le liquide sur la roue est de 1 bar. La pression d'argon nécessaire pour mettre la roue en rotation à des vitesses de l'ordre de 90-100 tr/s est de 2.5 bar. Pendant la fusion, l'enceinte est sous atmosphère d'argon avec une dépression de 0.5 bar, assurée par une pompe sèche à palette. Un balayage vide/argon (0.1/0.5 bar) est réalisé trois fois au préalable.

Les rubans ainsi obtenus ont une épaisseur de l'ordre de 20 à 30 μm et une largeur de 2 à 3 mm. Leur longueur est variable selon la quantité de produit introduit au départ et la fragilité du ruban. Les rubans présentent une face brillante (côté « air ») et une face mate (côté roue). La composition entre les deux faces est la même à 1% près (% atomique) d'après les analyses réalisées par microsonde.

2.3.2. Caractérisation physico-chimique

L'état amorphe ou cristallisé a été vérifié en couplant diffraction des rayons X, analyse thermique et microscopie électronique à transmission.

Les propriétés de transport ont quant à elles été évaluées par mesures électriques de la résistivité, mesures magnétiques, mesures du coefficient Seebeck et mesures de chaleur spécifique.

La diffraction a été réalisée sur poudres et échantillons massifs sur un appareillage de marque Philips type X'Pert MPD de géométrie θ - θ . La radiation utilisée pour l'acquisition de diffractogrammes a été la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été collectés en mode continu dans un domaine angulaire 6 - 80° (2θ) avec un pas de 0.02° et un temps de comptage total de 60 s. Afin d'éviter toute variation d'intensité des pics de diffraction liée à des phénomènes de taille ou d'orientation préférentielle, les mesures réalisées sur poudre l'ont été sur une poudre tamisée à $<50 \mu\text{m}$, dispersée aléatoirement (à partir d'une suspension d'éthanol) sur un porte-échantillon en PVC qui est ensuite mis en rotation (φ) autour d'un axe formé par la zone d'analyse.

La diffraction électronique a été réalisée au Centre de Ressources En Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM) sur un microscope de type JEOL 2000FX. Ce microscope est équipé d'un porte-échantillon à double inclinaison qui permet d'orienter les cristaux à analyser. La tension d'accélération maximale des électrons est de 200kV ($\lambda = 0.025 \text{ \AA}$). L'échantillon finement broyé est mis en suspension dans l'acétone, puis déposé sur une membrane amorphe de carbone portée par une grille de cuivre. Cette technique permet d'isoler des échantillons dont les bordures sont suffisamment minces pour permettre la transmission du faisceau diffracté. En se plaçant dans le plan focal image de la lentille objectif, une image du réseau réciproque peut être directement obtenue. Dans le cas d'un alliage amorphe, l'image n'est pas constituée de points de diffraction répartis dans l'espace, mais d'anneaux concentriques et diffus.

L'appareil de DSC est un DSC Q1000 de TA Instruments Inc. Les thermogrammes ont été acquis avec une vitesse de chauffe de 40 K/min . Les masses de produit utilisé variaient de 8 à 15 mg . Toutes les mesures de DSC ont été menées sous flux d'argon dans des creusets en platine.

Pour les mesures de résistivité, la technique utilisée est celle « des quatre pointes » décrites pour la première fois par Valdes en 1954 [93]. Smits [94] a ensuite évalué les

facteurs de correction en considérant plusieurs géométries d'échantillons et de mesures. Le principe de mesure est schématisé à la figure 2.10.

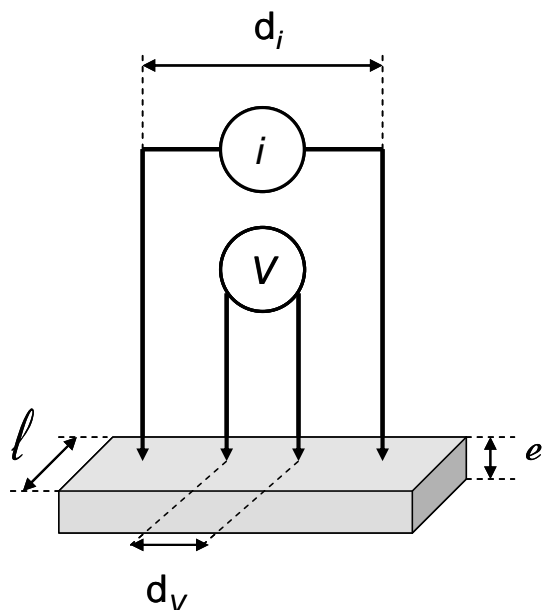


Figure 2.10 : Schéma du principe de mesure de résistivité électrique par la méthode des 4 pointes.

Quatre pointes alignées et équidistantes les unes des autres sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser, ou par collage à la laque d'argent. Un courant i est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension V peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une grande impédance interne par rapport à celle de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir des forces électromotrices dues aux contacts, tant du point de vue de leurs valeurs que de leurs natures. De même les mesures sont effectuées en imposant un courant direct et répétées avec le même courant inversé afin de s'affranchir des forces électromotrices d'origine thermoélectriques. Si l'échantillon est considéré comme étant semi-infini par rapport à l'espacement entre les pointes, la résistivité s'exprime alors par :

$$\rho = (V/i)/\kappa \quad \text{Eq. 2.9}$$

où κ est un facteur de forme qui dépend des différentes grandeurs d_i , d_v , e et l .

Les mesures ont été effectuées à l'institut dans un domaine de température allant de 4.2 K à 300 K, sur un bloc d'échantillon recuit et légèrement poli en surface dans le cas des échantillons cristallisés. La très grande quantité de défauts (craquelures, trous, rugosités de surface) présents dans les échantillons mesurés, ne permet pas de connaître avec exactitude la résistivité intrinsèque du composé [95].

Dans le cas des échantillons amorphes, la résistivité mesurée est celle du ruban. Cette dernière a été comparée aux résultats obtenus sur un échantillon massif. Un échantillon de VitreloyTM commercial a donc été utilisé, et sa résistivité a été mesurée sur un échantillon massif et sur un ruban de même composition. Les résultats sont présentés figure 2.11 avec les incertitudes sur la mesure. Les valeurs obtenues pour l'échantillon massif sont cohérentes avec la littérature tandis que les valeurs obtenues sur le ruban sont légèrement plus importantes mais restent du même ordre de grandeur.

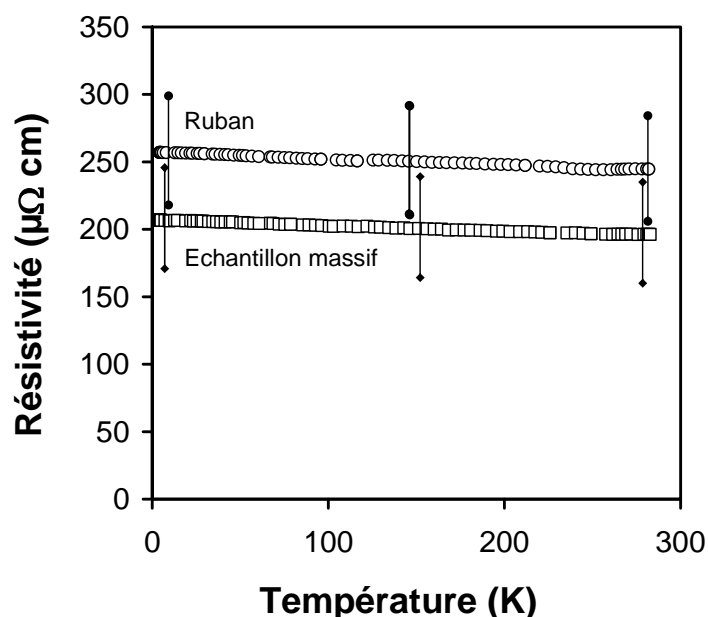


Figure 2.11 : Courbes de mesures de résistivité électrique du VitreloyTM obtenues sur un ruban amorphe de 20 μm d'épaisseur et de 2 mm de large et sur un parallélépipède amorphe de dimensions 3.1×3.3×2 mm³.

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées en encapsulant le matériau sous forme de poudre dans une feuille d'aluminium pour obtenir au final une pastille de 3 mm de diamètre, et 1 à 2 mm de haut. La pastille est ensuite posée sur un porte-échantillon en saphir. Pour assurer un bon contact, et donc un bon échange thermique entre le saphir et la pastille, de la graisse est déposée sur le saphir. Un schéma du dispositif expérimental est présenté figure 2.12.

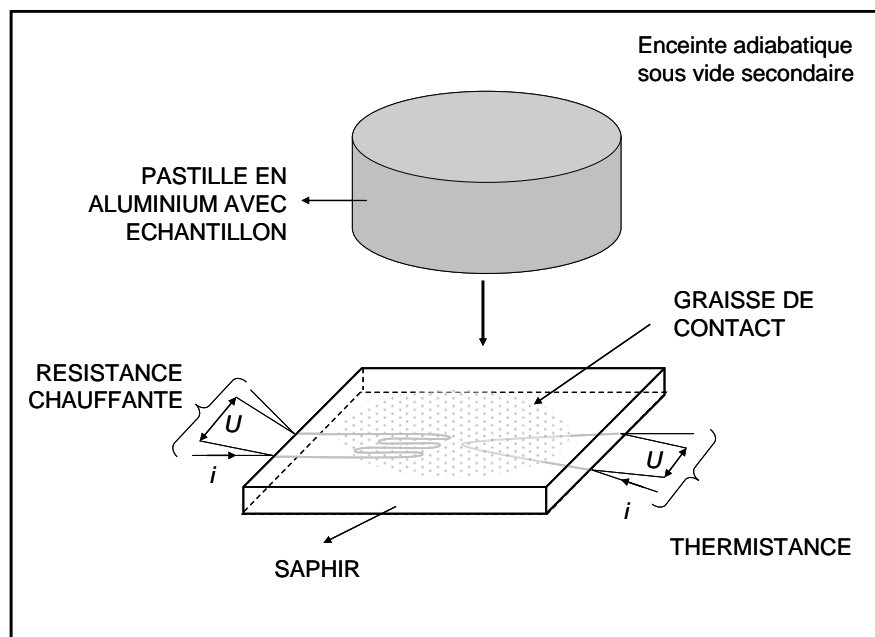


Figure 2.12 : Dispositif expérimental de mesures de chaleur spécifique montrant le porte-échantillon en saphir, la graisse et la pastille. Cette dernière est constituée de 15 à 20 mg de produit en poudre entouré d'une feuille d'aluminium (~5 mg).

Les mesures de chaleur spécifique ont été menées de 1.8 à 300 K sous vide secondaire. Pour déterminer la chaleur spécifique du matériau encapsulé, il a été nécessaire de soustraire la chaleur spécifique du porte échantillon, de la graisse et de l'aluminium : $C_p^{\text{échantillon}} = C_p^{\text{mesuré}} - C_p^{\text{porte échantillon+graisse}} - C_p^{\text{aluminium}}$. Une mesure du porte échantillon avec la graisse est donc effectuée avant chaque mesure pour être soustraite par la suite, tandis que le signal de l'aluminium est soustrait en pesant précisément la masse d'aluminium et en modélisant la chaleur spécifique de la feuille d'aluminium comme la somme d'une contribution phononique et une contribution électronique. La contribution phononique est modélisée par une fonction de Debye [96, 97] :

$$C_{\text{ph}}(T) = 9NR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{Eq. 2.10}$$

avec θ_D la température de Debye et N le nombre d'atomes par groupement formulaire.

La contribution électronique quant à elle, suit une loi de type :

$$C_{\text{él}}(T) = \gamma T \quad \text{Eq. 2.11}$$

où γ est un coefficient dit de Sommerfeld, indépendant de la température.

Modéliser $C_P(T)$ par un modèle de Debye avec une contribution électronique implique que la chaleur spécifique à pression constante (C_P) est assimilée à la chaleur spécifique à volume constant (C_V). En d'autres termes, le coefficient de dilatation du matériau est considéré comme nul.

A basse température, la chaleur spécifique peut être exprimée de manière plus simple par :

$$C_P = \gamma T + \beta T^3 \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{12\pi^4 N k_B}{5\theta_D^3} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Pour la feuille d'aluminium commerciale utilisée pour ces mesures, les paramètres suivants ont été pris pour soustraire le signal de l'aluminium : $N = 0.98$, $\theta_D = 394$ K et $\gamma = 1.35$ mJ/mol K².

La morphologie des pastilles, la présence d'air dans celles-ci ainsi que la présence de la graisse, ne permettent pas d'avoir des mesures reproductibles au-delà de 200 K. La figure 2.13 montre la différence de mesures de chaleur spécifique entre un échantillon massif qui n'a ni été encapsulé dans de l'aluminium, ni broyé, et le même échantillon réduit en poudre et encapsulé dans de l'aluminium. Il apparaît qu'au-delà de 150 K, la mesure obtenue sur des pastilles dévie de la mesure obtenue sur l'échantillon massif. A cause de cette incertitude sur la mesure liée à la préparation de l'échantillon, ne seront discutés et présentés, que les résultats obtenus entre 1.8 et 150 K.

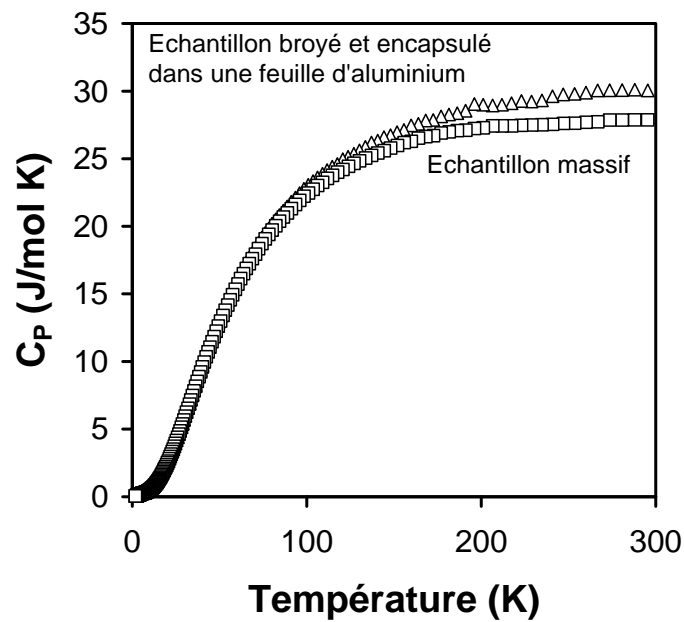


Figure 2.13 : Différence de mesures entre un échantillon brut (massif) et un échantillon encapsulé dans une feuille d'aluminium après avoir été broyé.

Le but de ces mesures est multiple. Il s'agit de confirmer ou d'infirmer la présence d'une transition magnétique, d'évaluer sa température, et surtout de déterminer la température de Debye (θ_D) qui permet d'avoir une estimation de la conductivité thermique phononique (κ_{ph}), et donc de l'impact de la vitrification sur cette dernière. En effet, comme le montre la figure 2.14, θ_D et κ_{ph} peuvent être reliées approximativement d'après les données de la littérature par l'équation suivante [98-100] :

$$\kappa_{ph} = 0.1336\theta_D - 11.792 \quad \text{Eq. 2.14}$$

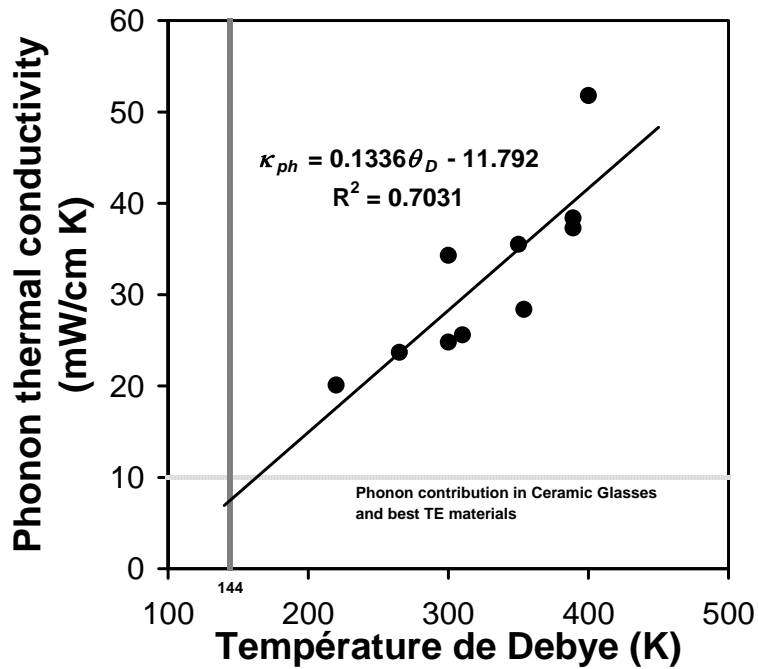


Figure 2.14 : Relation entre la température de Debye (θ_D) et la conductivité thermique (κ_{ph}) pour quelques alliages amorphes d'après les données de la littérature [98-100].

Ces mesures ont été effectuées sur un appareillage non commercial pouvant effectuer des mesures dans une gamme de 4.2 à 300 K. Les mesures effectuées sur les alliages amorphes ont été réalisées avec des rubans d'alliage, collés sur un cube de résine à l'aide d'un adhésif double face. Le principe de mesure ainsi qu'un schéma du montage, est présenté figure 2.15.

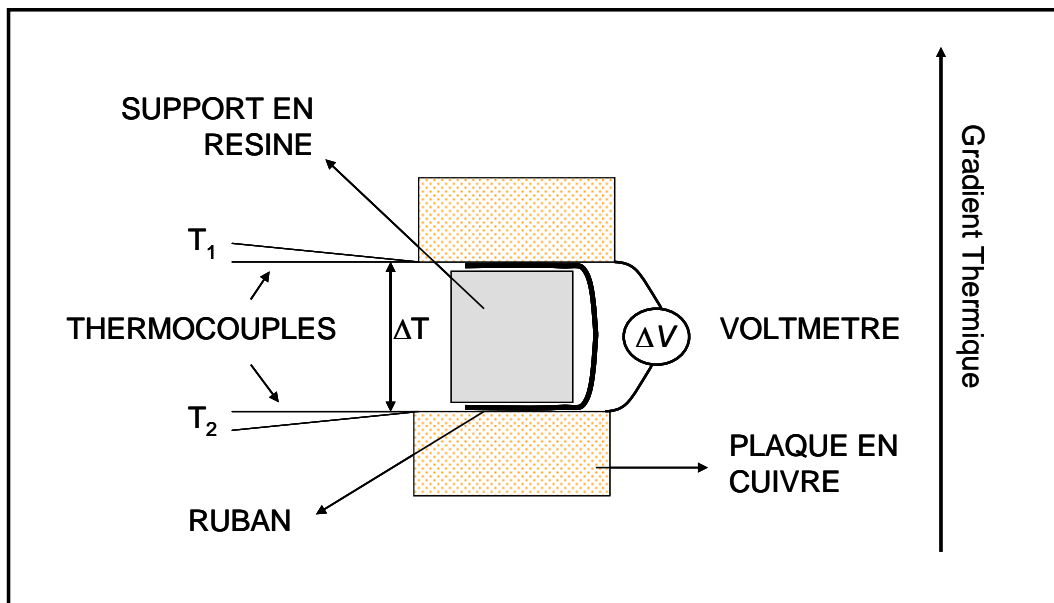


Figure 2.15 : Schéma du dispositif de mesure du coefficient Seebeck sur les rubans.

L'échantillon est pris en tenaille entre deux blocs de cuivre porté dans un gradient de température. L'expérimentateur mesure à chaque instant ΔT et ΔV aux « bornes » des deux blocs. La mesure du coefficient Seebeck de l'échantillon est alors obtenue en soustrayant la contribution des deux blocs et du dispositif en général (bloc + fils utilisés pour les mesures) :

$$\alpha_{\text{échantillon}} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{\text{échantillon}} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{\text{mesuré}} - \alpha_{\text{dispositif}} \quad \text{Eq. 2.15}$$

$\alpha_{\text{échantillon}}$ et $\alpha_{\text{dispositif}}$ sont respectivement les coefficients Seebeck de l'échantillon et du dispositif.

Dans le cas des mesures sur des rubans amorphes, la contribution du bloc de résine et du scotch double face est négligeable. La figure 2.16 confirme qu'une mesure effectuée sur un ruban dans les conditions présentées à la figure 2.15 est la même qu'une mesure effectuée sur un échantillon massif sans support en résine. En effet, ces deux mesures ont été effectuées sur un échantillon de Vitreloy™ massif et sous forme de ruban, comme dans le cas de la mesure de résistivité électrique. Nous voyons que les valeurs de $S(T)$ sont identiques dans les deux cas, dans toute la gamme de températures.

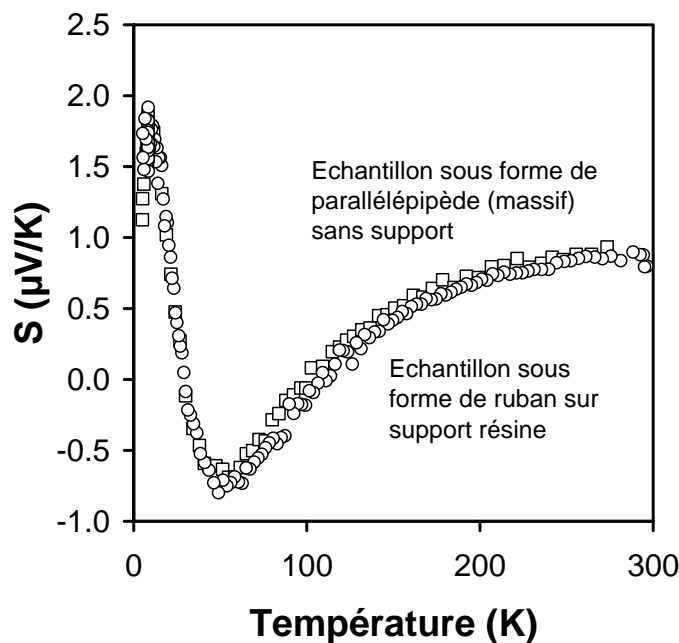


Figure 2.16 : Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour un échantillon amorphe massif de Vitreloy™ et un échantillon sous forme de ruban posé sur un support en résine comme décrit figure 3.6.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil MPMS-5S disponible à l'institut, permettant des mesures d'aimantation en champ direct (0 à 5 T) de 2 K à 300 K. Le dispositif de porte-échantillon est constitué d'une paille contenant une gélule en gélatine, elle-même remplie avec l'échantillon. La mesure d'aimantation de l'échantillon est donc obtenue en soustrayant au signal total celui du porte-échantillon (paille + gélule + coton). La figure 3.8 présente un schéma du dispositif paille + gélule + coton + échantillon.

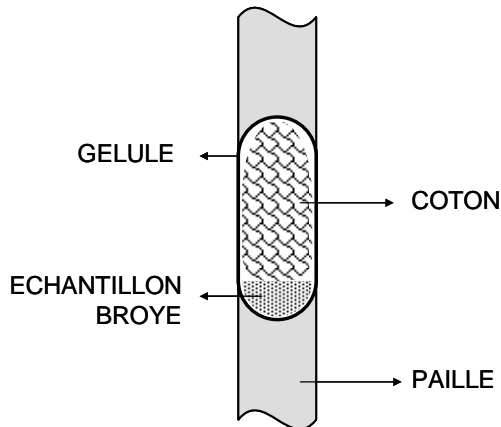


Figure 2.17 : Schéma du dispositif de porte échantillon paille + gélule remplie de coton et de paillettes/poudre de l'échantillon à mesurer.

Le rôle du coton est ici d'empêcher l'échantillon (sous forme de paillettes) de se déplacer dans la gélule sous l'effet du champ et par la même occasion de fausser la mesure de l'aimantation M .

Le magnétomètre à SQUID (« Superconducting QUantum Interference Device » en anglais ou détecteur supraconducteur à interférence quantique en français) est un détecteur de champ très sensible pouvant détecter des variations de champs de 10^{-10} Oe, c'est pourquoi il est important que l'échantillon ne puisse pas bouger dans le porte échantillon.

2.4. Résultat et discussion

2.4.1. Domaine de vitrification

La figure 2.18 montre les diffractogrammes RX des alliages *Ce-Al-Ni* pour les différentes compositions $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$, $Ce_{52}Al_{16}Ni_{32}$, $Ce_{66}Al_{17}Ni_{17}$, et $Ce_{70}Al_{15}Ni_{15}$ contenues dans le domaine de vitrification. Les compositions $Ce_{66}Al_{17}Ni_{17}$, et $Ce_{70}Al_{15}Ni_{15}$ présentent de faibles pics de diffractions correspondants à des phases cristallisées. Ces compositions ne sont donc pas totalement amorphes.

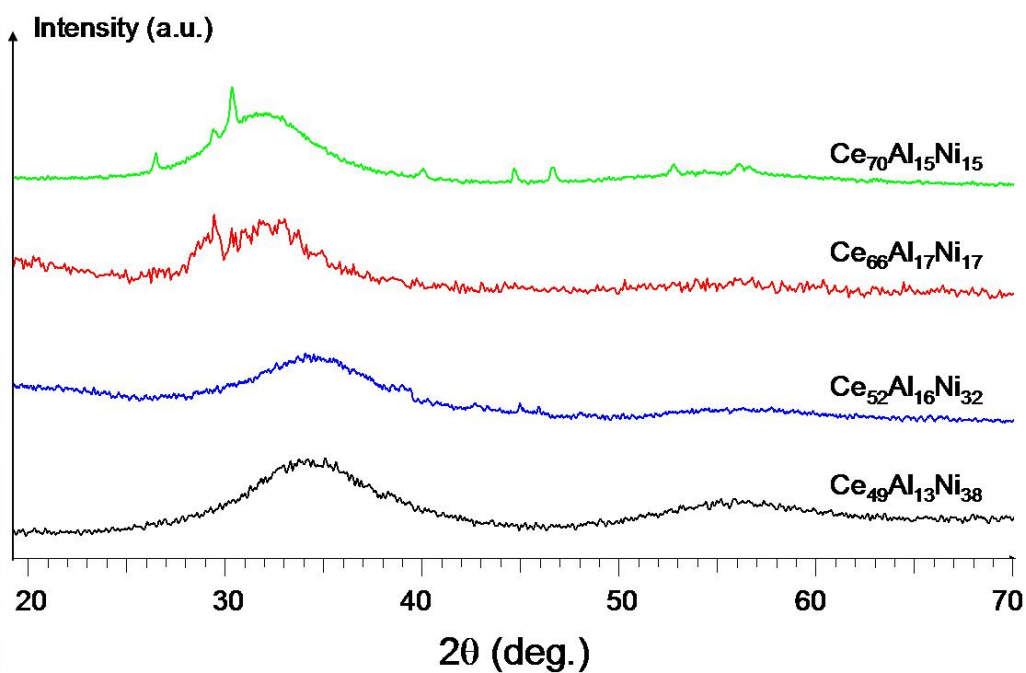


Figure 2.18 : Evolution de l'état amorphe en fonction de la composition.

La figure 2.19 montre les diffractogrammes des différentes compositions $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ dans le cas où $TR = La, Ce, Nd,$ et Gd . Toutes les compositions présentent un diffractogramme caractéristique des phases amorphes.

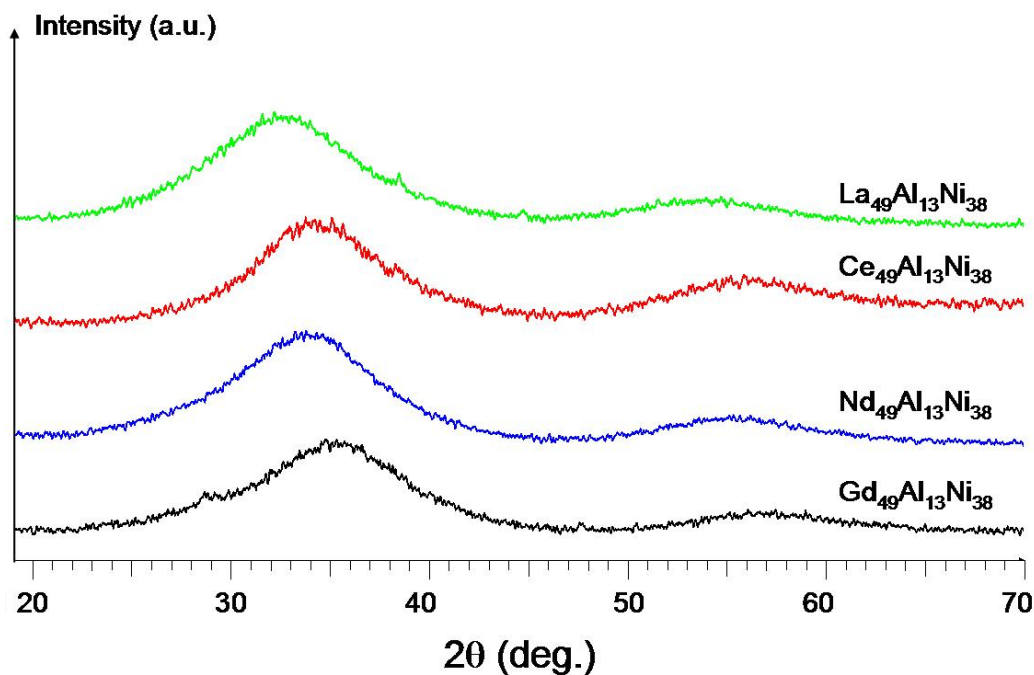


Figure 2.19: Evolution des DRX en fonction du solvant.

L'état amorphe des échantillons est confirmé par diffraction électronique comme le montre l'image obtenue par diffraction électronique (figure 2.20).

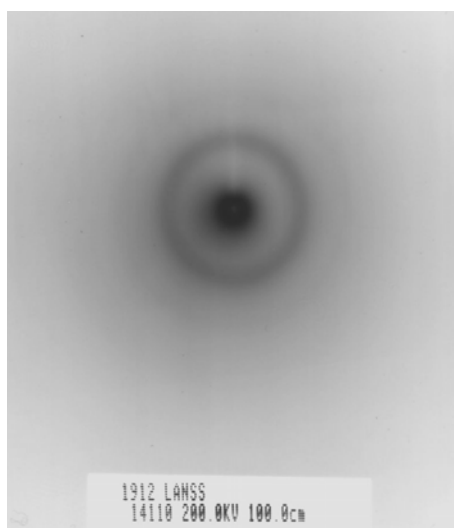


Figure 2.20 : Image de diffraction électronique obtenue par microscopie électronique à transmission d'un échantillon de $La_{49}Al_{13}Ni_{38}$.

Enfin, l'état amorphe est également confirmé par analyse thermique (DSC). Cette dernière technique permet en plus d'avoir une estimation de l'aptitude à la vitrification pour ces compositions à partir des paramètres $\Delta T = T_X - T_g$, caractéristique de la stabilité du verre vis-

à-vis du chauffage, et $\gamma = T_x/(T_g+T_1)$, facteur représentatif de l'aptitude à la vitrification pour de nombreux verres métalliques [101].

Comme il est possible de constater, seules les compositions $Ce_{70}Al_{15}Ni_{15}$ et $Ce_{66}Al_{17}Ni_{17}$ n'ont pas été obtenues totalement amorphes après melt-spinning. Tous les autres alliages ont été vitrifiés avec succès. Le tableau 2.3 résume les caractéristiques structurales et thermiques des alliages réalisés à partir de l'approche prédictive développée dans cette partie. Les deux dernières colonnes de ce tableau montrent respectivement le domaine de surfusion ΔT et γ . Pour les verres $La_{49}Al_{13}Ni_{38}$, $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Ce_{49}Ga_{13}Ni_{38}$, les mesures n'ont pas été menées jusqu'à la fusion totale (liquidus) des alliages.

Tableau 2.3 : Tableau résumant les résultats des caractérisations des alliages synthétisés. Les températures présentées ici ont été obtenues pour des vitesses de chauffe de 40 K/min.

Composition	Phases présentes après melt-spinning ^a	T _g (K)	T _x (K)	T _m (K)	T ₁ (K)	ΔT (K)	γ
Ce ₄₉ Al ₁₃ Ni ₃₈	A	447	471	733	736	24	0.398
Ce ₅₂ Al ₁₆ Ni ₃₂	A	461	495	728	733	34	0.415
Ce ₆₆ Al ₁₇ Ni ₁₇	A+C	-	-	-	-	-	-
Ce ₇₀ Al ₁₅ Ni ₁₅	A+C	-	-	-	-	-	-
Ce ₄₉ Ga ₁₃ Ni ₃₈	A	450	483	739	-	33	0.406 ^c
La ₄₉ Al ₁₃ Ni ₃₈	A	483	512	741	-	29	0.418 ^c
Nd ₄₉ Al ₁₃ Ni ₃₈ ^b	A	521	545	810	-	24	0.409 ^c
Gd ₄₉ Al ₁₃ Ni ₃₈ ^b	A	-	-	-	-	-	-

^a A et C signifient respectivement amorphe et cristallisé

^b La composition n'a pas été caractérisée par DSC

^c Calculé avec la valeur T_m à la place de T₁

Ces résultats confirment que l'approche développée dans le cadre de cette étude permet d'estimer avec succès le domaine de vitrification des alliages à base de terre rare. Quasiment toutes les compositions synthétisées dans le domaine prédit par l'approche ont été obtenues amorphes.

2.4.2. Etude de Ce_2Ni_2Ga

2.4.2.1. Caractérisation structurale

D'après le domaine de vitrification évalué précédemment, les systèmes $Ce-Al-Ni$ et $Ce-Ga-Ni$ ont le même domaine de vitrification car Ga et Al jouent le même rôle dans ce modèle.

La composition $Ce_{40}Ga_{20}Ni_{40}$ est à l'extérieur de ce dernier mais elle reste néanmoins proche du domaine de vitrification théorique. L'alliage $Ce_{40}Ga_{20}Ni_{40}$ correspond au composé défini Ce_2Ni_2Ga qui possède de bonnes propriétés thermoélectriques [55, 56]. Ce composé a été vitrifié par melt-spinning. Les échantillons ont été préparés dans les conditions décrites précédemment.

La figure 2.21 montre les diffractogrammes de l'échantillon cristallisé obtenu par fusion puis recuit à 350°C pendant 7 jours, et de l'échantillon obtenu par melt-spinning. Le diffractogramme de l'échantillon cristallisé présente des pics caractéristiques d'une maille orthorhombique (type Mo_2NiB_2 ; groupe d'espace $Immm$) avec comme paramètres $a = 8.45 \text{ \AA}$, $b = 5.43 \text{ \AA}$ et $c = 4.31 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées précédemment par Romaka *et al.* [92] pour le composé proche $Ce_2Ni_{2.15}Ga_{0.85}$. A l'inverse, le diffractogramme du composé obtenu par melt-spinning ne présente aucun pic de diffraction mais seulement un large halo centré autour de $2\theta = 34^\circ$, caractéristique des phases amorphes.

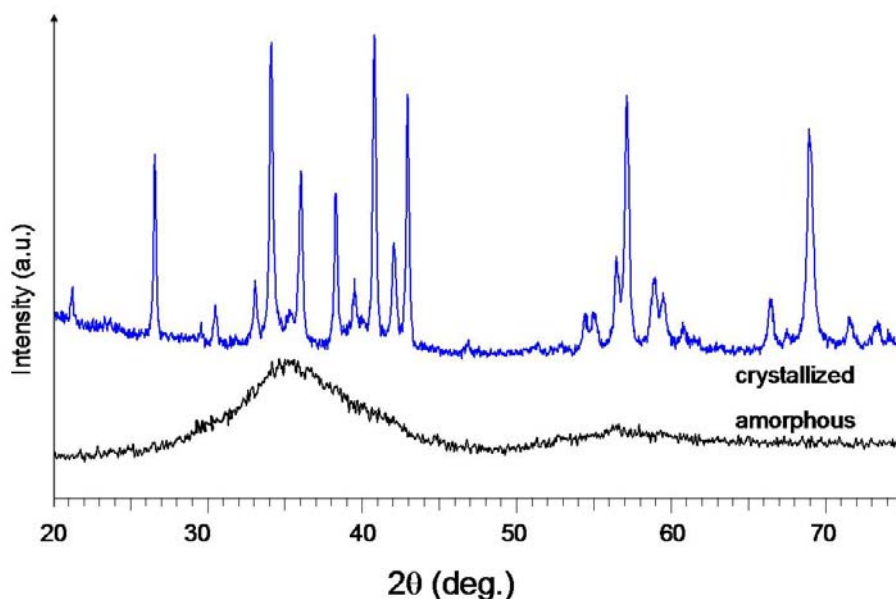


Figure 2.21 : DRX de l'échantillon cristallisé (en haut) et amorphe (en bas) de Ce_2Ni_2Ga .

L'état amorphe est confirmé par analyse thermique (figure 2.22) où deux pics intenses de cristallisation sont visibles à 557 K et 627 K. La température de transition vitreuse n'est pas clairement décelable néanmoins certains verres métalliques présentent un comportement thermique similaire [102].

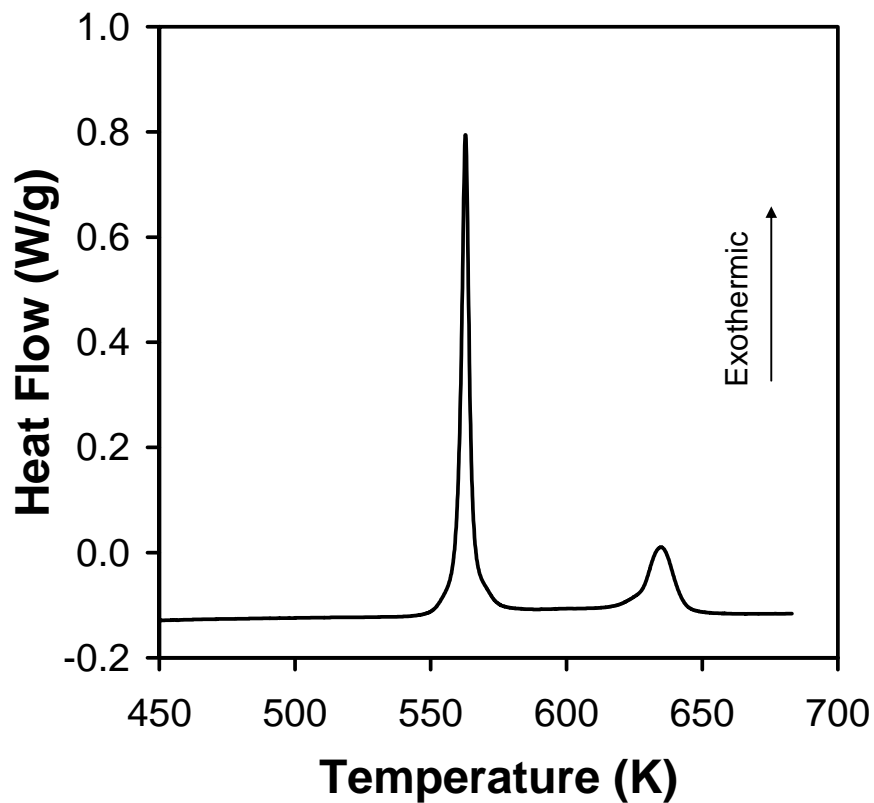


Figure 2.22: Thermogramme DSC des rubans de Ce_2Ni_2Ga obtenus après melt-spinning.

2.4.2.2. Caractérisation des propriétés magnétiques et de transport

✧ Propriétés magnétiques

Les courbes de susceptibilité magnétique relatives aux alliages Ce_2Ni_2Ga cristallisé et amorphe sont présentées figure 2.23.

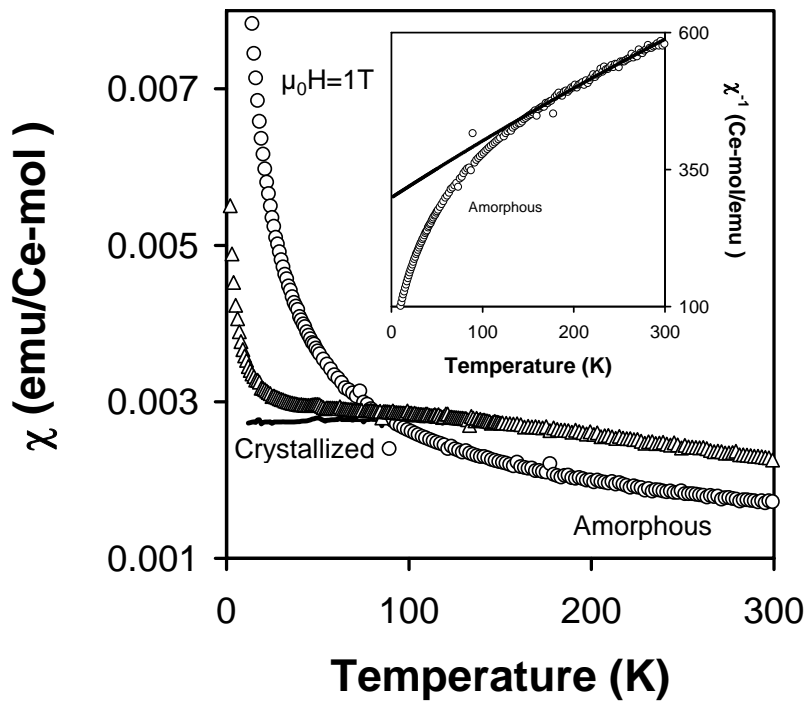


Figure 2.23 : Susceptibilité magnétique $\chi(T)$ de Ce_2Ni_2Ga amorphe et cristallisé. Le trait plein représente la susceptibilité corrigée $\chi_{corr}(T)$, tandis que l'insert représente la susceptibilité réciproque pour l'échantillon amorphe. Le trait plein représente dans ce cas la loi de Curie-Weiss.

La courbe relative à l'échantillon cristallisé met en évidence la valence intermédiaire du cérium. La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss de 300 à 120-100 K puis devient constante (indépendante de la température) entre 120-100 K et 30 K. Enfin, elle augmente rapidement en dessous de 30 K. Cette brusque augmentation de la susceptibilité (χ) est principalement attribuée à la présence d'impuretés de Ce_2O_3 ce qui confirme les observations de Menon *et al.* [103] et de Bobet *et al.*[104]. En dessous de 120 K, χ peut être exprimée par $\chi = \chi_0 + nC/T$ où χ_0 représente les contributions de Pauli, diamagnétiques et autres contributions indépendantes de la température et n la proportion de moments de Ce^{3+} stables présents dans l'alliage ($C = 0.807$ emu K/Ce-mol). La régression donne les valeurs suivantes : $\chi_0 = 2.33 \cdot 10^{-3}$ emu/Ce-mol et $n = 1.07 \cdot 10^{-2}$. La susceptibilité corrigée qui ne tient pas compte des impuretés ($\chi_{corr} = \chi - nC/T$) est présentée en trait plein figure 2.23 et peut être discutée en terme de température de Kondo (T_K) relative aux fluctuations de spins de type Kondo [105]. Dans ce modèle, T_K est définie par $T_K = C/2\chi_0$ et a été estimée à 173 K. Ce même modèle implique également que la courbe $\chi_{corr} = f(T)$ présente un large maximum à T_{max}

= $T_K/2 = 86$ K. La valeur de T_{max} estimée graphiquement est de 80-100 K, ce qui est très proche de la valeur calculée précédemment. Néanmoins, cette valeur reste largement inférieure à la valeur obtenue par Kaczorowski *et al.* [55] pour le même composé ($T_K = 270$ K et $T_{max} = 135$ K). Dans tous les cas, la susceptibilité de l'échantillon cristallisé de $Ce_{40}Ga_{20}Ni_{40}$ montre bien qu'il s'agit d'un composé de valence intermédiaire.

Parallèlement, la susceptibilité magnétique de l'échantillon amorphe ne présente pas de domaine indépendant de la température. En effet, elle décroît de manière continue lorsque la température augmente. Aucune température T_{max} n'est observée, ce qui montre qu'il n'y a pas d'interactions de type Kondo. De plus, à haute température ($T > 150$ K) la susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss : $\chi = C/(T - \theta_p)$ relative aux composés paramagnétiques, avec C la constante de Curie-Weiss et θ_p la température paramagnétique de Curie. Le moment effectif obtenu expérimentalement ($\mu_{eff} = \sqrt{8C}$) est de $2.46 \mu_B$ ce qui est proche des $2.54 \mu_B$ du cérium trivalent (Ce^{3+}) et qui montre qu'il y a bien eu un changement de valence avec la vitrification. Par ailleurs, la valeur très négative de θ_p (-251 K) sous-entend des interactions électroniques importantes [106] comme pour les composés magnétiques frustrés. A basse température ($T < 100$ K), $\chi(T)$ dévie fortement de la loi de Curie-Weiss, probablement à cause de la dépopulation thermique des niveaux induits par le champ électrique cristallin [107].

La vitrification semble donc avoir entraîné un changement de valence dans l'alliage Ce_2Ni_2Ga . Ce dernier est passé d'un comportement de composé de valence intermédiaire à l'état cristallin, à un comportement de valence triple à l'état amorphe.

✧ Mesures de chaleur spécifique

Les figures 2.24 et 2.25 mettent en évidence l'influence de la vitrification sur la chaleur spécifique du matériau. La figure 2.24 montre la dépendance de C_p en fonction de T pour les deux échantillons amorphe et cristallisé. Une légère différence est visible entre les deux échantillons. La chaleur spécifique de l'échantillon amorphe est supérieure à celle du cristallisé pour des températures inférieures à 25 K et inversement pour des températures supérieures à 25 K.

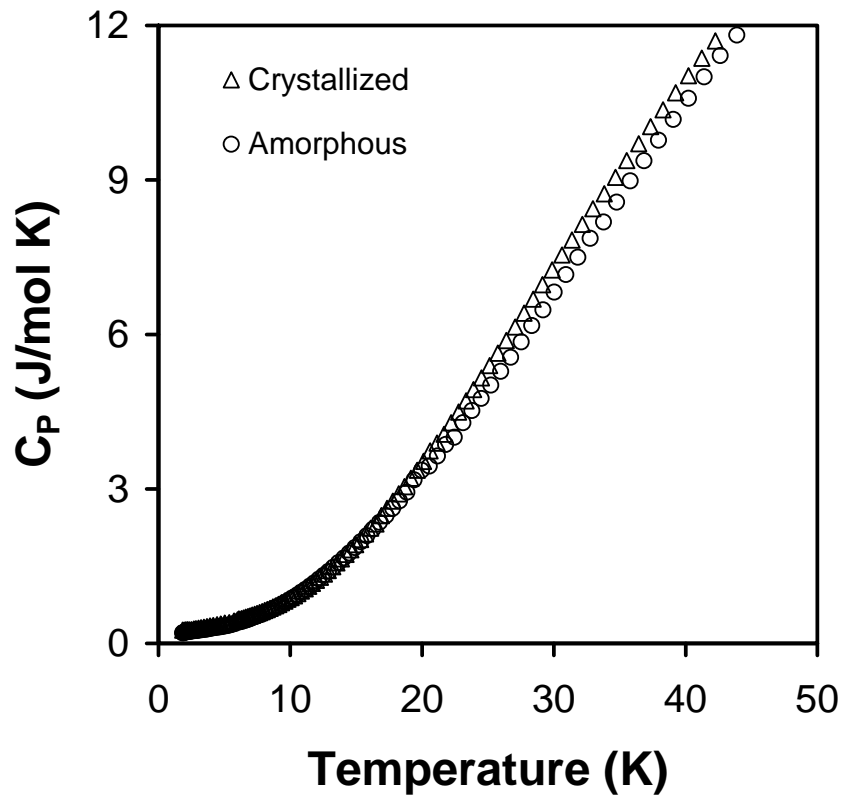


Figure 2.24: Mesures de chaleur spécifique à pression constante en fonction de la température de Ce_2Ni_2Ga amorphe (cercles) et cristallisé (triangles)..

A basse température cette différence est plus visible en traçant C_P/T en fonction de T^2 (figure 2.25).

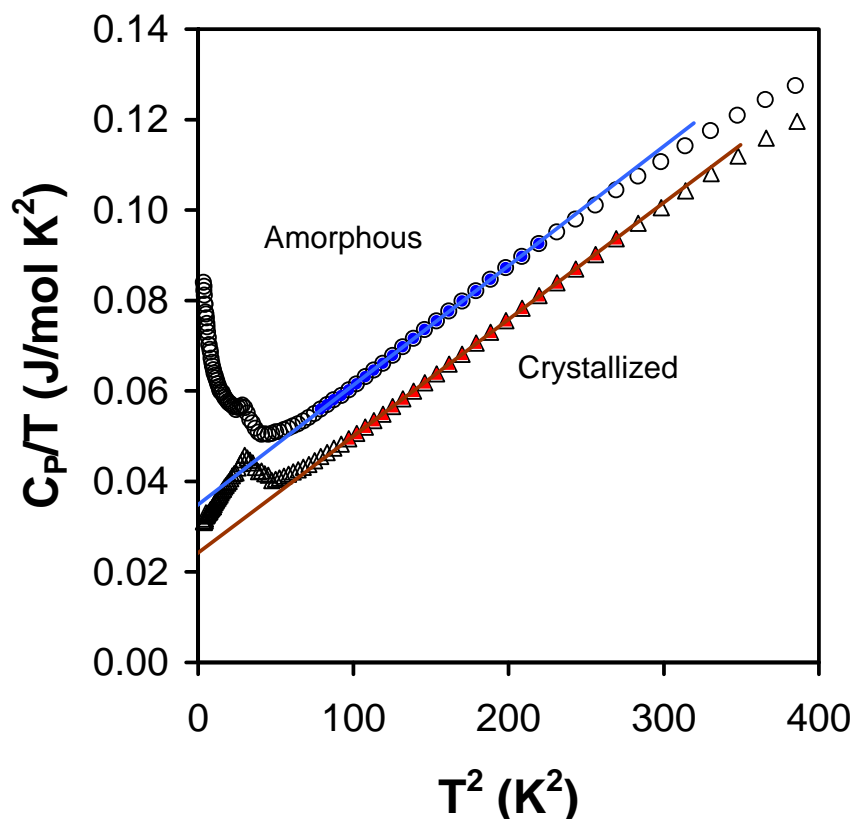


Figure 2.25 : C_p/T en fonction de T^2 pour les échantillons amorphe (cercles) et cristallisé (triangles) de Ce_2Ni_2Ga avec le domaine linéaire permettant d'extrapoler θ_D et γ . Les droites représentent l'équation $C_p/T = \gamma + \beta T^2$.

Les valeurs de θ_D et γ peuvent alors être calculées à partir des données basse température. Un domaine linéaire est observé entre 9 et 17 K (soit 81 et 289 K^2) pour les deux échantillons. Une régression linéaire permet d'en déduire les valeurs de θ_D et γ d'après les équations 2.12 et 2.13 (cf. p.42, chapitre 2.3.2) :

(a) Pour l'échantillon cristallisé : $\gamma = 24.2$ mJ/mol K^2 et $\theta_D = 196$ K

(b) Pour l'amorphe : $\gamma = 34.9$ mJ/mol K^2 et $\theta_D = 195$ K

Une transition magnétique en forme de "λ" est observée vers 5-6 K dans les deux échantillons, elle a été attribuée à des impuretés d'oxyde de cérium (Ce_2O_3) [108] qui s'ordonnent magnétiquement autour de 6.3 K. L'échantillon amorphe se différencie clairement du cristallisé à basse température par le fait que C_p/T dévie considérablement du modèle de Debye et atteint à 2 K une valeur de 84 mJ/mol K^2 . Un comportement similaire a été observé dans d'autres composés considérés comme des verres de spins désordonnés non-

magnétiques. Ces valeurs restent cependant nettement inférieures aux valeurs obtenues pour des amorphes de *Ce-Si* où à basse température la courbe dévie pour atteindre des valeurs allant jusqu'à 450 mJ/mol K [109]. Ce verre métallique ne peut donc être considéré comme un fermion lourd [110]. Dans le cas présent, ce comportement peut également être interprété comme dû à la transition de l'état de valence intermédiaire du cérium à l'état trivalent, ce qui rejoint le résultat observé à partir des mesures magnétiques [111]. En ce qui concerne les températures de Debye, elles sont très proches dans les deux cas, amorphe et cristallisé. Ce résultat est inattendu et tend à montrer que la contribution phononique n'est pas affectée par la vitrification.

Les mesures de chaleur spécifique dans le cas de *Ce₂Ni₂Ga* corroborent l'hypothèse d'une transition de valence en passant de l'état cristallisé à l'état amorphe : valence intermédiaire → valence triple. La température de Debye du matériau par contre, ne semble être que faiblement affectée par la vitrification, ce qui tend à indiquer, que la conductivité thermique n'a pas été diminuée après vitrification. Ce point est un résultat inattendu dans la mesure où, le désordre est censé augmenter la dispersion des phonons, et donc diminuer la conductivité thermique.

✧ *Mesures de résistivité*

La figure 2.26 montre quant à elle, comment évolue la résistivité électrique de la phase *Ce₂Ni₂Ga* lorsque celle-ci est vitrifiée. L'échantillon cristallisé présente une courbure en S sans maximum, tandis que l'échantillon amorphe possède une résistivité électrique quasiment indépendante de la température.

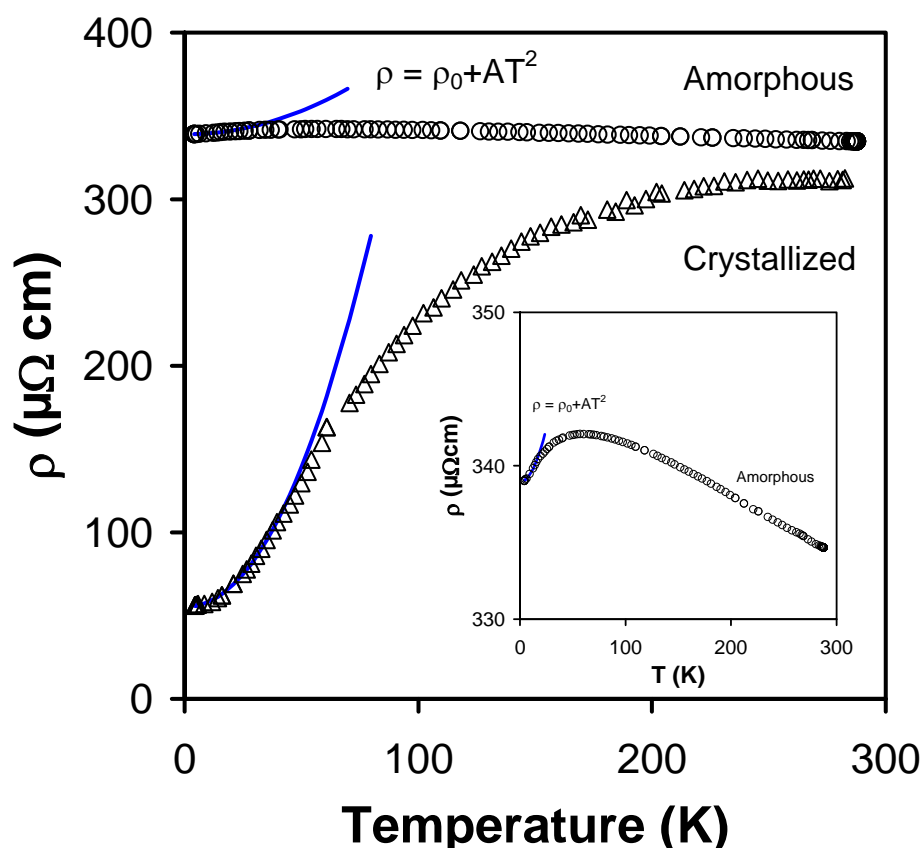


Figure 2.26 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Ga}$ amorphe (cercles) et cristallisé (triangles). Le trait plein représente la loi en AT^2 à basse température. L'insert représente un zoom de la résistivité des rubans amorphes.

En ce qui concerne l'échantillon cristallisé, ce type d'évolution est généralement caractéristique des systèmes à valence intermédiaire où existent des interactions Kondo cohérentes [112, 113]. En effet, la chute de la résistivité en dessous de 150 K peut être attribuée à la contribution de ces dernières même si aucune valeur négative de la dérivée de la résistivité par rapport à la température ($\partial\rho(T)/\partial T < 0$) n'a pu être observée dans le domaine de température étudié (4.2-300 K) [114]. Les valeurs de résistivité ainsi que le rapport de résistivité résiduelle ($\text{RRR} = \rho_{4.2\text{K}}/\rho_{278\text{K}} = 0.18$) sont supérieures aux valeurs obtenues dans la littérature [55], ce qui peut être attribué aux joints de grains et fissures contenus dans le matériau, et obtenus après traitement thermique [95]. A basse température, la résistivité électrique peut être modélisée par une loi de type : $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$. Une dépendance en T^2 est caractéristique d'un liquide de Fermi de type Kondo [115, 116]. Pour $T < 40$ K, les paramètres suivants sont obtenus : $\rho_0 = 55.3 \mu\Omega \text{ cm}$, $A = 0.023 \mu\Omega \text{ cm/K}^2$ et $n = 2.1$. Les

valeurs de ρ_0 et A sont similaires aux valeurs obtenues par Niepmann *et al.* [115] et Kaczorowski *et al.* [117] pour les alliages Ce_2Ni_2Cd et Ce_2Ni_2In . Le facteur exponentiel 2.1 confirme la dépendance en T^2 de la résistivité, et donc le comportement de liquide de Fermi. Plus encore, la valeur positive de A , autrement dit la courbure négative de la courbe $\rho(T)$, indique la présence d'interactions de type Kondo, et donc d'une valence intermédiaire [115].

L'échantillon amorphe par contre, présente un comportement quasi linéaire dans tout le domaine de température 4.2-300 K ($\partial\rho(T)/\partial T = - 3.87.10^{-2} \mu\Omega \text{ cm/K}$). Une résistivité élevée ($\sim 340 \mu\Omega \text{ cm}$) est en accord avec la littérature [115, 118]. A basse température (jusqu'à 4.2 K) la valeur de A est très faible ($0.0056 \mu\Omega \text{ cm/K}^2$), ce qui montre que les rubans amorphes ne présentent plus de comportement de liquide de Fermi. La règle de Mooji stipulant que pour une résistivité résiduelle $\rho_0 > 150 \mu\Omega \text{ cm}$, $\partial\rho(T)/\partial T$ doit être négatif, est respectée [118].

Nous voyons donc que la vitrification affecte les propriétés de transport électronique dans le matériau. Le comportement résistif caractéristique des composés à valence intermédiaire et des composés de Fermions lourds n'est plus visible après vitrification.

✧ *Propriétés thermoélectriques : mesures Seebeck*

Finalement, la figure 2.27 présente la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour Ce_2Ni_2Ga .

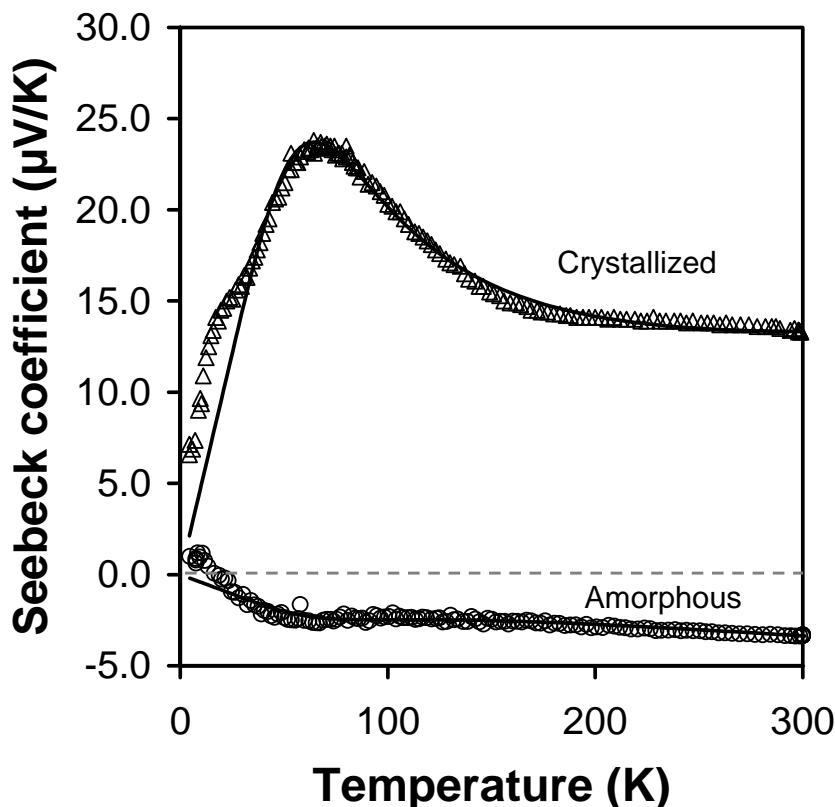


Figure 2.27 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les échantillons amorphe (cercles) et cristallisé (triangles) de Ce_2Ni_2Ga . Le trait plein représente le modèle (Eq. 2.19).

Globalement, la courbe de l'échantillon cristallisé présente un coefficient S positif sur tout le domaine de températures (4.2-300 K) avec deux maxima autour de 20 K et 70 K. Le maximum est de 23-24 $\mu V/K$ pour Ce_2Ni_2Ga à 70 K, ce qui est cohérent avec la littérature [55]. Au-delà ($T > 150$ K), la dépendance de S par rapport à T devient linéaire. Les valeurs du coefficient S se situent entre 10 et 15 $\mu V/K$.

A l'opposé, les valeurs de S pour Ce_2Ni_2Ga amorphe sont pratiquement constantes à partir de 70 K. En effet, S décroît linéairement de 2 à -2 $\mu V/K$ entre 0 et 70 K, puis se stabilise autour de -2/-3 $\mu V/K$, ce qui correspond aux valeurs généralement observées pour d'autres verres métalliques [119-122].

Pour mieux comprendre les raisons de ce changement de comportement nous avons cherché à modéliser ce comportement. Un modèle dit de deux bandes, présenté précédemment par Kaczorowski *et al.* [55, 56, 123] a été choisi. La densité d'état au niveau de Fermi ε_F est alors donnée par :

$$N_F(E) \propto \frac{\Gamma_F}{\varepsilon_F^2 + \Gamma_F^2} \quad \text{Eq. 2.16}$$

où Γ_F représente l'étalement autour du niveau de Fermi.

S peut alors s'exprimer par (Eq. 2.17) :

$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B T}{3|e|} \times \left. \frac{\partial \ln N_F(E)}{\partial E} \right|_{E_F} = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{k_B}{|e|} \times \frac{T \varepsilon_F}{\left(\frac{\pi^2}{3}\right) \Gamma^2 + (\varepsilon_F^2 + \Gamma_F^2)}$$

Γ_F est supposé dépendre de la température :

$$\Gamma_F = T_F \exp(-T_F / T) \quad \text{Eq. 2.18}$$

Aux basses températures, l'effet Kondo conduit à la formation d'une résonance, dite d'Abrikosov-Suhl, au niveau de Fermi ε_F et sa largeur est donnée par T_F [124]. Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont permis de montrer qu'il fallait introduire un second terme dans l'expression de S qui prend en compte la diffusion non-magnétique des électrons de la bande de conduction $5d-6s$. Finalement l'expression de S devient :

$$S(T) = a \frac{T \varepsilon_F}{\varepsilon_F^2 + [T_F \exp(-T_F / T)]^2} + bT \quad \text{Eq. 2.19}$$

avec a , b , ε_F , et T_F les paramètres de régression.

Les paramètres avec a , b , ε_F , et T_F ont été obtenus en appliquant la méthode des moindres carrés. Les résultats sont les suivants :

(1) Pour l'alliage cristallisé : $a = 15.3 \mu\text{V/K}$, $\varepsilon_F = 30.7 \text{ K}$, $T_F = 132 \text{ K}$ et $b = -0.013 \mu\text{V/K}^2$.

En accord avec la théorie de valence intermédiaire, $\varepsilon_F \ll T_F$. Le paramètre a est également caractéristique des composés de valence intermédiaire.

(2) Pour l'alliage amorphe : $a = -1.8 \mu\text{V/K}$, $\varepsilon_F = 41.7 \text{ K}$, $T_F = 100 \text{ K}$ et $b = -0.006 \mu\text{V/K}^2$.

Le rapport ε_F / T_F est grossièrement deux fois plus important, le paramètre a est dix fois plus faible et négatif, ce qui semble indiquer une valence intermédiaire moins prononcée. Ce comportement de $S(T)$ dans le cas de l'échantillon amorphe semble indiquer que $N_F(E)$ est constant, faible et indépendant de la température. Ce comportement est difficile à expliquer mais il semble toutefois qu'il soit caractéristique des systèmes où le couplage de la bande f et de la bande de conduction soit faible [125]. En effet, le même changement de comportement de $S(T)$ a été

observé pour des thermoélectriques après hydruration [126], or cette dernière a pour conséquence de faire transiter le cérium de valence intermédiaire à valence triple. Il semble donc que l'ordre local du cérium dans le verre et dans le cristal ne soit pas le même. Enfin, le paramètre b qui représente le terme de diffusion est deux fois plus faible que dans le cas de l'échantillon cristallisé. Cette observation montre que le libre parcours moyen des électrons de conduction est plus faible dans le cas de l'amorphe, ce qui est cohérent avec les mesures de résistivité électrique.

En conclusion, il apparaît que la vitrification supprime l'effet Kondo et donc la valence intermédiaire. Or c'est justement le couplage, entre l'électron $4f$ et les électrons de la bande de conduction, qui induit une valence intermédiaire et permet d'avoir un comportement thermoélectrique intéressant. Dans l'échantillon amorphe le cérium devient trivalent, ce qui a pour conséquence de détériorer le bon pouvoir thermoélectrique de Ce_2Ni_2Ga .

2.4.3. *Etude de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$*

2.4.3.1. *Caractérisation structurale*

Nous avons voulu compléter l'étude précédente en substituant l'aluminium au gallium. Il se trouve que Ce_2Ni_2Al n'existe pas mais que c'est $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$ [92] qui est le composé isomorphe correspondant. Tout comme Ce_2Ni_2Ga , $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$ possède un comportement de valence intermédiaire qui lui confère des propriétés physiques intéressantes et notamment un bon pouvoir thermoélectrique. En suivant le même raisonnement que précédemment, nous avons donc voulu vitrifier $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$. La figure 2.28 montre qu'il n'a malheureusement pas été possible de vitrifier totalement ce composé.

En effet, après melt-spinning, des pics de diffraction subsistent, révélant ainsi la présence de cristallites. Contrairement donc à $Ce-Ga-Ni$, il s'est avéré que le domaine de vitrification expérimentale correspond mieux au domaine de vitrification théorique déterminé précédemment pour $Ce-Al-Ni$.

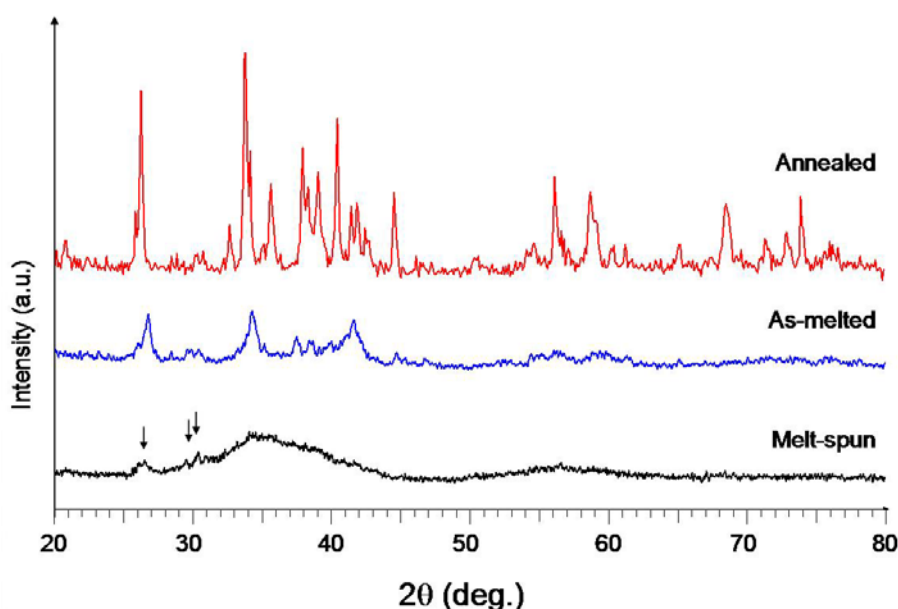


Figure 2.28 : Diffractogrammes RX de $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$ obtenus après fusion HF (en bleu, au milieu), après recuit (en rouge, en haut) et après melt-spinning (en noir, en bas). Les flèches montrent les pics de diffraction présents dans l'échantillon après melt-spinning.

La composition $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ qui est proche de $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$ et qui est contenue dans ce domaine théorique a donc été retenue puisque vitrifiable. La figure 2.29 montre le diffractogramme RX (figure 2.29) des échantillons avant et après melt-spinning.

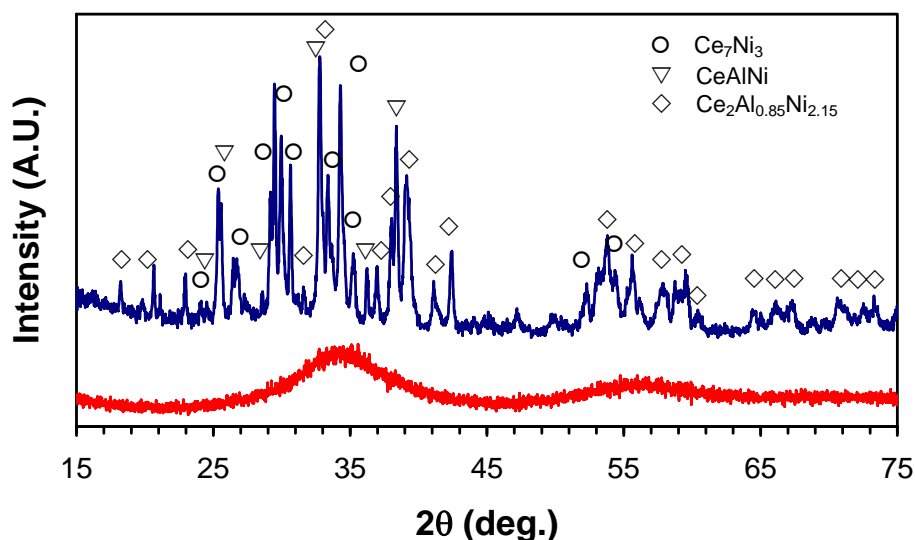


Figure 2.29 : Diffractogrammes RX de $Ce_{39}Al_{13}Ni_{38}$ obtenus après fusion HF (en bleu, au milieu), après recuit (en rouge, en haut) et après melt-spinning (en noir, en bas). Les flèches montrent les pics de diffraction présents dans l'échantillon après melt-spinning.

La figure 2.30 montre le thermogramme obtenu par analyse DSC de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ qui montre l'existence d'une transition vitreuse endothermique à partir de 445 K, suivie de pics exothermiques correspondant à la cristallisation (470 K et 540 K), ce qui confirme l'état amorphe.

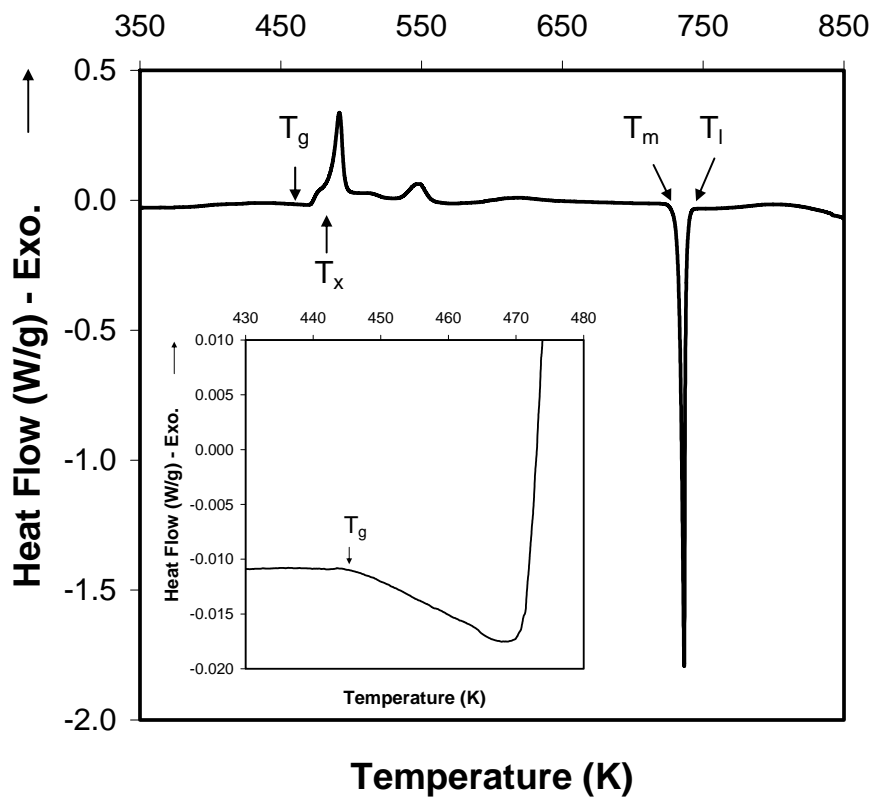


Figure 2.30 : DSC de l'échantillon amorphe de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ obtenu après melt-spinning. L'insert montre un agrandissement du domaine de transition vitreuse.

2.4.3.2. Caractérisation des propriétés de transport et magnétiques

✧ Propriétés magnétiques

La figure 2.31 présente les résultats des mesures magnétiques effectuées sur l'échantillon amorphe de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et cristallisé $Ce_{2}Ni_{2.15}Al_{0.85}$.

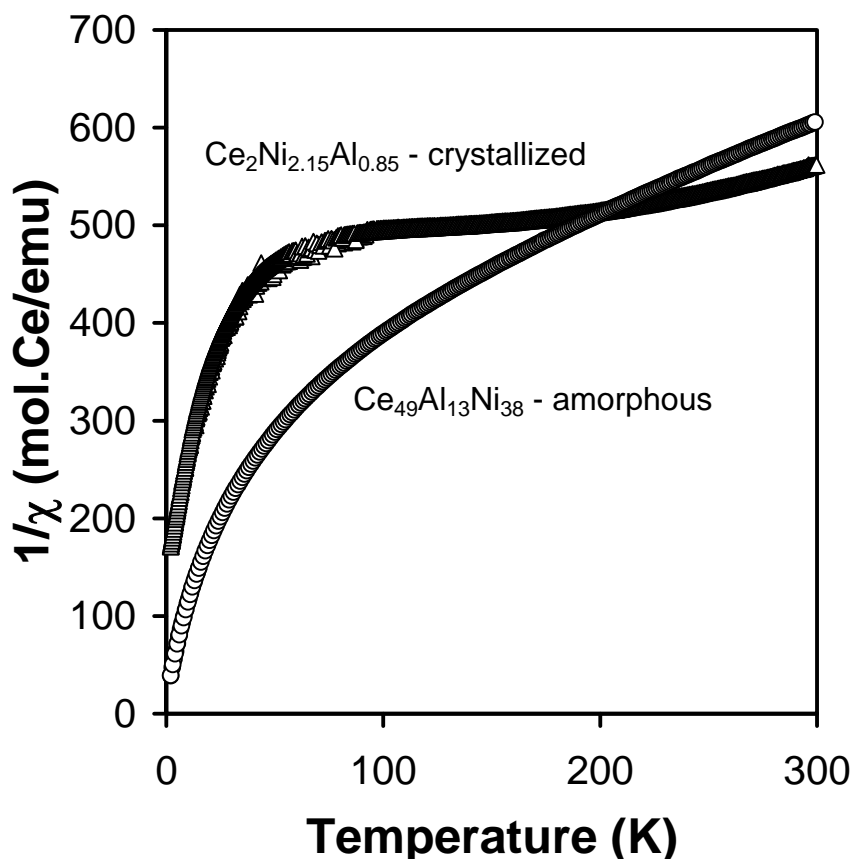


Figure 2.31 : Variation de la susceptibilité magnétique réciproque $1/\chi$ en fonction de T pour $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphe et $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$ cristallisé.

Pour des températures $T > 100$ K, l'échantillon amorphe suit une loi de type Curie-Weiss modifiée : $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$ avec $\chi_0 = 1.45 \cdot 10^{-4}$ emu/mol-Ce, $C = 0.438$ emu K/mol-Ce et $\theta_p = -128$ K. Aucun domaine où la susceptibilité magnétique est indépendante de la température n'est visible, ce qui tend à dire que le composé $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphe n'est pas un composé de type Kondo.

En comparaison, la variation de la susceptibilité magnétique réciproque du composé $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$ cristallisé qui est la phase majoritaire dans $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ cristallisé ($Ce_{49}Al_{13}Ni_{38} \rightarrow 3.16 Ce_7Ni_3 + 12.25 Ce_2Al_{0.85}Ni_{2.15} + 2.39 CeAlNi$) est tracée sur le même graphique (figure 2.31). La susceptibilité réciproque de ce composé est similaire à celle de Ce_2Ni_2Ga , elle est donc caractéristique d'un composé de valence intermédiaire. Il est en particulier possible d'observer un domaine de températures (75 – 175 K) où χ^{-1} (ou χ) est indépendant de la température. En dessous de 75 K, χ^{-1} diminue avec la température (respectivement χ augmente), ce qui correspond à la contribution de moments magnétiques stables de Ce^{3+} dus à la présence d'impuretés d'oxydes de cérium [103, 104]. En dessous de 175 K, la susceptibilité

magnétique de $Ce_2Ni_{2.15}Al_{0.85}$ s'exprime comme la somme d'une contribution des impuretés et une contribution indépendante de T : $\chi = \chi_0 + nC/T$ avec $\chi_0 = 1.86 \cdot 10^{-3}$ emu/mol-Ce et $n = 20.6 \cdot 10^{-3}$. Dans le cas présent, C correspond à la constante de Curie de Ce^{3+} ($C = 0.807$ emu K/mol-Ce) et n est la fraction d'impuretés. La variation de la susceptibilité magnétique corrigée en fonction de T : $\chi_{\text{corr}} = \chi - nC/T$ peut être discutée comme précédemment en termes de température de Kondo (T_K) relative aux fluctuations de spins de type Kondo [105]. Dans ce modèle, T_K est définie par $T_K = C/2\chi_0$ ce qui a été estimé à 217 K. La courbe $\chi_{\text{corr}} = f(T)$ devrait donc exhiber un large maximum à $T_{\text{max}} = T_K/2 = 108$ K d'après la valeur de T_K ci-dessus. La valeur de T_{max} , estimée à partir du graphique à 120-135 K, est proche de la valeur calculée. Ces valeurs sont finalement comparables aux valeurs déterminées précédemment pour Ce_2Ni_2Ga [55].

Il apparaît donc que la phase $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphe, comme dans le cas de Ce_2Ni_2Ga , ne présente pas d'effet Kondo.

✧ *Mesures de chaleur spécifique*

La figure 2.32 montre la variation de C_P en fonction de T tandis que l'insert met en avant la variation de C_P/T en fonction de T^2 . A basse température, les valeurs expérimentales dévient fortement du model de Debye, ce qui peut être attribué à une transition de valence. Une augmentation de C_P/T est observée, et un domaine linéaire peut être observé entre 8.5 et 15 K (soit 72 et 225 K²). Les valeurs de $\theta_D = 180$ K, et de $\gamma = 52$ mJ/mol K², ont été calculées par régression linéaire dans ce domaine.

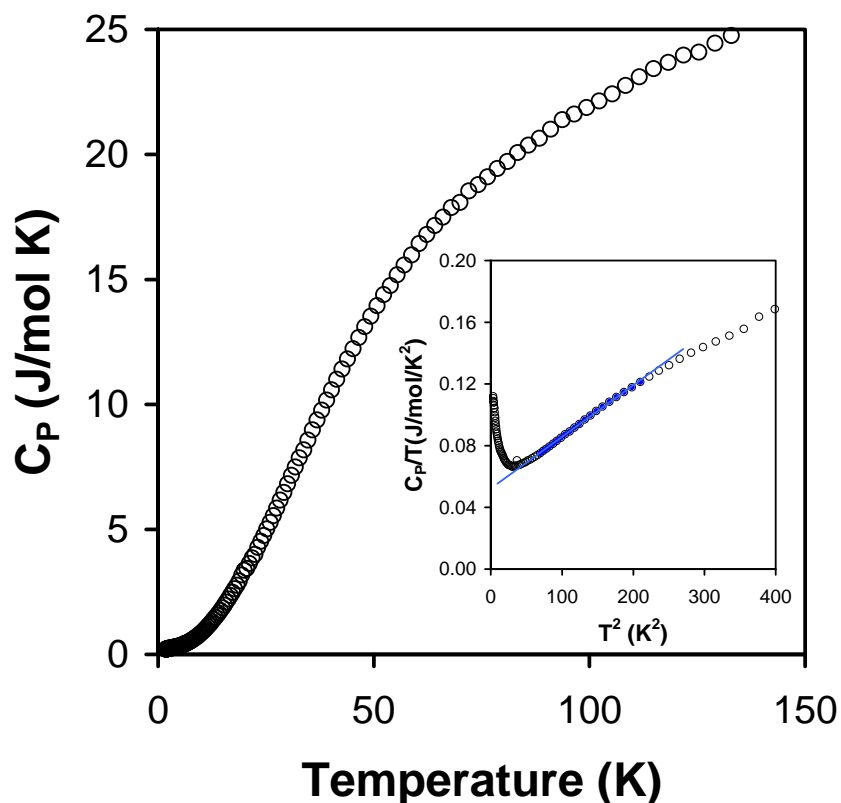


Figure 2.32 : Mesures de chaleur spécifique en fonction de la température pour l'échantillon amorphe de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ obtenu après melt-spinning. L'insert montre la variation à basse température de C_P/T en fonction de T^2 avec le domaine linéaire permettant d'extrapoler θ_D et γ . La droite représente l'équation $C_P/T = \gamma + \beta T^2$.

✧ Propriétés thermoélectriques : mesures Seebeck

Finalement, les mesures de $S(T)$ (figure 2.33) montrent que comme dans le cas de Ce_2Ni_2Ga , les bonnes propriétés thermoélectriques de l'échantillon cristallisé sont détériorées après vitrification.

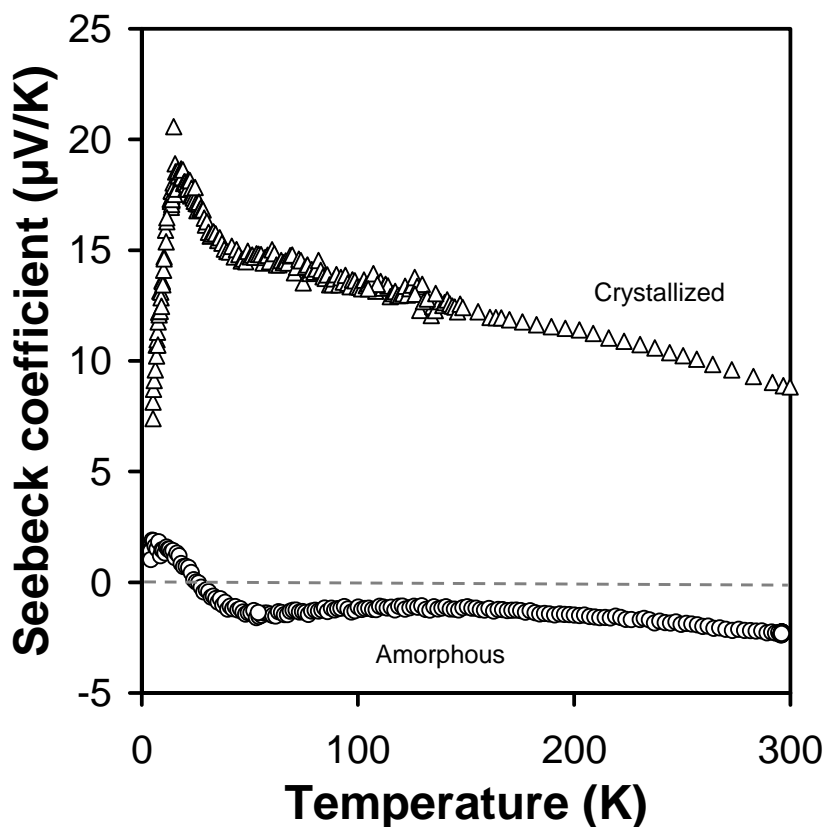


Figure 2.33 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les échantillons amorphe (cercles) et cristallisé (triangles) de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$.

L'échantillon de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ cristallisé présente un seul maximum étroit, autour de 20 K. Au-delà, à partir de 60 K la dépendance de S par rapport à T devient linéaire. Les valeurs du coefficient S se situent entre 10 et 15 $\mu V/K$. Le maximum est 18-19 $\mu V/K$ à 20 K. Pour l'échantillon amorphe par contre, S est pratiquement indépendant de la température à partir de 70 K. En effet, S décroît linéairement de 2 à -2 $\mu V/K$ entre 0 et 70 K, puis se stabilise autour de -2/-3 $\mu V/K$ au-delà de 70 K.

L'effet Kondo qui est à l'origine d'un coefficient S plus important, est donc détérioré après vitrification.

2.4.4. Etude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $(Gd, Nd)_{49}Al_{13}Ni_{38}$

2.4.4.1. Propriétés magnétiques

Pour étudier les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des verres métalliques $(Gd, Nd)_{49}Al_{13}Ni_{38}$ nous avons choisi de comparer les verres de compositions $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR = La, Ce, Nd$ et Gd .

Les figures 2.34 et 2.35 regroupent respectivement, les mesures de susceptibilité magnétique des verres $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $La_{49}Al_{13}Ni_{38}$, et d'aimantation rapportée au champ appliqué pour les verres $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$. Le verre $La_{49}Al_{13}Ni_{38}$ possède un comportement diamagnétique (susceptibilité négative sur tout le domaine de températures). Le verre de cérium $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$, a un comportement a priori paramagnétique, tandis que les verres $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ possèdent apparemment une température de transition, caractéristique d'un changement de phase magnétique, passage d'un état magnétiquement désordonné (paramagnétique) à un état ordonné (ferro- ou ferri- magnétique).

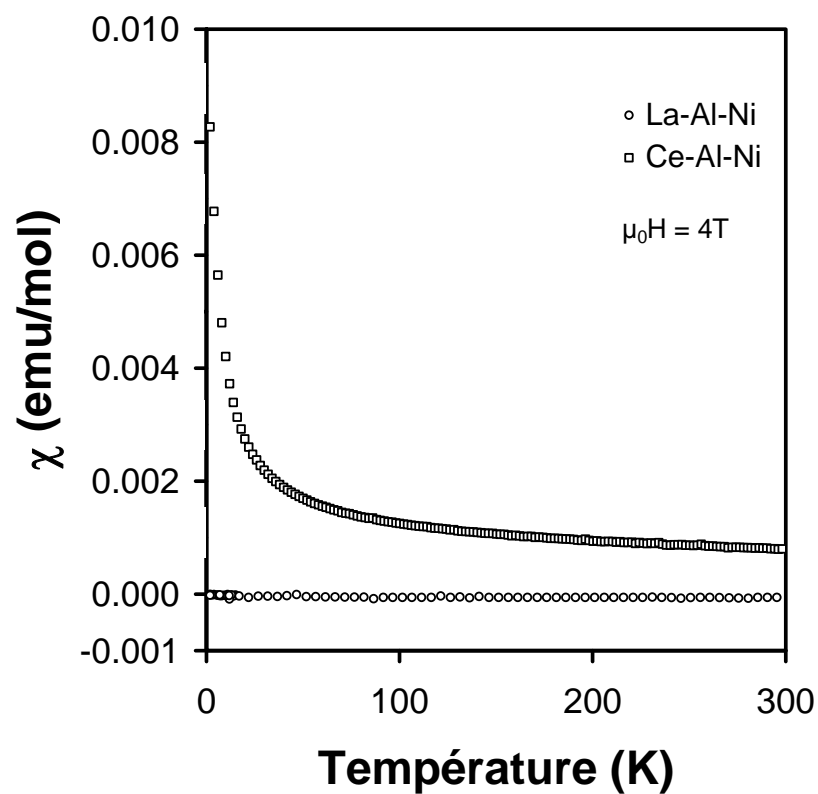


Figure 2.34 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les échantillons amorphes de $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR=La, Ce$.

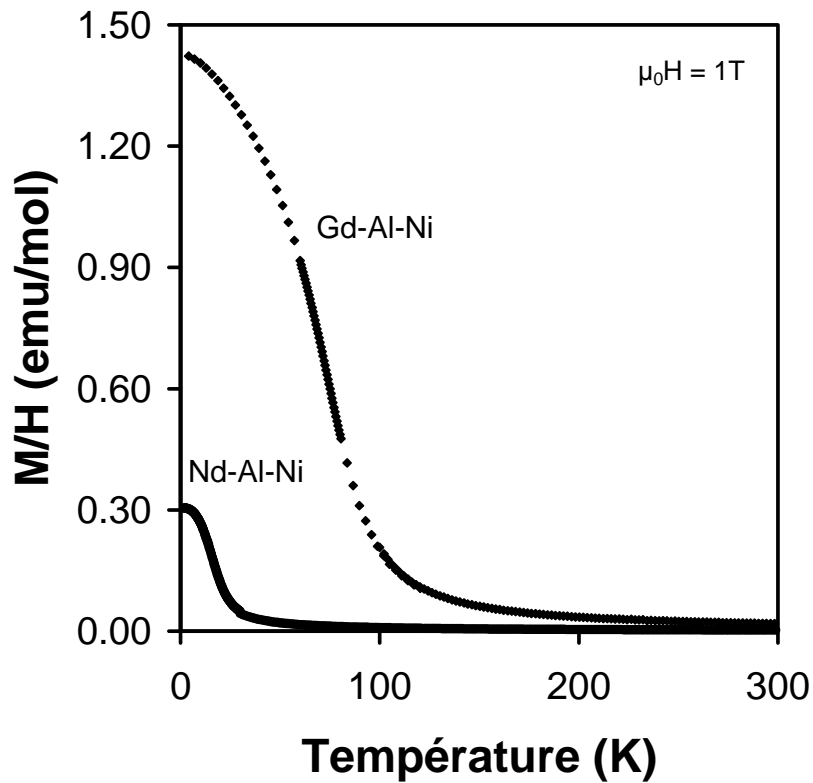


Figure 2.35 : Aimantation rapporté au champ appliqué en fonction de la température pour les échantillons amorphes de $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR=Nd, Gd$.

Effectivement, il existe une température de transition au delà de laquelle les échantillons suivent une loi de type Curie-Weiss. La figure 2.36 regroupe les susceptibilités réciproques des verres $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR = Ce, Nd$ et Gd .

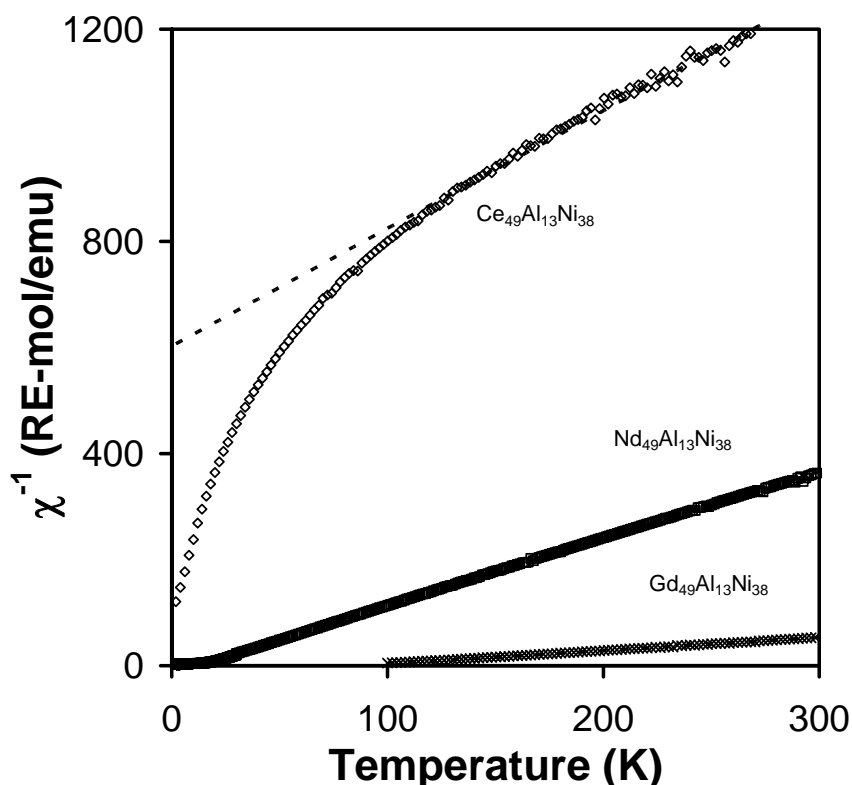


Figure 2.36 : Susceptibilité magnétique réciproque pour les échantillons amorphes de $\text{TR}_{49}\text{Al}_{13}\text{Ni}_{38}$ avec $\text{TR}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}$. Le trait en pointillés représente la loi de Curie-Weiss.

Il est ainsi possible de voir que pour le verre $\text{Nd}_{49}\text{Al}_{13}\text{Ni}_{38}$ la susceptibilité réciproque suit une loi linéaire pour $T > 20$ K tandis que pour $\text{Gd}_{49}\text{Al}_{13}\text{Ni}_{38}$ c'est pour $T > 100$ K que la susceptibilité réciproque varie linéairement en fonction de T .

Finalement, le tableau 2.4 regroupe les paramètres de modélisation relatifs au modèle de Curie-Weiss, comme la température de Curie (θ_p), le moment effectif calculé (μ_{eff}), et le moment effectif théorique, ce qui permet de confirmer que le moment magnétique est porté par la terre rare, et que sa valence est triple.

Tableau 2.4 : Paramètres μ_{eff} ($=\sqrt{8C}$) et θ_P obtenus à partir de l'équation de Curie-Weiss à haute température ainsi que la valence déduite des terres rares

Terre Rare	La	Ce	Nd	Gd
θ_P (K)	-	-	~13	~75
μ_{eff} (μ_B)	0.01	2.70	3.61	8.11
μ_{eff} théorique	0.00	2.54	3.62	7.94
valence	3+	3+	3+	3+

La figure 2.37 montre les courbes hystérésis à 2K, des verres $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR = Ce, Nd, Gd$.

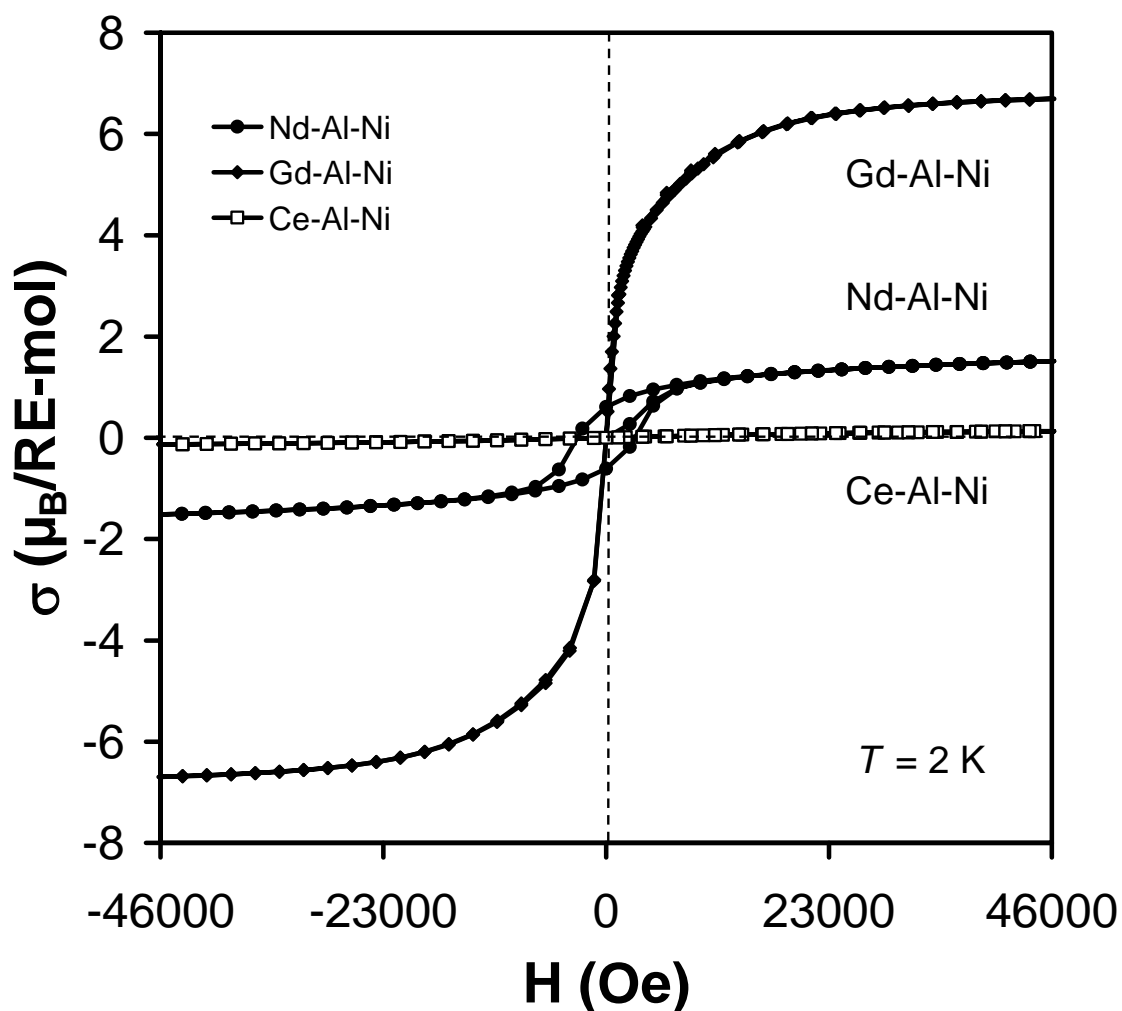


Figure 2.37 : Cycle d'aimantation/désaimantation ($M(H)$) à 2 K pour les échantillons amorphes de $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR=Ce, Nd, Gd$.

La figure 2.37 met en évidence la transition de phase magnétique en dessous de leur température de transition pour les verres $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$. En effet, ces verres ne présentent plus un comportement paramagnétique à basse température ($\sigma \propto \chi H$). Le verre $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ présente un cycle similaire aux composés superparamagnétiques, c'est-à-dire une légère courbure en forme de S sans ouverture de cycle. Le verre $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ possède un comportement d'aimant doux (champs coercitif H_C quasi-nul) tandis que le verre $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ présente un comportement d'aimant dur (ouverture de cycle, $H_C \neq 0$) [127], ce qui laisse supposer que la transition est de type paramagnétique \rightarrow ferromagnétique. La différence de comportement magnétique à basse température montre que le couplage spin-orbite varie de manière conséquente en fonction de la terre rare.

La force du couplage spin-orbite peut être évaluée par des mesures d'aimantation avec et sans champ : mesures d'aimantation $M(T)$ avec refroidissement sous champ nul (« zero-field-cooled » - ZFC) et sous champ (« field-cooled » - FC). La figure 2.38 regroupe les courbes ZFC-FC pour les 3 compositions $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR = Ce, Nd, Gd$.

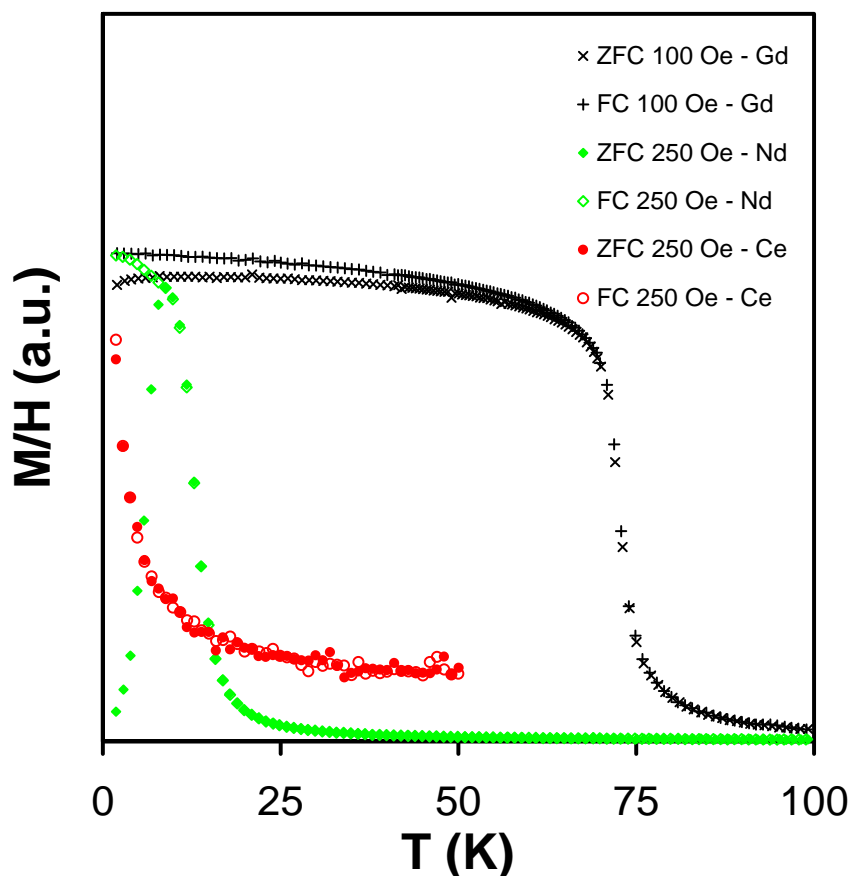


Figure 2.38 : Courbes ZFC-FC pour les échantillons amorphes de composition $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$ avec $TR=Ce, Nd, Gd$.

Les valeurs d'aimantation sont arbitraires pour rendre le graphique plus lisible. Il apparaît que le verre $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ présente un comportement type verre de spins, ce qui n'est pas le cas de $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$. Il est donc possible de voir que pour le verre à base de néodyme, les courbes ZFC-FC ne sont pas superposables. L'aimantation sous champ nul (ZFC) tend vers zéro quand la température diminue, ce qui montre une désorientation des spins, et donc un comportement dit de verre de spins. Pour les deux autres verres (base Gd et base Ce) les deux courbes ZFC et FC sont superposables (ou presque), ce qui tend à montrer que le couplage spin-orbite est moins fort pour ces deux terres rares.

Il apparaît donc que les verres métalliques à base de terres rares ont un comportement magnétique qui dépend fortement de la température, du champ et de la terre rare.

2.4.4.2. Diagramme de phase de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$

Le cas du verre $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ illustre parfaitement la complexité du comportement magnétique des verres métalliques à base de terres rares. En effet, comme le montre la figure 2.39 qui présente les cycles hystérésis $M(H)$ de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphe à diverses températures après trempe à champ nul (ZFC), le magnétisme peut être décrit comme paramagnétique à 270 K, superparamagnétiques de 30 à 15 K (la forme en S de la courbe ne laisse apparaître aucun champ coercitif est typique du paramagnétisme), et ferromagnétique, ou ferrimagnétique en dessous de 15 K (le champ coercitif croît alors en diminuant la température).

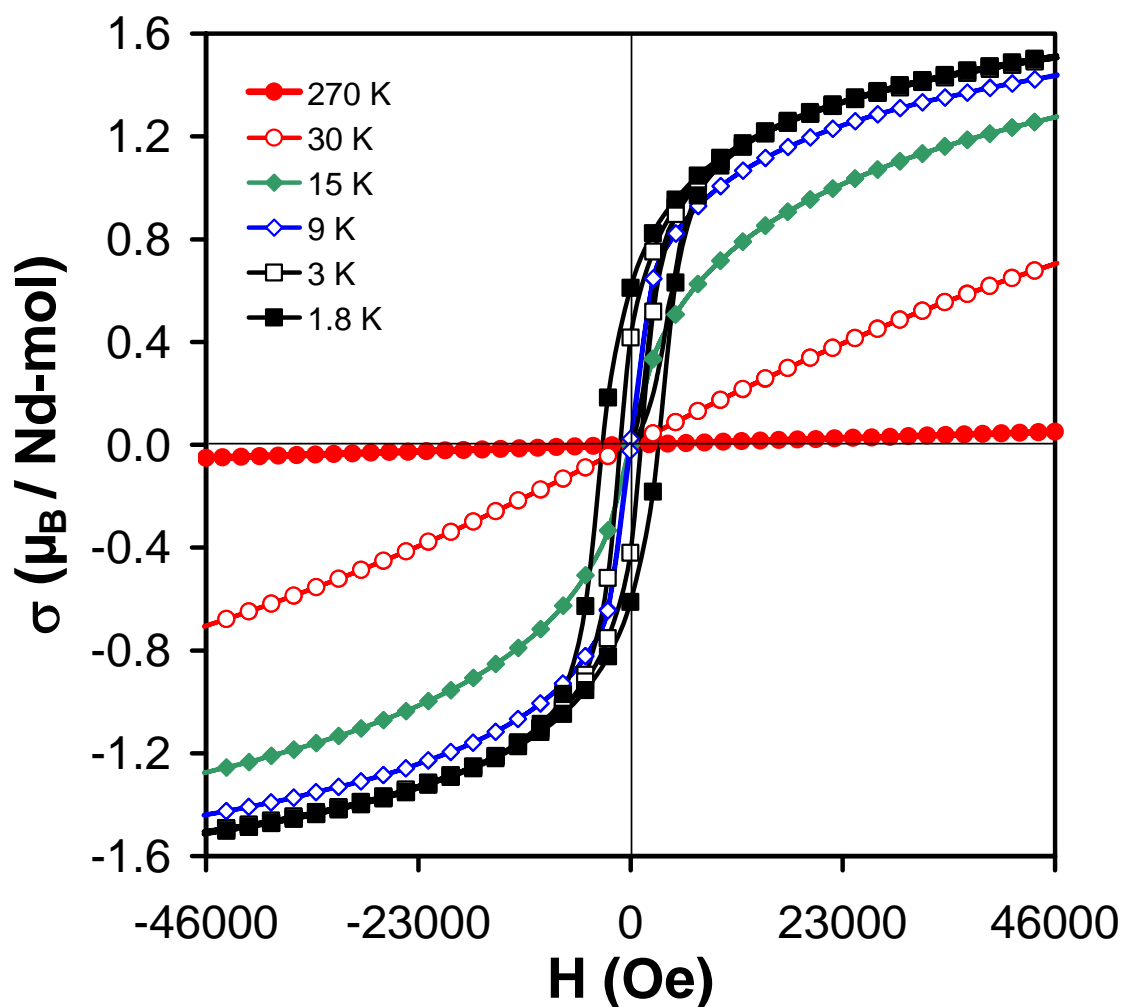


Figure 2.39 : Cycle d'aimantation/désaimantation ($M(H)$) à différentes températures pour l'échantillon amorphe de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$.

Les rubans de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphe sont des aimants doux à 9 K et durs à 1.8 K et 3 K avec un champ coercitif de 3025 et 1100 Oe ainsi qu'un champ rémanent de 17.3 et 11.7 emu/g respectivement. La saturation n'est cependant pas atteinte même pour un champ extérieur de 46 kOe.

L'aimantation réciproque rapportée au champ appliqué (H/M), en fonction de la température à différents champs de 50 à 10 kOe, montre que l'échantillon amorphe de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ suit une loi de Curie-Weiss au dessus de sa température de transition magnétique $T_C \approx 15$ K, avec un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 3.46 \mu_B$ très proche à la valeur théorique de Nd^{3+} ($3.62 \mu_B$). Il existe donc un couplage de spin ferromagnétique entre les ions de terres rares qui portent le moment magnétique au sein de l'alliage. En diminuant la température, H/M commence à dévier de la loi de Curie-Weiss à partir d'une température T_d qui varie de 20 à 26 K, en fonction du champ appliqué, ce qui montre le début de formation de clusters magnétiques. Cet écart à la loi de Curie au-dessus de la température de transition met en évidence l'existence d'un ordre local qui entraîne l'apparition de petits volumes de spins corrélés (clusters) dont la taille augmente en diminuant la température vers T_C . La figure 2.40 illustre ces propos, elle représente la variation de H/M en fonction de T à basse température.

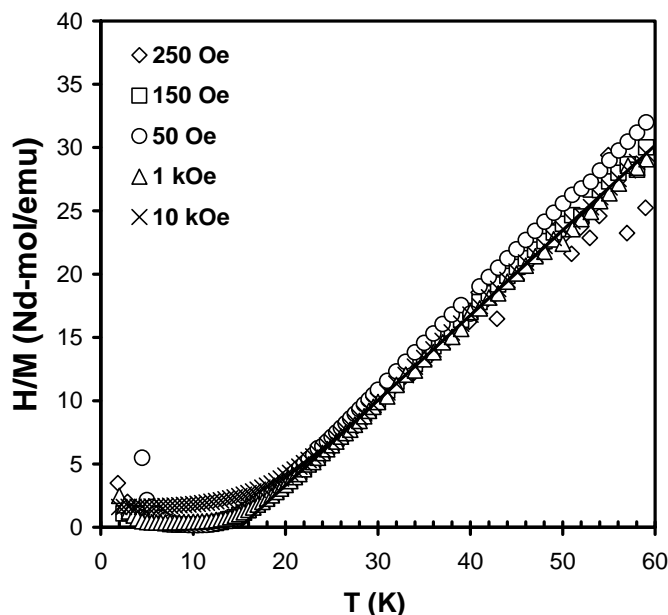


Figure 2.40 : H/M en fonction de T pour $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphes à différents champs H appliqués.

La figure 2.41 représente les courbes d'aimantation $M(T)$ avec refroidissement sous champ nul (ZFC) et sous champ (« field-cooled » - FC).

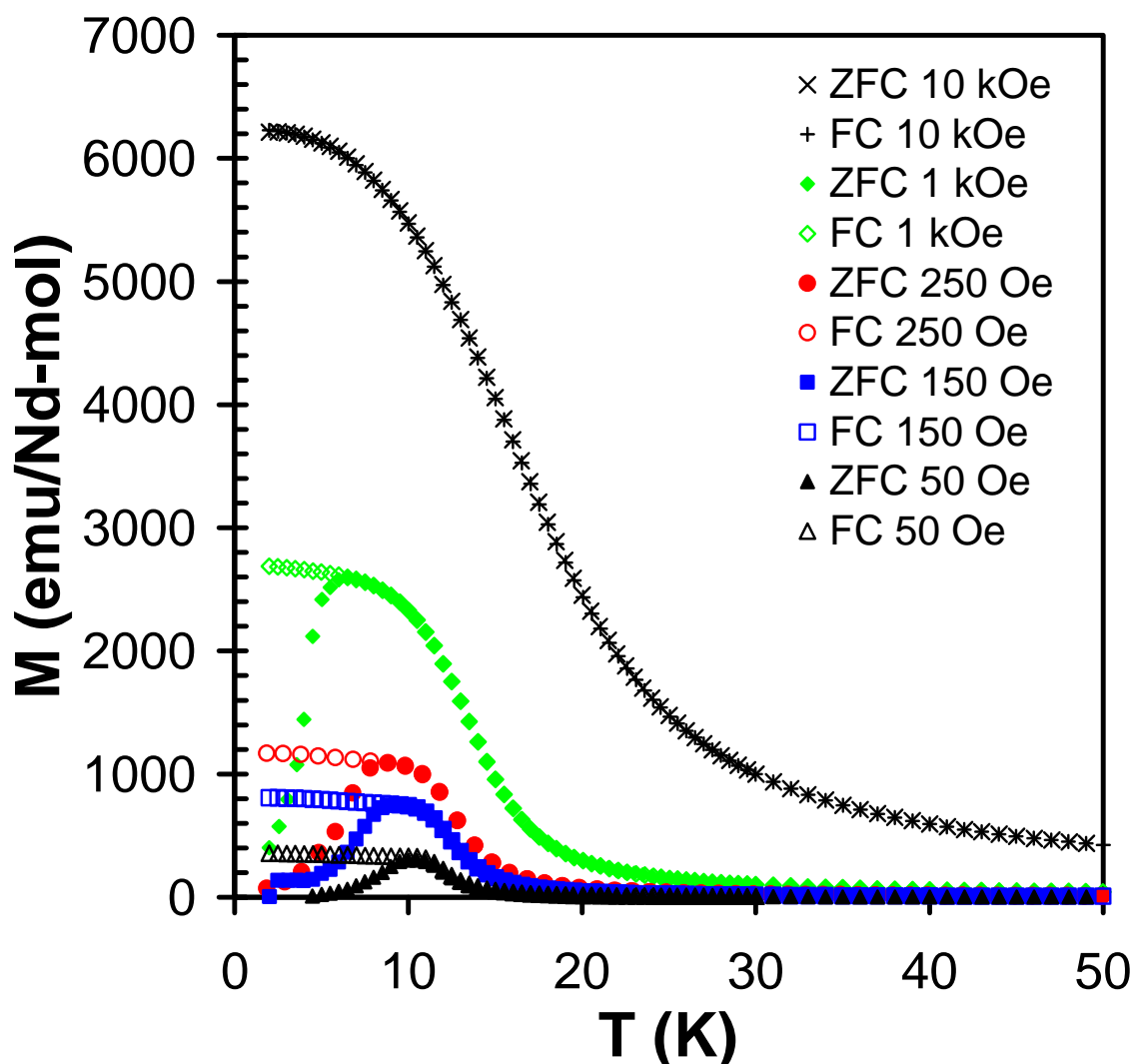


Figure 2.41 : Courbes ZFC-FC de $M(T)$ à différents champs H pour $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphe.

Ces courbes mettent en évidence une transition de phase paramagnétique-ferromagnétique et une irréversibilité thermomagnétique entre ZFC et FC. Cette différence entre les courbes obtenues dans les conditions ZFC et FC est attribuée à l'anisotropie magnétique locale aléatoire due à l'état L du néodyme. L'irréversibilité entre ZFC et FC est visible à partir de 10 K environ selon le champ extérieur appliqué. Avant cette bifurcation (température d'irréversibilité - T_{irr}), les courbes se superposent parfaitement tandis qu'après les courbes ZFC montrent une aimantation $M(T)$ qui diminue rapidement alors que les courbes FC présentent une aimantation constante avec un plateau.

Diverses raisons peuvent expliquer ce phénomène, verre de spins de surface, gel coopératif des clusters de spins interagissant entre eux (superferromagnétisme), transition de verre de spins re-entrant ou blocage de superparamagnétisme. Xu *et al.* [128] ont observé un comportement similaire pour une composition proche ($Nd_{53}Al_{15}Ni_{32}$) synthétisée dans des conditions comparables. Des mesures d'aimantation dynamique (AC) ont permis de mettre en avant un décalage vers les hautes températures du pic ZFC autour de 10 K correspondant à ce phénomène, ce qui suggère l'apparition d'un verre de spins re-entrant [129]. Cette température est par conséquent appelée température de gel (« freezing temperature » - T_f) elle représentant la transition ferromagnétisme \rightarrow spin-glass. Ceci signifie que les clusters ferromagnétiques se forment à partir de la phase paramagnétique, chaque cluster ferromagnétique est entouré par une phase paramagnétique.

La dérivée dM/dT obtenue à partir des données de $M(T)$ (figure 2.42) permet de montrer l'existence d'un tel pic (T_f) ainsi que sa dépendance vis-à-vis du champ appliqué, tout comme l'existence d'une température de transition (T_C), passage de la phase paramagnétique à ferromagnétique, et sa dépendance vis-à-vis du champ extérieur.

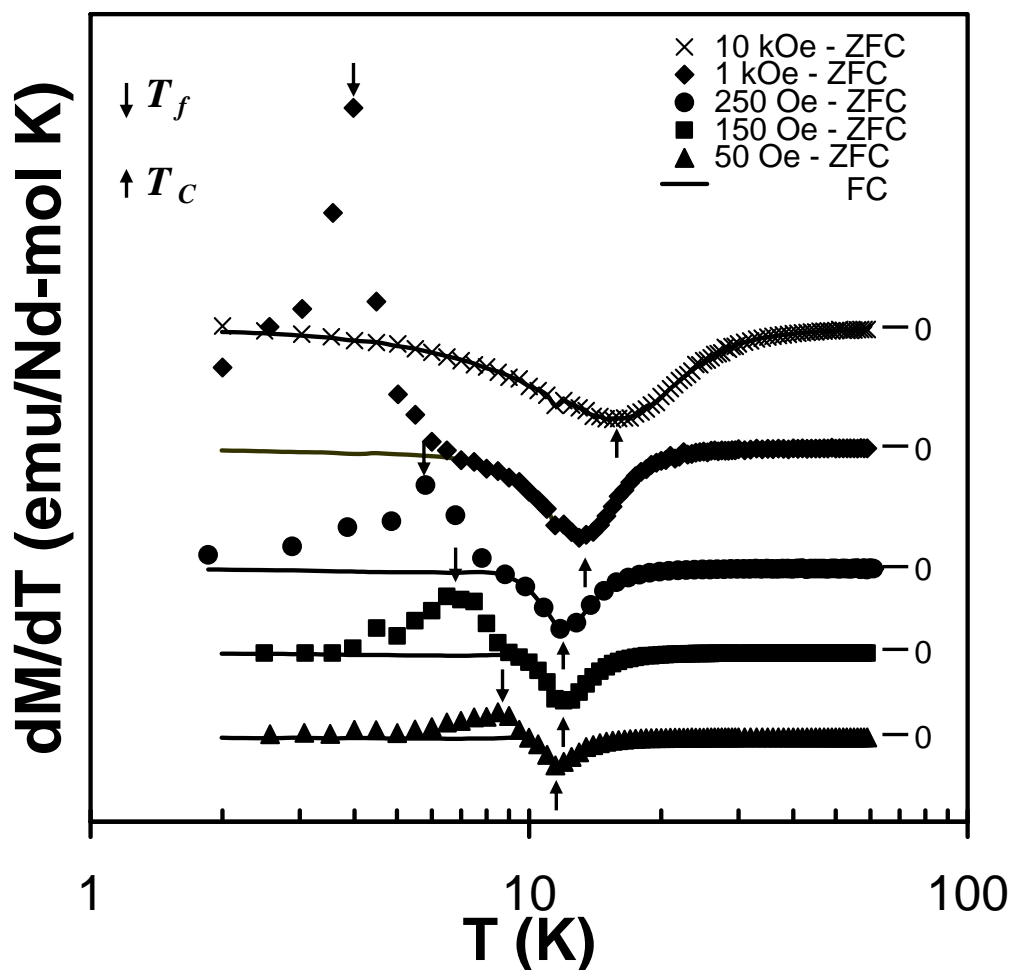


Figure 2.42 : Courbes ZFC-FC de dM/dT en fonction de T à différents champs H pour le verre $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$.

La bifurcation des courbes ZFC et FC de dM/dT , démontre le gèle progressif des clusters pour des températures inférieures à la température de bifurcation (T_{irr}).

Le tableau 2.5 regroupe les différentes températures T_d (lorsque $M(T)$ commence à dévier de la loi de Curie-Weiss), T_C (température de transition), T_{irr} (température de bifurcation entre les courbes $M(T)$ ZFC et FC) et T_f (température de gel des spins) relevées à partir des courbes ZFC-FC de $M(T)$ et $dM(T)/dT$.

Tableau 2.5 : Températures caractéristiques T_d , T_C , T_{irr} et T_f pour le verre $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$

H (Oe)	T_f (K)	T_{irr} (K)	T_C (K)	T_d (K)
50	8,7	9,5	11,5	20,0
150	7,1	8,7	12,0	20,0
250	6,0	7,8	12,0	20,0
1000	3,6	5,5	13,2	21,5
10000	-	-	15,8	26,0

La faible différence entre T_f et T_{irr} suggère une répartition relativement homogène de la taille des clusters [130]. La figure 2.43 montre justement cette différence, et la dépendance de T_f et T_{irr} , en fonction de \sqrt{H} , ce qui indique que $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ suit la loi de Almeida-Thouless, et confirme donc l'existence d'un verre de spin re-entrant [130]. Ce dernier point a également été prédit par le modèle de Sherrington-Kirkpatrick pour les verres de spins [131].

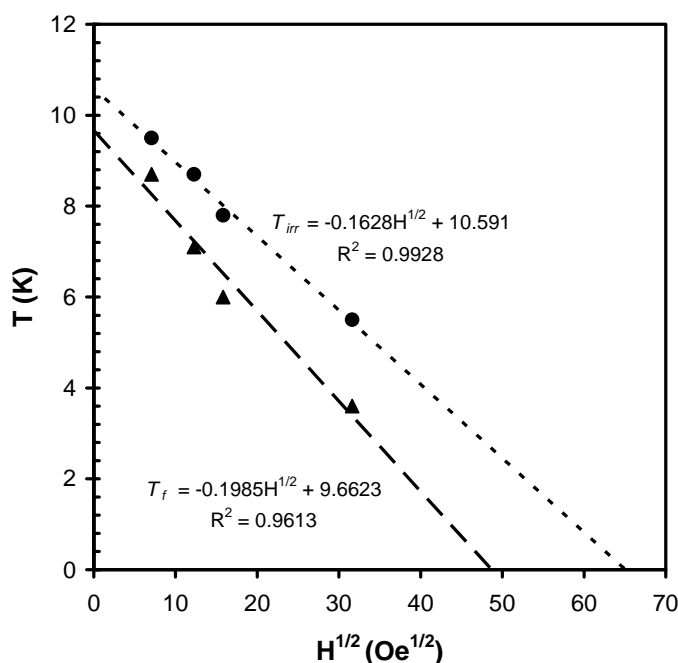


Figure 2.43 : T_{irr} et T_f en fonction de $H^{1/2}$.

La formation progressive de clusters ferromagnétiques dont la taille augmente avec la température est également confirmée par les mesures de chaleur spécifique. La figure 2.44 montre une faible anomalie qui est étalée autour de 10-15 K, et qui caractérise une transition

magnétique de phase progressive. Cette transition peut être considérée du second ordre, et peut être attribuée à la formation progressive de ces clusters.

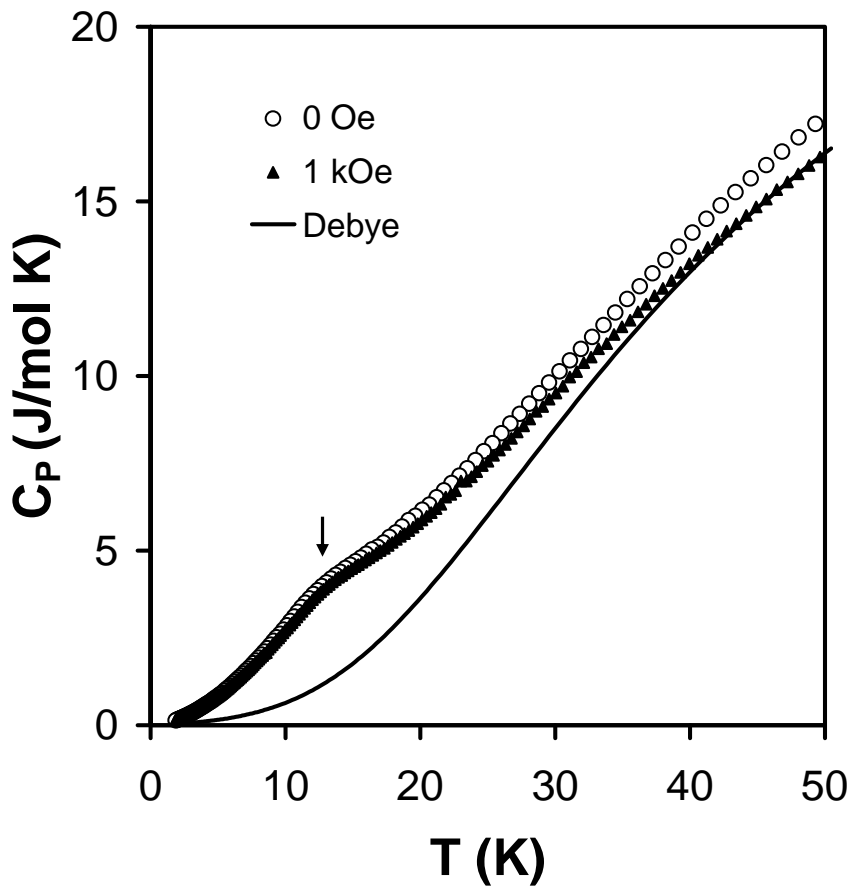


Figure 2.44 : Chaleur spécifique C_P en fonction de T à 0 et 0.1 Tesla. Le trait plein représente le modèle de Debye explicité précédemment.

Finalement, à partir de tous ces résultats un diagramme de phases magnétiques $H-T$ peut être tracé. Ce diagramme (figure 2.45) permet d'expliquer le comportement magnétique des alliages amorphes de $Nd-Al-Ni$.

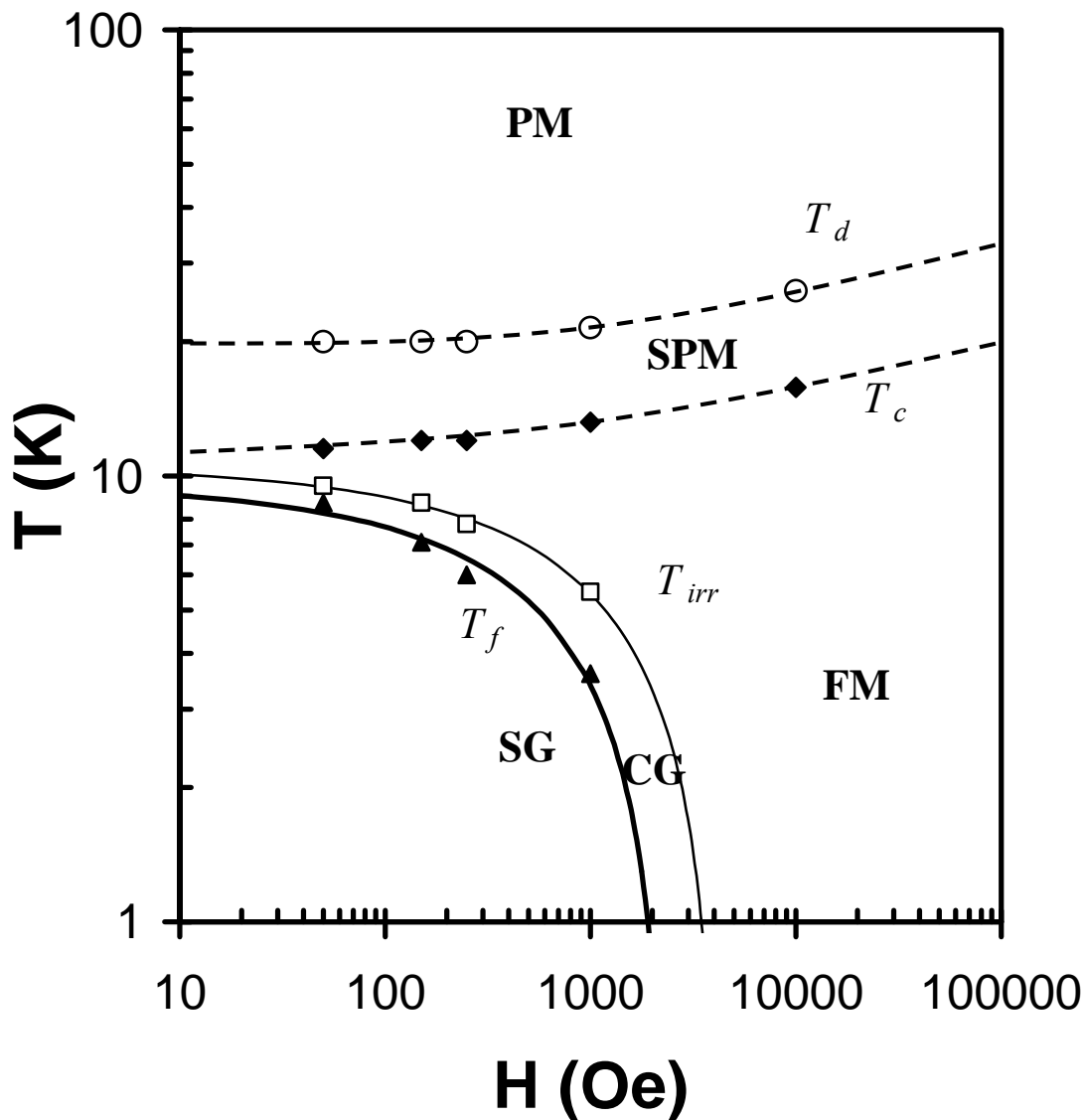


Figure 2.45 : Diagramme de phases H - T de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ amorphe montrant l'existence des différents domaines paramagnétique (PM), superparamagnétique (SPM), ferromagnétique (FM) et « spin-glass » (SG).

Ainsi donc, à haute température, une phase paramagnétique (PM) existe dans tout le domaine de champ appliqué (H). En diminuant la température, les interactions d'échanges commencent à favoriser un ordre magnétique au sein du désordre paramagnétique, ce qui donne lieu à la formation de clusters ferromagnétiques (FM) dans une matrice paramagnétique, à condition que la quantité d'énergie kT ne permette pas de casser les interactions locales d'échange pour un groupe de spins proches. Cette transition de phase prend place à une température appelée T_d , où le comportement magnétique passe de

paramagnétique à superparamagnétique (SPM). En refroidissant d'avantage, la taille des clusters ferromagnétiques grandit jusqu'à l'obtention d'un cluster ferromagnétique totalement isotrope, de taille infinie, avec une longueur de corrélation de couplage entre spins infinie. En dessous de T_{irr} la phase ferromagnétique commence à subir l'anisotropie locale, ce qui tend à orienter localement les spins par le biais du couplage spin-orbite, mais à les désorienter globalement à cause de la « structure » topologique aléatoire du verre. L'existence d'un champ coercitif montre que les clusters anisotropiques formés en dessous de T_{irr} , possèdent une taille comparable à la longueur de corrélation de couplage entre spins. Finalement, en dessous de T_f , l'anisotropie locale devient si forte que chaque spin se retrouve gelé dans une structure appelée alors verre de spins. Le moment magnétique total est nul puisque les clusters sont désorientés, les uns par rapport aux autres, de manière aléatoire (état amorphe du verre). La longueur de corrélation de couplage entre clusters devient alors nulle.

2.4.4.3. Propriétés magnétocaloriques

Ces propriétés magnétiques complexes, où la transition paramagnétique \rightarrow ferromagnétique s'étale sur une gamme de températures large peut avoir des applications magnétocaloriques intéressantes.

La réponse magnétocalorique d'un matériau peut être obtenue à partir de l'équation 2.7 (p. 23, § 2.1.2.1.). La figure 2.46 montre la variation de ΔS_M pour les verres $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$, en fonction de la température pour un champ appliqué maximum H de 1 T.

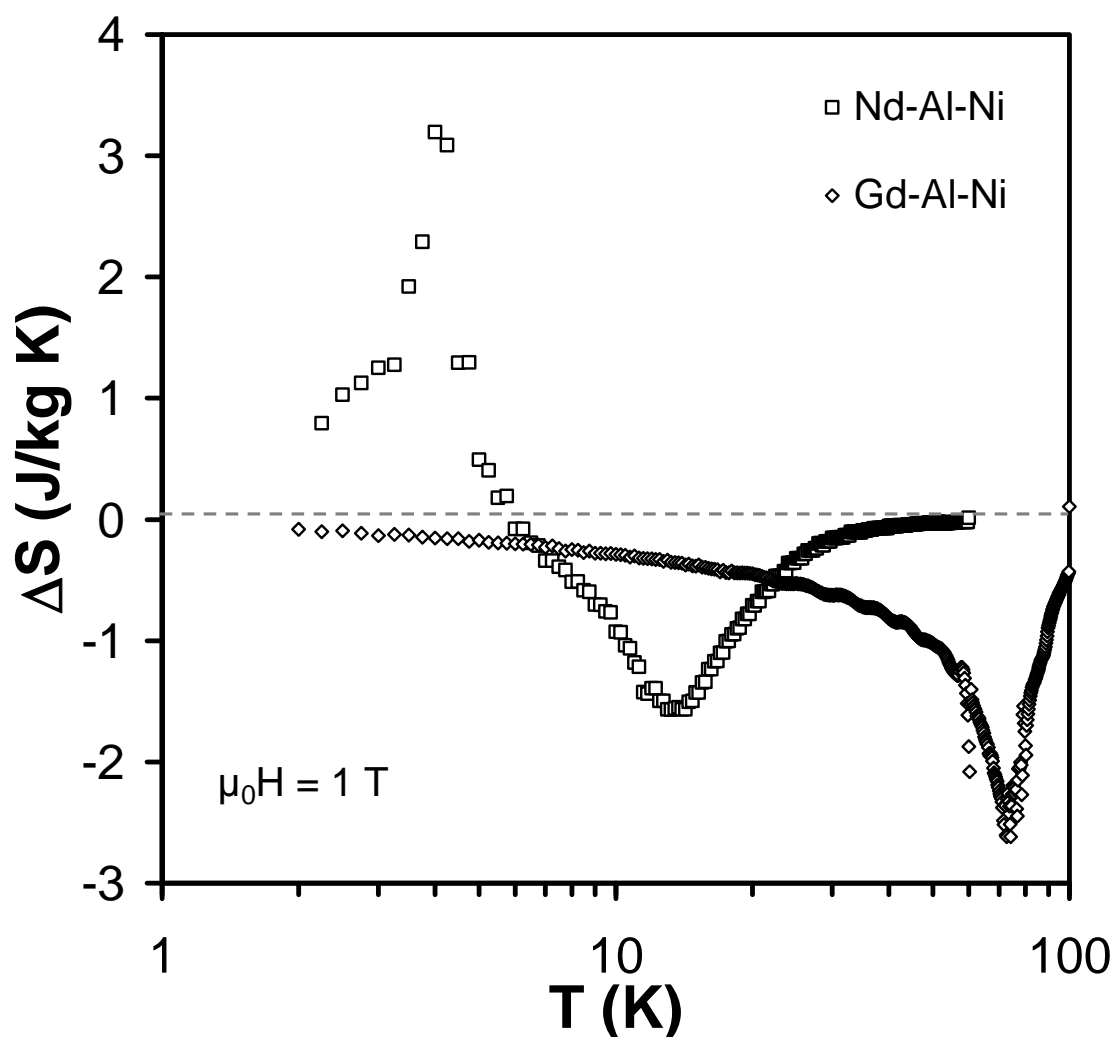


Figure 2.46 : Effet magnétocalorique ΔS_M en fonction de la température de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$.

Ce comportement reflète différents points intéressants. En ce qui concerne $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$, deux pics sont visibles. Ils correspondent aux transitions verre de spins \rightarrow ferromagnétisme à T_f , et paramagnétisme \rightarrow ferromagnétisme à T_C , avec des valeurs respectivement positives, et négatives. A T_C , l'entropie ΔS_M peut être calculée, elle vaut 1.6 J/kg K pour $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et 2.6 J/kg K pour $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$. La transition magnétique, ferromagnétique \rightarrow paramagnétique, produit dans le cas de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ un pic large. Ce phénomène caractéristique des alliages amorphes est intéressant puisqu'il augmente la capacité réfrigérative du matériau [132]. La température T_C est basse puisque le désordre atomique réduit significativement le libre parcours moyen des électrons, et a pour conséquence de réduire le couplage RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) sur des longueurs de corrélation plus faibles. Il est

cependant possible de jouer sur cette valeur de T_C en jouant sur la composition. Comme le montre la figure 2.56, T_C passe de ~ 13 K à ~ 70 K en remplaçant Nd par Gd dans l'alliage $TR_{49}Al_{13}Ni_{38}$. De plus, dans le cas de $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ la valeur maximum de ΔS_m est plus élevée (2.6 J/kg K contre 1.6 J/kg K), car Gd^{3+} possède un plus grand nombre d'électrons non-appariés (7 électrons non-appariés) par rapport à Nd^{3+} (3 électrons non-appariés). $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ présente également, l'avantage d'avoir des pertes énergétiques plus faibles (pas de champ coercitif). On remarquera aussi que $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ ne possède pas de température T_f . Dans ce cas, le couplage spin-orbite n'est pas suffisamment fort pour figer les spins de manière désordonnée à très basse température, ce qui entraîne la disparition du comportement de verre de spins à basse température pour ce composé.

En conclusion, nous pouvons remarquer que les valeurs de ΔS_m sont tout à fait comparables aux valeurs habituelles des matériaux cristallisés utilisés pour des applications magnétocaloriques.

➔ **Conclusion du chapitre 2 :**

Nous avons dans ce chapitre répondu à un certain nombre de questions.

Tout d'abord :

- ✧ Nous avons montré qu'il est possible de prévoir le domaine de vitrification d'un système en utilisant à la fois une approche topologique (modèle ECP) et une approche thermodynamique (stabilité de la phase liquide).
- ✧ Cette approche originale nous a permis de concevoir des verres métalliques à base de terres rares qui se sont avérés être les verres les plus intéressants pour des applications thermoélectriques ou magnétocaloriques.

D'autre part, nous avons montré que la vitrification détériore les propriétés de couplage entre électrons ce qui entraîne que :

- ✧ Les alliages à base de cérium qui à l'état cristallisé présentent un effet Kondo et une valence intermédiaire, perdent ces propriétés à l'état amorphe après vitrification par melt-spinning.
- ✧ La vitrification n'améliore pas le pouvoir thermoélectrique, car le coefficient S des verres métalliques devient très faible à cause de la perte de l'effet Kondo.

Enfin, concernant les propriétés magnétocaloriques, il est apparu que :

- ✧ Les verres métalliques à base de gadolinium ou néodyme, présentent une entropie magnétique non négligeable, qui fait d'eux des candidats intéressants et prometteurs pour des applications magnétocaloriques.

Chapitre 3 : Analyse thermodynamique de l'aptitude à la vitrification

En s'appuyant sur le modèle topologique d'empilement compact de clusters (ECP) [6, 7], et en couplant ce modèle à une approche plus thermodynamique, qui prend en considération les interactions entre éléments, nous avons développé une approche prédictive, permettant de synthétiser des verres métalliques par hypertrempe. Il s'agit là d'une approche simple, et qualitative, qui permet d'indiquer avec une fiabilité correcte, les compositions qu'il est possible d'obtenir amorphes sous forme de rubans.

Dans ce chapitre 3, nous avons cherché à développer une approche thermodynamique plus quantitative. Nous avons voulu montrer qu'il est possible de prédire les compositions qui peuvent être obtenues sous forme verres massifs, généralement obtenus par des techniques de coulée dans un moule en cuivre. Les vitesses de refroidissement avec cette technique sont de l'ordre de 10 K/s [34, 133, 134]. Dans ces conditions, la cristallisation d'une phase solide dans le liquide surfondu peut avoir lieu, à condition que les cinétiques de cristallisation soient plus rapides que les cinétiques de trempe.

Pour former une phase amorphe, l'état désordonné du liquide doit être figé à l'état solide sans qu'il y ait cristallisation. En pratique, le système doit être trempé depuis une température supérieure au liquidus (T_l) jusqu'à une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g) sans cristalliser. Il se trouve que pendant la trempe, les premières phases qui cristallisent sont celles qui possèdent les temps de cristallisation les plus courts, et donc les forces motrices les plus importantes. Ce sont donc ces phases qui jouent un rôle prédominant dans la vitrification ; c'est pourquoi, pour prédire l'aptitude à la vitrification, nous avons utilisé les diagrammes de potentiel de germination qui représentent les forces motrices de

crystallisation en fonction de la composition. Les compositions où les phases qui cristallisent au sein du liquide surfondu ont de faibles forces motrices de cristallisation, sont les compositions qui sont supposées présenter une bonne aptitude à la vitrification. Pour ces compositions, il sera possible de tremper le liquide sans que celui-ci ne cristallise.

La figure 3.1 représente un diagramme température-temps-transformation (*TTT*) pour l'alliage de VitreloyTM, elle permet d'illustrer l'influence de la vitesse de trempe, sur la compétition entre cristallisation et vitrification. Sur ce diagramme sont représentés les phases stables (liquide et alliage cristallisé) et les phases métastables (liquide surfondu et verre). Sont également représentés les temps de germination φt_X des différentes phases qui apparaissent lors du refroidissement. Ces temps sont calculés pour une fraction volumique X de cristallites données, en général $X \ll 1$, $X \approx 10^{-6}$ le plus souvent [135].

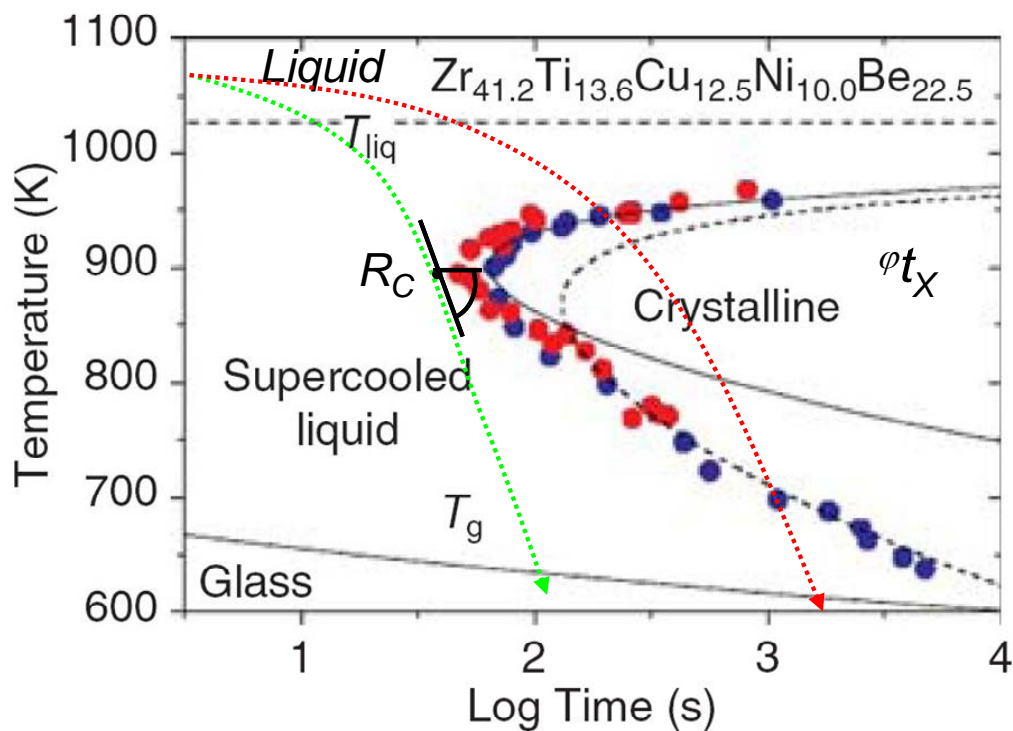


Figure 3.1 : Diagramme *TTT* montrant la compétition dans le temps entre cristallisation et vitrification pour différentes vitesses de trempes. T_l et T_g représentent respectivement les températures du liquidus et de transition vitreuse. Les courbes φt_X représentent les temps de nucléation des différentes phases qui précipitent [136].

Pour des trempes lentes (en rouge), si le liquide surfondu a le temps de cristalliser, on obtient un alliage cristallisé et non un verre. Par contre, pour des temps de trempe plus courts (des vitesses de trempes inférieures à la vitesse de trempe critique R_C) il est possible d'obtenir des verres métalliques puisque aucune transformation de phase ne sera possible en raison d'une cinétique de cristallisation plus lente que la cinétique de refroidissement.

Les approches habituellement utilisées pour expliquer l'aptitude à la vitrification d'un alliage, se basent justement sur l'hypothèse que la germination et la croissance d'une phase cristallisée, au sein du liquide surfondu, sont les deux seuls processus qui s'opposent à la vitrification. Deux types de cristallisation doivent être considérés : la cristallisation polymorphe (sans partition) et la cristallisation primaire (avec partition). Dans le premier cas, la phase qui cristallise possède la même composition que la phase liquide à partir de laquelle se forme et croît le germe. Cette cristallisation ne nécessite pas de diffusion atomique à longue distance d'un point de vue atomique ce qui sous-entend des mécanismes plus rapides d'un point de vue cinétique. Par contre, dans le deuxième cas, cristallisation primaire, les phases qui cristallisent au sein du liquide surfondu, n'ont pas la même composition que ce dernier. Ce type de cristallisation met en jeu des mécanismes de diffusion atomique. Les cinétiques de cristallisation sont alors plus longues. Les temps de cristallisation homogène d'une fraction X de la phase φ (${}^\varphi t$), peuvent être calculés à partir de la théorie de cristallisation homogène de Johnson-Mehl-Avrami [135, 137] :

$${}^\varphi t = \frac{\alpha_\varphi a_0^2 X^{1/4}}{D} \cdot \left(\frac{e^{(\Delta G^* / kT)}}{(1 - e^{(-\Delta G_m / kT)})^3} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. 3.1}$$

α_φ représente une constante de structure, a_0 la distance interatomique, D le coefficient de diffusion des atomes au sein du liquide surfondu, $\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\left(\frac{\Delta G_m}{V_m}\right)^2}$ est la barrière

d'énergie d'activation de la cristallisation avec ΔG_m la force motrice de cristallisation de la phase φ , V_m le volume molaire de la phase φ , et σ l'énergie interfaciale liquide surfondu/solide cristallisé (phase φ).

En considérant l'énergie interfaciale comme constante, il apparaît que les temps de cristallisation dépendent essentiellement des forces motrices de cristallisation. Zhu *et al.* [138, 139] ont suivi une approche similaire pour calculer les temps nécessaires pour former une

phase cristallisée au sein du liquide surfondu. Tokunaga *et al.* [140] ont ensuite calculé les vitesses critiques de trempe pour empêcher la cristallisation, et ont ainsi évalué l'aptitude à la vitrification en fonction des temps de cristallisation. Dans le cadre de cette étude, c'est à partir des forces motrices de cristallisation que nous allons évaluer l'aptitude à la vitrification.

Ce chapitre se découpe en quatre parties. Dans un premier temps (§ 3.1), nous expliciterons la méthode de calcul des forces motrices de cristallisation ainsi que la description thermodynamique CALPHAD qui a été utilisée pour mener les calculs et obtenir les diagrammes de potentiels de germination.

Dans un deuxième temps nous allons présenter et justifier le choix des différents systèmes sélectionnés (*Cu-Ti-Zr*, *Cu-Mg-Y*, *Ca-Mg-Zn*), ainsi que les objectifs et résultats expérimentaux obtenus dans chacun de ces systèmes.

Ainsi dans la partie 3.2, nous montrerons qu'il est possible, dans le cas du système *Cu-Ti-Zr*, de prédire le domaine de vitrification en évaluant les limites de cristallisation polymorphe, c'est-à-dire, en évaluant le domaine de compositions où les forces motrices de cristallisation polymorphe sont positives.

Dans la partie 3.3, nous montrerons, en prenant *Cu-Mg-Y* comme exemple, que les compositions qui possèdent une bonne aptitude à la vitrification, et peuvent donc être obtenues sous formes de verres métalliques massifs, se situent dans des domaines de faibles potentiels de germination (faibles forces motrices de cristallisation primaire). Pour cela, nous présenterons le diagramme de potentiels calculé et nous le discuterons en fonction des résultats expérimentaux.

Enfin, dans la dernière partie (§ 3.4), nous expliquerons la variation de l'aptitude à la vitrification en fonction de la composition, par une analyse semi-quantitative des forces motrices de cristallisation dans le cas du système *Ca-Mg-Zn*. Nous soulignerons les forces et les limites de cette approche. En effet, dans cette dernière partie nous mettrons en évidence l'importance de l'ordre local au sein du liquide. Après avoir évalué la fragilité des verres *Ca-Mg-Zn*, nous discuterons la variation de l'aptitude à la vitrification en tenant également compte de ce dernier paramètre qu'il apparaît nécessaire de prendre en considération avec les forces motrices de cristallisation, pour pouvoir évaluer plus qualitativement l'aptitude à la vitrification.

3.1. Calcul des forces motrices de cristallisation (potentiels de germination)

3.1.1. Description thermodynamique des forces motrices de cristallisation

Dans le cas d'une réaction de cristallisation, la diffusion atomique est plus ou moins nécessaire selon les mécanismes mis en jeu (réarrangement atomique local, diffusion à grande échelle, ...) et la nature des phases formées (binaires, ternaires, ...). Dès lors, deux cas sont à distinguer :

- i. Le système a la possibilité de cristalliser sans diffusion atomique à longue échelle, il s'agit dans ce cas de la cristallisation polymorphe ou cristallisation sans partition. La phase cristallise avec la même composition que le liquide.
- ii. Le système doit opérer un réarrangement à grande échelle, c'est-à-dire diffusion atomique et donc partition, pour recristalliser. On parlera alors de cristallisation primaire, ou cristallisation avec partition. La phase cristallise avec une composition différente de celle du liquide.

Pour pouvoir prédire le domaine de vitrification, il est nécessaire de comprendre plus en détails les différents mécanismes de cristallisation qui peuvent avoir lieu au sein d'un liquide surfondu. La figure 3.2 illustre dans le cas du binaire hypothétique $A-B$ les deux réactions de cristallisation possibles dans un liquide en surfusion de composition initiale x_B^L (où x_B^L est la fraction molaire de B dans la phase liquide surfondu, L).

Sont représentées dans ce diagramme les courbes des énergies libres de Gibbs des phases supposées exister dans ce binaire hypothétique (α , θ , et liquide surfondu). En rouge est tracée la courbe d'énergie libre de Gibbs de la phase liquide surfondu (G_m^L), en bleu la solution solide α (G_m^α) et en vert le composé stoechiométrique θ (G_m^θ). Le liquide en surfusion de composition initiale x_B^L va chercher à se stabiliser d'un point de vue thermodynamique. Ce diagramme permet de visualiser et d'expliquer plus clairement les deux possibilités qui existent alors pour le liquide en surfusion de précipiter afin de stabiliser son énergie.

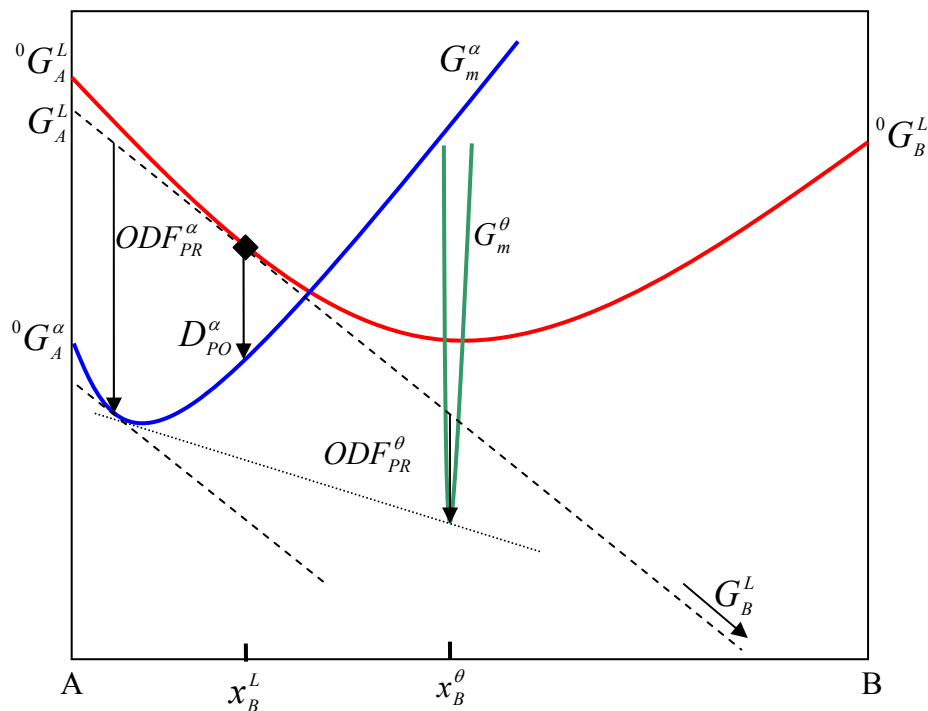


Figure 3.2 : Diagramme d'énergie de trois phases d'un système binaire A-B hypothétique. La courbe rouge représente l'énergie de Gibbs de mélange du liquide surfondu (G_m^L), la courbe bleue celle d'une solution solide α (G_m^α) et la verte d'un composé stoechiométrique θ (G_m^θ). D^{α}_{PO} , ODF^{α}_{PR} , ODF^{θ}_{PR} , sont respectivement la force motrice de cristallisation polymorphe de la phase α , les forces motrices instantanées de cristallisation primaire de la phase α et de la phase θ .

✧ Premier cas, le liquide en surfusion cristallise sans partition : il s'agit d'une cristallisation polymorphe.

En effet, la cristallisation polymorphe est une transformation sans partition et sans diffusion à longue échelle d'un point de vue atomique. La composition de la phase « fille » (phase cristallisée) ne diffère pas de la composition de la phase « mère » (phase liquide surfondu) et elle n'implique qu'un réarrangement atomique local. Les deux phases (« fille » et « mère ») sont situées sur la même ligne verticale dans le diagramme d'énergie de Gibbs (la construction est indiquée à la figure 2.11 pour un système binaire A-B). Dans ce cas, la force motrice de cristallisation de la phase α par exemple, est donnée par la distance verticale entre les deux points représentant les énergies de Gibbs de la phase liquide initiale et de la phase « fille » cristallisée (α) :

$$\Delta G_{PO}^{\alpha} = G_m^L(x_B^L) - G_m^{\alpha}(x_B^L) \quad \text{Eq. 3.2}$$

$G_m^L(x_B^L)$ et $G_m^{\alpha}(x_B^L)$ représentant respectivement les énergies de Gibbs molaires de la phase liquide et de la solution solide α à la composition x_B^L .

Il est évident que la transformation polymorphe dans ce cas n'est possible que pour des compositions situées à gauche du point d'intersection des deux courbes d'énergie de Gibbs de la phase liquide en rouge et de la phase α en bleu.

En fait, pour une composition et une température fixées, la cristallisation polymorphe n'est possible que s'il existe une phase φ dont l'enthalpie libre (G^{φ}) est inférieure à celle du liquide surfondu.

✧ Deuxième cas, le liquide en surfusion cristallise avec partition : il s'agit d'une cristallisation primaire.

La cristallisation primaire, contrairement à la cristallisation polymorphe, s'accompagne d'un changement de la composition du germe par rapport à la phase liquide ou liquide surfondu et nécessite donc la diffusion. Comme pour la cristallisation polymorphe, la cristallisation primaire permet au système de diminuer son enthalpie libre. Cependant, dans le cadre d'une étude de l'aptitude à la vitrification, il est plus intéressant d'étudier les forces motrices instantanées de précipitation car elles reflètent l'énergie instantanée disponible pour franchir la barrière d'énergie nécessaire pour créer un germe au sein du liquide surfondu.

Les forces motrices instantanées (en anglais « Onset Driving Forces » – ODF) associées au début de la précipitation des nouvelles phases cristallisées à partir de la phase liquide surfondue peuvent être calculées d'après le formalisme d'Hillert [141] comme indiquée à la figure 3.2.

Précipiter la phase θ à partir du liquide, revient à prendre des atomes de A et de B avec un potentiel chimique G_A^L et G_B^L (donnés par la tangente à la courbe d'énergie de Gibbs de la phase liquide à la composition x_B^L) et à les porter à un nouveau potentiel correspondant au minimum d'énergie de Gibbs de la nouvelle phase θ . Deux nouvelles phases, une solution solide α , et un composé stœchiométrique θ précipitent avec des forces motrices de cristallisation. Si l'énergie de la nouvelle phase est sous la tangente, alors la force motrice instantanée est positive et s'écrit :

$$ODF_{PR}^{\theta} = -\Delta G_m^{\theta} = x_A^{\theta} \cdot G_A^L(x_B^L) + x_B^{\theta} \cdot G_B^L(x_B^L) - G_m^{\theta}(x_B^{\theta})$$

ou encore

$$ODF_{PR}^{\theta} = G_m^L(x_B^L) + \left(\partial G_m^L / \partial x^L \right)_{x_B^L} (x_B^{\theta} - x_B^L) - G_m^{\theta}(x_B^{\theta}) \quad \text{Eq. 3.3}$$

D'après la figure 3.2, il apparaît que selon la composition initiale (x_B^L), deux types de cristallisations peuvent avoir lieu : la cristallisation primaire avec partition et/ou la cristallisation polymorphe sans partition. Ces deux cristallisations ne possèdent pas les mêmes cinétiques de cristallisation puisque la barrière d'activation (ΔG_a) nécessaire pour faire migrer un atome à travers l'interface liquide/solide du germe est plus faible dans le cas de la cristallisation sans partition. Par conséquent, cette dernière nécessite des temps de cristallisation plus courts.

Il est donc important de connaître le domaine de composition de cristallisation polymorphe car dans ce domaine les cinétiques de cristallisation seront susceptibles d'être bien plus rapides que dans les domaines où seule la cristallisation avec partition est possible et où les temps de cristallisation seront plus longs.

En résumé, dans le domaine où la cristallisation polymorphe est possible, le système peut évoluer durant la trempe selon trois possibilités : rester amorphe ou cristalliser avec ou sans partition. Dans le domaine où la cristallisation polymorphe n'est pas possible, le système n'a plus que deux choix : rester amorphe ou cristalliser avec partition.

Dès lors, l'approche adoptée dans cette partie est simple : si le liquide surfondu est trempé dans un domaine de compositions où la cristallisation polymorphe ne peut avoir lieu d'un point de vue thermodynamique, alors la cinétique de trempe peut être suffisante pour empêcher la diffusion à « longue » distance d'un point de vue atomique et donc bloquer la cristallisation primaire. Dans ce cas, il sera possible de former une phase amorphe. Dans le cas contraire, les cinétiques de cristallisation polymorphe sont très rapides et les cinétiques de trempe ne peuvent contrer les phénomènes de réarrangement locaux qui conduisent alors à la formation d'une phase cristallisée de même composition que la phase liquide.

L'hypertrempe ayant pour but de contrer la diffusion atomique, le domaine de vitrification est supposé correspondre aux limites de la cristallisation polymorphe. Cette approche a déjà

été suivie avec plus ou moins de succès dans des études antérieures pour d'autres systèmes [142-145].

Par contre, si la phase liquide n'est pas hyper trempée, la diffusion est réactivée et peut permettre aux atomes de se regrouper pour créer des germes au sein de la phase liquide. Ces germes pourront éventuellement croître pour former des précipités d'une nouvelle phase cristallisée.

L'approche thermodynamique consiste donc à supposer que les alliages présentant une bonne aptitude à la vitrification sont les alliages qui possèdent les plus faibles fréquences de germination. La cinétique de germination-croissance est dépendante de ΔG^* , la barrière d'énergie à franchir pour former ce germe. Il est par là sous-entendu qu'un germe ne pourra se former et croître que s'il dispose de suffisamment d'énergie pour cela, or cette dernière est directement liée aux forces motrices de cristallisation. L'aptitude à la cristallisation se caractérise par la capacité d'un liquide surfondu à rester métastable et donc, à ne pas cristalliser. Les forces motrices de cristallisation sont par conséquent, un bon indicateur de la tendance qu'aura un liquide surfondu à cristalliser. A partir de là, il est supposé que les domaines de composition qui présentent de faibles forces motrices de cristallisation (autrement dit un faible potentiel de germination) auront une bonne aptitude à la vitrification.

Il apparaît finalement que la connaissance des forces motrices de cristallisation en fonction de la composition, à une température fixée, permet de dresser un diagramme de potentiels de germination représentatif de l'aptitude à la vitrification.

Le calcul des forces motrices de cristallisation nécessite la connaissance de l'expression de l'énergie libre de Gibbs de chaque phase en fonction de la composition et de la température pour un système donné.

3.1.2. Description des bases de données thermodynamiques

Les bases de données ont été obtenues par la méthode CALPHAD en utilisant le module PARROT du logiciel ThermoCalc. Cette méthode est basée sur l'exploitation de résultats expérimentaux comme les enthalpies de fusion, les capacités calorifiques, ou les températures de cristallisation par exemple. L'énergie libre de Gibbs de chaque phase est dans ce modèle

une fonction f de la température (T) et des fractions atomiques des différents constituants du système (x_1, \dots, x_n , avec n le nombre de constituants dans le système) :

$$G_m^\phi = f(x_1, \dots, x_n, T) = \sum_i L_i \cdot f_i(x_1, \dots, x_n, T) \quad \text{Eq. 3.4}$$

i représente l'ordre d'interaction

La méthode CALPHAD consiste à ajuster les paramètres L_i décrivant les expressions des énergies de Gibbs, pour minimiser la différence entre les observations expérimentales et les résultats donnés par le calcul. Ces paramètres correspondent aux interactions atomiques qui peuvent exister dans le système. Ce travail d'ajustement sous-entend que l'on possède une série de résultats expérimentaux qui peuvent être par la suite exploités pour ajuster les paramètres thermodynamiques L_i .

Les phases solutions : *liquide* et solutions solides cubique faces centrées (*cfc* ou *fcc* en anglais), hexagonale compacte (*hc* ou *hcp*) et cubique centrée (*cc* ou *bcc*), sont traitées comme des solutions de substitution par le modèle des solutions désordonnées. L'énergie de Gibbs molaire de mélange est exprimée en utilisant le formalisme de Muggianu dans lequel la dépendance en composition est basée sur l'équation de Redlich-Kister. L'énergie de Gibbs molaire d'une phase solution ϕ est donnée par la somme de trois contributions :

$$G_m^\phi = {}^{ref}G_m^\phi + RT \left(\sum_i x_i \ln x_i \right) + {}^{ex}G_m^\phi \quad \text{Eq. 3.5}$$

(i) ${}^{ref}G_m^\phi$ est l'énergie de référence de la phase ϕ :

$${}^{ref}G_m^\phi = \sum_i x_i \cdot {}^0G_i^\phi \quad \text{Eq. 3.6}$$

avec x_i la fraction molaire du constituant i et ${}^0G_i^\phi$ l'énergie de Gibbs molaire du constituant i pur dans la phase ϕ dans son état standard.

(ii) $RT \sum_i x_i \cdot \ln(x_i)$ est l'entropie idéale de mélange avec R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

(iii) ${}^{ex}G_m^\phi$ est l'énergie d'excès de mélange :

$${}^{ex}G_m^\phi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{v=0}^n \left({}^v L_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^v \right) + x_i x_j x_k \sum_{v'=0}^2 \left({}^{v'} L_{i,j,k}^\phi x^{v'} \right) \quad \text{Eq. 3.7}$$

${}^k L_{i,j}^\phi = {}^k a + {}^k b T$ représente le paramètre d'interaction binaire dépendant de la valeur du coefficient v .

${}^{v'} L_{i,j,k}^\phi$ est le paramètre d'interaction ternaire dépendant de la valeur du coefficient v' .

Les phases intermétalliques sont traitées comme des composés stœchiométriques, avec un modèle de deux sous-réseaux pour les binaires, et trois sous-réseaux pour les ternaires. L'énergie de Gibbs molaire s'exprime de la façon suivante :

$$G_m^{A_a B_b} = a \cdot {}^0 G_A^{réf} + b \cdot {}^0 G_B^{réf} + \Delta H_f^{A_a B_b} - T \cdot \Delta S_f^{A_a B_b} \quad \text{Eq. 3.8}$$

avec $\Delta H_f^{A_a B_b}$ l'enthalpie de formation, $\Delta S_f^{A_a B_b}$ l'entropie de formation, ${}^0 G_A^{réf}$ et ${}^0 G_B^{réf}$ les énergies de Gibbs des éléments A et B purs dans leur état standard.

Une base de données thermodynamiques du système *Cu-Ti-Zr* développé par R. Arroyave *et al.* [146] qui propose les expressions des énergies libres de Gibbs (G) de chaque phase en tenant compte des interactions atomiques au-delà du premier ordre, a été utilisée dans ce travail. Ce modèle comprend 15 composés définis (*CuTi₂*, *CuZr₂*, *Cu₄Ti*, *Cu₂Ti*, *Cu₃Ti₂*, *Cu₄Ti₃*, *CuTi*, *Cu₅Zr*, *Cu₅₁Zr₁₄*, *Cu₈Zr₃*, *Cu₁₀Zr₇*, *CuZr* et *Cu₂TiZr*).

Par ailleurs les composés *CuTi₂* et *CuZr₂* ont été traités comme une phase unique *CuM₂* où *Zr* et *Ti* peuvent permuter de manière aléatoire. En reprenant le formalisme des sous-réseaux, cette phase peut s'écrire *(Cu)(Ti,Zr)₂* où *Cu* occupe le premier sous-réseau et *(Zr,Ti)* le deuxième.

Le tableau 3.1 résume les différentes phases prises en compte par cette description thermodynamique.

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des différents composés pris en compte dans la base de données thermodynamiques, décrivant le système Cu-Ti-Zr

<i>Système Cu-Ti-Zr</i>	
Phases solutions	<i>liquide, cubique face centrée, hexagonale compacte, cubique centrée</i>
Composés binaires lignes	<i>CuTi₂, CuZr₂, Cu₄Ti, Cu₂Ti, Cu₃Ti₂, Cu₄Ti₃, CuTi, CuTi₂, Cu₅Zr, Cu₅₁Zr₁₄, Cu₈Zr₃, Cu₁₀Zr₇, CuZr, CuZr₂</i>
Composés ternaires lignes	<i>Cu₂TiZr</i>
Composés acceptant une non-stœchiométrie	

Dans le cas du système *Cu-Mg-Y*, c'est la base de données COST2 (COST507 Ligth Alloys Database, version 2.0, 1998) fournie avec le logiciel qui a permis de réaliser les calculs des forces motrices. Elle prend en compte les phases *Cu₂Y* hexagonale et rhomboédrique, *CuY*, *Cu₇Y₂*, *Cu₄Y*, *Cu₆Y*, *Cu₂Mg*, *CuMg₂*, *MgY*, *Mg₂Y* et *Mg₂₄Y₅*, ainsi que les phases solutions, *liquide*, *hcp*, *bcc* et *hcp*. Aucune phase ternaire n'est prise en compte dans cette base de données. Toutes les phases prises en compte dans ce modèle sont regroupées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Tableau récapitulatif des différents composés pris en compte dans la base de données thermodynamiques, décrivant le système Cu-Mg-Y

<i>Système Cu-Mg-Y</i>	
Phases solutions	<i>liquide, cubique face centrée, hexagonale compacte, cubique centrée</i>
Composés binaires lignes	<i>CuY, Cu₇Y₂, Cu₄Y, Cu₆Y, Cu₂Mg, CuMg₂, MgY, Mg₂Y, Mg₂₄Y₅, Cu₂Y-hexagonale, Cu₂Y-rhomboédrique</i>
Composés ternaires lignes	
Composés acceptant une non-stœchiométrie	

Dans le cas du système *Ca-Mg-Zn*, c'est la base de données qui est basée sur la description de Brubaker *et al.* [147] qui a été utilisée. Cette base prend en compte, les phases

liquide, *hcp*, *bcc* et *hcp*, les phases binaires Ca_3Zn , Ca_5Zn_3 , $CaZn$, $CaZn_2$, $CaZn_3$, $CaZn_5$, $CaZn_{11}$, $CaZn_{13}$, $CaMg_2$, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} , Mg_2Zn_3 , Mg_7Zn_3 et $MgZn$, ainsi que la phase ternaire $Ca_2Mg_6Zn_3$. Toutes les phases prises en compte dans ce modèle sont dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif des différents composés pris en compte dans la base de données thermodynamiques, décrivant le système Ca-Mg-Zn

<i>Système Ca-Mg-Zn</i>	
Phases solutions	<i>liquide, cubique face centrée, hexagonale compacte, cubique centrée</i>
Composés binaires lignes	Ca_3Zn , Ca_5Zn_3 , $CaZn$, $CaZn_2$, $CaZn_3$, $CaZn_5$, $CaZn_{11}$, $CaZn_{13}$, $CaMg_2$, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} , Mg_2Zn_3 , Mg_7Zn_3 , $MgZn$
Composés ternaires lignes	$Ca_2Mg_6Zn_3$
Composés acceptant une non-stœchiométrie	

Les paramètres d'interaction des différentes phases pour les différents systèmes sont fournis en annexe B.

3.2. Domaine de vitrification et cristallisation polymorphe dans le système Cu-Ti-Zr

3.2.1. Choix de l'alliage

Le ternaire *Cu-Ti-Zr* possède une bonne aptitude à la vitrification [148, 149] ce qui fait qu'il est souvent à la base de systèmes formant des verres métalliques de taille importante, tel le Vitreloy™.

L'intérêt des verres métalliques base *Cu*, *Ti* ou *Zr* réside essentiellement dans leurs propriétés mécaniques. En effet, les alliages base *Cu* possèdent notamment des contraintes à la rupture exceptionnelles, dépassant 2000 MPa [8, 10].

3.2.2. Objectifs de l'étude

Dans le cadre du système *Cu-Ti-Zr* l'objectif de l'étude a été de déterminer par le calcul, un domaine de composition où l'alliage peut être trempé pour former une phase amorphe et de corréler ce domaine de vitrification théorique au domaine de vitrification expérimental déterminé à partir des expériences réalisées.

Nous avons donc cherché à évaluer le domaine de vitrification par le calcul, à partir des expressions des énergies libres de Gibbs dans le cas du système ternaire *Cu-Ti-Zr*.

Concrètement, le but est de montrer que le domaine de vitrification peut être calculé en considérant les domaines de cristallisation sans partition.

3.2.3. Procédure expérimentale

Les échantillons ont été synthétisés et hypertrempés dans les conditions décrites au chapitre précédent (*cf. p.37, chapitre 2.3.1*).

3.2.4. Caractérisations structurale et thermique

La diffraction RX a été réalisée sur poudres et rubans avec un appareillage de marque Philips type PW 1820 de géométrie θ - 2θ . Les radiations utilisées pour l'acquisition de diffractogrammes ont été les raies $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été collectés en mode pas à pas dans un domaine angulaire 2θ 5-80° avec un pas de 0.1° et un temps de comptage total de 12 minutes. Afin d'éviter toute variation d'intensité des pics de diffraction liée à des phénomènes de taille ou d'orientation préférentielle, les mesures réalisées sur poudre l'ont été sur une poudre tamisée à <50 μm , dispersée aléatoirement (à partir d'une suspension d'éthanol) sur un porte-échantillon en aluminium.

Les caractérisations thermiques dans cette partie ont été réalisées avec un appareil ATD Setaram 85. Ces caractérisations ont été réalisées sous atmosphère d'argon dans des creusets en platine, avec des vitesses de chauffe de 20 K/min et des masses de produit variant de 10 à

30 mg. Les mesures ont permis de déterminer les températures de transition vitreuse et de cristallisation dans le cas d'échantillons amorphes.

L'analyse par microsonde électronique (EDS) et microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des échantillons enrobés dans de la résine et polis jusqu'à l'obtention d'une surface plane avec un aspect miroir pour éliminer toute trace de rayures. Elle a permis de confirmer la présence des phases observées par analyse de diffraction RX. Le microscope électronique utilisé est un JEOL - JSM 6063 A avec une tension de 15 kV. Des images utilisant le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) ou le contraste topologique (électrons secondaires) ont été réalisées pour contrôler la morphologie des échantillons. La composition chimique a été déterminée avec le capteur EDS de l'appareil. Le volume d'analyse dans ces conditions est d'environ $1 \mu\text{m}^3$ pour une surface irradiée de $1 \mu\text{m}^2$.

3.2.5. Résultats expérimentaux

Sur les 17 compositions étudiées dans ce ternaire, seules les compositions $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{46}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{34}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{40}$, $\text{Cu}_{39.4}\text{Ti}_{17.4}\text{Zr}_{43.2}$, $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$, $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{50}$ possèdent un diffractogramme sans pic de diffraction. Pour les compositions $\text{Cu}_{47.6}\text{Ti}_{34.4}\text{Zr}_{18}$, $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{32}$, $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{20}$ et $\text{Cu}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{60}$ de faibles pics de diffraction sont visibles sur les diffractogrammes, ce qui semble indiquer la présence d'une phase cristallisée au sein d'une phase amorphe. Les diffractogrammes de ces 10 compositions sont regroupés figure 3.3.

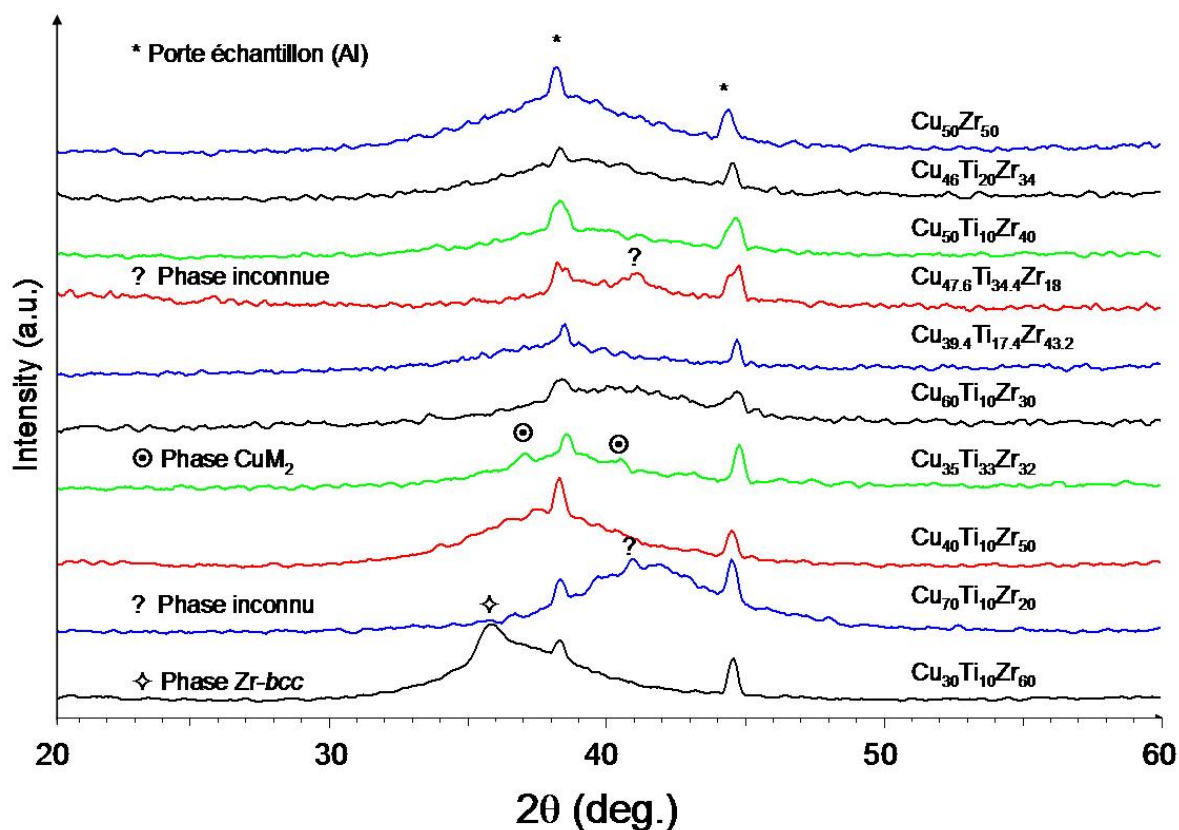


Figure 3.3 : Diffractogrammes des rubans de Cu-Ti-Zr obtenus totalement ou partiellement amorphes après melt-spinning. Les deux pics visibles sur chaque diffractogramme sont ceux du porte-échantillon en aluminium.

La présence d'une phase amorphe a été confirmée pour ces 10 alliages par mesures ATD. Une température de transition vitreuse, suivie d'une cristallisation avec un large pic exothermique a donc pu être déterminée. La figure 3.4 illustre deux exemples de thermogrammes. Le premier est celui de l'alliage $Cu_{60}Ti_{10}Zr_{30}$, et est caractéristique des verres, une température de transition vitreuse et de cristallisation peuvent être déterminées à partir du thermogramme. Le second, par contre, est le thermogramme à partir duquel il n'est pas possible de déterminer une température de transition vitreuse. Le thermogramme de ce composé présente de plus un pic de cristallisation très faible ce qui suppose que l'échantillon est partiellement cristallisé.

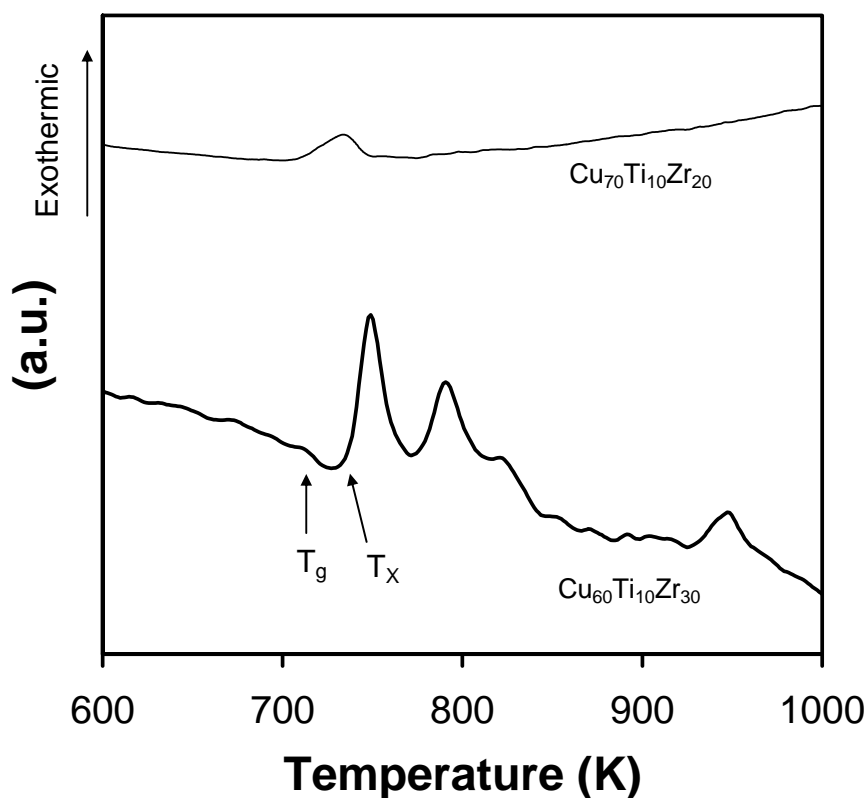


Figure 3.4 : Exemples de thermogrammes ATD des rubans de $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$ obtenus totalement et $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{20}$ en partie cristallisé après melt-spinning.

Pour ne pas alourdir la figure, seuls deux exemples ont été présentés. Les thermogrammes de tous les alliages ont cependant été analysés.

Il est à noter que pour les alliages $\text{Cu}_{47.6}\text{Ti}_{34.4}\text{Zr}_{18}$, $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{20}$ et $\text{Cu}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{60}$ les pics exothermiques caractéristiques de la cristallisation sont très faibles, ce qui confirme la présence d'un mélange composé d'une phase amorphe et de grains cristallisés.

Les diffractogrammes des compositions $\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{60}$, $\text{Cu}_{80}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$, $\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{70}\text{Zr}_{10}$, $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{80}\text{Zr}_{10}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{30}$ et $\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{70}$, sont quant à eux, caractéristiques d'alliages cristallisés. Ils présentent des pics intenses, avec très souvent des orientations préférentielles dues à la morphologie des rubans et à la technique de trempe. La figure 3.5 montre quelques exemples de diffractogrammes qui confirment que ces alliages sont cristallisés après melt-spinning.

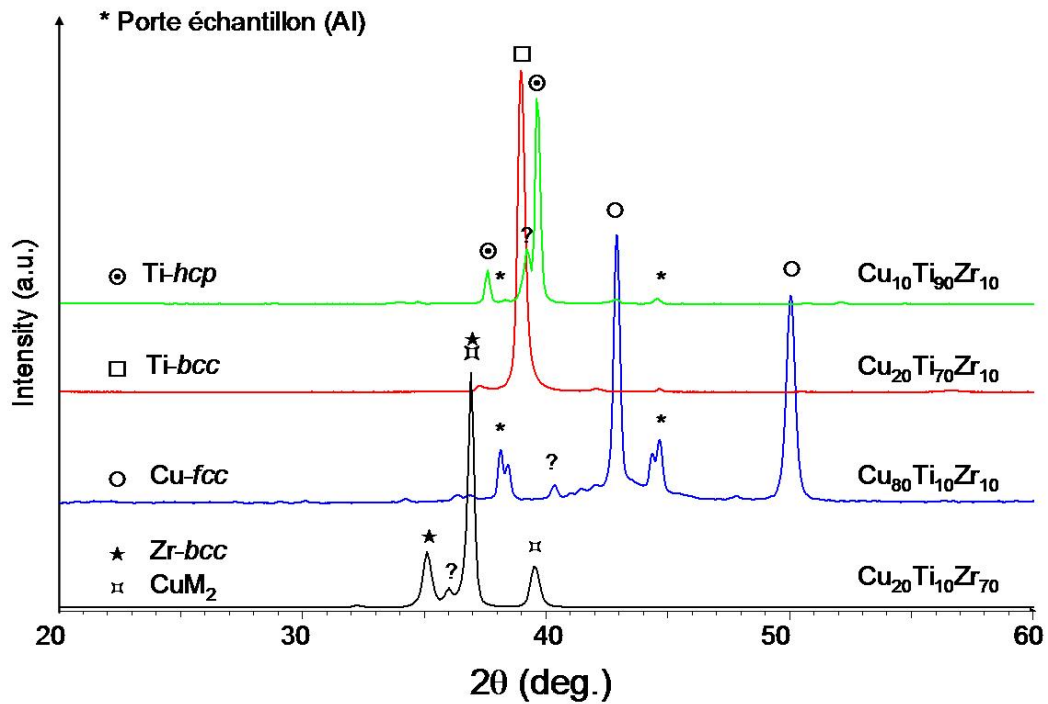


Figure 3.5 : Exemples de diffractogrammes de rubans Cu-Ti-Zr obtenus cristallisés après melt-spinning.

Il est à partir de là, possible de constater que les phases cristallisées sont généralement des solutions solides de *Cu*, *Zr*, et *Ti* avec un des trois éléments qui est très majoritaire, et qui détermine donc le type de structure. Ainsi, pour les alliages $Cu_{20}Ti_{20}Zr_{60}$ et $Cu_{20}Ti_{10}Zr_{70}$, c'est une solution solide proche de *Zr-bcc* qui cristallise, pour les alliages $Cu_{20}Ti_{70}Zr_{10}$, et $Cu_{20}Ti_{50}Zr_{30}$, c'est une solution solide proche de *Ti-bcc*, pour $Cu_{10}Ti_{80}Zr_{10}$, une phase proche de *Ti-hcp* et pour $Cu_{80}Ti_{10}Zr_{10}$ enfin, une phase type *Cu-fcc*. Notons également que dans les rubans $Cu_{50}Ti_{50}$ c'est la phase *CuTi* qui précipite, et que la phase CuM_2 ($M = Cu, Ti$) précipite pour les compositions $Cu_{20}Ti_{20}Zr_{60}$ et $Cu_{20}Ti_{10}Zr_{70}$.

Certaines phases n'ont pu être identifiées ni par diffraction RX, ni par analyse chimique par microsonde EDS (car non visibles par microscopie MEB).

Après analyse des diffractogrammes et thermogrammes des alliages réalisés, il est possible de dresser un tableau récapitulatif regroupant la nature des phases observées, et les différentes températures caractéristiques des échantillons amorphes (tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Phases présentes après melt-spinning dans les alliages réalisés dans cette étude avec les températures de transition vitreuse (T_g) et température de cristallisation (T_x) obtenues par analyse thermique différentielle (ATD) confirmant la présence d'une phase amorphe. L'incertitude sur les températures est de ± 5 K.

Composition	Phases observées après melt-spinning	T_g (K)	T_x (K)
$\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{80}\text{Zr}_{10}$	Ti- <i>hcp</i>	-	-
$\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{70}$	$\text{CuM}_2 + \text{Zr-}i\text{bcc}$	-	-
$\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{60}$	$\text{CuM}_2 + \text{Zr-}i\text{bcc}$	-	-
$\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{30}$	Ti- <i>bcc</i>	-	-
$\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{70}\text{Zr}_{10}$	Ti- <i>bcc</i>	-	-
$\text{Cu}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{60}$	Am. + Zr- <i>bcc</i>	614	642
$\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{32}$	Am. + CuM_2	675	686
$\text{Cu}_{39.4}\text{Ti}_{17.4}\text{Zr}_{43.2}$	Am.	626	652
$\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{50}$	Am.	638	657
$\text{Cu}_{46}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{34}$	Am.*	671	698
$\text{Cu}_{47.6}\text{Ti}_{34.4}\text{Zr}_{18}$	Am. + ?	686	704
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{40}$	Am.	671	699
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	CuTi	-	-
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	Am.	668	704
$\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$	Am.	717	737
$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{20}$	Am. + ?	693	706
$\text{Cu}_{80}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$	Cu- <i>fcc</i>	-	-

* Am. = Amorphe

? = Phase inconnue

3.2.6. Discussion

Revenons à présent aux calculs du domaine de vitrification. Tous les calculs ont donc été effectués à 700 K, température qui a été choisie parce que proche de la température moyenne de transition vitreuse de la plupart des alliages amorphes de ce système, comme il est possible de le constater à partir des données de la bibliographie [35, 36, 101, 148, 149].

Concrètement, le domaine de vitrification théorique est donné par les limites de cristallisation polymorphe. Notre approche consiste à supposer que l'hypertrempe peut freiner

la diffusion atomique et donc empêcher la cristallisation primaire, mais ne peut pas empêcher la cristallisation polymorphe qui ne nécessite qu'un réarrangement local des atomes. Pour déterminer le domaine de vitrification il faut donc déterminer les compositions où seule la cristallisation primaire (avec partition) est possible. Comme il a été vu précédemment, ce domaine de compositions correspond au domaine où la phase liquide possède l'énergie libre de Gibbs la plus faible par rapport aux autres phases. Les calculs ont été effectués à partir des expressions des énergies de Gibbs introduites précédemment et à l'aide du logiciel Matlab qui a été utilisé comme interface graphique.

La figure 3.6 présente le résultat de ce calcul. Il s'agit d'une projection en 2D dans le plan (x_{Cu}, x_{Ti}, x_{Zr}) des énergies libres de Gibbs des différentes phases présentes dans ce ternaire : les phases solutions (liquide surfondu, *bcc*, *fcc*, et *hcp*), les composés stoechiométriques (*CuTi*, *Cu₄Ti₃*, *Cu₃Ti₂*, *Cu₂Ti*, *Cu₄Ti*, *Cu₅Zr*, *Cu₅₁Zr₁₄*, *Cu₈Zr₃*, *Cu₁₀Zr₇*, *CuZr* et *Cu₂ZrTi*) et le composé ligne *CuM₂*.

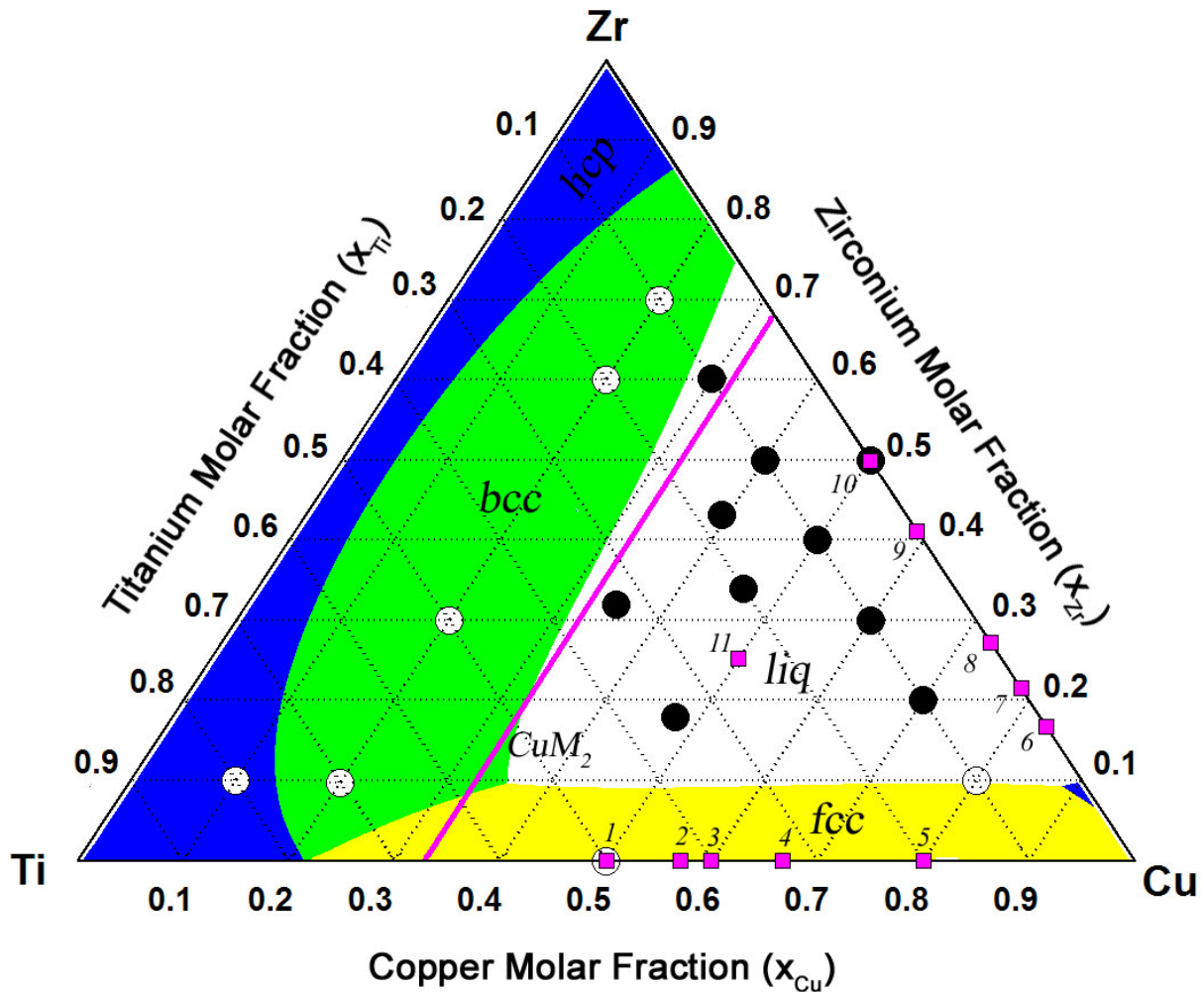


Figure 3.6 : Domaines où la cristallisation polymorphe est thermodynamiquement possible en bleu, jaune, vert, et violet. En blanc le domaine de vitrification théorique à 700 K. Les cercles noirs correspondent aux compositions obtenues totalement ou partiellement amorphes et les cercles blancs aux alliages cristallisés après melt-spinning. Les numéros représentent les différents composés stoechiométriques.

(1- CuTi /2-Cu₄Ti₃/ 3-Cu₃Ti₂/ 4-Cu₂Ti /5- Cu₄Ti/ 6-Cu₅Zr/ 7-Cu₅₁Zr₁₄/ 8-Cu₈Zr₃/ 9- Cu₁₀Zr₇/ 10- CuZr/ 11- Cu₂ZrTi)

Ainsi, en vert est représenté le domaine de compositions où la phase *bcc* possède l'énergie de Gibbs la plus faible comparée aux autres phases. Dans ce domaine de composition la cristallisation polymorphe (sans partition) du liquide surfondu sera possible et c'est la phase *bcc* qui aura la force motrice de cristallisation polymorphe (D_{PO}) la plus grande.

En bleu le domaine où c'est la phase *fcc* qui possède la force motrice de cristallisation polymorphe la plus grande comparée aux autres phases.

En jaune le domaine où c'est la phase *hcp* qui possède le D_{PO} le plus fort.

En violet, celui des différents composés stoechiométriques (numérotés de 1 à 11) ainsi que de la phase CuM_2 .

Enfin, en blanc le domaine de composition où la phase liquide surfondu possède l'énergie libre de Gibbs la plus faible comparée aux autres phases. Dans ce domaine, seule la cristallisation primaire (avec partition) est possible, il correspond donc au domaine de vitrification théorique.

Parallèlement, il est possible d'observer les compositions obtenues totalement ou partiellement amorphes dans ce travail (cercles pleins noirs). Les compositions qui n'ont pas pu être vitrifiées par hypertrempe sont représentées par des cercles blancs. Il est à partir de là, facile de constater que ce domaine blanc correspond au domaine de vitrification expérimental, puisque seules les compositions qui ont été vitrifiées par melt-spinning, sont contenues dans ce domaine.

Il est à remarquer que ce domaine de vitrification théorique est très proche de l'expérimental observé également par Lee *et al.* [149].

Un autre point intéressant dans cette étude est le fait que les compositions qui n'ont pu être vitrifiées (cercles blancs) ont subi une cristallisation polymorphe. En effet, seule la phase correspondant à la cristallisation polymorphe prévue par le calcul, est visible sur les diffractogrammes. Ainsi par exemple, l'alliage $Cu_{10}Ti_{80}Zr_{10}$ n'est pas amorphe après melt-spinning. La phase cristallisée présente dans cet alliage après melt-spinning est une solution solide riche en titane type *Ti-hcp* comme prévu par le diagramme pour cette composition (figure 3.6). Par-contre dans le cas de $Cu_{20}Ti_{70}Zr_{10}$ c'est bien la phase type *Ti-bcc* qui est présente comme le prévoit (encore une fois) le calcul.

Par contre, la corrélation entre le calcul et l'expérience n'est pas valide dans le cas des compositions $Cu_{20}Ti_{20}Zr_{60}$ et $Cu_{20}Ti_{10}Zr_{70}$. La présence simultanée de deux phases (la phase CuM_2 et de la phase *bcc*) révèle que ces deux compositions semblent avoir suivi un chemin de cristallisation primaire (avec partition). Toutes les autres compositions ont apparemment suivi le chemin de cristallisation polymorphe prédit par le modèle utilisé ici.

Notons enfin, que dans le domaine de cristallisation polymorphe, toutes les compositions synthétisées par melt-spinning présentent des phases cristallisées, excepté la composition $Cu_{50}Zr_{50}$. En effet, cette composition se situe dans le domaine de cristallisation polymorphe de la phase $CuZr$. Malgré cela, elle est obtenue amorphe par hypertrempe. De nombreuses études ont cherché à expliquer cette bonne aptitude à la vitrification des alliages binaires $Cu-Zr$ mais aucune réponse n'a encore été admise comme entièrement valide. Il semblerait

toutefois qu'une forte viscosité, alliée à un ordre local de la phase liquide favorise la vitrification dans le cas des alliages binaires *Cu-Zr* et donc, par la même occasion de l'alliage *Cu₅₀Zr₅₀* [35, 36, 150].

Il a été mis en évidence dans cette partie, que les limites extérieures du domaine de cristallisation polymorphe pouvaient être reliées au domaine de vitrification par hypertrempe. Il est donc possible à l'aide de l'expression de l'énergie libre de Gibbs de toutes les phases d'un système, de prévoir le domaine de vitrification théorique à partir du domaine de cristallisation polymorphe.

3.3. Aptitude à la vitrification et cristallisation primaire dans le système *Cu-Mg-Y*

3.3.1. Choix de l'alliage

Pour produire des pièces moulées de tailles plus importantes, il est important de pouvoir fabriquer des verres métalliques avec un grand diamètre critique et donc une bonne aptitude à la vitrification. Dans le but d'une production industrielle de tels verres, il est également important de réduire au maximum les coûts de fabrication en diminuant au maximum les coûts liés aux éléments additifs comme l'argent, le palladium, ou les terres rares. Ces éléments doivent si possible être évités car ils augmentent considérablement le prix de l'alliage.

En vue de produire des alliages légers possédants des propriétés mécaniques intéressantes pour des applications en aéronautique, des alliages à base de magnésium ont été développés pour cela. Parmi ces alliages, les alliages *Mg-Cu-Y* et *Mg-Cu-Gd* se démarquent plus particulièrement, car leur taille critique peut atteindre 25 mm avec un faible ajout d'argent.

Cette partie a été réalisée en collaboration avec J.-L. Soubeyroux de l'Institut Néel et du Consortium de Recherches pour l'Émergence de Technologies Avancées (CRETA) à Grenoble.

3.3.2. Objectifs de l'étude du système *Mg-Cu-Y*

L'objectif de l'étude du système *Mg-Cu-Y* a été de montrer de manière qualitative qu'il existe un lien entre les forces motrices de cristallisation et l'aptitude à la vitrification.

Pour ce faire, nous avons établi un diagramme de potentiels de germination calculé à partir de l'expression des énergies libres de Gibbs, puis nous avons cherché à le corrélérer aux aptitudes à la vitrification observées expérimentalement.

Le but final est de montrer que les compositions présentant une bonne aptitude à la vitrification se situent dans des domaines de compositions où les potentiels de germination dans la phase liquide surfondue sont les plus faibles.

3.3.3. Procédure expérimentale

Les échantillons « mère » de *Mg-Cu-Y* et *Mg-Cu-Gd* ont été élaborés comme précédemment pour *Cu-Ti-Zr*. Après nettoyage, les morceaux des métaux ont été fondus dans un four à induction de marque Célès et de puissance de 50 kW en deux étapes. Tout d'abord l'alliage *Cu-Y* ou *Cu-Gd* a été fabriqué, puis à ce dernier est ajouté dans un deuxième temps le magnésium *Mg*. La fusion se fait sous balayage d'argon après avoir réalisé un vide secondaire à l'aide d'une turbopompe.

La trempe a été réalisée dans un moule conique en cuivre avec un diamètre variable de 4 à 12 mm sur une hauteur de 80 mm. La photo 3.7 montre le principe d'un tel dispositif. L'échantillon « mère » est refondu par induction dans un creuset en cuivre refroidi à eau. Le moule, lui-même également refroidi par une circulation d'eau, est placé sous le creuset. Le tout est placé dans une enceinte sous vide partiel d'argon. L'échantillon « mère » est alors éjecté par une surpression d'argon à travers le creuset en cuivre dans le moule conique.

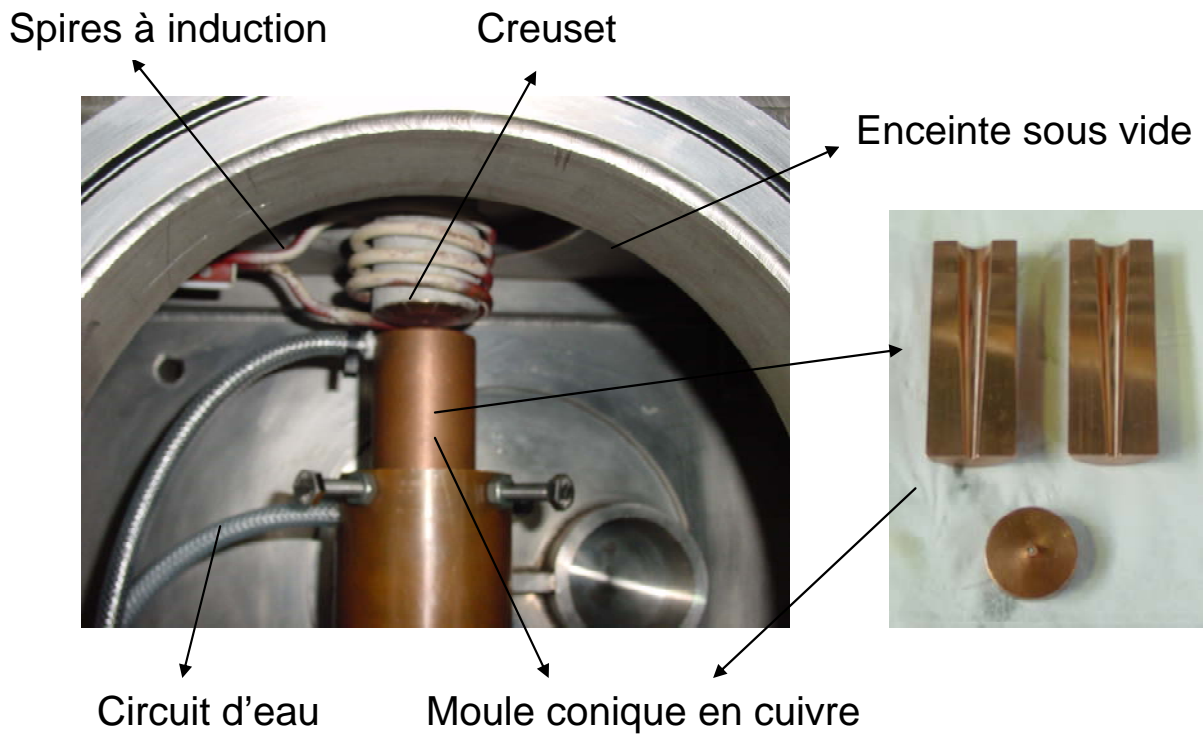


Figure 3.7 : Photo illustrant le montage pour la fusion et la coulée en moule.

3.3.4. Caractérisations

L'état amorphe des échantillons a été vérifié par calorimétrie différentielle à balayage (« Differential Scanning Calorimetry » - DSC) et analyse de diffraction RX (DRX).

Les thermogrammes ont été acquis sous flux d'argon avec une vitesse de chauffe de 10 K/min sur un appareil de marque Netzsch, modèle DSC 404S. L'analyse des thermogrammes a permis de relever les températures caractéristiques T_g , T_x , T_m , T_l . La figure 3.8 montre les thermogrammes des échantillons *Mg-Cu-Y*.

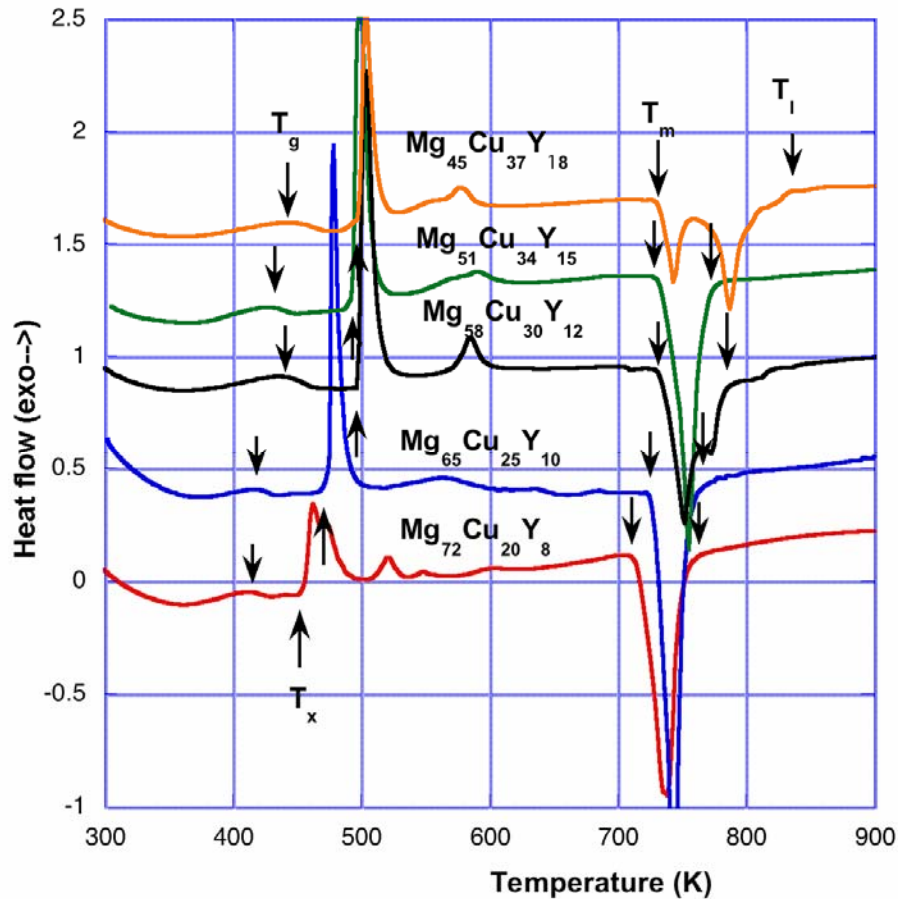


Figure 3.8 : Thermogrammes des échantillons amorphes de Mg-Cu-Y.

Les DRX ont été collectés quant à eux entre 20 et 80° (2θ) avec une radiation Cu-Kα. Les cônes obtenus par coulée ont été découpés en tranches. Le diamètre critique a alors été déterminé en considérant le diamètre maximum pour lequel une tranche présente un diffractogramme caractéristique des verres (avec un halo et sans pic). Pour les diamètres supérieurs au diamètre critique, les diffractogrammes présentent des pics qui révèlent la présence de phases cristallisées.

3.3.5. Résultats expérimentaux

Finalemment après analyse par diffraction RX et analyse thermique (DSC), il apparaît que les meilleurs verres dans le ternaire *Mg-Cu-Y* se situent le long de la ligne de compositions $Mg_xCu_{90-x}Y_{10}$ ($x = \sim 40 - 70$ %). Leur diamètre critique peut atteindre 9 mm pour les compositions $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$ et $Mg_{58}Cu_{30}Y_{12}$. Les autres compositions $Mg_{72}Cu_{20}Y_8$, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, $Mg_{51}Cu_{34}Y_{15}$ et $Mg_{45}Cu_{37}Y_{18}$ possèdent un diamètre critique de 5 mm. Il est à noter que la composition $Mg_{50}Cu_{35}Y_{15}$ qui correspond à un eutectique possède un diamètre critique inférieur à 4 mm et n'est donc pas la composition avec la meilleure aptitude à la vitrification.

Les compositions, les températures T_g , T_x , de début (T_m) et de fin (T_l) de fusion, ainsi que les tailles critiques reflétant l'aptitude à la vitrification sont reportées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Tableau des alliages Mg-Cu-Y regroupant les températures T_g , T_x , T_m , et T_l obtenues par analyse DSC et les tailles critiques λ_c obtenues expérimentalement par trempe dans un moule en cuivre conique de diamètre variable. Les incertitudes liées à la mesure des différentes températures sont de ± 1 K et celles liées à la mesure de λ_c de ± 0.25 mm.

Quelques compositions de la littérature sont également reportées [151, 152].

Composition	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	λ_c (mm)	Réf.
$Mg_{72}Cu_{20}Y_8$	411	456	693	756	5	
$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	427	485	740	768	5	
$Mg_{58}Cu_{30.5}Y_{12}$	426	494	730	771	9	
$Mg_{51}Cu_{34}Y_{15}$	439	497	732	781	5	
$Mg_{45}Cu_{37}Y_{18}$	444	499	732	829	5	
$Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$	429	498	735	782	9	[151]
$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	417	480	726	737	4	[152]
$Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$	422	496	729	762	9	[152]

3.3.6. Discussion

Comme dans le cas du calcul du domaine de vitrification, le calcul des forces motrices de cristallisation primaire d'une phase φ (ODF_{PR}^φ) peuvent être calculées à partir de l'expression des énergies libres de Gibbs des différentes phases en fonction de la composition. La

démarche a été explicitée précédemment. Ces calculs ont été faits avec le logiciel ThermoCalc pour des compositions de $Cu_xMg_yY_{1-x-y}$, x et y variant de 0 à 100 % par pas de 1 %.

Les calculs des forces motrices de cristallisation ont été effectués pour une température fixée à 600 K, correspondant à une température proche de la température moyenne de transition vitreuse des alliages amorphes riches en magnésium dans ce système. Le résultat de ce calcul est représenté à la figure 3.9 où l'on peut observer l'évolution des forces motrices de cristallisation réduites (ODF/RT , R représente la constante des gaz parfaits et T la température de calcul, 600 K dans le cas présent) le long de la ligne de composition $Cu_{90-x}Mg_xY_{10}$ ($x = 0 - 90$ %). Comme le lecteur peut le voir, l'intensité des forces motrices de cristallisation de chaque phase dépend fortement de la composition. Les phases présentant les forces motrices de cristallisation les plus fortes auront des cinétiques de cristallisation les plus rapides. Elles représentent la barrière d'énergie la plus faible à franchir pour un atome pour créer un germe au sein du liquide.

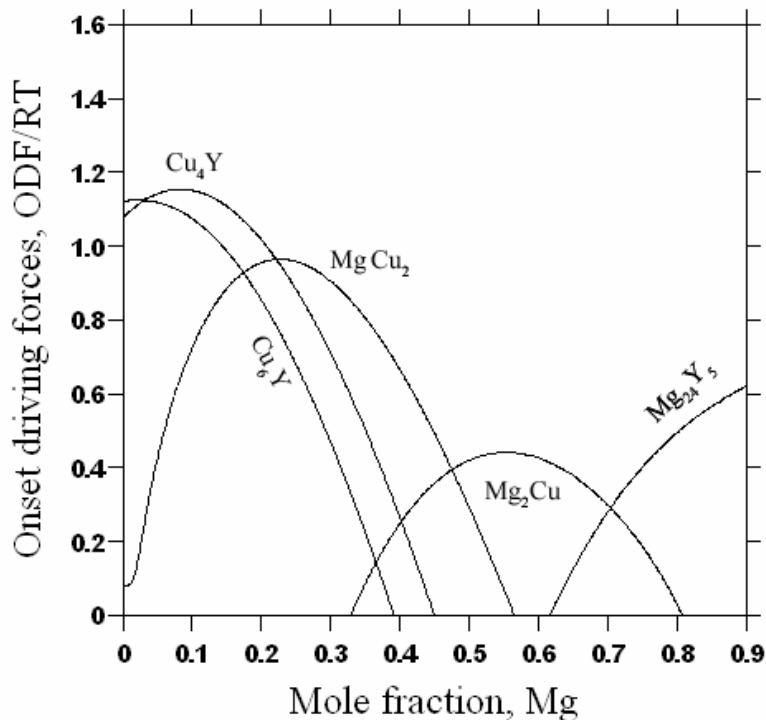


Figure 3.9 : Forces motrices instantanées de cristallisation (ODF/RT) des différentes phases le long de la ligne de composition $Cu_{0.9-x}Mg_xY_{0.1}$ ($x = 0 - 0.9$ correspond à la fraction molaire de Mg) calculées à $T= 600$ K.

Le diagramme de la figure 3.10 montre que les phases qui possèdent les cinétiques de cristallisation les plus fortes, dans ce domaine de compositions, sont les phases Cu_4Y , Cu_6Y , $MgCu_2$, Mg_2Cu et $Mg_{24}Y_5$. Pour des fractions molaires de Mg comprises entre 48 et 70 % les forces motrices de cristallisation sont faibles, et c'est la phase Mg_2Cu qui possède la force motrice de cristallisation la plus forte. C'est donc cette phase qui est censée cristalliser en premier, lors de la dévitrification des alliages amorphes contenus dans ce domaine de compositions. C'est effectivement ce qui a été observé par Men *et al.* [153] pour le composé $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$. L'aptitude à la vitrification est donc limitée par l'aptitude à la cristallisation de ces phases. Il est à partir de ce type de calculs, possible de représenter les forces motrices de cristallisation dans tout le diagramme ternaire. Le diagramme 3.8 représente une vue en 3D du maximum des forces motrices de cristallisation réduites en fonction de la composition pour le ternaire $Cu-Mg-Y$.

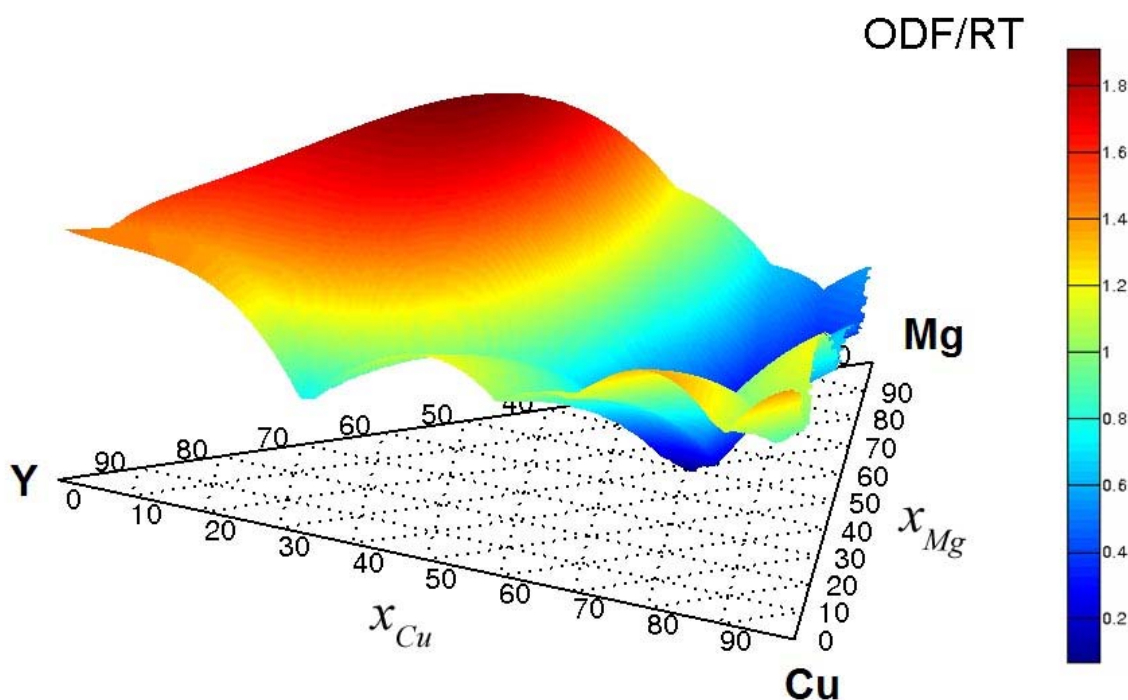


Figure 3.10 : Diagramme représentant les forces motrices instantanées de cristallisation réduites en fonction de la composition à $T = 600 K$.

Seul la surface des maxima des forces motrices de cristallisation est représentée, puisque c'est la phase dont la force motrice est la plus grande qui détermine la barrière minimum d'énergie à franchir pour créer un germe de cette même phase. Le diagramme des maxima des

forces motrices de cristallisation représente donc un diagramme de potentiel de germination en fonction de la composition pour une température donnée. Comme le montre la figure 3.10, le maximum des forces motrices de cristallisation forme une surface de potentiels de germination avec des « montagnes » en rouge et des « vallées » en bleu. Les montagnes représentent les potentiels de germination les plus forts tandis que les vallées représentent les potentiels les plus faibles.

La figure 3.11 qui représente les iso-forces motrices de cristallisation est obtenue en projetant la surface de la figure 3.10 dans le plan (x_{Cu}, x_{Mg}, x_Y) . Ce diagramme représente donc une vue en 2D des potentiels de germination dans le système $Cu-Mg-Y$.

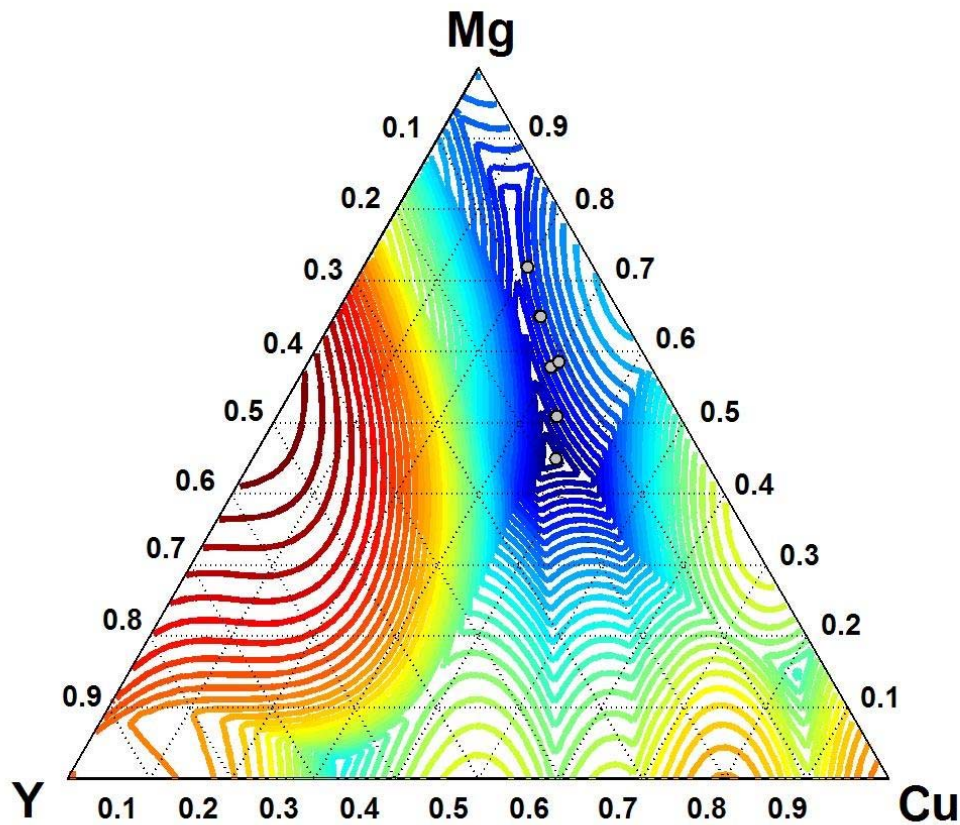


Figure 3.11 : Diagramme ternaire du maximum des forces motrices instantanées de cristallisation (ODF/RT) représentant les potentiels de germination à 600 K dans le ternaire $Cu-Mg-Y$. En bleu les zones de faible potentiel, en rouge les zones de fort potentiel. Les points gris représentent les compositions possédant une bonne aptitude à la vitrification.

Chaque trait correspond à un isopotential de germination. En rouge les isopotentiels de forte intensité et en bleu ceux de faible intensité. Les points gris représentent typiquement les

compositions qui ont été synthétisées et qui possèdent une bonne aptitude à la vitrification puisque obtenues sous forme massive. Ces compositions se situent dans une zone de faible potentiel de germination. En effet, dans cette étude, des compositions variant de $Mg_{72}Cu_{20}Y_8$ à $Mg_{45}Cu_{37}Y_{18}$ ont été élaborées sous forme de verres métalliques avec des diamètres critiques qui varient de 4 mm pour $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ à 9 mm pour $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$ et $Mg_{58}Cu_{30}Y_{12}$.

Finalement, nous pouvons conclure de manière qualitative que les compositions contenues dans la zone de faible potentiel de germination, possèdent une bonne aptitude à la vitrification et peuvent être obtenues amorphes avec des tailles critiques importantes allant jusqu'à 9 mm.

Voyons maintenant s'il est possible d'aller plus loin et de prédire par le calcul de manière quantitative l'aptitude à la vitrification d'un alliage.

3.4. Forces et limites de l'approche thermodynamique avec l'étude du système Ca-Mg-Zn

3.4.1. Choix de l'alliage

Les alliages *Ca-Mg-Zn* sont des verres qui n'ont été que récemment développés, ils font partie d'une nouvelle classe d'alliages amorphes. Les premiers verres reportés dans ce système ont été les compositions $Ca_{64}Mg_{15}Zn_{21}$, $Ca_{60}Mg_{16}Zn_{24}$ et $Ca_{55}Mg_{18}Zn_{27}$ [84].

Les verres base calcium possèdent des propriétés uniques très intéressantes. Ce sont des verres de très faible densité ($\sim 2.0 \text{ g/cm}^3$), avec un faible module de Young ($\sim 17\text{-}20 \text{ GPa}$) comparable à celui des os humains. Par ailleurs ces verres sont biocompatibles, ce qui en fait d'excellents candidats pour des applications biomédicales, telles les implants, ou les prothèses. Ces verres possèdent également une température de transition vitreuse basse ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) et un large domaine de surfusion ($\sim 30 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$). De plus, il est à noter que ces verres, contrairement à leurs homologues cristallisés, présentent un aspect brillant, et possèdent une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, comparable à celle de certains verres base *Fe* ou alliages cristallisés base *Mg* [154]. Enfin, il est bon de remarquer que ces verres se distinguent des autres classes d'alliages amorphes par le fait qu'ils sont essentiellement constitués de deux éléments simples : *Ca* et *Mg*.

Cette partie du travail a été réalisée en collaboration avec O. Senkov et D. Miracle au Laboratoire de Recherche de l'Air Force (AFRL) à Dayton aux Etats-Unis. Les compositions des alliages ont été établies a priori à partir du modèle ECP de Miracle.

3.4.2. Objectifs de l'étude dans le système Ca-Mg-Zn

Dans cette partie, nous avons cherché d'une part à montrer qu'il est possible de prédire et d'expliquer la bonne aptitude à la vitrification de certains alliages par des calculs de diagrammes de potentiels de germination. D'autre part, nous avons regardé s'il est possible de corrélérer de manière quantitative cette aptitude avec certains paramètres thermodynamiques calculables a priori.

Finalement, le but est de proposer une méthode prédictive pour choisir des compositions présentant une bonne aptitude à la vitrification dans ce ternaire et si possible, de proposer des compositions avec une meilleure aptitude que celle observée jusque là.

3.4.3. Procédure expérimentale

Comme pour les alliages *Mg-Cu-Y*, les alliages « mères » de *Ca-Mg-Zn* ont été obtenus par fusion, dans un four à induction, des morceaux de métaux purs (99.9 %) de *Ca*, *Mg* et *Zn* dans un creuset froid en cuivre.

Les alliages « mères » ont ensuite été refondus dans un creuset en quartz puis éjectés à l'aide d'une surpression dans un moule en cuivre refroidi par une circulation d'eau. Le dispositif est similaire à celui du melt-spinning, hormis qu'à la place de la roue est placé un moule en « escalier » ou en « triangle ». La figure 3.12 montre un exemple de moule en « escalier » avec échantillon, utilisé pour déterminer le λ_c des alliages.

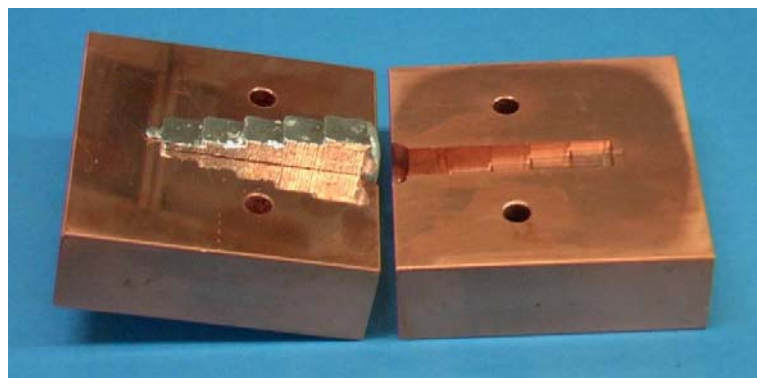


Figure 3.12 : Moule en cuivre pour trempe modérée avec un échantillon de Ca-Mg-Zn.

Ces moules présentent un escalier de 50 mm de long, 10 mm de large avec des épaisseurs variant de 2 à 10 mm tous les 10 mm. Les moules en « triangle » quant à eux, se présentent sous deux formes : (i) 50 mm de long, 10 mm de large et une épaisseur variant de 2 à 10 mm ou bien (ii) 30 mm de long, 6 mm de large et une épaisseur variant de 0.5 à 3 mm.

3.4.4. Caractérisations

Comme pour *Mg-Cu-Y*, les alliages *Ca-Mg-Zn* ont été caractérisés par analyse DSC et analyse DRX. Le diffractomètre utilisé a été un appareil de marque Rigaku Rotaflex muni d'une anticathode de cuivre (radiation Cu-K α). L'appareil de DSC quant à lui, est un DSC Q1000 de TA Instruments Inc. Les thermogrammes ont été acquis avec une vitesse de chauffe de 40 K/min avec des masses de produit variant de 8 à 15 mg. Toutes les mesures de DSC ont été menées sous flux d'argon.

3.4.5. Résultats expérimentaux

Après analyse des résultats de diffraction RX et d'analyse DSC, il est possible de dresser un tableau récapitulatif de toutes les compositions riches en calcium obtenues amorphes dans ce système. Au total, neuf compositions ont été synthétisées avec des tailles critiques allant de 0.5 mm à 6 mm. En dehors de ces neuf compositions, les autres essais ont échoué. Ainsi, dans le domaine en compositions riches en *Ca*, seules ces neuf compositions ont été obtenues sous forme de verres métalliques massifs. Parmi celles-ci, deux compositions, $Ca_{60}Mg_{15}Zn_{25}$ et $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$, ont été obtenues amorphes pour des tailles critiques atteignant 6 mm. Ce sont, dans cette étude basée sur l'approche topologique de Miracle, les compositions qui présentent la meilleure aptitude à la vitrification.

Tous les verres synthétisés dans ce ternaire dans le cadre de ce travail, sont reportés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Tableau des alliages Ca-Mg-Zn regroupant les températures T_g , T_x , T_m , et T_l obtenues par analyse DSC et les tailles critiques λ_C obtenues expérimentalement par trempe. Les incertitudes liées à la mesure des différentes températures sont de ± 1 K et celles liées à la mesure de λ_C de ± 0.25 mm.

Composition	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	λ_C (mm)
Ca ₅₅ Mg ₁₅ Zn ₃₀	389	419	623	711	0.5
Ca ₅₅ Mg ₂₀ Zn ₂₅	383	428	623	702	2
Ca ₅₅ Mg ₂₅ Zn ₂₀	375	418	609	751	1
Ca ₆₀ Mg ₁₀ Zn ₃₀	380	425	623	710	0.5
Ca ₆₀ Mg ₁₅ Zn ₂₅	379	427	609	650	6
Ca ₆₀ Mg ₂₀ Zn ₂₀	378	415	609	660	4
Ca ₆₀ Mg ₂₅ Zn ₁₅	377	409	609	744	1
Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	375	410	609	630	6
Ca ₇₀ Mg ₁₀ Zn ₂₀	367	399	609	657	0.5

3.4.6. *Discussion*

3.4.6.1. *Corrélation entre aptitude à la vitrification et forces motrices de cristallisation dans le système Ca-Mg-Zn*

La figure 3.13 présente l'évolution de l'intensité des forces motrices de cristallisation réduites calculées à 390 K en fonction de la composition dans une ligne de composition $Ca_{60}Mg_xZn_{40-x}$ ($x = 40 - 60 \%$).

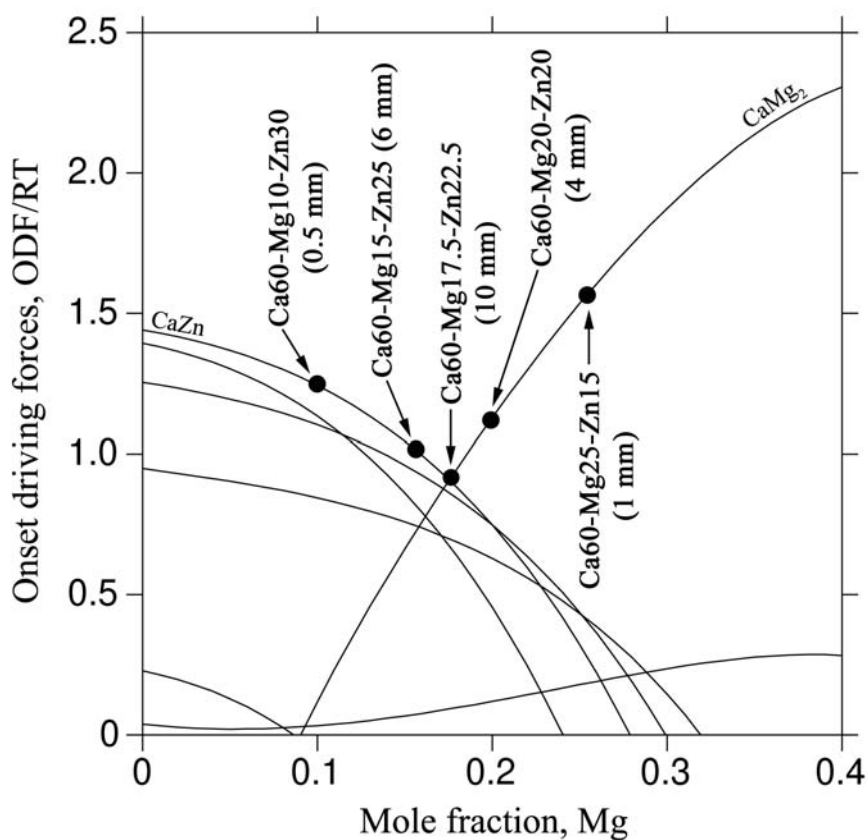


Figure 3.13 : Forces motrices instantanées de cristallisation (ODF/RT) calculées à 390 K en fonction de la composition le long de la ligne de composition $Ca_{0.6}Mg_xZn_{0.4-x}$, $x = 0 - 0.4$ correspond à la fraction molaire de Mg.

Comme précédemment, seules les forces motrices de cristallisation les plus fortes sont pertinentes pour la discussion sur l'aptitude à la vitrification. Concrètement, ce sont les forces motrices de cristallisation des phases $CaZn$ et $CaMg_2$ qui sont les plus fortes comparées aux autres phases. Les compositions synthétisées dans cette ligne de compositions sont représentées par un point noir, leur composition et leur taille critique sont données sur le

graphique. Les premières compositions réalisées ont été celles qui présentent un λ_C ou égal à 6 mm. Les calculs des forces motrices de cristallisation ont mis en évidence un minimum local des forces motrices dans cette ligne de composition correspondant à la composition $Ca_{60}Mg_{17.5}Zn_{22.5}$. Cet alliage est censé, d'après l'approche développée jusque là, présenter une aptitude à la vitrification supérieure aux autres alliages. Effectivement, la composition $Ca_{60}Mg_{17.5}Zn_{22.5}$ a été synthétisée et elle possède un diamètre critique de 10 mm. Il s'agit donc localement de la composition ayant la meilleure aptitude à la vitrification.

Comme pour $Cu-Mg-Y$ le calcul des forces motrices de cristallisation peut être réalisé dans tout le domaine de composition ternaire et représenté dans un triangle de Gibbs. La figure 3.14 représente ainsi les courbes d'iso-forces dans le ternaire $Ca-Mg-Zn$.

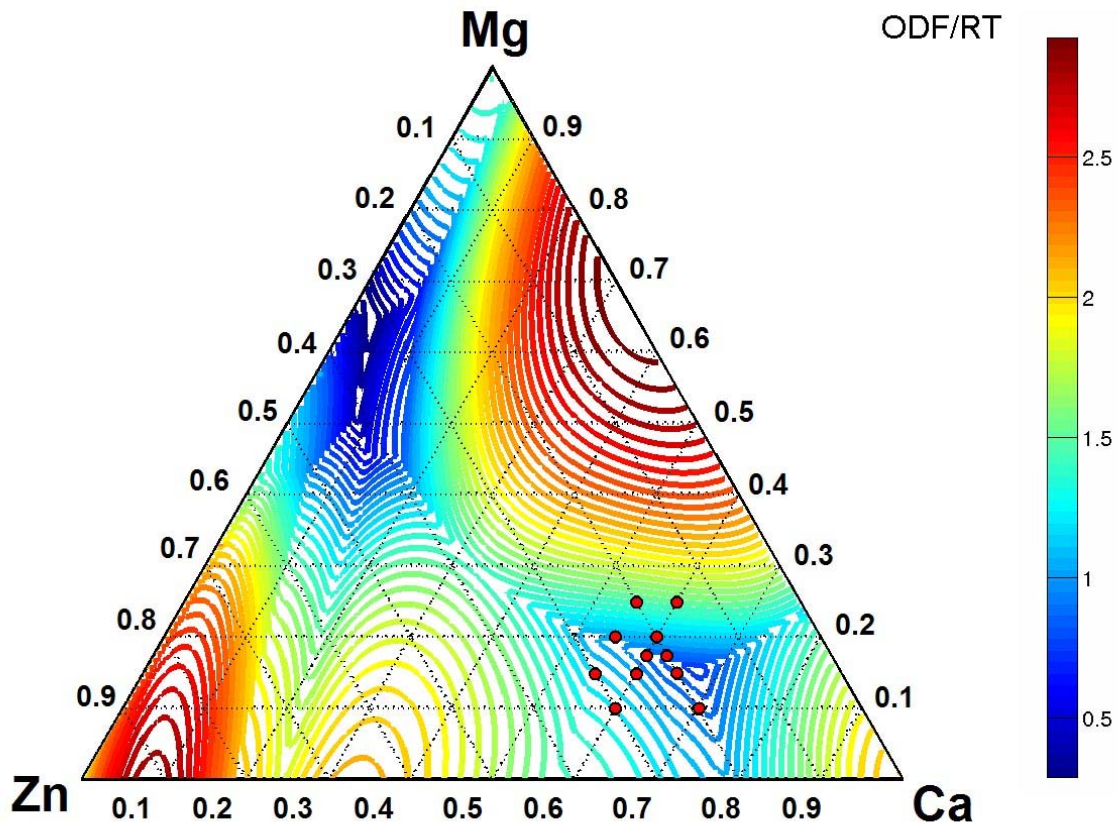


Figure 3.14 : Diagramme ternaire du maximum des forces motrices instantanées de cristallisation (ODF) représentant les potentiels de germination à 390 K dans le ternaire $Ca-Mg-Zn$. En bleu les zones de faible potentiel, en rouge les zones de fort potentiel. Les points rouges représentent les compositions possédant une bonne aptitude à la vitrification.

Tout comme précédemment, ce diagramme peut être considéré comme un diagramme de potentiels de germination. Les potentiels les plus faibles sont tracés en bleu et les plus forts en rouge. Les points rouges représentent les compositions obtenues amorphes dans cette étude. Il est à noter que dans les zones de fort potentiel de germination (en rouge), aucun alliage n'a pu être vitrifié.

Il apparaît d'après la figure 3.14 que deux minima existent dans ce diagramme de potentiels de germination. Dans le premier, riche en calcium, ont été obtenus les verres métalliques réalisés dans le cadre de ce travail. Dans le deuxième, riche en magnésium ($Ca_4Mg_{64}Zn_{32}$) et qui a été mis en évidence par ces calculs, des verres métalliques ont également été obtenus mais par des prédécesseurs. En effet, il s'est avéré après recherche, que ce minimum correspond à des compositions réalisées récemment par Gu *et al.* [155] parmi lesquelles la composition $Ca_5Mg_{67}Zn_{28}$ qui a été obtenue amorphe avec une taille critique de 4 mm. Cette composition est très proche du minimum absolu calculé à partir du diagramme des potentiels de germination (figure 3.14) ce qui montre une bonne corrélation entre les calculs et la pratique.

Sur les 11 compositions réalisées, 2 ont été choisies à partir des calculs des forces motrices de cristallisation, il s'agit des compositions $Ca_{60}Mg_{17.5}Zn_{22.5}$ et $Ca_{62.5}Mg_{17.5}Zn_{20}$. Ces deux compositions, qui correspondent à des minima locaux dans les forces motrices de cristallisation, possèdent la meilleure aptitude à la vitrification puisqu'elles ont été obtenues toutes les deux amorphes avec des épaisseurs allant jusqu'à 10 mm. Des résultats allant dans le même sens ont récemment été observés dans $Mg-Cu-Y$ [156] et $Cu-Ti-Zr$ [82].

3.4.6.2. Limites de l'approche

La question qui se pose maintenant est de savoir s'il est possible de relier de manière quantitative l'intensité des forces motrices de cristallisation à l'aptitude à la vitrification, c'est-à-dire à λ_C .

Le tableau 3.7 regroupe les différents verres réalisés dans ce travail, ainsi que leurs températures caractéristiques, leur taille critique et l'intensité des forces motrices de cristallisation réduites calculées précédemment.

Tableau 3.7 : Tableau des verres Ca-Mg-Zn regroupant les températures T_g , T_x , T_m , et T_l obtenues par analyse DSC et les tailles critiques λ_C obtenues expérimentalement, ainsi que les ODF/RT calculées précédemment (@ 390 K). Les incertitudes liées à la mesure des différentes températures sont de ± 1 K et celles liées à la mesure de λ_C de ± 0.25 nm.

Composition	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	λ_C (nm)	ODF/RT
Ca ₅₅ Mg ₁₅ Zn ₃₀	389	419	623	711	0.5	1.18
Ca ₅₅ Mg ₂₀ Zn ₂₅	383	428	623	702	2	1.07
Ca ₅₅ Mg ₂₅ Zn ₂₀	375	418	609	751	1	1.47
Ca ₆₀ Mg ₁₀ Zn ₃₀	380	425	623	710	0.5	1.24
Ca ₆₀ Mg ₁₅ Zn ₂₅	379	427	609	650	6	1.03
Ca ₆₀ Mg _{17.5} Zn _{22.5} *	378	428	609	650	10	0.89
Ca ₆₀ Mg ₂₀ Zn ₂₀	378	415	609	660	4	1.1
Ca ₆₀ Mg ₂₅ Zn ₁₅	377	409	609	744	1	1.51
Ca _{62.5} Mg _{17.5} Zn ₂₀ *	375	412	609	640	10	0.81
Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	375	410	609	630	6	0.86
Ca ₇₀ Mg ₁₀ Zn ₂₀	367	399	609	657	0.5	0.93

* Compositions élaborées à partir de l'approche thermodynamique

A partir de ce tableau, il est possible de tracer un graphique représentant la taille critique en fonction du potentiel de germination (ODF/RT), c'est ce qui est présenté figure 3.15.

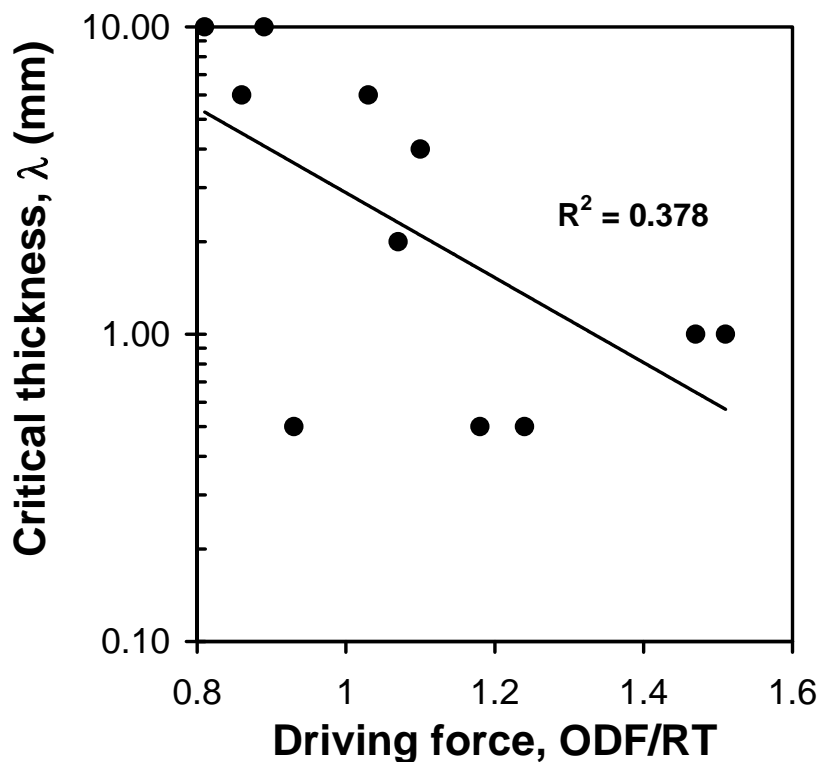


Figure 3.15 : Corrélation entre forces motrices de cristallisation (ODF) et tailles critiques (λ_C). R^2 représente le coefficient de corrélation.

A première vue, la corrélation entre forces motrices de cristallisation et λ_C est faible ($R^2 = 0.38$). Il est vrai que les compositions ayant les meilleures aptitudes à la vitrification possèdent également de faibles forces motrices de cristallisation, néanmoins certaines compositions comme $Ca_{55}Mg_{15}Zn_{30}$, $Ca_{60}Mg_{10}Zn_{30}$ et $Ca_{70}Mg_{10}Zn_{20}$, présentent des potentiels de germination très faibles comparés à leur aptitude à la vitrification.

En regardant de plus près, il est possible de distinguer les forces motrices de cristallisation en fonction des phases qu'elles représentent, c'est-à-dire, les phases qui précipitent en premier. Dans le cas du ternaire $Ca-Mg-Zn$, les premières phases à cristalliser dans le domaine de composition étudié sont : Ca_5Zn_3 , $CaZn$ ou $CaMg_2$. Dans la figure 3.16, sont donc tracées les forces motrices de cristallisation en fonction de λ_C pour chaque phase séparément.

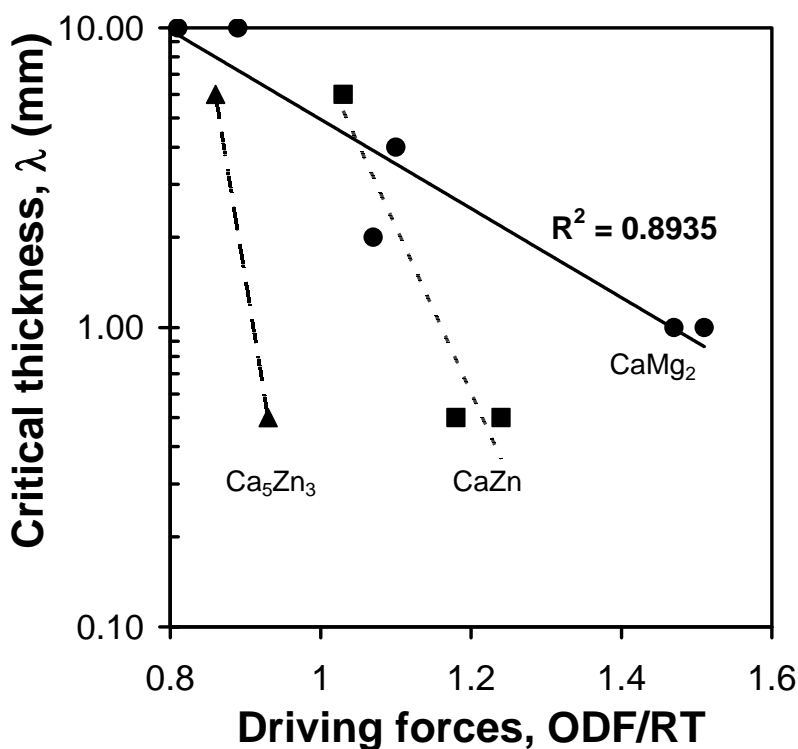


Figure 3.16 : Corrélation entre les forces motrices de cristallisation (ODF) de chaque phase et la taille critique (λ_c).

Les triangles représentent ainsi les forces motrices de cristallisation de la phase Ca_5Zn_3 , les carrées celles de la phase $CaZn$ et enfin, les ronds celles de la phase $CaMg_2$. Il apparaît alors que la corrélation entre forces motrices de cristallisation pour une phase donnée, et λ_c pour cette même phase φ , donne un meilleur résultat ($R^2 = 0.89$ pour $CaMg_2$).

D'après la règle empirique de Turnbull [157], l'énergie interfaciale est proportionnelle à l'enthalpie de fusion, or les phases Ca_5Zn_3 , $CaZn$ et $CaMg_2$ ont respectivement d'après les thermogrammes des enthalpies de fusion $\Delta H_f = 10\,470$ J/mol ; $9\,470$ J/mol et $16\,150$ J/mol. Il semble donc que la phase $CaMg_2$ possède l'énergie interfaciale la plus élevée et $CaZn$ la plus faible. Il est alors légitime de penser que l'ordre atomique local contribue à expliquer la différence d'aptitude à la vitrification pour des alliages possédant les mêmes forces motrices de cristallisation.

Des études récentes montrent que cette contribution n'est pas négligeable [158, 159] et qu'elle tend à diminuer les forces de cristallisation [160]. En effet, Tanaka a montré en considérant les liquides comme des structures ordonnées localement, mais désordonnées globalement, que le degré d'ordre local influençait l'aptitude à la cristallisation.

Parallèlement, des modèles topologiques [7, 78, 79, 86, 161] supportés par des simulations numériques [162] ont montré qu'il existe dans les alliages amorphes des empilements compacts de clusters pour des rapports de rayons solvant-soluté déterminés (modèle ECP) [6, 7, 79, 161]. Un tel empilement favorise une augmentation de la viscosité et donc une diminution de la diffusion atomique qui a pour conséquence d'accroître l'aptitude à la vitrification.

En tenant compte du fait que les compositions des verres métalliques réalisés dans cette étude correspondent à un empilement de clusters de coordinence 10 et 9 (un atome de *Mg* est entouré par ~10 atomes de *Ca* et un atome de *Zn* par ~9 atomes de *Ca*) d'après le modèle ECP [6, 7]. Ce dernier point vient du fait que ces compositions ont été calculées à partir du modèle ECP qui prévoit ce type de clusters. En considérant maintenant que cet arrangement local dans les verres métalliques est (re)lié à l'ordre local dans le liquide, il était intéressant d'estimer le degré d'ordre local dans ces verres.

Pour pouvoir estimer et comparer le degré d'ordre local dans les verres de ce système, l'indice de fragilité qui reflète les interactions dans le liquide a été choisi comme le plus approprié [163, 164]. Tanaka [160, 165] a montré que la vitesse critique de trempe (vitesse de trempe minimum à appliquer pour réussir à vitrifier un alliage) pouvait être reliée à D l'indice de fragilité du verre et à T_{rg} la température réduite de transition vitreuse ($T_{rg} = T_g / T_l$) :

$$-\log(R_C) = 0.266D + 45.1 \frac{T_g}{T_l} - 32.5 \quad \text{Eq. 3.9}$$

L'indice D peut être calculé en utilisant l'équation de Lu et Liu [101] qui relie R_C à γ ($T_g/T_X + T_l$) :

$$\log(R_C) = 21.71 - 50.90\gamma \quad \text{Eq. 3.10}$$

Finalement, à chaque composition correspondent un indice de fragilité D et une force motrice réduite de cristallisation ODF/RT . Ces données sont regroupées dans le tableau 3.8 ci-dessous.

Tableau 3.8 : Variation des forces motrices de cristallisation ODF/RT (@ 390 K), de la taille critique (λ_C), de γ (T_X/T_g+T_l), R_C (calculé à partir de l'équation 3.10), de T_{rg} (T_g/T_l) et de l'indice de fragilité D (calculé à partir de l'équation 3.9) en fonction de la composition.

Composition	ODF/RT	λ_C (mm)	γ	R_C (K/s)	T_{rg}	D
Ca ₅₅ Mg ₁₅ Zn ₃₀	1.18	0.5	0.381	13740	0.547	14
Ca ₅₅ Mg ₂₀ Zn ₂₅	1.07	2	0.394	279	0.546	20
Ca ₅₅ Mg ₂₅ Zn ₂₀	1.47	1	0.371	1960	0.499	25
Ca ₆₀ Mg ₁₀ Zn ₃₀	1.24	0.5	0.39	13740	0.535	16
Ca ₆₀ Mg ₁₅ Zn ₂₅	1.03	6	0.415	13	0.583	19
Ca ₆₀ Mg _{17.5} Zn _{22.5}	0.89	10	0.416	3	0.582	22
Ca ₆₀ Mg ₂₀ Zn ₂₀	1.1	4	0.4	40	0.573	19
Ca ₆₀ Mg ₂₅ Zn ₁₅	1.51	1	0.365	1960	0.507	24
Ca _{62.5} Mg _{17.5} Zn ₂₀	0.81	10	0.406	3	0.586	21
Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	0.86	6	0.408	13	0.595	17
Ca ₇₀ Mg ₁₀ Zn ₂₀	0.93	0.5	0.39	13740	0.559	12

Les verres qui possèdent la meilleure aptitude à la vitrification possèdent un indice D compris entre 15 et 20, ce qui est typique pour les liquides « forts » [163, 164]. L'indice de fragilité élevé confirme l'hypothèse faite par les modèles topologiques qui prévoient un ordre local important dans les verres *Ca-Mg-Zn* synthétisés [7, 79].

En traçant la variation de λ_C en fonction de D il apparaît clairement qu'il n'existe pas de corrélation directe entre ces deux paramètres (figure 3.17).

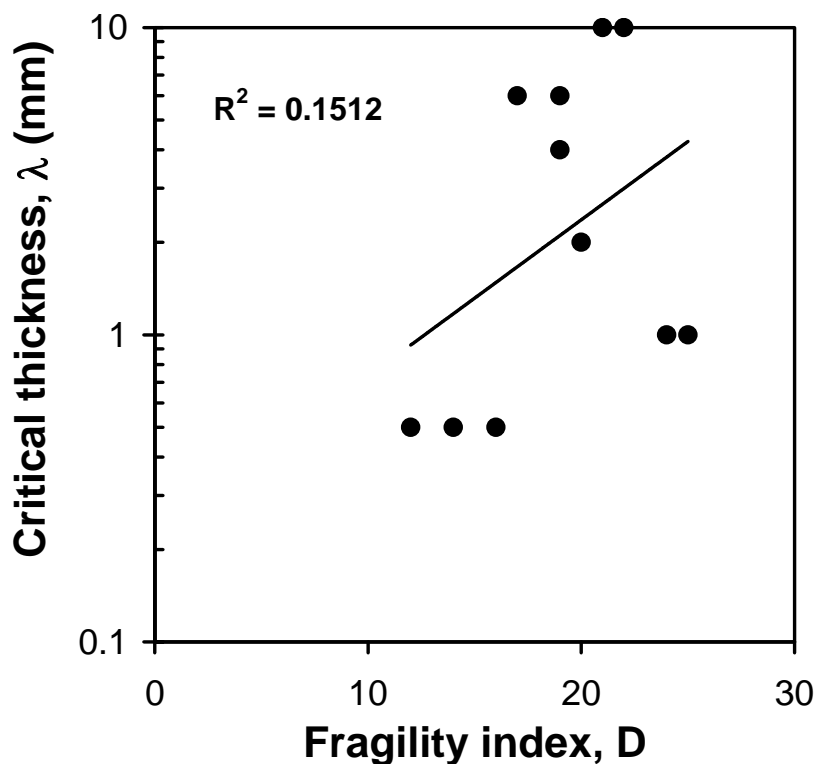


Figure 3.17 : Variation de la taille critique (λ_c) en fonction de l'indice de fragilité (D).

Même si globalement les verres qui présentent les tailles critiques les plus grandes semblent avoir l'indice de fragilité le plus important, l'aptitude à la vitrification ne peut être uniquement reliée à l'ordre local. Le coefficient de corrélation reste très faible ($R^2 = 0.15$).

Par contre, en prenant en considération à la fois les forces motrices de cristallisation (ODF) et les énergies interfaciales liquide/solide avec l'ordre local (D), une meilleure estimation de l'aptitude à la vitrification peut être obtenue. C'est ainsi que les compositions, $Ca_{60}Mg_{17.5}Zn_{22.5}$ et $Ca_{62.5}Mg_{17.5}Zn_{20}$, qui allient à la fois des forces motrices de cristallisation faibles et un indice de fragilité D élevé, présentent la meilleur aptitude à la vitrification contrairement à $Ca_{55}Mg_{15}Zn_{30}$, $Ca_{60}Mg_{10}Zn_{30}$, et $Ca_{70}Mg_{10}Zn_{20}$.

La corrélation entre à la fois la taille critique (λ_c), l'indice de fragilité (D), et les forces motrices (ODF/RT), est présentée figure 3.18.

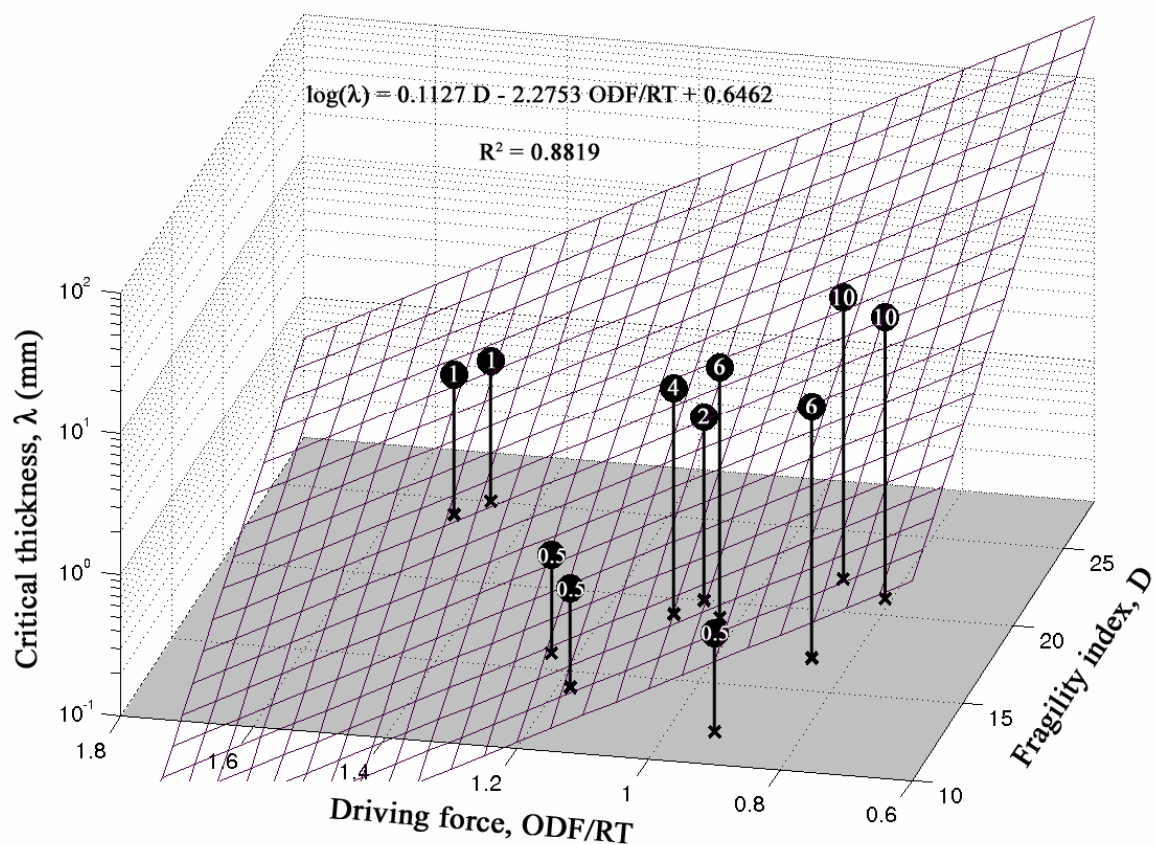


Figure 3.17 : Corrélation entre l'aptitude à la vitrification (λ), les forces motrices (ODF/RT) et l'indice de fragilité du liquide (D).

Le résultat de cette corrélation est représenté par un plan. L'équation du plan peut alors s'exprimer dans l'espace λ -D-ODF/RT par :

$$\log(\lambda) = 0.65 + 0.11D - 2.28(ODF / RT), (R^2 = 0.882) \quad \text{Eq. 3.10}$$

La taille critique (λ_c) de chaque composition est notée dans le rond noir. Le coefficient de corrélation est dans ce cas bien meilleur par rapport aux cas précédents.

Ce résultat met en évidence qu'une bonne aptitude à la vitrification, est une combinaison simultanée de faibles potentiels de germination (ODF/RT) et d'un comportement liquide fort (D élevé).

➤ **Conclusion de ce chapitre 3 :**

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre, trois points importants :

- ✧ La formation d'une phase amorphe est en général limitée par la cinétique de cristallisation polymorphe, ce qui entraîne que le domaine de vitrification peut être corrélé aux limites de cristallisation polymorphe, et donc prédit par une analyse thermodynamique pour un système donné.
- ✧ L'aptitude à la vitrification dépend fortement des cinétiques de cristallisation, elle a été corrélée aux forces motrices de cristallisation primaire (ODF) dans le cas des systèmes *Cu-Mg-Y* et *Ca-Mg-Zn*.
- ✧ Des compositions, présentant une bonne aptitude à la vitrification, peuvent être prédites par le calcul des potentiels de germination. Une interprétation quantitative de cette aptitude (corrélation directe entre taille critique et forces motrices) n'est cependant pas possible par cette approche, car il faut tenir compte, en plus et simultanément, de l'ordre local dans le liquide. L'ordre local, estimé via la fragilité du liquide, joue un rôle important dans la formation de phases amorphes.

Chapitre 4 : Conclusion et perspectives

Dans ce travail de thèse nous avons voulu évaluer l'intérêt potentiel des verres métalliques à base de terres rares dans les domaines de la génération et/ou le refroidissement thermoélectrique d'une part et de la réfrigération magnétocalorique d'autre part.

Pour répondre à cette question il a fallu dans un premier temps concevoir et synthétiser des verres métalliques à base terre rare, autrement dit, sélectionner quelques systèmes intéressants d'un point de vue thermoélectrique et magnétocalorique. Puis dans un deuxième temps, dégager certains critères pour prédire et concevoir les domaines vitrification de ces alliages. Ceci a été réalisé en mettant en place une approche simple et originale basée sur des critères topologiques et thermodynamiques.

Finalement nous avons développé et proposé une approche prédictive basée sur trois points :

- (i) Règle 1 : pour former des clusters compacts, c'est-à-dire qu'un atome de soluté soit entouré de N atomes jointifs de solvant, le rapport des rayons atomiques soluté/solvant doit être proche d'une des valeurs spécifiques R_N^* établies précédemment par Miracle *et al.*.
- (ii) Règle 2 : le solvant et le soluté développent des interactions favorisant la formation de clusters, autrement dit le diagramme de phase solvant-soluté possède un eutectique profond.

- (iii) Règle 3 : les concentrations des éléments d'addition permettent de produire une courbe de distribution des tailles atomiques commune aux autres verres métalliques de cette base et déterminées par le modèle ECP de Miracle (« Efficient Cluster Packing »).

Cette approche nous a permis de développer des verres à base de terres rares, notamment les compositions $TR_{49}(Al, Ga)_{13}Ni_{38}$ avec $TR = La, Ce, Nd, Gd$, nécessaires pour la suite de notre étude.

Nous avons ensuite cherché à :

- (A) Déterminer l'impact de la vitrification sur les propriétés de valence intermédiaire dans les alliages type Kondo à base de cérium (Ce_2Ni_2Ga et $Ce_{49}Al_{13}Ni_{38}$).
- (B) Evaluer l'impact du désordre atomique sur le pouvoir thermoélectrique via son impact sur les propriétés de transport (résistivité électrique ρ , conduction thermique κ et coefficient Seebeck S) et les propriétés magnétiques.
- (C) Montrer que les propriétés magnétiques des verres $TR_{49}(Al, Ga)_{13}Ni_{38}$ avec $TR = La, Ce, Nd, Gd$ dépendent fortement du couplage spin-orbite et donc de la terre rare.
- (D) Etablir un diagramme de phases magnétiques pour $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ illustrant la complexité du comportement magnétique dans les alliages amorphes.
- (E) Enfin, évaluer le pouvoir magnétocalorique des alliages $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$.

Les résultats de ces recherches ont montré que :

- (1) Les composés qui à l'état cristallisé présentent un effet Kondo et une valence intermédiaire perdent ces propriétés à l'état amorphe après vitrification par melt-spinning.
- (2) La vitrification n'améliore pas le pouvoir thermoélectrique car le coefficient S des verres métalliques devient très faible (à cause de la perte du couplage type Kondo), et le produit $\rho\kappa$ n'est parallèlement que faiblement affecté par le désordre.
- (3) Les propriétés d'aimant doux ou d'aimant fort dépendent de la terre rare et donc du couplage spin-orbite.

- (4) Le diagramme de phase de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ met en avant l'existence de domaines paramagnétiques, superparamagnétiques, ferromagnétiques, verres de clusters ferromagnétiques et verres de spins. Ce diagramme montre que les transitions magnétiques sont du second ordre dans le cas des amorphes.
- (5) Les verres métalliques semblent prometteurs pour des applications magnétocaloriques. Ils peuvent susciter un grand intérêt dans la mesure où leurs propriétés sont facilement modulables et ajustables selon les contraintes et les besoins. Ils peuvent ainsi présenter pendant les cycles d'aimantation et de désaimantation, des pertes d'énergie faibles, plus faibles que leurs homologues cristallins, ainsi que des transitions magnétiques étalées en température (δT). Il reste néanmoins, d'importants efforts à faire pour mieux comprendre les phénomènes de couplage entre électron-électron et électron-noyau afin d'obtenir des alliages amorphes avec des températures d'ordre élevées (proches de l'ambiante) et un pouvoir magnétocalorique plus important. Pour les alliages de $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ des entropies magnétiques de l'ordre de -2/-3 J/kg K ont été obtenues, ce qui est comparable aux matériaux actuels utilisés dans ce domaine. Malheureusement les températures de transition restent basses (de l'ordre de 10 K pour $Nd_{49}Al_{13}Ni_{38}$ et 70 K pour $Gd_{49}Al_{13}Ni_{38}$).

Nous avons également voulu nous intéresser aux mécanismes de cristallisation primaire et polymorphe afin de montrer qu'il était possible de mettre en place une démarche prédictive, basée sur une approche thermocinétique, visant à concevoir des alliages vitrifiables :

- (A) Déterminer le domaine de vitrification dans un système donné à partir d'une approche thermodynamique.
- (B) Déterminer dans ce domaine les compositions qui présentent une aptitude à la vitrification plus importante. Pour cela il a fallu comprendre le rôle des forces motrices de cristallisation dans les mécanismes de vitrification.
- (C) Dégager les principaux facteurs importants qui gouvernent la cristallisation et influencent l'aptitude à la vitrification.

Les résultats de cette étude nous ont permis de montrer que :

- (1) Dans le cas de l'étude du ternaire $Cu-Ti-Zr$, le domaine de vitrification expérimental a été corrélé aux limites extérieures de cristallisation polymorphe.

- (2) Dans l'étude des systèmes *Mg-Cu-Y* et *Ca-Mg-Zn*, nous avons montré que le domaine de vitrification dépend fortement des cinétiques de cristallisation, et plus particulièrement des forces motrices instantanées de cristallisation primaire.
- (3) Enfin, dans le cadre de l'étude du système *Ca-Mg-Zn*, nous avons montré que la stabilité de la phase liquide en surfusion dépendait également de l'ordre local qui pouvait exister au sein de cette même phase. Nous avons établi d'une part que l'aptitude à la vitrification dépendait fortement des forces motrices, et d'autre part qu'elle dépendait aussi de l'ordre local via le calcul de fragilité (D) de la phase liquide. Ainsi, il a été possible de montrer que pour avoir un modèle prédictif et quantitatif, il fallait tenir compte à la fois des ODF et de D . La taille critique (λ) des verres de *Ca-Mg-Zn* suit une loi de type :

$$\log(\lambda) = 0.65 + 0.11D - 2.28(ODF / RT)$$

avec R la constante des gaz parfaits et T la température.

Des travaux futurs sur des verres métalliques à base de gadolinium incluant du silicium et/ou du cobalt, pourraient permettre de fabriquer des verres métalliques avec une transition magnétiques plus proche de la température ambiante, et une entropie magnétique plus importante.

Il serait également intéressant d'étudier les conséquences sur les propriétés thermoélectriques ou magnétocaloriques, d'une recristallisation partielle de la phase amorphe.

Enfin, dans le cadre des approches thermodynamiques visant à prédire l'aptitude à la vitrification, il serait utile de prendre en considération l'ordre local du liquide, dans l'expression même de l'énergie de Gibbs.

Tableau A.1 : Tableau regroupant le fournisseur et la pureté des éléments utilisés pour la synthèse d'alliages dans ce travail de thèse.

Elément	Fournisseur	Pureté (%. Massique)
Aluminium	Strem	99.999
Calcium*	-	>99.9
Cerium	Strem	99.9
Cuivre	Strem	99.999
Dysprosium	Strem	99.9
Gallium	Alfa Products	99.999
Gadolinium	Strem	99.9
Lanthane	Strem	99.9
Magnesium*	-	>99.9
Néodyme	Strem	99.9
Samarium	Strem	99.9
Titane	Goodfellow	99.98
Yttrium*	-	>99.9
Zinc*	-	>99.9
Zirconium	Goodfellow	99.98

* Alliages synthétisés à Grenoble ou à Dayton

Tableau B.1 : Tableau regroupant les paramètres d'interactions obtenus par la méthode CALPHAD et permettant de modéliser les énergies libres de Gibbs des différentes phases du ternaire Cu-Ti-Zr.

Table A.1. Parameters for the liquid phase, J/mol

(Cu, Ti, Zr)	
Liquid	
${}^0L_{Cu,Ti}^{Liq}$	-19,330 + 7.651 · T
${}^1L_{Cu,Ti}^{Liq}$	0
${}^2L_{Cu,Ti}^{Liq}$	+9382 - 5.448 · T
${}^0L_{Cu,Zr}^{Liq}$	-61,685.53 + 11.29235 · T
${}^1L_{Cu,Zr}^{Liq}$	-8830.66 + 5.04565 · T
${}^0L_{Ti,Zr}^{Liq}$	-968
${}^{Cu,Ti,Zr}L_{Cu,Ti,Zr}^{Liq}$ *	+23,828
${}^{Ti,Zr}L_{Cu,Ti,Zr}^{Liq}$ *	-28,808
${}^{Zr}L_{Cu,Ti,Zr}^{Liq}$ *	+23,828

Table A.2. Parameters for the solid solution phases, J/mol

(Cu, Ti, Zr)	
BCC	
${}^0L_{Cu,Ti}^{bcc}$	+3389
${}^0L_{Cu,Zr}^{bcc}$	-7381.13
${}^0L_{Ti,Zr}^{bcc}$	-4346 + 5.489 · T
${}^0L_{Cu,Ti,Zr}^{bcc}$ *	-12,000
HCP	
${}^0L_{Cu,Ti}^{hcp}$	+16,334
${}^0L_{Cu,Zr}^{hcp}$	+11,337
${}^0L_{Ti,Zr}^{hcp}$	+5133
FCC	
${}^0L_{Cu,Ti}^{fcc}$	-9882
${}^1L_{Cu,Ti}^{fcc}$	+15,777
${}^0L_{Cu,Zr}^{fcc}$	+2233

Table A.3. Parameters for CuTi and Cu₂Ti phases, J/mol

$(Cu, Ti)_1(Ti, Cu)_1$	
${}^0G_{CuTi}^{fcc} - {}^0G_{Cu}^{fcc} - {}^0G_{Ti}^{hcp}$	2(-11,206 + 3.272 · T)
${}^0J_{CuTi}^{fcc}$	+15,419
${}^0L_{CuTi}^{fcc}$ *	+15,578
$(Cu, Ti)_4(Ti, Cu)_1$	
${}^0G_{CuTi}^{fcc} - 4{}^0G_{Cu}^{fcc} - {}^0G_{Ti}^{hcp}$	5(-6011 + 2.339 · T)
${}^0J_{CuTi}^{fcc}$	+17,089
${}^0L_{CuTi}^{fcc}$ *	-15,767
Parameters for CuM ₂ , J/mol	
$(Cu)_1(Ti, Zr)_2$	
${}^0G_{CuM_2}^{fcc} - {}^0G_{Cu}^{fcc} - 2{}^0G_{M}^{hcp}$	3(-12,131 + 4.688 · T)
${}^0G_{CuM_2}^{fcc} - {}^0G_{Cu}^{fcc} - 2{}^0G_{Zr}^{hcp}$	3(-14,634.66 + 1.730 · T)
${}^0J_{CuTiZr}^{fcc}$	+30,251
${}^1J_{CuTiZr}^{fcc}$	-6200
${}^2J_{CuTiZr}^{fcc}$	1028
Parameters for Cu ₂ TiZr, J/mol	
$(Cu)_2(Ti)_1(Zr)_1$	
${}^0G_{Cu_2TiZr}^{fcc} - 2{}^0G_{Cu}^{fcc} - {}^0G_{Ti}^{hcp} - {}^0G_{Zr}^{hcp}$ *	4(-19,094 + 5.0517 · T)

Table A.4. Parameters for Cu-Ti stoichiometric phases, J/mol

$(Cu)_2(Ti)_1$	
${}^0G_{Cu_2Ti}^{fcc} - 2{}^0G_{Cu}^{fcc} - {}^0G_{Ti}^{hcp}$	3(-5876)
$(Cu)_3(Ti)_1$	
${}^0G_{Cu_3Ti}^{fcc} - 3{}^0G_{Cu}^{fcc} - 2{}^0G_{Ti}^{hcp}$	5(-9249 + 2.172 · T)
$(Cu)_4(Ti)_3$	
${}^0G_{Cu_4Ti_3}^{fcc} - 4{}^0G_{Cu}^{fcc} - 3{}^0G_{Ti}^{hcp}$	7(-9748 + 2.278 · T)

Tableau B.2 : Tableau regroupant les paramètres d'interactions obtenus par la méthode CALPHAD et permettant de modéliser les énergies libres de Gibbs de la phase liquide du ternaire Ca-Mg-Zn.

Sublattice model	Parameters (S.I. units)
(Ca,Mg,Zn)	${}^0L_{Ca,Mg}^L = -32322.4 + 16.7211 \cdot T$ ${}^1L_{Ca,Mg}^L = +60.3 + 6.549 \cdot T$ ${}^2L_{Ca,Mg}^L = -5742.3 + 2.7596 \cdot T$ ${}^0L_{Ca,Zn}^L = -65435 + 10.624 \cdot T$ ${}^1L_{Ca,Zn}^L = - + 43288 - 12.978 \cdot T$ ${}^2L_{Ca,Zn}^L = -49709 + 35.547 \cdot T$ ${}^0L_{Mg,Zn}^L = -81439 + 518.25 \cdot T$ ${}^1L_{Mg,Zn}^L = +2627.54 + 2.93061 \cdot T$ ${}^2L_{Mg,Zn}^L = -1673.28$ ${}^0L_{Ca,Mg,Zn}^L = -7029.7$ ${}^1L_{Ca,Mg,Zn}^L = -47787$ ${}^2L_{Ca,Mg,Zn}^L = -5437.5$

- 1 Révész Á., Concustell A., Varga L.K., Suriñach S., Baró M.D., *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 776
- 2 Zhang H., Naugle D.G., *Applied Physics Letters* 60 (1992) 2738
- 3 Koike J., Parkin D.M., Nastasi M., *Journal of Materials Research* 5 (1990) 1414
- 4 Iljinas A., Milčius D., Dudonis J., *Vacuum* 81 (2007) 1213
- 5 Souza C.A.C., May J.E., Machado A.T., Tachard A.L.R., Bidoia E.D., *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 75
- 6 Miracle D.B., *Acta Materialia* 54 (2006) 4317
- 7 Miracle D.B., *Nature Materials* 3 (2004) 697
- 8 Inoue A., *Acta Materialia*, 48 (2000) 279
- 9 Zhang T., Kurosaka K., Inoue A., *Materials Transactions JIM* 42 (2001) 2042
- 10 Inoue A., Zhang T., Zhang W., Kurosaka K., *Acta Materialia* 49 (2001) 2645
- 11 Louzguine D.V., Kato H., Inoue A., *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003) 327
- 12 Löffler J.F., *Intermetallics* 11 (2003) 529
- 13 Wang W.H., *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 1481
- 14 Zhang T., *Materials Science and Engineering A* 375-377 (2004) 432

- 15 Lu Z.P., Liu C.T., Thompson J.R., Porter W.D., *Physical Review Letters* 92 (2004) 245503
- 16 Zhang T., Inoue A., *Materials Transactions JIM* 42 (2002) 708
- 17 Kim Y.C, Kim W.T., Kim D.H., *Materials Science and Engineering A* 375-377 (2004) 127
- 18 Xu D.H., Duan G., Johnson W.L., Garland C., *Acta Materialia* 52 (2004) 3493
- 19 Inoue A., Takeuchi A., *Materials and Science Engineering A* 375-377 (2004) 16
- 20 Lin C.Y., Tien H.Y., Chin T.S., *Applied Physics Letters* 86 (2005) 162501
- 21 Chiriac H., Lupu N., *Physica B* 299 (2001) 293
- 22 Asami K. Qin C.L., Zhang T., Inoue A., *Materials and Science Engineering A* 375-377 (2004) 235
- 23 Zander D., Köster U. *Materials and Science Engineering A* 375-377 (2004) 53
- 24 Ashby M.F., Greer A.L., *Scripta Materialia* 54 (2006) 321
- 25 Wang W.H., Dong C., Shek C.H., *Materials and Science Engineering R* 44 (2004) 45
- 26 Klement W., Willens R. H., Duwez P., *Nature* 187 (1960) 869
- 27 Chen H.S., Turnbull D., *Acta Metallurgica* 17 (1969) 1021
- 28 Chen H. S., Park B. K., *Acta Metallurgica* 21 (1973) 395
- 29 Chen H. S., *Reports on Progress in Physics* 43 (1980) 353

- 30 Chen H. S., *Acta Metallurgica* 22 (1974) 1505
- 31 Inoue A., Zhang T., Masumoto T., *Materials Transactions JIM* 31 (1990) 425
- 32 Inoue A., Nishiyama N., Kimura H., *Materials Transactions JIM* 38 (1997) 179
- 33 Peker A., Johnson W.L., *Applied Physics Letters* 63 (1993) 2342
- 34 Bigot J., *Techniques de l'Ingénieur*, « Alliages métalliques amorphes », M50 (1996)
- 35 Lee S.W., Huh M.Y., Fleury E., Lee J.-C., *Acta Materialia* 54 (2006) 349
- 36 Xu D., Lohwongwatana, B., Duan G., Johnson W.L., Garland C., *Acta Materialia* 52 (2004) 2621
- 37 Mukherjee S., Schroers J., Johnson W.L., Rhim, W.K., *Physical Review Letters* 94 (2005) 245501
- 38 Matsumoto T., « Materials Science of Amorphous Alloys », *Ohmu Tokyo* (1983)
- 39 Davies H. A., in : F.E. Luborsky, « Amorphous Metallic Alloys », *Butterwoths London* (1983) p.8
- 40 Kanatzidis M.G, Mahanti S.D, « Chemistry, Physics, and materials Science of Thermoelectric Materials », *Kluwer Academic - Plenum publishers* (2002) 1-35
- 41 Proctor K.J., Jones C.D.W., DiSalvo F.J., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 64
- 42 Nolas G.S., Morelli D.T., Tritt T.M., *Annual Review of Material Sciences* 29 (1999) 89
- 43 Beyer H., Nurnus J., Böttner H., Lambrecht A., Wagner E., Bauer G., *Physica E* 13 (2002) 965
- 44 Nolas G.S., Goldsmid H.J., *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 194 (2002) 271

- 45 Horio Y., Yamashita H., Hayashi T., *Materials transactions* 45 (2004) 2757
- 46 Barzola-Quiquia J., Lauinger C., Häussler P., Rosenbaum R., *High temperatures-High Pressures* 32 (1999) 403
- 47 Atake T., Abe R., Honda K., Kawaji H., Johnsen H.B., Stølen S., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1373
- 48 Kim D.H., Mitani T., *Journal of Alloys and Compounds* 399 (2005) 14
- 49 Rowe D.M., Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Min G., *Journal of Physics D: Applied Physics* 35 (2002) 2183
- 50 Poduska K.M., DiSalvo F.J., Petricek V., *Journal of Alloys and Compounds* 308 (2000) 64
- 51 Tchoula Tchokonté M.B., De V Du Plessis P., Strydom A.M., Kaczorowski D., Czopnik A., Kletowski Z., *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) 1981
- 52 Tran V.H., *Journal of Alloys and Compounds* 383 (2004) 281
- 53 Kim M.S., Sasakawa T., Echizen Y., Takabatake T., *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 42 (2003) 6512
- 54 Michor H., Bauer E., El-Hagary M., Dusek C., Rogl P., Hilscher G., *Physica B: Condensed Matter* 329-333 (2003) 572
- 55 Kaczorowski D., *Acta Physica Polonica A* 92 (1997) 280
- 56 Kaczorowski D., Gofryk K., *Solid State Communications* 138 (2006) 337
- 57 Lebouc A., Allab F., Fournier J.M., Yonnet J.P., « Réfrigération magnétique », *Techniques de l'Ingénieur* RE 28 (2005)
- 58 Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O., *Reports on Progress in Physics*, 68 (2005) 1479
- 59 Brück E., *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005) R381

- 60 Glanz J., *Science* 279 (1998) 2045
- 61 Wang D., Peng K., Gu B., Han Z., Tang S., Qin W., Du Y., *Journal of Alloys and Compounds* 358 (2003) 312
- 62 Atalay S., Gencer H., Kolat V.S., *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 2373
- 63 Min S.G., Kim K.S., Yu S.C., Suh H.S., Lee S.W., *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 10M310
- 64 Fransco V., Blazquez J.S., Conde C.F., Conde A., *Applied Physics Letters* 88 (2006) 042505
- 65 Johnson F., Shull R.D., *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 08K909
- 66 Franco V., Blazquez J.S., A. Conde, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 064307
- 67 Franco V., Borrego J.M., Conde A., Roth S., *Applied Physics Letters* 88 (2006) 132509
- 68 Franco V., Borrego J.M., Conde C.F., Conde A., Stoica M., Roth S., *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 083903
- 69 Luo Q., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., *Applied Physics Letters* 78 (1997) 4494
- 70 Franco V., Blazquez J.S., Millian M., Borrego J.M., Conde C.F., Conde A., *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 09C503
- 71 Didukh P., Slawska-Waniewska A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 254/255 (2003) 407
- 72 Foldeaki M., Chachine R., Gopal B.R., Bose T.K., Liu X.Y., Barclay J.A., *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 2727
- 73 Min S.G., Kim K.S., Yu S.C., Lee K.W., *Materials and Science Engineering A* 449-451 (2007) 423
- 74 Shen T.D., Schwarz R.B., Coultier J.Y., Thompson J.D., *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 5240

- 75 Si L., Ding J., Li Y., Yao B., Tan H., *Applied Physics A* 75 (2002) 535
- 76 Chevalier B., Bobet J.L., Sanchez Marcos J., Rodriguez Fernandez J., Gomez Sal J.C., *Applied Physics A* 80 (2005) 601
- 77 Luo Q., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., *Applied Physics Letters* 89 (2006) 081914
- 78 Egami T., Waseda Y., *Journal of Non-Crystalline Solids* 64 (1984) 113
- 79 Miracle D. B., Sanders W.S, Senkov O.N., *Philosophical Magazine A* 11 (2003) 2409
- 80 Miracle D.B., *Journal of Non-Crystalline Solids* 317 (2003) 40
- 81 Senkov O.N., Miracle D.B., *Journal of Non-Crystalline Solids* 317 (2003) 34
- 82 Kim D., Lee B.J., Kim N.J., *Intermetallics* 12 (2004) 1103
- 83 Soubeyroux J.L., Gorsse S., Orveillon G., *Materials Science Forum* 539-543 (2007) 2018
- 84 Gorsse S., Orveillon G., Senkov O.N., Miracle D.B., *Physical Review. B* 73 (2006) 224202
- 85 Gorsse S., Hutchinson C.R., Chevalier B., Nie J.F., *Journal of Alloys and Compounds* 392 (2005) 253
- 86 Senkov O.N., Miracle D.B., *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 2183
- 87 Zhang B., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H., *Applied Physics Letters* 85 (2004) 61
- 88 Li R., Pang S., Men H., Ma C., Zhang T., *Scripta Materialia* 54 (2006) 1123
- 89 Guo J., Bian X., Meng Q., Zhao Y., Wang S., Wang C., Li T., *Scripta Materialia* 55 (2006) 1027

Bibliographie

- 90 Meng Q.G., Zhang S.G., Xia M.X., Li J.G., Bian X.F., *Journal of Alloys and Compounds* 438 (2007) 77
- 91 Li S., Xi X.K., Wei Y.X., Luo Q., Wang Y.T., Tang M.B., Zhang B., Zhao Z.F., Wang R.J., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H., *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 823
- 92 Romaka A.V., Grin Y.N., Yarmolyuk P., Zarechnyuk O.S., Skolozdra R.V., *Fizika Metalliv i Metallovedenie* 54 (1982) 58
- 93 Valdes L.B., *Proceedings of the I.R.E.*, 42 (1954) 420
- 94 Smits F.M., *Bell System Technical Journal* 37 (1958) 711
- 95 Panova G.Kh., Chernoplekov N.A., Shikov A.A., *Physica Status Solidi* 47 (2005) 1205
- 96 Krikorian O.H., Lai D.Y., *Journal of Nuclear Materials* 167 (1989) 14
- 97 Brooks C.R., *International Journal of Thermophysics* 2-4 (1981) 371
- 98 Yamasaki M., Kagao S., Kawamura Y., Yoshimura K., *Applied Physics Letters* 84 (2004) 4653
- 99 Harms U., Shen T.D., Schwarz R.B., *Scripta Materialia* 47 (2002) 411
- 100 Choy C.L., Tong K.W., Wong H.K., Leung W.P., *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 4919
- 101 Lu Z.P., Liu C.T., *Acta Materialia* 50 (2002) 3501
- 102 Croat T.K., Gangopadhyay A.K., Kelton K.F., *Philosophical Magazine A* 82 (12) 2483
- 103 Menon L., Agarwal A., Malik S.K., *Physica B* 230-232 (1997) 201
- 104 Bobet J.L., Chevalier B., Darriet B., Nakhl M., Weill F., Etourneau J., *Journal of Alloys Compounds* 317-318 (2001) 67

Bibliographie

- 105 Lawrence J.M., Riseborough P.S., Parks R.D., « Valence Fluctuation Phenomena », *The Institute of Physics* (1981) p.20-33
- 106 Lee B.K., Ryu D.H., Kim D.Y., Hong J.B., Jung M.H., Kitazawa H., Suzuki O., Kimura S., Kwon Y.S., *Physical Review B* 70 (2004) 224409
- 107 Pikul A.P., Kaczorowski D., Bukowski Z., Gofryk K., Burkhardt U., Grin Yu., Steglich F., *Physical Review B* 73 (2006) 092406
- 108 Shashikala K., Sathyamoorthy A., Raj, P., Dhar S.K., Malik S.K., *Journal of Alloys and Compounds* 437 (2007) 11
- 109 Hihara T., Sumiyama K., Yamauchi H., Homma Y., Suzuki T., Suzuki K., *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (1993) 8425
- 110 Hauser R., Michor H., Bauer E., Hilscher G., Kaczorowski D., *Physica B* 230-232 (1997) 211
- 111 Lloret B., Chevalier B., Buffat B., Etourneau J., Quezel S., Lamharrar A., Rossat-Mignod J., Calemczuk R., Bonjour E., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 63-64 (1987) 85
- 112 Ślebarski A., Zawada T., Spalek J., Jezierski A., *Physical Review B* 70 (2004) 235112
- 113 Jung M.H., Yoshino T., Kawasaki S., Pietrus T., Bando Y., Suemitsu T., Sera M., Takabatake T., *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 7631
- 114 Jones C.D.W., Gordon R.A., Cho B.K., DiSalvo F.J., Kim J.S., Stewart G.R., *Physica B* 262 (1999) 284
- 115 Niepmann D., Pöttgen R., Künnen B., Kotzyba G., *Journal of Solid State Chemistry* 150 (2000) 139
- 116 Sengupta K., Sampathkumaran E.V., Nakano T., Hedo M., Abliz M., Fujiwara N., Uwatoko Y., Rayaprol S., Shigetoh K., Tabatake T., TDoert h., Jemetio J.P.F., *Physical Review B* 70 (2004) 064406
- 117 Kaczorowski D., Rogl P., Hiebl K., *Physical Review B* 54 (1996) 9891
- 118 Obi Y., Murayama S., Amakai Y., Asano K., *Physica B* 359-361 (2005) 299
- 119 Baibich M.N., Muir W.B., Altounian Z., Guo-Hua T., *Physical Review B* 27 (1983) 619

- 120 Naugle D.G., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 45 (1984) 367
- 121 Pekala K., *Journal of Non-Crystalline Solids* 287 (2001) 183
- 122 Kuo Y.K., Sivakumar K.M., Su C.A., Ku C.N., Lin S.T., Kaiser A.B., Qiang J.B., Wang Q., Dong C., *Physical Review B* 74 (2006) 014208
- 123 Kaczorowski D., Gofryk K., Plackowski T., Leithe-Jasper A., Grin Y., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290-291 (2005) 573
- 124 Durivault L., « Influence de la composition chimique sur le comportement physique des germaniures ternaires appartenant au système *Ce-Ni-Ge*. Détermination des structures magnétiques », *Thèse de l'Université Bordeaux I* (2002) p.15-16
- 125 Zlatić V., Monnier R., *Physical Review B* 71 (2005) 165109
- 126 Chevalier B., Gaudin E., Tencé S., Malaman B., Rodriguez Fernandez J., André G., Coqblin B., *Physical Review B* in press
- 127 Alben R., Becker J.J., Chi M.C., *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 1653
- 128 Xu F., Wu X., Du Y., Cui C., Chen G., *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 08B524
- 129 Mydosh J.A., « Spin Glasses », *Taylor and Francis, London* (1993)
- 130 Wang Y.T., Bai H.Y., Pan M.X., Zhao D.Q., W.H. Wang, *Physical Review B* 74 (2006) 064422
- 131 De Almeida J.R.L., Thouless D.J., *Journal of Physics A: Mathematical and General* 11 (1978) 983
- 132 Wood M. E., Potter W. H., *Cryogenics* 25 (1985) 667
- 133 Uriarte Mentec J.L., « Les Verres Métalliques Massifs », *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*, p.47
- 134 Kündig A.A., Cucinelli M., Uggowitzer P.J., Dommann A., *Microelectronic Engineering* 67-68 (2003) 405

- 135 Uhlmann D.R., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 7 (1972) 337
- 136 Busch R., Masuhr A., Johnson W.L., *Materials Science and Engineering A* 304-306 (2001) 97
- 137 Clavaguera-Mora M.T., Clavaguera N., Crespo D., Pradell T., *Progress in Materials Science* 47 (2002) 559
- 138 Zhu A., Shiflet G.J., Miracle D.B., *Scripta Materialia* 50 (2004) 987
- 139 Zhu A., Poon S.J., G.J. Shiflet, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1451
- 140 Tokunaga T., Ohtani H., Hasebe M., *Calphad* 28 (2004) 354
- 141 Hillert M., « Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations », *Cambridge University Press* (1998) 151
- 142 Schwarz R.B., Nash P., Turnbull D., *Journal of Materials Research* 2 (1987) 456
- 143 Bormann R., Zoltzer K., *Physica Status Solidi*, 131 (1992) 691
- 144 Kim Y.K., Soh J.R., Kim H.S., Lee H.M., *Calphad*, 22 (1998) 221
- 145 Kim Y.K., Soh J.R., Kim D.K., Lee H.M., *Journal of Non-Crystalline Solids* 242 (1998) 122
- 146 Arroyave, R., Eagar T.W., Kaufman L., *Journal of Alloys and Compounds* 351 (2003) 158
- 147 Brubaker C.O., Liu Z.K., *Journal of Alloys and Compounds* 370 (2004) 114
- 148 Massalski T.B., Woychik C.G., Dutkiewicz J., *Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)* 19 A (1988) 1853
- 149 Lee P.Y., Lin C.K., Chen G.S., Louh R.F., Chen K.C., *Materials Science Forum* 312 (1999) 67

Bibliographie

- 150 Wang W.H., Lewandowski J.J., Greer A.L., *Journal of Materials Research* 20 (2005) 2307
- 151 Soubeyroux J.L., Puech S., Blandin J.J., *Materials and Science Engineering A* RQ12 proceedings (2005)
- 152 Ma H., Zheng Q., Xu J., Li Y., Ma E., *Journal of Materials Research* 20 (2005) 2252
- 153 Men H., Kim W.T., Kim D.H., *Journal of Non-Crystalline Solids* 337 (2004) 29
- 154 Morrison M.L., Buchanan R.A., Senkov O.N., Miracle D.B., Liaw P.K., *Metallurgical and Materials Transactions A* 37 (2005) 1239
- 155 Gu X., Shiflet G.J., Guo F.Q., Poon S.J., *Journal of Materials Research* 20 (2005) 1935
- 156 Kim D., Lee B.J., Kim N.J., *Scripta Materialia* 52 (2005) 969
- 157 Turnbull D., *Journal of Applied Physics* 21 (1950) 1022
- 158 Mattern N., Eckert U. Kuhn J., Hermann H., Sakawski J., Herms G., Neufeind J., *Applied Physics Letters* 80 (2002) 4525
- 159 Saksl K., Franz H., Jovari P., Klementiev K., Welter E., Ehnes A., Saida J., Inoue A., Jiang J.Z., *Applied Physics Letters*. 83 (2003) 3924
- 160 Tanaka H., *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 678
- 161 Miracle D.B., Senkov O.N., Sanders W.S., Kendig K.L., *Materials Science and Engineering A* 375-377 (2004) 150
- 162 Lee H.J., Cagin T., Johnson W.L., Goddard W.A., *Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 9858
- 163 Inoue A., Zhang T., Masumoto T., *Journal of Non-Crystalline Solids* 156-158 (1993) 473
- 164 Busch R., Bakke E., Johnson W.L., *Acta Materialia* 46 (1998) 4725

165 Tanaka H., *Journal of Physics:Condensed Matter* 15 (2003) L491

Résumé :

Cette thèse porte d'une part sur la conception et la caractérisation d'alliages métalliques pour des applications dans les domaines de la réfrigération magnétocalorique ou thermoélectrique ; Ces alliages ont été conçus en tenant compte à la fois des critères dictés par l'application recherchée et des critères dictés par la nécessité de vitrifier l'alliage. Dans un deuxième temps, ce travail montre qu'il est en partie possible de prédire le domaine et l'aptitude de vitrification d'un système donné par une approche thermocinétique basée sur des données thermodynamiques

Mots clés :

- Alliages
 - Verres
 - Domaine de vitrification
 - CALPHAD
 - Thermodynamique
 - Aptitude à la vitrification
 - Amorphes
 - Thermoélectricité
-

Title : Metallic glasses: conception, synthesis and magnetic and transport properties characterisation

Abstract :

On one hand, this work deals with development and the characterisation of metallic glasses dedicated to magnetocaloric cooling or thermoelectric applications. These alloys have been designed and elaborated taking on board both application's criteria and criteria linked to the glass forming ability. On the other hand, this work has demonstrated that glass forming ability and glass forming range can be quite well predicted using thermodynamical data to evaluate the kinetics of crystallisation.

Keywords :

- Amorphous
- Glasses
- GFR
- CALPHAD
- Thermodynamic
- GFA
- Alloys
- Thermoelectricity