



**HAL**  
open science

# Systemes nanocristallins $\text{Sm}_{1-s}(\text{Fe},\text{Mo})_{5+2s}$ : étude des propriétés structurales et magnétiques

Salwa Khazzan

► **To cite this version:**

Salwa Khazzan. Systemes nanocristallins  $\text{Sm}_{1-s}(\text{Fe},\text{Mo})_{5+2s}$ : étude des propriétés structurales et magnétiques. Autre. Université Paris-Est, 2010. Français. NNT : 2010PEST1068 . tel-00600687

**HAL Id: tel-00600687**

**<https://theses.hal.science/tel-00600687>**

Submitted on 15 Jun 2011

**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.

## THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Salwa KHAZZAN

Sujet de la thèse :

***Systèmes nanocristallins  $Sm_{1-s}(Fe,Mo)_{5+2s}$  : Étude des propriétés structurales et magnétiques.***

Soutenue le 18 décembre 2010 devant le jury composé de :

M. BÉCHIR YANGUI ..... *Président*  
Mme CHRISTINE LEROUX ..... *Rapporteur*  
M. MOHAMED BEN SALEM ..... *Rapporteur*  
M. ALAIN MICHALOWICZ ..... *Examineur*  
Mme NAJEH THABET MLIKI ..... *Directeur de Thèse*  
M. LOTFI BESSAIS ..... *Directeur de Thèse*



# Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en cotutelle au sein des Laboratoires Matériaux Organisation et Propriétés (LMOP) de la Faculté des Sciences de Tunis et à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est de l'Université Paris Est (ICMPE) Créteil Val de Marne. Mes premiers remerciements s'adressent conjointement et tout naturellement à Monsieur Béchir Yangui, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et Monsieur Michel Lacroche, Directeur de Recherche au CNRS pour m'avoir accueillie dans leurs Laboratoires.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Lotfi Bessais professeur à l'université Paris EST et Madame Najeh Thabet Mliki professeur à la Faculté des Sciences de Tunis qui ont initié cette thèse et assuré le suivi scientifique de ce travail tout au long de ces trois années. Leur enthousiasme et leur énergie ont beaucoup contribué à faire de cette thèse une expérience inédite. Je les remercie de m'avoir consacré de leur temps, de leur présence. Je leur exprime également toute ma gratitude pour les nombreux conseils et remarques, ainsi que pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je voudrais remercier vivement Prof. Béchir Yangui, pour avoir bien voulu présider ce jury.

Je tiens à remercier Mme Christine Leroux, professeur à l'université du Sud Toulon Var et Monsieur Mohamed Ben Salem, professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte, qui ont accepté de rapporter cette thèse. Je les remercie aussi pour le temps qu'ils y ont consacré.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Alain Michalowicz, professeur à l'Université Paris EST qui m'a fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier cordialement les responsables de la coopération universitaire franco-tunisienne pour avoir financé une partie de mes séjours à l'ICMPE durant mon parcours de thèse (CMCU1306).

Je tiens à remercier les membres du Laboratoire de Microscopie et de Microanalyses de la Faculté des Sciences de Bizerte qui m'ont consacré de leurs temps et de leur savoir faire quant à l'observation en microscopie électronique en transmission. Leur disponibilité m'a beaucoup touché. Je tiens aussi à remercier l'équipe du Laboratoire EMAT, Anvers, Belgique qui m'ont fait aussi profiter de leurs savoir et leurs savoir faire, plus particulièrement Mr. Christian Van Tendeloo.

Je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. En espérant ne pas oublier personne je citerais : Madame Valérie la Lalanne que j'apprécie particulièrement, Benjamin villeroy, Fabrice couturas et olivier Rouleau. Je remercie aussi Mr. Noureddine Fassatoui pour son soutien et son aide.

Je souhaite remercier tout les membres des deux laboratoires, permanents, thésards, post doctorants et stagiaires de licence qui ont rendu agréable l'ambiance quotidienne. Je remercie plus particulièrement Khadidja Younsi, Mathieu Phéjar et Veronique Charbonier pour leur aide et leur soutien.

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à mes amis qui m'ont soutenu et m'ont réconfortée dans les moments les moins agréables. Enfin, ce travail n'aurait certainement pas été possible sans le soutien constant de ma famille. Qu'elle trouve ici le témoignage de toute mon affection.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Phases d'équilibre <math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x</math></b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>I.1 Généralités</b>	<b>9</b>
I.1.1 Les alliages R-M : . . . . .	9
I.1.1.1 Conditions à l'obtention d'une anisotropie uniaxiale . . . . .	10
I.1.1.2 Structure des alliages R-M . . . . .	11
I.1.1.2.1 Écart à la stœchiométrie . . . . .	11
I.1.1.2.2 Mise en ordre de la substitution et phases d'équilibre . . . . .	12
<b>I.2 Élaboration - Caractérisation</b>	<b>15</b>
I.2.1 Synthèse des alliages nanocristallins $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ . . . . .	16
I.2.2 Synthèse des carbures de la phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ . . . . .	17
I.2.3 Techniques de caractérisation . . . . .	18
I.2.3.1 Caractérisation structurale . . . . .	18
I.2.3.2 Caractérisation magnétique . . . . .	18
<b>I.3 Étude des systèmes <math>\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}</math></b>	<b>19</b>
I.3.1 Rappel bibliographique sur les phases $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$ . . . . .	19
I.3.2 Étude structurale . . . . .	21
I.3.2.1 Étude par microscopie électronique par transmission . . . . .	25
I.3.3 Propriétés magnétiques . . . . .	26
I.3.3.1 Température de Curie . . . . .	27
I.3.3.2 Aimantation . . . . .	29
I.3.4 Paramètres hyperfins . . . . .	30
<b>I.4 Étude des systèmes <math>\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}</math></b>	<b>33</b>
I.4.1 Rappel bibliographique sur les phases 3/29 . . . . .	33
I.4.2 Étude structurale . . . . .	34
I.4.3 Étude par microscopie électronique par transmission . . . . .	38
I.4.4 Propriétés magnétiques . . . . .	38
I.4.4.1 Température de Curie . . . . .	38
I.4.4.2 Champ coercitif . . . . .	39
I.4.5 Paramètres hyperfins . . . . .	40
<b>I.5 Étude des systèmes <math>\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}</math></b>	<b>43</b>
I.5.1 Rappel bibliographique sur les phases $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ . . . . .	43

I.5.2	Étude structurale . . . . .	45
I.5.3	Étude par microscopie électronique en transmission . . . . .	49
I.5.4	Propriétés magnétiques . . . . .	50
I.5.4.1	Température de Curie . . . . .	50
I.5.4.2	Champ coercitif . . . . .	51
I.5.5	Paramètres hyperfins . . . . .	53
<b>Conclusion partielle</b>		<b>55</b>
 <b>II Étude des composés hors équilibre</b>		 <b>57</b>
<b>Introduction</b>		<b>59</b>
<b>II.1</b>	<b>Étude des systèmes Sm(Fe,Mo)<sub>9</sub></b>	<b>61</b>
II.1.1	Étude structurale . . . . .	61
II.1.2	Étude par microscopie électronique par transmission . . . . .	65
II.1.3	Propriétés magnétiques . . . . .	66
II.1.3.1	Températures de Curie . . . . .	66
II.1.3.2	Aimantation . . . . .	67
<b>II.2</b>	<b>Étude des systèmes hexagonaux du Sm<sub>3</sub>(Fe,Mo)<sub>29</sub></b>	<b>69</b>
II.2.1	Étude structurale . . . . .	69
II.2.2	Propriétés magnétiques . . . . .	73
II.2.2.1	Température de Curie . . . . .	73
II.2.2.2	Champ Coercitif . . . . .	74
<b>II.3</b>	<b>Étude des systèmes Sm(Fe,Mo)<sub>10</sub></b>	<b>77</b>
II.3.1	Étude structurale . . . . .	77
II.3.2	Étude par microscopie électronique par transmission . . . . .	82
II.3.3	Propriétés magnétiques . . . . .	83
II.3.3.1	Température de Curie . . . . .	83
II.3.3.2	Champ coercitif . . . . .	84
<b>Conclusion partielle</b>		<b>87</b>
 <b>III Étude des carbures des phases d'équilibre et leurs précurseurs</b>		 <b>89</b>
<b>Introduction</b>		<b>91</b>
<b>III.1</b>	<b>Étude des systèmes Sm(Fe,Mo)<sub>9</sub>C</b>	<b>93</b>
III.1.1	Introduction . . . . .	93
III.1.2	Étude structurale . . . . .	93
III.1.2.1	Cas du système Sm <sub>2</sub> (Fe,Mo) <sub>17</sub> carburé . . . . .	94
III.1.2.2	Cas du système Sm(Fe,Mo) <sub>9</sub> carburé . . . . .	96
III.1.3	Propriétés magnétiques . . . . .	98
III.1.3.1	Température de Curie . . . . .	98
III.1.3.2	Aimantation . . . . .	99
III.1.3.3	Coercitivité . . . . .	100

<b>III.2</b>	<b>Étude des systèmes <math>\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}\text{C}</math> et <math>\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}\text{C}</math></b>	<b>103</b>
III.2.1	Introduction . . . . .	103
III.2.2	Étude structurale . . . . .	103
III.2.2.1	Cas du système $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$ carburé . . . . .	103
III.2.2.2	Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$ carburé . . . . .	105
III.2.3	Propriétés magnétiques . . . . .	106
III.2.3.1	Températures de Curie . . . . .	106
III.2.3.1.1	Cas du système $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$ carburé . . . . .	106
III.2.3.1.2	Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$ carburé . . . . .	107
III.2.3.2	Aimantation . . . . .	108
III.2.3.3	Champ Coercitif . . . . .	108
<b>III.3</b>	<b>Étude des systèmes <math>\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}\text{C}</math> et <math>\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{10}\text{C}</math></b>	<b>111</b>
III.3.1	Étude structurale . . . . .	111
III.3.1.0.1	Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$ carburé . . . . .	111
III.3.1.0.2	Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{10}$ carburé . . . . .	113
III.3.2	Propriétés magnétiques . . . . .	115
III.3.2.1	Température de Curie . . . . .	115
III.3.2.1.1	Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$ carburé . . . . .	115
III.3.2.1.2	Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{10}$ carburé . . . . .	116
III.3.2.2	Anisotropie . . . . .	116
III.3.2.3	Champ coercitif . . . . .	118
	<b>Conclusion partielle</b>	<b>119</b>
<b>IV</b>	<b>Conclusions</b>	<b>121</b>
<b>IV.1</b>	<b>Conclusions générales</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Analyse Rietveld</b>	<b>129</b>
<b>B</b>	<b>Matériaux magnétiques, classification</b>	<b>133</b>
<b>C</b>	<b>Mesures magnétiques</b>	<b>135</b>
C.1	Température de Curie . . . . .	135
C.2	Cycles d'hystérésis . . . . .	135
<b>D</b>	<b>Spectroscopie Mössbauer</b>	<b>137</b>
D.1	Introduction . . . . .	137
D.2	Calcul de probabilités des sous-sites $6c$ , $9d$ , $18f$ , $18h$ . . . . .	137
D.3	Critère d'attribution des paramètres hyperfins dans la structure 2/17 . . . . .	138
D.3.1	Induction magnétique hyperfine $B_{\text{hyp}}$ . . . . .	138
D.3.2	Déplacement isomérique $\delta$ (mm/s) . . . . .	138
D.3.3	Interaction quadropolaire $\epsilon$ . . . . .	139
D.3.4	Interactions magnétiques . . . . .	139
D.4	Traitement des données . . . . .	139
D.4.1	Évaluation de la précision sur les paramètres hyperfins . . . . .	140
<b>E</b>	<b>Tableau</b>	<b>141</b>

# Table des figures

I.1.1	Potentiel électrique créé par l'environnement cristallin dans les structures uniaxes : (a) environnement aplati perpendiculaire à l'axe $c$ . (b) environnement allongé le long de l'axe $c$ .	10
I.1.2	Condition indispensable à l'obtention d'un axe de facile aimantation :	11
I.2.1	Diagramme binaire des phases Sm-Fe	15
I.3.1	Structures de stoechiométrie 2/17 dérivées de $\text{CaCu}_5$ : $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ( $R\bar{3}m$ ) et $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ( $P63/mmc$ )	20
I.3.2	Maille $R\bar{3}m$ de type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	20
I.3.3	Diagramme DRX du composé Sm-Fe-Mo après broyage	21
I.3.4	DRX du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ pour $x=0.3$ recuit à différentes températures	22
I.3.5	Affinement Rietveld du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ pour $x = 0.3$ recuit à 1190 °C	23
I.3.6	Évolution des paramètres de maille du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ en fonction du taux de Mo	24
I.3.7	Diffraction électronique du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ suivant l'axe de zone [001]	25
I.3.8	Image haute résolution du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$	26
I.3.9	Interaction d'échange en fonction des distances fer-fer pour les composés $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (en losange) et leurs nitrures (en cercle)[1]	27
I.3.10	Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mo})_{17}$	28
I.3.11	Courbe de première aimantation du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ : (a) à 293 K et (b) à 4 K	30
I.3.12	Le spectre Mössbauer de la phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.55}\text{Mo}_{0.45}$	31
I.4.1	Maille du composé 3/29 de groupe d'espace $A2/m$	34
I.4.2	DRX du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ recuit à différentes températures	36
I.4.3	DRX du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ recuit à 1190 °C. De haut en bas sont schématisées les raies de diffraction des phases 3/29, SmO-N et $\text{Sm}_2\text{O}_3$	37
I.4.4	Diffraction électronique du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ suivant [001]	38
I.4.5	Diffraction électronique du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ suivant [201].	38
I.4.6	Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$	39
I.4.7	Cycle d'hystérésis du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ mesuré à température ambiante.	40
I.4.8	Le spectre Mössbauer de la phase $\text{Sm}_3\text{Fe}_{28.06}\text{Mo}_{0.94}$	40
I.5.1	Maille quadratique du type $\text{ThMn}_{12}$	44
I.5.2	DRX du composé $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ recuit à différentes températures	46
I.5.3	Affinement Rietveld de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ , $x=1$	46
I.5.4	Affinement Rietveld de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ , $x=1.5$ en 1/12	47
I.5.5	Affinement Rietveld de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ , $x=2$ en 1/12	48
I.5.6	Évolution des paramètres de maille $a$ et $c$ de la phase 1/12 en fonction de $x$	48



I.5.7	(a) Diffraction électronique du composé 1/12. (b) Image haute résolution du composé 1/12. . . . .	49
I.5.8	Diffractions électroniques du composé 1/12 observé suivant les directions : (a) $[1\bar{1}\bar{1}]$ . (b) $[1\bar{1}0]$ . . . . .	50
I.5.9	Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon $\text{SmFe}_{11}\text{Mo}$ . . . . .	51
I.5.10	Variation de l'aimantation en fonction de la température de $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ . . . . .	51
I.5.11	Évolution de la température de Curie de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ en fonction du taux de molybdène. . . . .	52
I.5.12	Cycle d'hystérésis du composé $\text{SmFe}_{11}\text{Mo}$ mesuré à température ambiante. . . . .	52
I.5.13	Cycle d'hystérésis du composé $\text{SmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ mesuré à température ambiante. . . . .	52
I.5.14	Le spectre Mössbauer de la phase $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}$ . . . . .	53
II.1.1	Projection dans le plan (001) de la structure $P6/mmm$ hexagonale partiellement désordonnée. Les hexagones $6l$ entourent les sites de fer $2e$ (dumbbells). . . . .	62
II.1.2	DRX du composé $\text{SmFe}_{9-y}\text{Mo}_y$ pour $y=0.15$ recuit à $750^\circ\text{C}$ . . . . .	63
II.1.3	Affinement Rietveld du composé $\text{SmFe}_{9-y}\text{Mo}_y$ pour $y=0.15$ recuit à $850^\circ\text{C}$ . . . . .	63
II.1.4	Variations du facteur d'accord $R_B$ en fonction du taux de substitution $s$ . . . . .	64
II.1.5	Diffraction électronique d'un échantillon de composition 1/9. . . . .	65
II.1.6	Image en haute résolution d'un échantillon de composition 1/9. . . . .	66
II.1.7	Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_9$ . . . . .	66
II.2.1	Évolution des DRX du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ lors du recuit. . . . .	70
II.2.2	Affinement Rietveld de la phase hexagonale, précurseur de la d'équilibre 3/29 . . . . .	72
II.2.3	Evolution du facteur d'accord $R_B$ avec $s$ relatif à la phase hexagonale, précurseur de la phase d'équilibre 3/29 . . . . .	73
II.2.4	Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase hexagonale, précurseur de la phase d'équilibre 3/29 . . . . .	74
II.2.5	Cycle d'hystérésis du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ recuit à $750^\circ\text{C}$ . . . . .	75
II.2.6	Cycle d'hystérésis du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ recuit à $875^\circ\text{C}$ . . . . .	75
II.2.7	Évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit du composé hexagonal, précurseur de la d'équilibre 3/29 . . . . .	75
II.3.1	Diagramme ternaire relatif aux composés $\text{Y}-\text{Fe}-\text{Mo}$ . . . . .	77
II.3.2	Évolution du DRX du composé $\text{SmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ lors du recuit. . . . .	79
II.3.3	Évolution du facteur d'accord $R_B$ avec $s$ relatif à $x=1.5$ . . . . .	80
II.3.4	Affinement Rietveld de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{10}$ relative à $x=1.5$ . . . . .	81
II.3.5	Évolution des paramètres de maille $a$ et $c$ de la phase 1/10 en fonction de $x$ . . . . .	82
II.3.6	Image conventionnelle du composé $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{10}$ . . . . .	83
II.3.7	Diffraction électronique du composé $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{10}$ . . . . .	83
II.3.8	Histogramme de distribution des grains du composé $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{10}$ . . . . .	83
II.3.9	Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{10}$ . . . . .	84
II.3.10	Évolution de la température de Curie relative de la phase hexagonale en fonction de $x$ . . . . .	84
II.3.11	Cycle d'hystérésis du $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{10}$ . . . . .	85
II.3.12	Évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit . . . . .	85
III.1.1	Maille $R\bar{3}m$ de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}_2$ , le site octaédrique $9e$ du carbone. . . . .	94
III.1.2	Affinement Rietveld du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}_2$ avec $x=0,3$ . . . . .	95

III.1. 3 Affinement Rietveld du composé $\text{SmFe}_{8,7}\text{Mo}_{0,3}\text{C}$ . De haut en bas sont schématisées les raies de diffraction des phases $\text{SmFe}_{8,7}\text{Mo}_{0,3}\text{C}$ , $\text{SmON}$ et $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . . . . .	97
III.1. 4 Environnement local pour le site octaédrique $3f$ du carbone pour le composé $P6/mmm \text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_9\text{C}$ . . . . .	98
III.1. 5 (a) Variation de l'aimantation de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}_2$ . (b) Variation de l'aimantation de $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_9\text{C}$ . . . . .	99
III.1. 6 Courbe de première aimantation du composé $\text{SmFe}_{8,86}\text{Mo}_{0,14}\text{C}$ : (a) à 293K et (b) à 4 K . . . . .	100
III.1. 7 Cycle d'hystérésis du composé $\text{SmFe}_{8,86}\text{Mo}_{0,14}\text{C}$ . . . . .	101
III.1. 8 Évolution du champ coercitif du composé carburé en fonction de la température. . . . .	101
III.2. 1 Affinement Rietveld du composé $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}\text{C}$ . . . . .	104
III.2. 2 Affinement Rietveld du composé hors équilibre carburé de la phase 3/29. . . . .	105
III.2. 3 Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{C}$	106
III.2. 4 Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}\text{C}$ . . . . .	107
III.2. 5 Cycle d'hystérésis de l'échantillon recuit à 750 °C et carburé . . . . .	109
III.2. 6 Évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit du composé hexagonal du 3/29C . . . . .	109
III.3. 1 Affinement Rietveld du composé $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}\text{C}$ ( $x=1$ ). . . . .	112
III.3. 2 Affinement Rietveld du composé $\text{Sm}_1(\text{Fe},\text{Mo})_{12}\text{C}$ ( $x=1.5$ ). . . . .	112
III.3. 3 Affinement Rietveld du composé 1/10C ( $x=1$ ). . . . .	114
III.3. 4 Affinement Rietveld du composé 1/10C ( $x=2$ ). . . . .	114
III.3. 5 Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase 1/12 carburée relative à $x=1$ . . . . .	115
III.3. 6 Évolution de la température de Curie de la phase $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{C}$ en fonction du taux de molybdène. . . . .	116
III.3. 7 Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase précurseur carburée relative à $x=1$ . . . . .	116
III.3. 8 Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase précurseur carburée relative à $x=2$ . . . . .	116
III.3. 9 DRX orienté de la phase 1/12 . . . . .	117
III.3. 10 DRX orienté de la phase 1/12C . . . . .	117
III.3. 11 Cycle d'hystérésis de l'échantillon carburé 1/12C. . . . .	118

# Liste des tableaux

I.1.1	Positions de Wickoff pour la maille $P6/mmm$ sur-stœchiométrie en M ( $RM_5$ ) . . . .	12
I.1.2	Positions de Wickoff pour la maille $P6/mmm$ sur-stœchiométrie en M pour le modèle des lacunes généralisé . . . . .	13
I.3.1	Valeurs du facteur $R_B$ obtenues par affinement Rietveld de l'alliage $Sm_2Fe_{16.55}Mo_{0.45}$ .	23
I.3.2	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases 2/17 ( $x = 0, 0.45$ et $0.58$ ). . . . .	24
I.3.3	Premiers proches voisins dans la maille $R\bar{3}m$ , pour le composé $Sm_2Fe_{17}$ . . . . .	24
I.3.4	Distances interatomiques dans le composé $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$ . . . . .	29
I.3.5	Moment magnétique moyen du fer du composé $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$ . . . . .	30
I.4.1	Valeurs d'interaction d'échange pour quelques composés $R_3(Fe,M)_{29}$ . [2, 3] . . . . .	35
I.4.2	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase 3/29 pour $x = 1.02$ . . . . .	37
I.4.3	Moment magnétique moyen du fer du composé $Sm_3Fe_{29-x}Mo_x$ . . . . .	39
I.4.4	Valeurs de paramètres hyperfins moyens pour les trois phases . . . . .	41
I.5.1	Positions de Wickoff pour la structure $I4/mmm$ . . . . .	44
I.5.2	Températures de Curie et champs d'anisotropie de quelques composés $RFe_{10.5}Mo_{1.5}$ [4] . . . . .	45
I.5.3	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases 1/12 ( $x = 1, 1.5, 2$ ) . . . . .	47
I.5.4	Distances interatomiques dans le composé $SmFe_{10}Mo$ . . . . .	53
I.5.5	Volumes des cellules de Wigner-Seitz en $\text{Å}^3$ de $SmFe_{10}Mo$ . . . . .	54
I.5.6	Paramètres hyperfins moyens pour chaque site cristallographique de $SmFe_{10}Mo$ . . . . .	54
II.1.1	Évolution des positions atomiques de la structure hexagonale $P6/mmm$ vers la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$ . . . . .	62
II.1.2	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases 2/17 ( $x = 0, 0.58$ ) et à leurs correspondants hors équilibre. . . . .	64
II.1.3	Facteurs d'accord $R_B$ en fonction des différents sites cristallographiques . . . . .	64
II.1.4	Distances interatomiques de la phase hexagonale $SmFe_{9-x}Mo_x$ relatif à $x = 0.3$ . Les distances sont calculées dans un rayon de $2.81 \text{ Å}$ . . . . .	67
II.1.5	Moment magnétique moyen du fer des différents composés . . . . .	67
II.2.1	Positions de Wickoff pour la maille $P6/mmm$ sur-stœchiométrique en M en fonction de $s$ . . . . .	71
II.2.2	Facteurs d'accord $R_B$ en fonction des différents sites cristallographiques . . . . .	71
II.2.3	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase hexagonale, précurseur de la d'équilibre 3/29 . . . . .	72
II.2.4	Distances interatomiques de la phase hexagonale $Sm(Fe,Mo)_{9.5}$ . Les distances sont calculées dans un rayon de $2.81 \text{ Å}$ . . . . .	74

II.2. 5	Moment magnétique moyen du fer dans le composé $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$ . . . . .	75
II.3. 1	Positions de Wickoff pour la maille $P6/mmm$ sur-stœchiométrique en M en fonction de $s$ . . . . .	81
II.3. 2	Évolution des positions atomiques de la structure hexagonale $P6/mmm$ vers la structure quadratique $I4/mmm$ . . . . .	81
II.3. 3	Paramètres de maille $a$ et $c$ , facteurs d'accord $R_B, \chi^2$ obtenus par affinement par la méthode Rietveld de la phase hexagonale. . . . .	82
III.1. 1	Paramètres structuraux des phases $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ , $\text{SmFe}_{9-y}\text{Mo}_y$ et leurs carbures. . . . .	96
III.1. 2	Distances interatomiques des phases hexagonales $\text{SmFe}_{9-x}\text{Mo}_x$ et $\text{SmFe}_{9-x}\text{Mo}_xC$ (exemple $x = 0.3$ ). Les distances sont calculées dans un rayon de $2.81 \text{ \AA}$ . . . . .	99
III.1. 3	Moment magnétique moyen du fer des différents composés . . . . .	100
III.2. 1	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase 3/29 carburée. . . . .	104
III.2. 2	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld du composé hors équilibre carburé de la phase 3/29. . . . .	105
III.2. 3	Distances interatomiques de la phase hexagonale $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5} \text{ C}$ . Les distances sont calculées dans un rayon de $2.81 \text{ \AA}$ . . . . .	107
III.2. 4	Moment magnétique moyen du fer dans $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}\text{C}$ . . . . .	108
III.3. 1	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases 1/12C( $x = 1, 1.5, 2$ ) . . . . .	113
III.3. 2	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases 1/10C( $x = 1, 1.5, 2$ ) . . . . .	115
D. 1	Nombre de voisins Fe dans la structure $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . . . . .	138
E. 1	Distances interatomiques dans le composé $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$ . . . . .	144

# Introduction

Les matériaux à propriétés magnétiques dures ou aimants permanents sont des solides ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à température ambiante. Une fois aimantés, ils sont susceptibles de garder indéfiniment un certain état magnétique caractérisé par une aimantation rémanente notable et une résistance à la désaimantation élevée. Au cours du XXe siècle, peu de branches ont progressé aussi rapidement tout en ayant une histoire aussi ancienne que celle des aimants permanents. Les meilleurs d'entre eux, élaborés aujourd'hui, sont près de 130 fois plus puissants que ne l'étaient ceux que l'on utilisait en 1900, tandis que leur résistance à la désaimantation peut être 250 fois plus importante. Fabriquer un aimant revient à ordonner parallèlement l'ensemble des moments magnétiques d'un matériau et à les y maintenir par des forces agissant au niveau des atomes insérés dans le cristal. La création d'un aimant permanent requiert de l'énergie. Mais une fois terminé, l'aimant moderne est un convertisseur d'énergie de performance exceptionnelle qui crée lui-même, sous certaines conditions d'utilisation appropriées, un champ magnétique sans consommation d'énergie ni perte d'intensité.

Les matériaux magnétiques durs sont avant tout caractérisés par des propriétés magnétiques intrinsèques élevées (température de Curie  $T_C$ , aimantation à saturation  $M_S$  et champ d'anisotropie  $H_A$ ). Une microstructure adaptée crée les propriétés magnétiques extrinsèques (aimantation rémanente  $M_R$  et champ coercitif  $H_C$ ) conduisant à des applications potentielles.

L'aimantation rémanente est déterminée par l'aimantation spontanée du matériau, ce qui implique la présence d'éléments de transition alors que la coercitivité est liée à l'anisotropie magnétocristalline. Cependant les propriétés magnétiques optimales ne sont obtenues qu'en présence d'une microstructure ou nanostructure hétérogène capable de contrôler efficacement et favorablement les mécanismes d'aimantation mis en jeu.

Les niveaux des propriétés atteints par les aimants alnico (apparus fin des années 1930), les ferrites durs (années 1950) et surtout par ceux des composés à base de samarium ( $\text{SmCo}_5$  puis  $\text{Sm}_2(\text{CoFeCuZr})_{17}$ ; début et fin des années 1970) et à base de néodyme ( $\text{Nd-Fe-B}$ ; 1983) ont permis et permettent une grande diversification de systèmes de plus en plus performants avec, bien souvent, une forte réduction des dimensions, du poids et même du prix. Ces quatre familles de matériaux sont celles qui, aujourd'hui, sont à l'origine des aimants modernes.

Si l'on examine l'évolution des aimants depuis le début du XXe siècle, ces quatre familles sont les seules à avoir été vraiment capables de déboucher du point de vue industriel; d'autres, moins performantes, ont soit disparu, soit se sont cantonnées dans des domaines restreints d'applications. Mais si l'on considère les travaux de recherche menés au cours de la dernière décennie du XXe siècle et que l'on tente une prospective sur les années à venir, il apparaît que les deux familles de matériaux à base de terres rares enrichissent l'éventail des applications par de nouvelles nuances prometteuses.

Les intermétalliques R-M à forte anisotropie magnétocristalline, destinés aux aimants permanents ou à l'enregistrement magnétique à haute densité doivent répondre aux critères intrinsèques suivants :

- L'existence d'un composé stable jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uniaxiale, responsable d'un champ d'anisotropie  $H_A$  de l'ordre de 5 à 10 T selon que l'on souhaite l'enregistrement magnétique ou un aimant permanent.
- Une température de Curie supérieure à la température d'utilisation ( $T_C > 300\text{K}$ ).
- Une aimantation rémanente  $M_R$  proche de 0.5 T pour l'enregistrement magnétique et supérieure à 1 T pour les aimants permanents. L'aimantation rémanente est l'aimantation résiduelle qui persiste lorsqu'on annule le champ extérieur. Ce paramètre caractérise l'aptitude du matériau à stocker une information magnétique. En effet, plus l'aimantation rémanente est importante, plus le matériau garde une forte aimantation en l'absence de champ extérieur.

Parallèlement à des propriétés intrinsèques performantes, il est nécessaire d'optimiser les propriétés extrinsèques (rémanence et champ coercitif) déterminées par des interactions intergranulaires liées aux paramètres microstructuraux. Les progrès dans ce domaine ont imposé une évolution de la recherche vers l'échelle nanométrique, pour laquelle la taille du grain devient de l'ordre de grandeur de la longueur d'échange. Les techniques d'élaboration de plus en plus diversifiées, conduisent alors à des phases hors équilibre thermodynamique, nouvelles ou encore mal comprises, précurseurs des phases d'équilibre connues, plus largement étudiées.

L'intérêt de certains alliages R–M est de profiter à la fois des qualités spécifiques de chaque composé via le couplage des électrons de conduction des deux éléments. Le rayon atomique des éléments de terres rares est beaucoup plus gros que celui de métaux de transition ce qui est favorable à la formation d'une série de composés intermétalliques dont les plus intéressantes ont des formes hexagonales ou tétraogonales. Certains composés renfermant une grande proportion d'atomes magnétiques  $3d$  (porteurs de moments magnétiques élevés et procurant une température de Curie conséquente) combinés avec des terres rares légères (procurant une anisotropie uniaxiale très marquée) peuvent donc avoir une aimantation importante qui est jointe à une forte anisotropie magnétocristalline et à une température de Curie relativement élevée. De tels composés ferromagnétiques doivent présenter des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles. C'est le cas des composés Sm-Co et des composés Nd-Fe-B qui constituent la dernière grande famille des aimants industriels actuels.

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale et magnétique d'intermétalliques ferromagnétiques à base de terre rare et de métal de transition à forte coercitivité. Lors de ces dernières années, parmi les systèmes intermétalliques, dont le domaine d'application concerne les aimants permanents ou l'enregistrement magnétique, l'intérêt s'est porté sur les matériaux à phases multiples ainsi que sur des systèmes à phase unique d'un composé défini à propriétés magnétiques intrinsèques performantes. C'est à cette deuxième catégorie de matériaux qu'est consacré ce travail.

Le défi est de stabiliser le fer, métal ferromagnétique courant, dans des phases à hautes caractéristiques dans le domaine des aimants permanents ou de l'enregistrement magnétique pouvant concurrencer les alliages  $\text{SmCo}_5$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . En effet, la nouvelle génération des aimants permanents à haute performance implique l'utilisation d'alliages de terres rares. L'alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  est un des plus prometteurs. Cependant, cet alliage d'équilibre présente une anisotropie magnétocristalline planaire et une faible température de Curie. L'anisotropie magnétocristalline résulte de la combinaison de deux anisotropies : l'anisotropie uniaxiale du réseau de samarium et l'anisotropie planaire associée au fer. La faible température de Curie est liée à l'existence d'interactions négatives antiferromagnétiques dues à des distances fer-fer très courtes. Il s'avère donc nécessaire de substituer partiellement le fer dans le composé 2/17 par un métal de rayon important pour, d'une part, augmenter les distances interatomiques et élever la température de Curie, d'autre part, afin de réduire la contribution planaire du sous-réseau de fer pour tenter de favoriser l'anisotropie uniaxiale. L'anisotropie uniaxiale et la température de Curie élevée sont exaltées par l'insertion d'un

élément léger tel que l'azote ou le carbone.

De plus, parallèlement à des propriétés intrinsèques performantes, il est indispensable d'optimiser les propriétés extrinsèques de l'alliage en construisant une microstructure convenable correspondant aux applications potentielles. La recherche s'est très vite orientée vers l'échelle nanométrique du fait de la demande de plus en plus exigeante du marché. À cette échelle, la taille du grain devient de l'ordre de grandeur de la longueur d'échange.

On sait que des techniques d'élaboration de plus en plus diversifiées conduisent à l'état nanocristallin. Elles mènent à des phases hors équilibre thermodynamique, précurseurs des phases d'équilibre connues, plus largement étudiées. Parmi ces méthodes, la technique de broyage à haute énergie suivie de recuit est particulièrement efficace dans le cas des alliages à base de samarium, métal extrêmement volatil. En effet, elle permet d'éviter l'état liquide puisque la réaction a lieu en dessous de la température de fusion de celui-ci et conduit à des quantités importantes reproductibles et homogènes d'alliage. Les phases ainsi obtenues évoluent en fonction de la température de recuit d'un groupe d'espace vers un sous groupe dérivé plus ordonné.

Parmi les éléments de substitution, le molybdène est particulièrement prometteur car il permet de stabiliser une nouvelle phase d'équilibre monoclinique mal connue,  $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$ , de température de Curie plus élevée que celle de la phase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  et d'anisotropie magnétique uniaxiale lorsqu'elle est nitrurée [5]. Cependant, si des considérations théoriques prévoient la possibilité de substituer le molybdène dans la phase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [6], aucun travail expérimental ne rapporte l'existence d'un réseau accepteur  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$ .

Il apparaît donc particulièrement intéressant de clarifier l'effet du molybdène sur la structure 2/17, comprendre dans quelles conditions apparaît la phase 3/29 en précisant les caractéristiques structurales et magnétiques de cette dernière, mal définie actuellement [7, 8]. Il faut également souligner que parmi les composés d'insertion, les carbures connus sont plus stables que les nitrures correspondants. Ce fait justifie donc le choix d'étude des carbures plutôt que celui des nitrures.

Dans ce contexte, nous avons focalisé notre attention sur les points suivants :

- (i) L'étude de la phase nanocristallisée  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$  et de son carbure qui constitue la première étape de ce travail. Il a fallu :
  - Réaliser et déterminer quantitativement la mise en solution solide du molybdène dans la phase nanocristallisée ( $R\bar{3}m$ )  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  à partir des modifications de ses caractéristiques structurales et magnétiques.
  - Élaborer et caractériser la phase carburée éventuelle  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}\text{C}_\delta$ .
  - Élaborer et préciser les caractéristiques structurales et magnétiques de la phase  $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$  ( $P2_1/c$  ou  $A2/m$ ) mal établies à ce jour en déterminant les taux de molybdène limites.
  - Élaborer et caractériser la phase carburée éventuelle  $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}\text{C}_\eta$ .
 Il faut noter également pour cette première étape, que la connaissance de la phase  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$  ( $I4/mmm$ ) magnétique ( d'anisotropie uniaxiale pour la phase non carburée et planaire pour la phase carburée), mal définie en fonction du taux de molybdène devrait être soigneusement mise en évidence pour bien connaître les limites d'existence de la phase 3/29. Il est préférable de limiter la présence de la phase 1/12 pour améliorer la coercitivité du carbure 3/29.
  - Accéder à la microstructure de ces phases d'équilibre ainsi que leurs précurseurs qui sont très peu étudiées.
- (ii) La deuxième étape de ce travail est axée sur les propriétés magnétiques extrinsèques et intrinsèques de l'ensemble des phases élaborées ainsi que leurs carbures.

Le travail développé dans ce mémoire est présenté en quatre parties précédées par une introduction générale :

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés en premier lieu à vérifier l'existence de la phase  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$ , à notre connaissance jamais mise en évidence auparavant. Seuls des travaux théoriques s'y réfèrent. Par la suite nous nous sommes intéressés à la détermination du domaine de stabilisation des composés pseudo ternaires de stoechiométrie  $3/29$  et  $1/12$ . Ces phases d'équilibre bien connues  $2/17$ ,  $3/29$  et  $1/12$ , riches en fer offrent des perspectives prometteuses dans le domaine des matériaux à potentialités d'application dans le domaine d'aimants permanents ou bien de l'enregistrement magnétique. Cette partie est structurée en cinq chapitres :

- Le chapitre 1 est une présentation générale permettant de situer les phases étudiées dans ce travail dans le contexte général des intermétalliques  $R - M$ .
- Le chapitre 2 exposera la méthode d'élaboration utilisée pour les différents échantillons étudiés.
- Les chapitres 3, 4 et 5 traiteront les propriétés structurales et magnétiques des phases d'équilibre  $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{Mo}$ . Les positions atomiques et les paramètres de maille trouvés nous serviront de référence pour l'étude ultérieure des composés d'équilibre carburés. L'étude de ces phases nous mène à conclure quant à leurs propriétés intrinsèques caractéristiques.

La deuxième partie est consacrée à la recherche de l'état nanocristallin susceptible de conduire à de bonnes caractéristiques magnétiques qui a été menée grâce à une technique d'élaboration hors équilibre. En effet la technique du broyage à haute énergie suivi de recuits, est bien appropriée dans le cas présent. Cette technique conduit également aux phases hors équilibre précurseurs des phases d'équilibre. Il apparaît donc intéressant de mettre en évidence les phases précurseurs respectives des phases d'équilibre  $2/17$ ,  $3/29$  et  $1/12$ . Cette partie est articulée en trois chapitres qui concerneront l'étude structurale et magnétique des phases précurseurs hors équilibre. La stoechiométrie de ces phases sera déterminée.

Dans la partie III, nous présenterons les caractéristiques structurales, les températures de Curie ainsi que la coercitivité des phases d'insertion, c'est à dire les phases carburées.

Pour chacun des chapitres présents dans les différentes parties une présentation préalable de l'état de connaissance ainsi qu'une conclusion partielle résumant les principaux résultats est fournie.

Finalement, la partie IV, qui présente des conclusions générales, résume les différentes tâches traitées dans ce travail ainsi que l'essentiel des résultats obtenus. Nous présenterons également quelques perspectives de continuité de ce travail. De plus, des annexes utiles pour la compréhension de quelques concepts sont insérées en fin du manuscrit.



## **Première partie**

### **Phases d'équilibre $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$**



# Introduction

Les matériaux nanostructurés connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés nouvelles souvent plus intéressantes que les matériaux massifs de même composition. Ceci, leur confère des propriétés particulières ouvrant le champ à de nouvelles applications. Parmi ces matériaux, nous citons les intermétalliques R–M, notamment avec la stœchiométrie 2/17 qui a connu un grand essor suite à la découverte de propriétés magnétiques intéressantes une fois nitrurée. Suite à cette découverte, et dans le but de la recherche de nouveaux matériaux à haute performance, l'intérêt s'est vite tourné vers d'autres stœchiométries. Cependant, la méthode usuelle d'élaboration de ces phases est la méthode conventionnelle de fusion. Le contrôle de la stœchiométrie de ces phases, élaborées par cette méthode, est très difficile surtout qu'on a affaire à des terres rares qui sont volatiles dans la plupart des cas. Le broyage mécanique à haute énergie est un autre procédé de synthèse permettant de contourner ce problème. Grâce aux recuits à différentes températures, nous montrerons que nous pouvons optimiser leurs propriétés intrinsèques et extrinsèques. Nous commençons par démontrer la mise en solution de la phase 2/17 partiellement substituée au molybdène, puis nous étudierons l'effet du taux  $x$  de substitution du fer par le molybdène qui la structure étudiée.

Dans cette partie, après un bref aperçu sur les intermétalliques R-M en général, nous présentons la méthode d'élaboration que nous avons utilisée ainsi que les conditions d'obtention de ces phases. Ceci a pour objectif de délimiter les domaines d'existence des différentes phases obtenues. Nous exposerons par la suite les résultats se rapportant à leurs propriétés structurales et magnétiques.



# Chapitre I.1

## Généralités

### I.1.1 Les alliages R-M :

Les intermétalliques R-M regroupent deux types d'atomes différents, les lanthanides (R) ou éléments de terre rare d'une part, et les éléments de transition (M) d'autre part. Les lanthanides sont les éléments chimiques caractérisés par une structure électronique incomplète au niveau  $4f$  ( $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$  (avec  $n = Z - 57$ ). Le comportement chimique de ces éléments est similaire, ceci est dû au fait qu'ils ont la même configuration pour la couche électronique externe ( $5d-6s$ ). Les éléments de transition ou métaux de transitions par contre, sont caractérisés par une configuration électronique externe des orbitales  $3d$  présentant un décalage en énergie des sous bandes "up" et "down". Ces orbitales sont très fortement influencées par leur environnement atomique, contrairement au cas des terres rares pour lesquelles la forme spatiale de leur orbitale dépend peu de l'environnement atomique et est liée à son taux de remplissage. La couche incomplète  $4f$  étant interne, les moments magnétiques sont localisés, alors que pour la couche électronique externe  $3d$  les moments magnétiques sont délocalisés. Partant de ce fait, ces matériaux présentent un grand intérêt dans le domaine de la recherche fondamentale pour comprendre la nature des interactions magnétiques dans le cas complexe où le magnétisme localisé des éléments de terre rare se combine à celui des éléments de transition beaucoup moins localisé.

L'intérêt de certains alliages R-M est de profiter à la fois des qualités spécifiques de chaque composé via le couplage des électrons de conduction des deux éléments. Le rayon atomique des éléments de terres rares est beaucoup plus grand que celui des métaux de transition ce qui est favorable à la formation d'une série de composés intermétalliques dont un grand nombre ont des formes hexagonales ou tétraogonales. Certains composés renfermant une grande proportion d'atomes magnétiques  $3d$  (porteurs de moments magnétiques élevés et procurant une température de Curie conséquente) combinés avec des terres rares légères (procurant une anisotropie uniaxiale très marquée) peuvent donc avoir une aimantation importante jointe à une forte anisotropie magnéto-cristalline et à une température de Curie relativement élevée. De tels composés ferromagnétiques doivent présenter des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles. C'est le cas des composés Sm-Co et des composés Nd-Fe-B qui constituent la dernière grande famille des aimants industriels actuels.

Contrairement aux métaux de transition, les terres rares présentent un fort moment orbital qui, couplé au champ cristallin créé par les atomes voisins formant le réseau cristallin, tend à orienter les moments magnétiques suivant une orientation cristallographique bien déterminée. Cette direction est appelée axe de facile aimantation, celle-ci est à l'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline.

### I.1.1.1 Conditions à l'obtention d'une anisotropie uniaxiale

L'anisotropie des composés de type R-M résulte de la combinaison des anisotropies des deux éléments R et M : R avec une anisotropie uniaxiale et l'anisotropie planaire associée à M. Cette dernière est en général prépondérante à haute température ( $T > T_C$ ), alors qu'à basse température c'est l'anisotropie de la terre rare qui tend à l'emporter. La distribution des électrons de l'atome R, définie par l'échange et le couplage spin-orbite, prend une forme asphérique, en relation avec le remplissage de sa couche  $4f$ . En effet, la forme spatiale de la couche interne  $4f$  dépend du taux de son remplissage et elle est peu affectée par son environnement. L'interaction entre celle-ci et le champ cristallin donne l'anisotropie magnétocristalline. La forme plus ou moins allongée ou aplatie de cette orbitale, appelée aussi asphéricité de la couche, est caractérisée par le signe d'un coefficient de deuxième ordre appelé coefficient de Stevens, noté  $\alpha_j$ . Il peut être soit positif lorsque la distribution est "allongée" dans la direction du moment, soit négatif lorsque la direction est "aplatie" perpendiculairement à la direction du moment, soit encore nul dans le cas du gadolinium dont la couche  $4f$  est semi remplie et donc isotrope. La distribution électronique, ainsi déterminée est soumise au champ cristallin de l'environnement, lui aussi de symétrie non sphérique, notamment dans une structure uniaxe. Ce champ cristallin est caractérisé par son paramètre de second ordre :  $A_2^0$ , qui lui aussi peut avoir deux comportements différents (figure I.1. 1) :

- $A_2^0 > 0$  les charges sur l'axe c sont négatives (répulsives pour les électrons)
- $A_2^0 < 0$  les charges sur l'axe c sont positives (attractives pour les électrons)

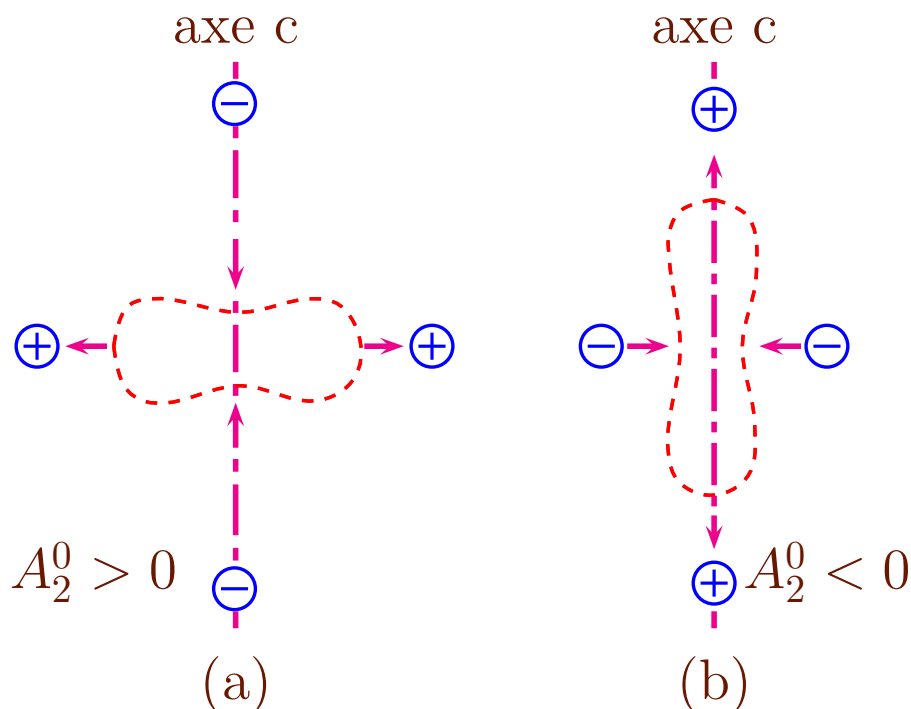


Fig. I.1. 1. Potentiel électrique créé par l'environnement cristallin dans les structures uniaxes : (a) environnement aplati perpendiculaire à l'axe c. (b) environnement allongé le long de l'axe c.

Pour que l'axe  $c$  de la structure uniaxe soit de facile aimantation, on doit satisfaire la condition suivante :  $\alpha_j \times A_2^0 < 0$ . Dans ce cas on doit avoir  $A_2^0 > 0$  (cas de  $R_2Fe_{14}B$ ) avec  $\alpha_j < 0$  (Nd ou Pr), ou  $A_2^0 < 0$  (cas de la structure  $RCO_5$ ) avec  $\alpha_j > 0$  (Sm), (figure I.1. 2).

Dans le cas de la structure 2/17, le paramètre  $A_2^0$  est positif, le coefficient de Stevens du samarium est positif [9], ainsi leur produit est positif donc l'axe  $c$  est un axe de difficile aimantation. En conséquence, quand une partie des atomes de fer est substituée par un élément de transition comme

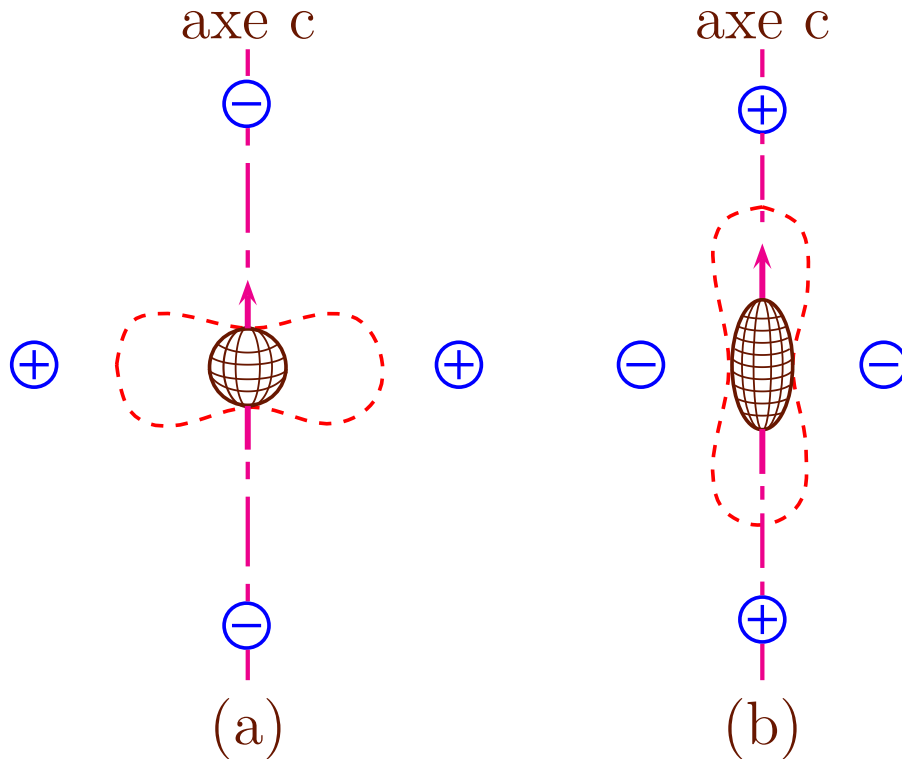


Fig. I.1. 2. Condition indispensable à l'obtention d'un axe de facile aimantation :  
 (a)  $A_2^0 < 0$  et  $\alpha_j > 0$ . (b)  $A_2^0 > 0$  et  $\alpha_j < 0$ .

le molybdène, l'anisotropie planaire du fer diminue. L'anisotropie axiale l'emporte et le composé montre globalement une anisotropie uniaxiale.

Dans le cas de l'insertion de carbone ou de l'azote dans la maille, le potentiel de champ cristallin créé par le carbone, conduit à un paramètre  $A_2^0$  négatif. Il en résulte donc pour des composés à base de samarium une anisotropie uniaxiale.

Notons que les interactions magnétiques dans les intermétalliques R-M sont en général de trois types : celle existant entre le sous réseau de terre rare R-R, celle du sous réseau de métal de transition M-M et enfin celle entre les deux sous réseaux R-M. Nous allons discuter ces interactions au paragraphe 3.3.1 du chapitre 3.

### I.1.1.2 Structure des alliages R-M

La plupart des structures binaires riches en métal de transition de type R-M dérivent de la structure hexagonale  $\text{CaCu}_5$  de groupe d'espace  $P6/mmm$  [10]. Cette structure est formée par deux types de plans selon l'axe  $c$  : le premier correspond à  $z = 0$  contenant un hexagone formé par le métal de transition, centré par la terre rare, le deuxième correspond au plan de cote  $z = \frac{1}{2}$  formé seulement par un arrangement hexagonal d'éléments de transition. Elle est donc caractérisée par un site cristallographique  $1a$  pour l'atome de R en position  $(0,0,0)$  et de deux sites distincts :  $2c$  en position  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  et  $3g$  en position  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  pour les atomes M.

#### I.1.1.2.1 Écart à la stœchiométrie

Certains composés de type  $\text{RCO}_5$  ayant la structure  $\text{CaCu}_5$ , sont non stœchiométriques et présentent donc un écart à cette stœchiométrie. En effet, un excès en cobalt est nécessaire quant à

Position atomique	Occupation	$s=0$	$s=0.03$ (Givord <i>et al.</i> )
		CaCu <sub>5</sub>	Sm <sub>1-s</sub> Co <sub>5+2s</sub>
R(1 <i>a</i> ) : (0,0,0)	1 - <i>s</i>	1	0.97
M (2 <i>c</i> ) : ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ )	2(1 - <i>s</i> )	2	1.82
M(6 <i>l</i> ) : ( <i>x</i> , 2 <i>x</i> , 0)	6 <i>s</i>	0	0.18
M (3 <i>g</i> ) : ( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ )	3	3	3
M (2 <i>e</i> ) : (0,0, <i>z</i> )	2 <i>s</i>	0	0.06

TAB. I.1. 1. Positions de Wickoff pour la maille  $P6/mmm$  sur-stœchiométrie en M ( $RM_5$ )

la stabilisation de cette structure. Cet écart doit être pris en compte pour la description de cette structure. Bushow et Van der Goot [11] ont tenté d'expliquer l'enrichissement en cobalt observé dans le composé  $SmCo_{5.22}$  par rapport au composé  $SmCo_5$ . Ces auteurs ont constaté une diminution du paramètre  $a$  et une contraction du paramètre  $c$ . Cette légère modification des paramètres de maille  $a$  et  $c$  a été attribuée à une contraction des hexagones d'atomes de cobalt autour d'un site lacunaire de samarium localisé sur l'axe  $c$ . Ceci suggère une substitution désordonnée d'un atome Sm par une paire volumineuse de cobalt le long de l'axe  $c$ .

Ultérieurement et en s'appuyant sur la technique de diffraction des neutrons sur un monocristal, Givord *et al.* [12] ont proposé un modèle structural schématisé par la relation générale  $R_{1-s}Co_{5+2s}$  (tableau I.1. 1) où ( $s$ ) représente une fraction d'atomes de terre rare située en (1*a*) aléatoirement remplacée par ( $2s$ ) atomes de Cobalt donc ( $s$ ) paires d'atomes de cobalt qu'on appelle aussi "dumb-bells" en site (2*e*) parallèlement à l'axe  $c$ . Par conséquent, on assiste à un rapprochement des atomes de cobalt positionnés en site  $2c$  ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ ) autour de la lacune de terre rare. Ils prennent alors des positions plus générales  $6l(x, 2x, 0)$  avec  $x < \frac{1}{3}$ . Il y a donc, comme dans la structure CaCu<sub>5</sub>, coexistence des sites (2*c*) non modifiés par la présence de la lacune de samarium, avec le troisième site métallique (6*l*) qui traduit la perturbation créée par la lacune. Notons que cette étude a été faite pour les valeurs de  $s$  égale à 0.03 - 0.04. Pour un écart de stœchiométrie plus élevé, ( $s = 0.22$ ), la structure a été décrite comme étant de type TbCu<sub>7</sub> [13]. Cependant, la position 6*c* ne prend pas en compte la perturbation apportée par les lacunes de terre rare et la présence des haltères M-M. Les positions 3*g* ( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ) restent totalement occupées, tandis que les positions 2*e* (0,0, $z$ ) sont occupées par  $2s$  atomes correspondant aux haltères remplaçant la terre rare.

### I.1.1.2.2 Mise en ordre de la substitution et phases d'équilibre

À haute température, la substitution se fait de façon ordonnée conduisant à différentes phases d'équilibre (tableau I.1. 2).

- Lorsqu'une terre rare sur trois est substituée de façon ordonnée par une paire M-M,  $s=0,33$  la composition atomique est donc égale à 10,5% de terre rare avec la formule chimique  $R_2M_{17}$ . Le groupe d'espace est dans le cas du samarium  $R\bar{3}m$  de type  $Th_2Zn_{17}$ .

- Lorsqu'une terre rare sur deux est substituée de façon ordonnée par une paire M-M,  $s=0,5$  la composition atomique est donc égale à 7,68% de terre rare avec la formule chimique  $RM_{12}$ . Néanmoins pour exister cette structure doit être stabilisée par un troisième élément répondant à des critères géométriques et électroniques spécifiques. Les éléments situés à gauche du fer dans la classification périodique stabilisent cette structure (Cr, V, Ti) [6]. Le groupe d'espace est  $I4/mmm$  de type  $ThMn_{12}$ .

- Lorsque deux terres rares sur cinq sont substituées de façon ordonnée par une paire M-M,  $s = 0,40$



Position atomique	Occupation	$s = 0.33$	$0.33 < s < 0.5$	$s = 0.5$
		2/17	2/17-1/12	1/12
Sm(1a) : (0,0,0)	$1 - s$	0.66	$1 - s$	0.5
Fe (2c) : $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$	$2(1 - s)$	0	0	0
Fe(6l) : $(x, 2x, 0)$	$6s$	2	2	2
Fe (3g) : $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	3	3	3	3
Fe (2e) : (0,0,z)	$2s$	0.66	$2s$	1

TAB. I.1. 2. Positions de Wickoff pour la maille  $P6/mmm$  sur-stœchiométrie en M pour le modèle des lacunes généralisé

la composition atomique en terre rare est donc égale à 9,06% avec la formule chimique  $R_3M_{29}$ . Cette structure est stabilisée par les mêmes éléments que la structure 1/12. Le groupe d'espace est  $P2_1/c$  ou  $A2/m$ . L'arrangement à l'intérieur de la maille correspond à une mise en ordre de segments 1/12 et 2/17. Cette phase ne peut exister que par la présence d'un troisième élément dans notre cas, le molybdène.



## Chapitre I.2

### Élaboration - Caractérisation

Dans ce chapitre nous présentons la méthode d'élaboration mise en œuvre pour la synthèse des alliages étudiés. Nous exposons par la suite la méthode utilisée pour l'élaboration des phases carburées.

La figure I.2. 1 représente le diagramme de phase binaire des composés à base de fer et de samarium sur lequel on s'est basé pour l'élaboration de l'alliage précurseur  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Comme le montre ce diagramme, le domaine d'existence de cet alliage stœchiométrique s'étend jusqu'à 10.5 % atomique en samarium. La phase 2/17 peut être obtenue dans la gamme de température allant de 500 à 1280 °C [14].

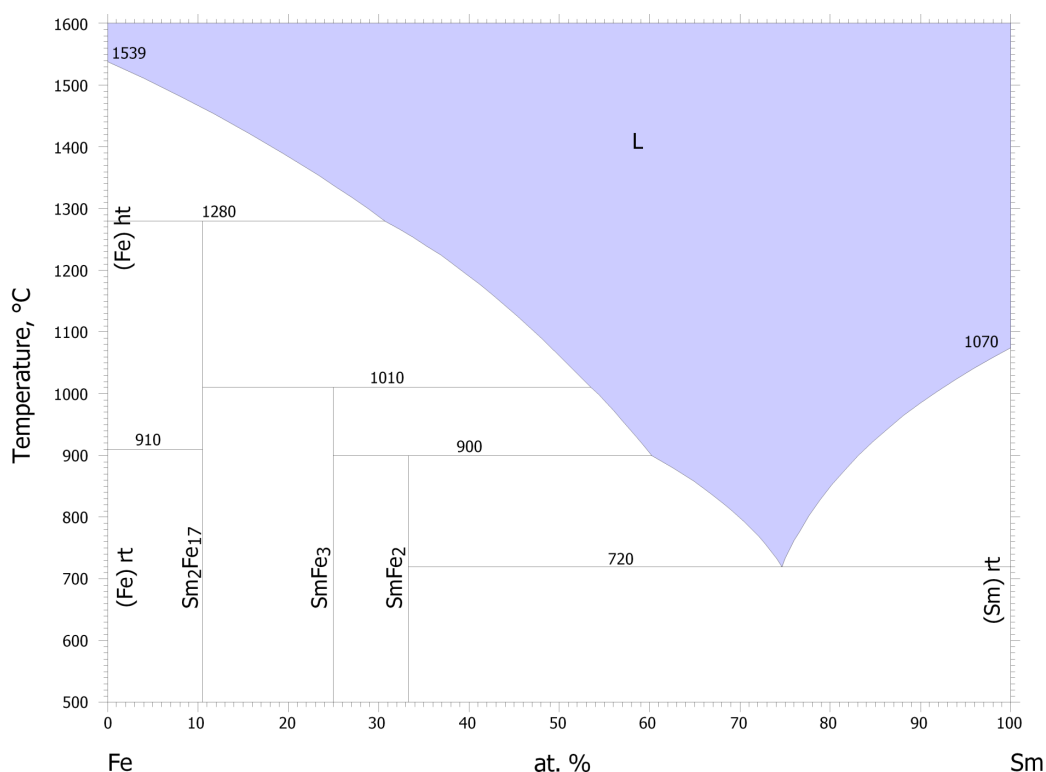


Fig. I.2. 1. Diagramme binaire des phases Sm-Fe

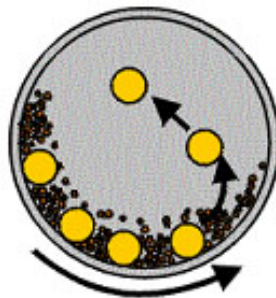
L'alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , préalablement obtenu par fusion conventionnelle, est analysé. Cet alliage sous forme de lingot doit être mis en poudre pour être compatible avec la taille des poudres complé-

mentaires de fer et de molybdène. Ensuite, des poudres de molybdène et de samarium (pureté 4N) sont ajoutées dans les proportions nécessaires pour obtenir l'alliage de composition recherchée.

### I.2.1 Synthèse des alliages nanocristallins $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$

Les échantillons ont été élaborés par la méthode de broyage mécanique à haute énergie. Nous partons d'un pré-alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  stœchiométrique préalablement préparé par la technique de fusion haute fréquence en creuset froid. Le samarium ayant une forte tension de vapeur, nous travaillons sous atmosphère d'argon, ce qui permet de limiter la distillation de la terre rare qui est extrêmement volatile. Un excès de samarium est ajouté afin de compenser les pertes lors de la fusion.

Le pré-alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , le molybdène et un excès du samarium sont par la suite introduits dans des jarres hermétiquement fermées sous atmosphère d'argon de haute pureté et sont co-broyés dans un broyeur planétaire de type FRITSCH P7. Les jarres sont fixées sur un plateau mobile ; l'ensemble (jarres + plateau) est en rotation. Le mouvement de rotation du plateau est opposé à celui des jarres. Ainsi, les billes introduites dans les jarres se déplacent contre les parois jusqu'à ce que la force centrifuge prédomine et projette les billes contre les parois opposées, donnant lieu à une collision bille/ poudre/ bille. Les vitesses de rotation du plateau et des satellites varient d'une façon indépendante, de 0 à 800 tr / min, et le diamètre du plateau est 244 mm. Le diamètre des jarres est variable, entre 40 mm - 64 mm.



La puissance injectée de choc ( $P$ ) peut être calculée avec la formule [15] :

$$P = m_b R_J R_P \omega \Omega^2$$

$m_b$  la masse des billes (g),

$R_J$  le rayon des jarres (mm),

$R_P$  le rayon du plateau tournant (mm),

$\omega$  la vitesse de rotation des jarres,

$\Omega$  la vitesse de rotation du plateau tournant.

Le broyage est effectué en deux étapes : un pré-broyage durant une demi heure à basse énergie suivi d'un autre à haute énergie durant 5 heures ceci en respectant un rapport masse des billes sur masse de la poudre égal à cinq. La vitesse de rotation des jarres est égale à 1320 trs/min et la vitesse du plateau est égale à 600 trs/min.

Les poudres ainsi obtenues subissent un traitement thermique sous vide. Elles sont enveloppées dans une feuille de tantale pré-dégazée. Les feuilles de tantales une fois remplies, sont introduites dans des ampoules de silice préalablement dégazées, le tout est alors mis sous vide. Le tantale sert

à éviter toute éventuelle contamination avec la silice. Les ampoules sous vide secondaire ainsi obtenues sont scellées et placées dans un four tubulaire et sont recuites pendant 30 minutes dans une gamme de température selon la phase recherchée. En effet, pour les phases d'équilibre la température choisie correspond à 1190 °C quant aux phases précurseurs hors équilibre c'est à plus basse température qu'elles sont obtenues.

## I.2.2 Synthèse des carbures de la phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$

### Méthodes d'insertion

Les hydrures et nitrures ne peuvent être obtenus que par une réaction en phase gazeuse c'est-à-dire une réaction solide-gaz. Les carbures eux, en plus de cette méthode, peuvent être généralement synthétisés par fusion à l'arc et par trempe sur roue (melt-spinning).

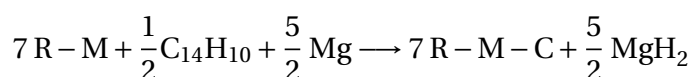
Une brève description des différentes méthodes de carburation est exposée ci-dessous :

#### 1. Synthèse par fusion à l'arc

Historiquement, c'est en étudiant les conditions de formation de la phase tétragonale  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  que la phase  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$  a été découverte. La phase carburée est obtenue en deux étapes : tout d'abord, comme le carbone possède une température de fusion élevée, un préalliage de  $\text{Fe}_3\text{C}$  est synthétisé par fusion à l'arc, ensuite une quantité appropriée de la terre rare et du fer est ajoutée pour une deuxième fusion. L'alliage obtenu doit être recuit à haute température (au delà de 1000 °C) pendant quelques semaines. Afin d'éviter la formation de la phase tétragonale  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ , une trempe est nécessaire. La quantité de carbone inséré est variable et inférieure à 1C/formule unitaire pour les terres rares légères (inférieure à 1.6C/formule pour les terres rares lourdes). Elle est ainsi toujours inférieure à trois, nombre des sites disponibles pour la structure rhomboédrique et hexagonale du composé  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ . Une teneur en carbone supérieure est obtenue dans les alliages partiellement substitués.

#### 2. Réaction solide-gaz

Cette deuxième voie d'élaboration se base sur une réaction solide-gaz à base d'hydrocarbure. On fait réagir l'un de ces composés : méthane, butane ou bien de l'acétylène avec l'alliage. Celui-ci est préalablement broyé et tamisé conduisant à une taille de grains moyenne de quelques micromètres. Ces réactions sont menées dans un four clos. Pour avoir une meilleure réactivité il est nécessaire d'optimiser certaines conditions de température et de pression. La teneur en carbone peut atteindre 2.7 C/formule unitaire. Dans notre cas, les poudres de départ  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  sont finement broyées, tamisées (grains de dimension inférieure à 32  $\mu\text{m}$ ). La technique consiste à faire réagir la poudre des composés  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  avec l'anthracène ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ), aussi sous forme de poudre, en proportion stœchiométrique. Chaque mélange est recuit en ampoule de silice scellée sous vide secondaire à 420 °C pendant 24 heures. À partir de 420 °C, l'anthracène se décompose en libérant de l'hydrogène gazeux qui est piégé par des petits morceaux de magnésium préalablement placés dans l'ampoule et séparés par de la laine de silice. En même temps, la température a été choisie de façon à ne pas modifier la microstructure des alliages non-carburés initiaux. Les atomes de carbone ainsi libérés diffusent alors dans le composé selon la réaction :



## **I.2.3 Techniques de caractérisation**

### **I.2.3.1 Caractérisation structurale**

L'analyse structurale a été menée principalement par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Advance de Brucker. Pour l'ensemble des phases étudiées, les paramètres de maille sont systématiquement mesurés avec un standard de silicium. L'analyse des diagrammes de diffraction a été faite au moyen de l'affinement par la technique Rietveld (voir annexes). Cette technique permet de remonter à la taille des domaines de diffraction autocohérente.

Quelques observations ont été effectuées en microscopie électronique en transmission. Ces observations ont été réalisées en utilisant pour certaines, un microscope type CM20 et d'autres à l'aide d'un microscope type Tecnai G2, tous les deux étant munis de filaments LaB6 et opérant à 200 kV. Cette étude n'a pas été bien développée dans ce travail, malgré les nombreuses tentatives, à cause de la nature fortement magnétique des échantillons étudiés (destinés à être utilisés comme aimants permanents !) et leurs incompatibilités avec les techniques de préparation usuelles.

### **I.2.3.2 Caractérisation magnétique**

La température de Curie a été déterminée à partir de la mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température à l'aide d'un Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8.

Le champ coercitif  $H_C$  et l'aimantation rémanente ont été mesurés à l'aide d'un PPMS9 (Physical Property Measurement System) de champ maximum 90 kOe.

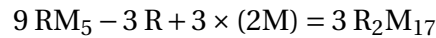
# Chapitre I.3

## Étude des systèmes $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$

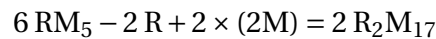
### I.3.1 Rappel bibliographique sur les phases $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$

Les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  sont en général soit de symétrie rhomboédrique de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  ( $R\bar{3}m$ ) pour les terres rares légères (du Ce au Gd), soit de symétrie hexagonale de type  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  ( $P63/mmc$ ) pour les terres rares lourdes, tels que le terbium et le dysprosium. Ces structures dérivent de la structure  $\text{CaCu}_5$  et diffèrent par le mode d'empilement des entités unitaires  $\text{CaCu}_5$  (figure I.3. 1).

–  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  comporte neuf entités par maille où trois atomes de terre rare ont été remplacés chacun par une haltère M-M. Cette description peut être schématisée par :



–  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  comporte 6 entités par maille où deux atomes de terre rare ont été remplacés chacun par une haltère M-M. Cette description peut être schématisée par :



Le composé binaire d'équilibre  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  cristallise dans la structure de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (figure I.3. 2) avec les paramètres de maille  $a = 8.559 \text{ \AA}$  et  $c = 12.443 \text{ \AA}$  [16]. Cette phase  $R\bar{3}m$  peut être stabilisée par certains éléments tel que Co[17], Cr[18], Si [19] ou Ga [20].

La méthode d'élaboration la plus utilisée pour l'élaboration des intermétalliques est surtout la méthode de fusion qui permet d'obtenir des matériaux à l'état massif. Le broyage à haute énergie suivi de recuit n'a jamais été mis en œuvre, d'autant plus que la phase 2/17 au molybdène n'a jamais été synthétisée expérimentalement par aucune des méthodes d'élaboration.

En utilisant le broyage à haute énergie, bien adéquat pour maîtriser la stœchiométrie et permettant d'éviter la phase liquide, nous avons optimisé les conditions d'élaboration de cette phase par cette méthode. L'étape élaboration est suivie d'une étude cristallographique qui nous a permis de déterminer la nature du site occupé par le molybdène ainsi que les paramètres cristallographique . Cette étude structurale est faite par la méthode de diffraction des rayons X suivie d'affinement Rietveld, couplée avec des études par microscopie électronique en transmission, magnétométrie et par spectroscopie . Une étude par spectroscopie Mössbauer du fer, outil particulièrement recommandé dans le cas des alliages Sm-Fe pour lesquels les études par diffraction neutroniques restent difficiles est également entreprise à fin de conforter l'approche cristallographique. Des mesures thermomagnétiques ont également été faites afin de déterminer les propriétés magnétiques des composés obtenus.

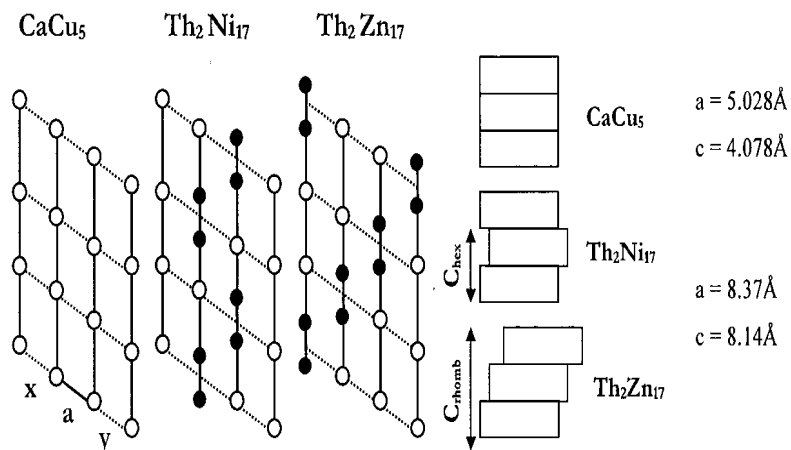


Fig. I.3. 1. Structures de stoechiométrie 2/17 dérivées de CaCu<sub>5</sub> : Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> ( $R\bar{3}m$ ) et Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> ( $P63/mmc$ )

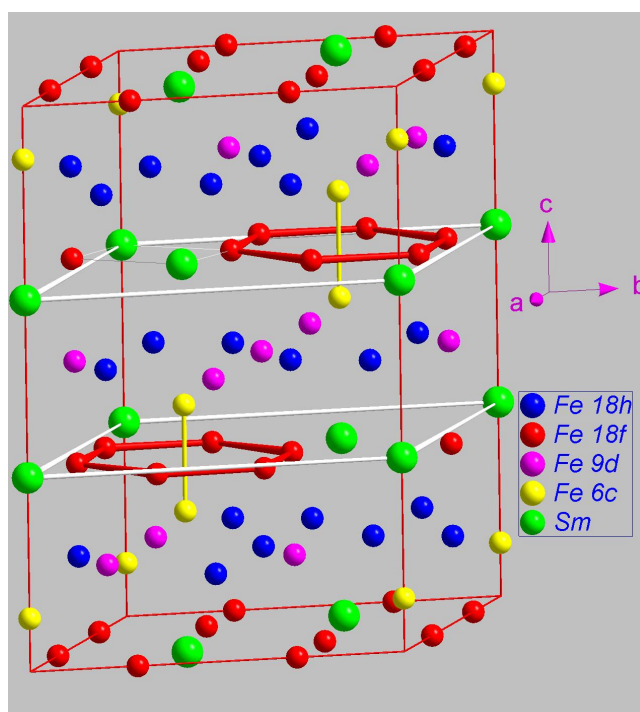


Fig. I.3. 2. Maille  $R\bar{3}m$  de type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats structuraux et magnétiques des composés  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$  élaborés.



## I.3.2 Étude structurale

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre avec la raie  $\text{Cu } K_\alpha$  du cuivre sur un diffractomètre Brucker avec un montage de type Bragg-Brentano. Les intensités ont été mesurées de  $10^\circ$  à  $120^\circ$  (en  $2\theta$ ) avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps de comptage de 22s par pas.

L'affinement des structures a été réalisé par la technique de Rietveld (Annexe A) à l'aide du programme FULLPROF.

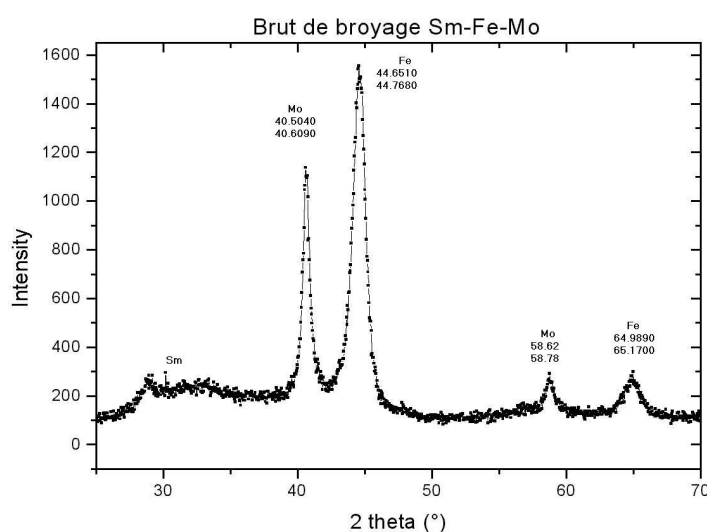


Fig. I.3. 3. Diagramme DRX du composé Sm-Fe-Mo après broyage

Les matériaux broyés à haute énergie, comme le montre la figure I.3. 3 conduisent à une poudre constituée de samarium quasi amorphe et d'une solution solide de fer. Ce diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de Sm-Fe-Mo avant tout recuit montre un élargissement typique du samarium (vers  $30^\circ$ ) mal cristallisé et des raies très élargies relatives au fer et au molybdène. Il est donc nécessaire d'effectuer un recuit.

### Détermination du domaine d'existence de la phase 2/17 :

Pour des températures de recuit comprises entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1190^\circ\text{C}$ , l'analyse DRX du composé  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$  permet de suivre la poussée progressive des raies de surstructure d'indices (122, 024, 220) de la phase 2/17 (figure I.3. 4 et I.3. 5).

Il faut rappeler que les DRX sont systématiquement effectués en utilisant un étalon interne de silicium pour obtenir une précision sur les paramètres de mailles de  $\pm 10^{-3}\text{Å}$ .

Les diffractogrammes des alliages  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  de composition  $x$  égale à 0, 0.30, 0.37, 0.38, 0.45, 0.58 recuits à  $1190^\circ\text{C}$ , température pour laquelle la cristallinité est la meilleure, ont été affinés par la méthode Rietveld. Nous avons pu quantifier une phase majoritaire de 97-98 % dont les principaux pics de diffraction correspondent à la phase 2/17 de structure rhomboédrique, de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (figure I.3. 5).

Pour éviter la présence de Fe- $\alpha$ , nous avons travaillé en excès de samarium. Dans ces conditions la réaction est totale entre les poudres nanocristallines de fer, de molybdène et de samarium et

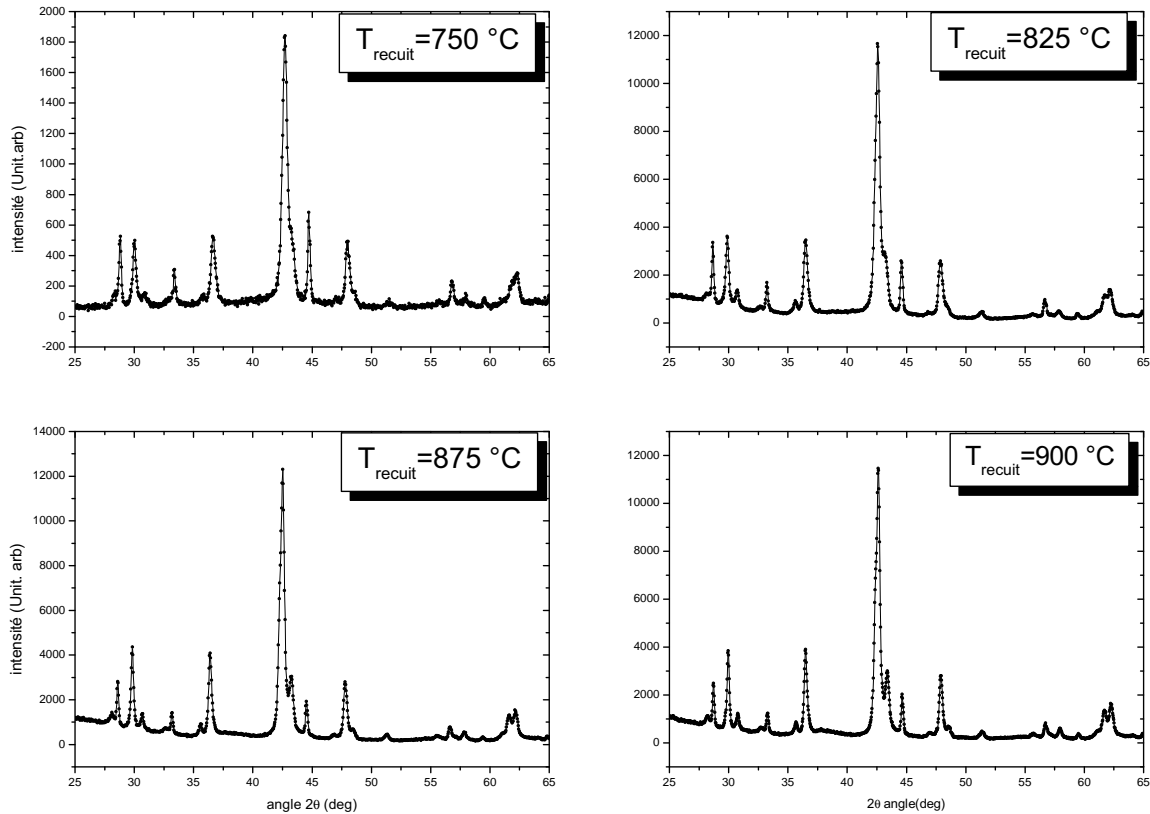


Fig. I.3. 4. DRX du composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  pour  $x=0.3$  recuit à différentes températures

favorise la formation immédiate de la phase 2/17. Les phases supplémentaires attendues sont des oxydes de samarium :  $Sm_2O_3$  et  $SmON$  résultats de la réaction du samarium en excès avec les traces d'oxygène ou d'air apportées soit lors de l'élaboration, soit lors de la mise à l'air des échantillons. Aucune phase à trace de fer ou de phase contenant du fer n'est détectée, ceci dans la limite des rayons X. Ce résultat montre que la cinétique de formation de la phase  $R\bar{3}m$  est très rapide comme on s'y attendait du fait de l'état nanocristallin des poudres broyées.

La différence entre les facteurs de diffusion respectifs du fer et du molybdène permet de localiser, assez facilement, la position des atomes de molybdène dans la maille  $R\bar{3}m$ . Pour les systèmes  $Nd_2Fe_{17-x}M_x$  avec  $M = V, Ti$  [14],  $Sm_2Fe_{17-x}Cr_x$  [21],  $Sm_2Fe_{17-x}Zr_x$  [18], le site préférentiel des substituants est le 6c. Sachant que le Mo possède un rayon plus grand que le V, Zr, et le Cr nous avons prédit son site préférentiel de substitution en 6c. Cette prédiction a été confirmée par l'analyse Rietveld. On voit nettement une détérioration du facteur d'accord  $R_B$  lorsque le Mo occupe les autres sites 18h, 18f ou 9d (Tableau I.3. 1). Par ailleurs, toute variation du taux d'occupation du Mo par rapport à la composition nominale dans les différents sites cristallographiques conduit à des occupations négatives dénuées de sens physique. L'occupation nominale du site 6c par le molybdène est en accord avec, d'une part les prévisions théoriques de Cao *et al.* [22], et d'autre part avec les résultats expérimentaux obtenus pour la substitution par le chrome [21], élément situé à gauche du fer dans la classification périodique des éléments.

L'affinement Rietveld a été réalisé selon la procédure décrite dans l'annexe, en particulier pour les paramètres de maille, les positions atomiques, les paramètres de profil des raies qui ont été

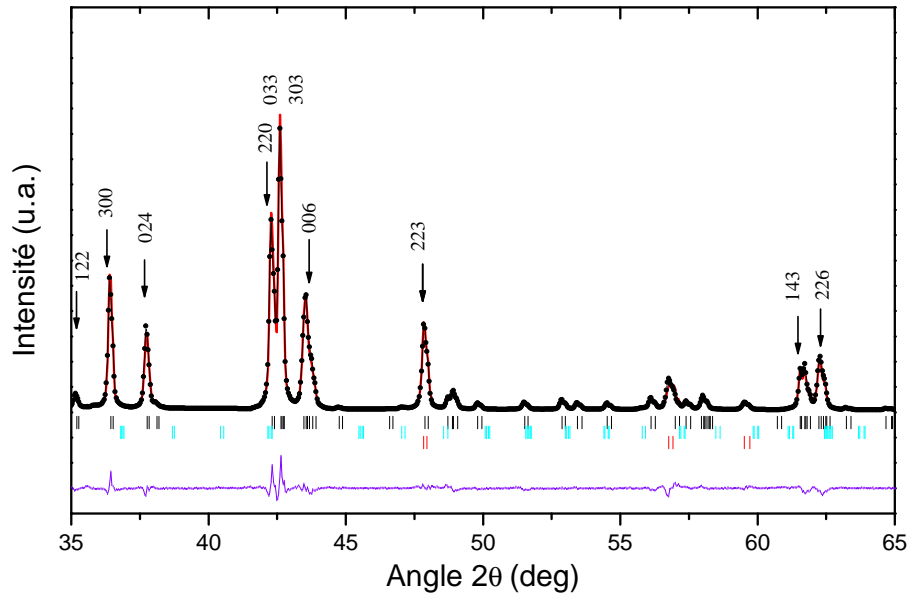


Fig. I.3. 5. Affinement Rietveld du composé  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  pour  $x = 0.3$  recuit à  $1190^\circ\text{C}$

considérés comme des paramètres ajustables. Les spectres expérimental et calculé sont présentés sur la (figure I.3. 5). L'affinement Rietveld réalisé avec une taille unique de cristallites de diamètre de  $354\text{ \AA}$  conduit à un facteur  $R_B$  égal à  $3.59\%$ .

Il existe cependant des cristallites de largeur de raie différente donc de taille différente. L'affinement obtenu avec deux populations de cristallites donne un facteur  $R_B$  meilleur et égal à  $3.18\%$ .

Les résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de l'alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.55}\text{Mo}_{0.45}$  recuit à  $1190^\circ\text{C}$  sont rapportés dans le tableau I.3. 2.

L'affinement des DRX avec étalon interne de silicium, permet d'affirmer une augmentation des paramètres de maille du  $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mo})_{17}$ . Ces paramètres valent à :  $a = 8.558\text{ \AA}$   $c = 12.472\text{ \AA}$ . Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  où  $a = 8.553\text{ \AA}$  et  $c = 12.440\text{ \AA}$ , et sont proches de celles du même composé partiellement substitué au gallium  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ga}_{0.5}$  ( $a = 8.567\text{ \AA}$  et  $c = 12.457\text{ \AA}$  [23]). Ceci est en accord avec une substitution du fer par un élément de rayon plus gros ( $1.26\text{ \AA}$  pour le Fe et  $1.39\text{ \AA}$  pour le Mo). La figure I.3. 6 illustre la variation des paramètres de maille du composé  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  en fonction du taux de Mo.

Er. Girt *et al.* [24] ont montré que l'occupation préférentielle des éléments (Si, Co, Cr, Mn, Mo, Ga, Al, Nb, Ti) ne se fait que dans le site  $6c$  ou bien dans le site  $18h$ . L'environnement de ces deux sites est différent des deux autres sites de fer : contrairement au site  $18h$ , le site  $6c$  possède le plus petit nombre de terre rare proches voisins et le plus grand nombre de fer proches voisins (tableau I.3. 3).

La diffraction des neutrons a montré que l'Al, le Si et le Ga préfèrent le site  $18h$  quant au Mo et W

Mo nominal	Site cristallographique	$R_B$ %
1.35	$6c$	3.590
1.35	$18h$	5.902
1.35	$18f$	6.233
1.35	$9d$	7.556

TAB. I.3. 1. Valeurs du facteur  $R_B$  obtenues par affinement Rietveld de l'alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.55}\text{Mo}_{0.45}$ .

	$x = 0$	$x = 0.45$	$x = 0.58$
$a$ (Å)	8.553	8.558	8.558
$c$ (Å)	12.440	12.471	12.472
$a'$ (Å)	4.943	4.941	4.941
$c'$ (Å)	4.146	4.157	4.157
$\chi^2$	2.3	2.86	3.25
$R_B$	4.15	3.18	4.61
$x\{18f\}$	0.289	0.289	0.291
$x\{18h\}$	0.502	0.501	0.510
$z\{6c\}(Sm)$	0.342	0.343	0.344
$z\{6c\}(Fe)$	0.096	0.096	0.094
$z\{18h\}$	0.156	0.158	0.158

TAB. I.3. 2. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases 2/17 ( $x = 0, 0.45$  et  $0.58$ ).

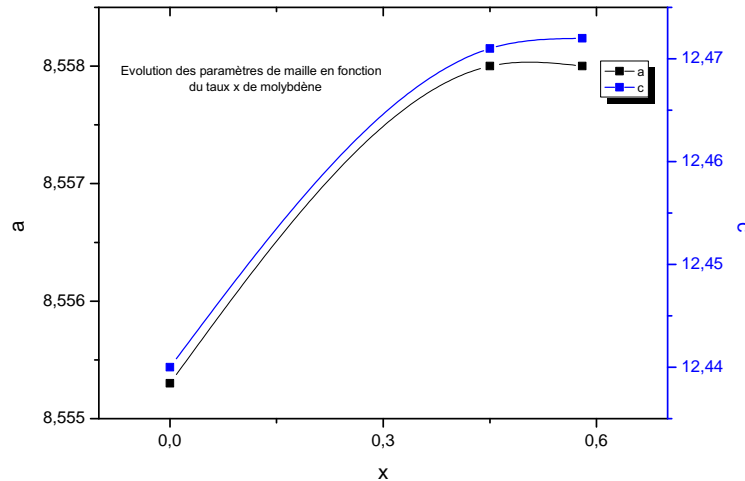


Fig. I.3. 6. Évolution des paramètres de maille du composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  en fonction du taux de Mo

Site	Sm (6c)	Fe (6c)	Fe (9d)	Fe (18f)	Fe(18h)
Sm (6c)	1	1	3	6	9
Fe (6c)	1	1	3	6	3
Fe (9d)	2	2	0	4	4
Fe(18f)	2	2	2	2	4
Fe 18h	3	1	2	4	2

TAB. I.3. 3. Premiers proches voisins dans la maille  $R\bar{3}m$ , pour le composé  $Sm_2Fe_{17}$

ils préfèrent le 6c [25]. Dans le cas du  $Nd_2Fe_{17}$  le Al, Si et Ga préfèrent le 18h qui a le plus grand nombre de terre rare proches voisins. Quant au Mo il préfère le 6c, tout comme le Cr [26], qui a le plus petit nombre de terre rare proches voisins.

I. Nehdi *et al.* [18] ont montré que la substitution du Fe par le Zr ou le Cr dans les composés  $Sm_2Fe_{17}$  entraîne une diminution du paramètre de maille  $a$  avec le taux de substitution  $x$  alors que le paramètre  $c$  augmente avec  $x$  jusqu'à  $x = 1$ . Dans le cas du Cr par exemple, on observe une

contraction de la maille de 0.55% . Cette contraction se fait d'une manière anisotrope, ceci est dû au fait que le volume  $V$  de la maille, où  $V = \sqrt{2/3}a^2c$  est plus influencé par la variation du paramètre  $a$ . Cette variation anisotrope des paramètres se fait conformément au fait que le fer de rayon égal à 1.26 Å est substitué par un élément plus gros qui est le Zr ( $r = 1.60$  Å) ou bien le Cr ( $r = 1.30$  Å) sur le site  $6c$  localisé sur l'axe  $c$ . Dans le cas du molybdène ( $r_{Mo} = 1.39$  Å), le paramètre  $c$  augmente avec  $x$  et  $\Delta c/c \approx 2.5 \times 10^{-3}$  / atome de Mo, quant au paramètre  $a$  il est peu affecté par la substitution, ceci a pour conséquence une augmentation relative du volume de la maille qui est de  $\Delta V/V \approx 0.25\%$ .

Ce comportement des paramètres de maille est différent de celui observé dans le cas d'une substitution au Ga [10], [27]. En effet, on observe une augmentation des deux paramètres  $a$  et  $c$ . Néanmoins le rapport  $c/a$  reste constant quel que soit  $x$  avec une augmentation relative du volume  $\Delta V/V$  égale à 2.28% / atome de Ga (pour  $x = 2$ ), tandis que pour le Si il y a contraction du volume de la maille due à une diminution des paramètres de maille,  $c$  étant plus affecté que  $a$ . Un simple effet stérique de substitution du fer ( $r_{Fe} = 1.27$  Å) par un atome plus petit peut expliquer une telle évolution si on considère que le rayon covalent du Si est égal à 1.17 Å.

### I.3.2.1 Étude par microscopie électronique par transmission

Tout d'abord nous voudrions préciser que très rares sont les tentatives d'études faites par microscopie électronique sur ces intermétalliques. Ceci serait probablement dû au caractère fortement magnétique de ces alliages, d'autant plus que la phase 2/17 partiellement substituée au molybdène n'a jamais été élaborée. Nous avons dû faire plusieurs tentatives afin de trouver la méthode adéquate pour la préparation pour l'observation. La première tentative consistait à disperser les grains dans une solution d'éthanol puis de les déposer sur une grille de carbone.

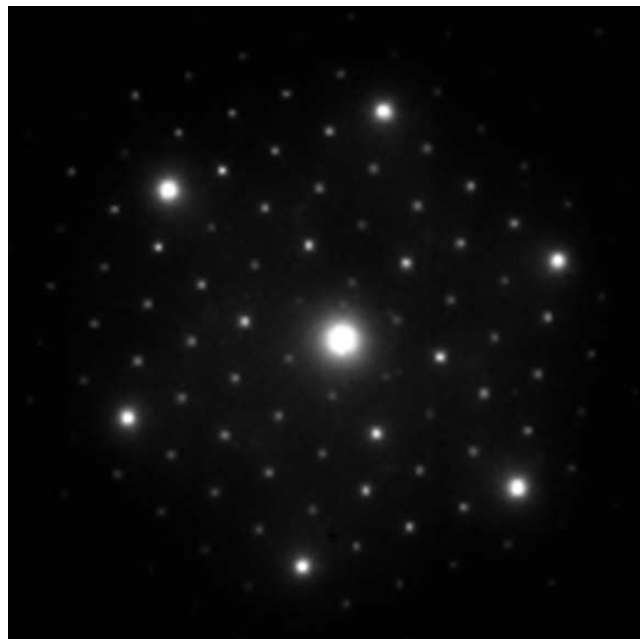


Fig. I.3. 7. Diffraction électronique du composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  suivant l'axe de zone  $[001]$

Nous avons analysé les échantillons ainsi préparés par EDX et nous avons constaté que les pourcentages des éléments détectés ne correspondent pas à la stoechiométrie des échantillons. Nous avons donc optimisé une nouvelle méthode d'observation. La poudre est mélangée avec une résine spéciale puis séchée. Le film mince ainsi obtenu, est collé sur une grille de cuivre puis aminci

ioniquement, grâce à un amincisseur ionique de type Gatan (Dual Ion Mill model 600), jusqu'à obtenir des zones minces nécessaires pour l'observation. Les ions d'argon sont accélérés sous une tension de 4.5kV. L'attaque se fait selon un angle de 15°. Cette méthode nous a permis de retrouver les compositions chimiques de nos échantillons.

Les clichés ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique en transmission, type TECNAI G2 ULTRA TWIN travaillant en configuration TEM/STEM sous une tension d'accélération de 200kV, avec un pouvoir de résolution de 1.4 Å par point.

Nous présentons dans la figure I.3. 7 une diffraction électronique de l'un des composés 2/17 observés. Ce diagramme de diffraction montre une phase bien cristallisée. Cette coupe du réseau réciproque correspond à une coupe suivant l'axe de zone [001] de la structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$ . Nous voyons aussi apparaître des taches de diffraction de surstructure dues à la nature en feuillet de la maille, ce qui est bien visible sur l'image haute résolution correspondante (figure I.3. 8). Les distances réticulaires comparées aux paramètres cristallographiques obtenus par affinement Rietveld nous permettent d'identifier cette famille de plan comme la  $(\bar{2}10)$ .

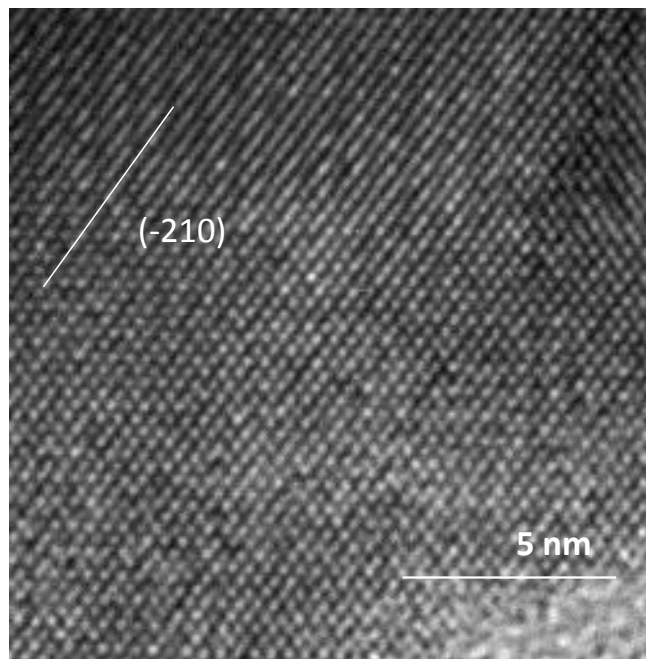


Fig. I.3. 8. Image haute résolution du composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$

### I.3.3 Propriétés magnétiques

Après avoir présenté les effets de la substitution du fer par le molybdène sur les paramètres structuraux sur les composés d'équilibre, nous suivrons l'évolution des propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques de cette phase.

### I.3.3.1 Température de Curie

Commençons par rappeler que la température de Curie est la température de transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique). Cette transition se manifeste par une chute brutale de la susceptibilité magnétique mesurée en fonction de la température.

On rappelle que dans les intermétalliques R-Fe, la température d'ordre est déterminée par les interactions entre atomes de fer. La nature de ces interactions dépend du degré de remplissage de la bande  $3d$  du fer et des distances Fe-Fe. Des distances interatomiques inférieures à  $2.45 \text{ \AA}$  favorisent des interactions antiferromagnétiques [28].

Les composés  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  sont caractérisés par une faible température de Curie [29]. Ceci est principalement dû aux courtes distances inter-atomiques Fe-Fe des haltères (dumbbells)  $6c-6c$  et ainsi que les distances  $9d-18f$ , les distances correspondantes étant respectivement de  $2.39 \text{ \AA}$  et  $2.44 \text{ \AA}$  (tableau I.3. 4). Ces distances, inférieures à  $2.45 \text{ \AA}$ , conduisent à des interactions Fe-Fe négatives, car ces atomes sont couplés anti-ferromagnétiquement [1].

En général, dans les composés intermétalliques à base de terres rares, la température de Curie est donnée par trois types d'interactions d'échange :

- L'échange  $3d-3d$  ( $J_{FeFe}$ ) entre les moments magnétiques du sous-réseau des atomes de fer.
- L'échange  $4f-4f$  ( $J_{RR}$ ) entre les moments magnétiques des atomes de terre rare.
- L'échange  $3d-4f$  ( $J_{RFe}$ ) entre les deux sous réseaux  $3d-4f$ .

Parmi ces trois types d'interactions d'échange, l'échange  $4f-4f$  est le plus faible et peut être négligé. Cependant, si l'on considère un système R-Fe où R est non magnétique, on peut négliger aussi les interactions entre les deux sous réseaux ( $3d-4f$ ) et on peut considérer que la seule contribution à la température de Curie est due à l'interaction entre les moments magnétiques du sous réseau de fer ( $3d-3d$ ).

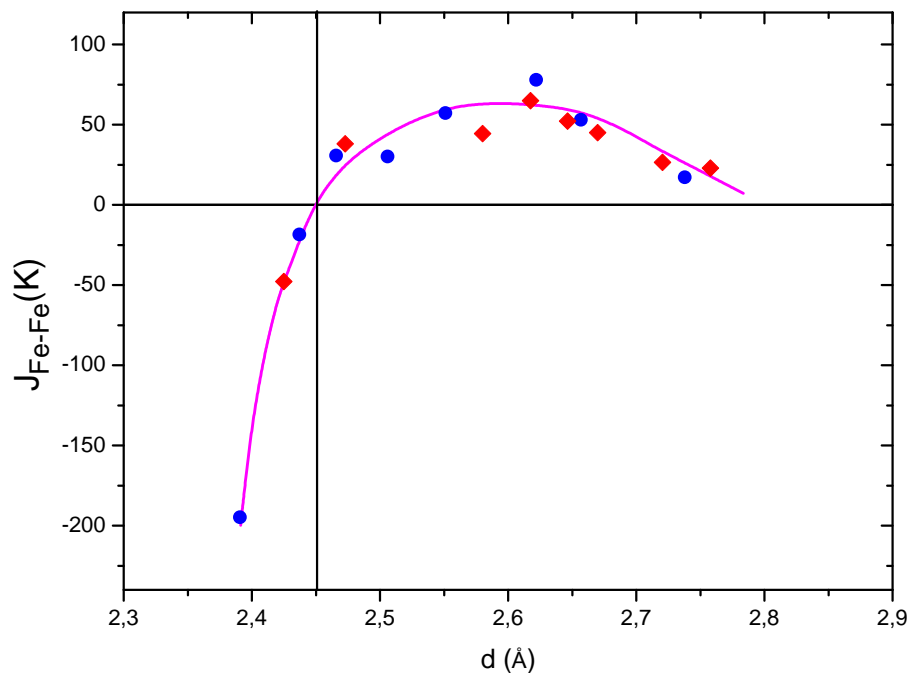


Fig. I.3. 9. Interaction d'échange en fonction des distances fer-fer pour les composés  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (en lozange) et leurs nitrures (en cercle)[1]

La structure cristalline impose le mode d'interaction ainsi que l'intensité de celle-ci. Ces interactions semblent avoir comme origine le couplage électronique entre atomes proches voisins. L'in-

tensité de ces interactions est facteur de la distance entre porteurs. La courbe de la figure I.3. 9 présente l'interaction d'échange en fonction des distances fer–fer pour les composés  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  et leurs nitrures. Les signes et l'intensité de cette intégrale sont étroitement liés à la distance entre Fe–Fe aussi bien pour la phase 2/17 que pour son nitrure. En effet pour des distances interatomiques inférieures à 2.45 Å conduit à des interactions Fe–Fe négatives où les atomes sont couplés antiferromagnétiquement. Au delà ces interactions deviennent positives ce qui correspond à un couplage ferromagnétique entre fer proches voisins.

L'interaction d'échange est très intense, mais n'agit qu'entre moments voisins et s'atténue très vite avec la distance. La température de Curie est le résultat de deux effets : un effet magnétovolumique [30, 31] lié aux distances Fe-Fe et un effet électronique lié au remplissage de la bande 3d du fer.

La température de Curie de chacun des échantillons est mesurée à l'aide d'un Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8, fonctionnant sur le même principe qu'une balance de type Faraday. L'échantillon d'une dizaine de milligrammes mis dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire est placé à l'intérieur de l'entrefer d'un aimant dont la forme géométrique permet d'obtenir un gradient de champ constant (Annexe C.1). Les températures de Curie des composés  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  ont été mesurées avec un champ appliqué de 1000 Oe. La figure I.3. 10 représente la variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.42}\text{Mo}_{0.58}$ .

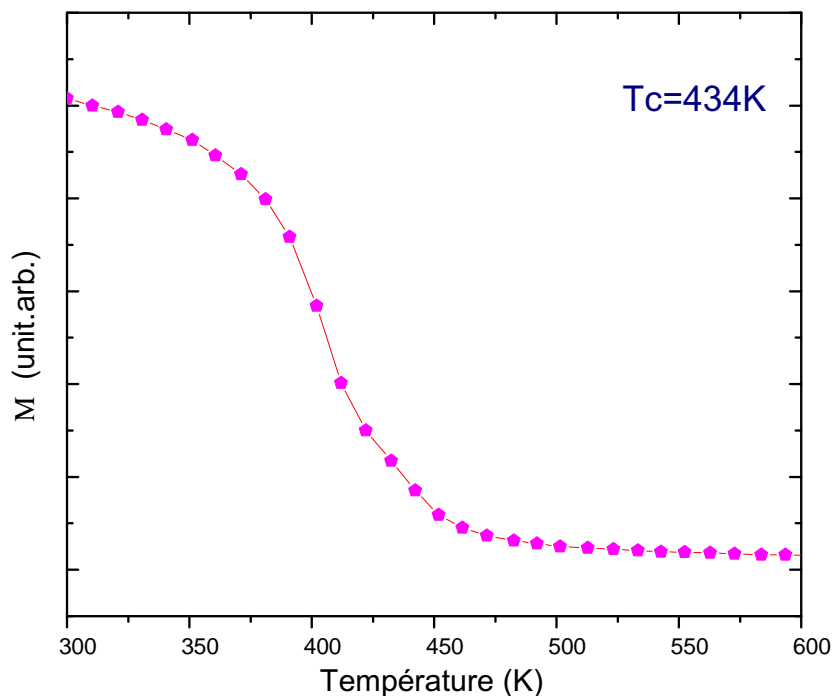


Fig. I.3. 10. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mo})_{17}$

On observe une augmentation de la température de Curie après substitution par le Mo dans les composés 2/17. La température de Curie de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.42}\text{Mo}_{0.58}$  est de 434 K, légèrement augmentée par rapport à la température de Curie de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (418 K). Cette valeur est comparable à celle trouvée pour  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ga}_{0.5}$  [23].

L'augmentation de 28°C par atome de Mo peut être due à un effet magnétovolumique tel le cas du Ga et du Al [30, 31]. Cette explication ne peut être valable dans le cas du Si. On observe une contraction du volume de la maille [19] après substitution.

Dans le cas du Si, Al et Ga, on observe une augmentation de la température de Curie jusqu'à un certain taux de substitution  $x$  puis une diminution [32, 33, 34] tout en gardant la même structure



Site	Distance (Å)		Nombre des atomes Fe/Mo	Notation
	$x = 0$	$x = 0.58$		
6c	2.39	2.43	1	6c
	2.63	2.64	3	9d
	2.75	2.79	6	18f
	2.65	2.66	2	18h
9d	2.44	2.46	2	18f
	2.46	2.48	4	18h
	2.63	2.64	4	6c
18f	2.48	2.51	2	18f
	2.55	2.57	2	18h
	2.75	2.79	1	6c
	2.44	2.46	3	9d
18h	2.52	2.53	2	18h
	2.65	2.66	2	6c
	2.46	2.48	1	9d
	2.55	2.57	2	18f

TAB. I.3. 4. Distances interatomiques dans le composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$ 

rhomboédrique alors que dans notre cas on observe un changement de structure.

L'amélioration de la température de Curie après substitution est étroitement liée à l'augmentation du volume de la maille. Les interactions d'échange sont positives sauf dans le cas du 6c – 6c et 9d – 18f (Tableau I.3. 4) puisqu'elles sont inférieures à 2.45 Å, seuil des interactions positives. Cette amélioration est aussi due à l'affaiblissement de l'antiferromagnétisme grâce à l'augmentation des distances 6c – 6c et 18h – 18h après la substitution.

### I.3.3.2 Aimantation

La substitution du fer par un atome non magnétique réduit l'aimantation des composés  $R_2Fe_{17}$ . Pour les composés R-Fe, les moments de fer apportent une grande contribution à l'aimantation. L'aimantation est liée à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins. Si l'atome de fer est entouré d'autres atomes fer, il y a une augmentation de l'aimantation. Si, au contraire, il y a une terre rare ou un interstitiel comme proche voisin, ceci diminue l'aimantation.

Les isothermes d'aimantation des composés  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  mesurées à 300 et 4 K sont représentées sur la figure I.3. 11. C'est à partir de la courbe de première aimantation que l'aimantation à saturation  $M_S$  a été déterminée en utilisant la loi d'approche à la saturation suivante :

$$M(H) = M_S + a/H^2$$

Le moment magnétique moyen du fer a été calculé à partir des moments magnétiques saturés avec le moment du samarium considéré comme antiparallèle et égal à  $0.9 \mu_B$ .

Nous voudrions cependant préciser que dans la littérature rares sont les résultats présentant les aimantations à saturation en  $\mu_B$ /formule unitaire ou encore  $\mu_{Fe}$  par atome de fer. Nous avons choisi de remonter à ces valeurs afin de pouvoir comparer des valeurs comparables entre les différentes phases.

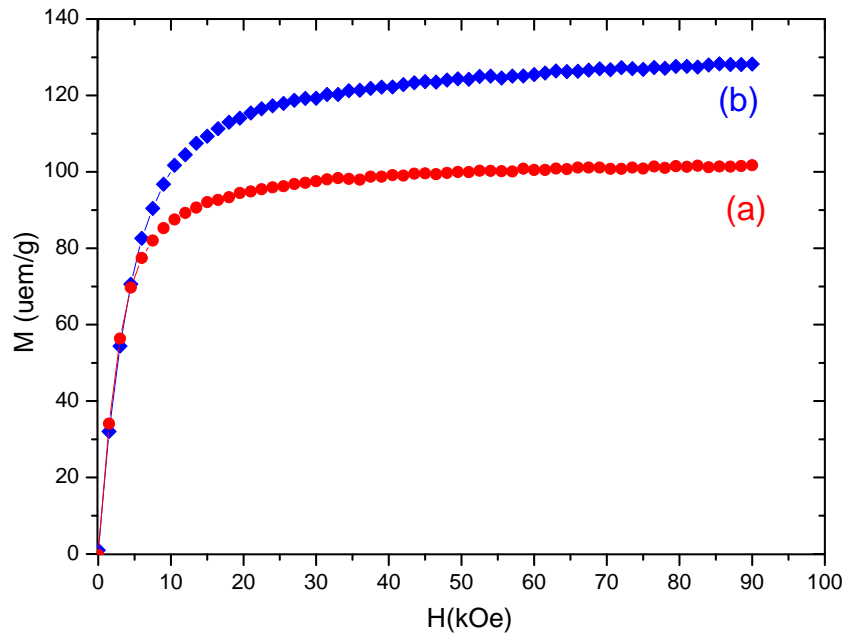


Fig. I.3. 11. Courbe de première aimantation du composé  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  : (a) à 293 K et (b) à 4 K

Composé	$M_S(4\text{K})$ uem/g	$M_S(4\text{K})$ $\mu_B/\text{f.u}$	$\mu_{\text{Fe}}/\text{atFe}$
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$	129.57	29.27	1.86

TAB. I.3. 5. Moment magnétique moyen du fer du composé  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$

### I.3.4 Paramètres hyperfins

L'élément utilisé pour cette étude est l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  et la spectroscopie qui lui est associée met en évidence les différents environnements locaux des atomes de fer au sein des alliages dans lesquels il est engagé (Annexe 3).

Le moment magnétique relatif aux différents sites de fer est étroitement lié aux volumes des cellules atomiques [35]. La figure I.3. 12 représente le spectre Mössbauer de la phase 2/17. Le spectre en croix est le spectre expérimental celui en ligne continue est celui ajusté. Le spectre Mössbauer de la phase  $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mo})_{17}$  est un spectre complexe (figure I.3. 12) dont la déconvolution est basée sur la même approche que celle faite au laboratoire dans le cas des alliages  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}$  [36],  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Ga})_{17}$  [23] et  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Cr})_{17}$  [21]. Pour la simulation des spectres Mössbauer, un modèle structural est proposé. Il repose sur le calcul des abondances relatives des différents sous-sites magnétiques liés aux quatre sites cristallographiques de fer  $6c$ ,  $9d$ ,  $18f$  et  $18h$ . L'attribution des jeux de paramètres hyperfins (déplacements isomériques  $\delta$ , effets quadripolaires  $\epsilon$  et champs hyperfins  $H$ ) se fait sur la base de la corrélation entre déplacement isomérique et volume des cellules de Wigner-Seitz calculé à partir des caractéristiques cristallographiques issues de l'analyse Rietveld. La solution retenue pour l'analyse de ces spectres doit correspondre à un modèle justifié par des approches expérimentales résultant d'autres techniques ou fondé sur des considérations théoriques pertinentes. La simulation est basée sur un certain nombre de critères exposés ci-dessous. La fiabilité du modèle proposé pour l'interprétation des spectres expérimentaux doit être démontrée par l'évolution des paramètres hyperfins.

- Les environnements d'un atome de Fe ont été établis sur la base d'une loi de distribution bino-

miale en fonction de la répartition des atomes, obtenue lors de l'étude cristallographique.

- L'attribution des paramètres hyperfins aux différents sites cristallographiques est déterminée par la corrélation entre le déplacement isomérique et le volume des cellules de Wigner-Seitz.
- L'hypothèse d'intensités relatives des raies des sextuplets dans le rapport 3 :2 :1 d'un système de poudre d'orientation aléatoire a été prise en compte du fait de l'absence de texture cristallographique.
- Les facteurs d'absorption Lamb-Mössbauer ont été considérés égaux pour tous les sites.

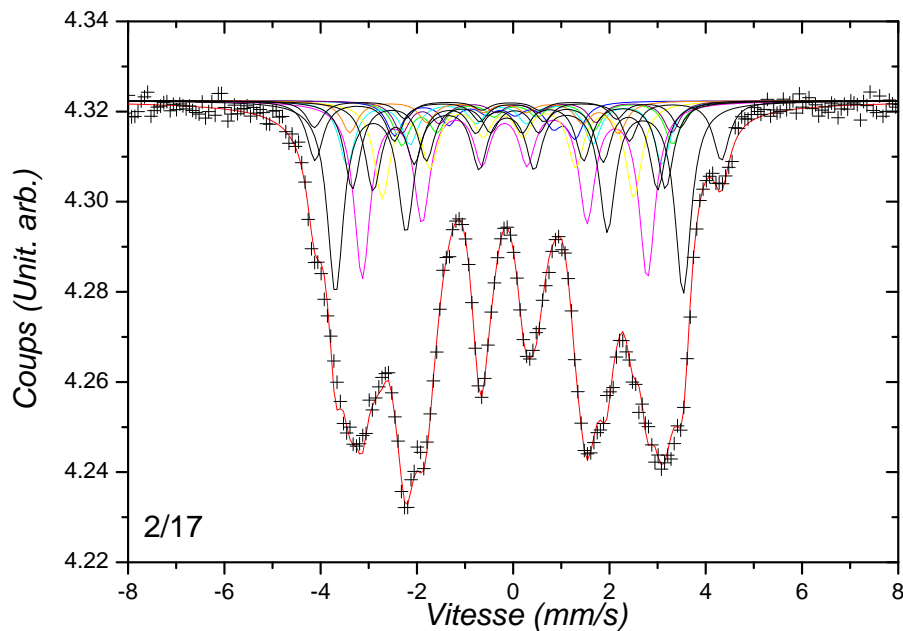


Fig. I.3. 12. Le spectre Mössbauer de la phase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.55}\text{Mo}_{0.45}$

Le site 6c, de volume de Wigner-Seitz le plus élevé, montre le déplacement isomérique le plus grand parmi les quatre sites cristallographiques. Le champ hyperfin le plus élevé est associé au déplacement isomérique le plus élevé. Ce champ hyperfin correspond au site ayant le nombre de voisins le plus grand (tableau I.3. 3). Il correspond à l'épaule très clairement visible sur l'aile droite du spectre. L'abondance expérimentale de ce site égale à 9% est en parfait accord avec le résultat cristallographique et la composition de la phase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.55}\text{Mo}_{0.45}$  pour laquelle 1.35 atomes de molybdène sont en site 6c. Dans ces conditions, l'abondance relative du fer 6c rapportée aux atomes de fer de la maille est de 9.3%. Il faut rappeler que la localisation du substituant en site 18h pour une composition analogue conduirait à une abondance du site 6c de 13%. Le champ moyen  $\langle H \rangle$  obtenu est de 195.7 kOe.

Cette approche par spectroscopie Mössbauer, confirme bien l'existence de la substitution du fer par le molybdène dans la phase 2/17 ; elle confirme également la composition de la phase de domaine de solubilité restreint à  $x = 0.58$



## Chapitre I.4

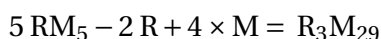
# Étude des systèmes $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$

### I.4.1 Rappel bibliographique sur les phases 3/29

Ye. V. Shcherbakova *et al.* [37] ont découvert les composés ternaires à base de Nd(Fe,Ti) et R(Fe,V) mais ils les avaient cités sous la stœchiométrie 2/19. C'est grâce à des études cristallographiques ultérieures [38] que cette phase a été identifiée comme la structure  $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$  correspondant à la stœchiométrie 3/29 avec une symétrie monoclinique, le groupe d'espace de cette phase étant le  $P2_1/c$ . Ce résultat a été confirmé par diffraction des rayons X [39] et diffraction des neutrons [40]. Kologirou *et al.* [41] optent pour le  $A2/m$  comme groupe d'espace et non pas le  $P2_1/c$  qui est plus adéquat pour décrire la phase  $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$  fournissant comme argument que, en adoptant le groupe  $P2_1/c$ , l'affinement par la méthode Rietveld donne les positions atomiques de chaque couple d'atome symétriquement corrélés.

Il faut cependant noter que les échantillons étudiés contenaient un pourcentage de la phase 1/12 ce qui a pu affecter l'analyse structurale. Le  $A2/m$  est un minimal non isomorphe supergroupe du  $P2_1/c$ .

Cette famille R–M (R : terre rare, M : métal de transition) de composé dérive de la structure  $\text{CaCu}_5$  en remplaçant deux terres rares sur cinq par une paire de métal de transition. L'équation schématique ci-dessous l'illustre :



Comme le cas de la phase binaire  $\text{RFe}_{12}$ , la phase  $\text{R}_3\text{Fe}_{29}$  n'existe pas dans le diagramme d'équilibre. En effet, elle doit être stabilisée par un troisième élément, généralement un métal de transition. Des travaux antérieurs reportent que cette phase a été stabilisée par le Ti, Cr, Mn [42], Mo, V [41, 43] et W.

Les composés  $\text{R}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$ , ou R= Nd au Dy ont été élaborés par la méthode conventionnelle de fusion à l'arc [8]. Cette méthode nécessite un recuit assez long contrairement à la méthode de broyage à haute énergie. Lors du recuit, durant une période allant de un à trois jours, la précaution d'un excès de terre rare a été prise. Il a été observé que les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  ainsi que le volume de la maille décroissent quand le numéro atomique augmente. Ceci est en accord avec la contraction des lanthanides. Les paramètres de maille trouvés pour le composé  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{28}\text{Mo}_1$  sont respectivement  $a = 10.620 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.570 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.570 \text{ \AA}$  et  $\beta = 96.84^\circ$ . La température de Curie obtenue pour ce composé est égale à 449 K. Cette température est similaire à la température trouvée par l'équipe [7]. Il a aussi été montré que l'interaction d'échange  $J_{\text{FeFe}}$  dans les composés  $\text{R}_3(\text{Fe},\text{M})_{29}$  diffère avec l'élément stabilisateur M pour une terre rare donnée. De même pour

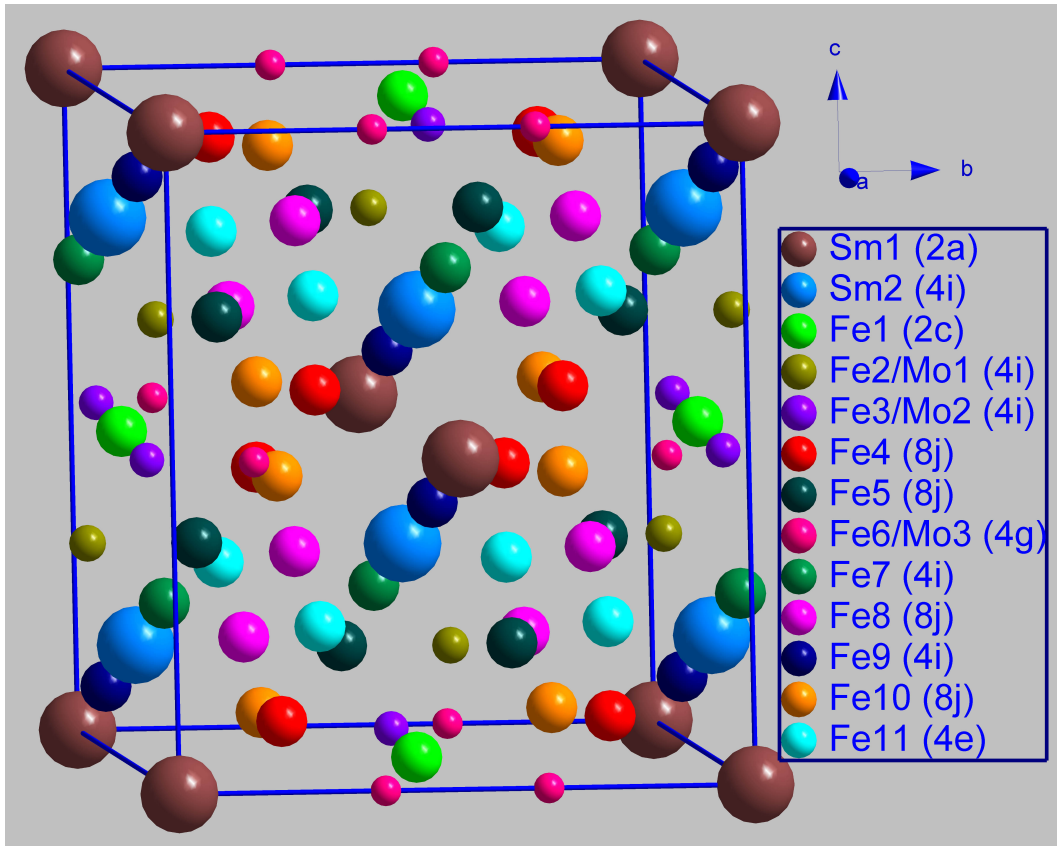


Fig. I.4. 1. Maille du composé 3/29 de groupe d'espace  $A2/m$

l'interaction d'échange  $J_{RFe}$  qui change avec la terre rare. Celle-ci décroît quand le numéro atomique de la terre rare augmente. Ceci est associé à la contraction des lanthanides. En effet, avec l'augmentation du numéro atomique le rayon de la couche  $4f$  décroît induisant la diminution du chevauchement des couches  $4f$  et  $5d$ . L'hybridation  $4f - 5d$  diminue et par suite l'interaction  $R-Fe$  diminue. Le tableau I.4. 1 illustre quelques exemples.

Rappelons que la phase 3/29 est une combinaison de deux phases 1/12 et 2/17 [40]. Elle est formée par un arrangement alterné de plans de la phase rhomboédrique 2/17 et celle 1/12 avec un rapport de 1 : 1. La figure I.4. 1 illustre la maille 3/29.

L'objectif de la présente étude est d'essayer d'élaborer cette phase composée par la méthode de broyage à haute énergie et d'essayer d'explicitier son domaine d'existence qui est très étroit. Ceci tout en déterminant les paramètres cristallographiques de cette phase avec précision vu qu'on utilise un étalon interne de silicium. Cette phase est particulièrement intéressante puisqu'elle présente une température de Curie qui est supérieure à celle de la phase 2/17 et qu'elle est formée de plans alternés de deux structures différentes. Nous essayerons par la suite de corréler les propriétés structurales et magnétiques de cette phase.

## I.4.2 Étude structurale

Notre premier objectif a d'abord été de mettre en évidence la phase  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$  pour laquelle nous ne connaissons que la composition associée à la formule  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{28}\text{Mo}_1$ , ce qui correspond à une teneur en Sm de 9.37%. Rappelons que la phase d'équilibre plus riche en fer  $I4/mmm \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$  et la phase  $R\bar{3}m \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  correspondent respectivement à un taux nominal atomique de Sm

Composé	$T_C$ (K)	$J_{FeFe}$ ( $10^{-22}$ J)	$J_{RFe}$ ( $10^{-22}$ J)
$Y_3(Fe,V)_{29}$	435	10.1	-
$Nd_3(Fe,V)_{29}$	480	-	3
$Sm_3(Fe,V)_{29}$	490	-	2.1
$Gd_3(Fe,V)_{29}$	524	-	-1.5
$Y_3(Fe,Ti)_{29}$	386	9.8	-
$Sm_3(Fe,Ti)_{29}$	486	-	2.8
$Y_3(Fe,Mo)_{29}$	376	9.3	-
$Sm_3(Fe,Mo)_{29}$	445	-	2.2
$Gd_3(Fe,Mo)_{29}$	494	-	-1.6
$Dy_3(Fe,Mo)_{29}$	408	-	-1.1

TAB. I.4. 1. Valeurs d'interaction d'échange pour quelques composés  $R_3(Fe,M)_{29}$ . [2, 3]

de 7.69% et 10.51%. Pour localiser la phase 3/29 correspondant au taux nominal 9.375%, compte tenu de l'expérience acquise pour l'élaboration des phases 2/17, il nous a semblé judicieux de réaliser, par broyage à haute énergie suivi de recuits, trois séries d'échantillons avec un taux de samarium atomique de 9.375%, 9.7% et 10.51%.

Ce taux de Mo est celui des alliages obtenus par la méthode de la fusion conventionnelle conduisant aux échantillons massifs d'équilibres. Les diagrammes de diffraction ont tous montré la présence d'une phase 1/12 et la présence de la phase 3/29 repérable par la raie d'indices multiples (041) et (332). L'excès de samarium est présent sous forme d'oxydes de samarium.

On pouvait expliquer la présence de ce mélange évolutif avec la composition, soit par une température de recuit mal adaptée : soit trop basse impliquant une réaction non achevée, soit trop haute impliquant une décomposition. Une deuxième éventualité est que la composition est mal choisie.

En conséquence, des recuits à différentes températures sont effectués. Les mêmes phases en mélanges ont été observées. Néanmoins, la largeur de raie de la phase 3/29 a montré une nette évolution avec les températures de recuits depuis une cristallinité correspondant à un échantillon massif. Par ailleurs, aucune trace de la phase 2/17 n'a été mise en évidence. Nous avons donc jugé que la température de recuit la plus élevée est la mieux adaptée, par la suite tous les échantillons sont recuits à 1190 °C.

Nous avons donc conclu qu'aucune de ces compositions ne convenaient dans le cas de cette méthode d'élaboration hors équilibre thermodynamique. Nous avons systématiquement travaillé sur une série enrichie en samarium à la composition 12% atomique. Cet excès de samarium a pour but, comme dans le cas de la phase 2/17, de favoriser une réaction totale selon les observations sur les alliages  $Sm_2Fe_{17-x}Si_x$  et  $Sm_2Fe_{17-x}Ga_x$ . En effet, dans le cas des poudres broyées à haute énergie jusqu'à l'état nanocristallin, le système évolue vers la phase 2/17 thermodynamiquement la plus stable, détectée en présence d'oxydes de samarium après 30 minutes de recuit. Nous avons par la suite fait varier le taux de molybdène.

Parmi les intermétalliques à base de terre rare et métal de transition M conduisant à des propriétés magnétiques performantes, la structure 2/17 est une des plus couramment citées et étudiées. Afin de faciliter la compréhension de l'effet du molybdène sur la structure 3/29, nous avons converti  $z$  de  $Sm_3Fe_{29-z}Mo_z$  en  $x$  de  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  avec la relation  $z = x * 12/17$ .

Nous présentons sur la figure I.4. 2 les DRX associés au composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  ( $x = 0.6$ ) recuit sur une gamme de températures allant de 825 °C jusqu'à 1190 °C. Les positions angulaires des princi-

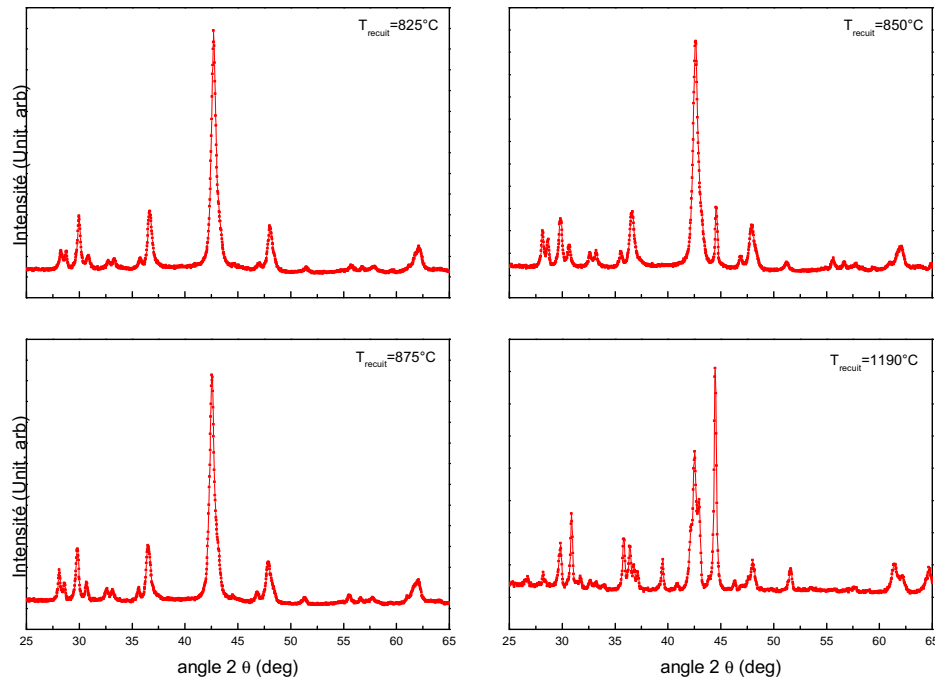


Fig. I.4. 2. DRX du composé  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$  recuit à différentes températures

Les pics relatifs au diagramme recuit à  $825^\circ\text{C}$  mettent en évidence un système de raies simplifié par rapport à la structure 3/29. On rappelle que la forme 3/29 correspond à une substitution ordonnée d'atomes de terre rare et donc peut être considérée comme une surstructure de la forme hexagonale  $P6/mmm$ . En augmentant la température de recuit on voit la poussée progressive des raies caractéristiques de la structure cristallographique 3/29 ( $A2/m$ ) ordonnée.

La phase  $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$  est majoritaire. La température de recuit de  $1190^\circ\text{C}$  est la plus favorable pour obtenir une bonne séparation des raies indispensable pour définir les quatre paramètres de maille. Pour  $x = 0.6$ , les raies supplémentaires les plus facilement détectables appartiennent, comme dans le cas de la phase 2/17, aux oxydes de samarium.

L'affinement Rietveld du composé 3/29 s'annonce comme une tâche très délicate ceci vient du fait de la complexité de la structure. Le nombre de paramètres à affiner est grand vu le nombre des positions atomiques des différents sites. En effet en adoptant la structure  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ , cette structure possède deux sites non équivalents pour la terre rare et onze sites de fer.

L'affinement Rietveld a été réalisé d'abord pour la composition nominale  $x = 0.6$  ( $\text{Sm}_3\text{Fe}_{27.98}\text{Mo}_{1.02}$ ) avec le groupe d'espace  $P2_1/c$  avec le molybdène localisé dans les sites 4e2, 4e3 et 4e7 selon la description de O. Kalogirou *et al.* [41] sur le composé  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ .

Après l'affinement des paramètres de maille et des positions atomiques, nous avons affiné le taux d'occupation du molybdène. L'affinement du taux de molybdène conduit à un facteur d'accord de 5.039% (figure I.4. 3). Cette quantité de molybdène correspond à la composition  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{28.014}\text{Mo}_{0.986}$ . Cette différence par rapport à la composition nominale est négligeable.

Un grand nombre d'auteurs [5, 6, 7, 8] considèrent que la structure peut être décrite dans le groupe d'espace  $A2/m$  ce qui revient à fusionner les six familles 4e3 et 4e4, 4e5 et 4e6, 4e9 et 4e10 en trois familles Fe 4 8j, Fe5 8j et Fe8 8j. Le facteur d'accord obtenu dans cette deuxième hypothèse est



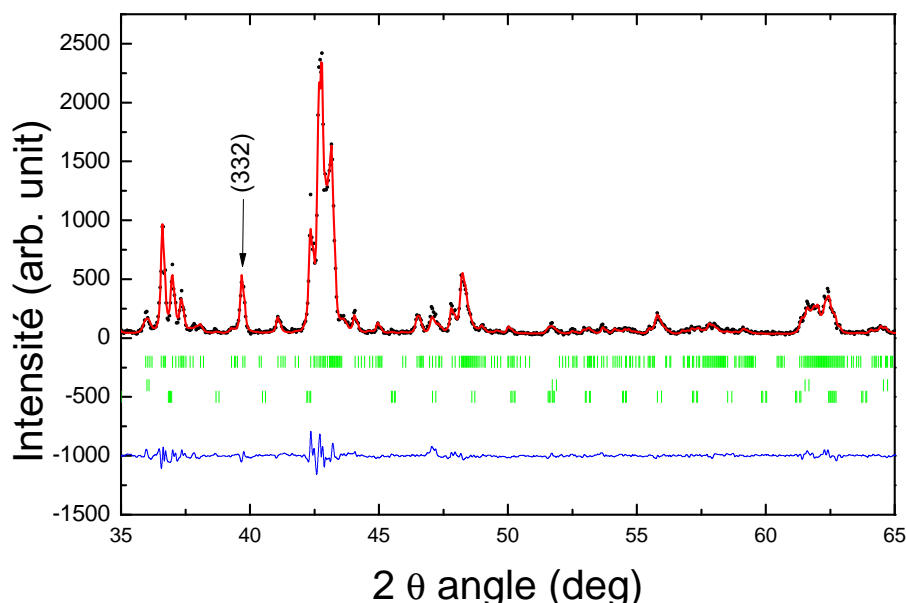


Fig. I.4. 3. DRX du composé  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$  recuit à  $1190^\circ\text{C}$ . De haut en bas sont schématisées les raies de diffraction des phases 3/29, SmO-N et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$

Paramètres de maille	$x = 1.02$
$a$ (Å)	10.6073
$b$ (Å)	8.5550
$c$ (Å)	9.7151
$\beta$ (°)	96.92
$R_B$ (%)	4.38
$\chi^2$	1.20
$D$ (Å)	477

TAB. I.4. 2. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase 3/29 pour  $x = 1.02$ .

de 4.38.

Il faut remarquer que l'hypothèse du groupe  $A2/m$  favorise considérablement l'approche théorique de calcul de fonction potentielle entre paires d'atomes métalliques développée par W. X. Li *et al.* [44].

Les paramètres de maille que nous avons obtenus sont les suivants :  $a = 10.609$  Å,  $b = 8.555$  Å,  $c = 9.717$  Å,  $\beta = 96.88^\circ$ .

Ils sont à comparer avec ceux de Pan *et al.* [5]  $a = 10.622$  Å,  $b = 8.568$  Å,  $c = 9.738$  Å,  $\beta = 96.83^\circ$  pour l'alliage  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{28.01}\text{Mo}_{0.99}$  et à ceux de Lazar *et al.* [8]  $a = 10.620$  Å,  $b = 8.570$  Å,  $c = 9.738$  Å,  $\beta = 96.84^\circ$  pour l'alliage  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{28.0}\text{Mo}_{1.0}$ . Ces auteurs ne signalent pas l'utilisation d'un étalon interne, ni l'étude du domaine d'existence. Par ailleurs, aucun de ces auteurs dans leur étude d'alliages 3/29 à base de différentes terres rares, ne présente d'analyse Rietveld sur la phase 3/29 à base de samarium et de molybdène.

### I.4.3 Étude par microscopie électronique par transmission

Afin d'explorer la microstructure de la phase 3/29 partiellement substituée au molybdène nous avons fait de la microscopie électronique en transmission. Nous présentons ci-dessous deux figures de diffraction. Celle présentée à gauche illustre une coupe du réseau réciproque suivant l'axe de zone [001] (figure I.4. 4). Celle qui est à droite illustre une coupe du réseau réciproque suivant l'axe de zone [201] (figure I.4. 5). Ces diffractogrammes montrent que la phase est bien cristallisée donc la température de recuit choisie est bien adéquate. En effet en fonction de la température de recuit on passe d'un état amorphe vers un état cristallin ce qui est bien visible sur le diagramme des rayons X; les raies s'élargissent en fonction de la température croissante de recuit . On a pu vérifier la structure monoclinique de la phase 3/29.

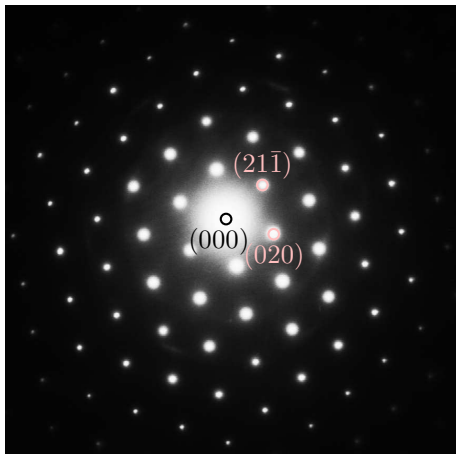


Fig. I.4. 4. Diffraction électronique du composé  $Sm_3(Fe, Mo)_{29}$  suivant [001]

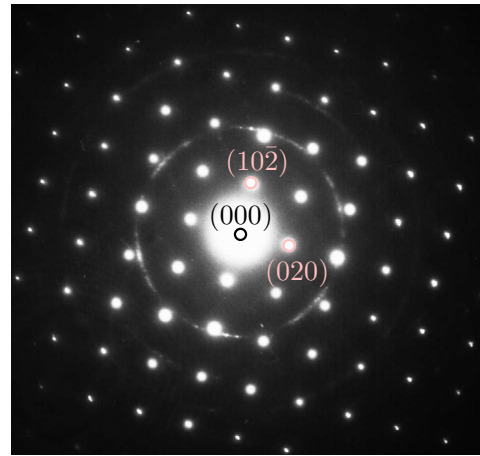


Fig. I.4. 5. Diffraction électronique du composé  $Sm_3(Fe, Mo)_{29}$  suivant [201].

### I.4.4 Propriétés magnétiques

#### I.4.4.1 Température de Curie

Dans le cas général, la température de Curie de la phase 3/29 est supérieure à celle de la phase 2/17 mais reste inférieure à celle de la phase 1/12. La température d'ordre augmente avec le numéro atomique de la terre rare jusqu'à une valeur maximale pour le Gd.

La figure I.4. 6 représente la variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $Sm_3(Fe, Mo)_{29}$ . La température de Curie de la phase  $Sm_3(Fe, Mo)_{29}$  (figure I.4. 6), est légèrement supérieure à celle donnée par [8] (449 K) et [7] (445 K), elle est égale à 459 K. Le taux de Mo utilisé par ces auteurs est vraisemblablement légèrement supérieur à ce que nous avons mis en œuvre. Comme on l'a déjà expliqué dans le chapitre précédent, la température de Curie des composés intermétalliques à base de terres rares est donnée par trois types d'interactions d'échange :  $J_{FeFe}$ ,  $J_{RR}$  et  $J_{RFe}$ . Ces deux dernières sont négligeables comparés à l'interactions d'échange  $J_{FeFe}$ . De ce fait, on peut considérer que la  $T_C$  est gouvernée par celle-ci.

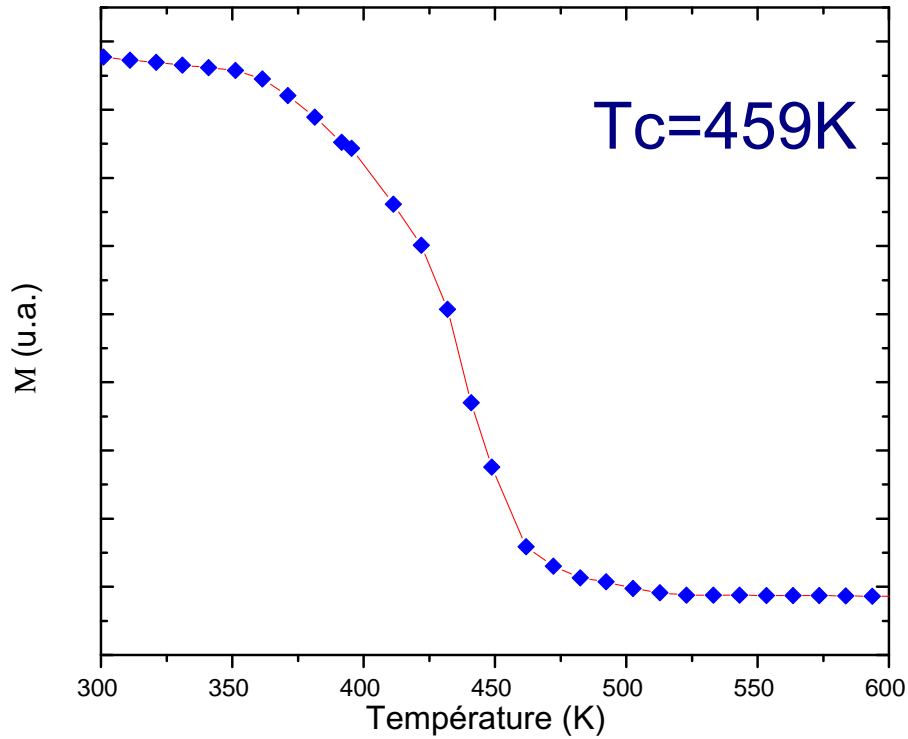


Fig. I.4. 6. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$

#### I.4.4.2 Champ coercitif

La figure I.4. 7 illustre le cycle d'hystérésis de la phase  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$  mesuré à température ambiante. Nous pouvons voir que le champ coercitif de cette phase est faible. Cette phase n'est donc pas magnétiquement dure et ne peut être envisagée pour de futures applications dans le domaine des aimants permanents.

Tout comme la phase 2/17, la phase 3/29 recuite à haute température présente un faible coercitif. Nous avons par conséquent estimé plus judicieux d'orienter notre étude sur les composés d'insertion. Cette étude sera exposée en détail dans la troisième partie de ce manuscrit.

Comme pour le cas de la phase 2/17 nous avons mesuré la variation de l'aimantation en fonction du champ et c'est à partir de la courbe de première aimantation qu'on accède à l'aimantation à saturation de cette phase. Celle-ci a été déterminée en utilisant la loi  $M(H) = M_S + a/H^2$ . Le moment magnétique moyen du fer a été calculé à partir des moments magnétiques saturés avec le moment du samarium considéré comme antiparallèle et égal à  $0.9 \mu_B$  (tableau I.4. 3). Rappelons que dans la littérature, il est rare de trouver les valeurs du moment du fer par atome de fer.

Composé	$M_S(45\text{ K})$ uem/g	$M_S(45\text{K})$ $\mu_B/\text{f.u}$	$\mu_{\text{Fe}}/\text{atFe}$
$\text{Sm}_3\text{Fe}_{29-x}\text{Mo}_x$	113.85	17.54	1,96

TAB. I.4. 3. Moment magnétique moyen du fer du composé  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{29-x}\text{Mo}_x$

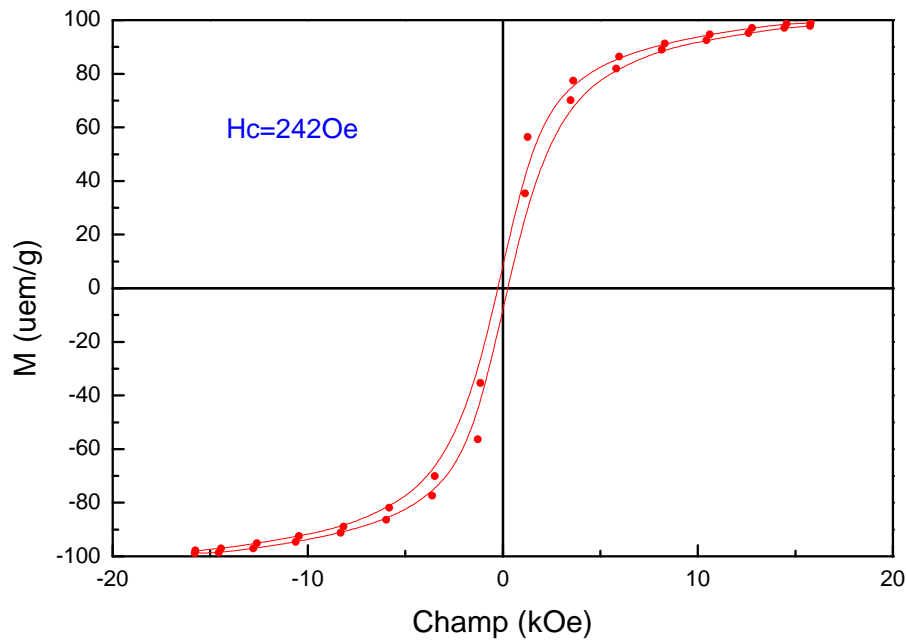


Fig. I.4. 7. Cycle d'hystérésis du composé  $Sm_3(Fe, Mo)_{29}$  mesuré à température ambiante.

### I.4.5 Paramètres hyperfins

La figure I.4. 8 représente le spectre Mössbauer de la phase 2/17. Le spectre en croix est le spectre expérimental celui en ligne continue est celui ajusté. On peut remarquer une très grande analogie entre les spectres de  $Sm_2Fe_{16.55}Mo_{0.45}$ ,  $Sm_3Fe_{28.06}Mo_{0.94}$ . En particulier, on observe un épaulement analogue à celui du site de "dumbbell" 6c (figure I.4. 8).

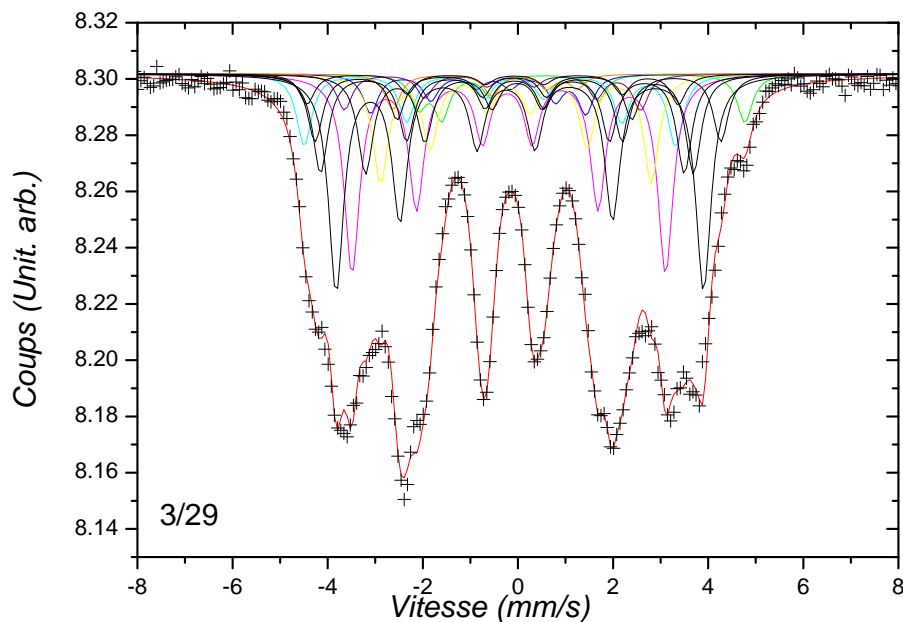


Fig. I.4. 8. Le spectre Mössbauer de la phase  $Sm_3Fe_{28.06}Mo_{0.94}$

Néanmoins une interprétation précise est actuellement en cours. Elle permettra de comparer l'effet du molybdène sur les sites de "dumbbell" dans les trois structures.

D'après les valeurs des paramètres hyperfins moyens des trois phases (tableau I.4. 4), il est inté-

Phase	1/12	2/17	3/29
$H(\text{kOe})$	216.5	195.7	215.2
$\langle \delta \rangle (\text{mm/s})$	-0.099	-0.109	-0.101

TAB. I.4. 4. Valeurs de paramètres hyperfins moyens pour les trois phases

ressant de noter que le champ hyperfin moyen  $\langle H \rangle$  de la phase 2/17 est beaucoup plus faible que celui des deux autres phases, sa température de Curie (423 K) est le plus bas, cependant la phase 3/29 de température de Curie, plus faible ( $T_C = 459$  K) que celle de la phase 1/12 ( $T_C = 499$  K), montre un  $\langle H \rangle$  analogue. L'évolution thermique des champs hyperfins individuels des trois phases est sans doute différente.

Compte tenu des erreurs expérimentales, les déplacements isomériques  $\langle \delta \rangle$  des trois phases sont constants ce qui signifie pour ces trois phases que la densité d'électrons  $s$  au noyau est la même.



# Chapitre I.5

## Étude des systèmes $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$

### I.5.1 Rappel bibliographique sur les phases $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$

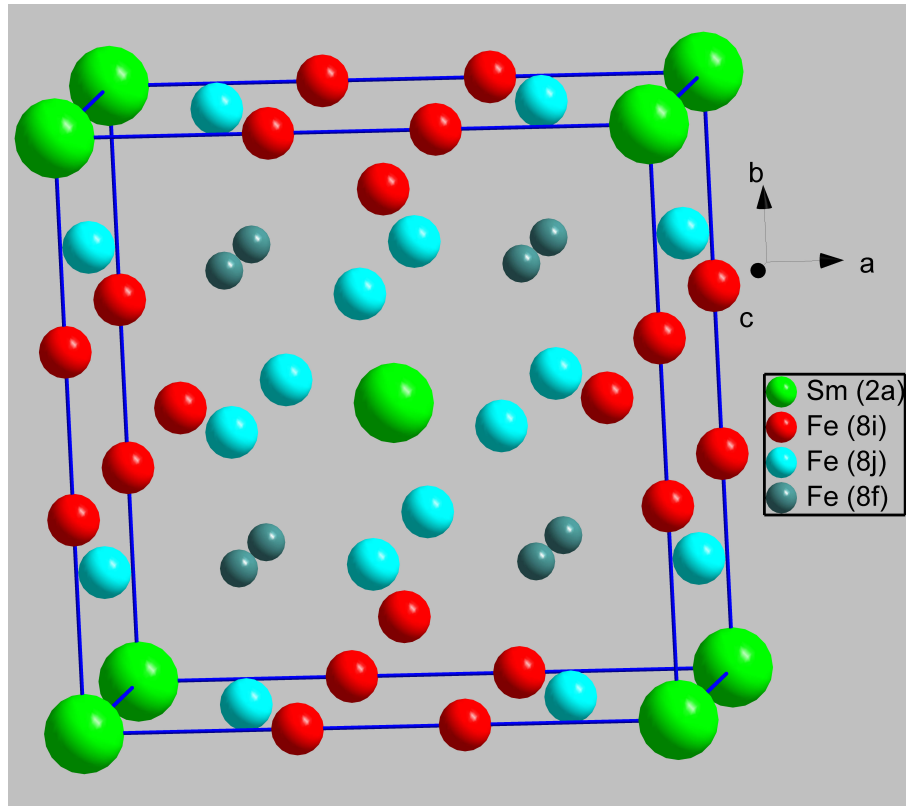
Les systèmes binaires  $\text{RFe}_{12}$  n'existent pas pour aucune terre rare. D'après la classification de Pauling des éléments, le fer possède 8 électrons de valence contre 7 pour le manganèse avec une différence d'électronégativité (%R) supérieure pour le fer comparé à celle avec manganèse. Ceci induit une forte densité électronique pour le site  $8i$  rendant l'alliage instable.

Les raisons pour lesquelles cette structure est instable sont donc : des distances interatomiques qui sont trop petites et une très forte densité électronique apportée par le fer. Il est cependant possible de stabiliser la structure 1/12 en substituant partiellement le fer par un troisième élément de rayon atomique plus grand ; donc un élément métallique  $3d$  (un élément possédant moins d'électrons  $d$  que le fer) ou par un élément du bloc  $p$  (ayant un nombre d'électrons de valence et une électronégativité inférieure), ceci nous mène à envisager les éléments chimiques qui sont situés à gauche du fer dans le tableau de Mendeleïev.

Certains auteurs rapportent l'obtention de la phase  $\text{SmFe}_{12}$  en couche mince par des méthodes hors équilibres telles que la pulvérisation (sputtering) [45, 46]. Cependant, le diffractogramme obtenu présente un système de raies simplifié par rapport à celui correspondant à la phase 1/12. L'explication fournie par ces auteurs est la forte texturisation du film suivant la direction (002) obtenu suivant l'axe  $c$ . Un affinement par la méthode des moindres carrés a été menée, mais en adoptant trois structures différentes qui dérivent toutes de la structure  $\text{CaCu}_5$  ; la  $\text{ThMn}_{12}$ , la  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (2/17) et aussi la structure hexagonale désordonnée  $\text{TbCu}_7$ . Les paramètres de maille obtenus sont loin de ceux relatifs à la phase 2/17. L'observation des diagrammes de diffraction électroniques n'éclaircit pas la nature de la phase, qui reste ambiguë, puisque aucune indexation n'est fournie mais juste une suggestion que la phase 1/12 est la plus proche. La phase 1/12 a pu être stabilisée par plusieurs éléments tels que le Ti, Si, Mo, W [47, 48], Cr, V [49], Al [50].

La solubilité et le domaine d'existence de la phase  $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$  varient d'un substituant à un autre. L'intérêt de ces phases réside dans leur température de Curie qui est relativement élevée comparée à celle des alliages 2/17. Il a été démontré [51], par calcul *ab initio*, que la solubilité du Mo est supérieure à celle du Ti, ce qui est en accord avec l'expérience [52]. Lorsque les atomes M (M = Cr, V, Ti, Mo) substituent les atomes de Fe du site  $8i$ , l'énergie de cohésion diminue d'une façon plus significative que lorsque les atomes M vont dans les sites du Fe  $8j$  ou  $8f$ . Par conséquent, les substituants M occupent préférentiellement le site  $8i$ .

La terre rare occupe le site  $2a$  (0,0,0). Quant aux éléments Fe et M, ils sont répartis sur trois sites cristallographiques : le  $8i$  (0,36,0,0), le  $8j$  (0,27,  $\frac{1}{2}$ , 0) et le  $8f$  ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ). Les positions atomiques ainsi que la symétrie ponctuelle des différents sites sont présentées dans le tableau I.5. 1.

Fig. I.5. 1. Maille quadratique du type  $ThMn_{12}$ 

Atome	Site Cristallographique	Symétrie ponctuelle	Coordonnées
R	$2a$	$4/mmm$	$(0,0,0)$
$M_1$	$8i$	$m2m$	$(x,0,0)$ ; $x = 0.36$
$M_2$	$8j$	$m2m$	$(x,1/2,0)$ ; $x = 0.28$
$M_3$	$8f$	$2/m$	$(1/4, 1/4, 1/4)$

TAB. I.5. 1. Positions de Wickoff pour la structure  $I4/mmm$ 

La structure  $ThMn_{12}$  dérive de la structure  $CaCu_5$  et peut être schématisée par la relation :

$$2 RM_5 - R + 2 \times (M) = RM_{12}$$

La moitié des atomes de terre rare de la structure 1/5 sont remplacés par une paire M-M en position  $8i$  dans la structure 1/12. Les paramètres de mailles des deux structures apparentées sont reliés par les expressions suivantes :

$$a(1/12) = b(1/12) = \frac{2}{3}c(1/12)$$

$$c(1/12) = a(1/5)$$

L'alliage  $R(Fe,M)_{12}$  a fait l'objet de plusieurs études ceci dans la perspective d'application potentielle comme aimant permanent. Pour l'ensemble de ces travaux, seules les propriétés intrinsèques ont été étudiées et optimisées. Parmi ces composés, celui partiellement substitué au molybdène



Composés	$T_C$ (K)	$\mu H_A$ à 4K	axe de facile aimantation
YFe <sub>10.5</sub> Mo <sub>1.5</sub>	410	3.8	axiale
CeFe <sub>10.5</sub> Mo <sub>1.5</sub>	335	2.5	axiale
PrFe <sub>10.5</sub> Mo <sub>1.5</sub>	430	>8	planaire
SmFe <sub>10.5</sub> Mo <sub>1.5</sub>	450	>8	axiale
GdFe <sub>10.5</sub> Mo <sub>1.5</sub>	460	5	axiale
HoFe <sub>10.5</sub> Mo <sub>1.5</sub>	410	2.6	axiale

TAB. I.5. 2. Températures de Curie et champs d'anisotropie de quelques composés RFe<sub>10.5</sub>Mo<sub>1.5</sub> [4]

présente quelques particularités qui le différencient de ceux au Cr, Ti, V, Si, W. En effet, la température de Curie décroît plus rapidement avec le taux croissant du molybdène. Comparé aux composés R(Fe,M)<sub>12</sub> toute la série de composés RFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub> présente la particularité d'avoir la température de Curie et l'aimantation la plus faible parmi tous les composés RFe<sub>10</sub>M<sub>2</sub> (M= V,Cr,W) [53]. Par ailleurs, le composé Y(Fe,Mo)<sub>12</sub> [54, 55] présente d'éventuelles potentialités dans le domaine magnéto-calorique .

Nous allons revenir dans la dixième partie de ce manuscrit pour exposer les propriétés extrinsèques que nous avons optimisées dans le but de chercher de nouvelles phases prometteuses pour de potentielles applications.

L'aimantation à saturation et la température de Curie des composés RFe<sub>12-x</sub>M<sub>x</sub> dépendent étroitement de la concentration de l'élément stabilisateur. M. Li et Coey ont montré que l'aimantation moyenne du sous réseau de fer diminue avec  $x$  [56], tout comme la température de Curie qui décroît rapidement avec  $x$ . Il faut aussi noter qu'à concentration égale en M, la nature chimique de cet élément peut introduire des différences significatives sur l'aimantation [47]. Le champ d'anisotropie magnétocristalline  $H_A$  est intimement lié au type d'anisotropie. En particulier, la direction de facile aimantation est gouvernée par les effets conjugués de l'anisotropie des sous réseaux de terre rare et de celui du fer. Pour le cas du composé YFe<sub>10</sub>M<sub>2</sub> où M = Si, Mo, Cr, V, Ti, Si, l'axe de facile aimantation est l'axe quaternaire de la structure, comme l'yttrium est non magnétique seul le sous réseau de fer y contribue. On en conclut donc que l'axe de facile aimantation du sous réseau de fer est l'axe  $c$ . À titre d'exemple, les caractéristiques intrinsèques de quelques composés sont présentées dans le tableau I.5. 2.

Notre objectif est de corréler les propriétés structurales et magnétiques au caractère nanocristallin des phases 1/12 que nous élaborons, en essayant également de comprendre la mise en ordre des atomes. Ces nouveaux alliages R/M avec la stoechiométrie 1/12 se sont avérés très prometteurs notamment lorsqu'un élément léger tel que le carbone est inséré dans le réseau cristallin. Dans cette optique nous avons étudié l'influence de substitution du fer par le molybdène et la carburation sur les propriétés magnétiques et structurale des composés SmFe<sub>12-x</sub>M<sub>x</sub>. Les résultats de la carburation seront présentés dans la troisième partie de ce travail.

## I.5.2 Étude structurale

Nous présentons sur la figure I.5. 2 les DRX associés au composé SmFe<sub>15.5</sub>M<sub>1.5</sub> recuits sur une gamme de températures allant de 700 °C jusqu'à 1190 °C. Les positions angulaires des principaux pics relatifs à la figure I.5. 2 mettent en évidence un système de raies simplifié par rapport à la structure 1/12. On rappelle que la forme 1/12 correspond à une substitution ordonnée d'atomes de terre rare donc elle peut être considérée comme une sur-structure de la forme hexagonale  $P6/mmm$ .

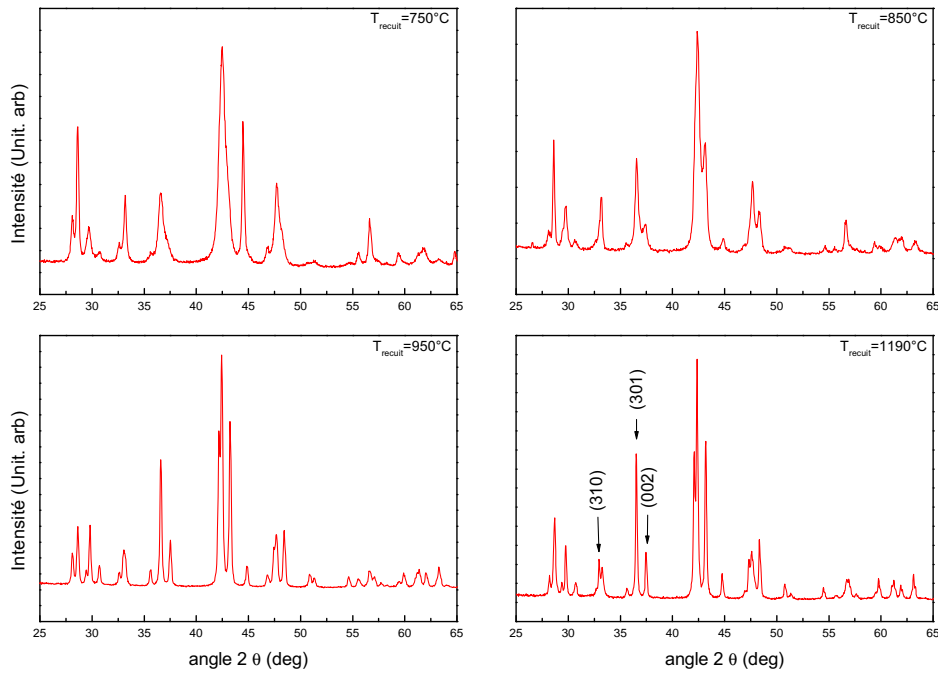


Fig. I.5. 2. DRX du composé  $Sm(Fe, Mo)_{12}$  recuit à différentes températures

La figure 1.5. 2 montre la poussée progressive des raies (310), (002), (202) caractéristiques de la structure cristallographique 1/12 ( $I4/mmm$ ) ordonnée.

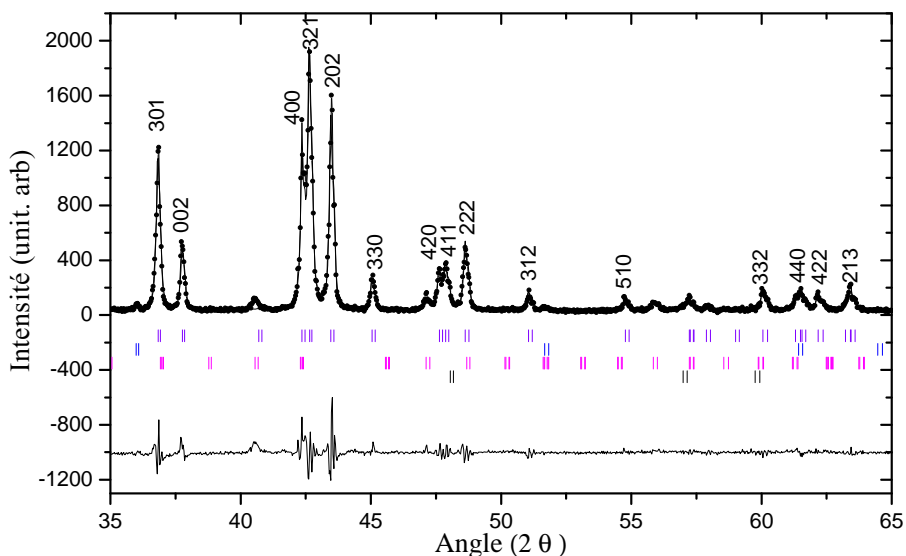


Fig. I.5. 3. Affinement Rietveld de la phase  $Sm(Fe, Mo)_{12}$ ,  $x=1$

Ces DRX confirment la présence de phases minoritaires d'oxyde de samarium. L'affinement de ces spectres a permis de remonter à la taille des domaines de diffraction auto-cohérents et de quantifier les fractions massiques des phases minoritaires présentes. L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé en considérant les atomes de fer statistiquement répartis sur les différents

sites  $8i$ ,  $8j$  et  $8f$  et en considérant le molybdène sur le site  $8i$ . Les paramètres de mailles ainsi que les positions atomiques sont donnés dans le tableau I.5.3.

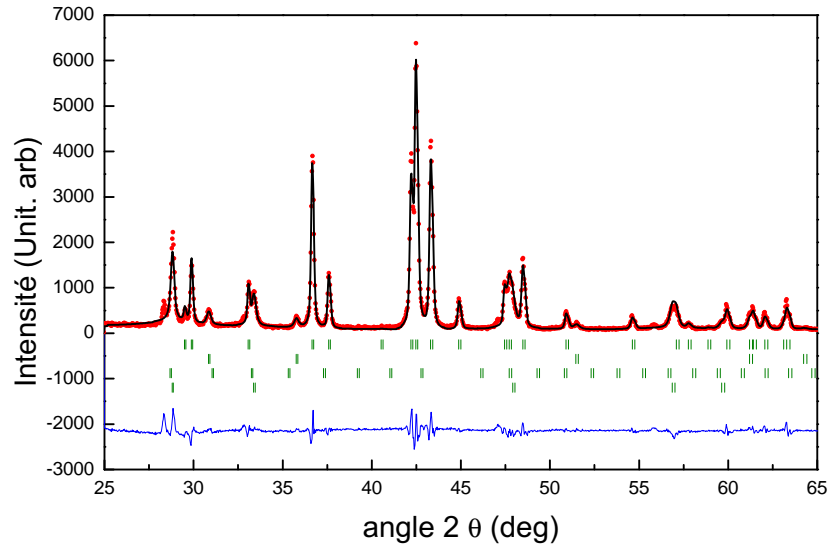


Fig. I.5. 4. Affinement Rietveld de la phase  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ ,  $x=1.5$  en  $1/12$

	x = 1	x = 1.5	x = 2
$a$ (Å)	8.558	8.561	8.569
$c$ (Å)	4.780	4.783	4.792
$\chi^2$	4.46	3.08	6.282
$R_B$	7.85	2.48	5.46
$x\{8i\}$	0.359	0.359	0.358
$z\{8j\}$	0.273	0.275	0.278
$\Phi$ (nm)	78	72	65
$c/a$	0.558	0.558	0.559

TAB. I.5. 3. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases  $1/12$  ( $x = 1, 1.5, 2$ )

Pour  $x = 2$ , l'affinement Rietveld conduit à un facteur d'accord  $R_B = 4.92\%$  (figure I.5.5). L'affinement du taux de molybdène, élément stabilisateur de la phase  $1/12$ , a été réalisé avec le molybdène en site  $8i$ . La composition affinée de la phase est  $\text{SmFe}_{10.51}\text{Mo}_{1.49}$  en accord avec la composition nominale. Dans ces conditions d'obtention d'une phase nanocristalline, les poudres nanométriques issues du broyage et recuites permettent une réaction quasi-totale entre Fe, Mo, Sm pour former la phase  $1/12$  (7.68% at. Sm). Le samarium en excès sous forme de très petits cristallites réagit avec les traces d'oxygène présentes à l'intérieur du tube pour former  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , les quantités restantes réagissent avec l'air pour donner SmO-N.

Les paramètres de maille obtenus avec étalon interne de Si sont :  $a = 8.577$  Å,  $c = 4.792$  Å. Ces valeurs sont en accord avec celles de Yang *et al.* [57] où  $a = 8.577$  Å et  $c = 4.787$  Å pour  $\text{SmMo}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}$ . Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau I.5.3.

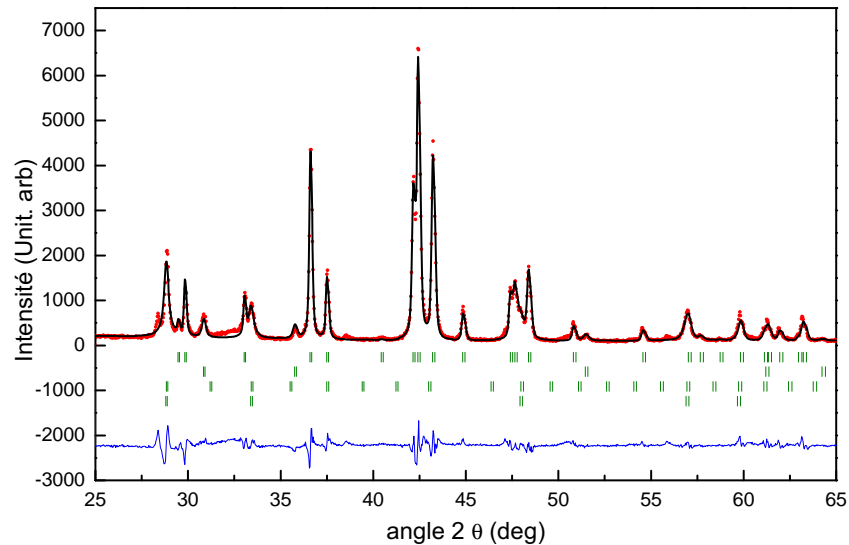


Fig. I.5. 5. Affinement Rietveld de la phase  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ ,  $x=2$  en  $1/12$

L'analyse structurale conduit à une substitution du fer par le Mo s'effectuant exclusivement sur le site  $8i$ . Ce résultat est en accord avec les études de Buschow qui a reporté que le site de substitution du V, et Mo est le  $8i$ , tout comme le Cr alors que le Si est  $8j+8f$  [58]. Une étude théorique traitant le composé  $\text{NdFe}_{12-y}\text{T}_y$  montre que pour le Cr, V et le Ti le minimum de l'énergie de cohésion est obtenu pour le site  $8i$  pour le substituant [59].

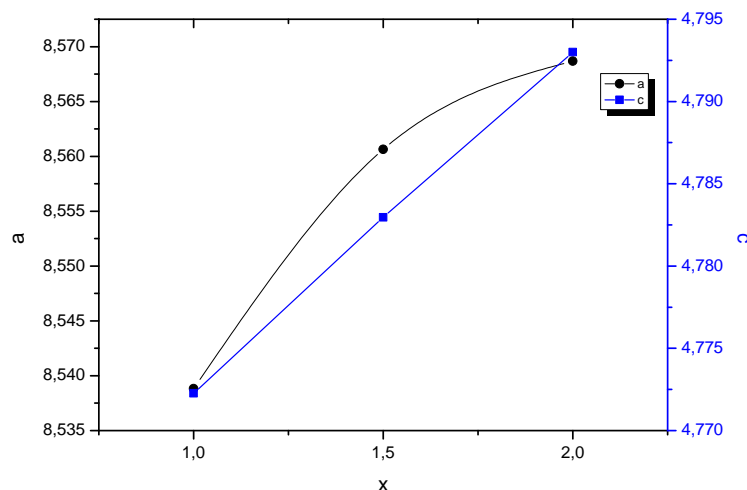


Fig. I.5. 6. Évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase  $1/12$  en fonction de  $x$

Nous avons reporté dans le tableau I.5. 3 les paramètres de maille ainsi que la taille des domaines autocohérents. L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de molybdène  $x$  est représentée sur la figure I.5. 6. Nous constatons que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  augmentent avec  $x$  en gardant un rapport  $c/a$  quasi-constant. Ceci correspond à une augmentation relative de l'ordre de  $1.28 \times 10^{-3}$  /atome de Mo du paramètre  $a$  et  $2.51 \times 10^{-3}$  /atome de Mo du paramètre  $c$ . La substitution affecte donc plus le paramètre  $c$  que  $a$ . Il s'ensuit une augmentation d'environ  $5.7 \times 10^{-3}$  /atome de Mo du volume de la maille. Les atomes de molybdène se situent en position  $8i$  où ils coexistent avec les atomes de fer. Le rayon atomique du molybdène étant plus grand que celui du fer, on pouvait s'attendre à cette évolution des paramètres cristallographiques. Notons

aussi que le rapport  $c/a$  est non loin de la valeur théorique  $1/\sqrt{3}$  de la structure quadratique.

Les paramètres de maille trouvés pour le composé  $\text{SmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$  sont en accord avec ceux trouvés par E. Tomey *et al.* [4] où  $a = 8.565 \text{ \AA}$  et  $c = 4.786 \text{ \AA}$  avec un rapport  $c/a = 0.558$ . Dans son étude, E. Tomey a pu constater que pour la série des composés  $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$  où R va du Pr au Lu, le paramètre de maille décroît en fonction de R alors que le paramètre  $c$  reste quasi-constant. Le paramètre  $a$  est gouverné par le rayon atomique de la terre rare.

### I.5.3 Étude par microscopie électronique en transmission

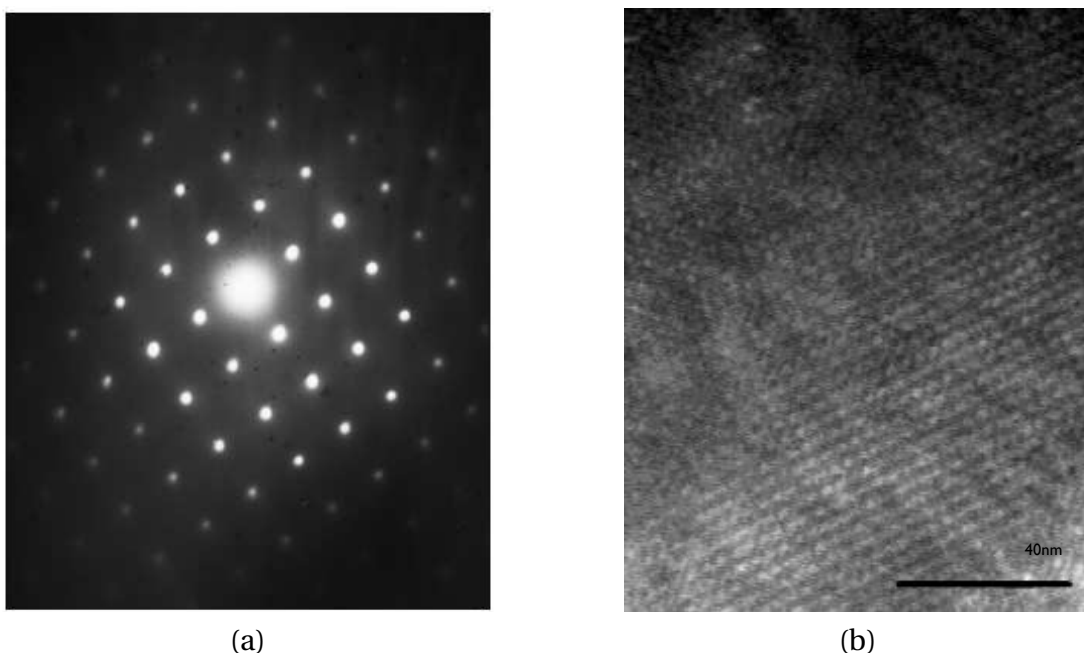


Fig. I.5. 7. (a) Diffraction électronique du composé 1/12. (b) Image haute résolution du composé 1/12.

Nous avons observé quelques échantillons par microscopie électronique en transmission (CM20, 200 kV,  $\text{LaB}_6$ ). La figure I.5. 7(a) représente une diffraction électronique du composé 1/12. Ce cliché montre une symétrie quadratique. L'image haute résolution correspondante est présentée à la figure I.5. 7(b). Ces micrographies confirment la structure tétragonale d'une phase 1/12 bien cristallisée.

La figure I.5. 8 présente des clichés de diffraction du même échantillon observé suivant deux autres directions cristallographiques  $[1\bar{1}\bar{1}]$  et  $[1\bar{1}0]$ . Grâce à ces multiples observations suivant les différentes directions, nous avons pu retrouver les paramètres de maille trouvés à partir de l'analyse Rietveld des spectres de diffraction affinés.

Ces observations montrent surtout la bonne cristallinité des poudres observées. Nous voudrions souligner que très rares sont les études de tels échantillons par microscopie électronique en transmission dans la littérature. La difficulté de ce type d'étude réside dans le caractère fortement magnétique de tels échantillons ainsi que, la difficulté de leur préparation pour être observables en microscopie électronique en transmission.

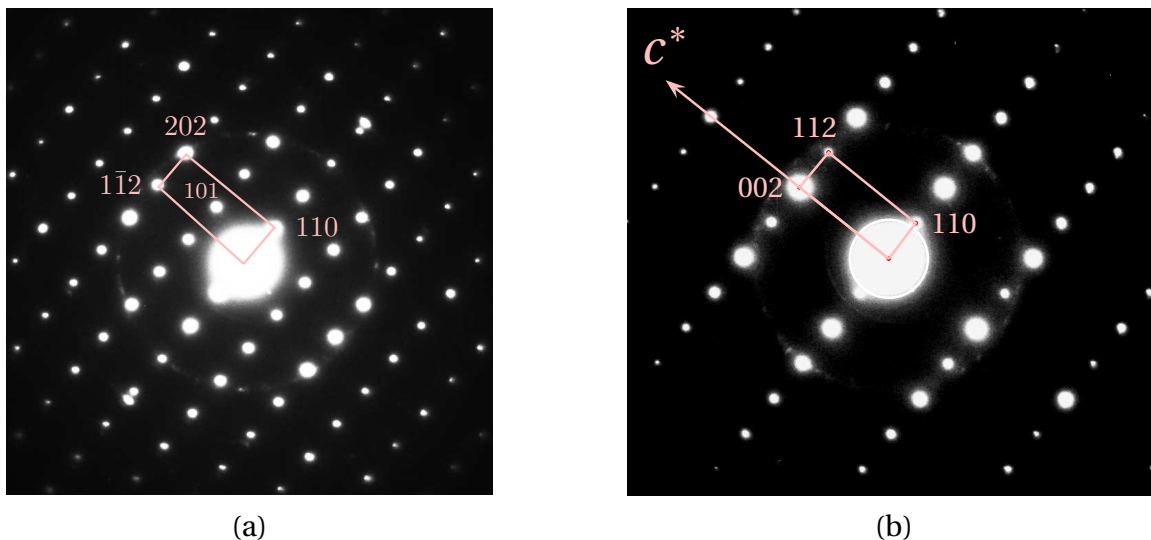


Fig. I.5. 8. Diffractions électroniques du composé 1/12 observé suivant les directions : (a)  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . (b)  $[1\bar{1}\ 0]$ .

## I.5.4 Propriétés magnétiques

Après avoir étudié l'effet du taux croissant du molybdène sur les paramètres structuraux de la phase d'équilibre 1/12, nous allons suivre l'évolution des propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques de cette phase.

### I.5.4.1 Température de Curie

Nous présentons sur la figure I.5. 9 la courbe donnant la variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon  $\text{SmFe}_{12}\text{Mo}_1$ . La température de Curie de la phase déterminée est égale à 551 K, proche de celle donnée par Yang *et al.* [41] mais différente de celle proposée par X. C. Kou *et al.* [60] qui est de 456 K. Ces derniers auteurs doivent probablement avoir obtenu une phase 3/29.

La figure I.5. 10 illustre la variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ . La température de Curie trouvée est de 410 K, ce qui est en accord avec celle trouvée par M. Angnostou *et al.* [58]. L'évolution de la température de Curie des composés  $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$  en fonction de la terre rare a la même allure parabolique observée pour les composés 2/17. Le même comportement est observé pour les composés  $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$  en fonction de la terre rare. La température de Curie relative au composé au samarium est proche de la valeur que celle trouvée.

En étudiant l'évolution de la température de Curie en fonction du taux de substitution  $x$ , nous avons pu voir que la courbe donnée sur la figure I.5. 11 présente un maximum correspondant à  $x=1$ . Au delà, la substitution au molybdène n'est plus bénéfique. En effet, dans un premier lieu, la substitution du fer par un atome non magnétique, le Mo, entraîne une augmentation des distances fer-fer les plus courtes renforçant ainsi les interactions d'échange positives. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la température de Curie.

En s'appuyant sur la courbe de variation de l'interaction d'échange en fonction de la distance fer-fer, on peut voir qu'à partir de la distance critique 2.45 Å elle devient positive et atteint un maximum pour 2.6 Å puis diminue. Cette diminution coïncide avec la dilution magnétique dans le cas de la substitution partielle du fer par le molybdène. Dans les composés  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ , seules les distances  $8i-8i$  et  $8f-8f$ , comme le montre le tableau I.5. 4, sont en-dessous de la valeur critique 2.45 Å, favorisant ainsi les interaction antiferromagnétiques.

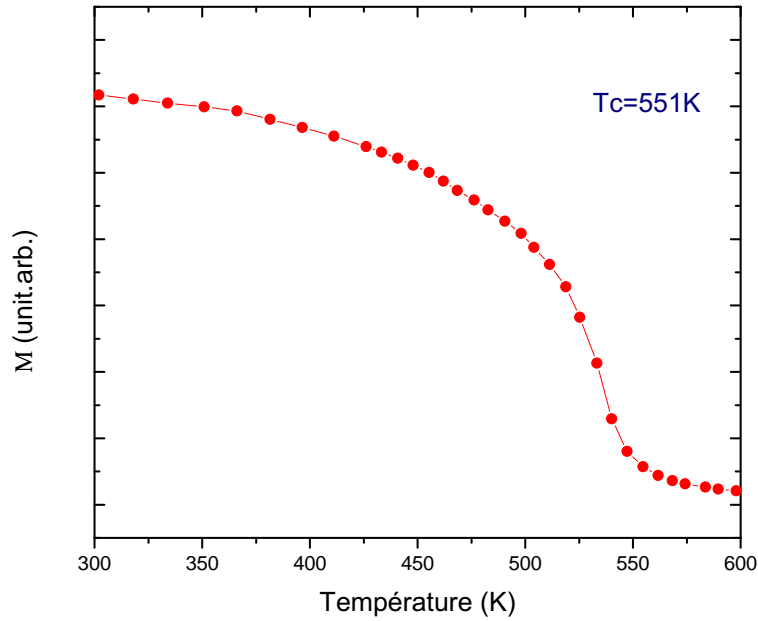


Fig. I.5. 9. Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon  $\text{SmFe}_{11}\text{Mo}$

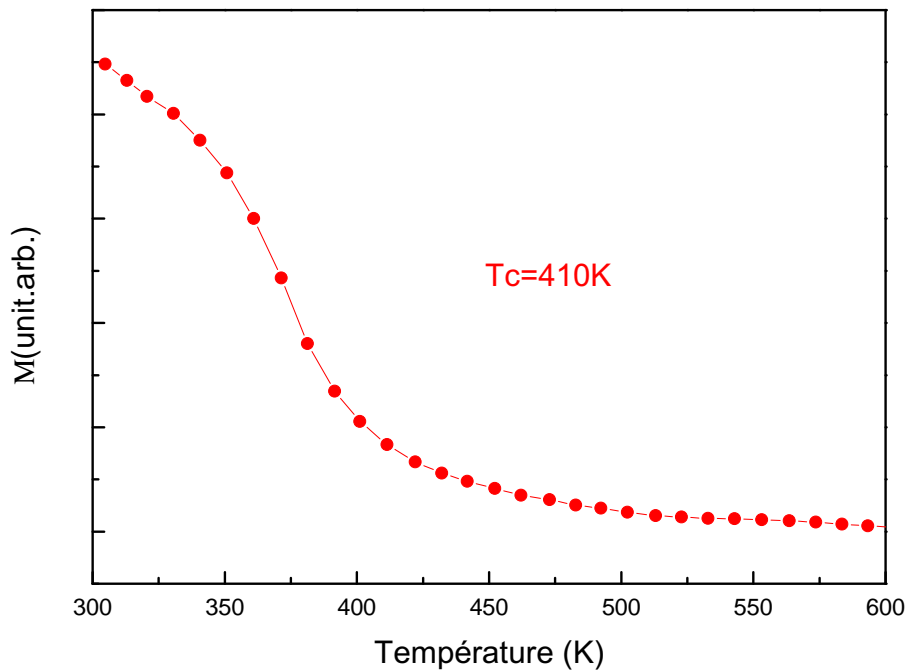


Fig. I.5. 10. Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$

### I.5.4.2 Champ coercitif

L'évolution du champ coercitif à température ambiante avec le taux de molybdène, montre que le molybdène n'a presque pas d'influence. La phase 1/12 recuite à haute température présente un faible coercitif. Nous avons par conséquent estimé plus judicieux d'orienter notre étude sur les composés d'insertion. Cette étude sera présentée ultérieurement dans la partie trois de ce manuscrit.

Dans le cas du composé  $\text{SmFe}_{12-x}\text{Mo}_x$  l'anisotropie est gouvernée par celle de la terre rare qui est due au champ cristallin et l'interaction avec la terre rare. Comme Mo en  $8i$  est le plus proche

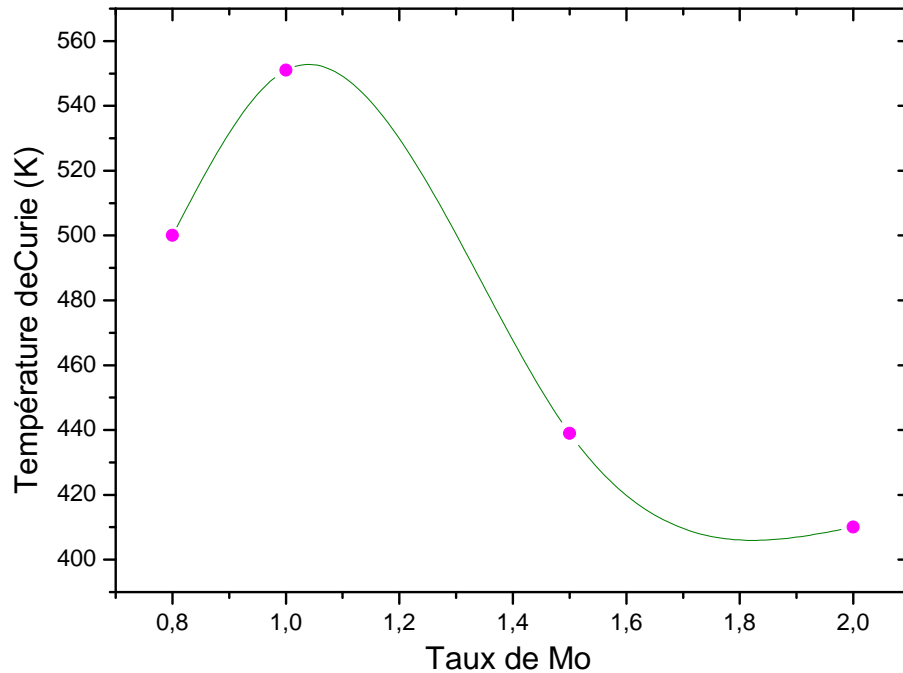


Fig. I.5. 11. Évolution de la température de Curie de la phase  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$  en fonction du taux de molybdène.

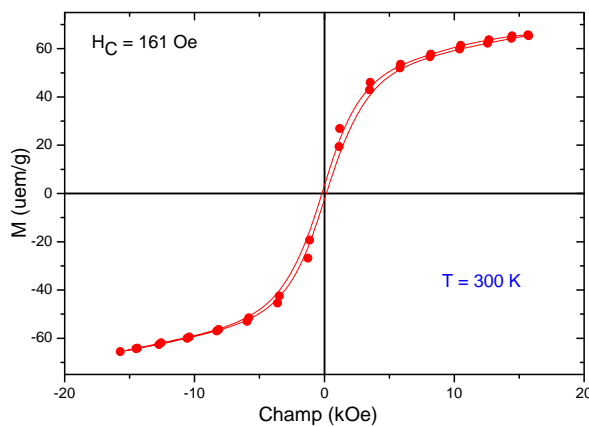


Fig. I.5. 12. Cycle d'hystérésis du composé  $\text{SmFe}_{11}\text{Mo}$  mesuré à température ambiante.

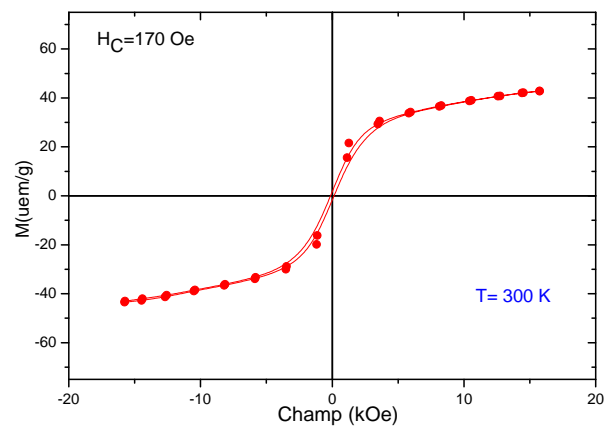


Fig. I.5. 13. Cycle d'hystérésis du composé  $\text{SmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$  mesuré à température ambiante.

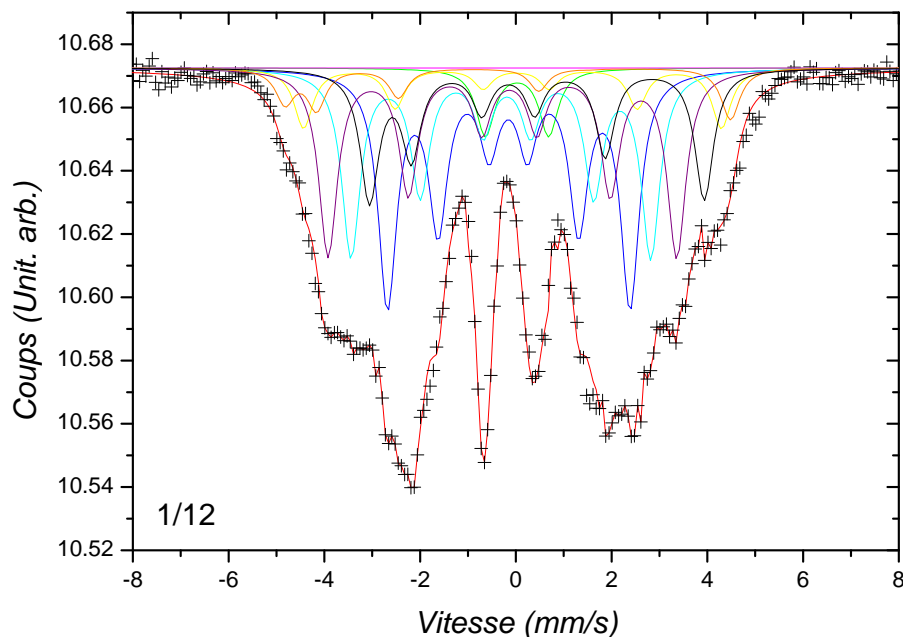
voisin du Sm dans l'édifice cristallin, la variation de la concentration en molybdène va donc altérer le champ cristallin agissant sur celui-ci et par conséquent sur le champ d'anisotropie. Il a été démontré que le champ d'anisotropie est d'autant plus faible que le taux de molybdène est grand. Notons que parmi tout les  $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$  où R allant de l'yttrium au terbium, l'alliage au samarium présente la plus grande aimantation à saturation après celui au néodyme [58]. Pour l'échantillon  $\text{SmFe}_{11}\text{Mo}$  elle est égale à  $86 \mu\text{e}/\text{g}$  à 300 K, citons par exemple le cas de l'yttrium, une étude a démontré que la température de Curie ainsi que l'aimantation décroissent avec le taux  $x$  en molybdène. Elle passe de  $19 \mu_B/\text{fu}$  pour  $x=1$  pour atteindre  $6.7 \mu_B/\text{fu}$  pour  $x=2.5$  mesuré à 4 K, soit en moment magnétique par atome de fer  $\mu_{\text{Fe}}/\text{at. Fe}$  égale à 1.73 à 0.7.



Site	Distance (Å)	Nombre de voisins	Notation
Fe1(8f)	2.4	2	Fe1(f)
	2.46	4	Fe3(j)
	2.63	4	Fe/Mo2(i)
Fe2/Mo(8i)	2.39	1	Fe/Mo2(i)
	2.93	4	Fe/Mo2(i)
	2.63	2	Fe 3(j)
	2.65	2	Fe 3(j)
	2.63	4	Fe 1(f)
Fe3(8j)	2.46	4	Fe1(f)
	2.63	2	Fe/Mo2(i)
	2.65	2	Fe/Mo2(i)
	2.76	2	Fe3(j)

TAB. I.5. 4. Distances interatomiques dans le composé  $SmFe_{10}Mo$ 

## I.5.5 Paramètres hyperfins

Fig. I.5. 14. Le spectre Mössbauer de la phase  $SmFe_{10}Mo$ 

La figure I.5. 14 représente le spectre Mössbauer de la phase 1/12. Le spectre en croix est le spectre expérimental celui en ligne continue est celui ajusté. Le dénombrement des sous-sites magnétiques appartenant à chacun des trois sites cristallographiques de l'atome de fer est réalisé à l'aide d'un calcul de probabilité d'environnement selon une loi de distribution binomiale avec le molybdène en site  $i$  selon la quantité déterminée par l'affinement Rietveld. L'attribution des jeux de paramètres hyperfins (déplacement isomérique  $\delta$ , effet quadrupolaire  $\epsilon$  et champ hyperfin  $H$ ) est basée sur la corrélation entre déplacement isomérique et volume des cellules de Wigner-Seitz (WSC) (tableau I.5. 5).

Le site  $8i$  montre le WSC le plus élevé avec le plus grand nombre de voisins fer. Le déplacement isomérique moyen pour ce site est le plus élevé parmi ceux de la phase 1/12 (figure I.5. 14). Ce fait

Sm	Fe/Mo(8 <i>i</i> )	Fe(8 <i>j</i> )	Fe(8 <i>f</i> )
31,42	13,14	11,84	11,51

TAB. I.5. 5. Volumes des cellules de Wigner-Seitz en  $\text{\AA}^3$  de  $SmFe_{10}Mo$ 

Site	$\delta$ (mm/s)	$H$ (kOe)
8 <i>j</i>	-0.076	192.7
8 <i>f</i>	-0.173	202.1
8 <i>i</i>	-0.024	273.9

TAB. I.5. 6. Paramètres hyperfins moyens pour chaque site cristallographique de  $SmFe_{10}Mo$ 

signifie que la densité d'électrons  $s$  au noyau est la plus faible. L'effet du molybdène n'intervient qu'au deuxième ordre car comme Mo est déficitaire en électrons  $d$  par rapport au fer et que le site 8*i* ne voit qu'un voisin Fe/Mo (quatre pour les autres sites). Le Mo devrait favoriser une augmentation de densité d'électrons  $s$  au noyau et diminuer déplacement isomérique pour le site 8*i*. Le champ interne est aussi le plus fort ce qui est logique puisque le nombre de voisins Fe est le plus élevé (tableau I.5. 6).

## Conclusion partielle

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  recuits à 1190 °C montrent trois phases différentes en fonction du taux croissant  $x$  de Mo.

L'affinement Rietveld fait sur ces DRX a révélé en fonction du taux croissant de Mo que :

- **pour  $0 \leq x \leq 0.58$** , la structure des phases  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$  est rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , phase prédite par des simulations mais jamais obtenue expérimentalement,
- **pour  $0.58 < x \leq 1$** , la phase  $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$  est monoclinique de type  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$  de groupe d'espace  $A2/m$ ,
- **pour  $1 < x \leq 3$** , la phase  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$  est tétragonale de type  $\text{ThMn}_{12}$  de groupe d'espace  $I4/mmm$ .

Grâce à l'analyse Rietveld nous avons pu remonter aux différents paramètres de maille de chacune des phases.

L'abaissement des températures de Curie depuis la phase 1/12 (551 K), 459 K pour la phase 3/29 jusqu'à 434 K pour la phase 2/17 semble être corrélé à un phénomène de dilution des interactions Fe-Fe du fait de l'enrichissement en Mo.

La spectroscopie Mössbauer a permis de confirmer les résultats structuraux et de déterminer les paramètres hyperfins. En plus, cet outils très performants dans l'étude des composés à base de fer, a montré que pour le cas de la phase 2/17 par exemple, la séquence des déplacements isomériques  $\delta$  résulte de la séquence des volumes des cellules de Wigner Seitz :  $\delta_{9d} < \delta_{18f} < \delta_{18h} < \delta_{6c}$ . La séquence des champs hyperfins résulte de l'attribution des déplacements isomériques aux différents sites cristallographiques et induit la classification suivante  $H_{6c} > H_{9d} > H_{18f} > H_{18h}$  en accord avec le nombre de voisins fer. Le champ moyen  $\langle H \rangle$  obtenu est de 195.7 kOe.



**Deuxième partie**

**Étude des composés hors équilibre**



# Introduction

L'engouement envers la réduction de la dimensionnalité et la nanostructuration de plus en plus poussée, vient du fait de la demande de plus en plus exigeante du marché de matériaux à haute performance et à bas coût. Le magnétisme trouve un très grand intérêt dans cette mouvance. L'échelle nanométrique s'est révélée d'une grande richesse en phénomènes nouveaux. À l'échelle nanométrique, la taille des grains devient de même ordre que les longueurs caractéristiques telle que la longueur d'échange. Ceci suffit à expliquer l'intérêt singulier que génèrent les particules magnétiques de cette taille. Ces particules sont aussi intéressantes de point de vue fondamental que pour des applications potentielles dans le domaine des aimants permanents ou bien dans celui de l'enregistrement à haute densité.

Une phase métastable est obtenue sous des conditions correspondant à un minimum local de l'énergie libre. Ces phases ont été le sujet de nombreuses études, car la formation de phases métastables ouvre une nouvelle voie dans la recherche de nouveaux matériaux pour aimants permanents. L'étude de leur formation et leur transformation en phases d'équilibre est très importante pour une meilleure compréhension de la relation entre la structure et la stabilité de ces intermétalliques. Parmi les nouveaux matériaux, les composés à base de samarium et riches en fer ont été considérés comme candidats potentiels pour les applications aux aimants permanents.

Ray[61] fut à l'origine de la formule  $\text{SmFe}_7$  bien qu'aucune analyse chimique n'ait été menée. Cadieu *et al.* [62, 63] ont trouvé que les composés de structure du type  $\text{CaCu}_5$  peuvent être stabilisés en utilisant un troisième élément. Par ailleurs, Katter *et al.* [64] ont élaboré la phase hexagonale  $P6/mmm$  de type  $\text{TbCu}_7$  à partir de rubans obtenus par fusion et jet sur rouleau.

Dans le cas des alliages à base de Sm-Fe, le composé  $\text{SmFe}_5$  n'existe pas, contrairement au cas du cobalt pour lequel le composé  $\text{SmCo}_5$ , sujet de nombreuses études vu ses propriétés magnétiques intéressantes. Cependant, pour les auteurs ayant utilisé des techniques conduisant à des phases hors équilibre telles que la pulvérisation en couche mince [65], l'ultra trempe sur rouleau [66, 67, 64], et le broyage à haute énergie [68, 69, 70] ; ils invoquent une structure dont le modèle est  $\text{TbCu}_7$  et non pas une structure dont le modèle est  $\text{CaCu}_5$  (dont dérivent les composés  $\text{R}_2\text{M}_{17}$ ). Ceci, ne peut décrire ces composés, bien connus, existant dans des conditions d'équilibre. Par ailleurs, la description de Pearson [65] ne prend pas en compte la perturbation apportée par les lacunes de terre rare créées par l'écart de stœchiométrie par rapport à  $\text{RM}_5$ , selon les résultats établis pour  $s = 0.03$ .

Dans cette deuxième partie, nous présenterons les conditions d'obtention des phases précurseurs des phases d'équilibre ainsi que leurs caractéristiques structurales et magnétiques. Nous voudrions également signaler que ces phases sont des phases nouvelles, ne figurant pas dans les diagrammes d'équilibre d'où l'appellation de phase hors équilibre.





# Chapitre II.1

## Étude des systèmes $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_9$

Dans ce chapitre nous allons montrer par l'analyse Rietveld que la phase hexagonale jusqu'ici connue comme  $\text{TbCu}_7$  peut être décrite par une nouvelle stœchiométrie. La description retenue tient compte de la perturbation qu'affectent les positions atomiques sur la base du modèle de Givord [12] sur les alliages  $\text{Sm}_{1-s}\text{Co}_{5+2s}$  que nous allons généraliser pour de plus grandes valeurs de  $s$ .

Les objectifs de ce chapitre sont :

- Déterminer la composition de la phase hexagonale précurseur de la phase d'équilibre 2/17 pour les alliages substitués par le molybdène.
- Comprendre l'effet du molybdène sur les caractéristiques structurales et magnétiques.

Ces deux objectifs permettront ainsi de bien définir les caractéristiques d'un réseau cristallin susceptible d'accueillir en insertion le carbone, élément peu coûteux, ouvrant la voie vers des caractéristiques magnétiques d'aimant permanent. Cette partie de l'étude sera exposée dans la partie trois de ce travail.

### II.1.1 Étude structurale

**Passage du groupe  $R\bar{3}m$  au groupe  $P6/mmm$  :**

Le tableau II.1. 1 présente les relations géométriques liant les sites cristallins de la structure  $R\bar{3}m$  à la structure  $P6/mmm$ . Les positions du fer  $6c$  ( $0,0, z$ ;  $z = 0.094$ ) et  $18f$  ( $x, 0, 0$ ;  $x = 0.291$ ) de la structure  $R\bar{3}m$  se transforment en position  $(2e)$  et  $(6l)$  de la structure  $P6/mmm$ . La position  $(3g)$  dérive d'un tiers de la position  $9d$  ( $1/2, 0, 1/2$ ) et deux tiers de la position  $(18f)$  de la phase  $R\bar{3}m$ . Le samarium occupe la position  $6c$  ( $0,0,0.342$ ) dans la structure  $R\bar{3}m$ . La position occupée par le Mo dans la structure  $P6/mmm$  doit directement correspondre à celle établie dans la structure dérivée  $R\bar{3}m$ . Par conséquent, nous avons supposé *a priori* que le Mo occupe le site  $(2e)$  de la structure  $P6/mmm$ . Cette dernière hypothèse sera vérifiée *a posteriori*. La figure II.1. 1 illustre la projection dans le plan  $(001)$  de la structure  $P6/mmm$  hexagonale partiellement désordonnée sur laquelle nous pouvons voir les sites dumbbells de fer  $2e$ .

Pour une température de recuit ( $T_a = 750^\circ\text{C}$ ), le diagramme de diffraction présenté à la figure II.1. 2 montre la disparition des raies  $(222, 104, 211, 122, 024$  et  $220)$  relatives à la structure  $R\bar{3}m$  permettant d'établir qu'il y a une autre structure qui apparaît à plus basse température. Comme les alliages R–M dérivent de la structure  $\text{CaCu}_5$  de structure hexagonale, on peut envisager que cette phase est hexagonale. En effet, grâce à l'analyse par la méthode Rietveld, nous avons démontré que la structure cristallographique est hexagonale de groupe d'espace  $P6/mmm$  en proportion égale à

Hexagonale	Rhomboédrique
$1a(0, 0, 0)$	$\rightarrow 6c(0, 0, z)$
$2e(0, 0, z)$	$\rightarrow 6c(0, 0, z)$
$6l(x, 2x, 0)$	$\rightarrow 18f(x, 0, 0)$
$3g(1/2, 0, 1/2)$	$\rightarrow 9d(1/2, 0, 1/2)$
$3g(1/2, 0, 1/2)$	$\rightarrow 18h(x, x, z)$

TAB. II.1. 1. Évolution des positions atomiques de la structure hexagonale  $P6/mmm$  vers la structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$ .

98 %, avec des traces d'oxyde de Sm dues à l'excès en samarium utilisé. Aucune phase contenant le fer n'a été détectée. L'affinement Rietveld correspondant est présenté sur la figure II.1. 3. Les paramètres structuraux obtenus sont regroupés dans le tableau II.1. 2.

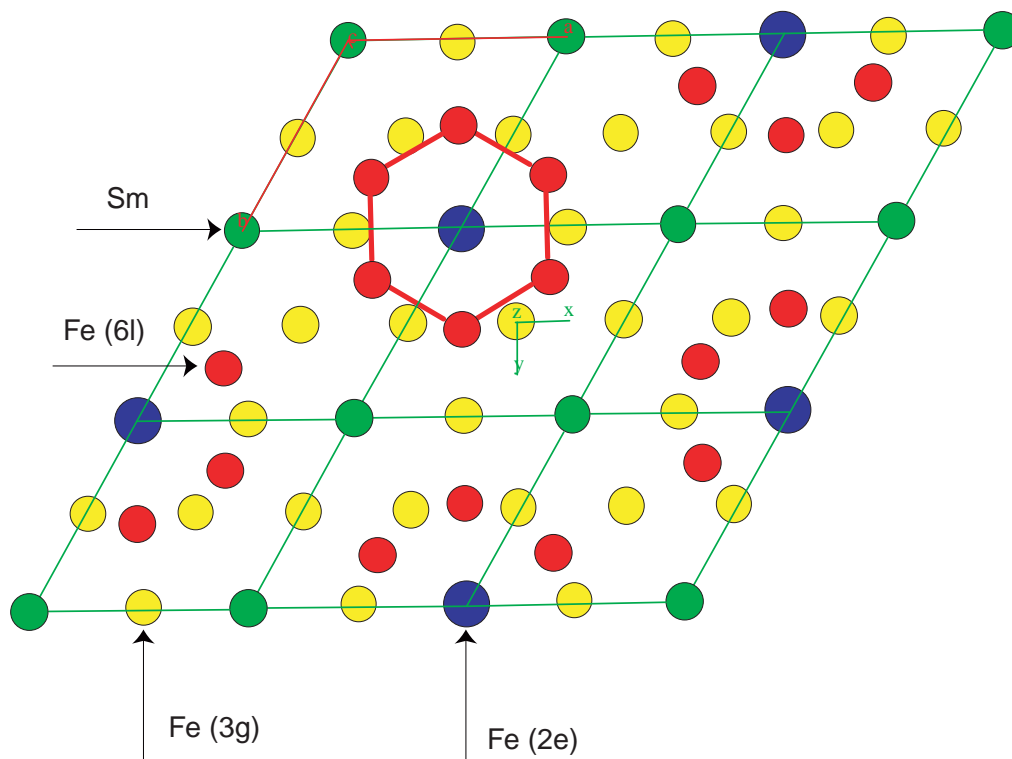


Fig. II.1. 1. Projection dans le plan  $(001)$  de la structure  $P6/mmm$  hexagonale partiellement désordonnée. Les hexagones  $6l$  entourent les sites de fer  $2e$  (dumbbells).

### Mise en ordre de la substitution et phases d'équilibre

Dans la structure  $P6/mmm$ , si  $s$  atomes de samarium en position  $1a(0,0,0)$  sont substitués par un haltère (dumbbell), il reste  $(1-s)$  atomes de samarium au site  $(1a)$ . Les  $2s$  atomes de fer sont alors disposés de chaque côté de la lacune de samarium dans la position  $2e(0,0,\pm z)$ .

Le remplacement d'un atome de samarium par une paire volumineuse affecte les positions des atomes de fer aux sites  $6c$  qui sont initialement en position  $(1/3, 2/3, 0)$ . En effet cette substitution provoque le déplacement de ces atomes de fer vers des positions plus générales c'est à dire  $6l(x, 2x, 0)$  avec  $x < \frac{1}{3}$ . Ainsi, seul  $(2-6s)$  atomes de fer restent en position  $2c$  avec  $6s$  atomes de fer en position  $6l$ .

Nous nous sommes basés sur les relations géométriques établies entre la structure  $R\bar{3}m$  et  $P6/mmm$

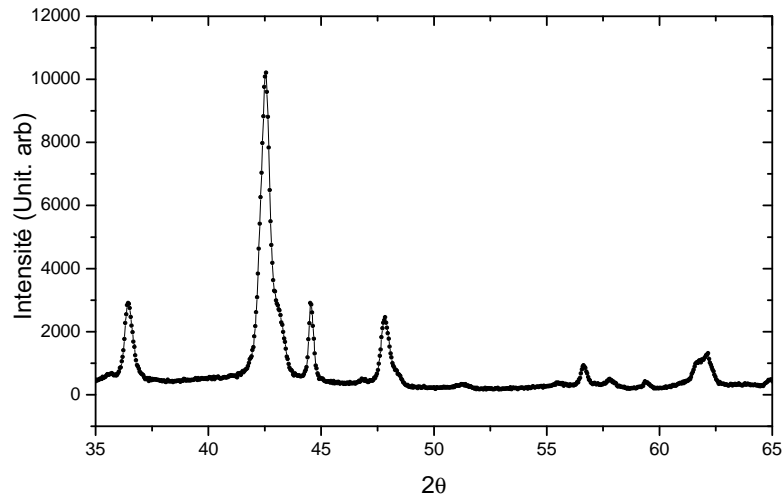


Fig. II.1. 2. DRX du composé  $SmFe_{9-y}Mo_y$  pour  $y=0.15$  recuit à  $750^\circ C$

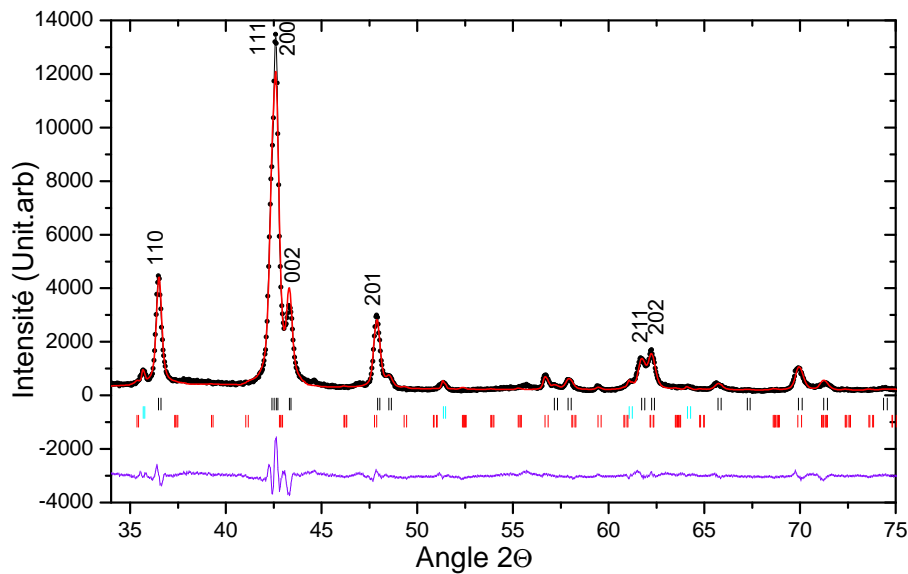


Fig. II.1. 3. Affinement Rietveld du composé  $SmFe_{9-y}Mo_y$  pour  $y=0.15$  recuit à  $850^\circ C$

dans le cas de la substitution partielle du fer par le molybdène et nous avons donc considéré que le Mo est dans le site  $2e$ . Avec le molybdène en position  $2e$ , nous avons déterminé la composition de la phase précurseur en faisant varier le taux  $(1-s)$  de samarium lié au taux de dumbbell  $(2s)$ .

Pour conforter que le site d'accueil du molybdène est bien  $2e$ , nous avons mis le molybdène en différentes positions et nous avons comparé les différentes valeurs du facteur d'accord  $R_B$ . Les résultats sont reportés dans le tableau (tableau II.1. 3). Les valeurs du facteur d'accord sont rapportées dans le tableau II.1. 3 pour différentes valeurs de  $s$  associées au modèle présenté précédemment :  $s = 0,22$  (stœchiométrie  $1/7$ ),  $s = 0,33$  (stœchiométrie  $2/17$ ),  $s = 0,40$  (stœchiométrie  $1/10$  cas du précurseur du  $1/12$ ),  $s = 0,50$  (stœchiométrie  $1/12$ ). Le minimum obtenu correspond à la valeur  $s = 0,36$ , ce qui correspond à la stœchiométrie  $1/9$  recherchée. Pour plus de précision, on fait varier le taux d'occupation de  $0,33$  à  $0,40$  (figure II.1. 4).

	2/17(x=0)	1/9 (y=0)	2/17(x=0.58)	1/9 (y=0.3)
$a$ (Å)	8.553	4.933	8.558	4.916
$c$ (Å)	12.440	4.161	12.472	4.173
$a'$ (Å)	4.943	-	4.941	-
$c'$ (Å)	4.146	-	4.157	-
$\chi^2$	2.3	2.2	3.25	3.19
$R_B$	4.15	3.96	4.61	3.50
$x\{6l\}$	-	0.284	-	0.286
$z\{2e\}$ (Fe)	-	0.288	-	0.270
$x\{18f\}$	0.289	-	0.291	-
$x\{18h\}$	0.502	-	0.510	-
$z\{6c\}$ (Sm)	0.342	-	0.344	-
$z\{6c\}$ (Fe)	0.096	-	0.094	-
$z\{18h\}$	0.156	-	0.158	-
$T_C$ (K)	418	450	426	460

TAB. II.1. 2. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases 2/17 ( $x = 0, 0.58$ ) et à leurs correspondants hors équilibre.

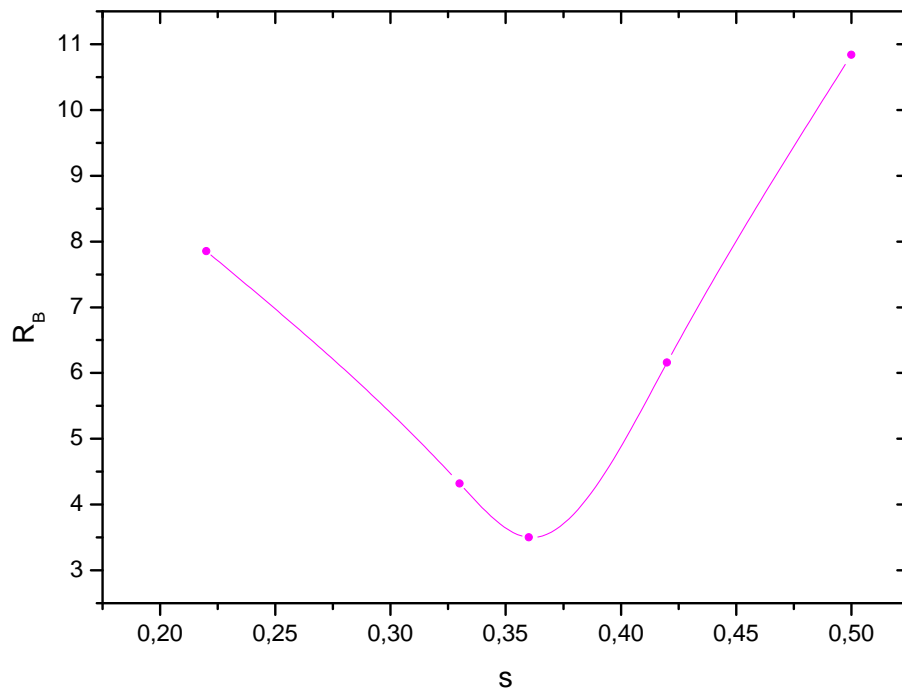


Fig. II.1. 4. Variations du facteur d'accord  $R_B$  en fonction du taux de substitution  $s$

Site	$R_B$
2e	3,50
3g	7,11
6l	5,58

TAB. II.1. 3. Facteurs d'accord  $R_B$  en fonction des différents sites cristallographiques

Le facteur d'accord est donc minimal pour le site  $2e$ . Par conséquent, il apparaît évident que la substitution se fait dans le site  $2e$ . Les paramètres de maille obtenus pour cette nouvelle phase précurseur de la phase  $2/17$  partiellement substituée au molybdène sont égaux à :  $a = 4.91\text{\AA}$  et  $c = 4.17\text{\AA}$ . La taille des domaines autocohérent est de l'ordre de 26 nm. Pour une composition de molybdène donnée, le paramètre  $a$  de l'alliage hexagonal est inférieur au paramètre  $a'$  de la maille réduite  $R\bar{3}m$  (avec  $a' = a_{\text{rhombe}}/\sqrt{3}$ ). Le paramètre  $c$  est supérieur à  $c'$  ( $c' = c_{\text{rhombe}}/3$ ). Ce comportement opposé des paramètres  $a$  et  $a'$  correspond à une contraction de la maille suivant  $a$  avec une elongation selon  $c$  dans la maille unitaire  $\text{SmFe}_9$  (tableau II.1. 2).

Nous avons montré dans cette étude que pour des recuits allant de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , le paramètre  $a$  augmente alors que le paramètre  $c$  diminue, ce qui est en accord avec la substitution d'une paire d'atomes de fer par un atome de samarium.

Nous avons également montré que les paramètres de maille de la phase hors équilibre  $\text{SmFe}_9$  convergent progressivement et en fonction de la température de recuit vers les paramètres  $a'$  et  $c'$  de la maille réduite  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . La phase  $1/9$  hors équilibre rattrape progressivement la stœchiométrie de la phase d'équilibre parente, quand les alliages hors équilibre sont recuits.

## II.1.2 Étude par microscopie électronique par transmission

Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre traitant la phase  $2/17$ , l'étude de ces phases est très délicate vu que ces matériaux sont de phases magnétiques dures. Cette nouvelle phase découverte, nous a incitée à explorer sa microstructure, jamais observée auparavant.

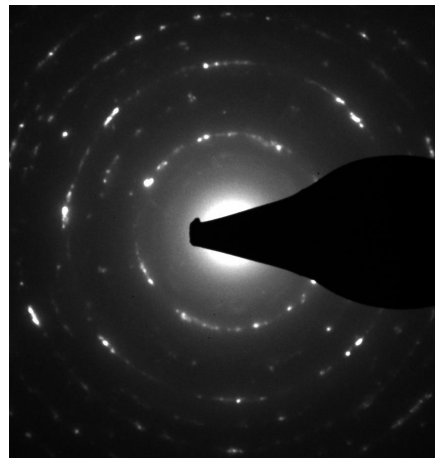


Fig. II.1. 5. Diffraction électronique d'un échantillon de composition  $1/9$ .

Les observations réalisées sur ce composé révèle une morphologie granulaire bien différente de la phase parente ( la  $2/17$ ). La diffraction présentée sur la figure II.1. 5 montre des anneaux de diffraction confirmant le caractère nanométrique de grains fins désorientés les uns par rapport aux autres.

Ceci est confirmé par l'image haute résolution (figure II.1. 6) correspondante à cette phase précurseur hors équilibre. La nature nanométrique de cette phase lui confère des propriétés magnétiques qui sont meilleures que celles de la phase parente d'équilibre. Ceci sera démontré le long de la suite de ce chapitre.

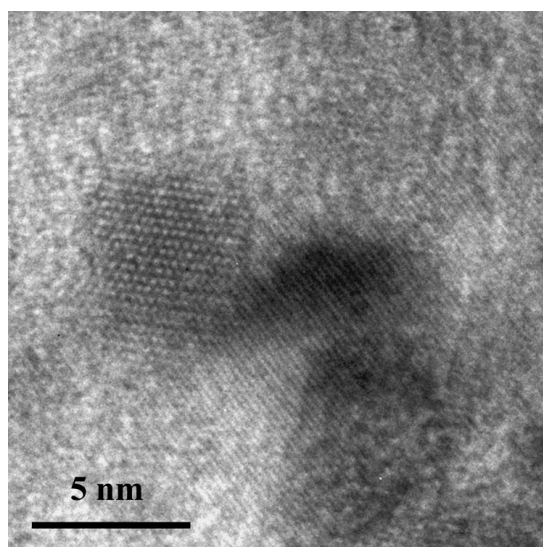


Fig. II.1. 6. Image en haute résolution d'un échantillon de composition 1/9.

## II.1.3 Propriétés magnétiques

### II.1.3.1 Températures de Curie

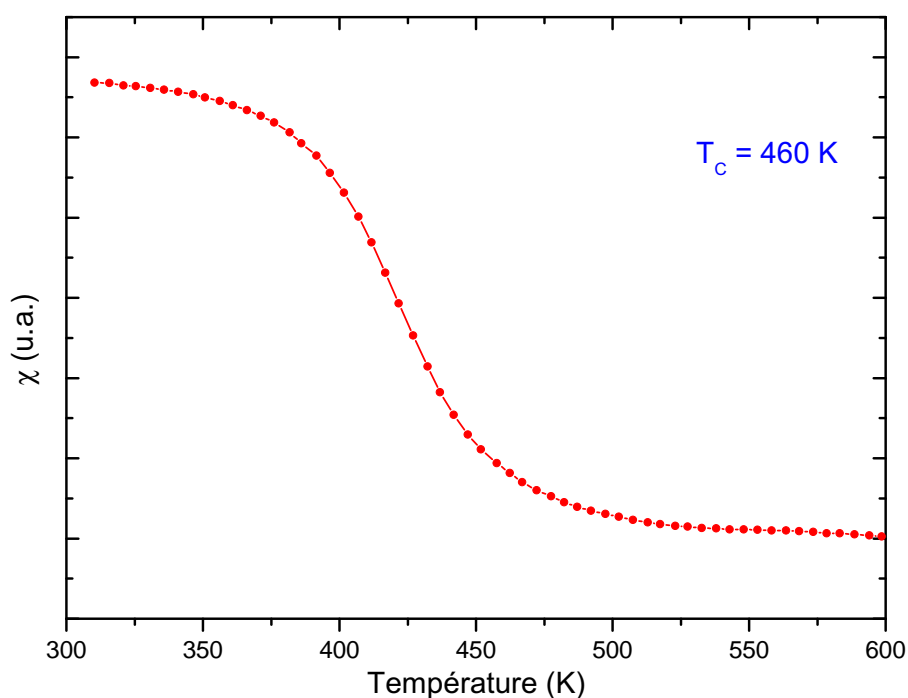


Fig. II.1. 7. Variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon de la phase  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_9$

Nous présentons sur la figure II.1. 7 la courbe donnant la variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon  $\text{SmFe}_{8.85}\text{Mo}_{0.15}$  à partir de laquelle nous avons accédé à la température d'ordre de cette phase. On remarque une augmentation de la température d'ordre magnétique qui passe de 450 K ( $\text{SmFe}_9$ ) à 460 K ( $\text{SmFe}_{8.85}\text{Mo}_{0.15}$ ) soit une amélioration de 10 K. Ainsi, la substitution au molybdène entraîne une légère augmentation sur ces composés précurseurs comme

c'est le cas pour leurs parents d'équilibre. D'autre part, la température de Curie de la phase hors équilibre est plus élevée que celle de la phase d'équilibre : elle est améliorée de 28 % par rapport au composé parent d'équilibre (434 K). La phase hors équilibre est donc plus intéressante pour de futures applications. Ceci se traduit par le renforcement des interactions d'échanges qui deviennent plus positives suite à l'augmentation des distances Fe-Fe. Cette augmentation de la température de Curie est due essentiellement à un effet magnétovolumique. Les sites  $2e - 2e$  sont le siège d'interactions négatives. Nous présentons sur le tableau II.1. 4 les distances interatomiques de la phase hexagonale  $\text{SmFe}_{9-x}\text{Mo}_x$  relatif à  $x = 0.3$ . Nous pouvons voir que la distance fer(  $2e - 2e$  ) est égale à 2.38 Å. A fin d'améliorer encore plus les propriétés magnétique de cet alliage nous procéderons à l'insertion du carbone dans la maille. Cette étude sera discutée dans la partie trois de ce manuscrit.

Site	Distance (Å)	Nombre d'atomes proches voisins	Notation
$6l$	2.45	4	$3g$
	2.46	2	$6l$
	2.74	2	$2e$
	2.44	2	$3g$
$2e$	2.38	1	$2e$
	2.62	6	$3g$
	2.74	6	$6l$
$3g$	2.44	2	$6l$
	2.46	4	$3g$
	2.62	2	$2e$

TAB. II.1. 4. Distances interatomiques de la phase hexagonale  $\text{SmFe}_{9-x}\text{Mo}_x$  relatif à  $x = 0.3$ . Les distances sont calculées dans un rayon de 2.81 Å

### II.1.3.2 Aimantation

L'isotherme d'aimantation des composés  $\text{SmFe}_{9-x}\text{Mo}_x$  mesurés à 4 K nous a permis de remonter à l'aimantation à saturation  $M_S$  de cette phase. Celle-ci a été déterminée en utilisant la loi  $M(H) = M_S + a/H^2$ . Le moment magnétique moyen du fer a été calculé à partir des moments magnétiques saturés avec le moment du samarium considéré comme antiparallèle et égal à  $0,9 \mu_B$ .

On remarque que l'aimantation à saturation du 1/9 est supérieure à celle des composés homologues d'équilibre  $R\bar{3}m$ .

Composé	$M_S(4K)$ uem/g	$M_S(4K)$ $\mu_B$ /f.u	$\mu_{\text{Fe}}$ /atFe
$\text{SmFe}_{9-x}\text{Mo}_x$	137,78	16,26	1,94

TAB. II.1. 5. Moment magnétique moyen du fer des différents composés

Rappelons que aucune valeur pour l' aimantation à saturation n'est donnée dans la littérature en  $\mu_B/g$  ou encore  $\mu_{\text{Fe}}$  par atome de fer pour cette phase non connue jusqu'alors. On choisit de remonter à ces valeurs afin de pouvoir comparer des valeurs comparables entre les différentes phases équilibre et précurseurs. Ceci est le cas pour toute les phases traitées dans ce travail.





## Chapitre II.2

# Étude des systèmes hexagonaux du $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$

Parmi les composés  $\text{R}_3(\text{Fe},\text{M})_{29}$ , ceux à l'yttrium sont particulièrement intéressants. L'yttrium étant non magnétique, l'étude des propriétés magnétiques, et plus particulièrement l'anisotropie magnétocristalline peut être considérée comme une étape préalable pour pouvoir ensuite étudier des systèmes, plus complexes, à base de terre rare magnétique. En effet, cet élément non magnétique nous permet de remonter à la contribution du sous réseau du fer. Le composé  $\text{Y}_3(\text{Fe},\text{M})_{29}$  a été synthétisé pour différents métaux de transition par la méthode conventionnelle de fusion suivie de recuit (1173 K à 1273 K) tel que le Ti, V, Cr. Une étude [71] a révélé que pour des recuits à basses températures suivis de trempe, une nouvelle phase est formée, qui, à partir d'analyse des rayons X peut être considérée comme une structure désordonnée  $\text{CaCu}_5$  ou bien la structure  $\text{TbCu}_7$ . Une analyse Rietveld menée sur les différents échantillons a démontré que pour une température de recuit "non appropriée" on est en présence de la phase 1/12. La mesure de la température de Curie démontre qu'une nouvelle phase pure est obtenue pour un recuit égal à 850 °C. Le modèle de départ adopté pour l'affinement est une structure  $\text{CaCu}_5$  de groupe d'espace  $P6/mmm$  avec un site pour la terre rare  $\text{Y}(1a)$  et deux sites pour le fer  $2c$  et  $3g$ . Cependant un médiocre facteur d'accord est obtenu ( $R_B = 30.32$ ). Il en était conclu donc que le modèle structural adopté n'est donc pas le bon. Une modification a été donc introduite afin d'obtenir un meilleur accord entre l'intensité diffractée et celle calculée, ceci en ajoutant deux autres sites pour le fer ; le  $2e$  et le  $6l$ . Le meilleur résultat obtenu correspond à un taux d'occupation différent de celui de la structure  $\text{CaCu}_5$  ( $R_B = 5.21$ ). Le site de substitution du V n'étant pas déterminé vu la proximité des numéros atomiques respectifs du fer et du vanadium. Cette structure étant identifiée comme étant la  $\text{TbCu}_7$ . Nous essayerons dans le présent chapitre de conclure quant à l'existence de la phase précurseur obtenue à plus basse température et de déterminer la stœchiométrie exacte de cette phase jusqu'alors connue sous le nom de  $\text{TbCu}_7$ .

### II.2.1 Étude structurale

Nous présentons sur la figure II.2. 1 l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X pour les températures de recuit respectives 1190 °C, 875 °C et 825 °C. Nous pouvons constater une grande différence entre le premier diagramme relatif à la phase 3/29 partiellement substituée au molybdène et celui relatif au recuit effectué à 825 °C. En effet, le DRX du composé recuit à 825 °C montre un système de raies plus simple que celui de la phase 3/29. En suivant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la température de recuit, on voit apparaître progressivement les pics

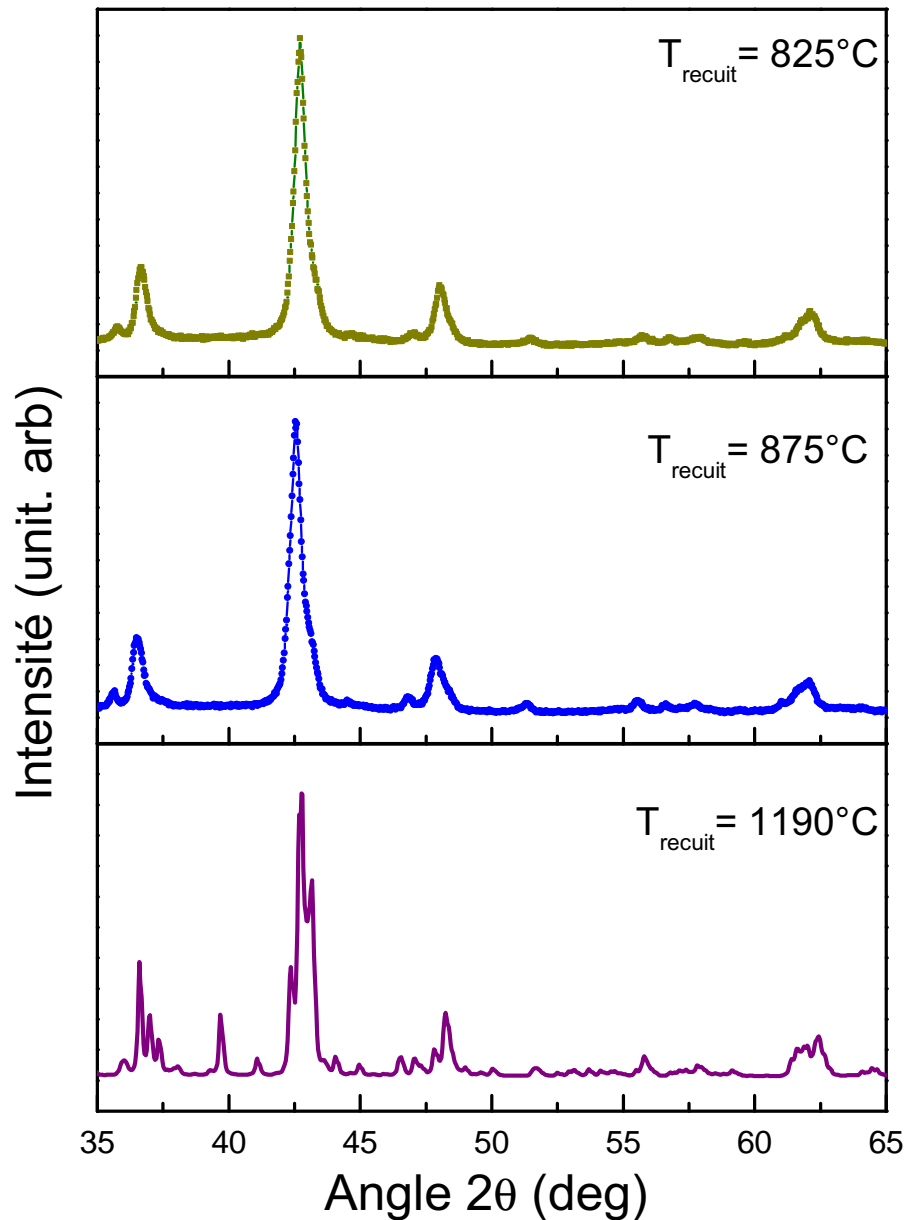


Fig. II.2. 1. Évolution des DRX du composé  $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$  lors du recuit.

caractéristiques de la phase monoclinique ; la (041) et (332). Ceci laisse supposer un changement de structure lors du recuit. Ce changement de structure se fait vers un système de plus haute symétrie en diminuant la température. Comme la famille R–T de composé dérive de la structure  $\text{CaCu}_5$ , on peut envisager que le changement de structure se fait vers une structure hexagonale. On soupçonne donc l'existence d'une nouvelle phase hors équilibre parente de celle d'équilibre. L'étape préliminaire reste de déterminer la température de recuit la plus adaptée qui correspondrait à la meilleure microstructure. Notons que la température de recuit doit être inférieure à celle correspondant à la phase d'équilibre et donnant une phase pure. Elle doit être aussi suffisante pour garantir une réaction totale pour éviter de libérer du fer.

L'affinement Rietveld confirme que cette phase est hexagonale et appartient au groupe d'espace  $P6/mmm$ . On note également la présence de phases minoritaires formées par des oxydes de samarium. Aucune trace de phase contenant le molybdène n'est décelée, ceci dans la limite des rayons X. L'affinement a été mené conformément aux considérations suivantes :

Position atomique	Occupation	$s = 0$	$s = 0.22$	$s = 0.42$
		CaCu <sub>5</sub>	TbCu <sub>7</sub>	1/10
Sm(1 <i>a</i> ) : (0,0,0)	$1 - s$	1	0.78	0.58
Fe (2 <i>c</i> ) : ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ )	$2(1 - s)$	2	2	0
Fe(6 <i>l</i> ) : ( $x, 2x, 0$ )	$6s$	0	0	2
Fe (3 <i>g</i> ) : ( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ )	3	3	3	3
Fe (2 <i>e</i> ) : (0,0, $z$ )	$2s$	0	0.44	0.84

TAB. II.2. 1. Positions de Wickoff pour la maille  $P6/mmm$  sur-stœchiométrique en  $M$  en fonction de  $s$

- La structure de base pour l’affinement est la structure hexagonale de groupe d’espace  $P6/mmm$ . Ceci, conformément au modèle des lacunes précédemment établi : Dans la structure  $P6/mmm$ ,  $s$  atomes de samarium en position 1*a* (0,0,0) sont substitués par  $2s$  (dumbbell) atomes de fer disposés de chaque côté de la lacune de samarium dans la position 2*e* (0,0, $\pm z$ ). Ce modèle tient compte de la distorsion provoquée par la lacune. En effet, la paire volumineuse affecte les positions des atomes de fer aux sites 6*c* qui se déplacent vers des positions plus générales c’est à dire 6*l* ( $x, 2x, 0$ ) avec  $x < \frac{1}{3}$ . Ainsi, seuls  $(2 - 6s)$  atomes de fer restent en position 2*c* avec  $6s$  atomes de fer en 6*l*. Le tableau II.2. 1 donne les positions atomiques ainsi que le taux d’occupation des différentes stœchiométrie selon le modèle des lacunes généralisé.
- La phase 3/29 étant monoclinique avec deux sites non équivalents pour la terre rare et neuf pour le fer, le molybdène se substitue sur deux sites différents, soit le 4*e*1 et le 4*e*2. Comme la position du molybdène dans la structure hexagonale doit correspondre au site de substitution dans la structure parente 3/29, il est difficile d’établir la position du molybdène dans la structure hexagonale. Et puisque le domaine d’existence de la phase 3/29 est très restreint et est cerné par celui de la phase 2/17 et la 1/12, la phase hexagonale de la 3/29 doit être probablement cernée par celles de la phase précurseur de la phase 2/17 et de la phase précurseur de la 1/12. La phase hexagonale précurseur de la 2/17 étant identifiée comme ayant la stœchiométrie 1/9 et comme la teneur est proche de la 2/17, on peut supposer que la phase hors équilibre de la 3/29 ne doit pas s’éloigner de la stœchiométrie 1/9. De même, la phase hexagonale précurseur de la 1/12 étant identifiée comme ayant la stœchiométrie 1/10, on peut supposer que la phase hors équilibre de la 3/29 ne doit pas s’éloigner aussi de la stœchiométrie 1/10. En résumé, il est fort probable que la phase hexagonale précurseur de la phase 3/29 soit comprise entre la stœchiométrie de la phase 1/9 et la 1/10.

Site	$R_B$
2 <i>e</i>	1.74
6 <i>l</i>	3.709
6 <i>l</i> et 2 <i>e</i>	2.1

TAB. II.2. 2. Facteurs d’accord  $R_B$  en fonction des différents sites cristallographiques

- Le molybdène est situé en 9*e* dans la phase 1/9 et en 6*l* dans la phase 1/10. Nous avons tout d’abord procédé à l’affinement en positionnant le molybdène statistiquement sur ces deux sites simultanément, et par la suite sur chacun de ces deux sites individuellement. Les facteurs d’accord obtenus montrent que la meilleure solution correspond au molybdène situé en position 2*e*. Les résultats sont reportés dans le tableau II.2. 2, il apparaît donc évident que la substitution se fait sur ce site.

L’affinement du DRX II.2. 2 nous a permis de remonter aux positions atomiques et aux domaines de diffraction auto-cohérents pour la phase majoritaire ainsi qu’aux paramètres de maille pour les

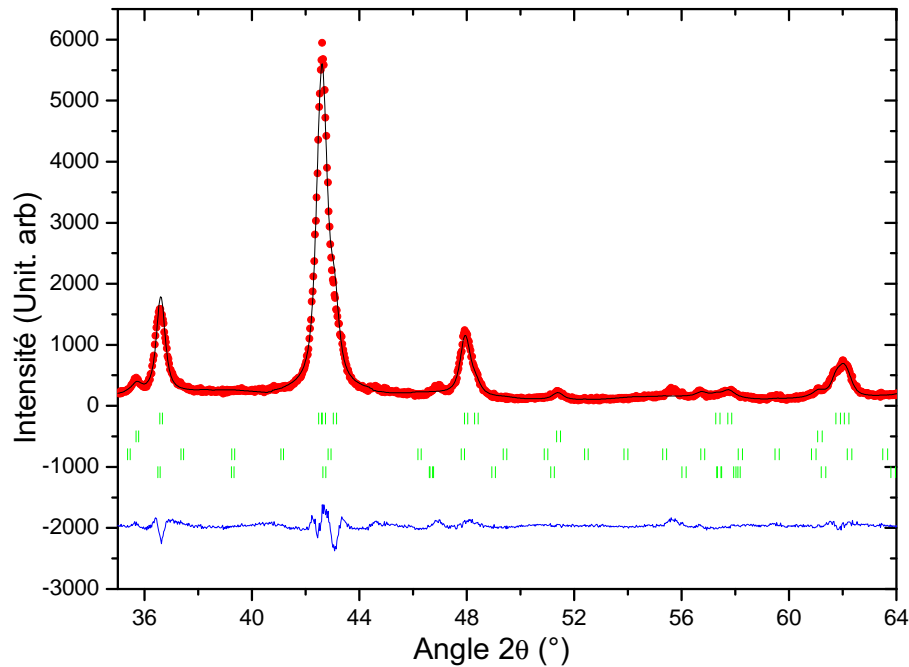


Fig. II.2. 2. Affinement Rietveld de la phase hexagonale, précurseur de la d'équilibre 3/29

Paramètres de maille	$x = 0.6$
$a$ (Å)	4.9103
$b$ (Å)	4.9103
$c$ (Å)	4.2006
$x\{6l\}$	0.286
$z\{2e\}$ (Fe)	0.285
$R_B$ (%)	4.57
$\chi^2$	1.75
$D$ (Å)	193

TAB. II.2. 3. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase hexagonale, précurseur de la d'équilibre 3/29

différents taux de substitution. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.2. 3.

La largeur des raies observées est typique de l'état nanocristallin avec un diamètre de diffraction autocohérente égal à 19 nm.

Une fois le site de substitution déterminé, nous avons refait l'affinement pour différentes valeurs de  $s$ . Ces valeurs correspondent aux différentes stœchiométries vérifiées par le modèle des lacunes. Sur la figure II.2. 3, nous avons porté l'évolution du facteur d'accord  $R_B$  en fonction de  $s$ . Cette courbe illustre que le meilleur facteur d'accord est obtenu pour une valeur de  $s$  égale à 0.39. Cette valeur de  $s$  correspond à la stœchiométrie 1/9.5 : C'est une nouvelle phase, jamais mise en évidence auparavant. Ce résultat met ainsi en défaut la structure  $\text{TbCu}_7$  annoncée dans la littérature. Rappelons encore une fois, que les structures 1/12, 3/29 et 2 /17 dérivent de la structure  $\text{CaCu}_5$ . Ces structures ordonnées sont formées de plans contenant des atomes de terre rare et d'autres de métal de transition et de plans ne contenant que le métal de transition. La principale différence entre ces structures ordonnées réside dans les plans contenant  $R$  et  $M$ , où les atomes de terre rare sont remplacés par des dumbbells de fer selon différents modes respectifs à chacune de ces

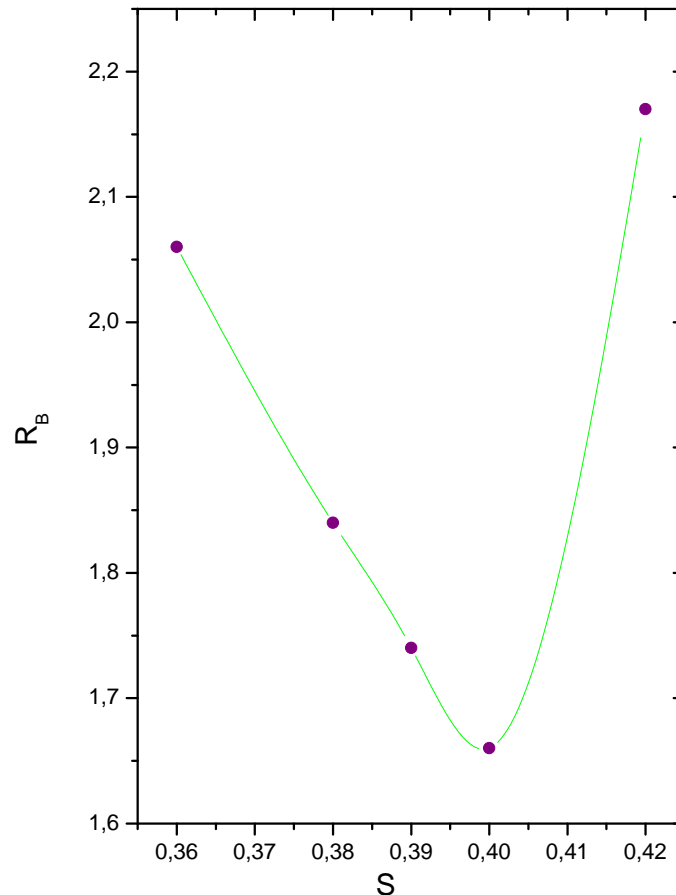


Fig. II.2. 3. Evolution du facteur d'accord  $R_B$  avec  $s$  relatif à la phase hexagonale, précurseur de la phase d'équilibre 3/29

trois phases. En utilisant la matrice de passage liant les deux structures  $\text{CaCu}_5$  et 3/29, la direction [001] de la 1/5 est équivalente à celle [102] de la 3/29. Le plan (102) correspond donc au plan contenant  $R$  et  $M$ . Les atomes  $M$  non dumbbells forment des hexagones autour de la terre rare et les sites dumbbells. La distance du centre de l'hexagone autour de la terre rare est supérieure à la distance moyenne entre le centre formé par les sites dumbbells contenus dans l'hexagone des sites non dumbbells dans la structure 3/29. Ceci implique que les atomes se resserrent autour des sites dumbbells au centre de l'hexagone.

## II.2.2 Propriétés magnétiques

### II.2.2.1 Température de Curie

Comme pour les composés parents d'équilibre, la température de Curie de la nouvelle phase a été mesurée en ampoule de silice scellée sous vide secondaire avec un champ appliqué de 1000 Oe. Nous présentons sur la figure II.2. 4 la mesure de la température de Curie correspondante. La température d'ordre mesurée est égale à 492 K. Comme pour le cas de la phase 2/17 et sa phase précurseur hors équilibre (1/9), la température de Curie de cette dernière est supérieure à celle d'équilibre qui est égale à 459 K. Il y a donc une amélioration de la température de Curie qui est de l'ordre de 7%. Cette phase hexagonale possède la température de Curie la plus élevée comparée à celles des phases précurseurs 1/9 et 1/10. Ceci peut provenir du fait qu'il y a presque autant de paires de substitution que dans sa phase parente d'équilibre contrairement aux deux autres

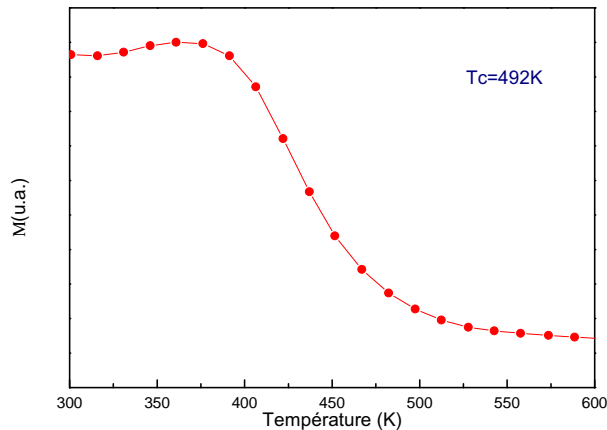


Fig. II.2. 4. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase hexagonale, précurseur de la phase d'équilibre 3/29

phases.

Site	Distance (Å)	Nombre d'atomes proches voisins	Notation
6l	2.46	4	3g
	2.44	2	6l
	2.73	2	2e
	2.76	2	3g
2e	2.39	1	2e
	2.61	6	3g
	2.73	6	6l
3g	2.44	2	6l
	2.45	4	3g
	2.61	2	2e

TAB. II.2. 4. Distances interatomiques de la phase hexagonale  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$ . Les distances sont calculées dans un rayon de 2.81 Å

Comme c'est le cas pour les autres phases, la température de Curie est principalement gouvernée par les interactions fer-fer. Celles-ci sont étroitement liées aux distances atomiques fer-fer, comme l'atteste la courbe de Slater. Le tableau II.2. 4 illustre les distances entre les différents sites. On peut voir que sur le site des haltères, la distance interatomique est de 2.39 Å, valeur inférieure à 2.45 Å seuil des interactions ferromagnétiques.

### II.2.2.2 Champ Coercitif

Dans le but de la recherche de l'état nanocristallin susceptible de conduire à de bonnes caractéristiques extrinsèques, des recuits à différentes températures ont été effectués sur nos échantillons. À chaque température de recuit une mesure  $M(H)$  est effectuée afin de remonter au champ coercitif. Deux exemples de mesures sont présentés sur la figure respectivement aux recuits de 750 °C (II.2. 5) et de 875 °C (II.2. 6). Une différence est bien visible.

Cette étude nous a permis d'établir la courbe d'évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit (Fig. II.2. 7), donc en fonction de la taille des particules magnétiques. Cette

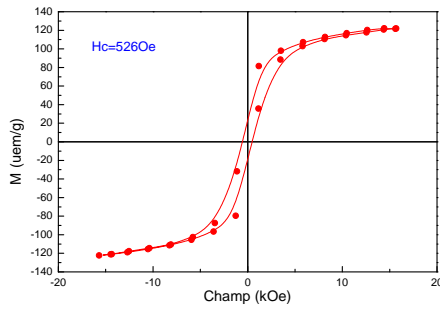


Fig. II.2. 5. Cycle d'hystérésis du composé  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$  recuit à  $750^\circ\text{C}$ .

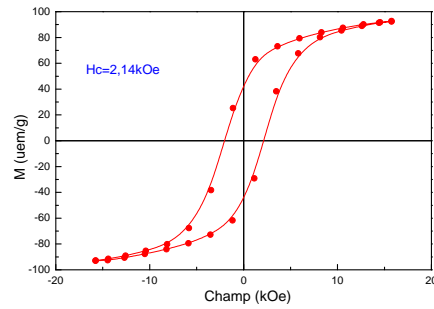


Fig. II.2. 6. Cycle d'hystérésis du composé  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$  recuit à  $875^\circ\text{C}$ .

courbe révèle que la microstructure la plus favorable à de meilleures propriétés magnétiques correspond à une température de recuit égale à  $850^\circ\text{C}$ .

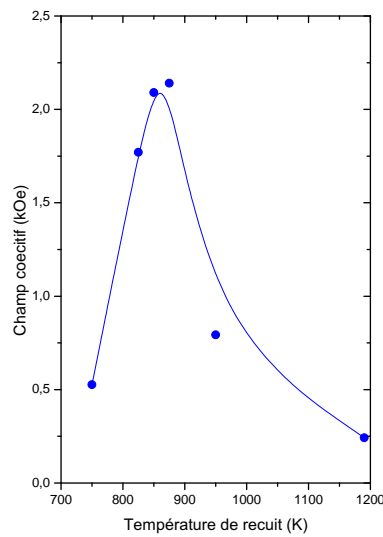


Fig. II.2. 7. Évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit du composé hexagonal, précurseur de la d'équilibre 3/29

Composé	$M_S(10\text{K})$ uem/g	$M_S(10\text{K})$ $\mu_B/\text{f.u}$	$\mu\text{Fe}/\text{atFe}$
$\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$	105.33	13.08	1.27

TAB. II.2. 5. Moment magnétique moyen du fer dans le composé  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$

L'isotherme d'aimantation du composé  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$  mesurée à 10 K nous a permis de remonter à l'aimantation à saturation  $M_S$  de cette phase grâce à la loi d'approche à la saturation (Tableau II.2. 5).





## Chapitre II.3

# Étude des systèmes $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{10}$

### II.3.1 Étude structurale

Un système physique est une quantité de matière fixée, de composition définie. Si le système comporte N constituants, la composition est définie par N-1 concentrations. L'usage en métallurgie est de noter les compositions en pourcentage massique ou bien atomique. Pour les diagrammes de phases ternaires, on utilise généralement des représentations correspondant à des projections particulières de façon à se ramener à deux variables. A notre connaissance il n'y a pas de diagramme de phase ternaire Sm-Fe-M où M est un métal de transition. Seules quelques références bibliographiques se réfèrent à des phases pseudo ternaires spécifiques. L'un des rares diagrammes de phase des systèmes intermétalliques est celui du Y-Fe-Mo.

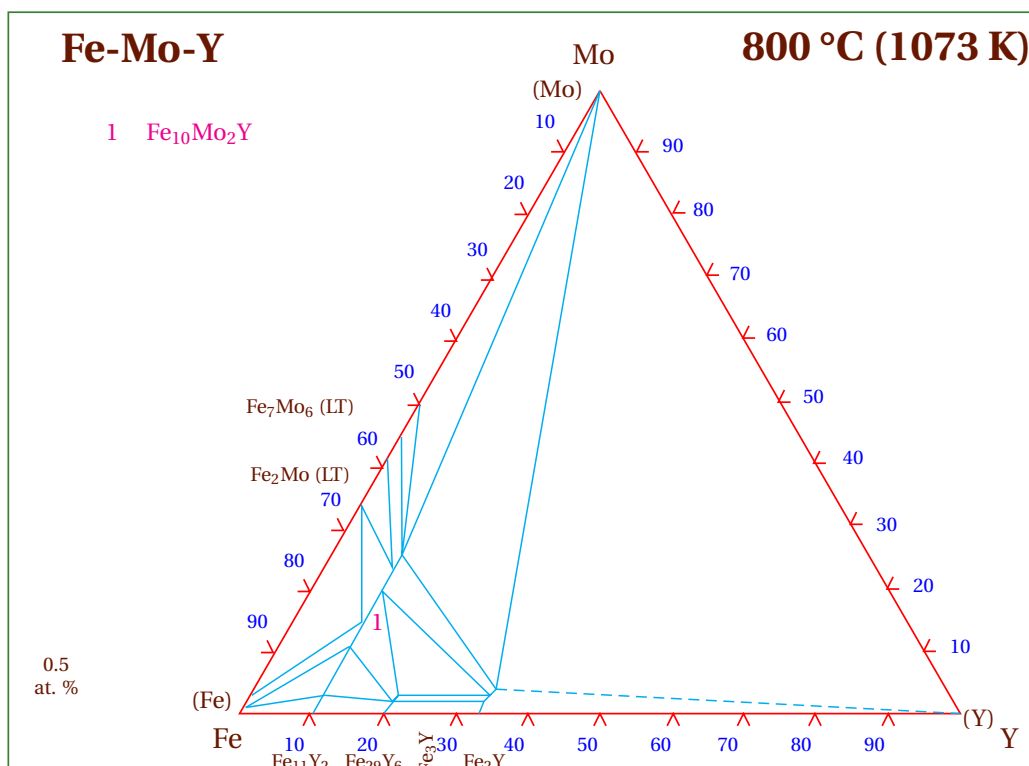


Fig. II.3. 1. Diagramme ternaire relatif aux composés Y-Fe-Mo.

Nous présentons sur la figure II.3. 1 le diagramme ternaire trouvé correspondant à la température

800 °C. Ces intermétalliques n'ont été que peu étudiés du fait des difficultés rencontrées lors de leurs élaboration. Avec la stœchiométrie 1/12, la phase  $\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2$  existe dans un domaine d'existence très restreint (dénomé I) ce qui rend l'élaboration de cette phase extrêmement délicate. Nous pouvons noter que sur ce diagramme correspondant à la température 800 °C, température inférieure à celle dans laquelle nous avons trouvé la phase d'équilibre 1/12, aucune phase de stœchiométrie différente et contenant Y–Fe–Mo n'est citée. Nous pouvons en conclure que outre la difficulté rencontrée pour l'élaboration de la phase 1/12 avec Sm–Fe–Mo, vu la non existence d'un diagramme de phase y correspondant, nulle référence ne cite la présence d'autres phases présentes à plus basse température que les phases d'équilibres.

La phase  $\text{TbCu}_7$  a été longtemps considérée comme phase précurseur des phases d'équilibres  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  [64, 72, 73] et  $\text{ThMn}_{12}$  [74]. Cette phase précurseur est une phase métastable obtenue en couches minces par pulvérisation [75], par la méthode des rubans [64] ou bien par broyage à haute énergie suivi de recuit [76].

La phase hors équilibre de la structure 1/12 obtenue par des méthodes hors équilibre n'est pas connue. Dans la littérature, on parle de la phase  $\text{TbCu}_7$  ou bien de la phase  $\text{CaCu}_5$  or aucune de ces deux phase ne correspond à la bonne stœchiométrie que nous allons révéler dans ce chapitre.

Prenons l'exemple de l'alliage  $\text{SmTiFe}_{11}$  élaboré par hypertrempe sur rubans (rapidly quenched ribbons) : en augmentant la vitesse il y a tout d'abord l'apparition de la phase 1/12 puis une autre phase retenue par les auteurs comme étant la phase  $\text{TbCu}_7$  [77]. L'apparition progressive de cette dernière se traduit par la diminution du paramètre de maille  $a$  et l'augmentation de  $c$ . Cette phase hexagonale possède une température de Curie égale à 242 °C inférieure à celle de la phase quadratique (320 °C). En effet, pour  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{M})_{12}$  ou  $\text{M}=\text{V}, \text{Ti}$  par exemple, obtenue par "melt spinning" il a été noté que en faisant des recuits allant de 750 à 950 °C on voit apparaître progressivement les pics relatifs à la phase 1/12 (pour 950 °C), mais en dessous ils obtiennent une structure qu'ils appellent la "non 1/12" [78].

Les matériaux magnétiques préparés par broyage mécanique ou bien par « melt spinning » montrent un champ coercitif important comparé à celui obtenu par d'autres méthodes d'élaboration. Ceci est probablement dû à la taille nanométrique des alliages obtenus. Une coercitivité autour de 8 kOe est obtenue pour  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$  nitruré élaboré par broyage mécanique et « melt spinning » [79, 80].

En étudiant les conditions d'élaboration optimales de ruban  $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ , l'équipe de Jinbo Yang *et al.* [81] a démontré que la phase 1/12 est obtenue à partir d'une vitesse de roue égale à 30m/s. En augmentant la vitesse, les pics caractéristiques de la phase disparaissent progressivement jusqu'à avoir un diagramme de rayons X présentant un système de raies simplifiées que Pinkerton *et al.* [82] ont attribué au passage à la structure désordonnée  $\text{TbCu}_7$ . Une étude sur l'évolution du champ coercitif en fonction de la température a été également entreprise. Le meilleur coercitif est obtenu pour un recuit sous vide secondaire compris entre 820 et 870 °C, ce qui correspond à la meilleure microstructure. Ces auteurs ont dû avoir la phase hors équilibre de la phase 1/12, qui correspond à la stœchiométrie 1/10 et non pas la phase 1/7. Notons qu'aucun affinement n'a été fait au cours de ces travaux.

La phase type  $\text{CaCu}_5$  est constituée d'un atome de R de coordonnée  $1a$  et de deux sous-réseaux 2M de positions  $2c$  ( $1/3, 2/3, 0$ ) et  $3g$  ( $1/2, 0, 1/2$ ). Cet arrangement conduit à deux types de couches : la première couche, les atomes R sont centrés dans les hexagones M, tandis que la seconde ne contient que des atomes M. L'approche structurale adoptée est expliquée dans la suite.

Le diagramme des rayons X montre que la phase hexagonale  $P6/mmm$  obtenue est majoritaire avec la présence de faible quantité d'oxyde. La coercitivité de la phase est donc déduite de l'affinement Rietveld. La valeur ajustée de  $s$  pour la phase précurseur hexagonale est égale à 0.42. La phase pure  $\text{SmFe}_{12}$  n'existe pas dans le diagramme de phase d'équilibre. Cependant des travaux

ont reporté l'existence de cette phase en couche mince obtenue par pulvérisation.

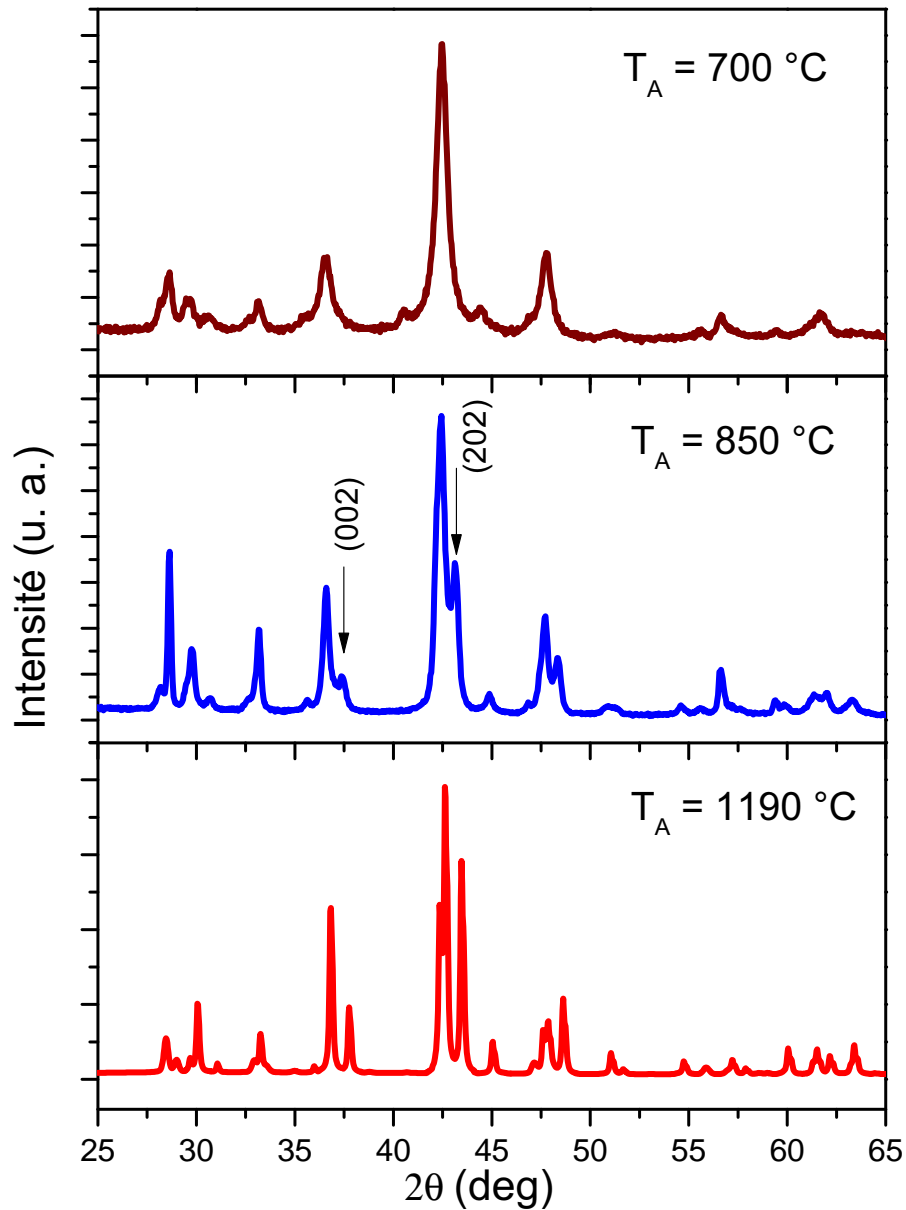


Fig. II.3. 2. Évolution du DRX du composé  $\text{SmFe}_{10.5} \text{Mo}_{1.5}$  lors du recuit.

Nous présentons sur la figure II.3. 2 l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X pour des températures de recuit de 1190 °C, 850 °C et 700 °C. Nous pouvons déceler une grande différence entre le premier diagramme relatif à la phase 1/12 partiellement substituée au molybdène et celui recuit à 700 °C.

Rappelons que la phase 1/12 est caractérisée par une substitution ordonnée d'atomes de samarium et peut être considérée comme une surstructure de la structure hexagonale  $P6/mmm$ . Nous pouvons remarquer que pour la température intermédiaire de recuit 850 °C, les pics (202) et (002) commencent à apparaître. Ces pics sont caractéristiques de la phase quadratique  $\text{ThMn}_{12}$ .

L'affinement Rietveld figure II.3. 4 confirme que cette phase est hexagonale et appartient au groupe d'espace  $P6/mmm$ . On note également la présence de phases minoritaires formées par des oxydes de samarium. Aucune trace de phase contenant le molybdène n'est décelée ceci dans la limite des X. Cet affinement a été mené conformément aux relations géométriques liant les deux structures

apparentées soit la structure  $P6/mmm$  et la structure  $I4/mmm$ . Ces relations sont résumées dans le tableau II.3. 1.

D'après ces relations, la moitié des sites  $8i$  de la structure quadratique proviennent du site  $2e$ , l'autre moitié dérive des sites  $6l$  de la structure hexagonale. Nous avons basé l'analyse Rietveld sur les considérations suivantes :

- La position du molybdène dans la structure hexagonale doit correspondre au site de substitution dans la structure parente  $\text{ThMn}_{12}$ . Le site de substitution du molybdène dans la structure parente quadratique étant le  $8i$ , les sites hôtes possibles sont le  $2e$  ou bien le  $6l$ .
- Nous avons commencé l'étude par répartir statistiquement le molybdène sur les deux sites simultanément, puis sur chacun des sites individuellement.
- Au cours de l'affinement, nous avons corrigé le taux de molybdène, le taux de lacunes  $s$  suivant le modèle explicité dans le chapitre précédent.

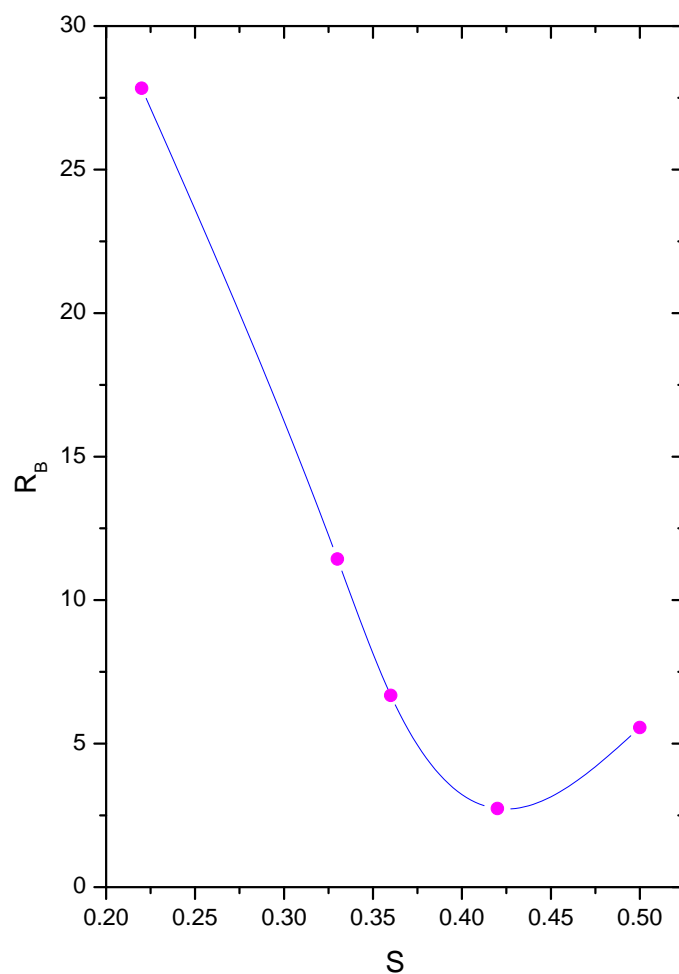


Fig. II.3. 3. Évolution du facteur d'accord  $R_B$  avec  $s$  relatif à  $x=1.5$

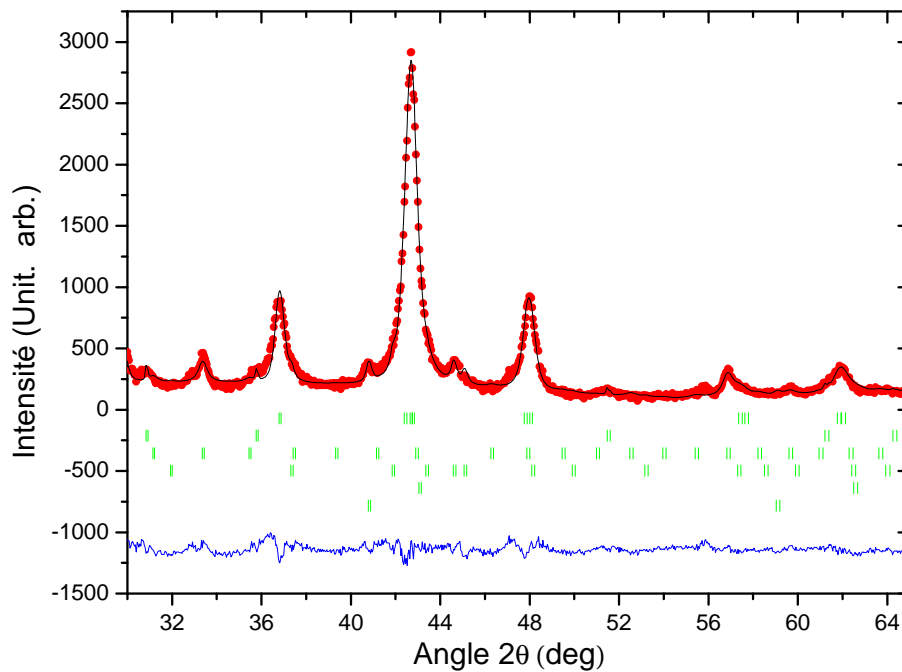
Nous avons pu voir que le meilleur facteur d'accord correspond au molybdène positionné sur le site  $6l$ . L'évolution du facteur d'accord  $R_B$  (figure II.3. 3) montre clairement, pour tous les taux de Mo, que le meilleur facteur d'accord, entre les intensités diffractées expérimentale et théorique, est atteint avec la valeur de  $s = 0.42 \pm 0.01$ . Ce résultat montre que la phase hexagonale précurseur de la phase  $1/12$  correspond bien à la stœchiométrie  $1/10$ .

Les positions atomiques, le nombre d'atomes pour les différentes positions de cette nouvelle phase hexagonale sont rapportés dans le tableau II.3. 1 en fonction du taux  $s$  de lacunes de la terre rare. Ceci confirme le modèle établi pour les systèmes lacunaires  $\text{R}_{1-s}\text{M}_{5+2s}$ .

Position atomique	Occupation	$s = 0$	$s = 0.22$	$s = 0.42$
		CaCu <sub>5</sub>	TbCu <sub>7</sub>	1/10
Sm(1 <i>a</i> ) : (0,0,0)	$1 - s$	1	0.78	0.58
Fe (2 <i>c</i> ) : ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ )	$2(1 - s)$	2	2	0
Fe(6 <i>l</i> ) : ( $x, 2x, 0$ )	$6s$	0	0	2
Fe (3 <i>g</i> ) : ( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ )	3	3	3	3
Fe (2 <i>e</i> ) : (0,0, <i>z</i> )	$2s$	0	0.44	0.84

TAB. II.3. 1. Positions de Wickoff pour la maille  $P6/mmm$  sur-stœchiométrique en  $M$  en fonction de  $s$ 

Quadratique	Hexagonale
$2a(0, 0, 0)$	$\rightarrow 1a(0, 0, 0)$
$8i(x, 0, 0)$	$\rightarrow 2e(0, 0, z)$
$8i(x, 0, 0)$	$\rightarrow 1/2 6l(x, 2x, 0)$
$8j(x, 0.5, 0)$	$\rightarrow 1/2 6l(x, 2x, 0)$
$8j(x, 0.5, 0)$	$\rightarrow 1/3 3g(1/2, 0, 1/2)$
$8f(0.25, 0.25, 0.25)$	$\rightarrow 2/3 3g(1/2, 0, 1/2)$

TAB. II.3. 2. Évolution des positions atomiques de la structure hexagonale  $P6/mmm$  vers la structure quadratique  $I4/mmm$ .Fig. II.3. 4. Affinement Rietveld de la phase  $Sm(Fe, Mo)_{10}$  relative à  $x = 1.5$ 

L'affinement du DRX nous a permis de remonter aux positions atomiques et aux domaines de diffraction auto-cohérents pour la phase majoritaire et aux paramètres de maille pour les différents taux de substitution. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.3. 3.

Le caractère nanocristallin de la phase 1/10 est révélé par la taille des domaines autocohérents qui varie entre 20 et 45 nm en fonction du taux de molybdène. La figure II.3. 5 rapporte l'évolution des

	$x = 1$	$x = 1.5$	$x = 2$
$a$ (Å)	4.879	4.882	4.888
$c$ (Å)	4.241	4.261	4.253
$\chi^2$	4.37	4.35	3.55
$R_B$	1.92	2.72	2.10
$x\{6l\}$	0.282	0.284	0.281
$z\{2e\}$	0.285	0.286	0.285

TAB. II.3. 3. Paramètres de maille  $a$  et  $c$ , facteurs d'accord  $R_B, \chi^2$  obtenus par affinement par la méthode Rietveld de la phase hexagonale.

paramètres de maille en fonction du taux de substituants.

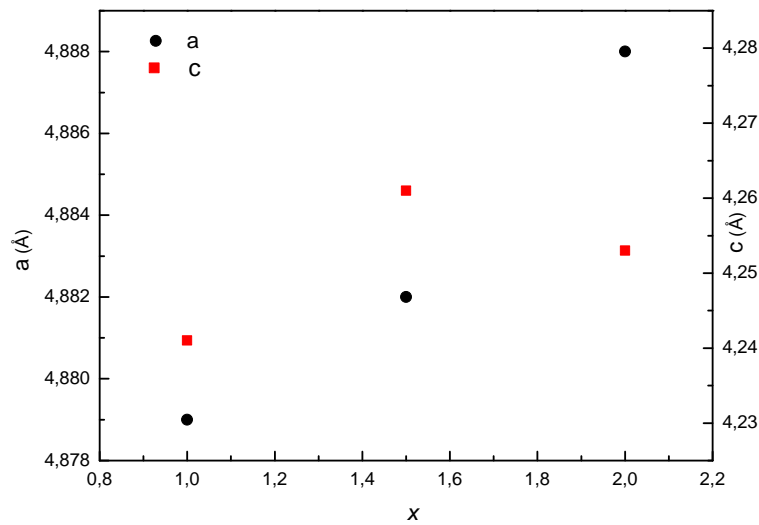


Fig. II.3. 5. Évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase 1/10 en fonction de  $x$

Nous pouvons constater que l'enrichissement en molybdène provoque une augmentation des paramètres de maille traduisant un effet stérique introduit par le molybdène, atome plus volumineux que le fer. Le paramètre  $a$  suit une évolution croissante avec  $x$  plus prononcée à partir de  $x=1.5$ . Ceci correspond à une augmentation relative de l'ordre de  $1.2 \times 10^{-2}$ /atome de Mo. Le paramètre  $c$  par contre, il augmente dans un premier lieu puis diminue. Ceci correspond à une diminution relative de l'ordre de  $1.6 \times 10^{-2}$ /atome de Mo. Les atomes de molybdène se situent en position  $6l$  où ils coexistent avec les atomes de fer. Les positions atomiques sont peu affectées par la substitution.

## II.3.2 Étude par microscopie électronique par transmission

La figure II.3. 6 représente une micrographie en champ clair du composé 1/10. L'aspect visible est un aspect granulaire. En faisant une statistique de la taille des grains, on a pu dresser l'histogramme correspondant à la phase hexagonale II.3. 8. La distribution est centrée sur une taille moyenne de l'ordre de 35 nm. Ce résultat est en bon accord avec la taille moyenne de grains trouvée par analyse Rietveld.

La figure II.3. 7 représente une diffraction électronique du composé 1/10. Elle montre un système d'anneaux concentriques confirmant l'aspect polycristallin de cet échantillon, une distribution de grains fins désorientés les uns par rapport aux autres.

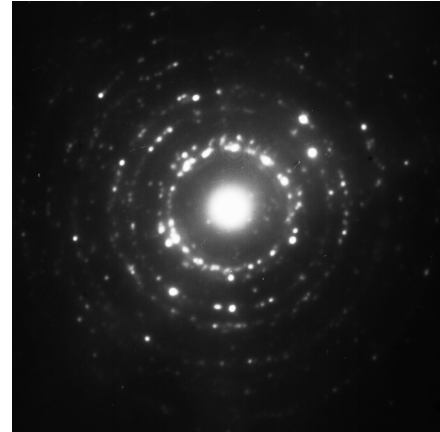
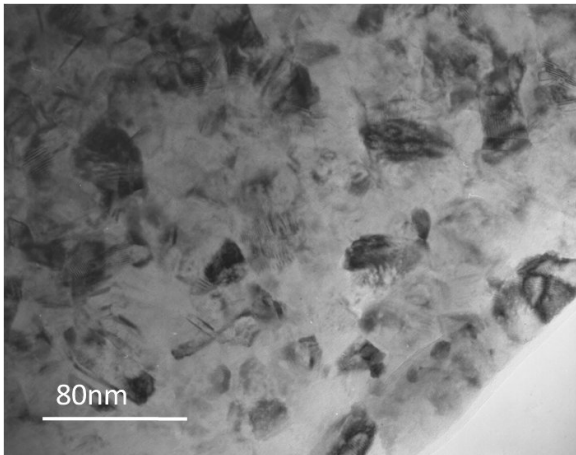


Fig. II.3. 6. Image conventionnelle du composé  $Sm(Fe,Mo)_{10}$

Fig. II.3. 7. Diffraction électronique du composé  $Sm(Fe,Mo)_{10}$

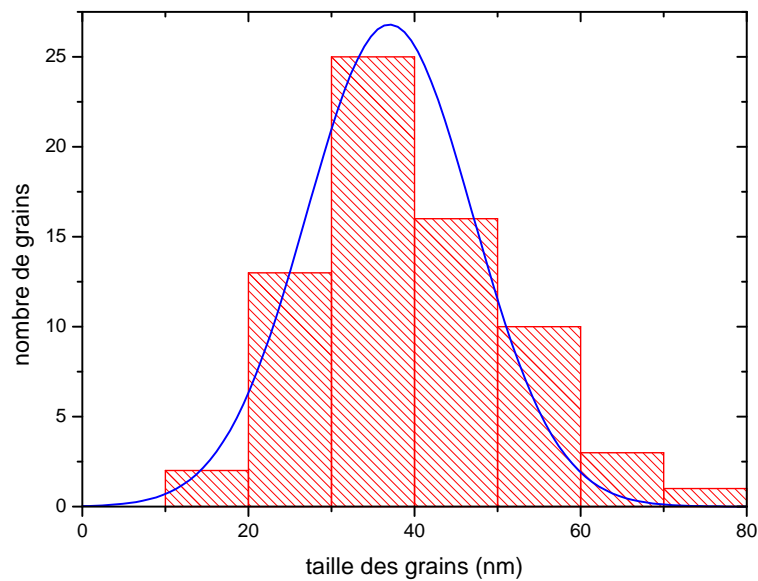


Fig. II.3. 8. Histogramme de distribution des grains du composé  $Sm(Fe,Mo)_{10}$

## II.3.3 Propriétés magnétiques

### II.3.3.1 Température de Curie

La courbe donnant la variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $Sm(Fe,Mo)_{10}$  est illustrée sur la figure II.3. 9. La température de Curie correspondante est égale à 478 K. En suivant la courbe de variation de la température de Curie en fonction du taux de substitution  $x$  II.3. 10, nous avons pu voir que la courbe présente un maximum en  $x=1$  ; au-delà la substitution au molybdène n'est plus bénéfique :

dans un premier lieu, la substitution du fer par un atome non magnétique, le Mo, entraîne une augmentation des distances fer-fer les plus courtes renforçant ainsi les interactions d'échange positives. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la température de Curie. Ce sont les distances

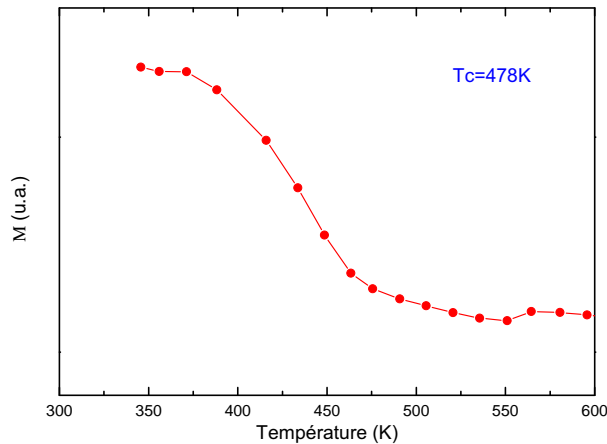


Fig. II.3. 9. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $Sm(Fe,Mo)_{10}$ .

les plus courtes qui sont le siège des interactions négatives. Après substitution, ces distances basculent vers des valeurs renforçant l'interaction d'échange qui vire vers des valeurs plus positives. Nous remarquons que les températures de Curie de la phase 1/10 pour les différents taux de molybdène évoluent de la même manière que ceux de la phase parente d'équilibre. Cependant, pour la valeur approximative de  $x=1.3$  la température de Curie de la phase d'équilibre reste supérieure à celle de la phase hexagonale correspondante. Au delà, c'est la phase hexagonale hors équilibre qui possède une température de Curie supérieure.

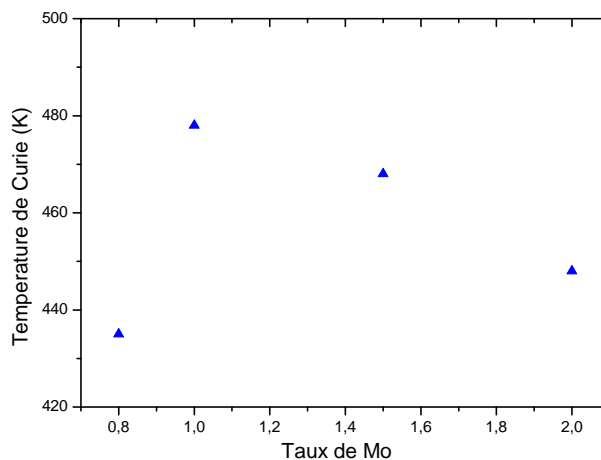


Fig. II.3. 10. Évolution de la température de Curie relative de la phase hexagonale en fonction de  $x$

### II.3.3.2 Champ coercitif

Dans le but de rechercher la meilleure microstructure susceptible de présenter de meilleures propriétés magnétiques nous avons fait des recuits à différentes températures et nous avons mesuré le champ coercitif correspondant à chacun de ces échantillons. Un exemple de mesure du cycle d'hystérésis est présenté sur la figure II.3. 11. Grâce à cette étude nous avons pu voir la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des grains.

L'évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit est présentée sur la figure II.3. 12. Le meilleur coercitif est obtenu pour la température de recuit de 850 °C.



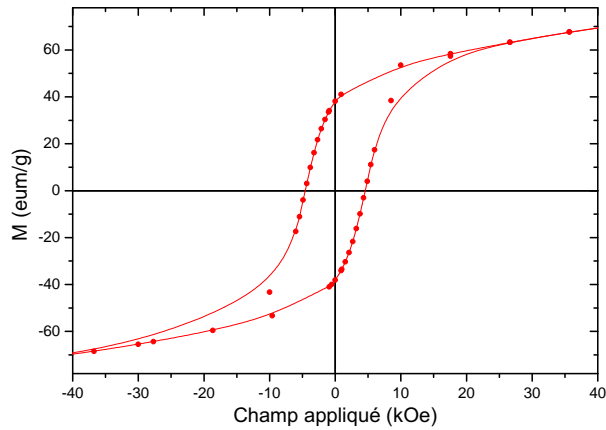


Fig. II.3. 11. Cycle d'hystérésis du  $\text{Sm} (\text{Fe},\text{Mo})_{10}$

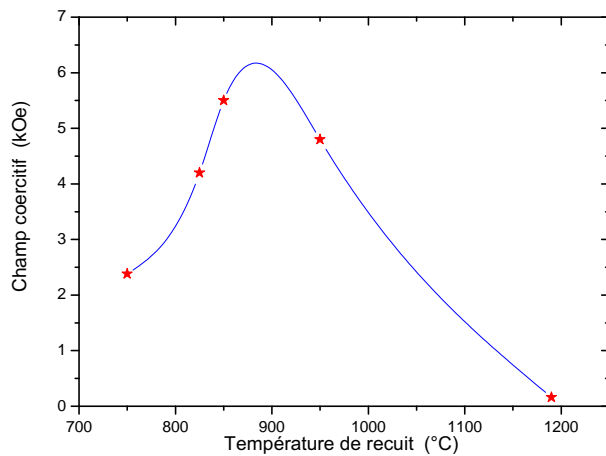


Fig. II.3. 12. Évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit

Le champ coercitif  $H_C$ , mesuré à la température ambiante, pour les différents échantillons, obéit à deux comportements antagonistes en fonction de la température de recuit. Une augmentation en fonction de la température de recuit qui correspond à une cristallisation progressive et à la diminution des défauts jusqu'à un certain maximum, puis une chute qui correspond à une augmentation de la taille des cristallites. Le maximum est de 0.55 T, associé à des tailles de domaines de diffraction autocohérents de 20 nm pour la composition  $x = 1$  de  $T_C$  égale à 478 K. La meilleure microstructure correspond donc à la phase précurseur de la phase d'équilibre 1/12.



## Conclusion partielle

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ ,  $\text{SmFe}_{12-x}\text{Mo}_x$  et  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{29-x}\text{Mo}_x$  recuits à plus basse température présentent un système de raies simplifié par rapport aux mêmes échantillons, obtenus à des températures de recuits plus élevées.

L'affinement Rietveld fait sur les DRX a révélé l'apparition de trois nouvelles phases de symétrie hexagonale cristallisant dans la structure  $P6/mmm$ . Nous avons pu remonter à la stœchiométrie respective de ces trois phases qui ne figurent pas dans le diagramme d'équilibre.

- La stœchiométrie de la phase précurseur de la phase 2/17 est la 1/9.
- La stœchiométrie de la phase précurseur de la phase 3/29 est la 1/9.5.
- La stœchiométrie de la phase précurseur de la phase 1/12 est la 1/10.

Ces résultats mettent en défaut la structure dite  $\text{TbCu}_7$  attribuée dans la littérature.

Grâce à l'analyse Rietveld nous avons pu remonter aux différents paramètres de maille de chacune des phases. Ces résultats structuraux ont été corrolés aux résultats structuraux.

Les températures de Curie respectives des phases 1/9, 1/9.5 et 1/10 sont 460, 492 et 478 K.



## **Troisième partie**

# **Étude des carbures des phases d'équilibre et leurs précurseurs**



# Introduction

L'insertion d'un élément léger dans les composés 2/17 ou bien 1/12 est d'un grand intérêt aussi bien du point de vue fondamental que technologique. D'autre part, comme la structure 3/29 est une combinaison de ces deux structures il serait intéressant d'étudier l'effet d'insertion d'éléments légers tels que l'hydrogène, l'azote ou bien le carbone sur les propriétés magnétiques de ces intermétalliques. En effet, en introduisant un élément léger dans la maille, une amélioration des propriétés magnétiques intrinsèques a été observée.

Si on considère l'exemple de la phase 2/17, la plus étudiée parmi ces trois stœchiométries, il a été montré que l'insertion d'éléments légers tels que l'hydrogène, l'azote ou le carbone dans les composés  $R_2Fe_{17}$  améliore sensiblement les propriétés magnétiques. En effet, l'insertion de ce type d'élément tend à augmenter le volume de la maille. Cette expansion provoque une augmentation des distances fer-fer, ce qui contribue à renforcer l'interaction d'échange et donne lieu donc à une augmentation spectaculaire de la température d'ordre magnétique. Notons que les nitrures  $R_2Fe_{17}N_x$  et les carbures  $R_2Fe_{17}C_y$  ont des températures de Curie largement supérieures à celles des hydrures  $R_2Fe_{17}H_z$ . Ceci est dû au fait que l'azote et le carbone sont plus volumineux que l'hydrogène. L'aimantation est aussi améliorée par rapport aux composés  $R_2Fe_{17}$  ainsi que l'anisotropie magnétocristalline.

L'insertion du carbone quant à elle, cause des modifications similaires à celles causées par l'azote aussi bien sur la structure que sur les propriétés magnétiques. Les composés  $Sm_2Fe_{17}$  sont à anisotropie planaire. Progressivement, et suite à la prise de carbone, l'anisotropie devient conique pour  $Sm_2Fe_{17}C_{0.5}$ , puis axiale pour  $Sm_2Fe_{17}C$ .

Des travaux ont montré que la prise de carbone dans les composés augmente considérablement la valeur absolue du paramètre  $A_2^0$  rendant l'anisotropie du sous réseau de terre rare plus forte. Une autre étude [83] a montré que l'accroissement du volume de la maille influence peu ce paramètre et que la présence même de l'interstitiel dans l'environnement de la terre rare est d'une grande influence.

Nous avons donc étudié l'influence de l'élément d'insertion sur chacune des phases d'équilibre ainsi que leurs phases précurseurs, jamais mises en évidence auparavant. Ceci en utilisant des connaissances acquises lors de l'étude des phases correspondantes sans insertion.

Nous avons choisi le carbone comme élément d'insertion du fait de sa stabilité, surtout qu'on vise des matériaux à applications potentielles et dont la température d'utilisation peut être élevée. L'hydrogène est très instable en fonction de la température : il peut être désorbé et donc l'alliage perd ces potentialités, tout comme l'azote qui peut participer à la décomposition de la phase comme c'est le cas dans la structure 2/17.

Dans cette partie, nous présenterons les conditions d'obtention des phases carburées ainsi que leurs caractéristiques structurales et magnétiques.





# Chapitre III.1

## Étude des systèmes $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_9\text{C}$

### III.1.1 Introduction

Middleton *et al.* [84] ont reporté que l'anisotropie devient axiale dans  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  après substitution par Al ou Ga. Ce changement dans l'anisotropie est attribué à une augmentation du paramètre du second ordre du champ cristallin en valeur absolue, la forme de la distribution  $4f$  et à l'association préférentielle du Al ou Ga à la terre rare. L'insertion d'un élément léger sur les composés substitués renforce d'avantage cette anisotropie.

L'un des composés qui a suscité le plus d'intérêt est l'intermétallique  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . En effet, les propriétés magnétiques des nitrures et carbures sont considérablement améliorées par rapport aux composés parents [85, 86]. Le carbure  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$  possède une anisotropie uniaxiale à température ambiante cette propriété en fait un candidat potentiel pour la fabrication d'aimants permanents [87]. Du fait de la stabilité du carbure par rapport au nitrure [73, 88] nous avons choisi d'étudier l'effet du carbone sur nos intermétalliques. La partie trois dont fait partie ce chapitre, est consacrée à l'étude de l'effet de l'élément d'insertion aussi bien sur les propriétés structurales que magnétiques de toute les phases élaborées. Une étude systématique a été menée pour les phases équilibrées et précurseurs afin de pouvoir comparer les potentialités de ces phases à leurs homologues hors équilibre.

Dans le présent chapitre, nous allons exposer la méthode d'élaboration choisie pour la carburation, une étude structurale des composés d'équilibre ainsi que leurs précurseurs carburés. Nous allons également exposer l'effet introduit par l'élément d'insertion sur les propriétés magnétiques des phases 2/17 et 1/9.

### III.1.2 Étude structurale

Pour insérer le carbone dans la maille élémentaire, nous avons utilisé la technique de carburation qui met en jeu une réaction du type solide-solide. Dans le cas général, la carburation se fait en utilisant un hydrocarbure organique lourd tel que le benzène, le toluène, etc. En comparant cette méthode à celle effectuée par fusion à l'arc ou par réaction solide-gaz, la réaction solide-solide présente quelques avantages :

- Elle peut être menée à une température relativement peu élevée, évitant ainsi la décomposition de l'alliage.
- On peut atteindre une teneur de carbone supérieure à celle obtenue par fusion à l'arc par exemple grâce à cette méthode.

Cependant, il fallait trouver la température et la durée adéquate pour assurer la meilleure diffusion du carbone dans la maille.

Les échantillons élaborés ont été préparés pour obtenir des matériaux saturés à deux atomes de carbone par formule unitaire pour la phase d'équilibre et un atome par formule unitaire pour celle hors équilibre, ceci en contrôlant la quantité initiale d'anthracène et surtout la diffusion complète du carbone dans le réseau hôte.

### III.1.2.1 Cas du système $Sm_2(Fe,Mo)_{17}$ carburé

Afin de pouvoir localiser l'élément d'insertion dans les composés  $R_2Fe_{17}$  il faut passer en revue la structure rhomboédrique de celle-ci. Selon la notation de Wyckoff, les atomes de fer sont répartis sur les quatre sites cristallographiques suivants :  $6c$ ,  $9d$ ,  $18f$  et  $18h$ . Quant aux atomes de la terre rare, ils occupent le site  $6c$ . Les sites de la maille qui sont susceptibles d'accueillir les éléments interstitiels sont donc les sites dodécaédriques  $3a$ ,  $3b$ , le site octaédrique  $9e$  et le site tétraédrique  $18g$  (figure III.1. 1).

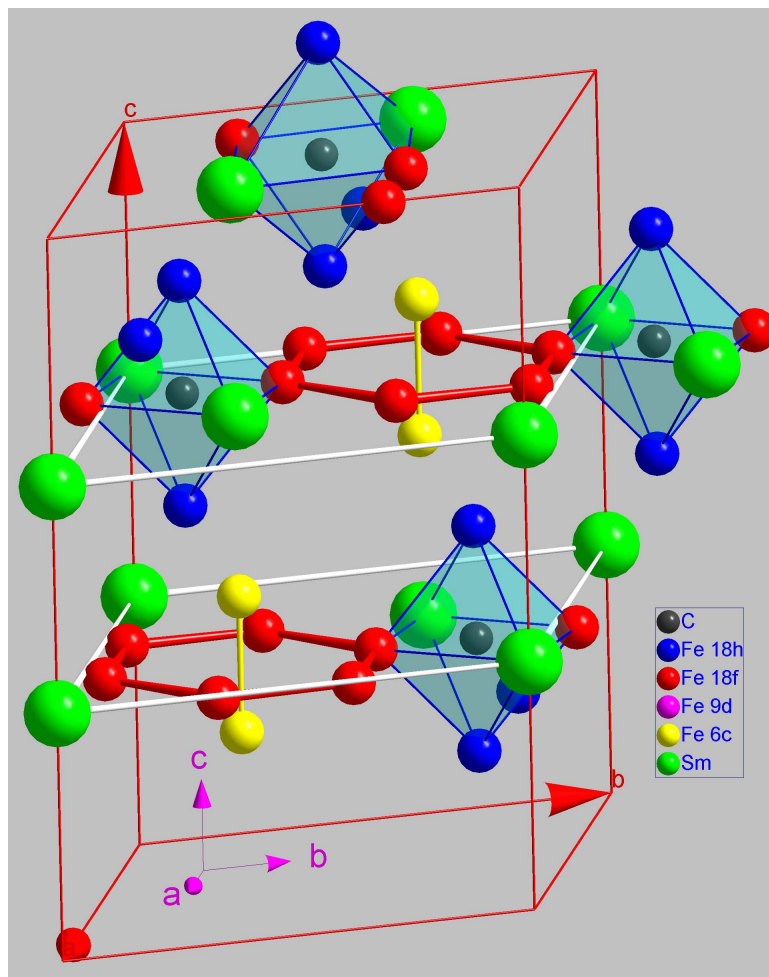


Fig. III.1. 1. Maille  $R\bar{3}m$  de  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_xC_2$ , le site octaédrique  $9e$  du carbone.

Grâce à la diffraction des neutrons, il a été démontré que, contrairement au cas de l'hydrogène qui, outre le site octaédrique s'insère aussi partiellement dans un site tétraédrique  $18g$  [89], le carbone et l'azote s'insèrent uniquement sur le site octaédrique en position  $9e$  ( $1/2, 0, 0$ ). Ceci peut être expliqué en regardant la géométrie des différents sites interstitiels. En effet, les sites  $3a$  et  $3b$  étant

très petits pour accueillir l'hydrogène et comme les atomes de carbone et d'azote sont plus gros, ces sites sont à exclure. Il faut aussi noter que dans les composés  $R_2Fe_{17}$ , le site  $18g$  est plus petit que le  $9e$ , donc seul le site  $9e$  peut accueillir le carbone.

La synthèse des carbures  $R_2Fe_{17}C$  par fusion à l'arc ne permet d'avoir qu'un remplissage partiel des sites octaédriques allant jusqu'à 1.5C/formule unitaire. Pour obtenir des composés saturés en carbone, la réaction solide gaz à base d'hydrocarbure semble être efficace et permet d'atteindre un taux égal à 3C/ formule unitaire.

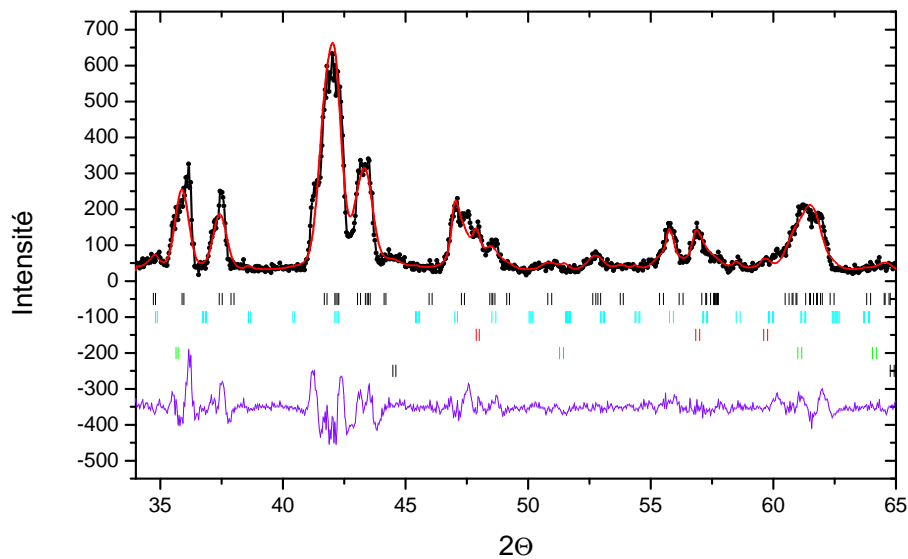


Fig. III.1. 2. Affinement Rietveld du composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_xC_2$  avec  $x=0,3$ .

En désaccord avec Z. M. Chen [90], nous montrons que la carburation de la phase d'équilibre 2/17 partiellement substituée au molybdène est possible.

Le diagramme de rayons X du composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_xC_2$  (figure III.1. 2) montre une structure cristallographique caractéristique de la phase 2/17. Le carbure conserve donc la symétrie  $R\bar{3}m$  adoptée par l'alliage  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  correspondant.

L'analyse Rietveld du composé carburé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_xC_2$  a été réalisée à partir de la structure rhomboédrique  $R\bar{3}m$  de la phase 2/17 non carburée en rajoutant le carbone dans le site  $9e$ , en position  $(1/2,0,0)$ , correspondant à l'atome de carbone. Ceci nous a permis d'obtenir les paramètres cristallographiques rapportés dans le tableau III.1. 1.

Tout comme l'azote [91], le carbone préfère un environnement à six voisins. Dans ce site, l'atome de carbone est entouré de deux atomes de terre rare et quatre atomes de fer ; deux au site ( $18f$ ) et deux au site ( $18h$ ). Le site octaédrique recueille 3 C/formule ce qui correspond à une occupation totale des sites. Cependant, une étude antérieure a été menée sur les composés  $R_2(Fe,Ga)_{17}$  et a montré qu'au-delà de deux carbones par maille, l'insertion de cet élément léger n'est plus bénéfique pour les propriétés magnétiques. Ceci correspond à l'occupation de deux sites octaédriques sur trois.

L'insertion du carbone entraîne une augmentation des paramètres de maille 2/17,  $a$  étant plus affecté que  $c$ . Il en résulte une expansion du volume de la maille par rapport à la maille non carburée de 2.5% pour  $x=0.58$ . En observant le spectre des rayons X, on note un élargissement des pics de Bragg qui semble lié à l'effet de taille traduisant la diminution de la taille des domaines auto-cohérents qui passe de 90 nm à 35 nm pour les 2/17 carburés.

De la même manière, l'insertion de l'azote s'effectue dans le plan de base de la structure. Pour  $Sm_2Fe_{17}N_x$ ,  $\Delta a/a \simeq 2.2$  et  $\Delta c/c \simeq 1.7$ . L'influence de l'atome d'azote est beaucoup plus importante

	2/17	1/9	2/17C	1/9C
$a$ (Å)	8.558	4.916	8.650	5.011
$c$ (Å)	12.472	4.173	12.492	4.217
$\chi^2$	3.25	3.19	4.47	2.88
$R_B$	4.61	3.50	5.99	3.84
$x\{6l\}$	-	0.286	-	0.277
$z\{2e\}$ (Fe)	-	0.270	-	0.283
$x\{18f\}$	0.291	-	0.288	-
$x\{18h\}$	0.510	-	0.510	-
$z\{6c\}$ (Sm)	0.344	-	0.346	-
$z\{6c\}$ (Fe)	0.094	-	0.103	-
$z\{18h\}$	0.158	-	0.153	-
$\Phi$ (nm)	91	26	35	19

TAB. III.1. 1. Paramètres structuraux des phases  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$ ,  $\text{SmFe}_{9-y}\text{Mo}_y$  et leurs carbures.

que celle de l'hydrogène, ceci partant du fait qu'il a un rayon atomique plus grand donc il affectera plus la cage entourant l'atome de terre rare et donc le paramètre  $c$ , ainsi que les distances liant les dumbbells.

La distance Fe(6c)-6c est similaire pour les nitrures et les carbures. La différence concerne les plus courtes distances Fe(6c)-Fe(18h), Fe(18f)-Fe(18f) et Fe(18f)-Fe(18h) dans les carbures. Ceci est à l'origine d'une température de Curie supérieure pour les nitrures. Le rayon covalent du carbone est supérieur à celui de l'azote, il en résulte une distance C-Fe(18h) et un paramètre de maille  $c$  inférieurs à ceux du carbure  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ . Ceci peut provenir de la forte liaison entre atomes de carbone et les 2Fe(18h) proches voisins.

Dans les intermétalliques  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_xC_2$ , nous remarquons une légère modification des positions atomiques relatives aux atomes situés aux sites 6c et 18f. En effet, les distances 6c-6c, 6c-18f et 18f-18f rétrécissent tandis que les autres distances interatomiques augmentent légèrement ou bien restent inchangées. Le site octaédrique 9e est formé par deux tétraèdres de base commune Fe $f$ -Smc-Fe $f$ -Smc. Suite à l'insertion du carbone, on observe une augmentation relative des distances Sm(6c)-Fe(18f) formant la base des deux tétraèdres accolés accompagnée d'une augmentation importante de celles relatives aux Fe(18h)-(18f). Le carbone est tout aussi fortement lié aux atomes de fer qu'à la terre rare.

### III.1.2.2 Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_9$ carburé

Aucune carburation n'a été menée jusqu'à ce jour sur la phase hors équilibre  $P6/mmm$  précurseur. Bien que, de point de vue cristallographique, on puisse atteindre trois atomes de carbones par formule unitaire, aucune amélioration de point de Curie n'a été observée lors des tentatives d'augmentation du taux de carbone inséré [92, 93]. Nous avons réalisé la carburation à l'état solide par la réaction de l'antracène à 420 °C avec des poudres  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_9$  de 36  $\mu\text{m}$  recuites à 850 °C.

Afin de comparer les carbures hors équilibre à leurs homologues d'équilibre  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Mo})_{17}$  carburés, nous avons choisi d'insérer un atome de carbone par formule  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_9$ .

La diffraction des rayons X du carbure relatif à la phase hors équilibre (figure III.1. 3) révèle une structure cristallographique caractéristique de la phase 1/9 de groupe d'espace  $P6/mmm$  avec

des raies supplémentaires attribuées à l'oxyde de terre rare. Le carbure conserve donc la symétrie adoptée par l'alliage parent. De la même manière, l'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisée sur la phase précurseur carburée  $\text{SmFe}_{9-x}\text{Mo}_x\text{C}$  avec  $x=0.3$  [94] en ajoutant le carbone en position  $3f$  de coordonnées  $(1/2, 0, 0)$ , ceci conformément aux relations géométriques reliant les deux structures hexagonale et rhomboédrique présentées dans le tableau (tableau III.1. 1).

On observe une augmentation du volume de la maille encore plus importante que pour leurs parents d'équilibre, elle est de 5% par rapport aux échantillons non carburés. Partant des positions atomiques obtenues dans les composés non carburés, le facteur d'accord est systématiquement augmenté donnant la preuve d'une légère modification des positions atomiques relatives aux atomes situés aux  $6l$  et  $2e$ . De la même manière l'insertion du carbone entraîne une augmentation des paramètres de maille.

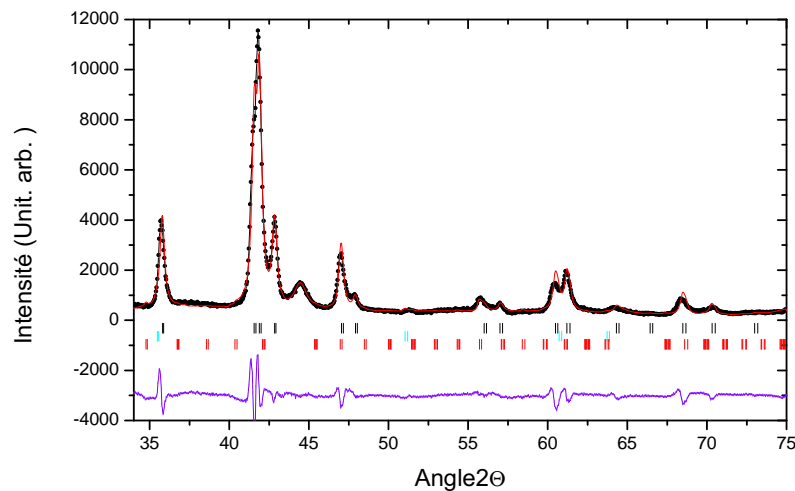


Fig. III.1. 3. Affinement Rietveld du composé  $\text{SmFe}_{8.7}\text{Mo}_{0.3}\text{C}$ . De haut en bas sont schématisées les raies de diffraction des phases  $\text{SmFe}_{8.7}\text{Mo}_{0.3}\text{C}$ ,  $\text{SmON}$  et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

L'affinement Rietveld réalisé avec une taille unique de domaine de diffraction auto-cohérente de diamètre égal à 170 Å conduit à un facteur  $R_B$  égal à 5.32. Il est cependant possible d'améliorer ce facteur en prenant en compte l'existence de cristallites de tailles différentes, ce qui est très probable dans les conditions expérimentales utilisées.

Le passage de la structure rhomboédrique à la structure hexagonale s'accompagne d'un enrichissement en fer donc un appauvrissement en élément de terre rare (on passe de 10.5% à 10% atm en Sm). De plus, la stœchiométrie 1/9 correspond à  $s$  paires de substitution ( $s = 0.36$ ) supérieure à celle de la stœchiométrie 2/17 ( $s = 0.33$ ), on en déduit que les structures hexagonales comportent plus de paires de substitution qui ont tendance à dilater la maille selon  $c$ . Ceci explique l'augmentation plus importante du volume de la maille après carburation dans la structure 1/9 comparée à la 2/17, il en découle une température de Curie plus intéressante que celle de la phase 2/17.

Après insertion du carbone dans la maille hexagonale  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_9$ , la variation du paramètre  $a$  est de  $\Delta a/a \approx 0.193$  et celle de  $c$  est de  $\Delta c/c \approx 0.010$ . La dilatation de la maille se fait essentiellement donc selon le plan de base (001) de la structure. Cependant, l'insertion dans le site octaédrique  $3f$  (figure III.1. 4) provoque un rapprochement des fer ( $6l$ ) qui forment la base de la bipyramide au profit des distances ( $6l-3g$ ) d'où l'étirement des deux pyramides selon l'axe  $c$  ceci a pour consé-

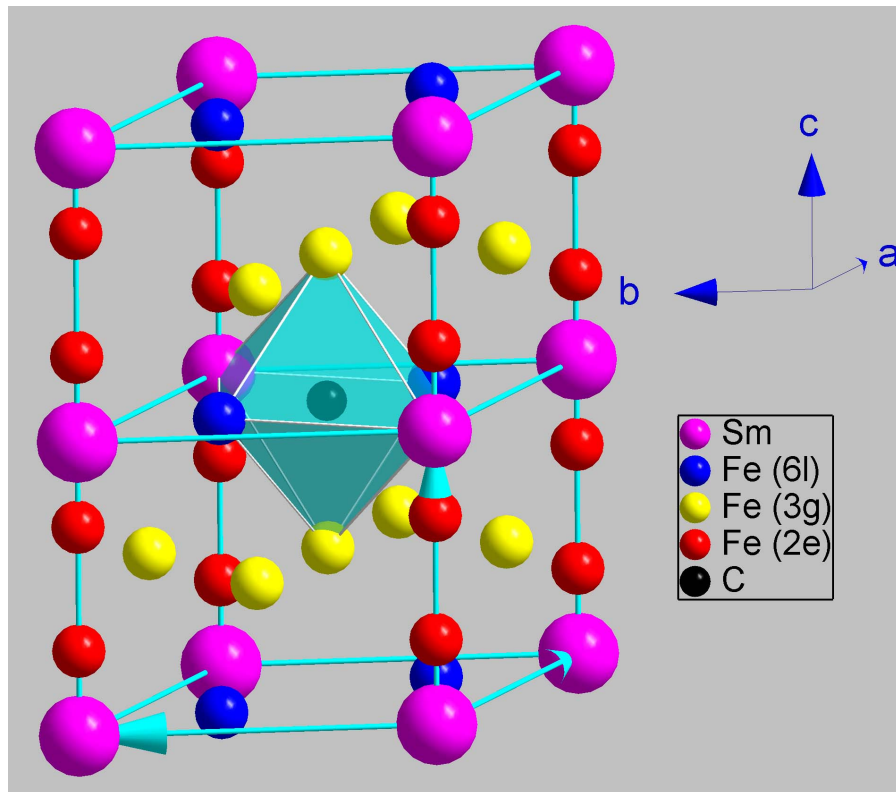


Fig. III.1. 4. Environnement local pour le site octaédrique 3f du carbone pour le composé  $P6/mmm$   $Sm(Fe,Mo)_9C$ .

quence d'augmenter la distance séparant l'haltère affectant ainsi indirectement le paramètre  $c$  de la maille.

### III.1.3 Propriétés magnétiques

#### III.1.3.1 Température de Curie

Rappelons que la température de Curie des précurseurs hors équilibre est supérieure à celle des composés d'équilibre. Les distances liées aux interactions négatives (antiferromagnétiques)  $Fe(6c)-Fe(6c)$  de la phase  $R\bar{3}m$  restent inférieures à  $2,45 \text{ \AA}$  alors que pour la phase  $P6/mmm$  elles sont supérieures à celles de la structure  $R\bar{3}m$ . En particulier lors de la carburation de  $SmFe_{8,7}Mo_{0,3}$  elles dépassent la valeur critique de  $2,45 \text{ \AA}$  (tableau III.1. 2). Ce résultat permet de comprendre l'augmentation de la température de Curie.

L'influence de l'insertion de l'interstitiel entraîne une nette amélioration de la  $T_C$  (figure III.1. 5) alors que l'influence du substituant entraîne une réduction de la taille des sites interstitiels et une dilution magnétique. Par conséquent,  $T_C$  du composé carburé diminue avec le taux  $x$  croissant du substituant, puisque il y a moins de paires de substitution, sièges des interaction négatives. Pour les composés partiellement substitués et non carburés la température de Curie augmente d'une façon monotone avec le taux  $x$ .

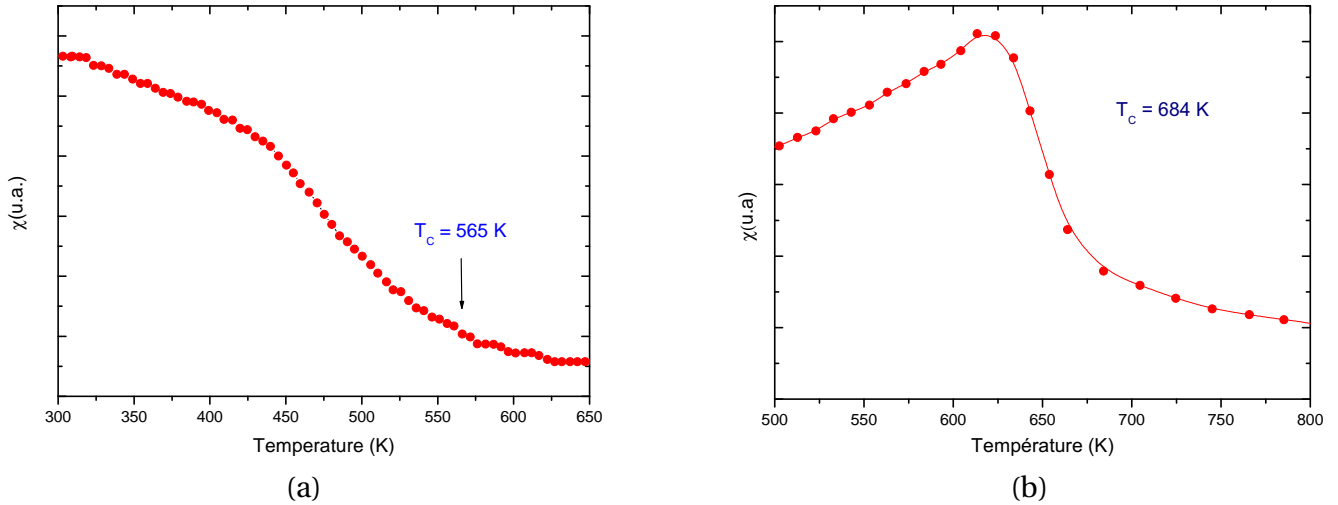


Fig. III.1. 5. (a) Variation de l'aimantation en fonction de la température du composé  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_xC_2$ . (b) Variation de l'aimantation en fonction de la température du composé  $Sm(Fe,Mo)_9C$ .

Site	Distance (Å)	Distance (Å)	Nombre d'atomes proches voisins	Notation
6l	-	1.29	2	3f
	2.45	2.49	4	3g
	2.46	2.51	2	6l
	2.74	2.80	2	2e
	2.44	2.47	2	3g
2e	2.38	2.47	1	2e
	2.62	2.66	6	3g
	2.74	2.80	6	6l
3g	-	2.10	2	3f
	2.44	2.47	2	6l
	2.46	2.50	4	3g
	2.62	2.66	2	2e

TAB. III.1. 2. Distances interatomiques des phases hexagonales  $SmFe_{9-x}Mo_x$  et  $SmFe_{9-x}Mo_xC$  (exemple  $x = 0.3$ ). Les distances sont calculées dans un rayon de 2.81 Å

### III.1.3.2 Aimantation

Les isothermes d'aimantation des composés  $SmFe_{9-x}Mo_xC$  mesurées à 300 et 4K sont représentées sur (figure III.1. 6). L'aimantation à saturation  $M_s$  a été déterminée en utilisant la loi  $M(H) = M_s + a/H^2$ . Le moment magnétique moyen du fer a été calculé à partir des moments magnétiques saturés avec le moment du samarium considéré comme antiparallèle et égal à  $0,9 \mu_B$ .

On remarque que l'aimantation à saturation du 1/9C est inférieure à celle des composés homologues d'équilibres  $R\bar{3}m$ .

En conséquence, comme les composés hors équilibre carburés sont plus durs que leurs homologues d'équilibre étant donné qu'ils sont plus difficiles à saturer, la valeur de l'aimantation à saturation de ces composés, inférieure à celle des composés d'équilibre, contribue à l'augmentation de  $H_A$ .

Suite à l'insertion du carbone, il y a augmentation de l'aimantation qui accompagne l'élévation de

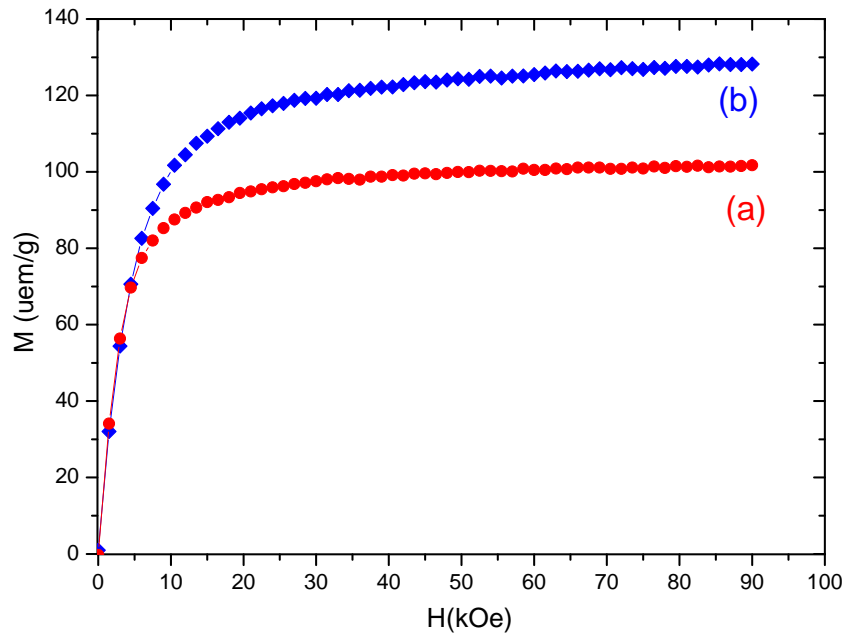


Fig. III.1. 6. Courbe de première aimantation du composé  $SmFe_{8.86}Mo_{0.14}C$  : (a) à 293K et (b) à 4 K

Composé	$M_S(4K)$ uem/g	$M_S(4K)$ $\mu_B/f.u$	$\mu_{Fe}/atFe$
$Sm_2Fe_{17-x}Mo_xC_2$	119,06	27,41	1,75
$SmFe_{9-x}Mo_xC$	123,53	14,58	1,75

TAB. III.1. 3. Moment magnétique moyen du fer des différents composés

la température de Curie dans les composés  $R_2M_{17}$ . L'aimantation est donc affectée par la modification qu'apporte le carbone. En effet, lors de l'insertion de cet élément léger il y a expansion de la maille qui rapproche les bandes Fe-3d suite à une diminution du recouvrement. Pour les composés R-Fe les moments de fer apportent une grande contribution à l'aimantation. Celle-ci est liée à l'environnement et à la distance entre premiers proches voisins. Si l'atome de fer est entouré d'autres atomes de fer, il y a une augmentation de l'aimantation. Si au contraire il y a une terre rare ou un interstitiel comme proche voisin ceci diminue l'aimantation. À température ambiante, la saturation des carbures est supérieure à celle des composés non carburés, ceci est principalement dû à l'augmentation spectaculaire de la température de Curie [95]. L'expansion du volume de la maille est à l'origine de l'augmentation de l'aimantation : en réduisant la densité d'état au niveau de Fermi de la bande 3d, les moments magnétiques des fer ayant pour proches le carbone sont réduits grâce à l'hybridation. Pour compenser cet effet, les autres atomes ont une aimantation supérieure.

### III.1.3.3 Coercitivité

Afin d'étudier l'effet de la carburation sur la coercitivité, nous avons carburé l'échantillon à la suite du broyage qui ont déjà été est recuit au préalable à différentes températures. On obtient ainsi des carbures correspondants à chacune des températures de recuit. Ensuite, on mesure pour chaque carbure son champ coercitif correspondant. Nous présentons à titre d'exemple sur la courbe III.1. 7 le cycle d'hystérésis qui correspond à la température de recuit 850 °C.



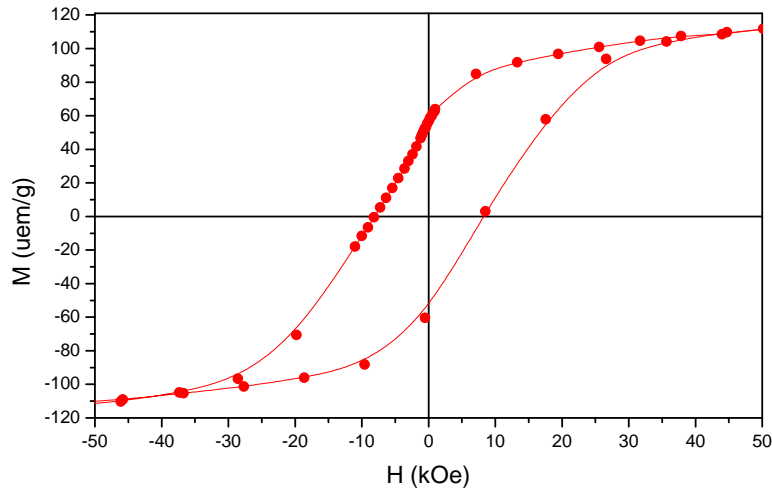


Fig. III.1. 7. Cycle d'hystérésis du composé  $\text{SmFe}_{8.86}\text{Mo}_{0.14}\text{C}$ .

Nous avons représenté sur la figure III.1. 8 l'évolution du champ coercitif pour la composition nominale  $\text{SmFe}_{8.86}\text{Mo}_{0.14}\text{C}$  en fonction de la température de recuit de la phase carburée. La coer-

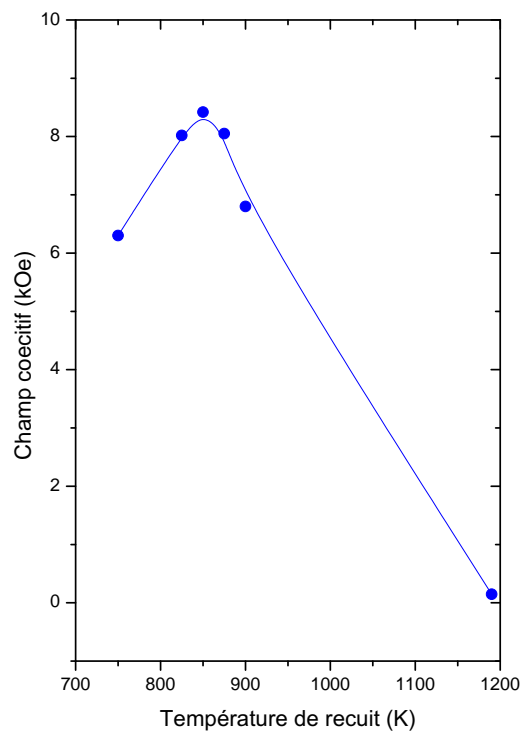


Fig. III.1. 8. Évolution du champ coercitif du composé carburé en fonction de la température.

citivité mesurée à 9T à température 4K en fonction de la température de recuit des poudres non carburées montre deux régimes antagonistes. La meilleure coercitivité de 0.8T est observée pour  $T = 850$  °C. Ce qui correspond à des tailles de cristallites de 20 nm, déterminées par analyse Rietveld, et corroborées par la microscopie électronique à haute résolution. Il semble donc que le pré-curseur  $P6/mmm$  recuit à 850 °C soit actuellement préférable, pour des applications dans le domaine des aimants permanents aux matériaux d'équilibres, du fait de sa température de Curie plus élevée et de sa forte coercitivité.



## Chapitre III.2

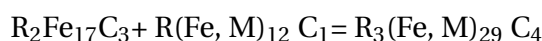
# Étude des systèmes $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}\text{C}$ et $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9.5}\text{C}$

### III.2.1 Introduction

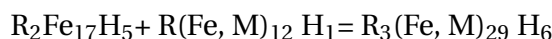
Parmi les composés  $\text{R}_3(\text{Fe},\text{M})_{29}\text{Z}_x$  où  $Z = \text{N}, \text{H}$ , ceux au samarium sont particulièrement intéressants grâce à leur aimantation à saturation et leur température de Curie élevées et leur forte anisotropie uniaxiale qui leur attribue un grand intérêt dans le domaine d'application des aimants permanents. Citons à titre d'exemple le composé partiellement substitué au titane nitruré : il possède une température d'ordre égale à 704 °C, une aimantation à saturation de l'ordre de 1.3 T et un champ d'anisotropie de 13 T.

La structure 3/29 est une structure intermédiaire entre la structure 2/17 et 1/12.

La teneur maximale en carbone (en azote) estimée est de 4 carbones par formule unitaire ceci conformément à l'équation reliant les deux structures 2/17, 1/12 et la structure composé 3/29 :



Alors que pour l'élément hydrogène, la teneur est supérieure et égale à 6 atomes d'hydrogène par formule unitaire ceci conformément à l'équation suivante :



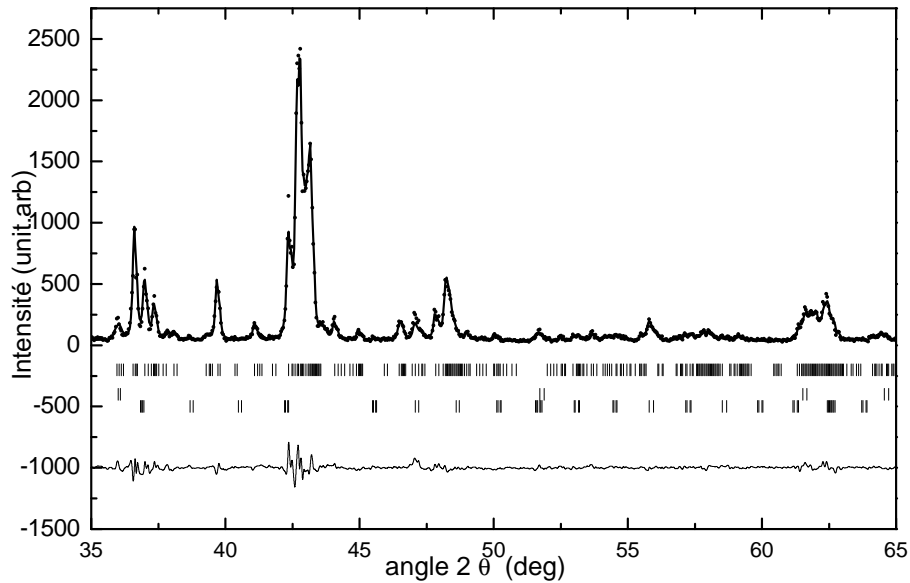
Les sites susceptibles d'insertions dans le composé 3/29 sont le site  $4e1(\frac{1}{5}, \frac{1}{2}, \frac{2}{5})$  et le site  $4e2(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Ces sites correspondent respectivement aux sites  $2b$  de la structure  $\text{ThMn}_{12}$  et le site  $9e$  de la structure  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

### III.2.2 Étude structurale

#### III.2.2.1 Cas du système $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$ carburé

Le diagramme de rayons X du composé  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{29-x}\text{Mo}_x\text{C}$  (figure III.2. 1) montre une structure cristallographique caractéristique de la phase 3/29. Le carbure conserve donc la symétrie monoclinique adoptée par l'alliage parent correspondant non carburé.

On note également un élargissement des raies de diffraction, signe de la présence d'une taille de cristallites plus petite que celle du composé hôte non carburé.

Fig. III.2. 1. Affinement Rietveld du composé  $Sm_3(Fe,Mo)_{29}C$ .

Paramètres de maille	$x = 1.02$
$a$ (Å)	10.8813
$b$ (Å)	8.7513
$c$	9.7557
$\beta$ (°)	97.7636
$R_B$ (%)	25.43
$\chi^2$	19.47
$D$ (Å)	367

TAB. III.2. 1. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase 3/29 carburée.

Ces deux derniers sites ne sont autres que les deux sites de l'élément d'insertion dans les deux structures 1/12 et 2/17. On a donc réparti, lors de l'affinement du diagramme des rayons X, le carbone sur ces deux sites cristallographiques. Il faut cependant noter que très peu de travaux rapportent l'insertion du carbone dans la phase 3/29. En effet, les études se sont orientées plutôt sur les nitrures et hydrures.

L'insertion du carbone entraîne une augmentation des paramètres de maille de la phase 3/29. L'augmentation relative du paramètre de maille  $a$  est égale à  $\Delta a/a \approx 4.3 \times 10^{-2}$  / atome de Mo et celle du paramètre  $c$  est égale à  $\Delta c/a \approx 3.81 \times 10^{-2}$  / atome de Mo. Il en résulte une expansion du volume de la maille par rapport à la maille non carburée. En observant le spectre des rayons X, on note un élargissement des pics de Bragg qui semble lié à l'effet de taille traduisant la diminution de la taille des domaines auto-cohérents, elle passe de 47 nm à 36 nm pour le 3/29 carburé. Les paramètres cristallographiques obtenus par affinement Rietveld sont regroupés dans le tableau III.2. 1.

L'expansion du volume de la maille des composés 3/29 est supérieure à celle observée dans le cas des composés 2/17 ou bien des composés 1/12. Ceci découle probablement du fait que la teneur en interstitiel est supérieure. En effet, comme on l'a exposé dans le chapitre précédent, la maille 2/17 peut accueillir 3C /formule. La phase 1/12 peut accueillir 1C/formule.

Paramètres de maille	$x = 1.02$
$a$ (Å)	4,9942
$b$ (Å)	4,9942
$c$ (Å)	4,2355
$x\{6l\}$	0.289
$z\{2e\}$ (Fe)	0.273
$R_B$ (%)	1.38
$\chi^2$	1.83
$D$ (Å)	110

TAB. III.2. 2. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld du composé hors équilibre carburé de la phase 3/29.

### III.2.2.2 Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9.5}$ carburé

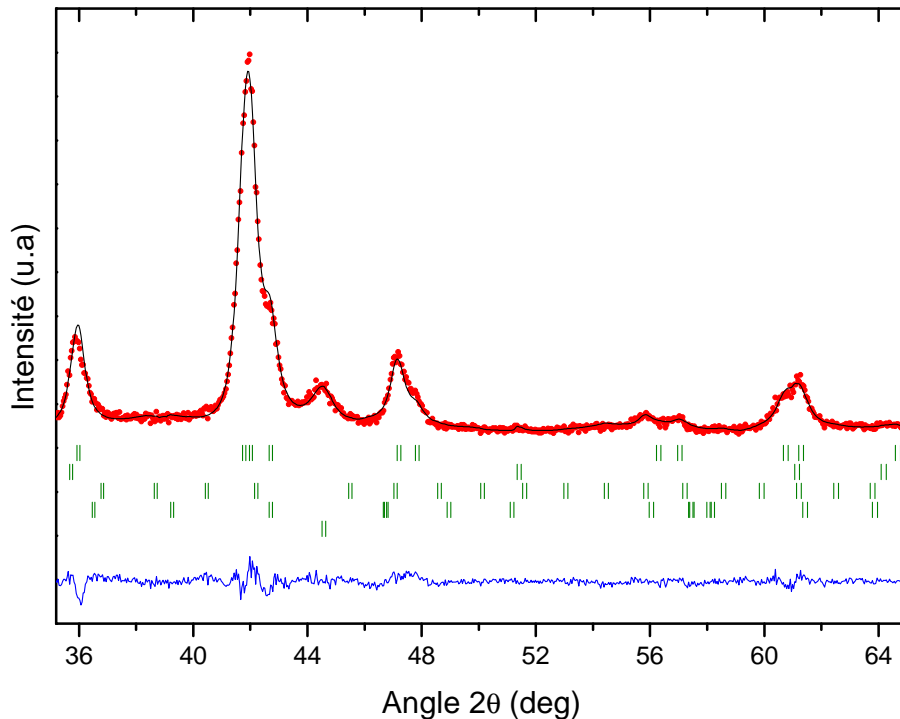


Fig. III.2. 2. Affinement Rietveld du composé hors équilibre carburé de la phase 3/29.

La figure III.2. 2 représente l'affinement Rietveld relatif au composé hexagonal hors équilibre carburé. On constate que le diagramme de diffraction est similaire à celui du même échantillon avant carburation. Le carbure garde donc la structure du composé parent de la même manière que la phase 3/29 et par suite il possède la symétrie hexagonale  $P6/mmm$ . On note également un élargissement des raies de diffraction ce qui est probablement lié à un effet de taille. Les raies supplémentaires sont attribuées aux oxydes de la terre rare.

L'exploration du composé hôte nous a facilité l'affinement de la structure carburée. En effet, en adoptant la structure du composé parent, la terre rare est en position  $\text{Sm}(1a)$  et les atomes de fer sont dans les sites  $3g$ ,  $6l$  et  $2e$ , le molybdène partage le site  $2e$  avec le fer et l'atome de carbone est dans le site  $3f$ . Les paramètres cristallographiques obtenus par affinement Rietveld sont résumés dans le tableau III.2. 2.

Les paramètres cristallographiques obtenus révèlent que l'insertion du carbone induit une expansion de la maille. L'augmentation du paramètre de maille  $a$  est égale à  $\Delta a/a \approx 2.83 \times 10^{-2}$  / atome de Mo, et celle au paramètre  $c$  est égale  $\Delta c/a \approx 5.83 \times 10^{-2}$  / atome de Mo. Le paramètre  $c$  apparaît plus affecté que  $a$ .

### III.2.3 Propriétés magnétiques

#### III.2.3.1 Températures de Curie

##### III.2.3.1.1 Cas du système $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$ carburé

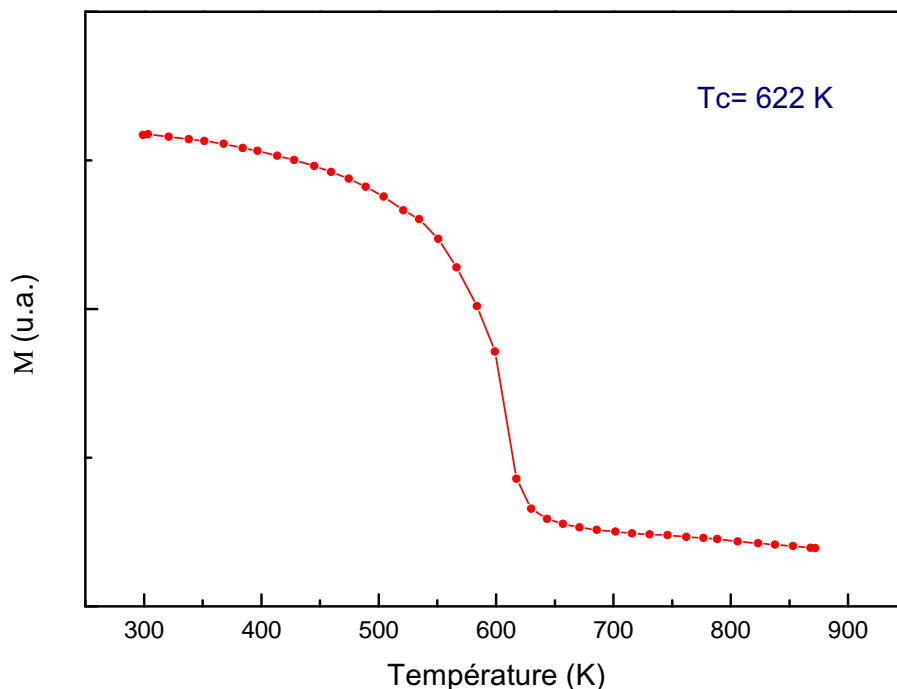


Fig. III.2. 3. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{C}$

Nous présentons sur la figure III.2. 3 la courbe donnant la température de Curie de la phase monoclinique carburée. La température d'ordre déterminée à partir de cette courbe est égale à 622 K. L'amélioration de la température de Curie après carburation est de l'ordre de 163 K, soit une augmentation de 35%. Ceci se traduit par le renforcement des interactions d'échange.

Hu et Yelon [96], en faisant de la diffraction des neutrons sur les composés à base de Nd–Fe–Ti, ont montré que les distances fer–fer les plus courtes parmi les composés 2/17, 1/12 et 3/29 sont celles relatives au composé 3/29. De la même manière, l'expansion de la maille la plus grande est observée pour ce composé. Ceci peut induire l'augmentation des distances fer–fer dont la plus affectée par l'insertion de l'élément léger est celle de la structure 3/29. Cependant, la température de Curie de cette phase reste intermédiaire entre celle de la phase 2/17 et 1/12. Ceci suggère l'influence d'un facteur, autre que l'expansion du volume de la maille. Le mécanisme pour l'amélioration de la température de Curie du composé 3/29 reste probablement similaire à celui des deux autres phases, décrites par Jaswal *et al.* [97, 98] vu que la stœchiométrie 3/29 correspond à la combinaison des deux autres phases. Une étude de Woods *et al.* [99] a montré que l'augmentation de la température de Curie peut être attribuée à l'augmentation de l'aimantation après l'insertion et la diminution de la densité des spins "up" au niveau de Fermi associée au rapprochement

des bandes  $3d$ . Hua et Wang [100] ont montré que l'amélioration de la température de Curie des carbures est moins importante que celle des nitrures. Ceci vient de la structure électronique introduite par l'azote ou bien par le carbone. À titre d'exemple, le nitrure de  $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Mo})_{29}$  possède une température de Curie égale à  $704^\circ\text{C}$  accompagnée d'une augmentation du volume de la maille de l'ordre de 4.68% comparée à une température de Curie égale à 622 K pour nos carbures.

### III.2.3.1.2 Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$ carburé

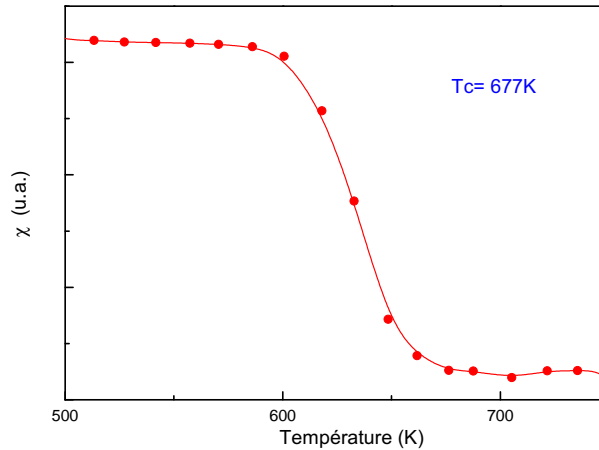


Fig. III.2. 4. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$  C.

Site	Distance (Å)	Nombre d'atomes proches voisins	Notation
6l	2.48	4	3g
	2.49	2	6l
	2.75	2	2e
	2.79	2	3g
2e	2.39	1	2e
	2.67	6	3g
	2.75	6	6l
3g	2.48	2	6l
	2.49	4	3g
	2.67	2	2e

TAB. III.2. 3. Distances interatomiques de la phase hexagonale  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{9,5}$  C. Les distances sont calculées dans un rayon de  $2.81\text{Å}$

La figure III.2. 4 illustre la variation de l'aimantation en fonction pour la température de la phase 1/9.5C. La température de Curie est égale à 677 K. L'expansion de la maille suite à l'insertion du carbone est donc accompagnée par une augmentation de la température de Curie. L'amélioration de la température de Curie après carburation est de 185 K, soit une augmentation de 37%. Cette température est supérieure à celle de la phase d'équilibre carburée. Cette amélioration est traduite par l'augmentation des distances fer-fer inférieures au seuil des interactions ferromagnétiques dans ces intermétalliques ( $2.45\text{Å}$ ) comme l'illustre le tableau III.2. 3.

### III.2.3.2 Aimantation

La substitution du fer par un atome M induit une hybridation des électrons de la couche  $d$  du fer avec celle de M au voisinage de M (comme le Zr, Cr, Ti) d'où la diminution du moment du fer proche de M. L'insertion de l'élément léger tel que le carbone induit une expansion de la maille et une augmentation du moment du fer. Ceci peut s'expliquer par ce qui suit : au voisinage de l'élément d'insertion le moment du fer diminue, résultat de l'hybridation des électrons  $d$  du fer et les électrons  $p$  du carbone. Les moments des fers qui sont plus loin du carbone augmentent vu la diminution de l'hybridation des électrons  $d$  du fer résultat de l'expansion du volume de la maille. Les moments de M qui sont couplés antiferromagnétiquement avec Sm, diminuent à cause de la diminution du chevauchement des bandes Fe–M. Ceci ayant comme résultat l'augmentation du moment magnétique de la phase 3/29.

Composé	$M_S(10K)$ uem/g	$M_S(10K)$ $\mu_B$ /f.u	$\mu_{Fe}$ /atFe
$Sm(Fe,Mo)_{9,5}C$	87.86	10.91	1.07

TAB. III.2. 4. Moment magnétique moyen du fer dans  $Sm(Fe,Mo)_{9,5}C$

Les isothermes d'aimantation des composés  $Sm(Fe,Mo)_{9,5}$  mesurés à 10 K nous ont permis de remonter à l'aimantation à saturation  $M_S$ . Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.2. 4. On remarque que l'aimantation à saturation du 1/9.5C est inférieure à celle du composé homologue non carburé. Les valeurs de  $M_S$  ont une influence sur le champ d'anisotropie  $H_A$ . Ceci montre bien que le carbone renforce l'anisotropie uniaxiale de cette phase.

Dans la littérature, la direction de facile aimantation donnée du composé  $Sm_3(Fe_{0.996}, Mo_{0.034})_{29}$  est [40-2]. L'anisotropie des composés  $Nd_3(Fe_{0.956}, Mo_{0.044})_{29}$  et celle de  $Gd_3(Fe_{0.974}, Mo_{0.026})_{29}$  sont similaires à celle au samarium [101].

Dans la structure 3/29, on distingue deux sites différents pour la terre rare ; le site  $2a$  et le site  $4e$ . L'environnement local du site  $2a$  dans la structure 3/29 est similaire à celui du site  $2a$  de la structure 1/12. Celui du site  $4e$  est similaire à celui du site  $6c$  de la structure 2/17. Le composé  $Sm(Fe,M)_{12}$  possède une anisotropie axiale suivant l'axe  $c$  alors que le composé  $Sm_2Fe_{17}$  une anisotropie planaire. L'introduction de l'élément léger affecte l'environnement de la terre rare. Dans le cas de la phase 3/29, c'est l'anisotropie de la phase 2/17C qui l'emporte.

### III.2.3.3 Champ Coercitif

Afin d'étudier l'effet de l'élément d'insertion sur la coercitivité, nous avons mesuré le champ coercitif de chacun de nos échantillon. Nous présentons sur la figure III.2. 5 un exemple de cycle d'hystérésis correspondant à l'échantillon recuit à 750 °C carburé.

La figure III.2. 6 représente l'évolution du champ coercitif pour la composition  $Sm(Fe,Mo)_{9,5}C$  en fonction de la température de recuit de la phase hexagonale carburée. Cette évolution montre deux régimes antagonistes. Une augmentation jusqu'à une température critique égale à 700 °C puis une chute de la coercitivité en augmentant la température de recuit. Ce qui correspondrait à une taille des grains non adéquate pour les propriétés magnétiques. La meilleure microstructure correspond donc à la phase hexagonale carburée qui offre une température de Curie supérieure et une forte coercitivité comparée à celles de la phase d'équilibre. Cette phase est potentiellement plus intéressante pour de futures applications.



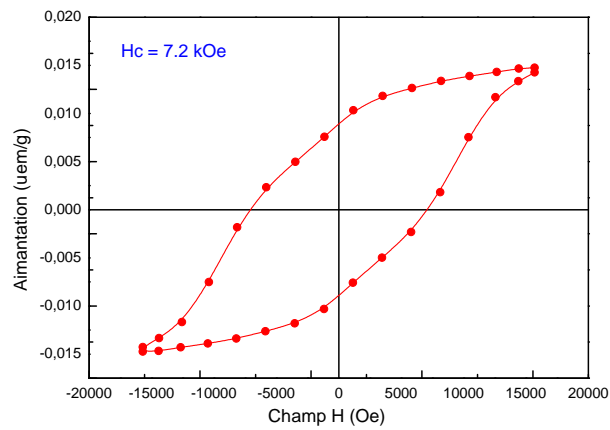


Fig. III.2. 5. Cycle d'hystérésis de l'échantillon recuit à 750 °C et carburé

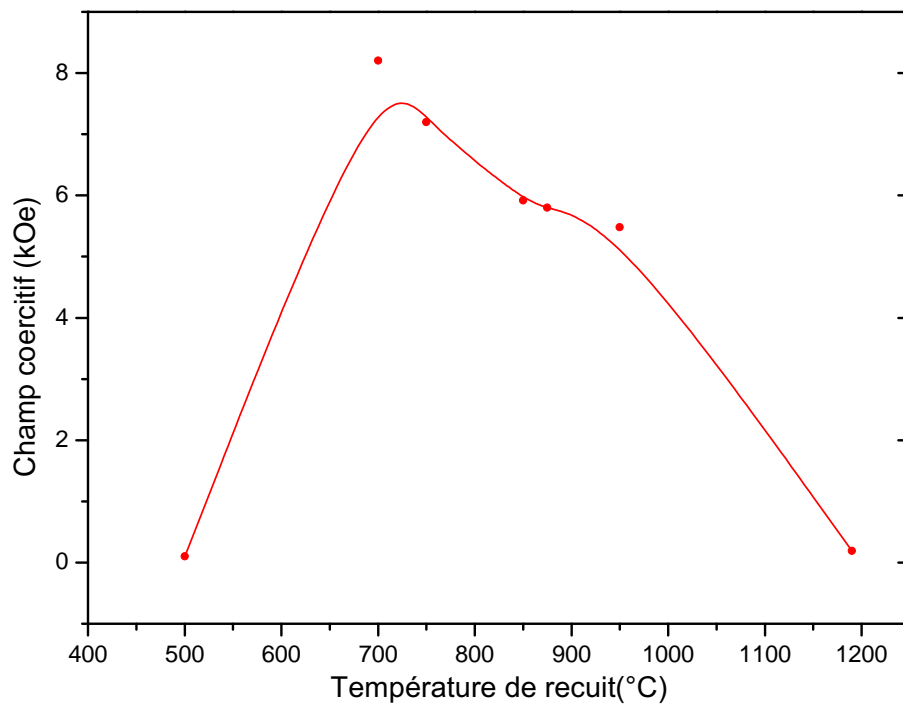


Fig. III.2. 6. Évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit du composé hexagonal du 3/29C



## Chapitre III.3

# Étude des systèmes $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}\text{C}$ et $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{10}\text{C}$

### III.3.1 Étude structurale

Comme on l'a déjà présenté dans la partie I de ce manuscrit, la phase  $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{12}$  cristallise dans la structure tétragonale du type  $\text{ThMn}_{12}$  qui dérive de la structure  $\text{CaCu}_5$ . Rappelons que la phase binaire  $\text{RFe}_{12}$  n'existe pas. Cependant, la phase 1/12 peut être stabilisée par un troisième élément M tel que le Ti, V, Mo, W, Mn, Si, Al, Ta. Il a été démontré que l'insertion d'éléments légers comme le carbone, l'azote ou l'hydrogène a une forte influence sur les propriétés magnétiques de ces phases.

L'analyse par diffraction des neutrons des composés nitrurés du  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$  et du  $\text{Y}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$  ont révélé que l'azote s'insère exclusivement dans le site octaédrique  $2b$  [102]. De même l'analyse structurale entreprise sur les hydrures a permis de localiser l'hydrogène sur le même site. Les atomes de fer sont répartis sur les sites  $8i$ ,  $8j$  et  $8f$  et le molybdène sur le site  $8i$ . Le carbone peut aussi être introduit dans la phase 1/12 suivant plusieurs procédés tels que la fusion ou l'introduction d'hydrocarbure ou bien la mécanosynthèse.

#### III.3.1.0.1 Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$ carburé

Les échantillons carburés ont été élaborés de façon à avoir des échantillons saturés à un atome de carbone par formule unitaire, ceci en contrôlant la quantité d'anthracène introduite et surtout la diffusion complète du carbone dans le réseau d'accueil. Les DRX des échantillons carburés (figures III.3.1 et III.3.2) montrent la présence d'une phase unique carburée de structure identique au réseau d'accueil parent c'est-à-dire une phase tétragonale du type  $\text{ThMn}_{12}$ . On détecte un déplacement des pics vers les bas angles par rapport aux composés non carburés, ce qui est en accord avec une expansion de la maille après insertion.

On a donc procédé à l'affinement de la phase 1/12C en positionnant le carbone sur le site  $2b$  [103]. Ce site est équivalent au site  $9e$  de la structure 2/17. Les paramètres cristallographiques obtenus par affinement par la méthode Rietveld sont donnés dans le tableau III.3.1.

Après insertion du carbone dans la maille 1/12 on observe une augmentation du volume de la maille suite à l'augmentation des paramètres de maille. Le carbone, tout comme l'azote et l'hydrogène, s'insère dans le site octaédrique  $2b$ . Le carbone, dans ce site, est entouré de quatre atomes de fer en position  $8j$  et de deux terres rares. Le taux maximal correspondant à la saturation en carbone est de 2C/maille et donc 1C /formule. Le taux carbone insérable dans le réseau 1/12 est

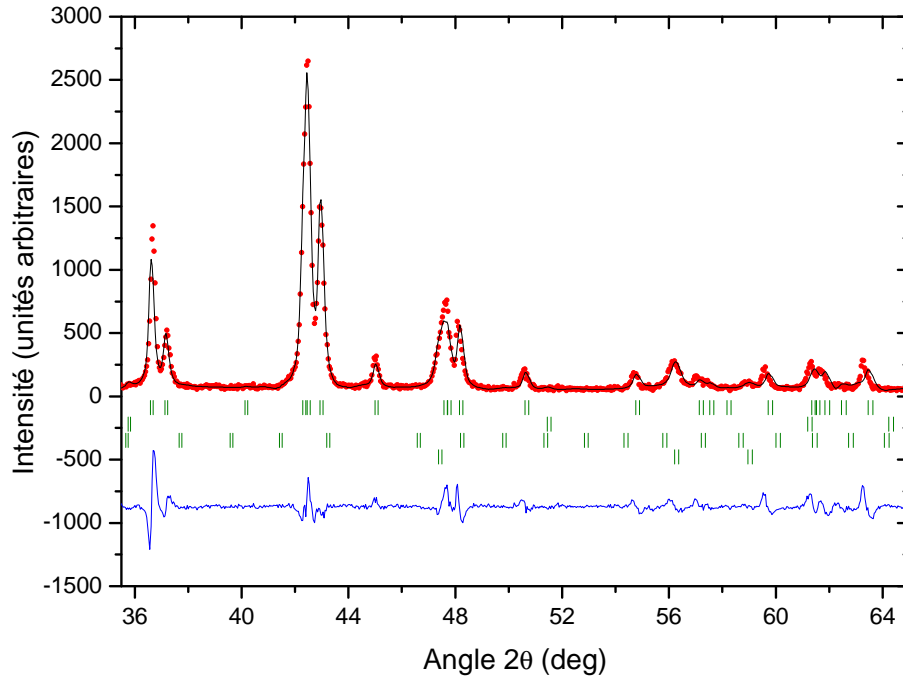


Fig. III.3. 1. Affinement Rietveld du composé  $Sm(Fe,Mo)_{12}C$  ( $x=1$ ).

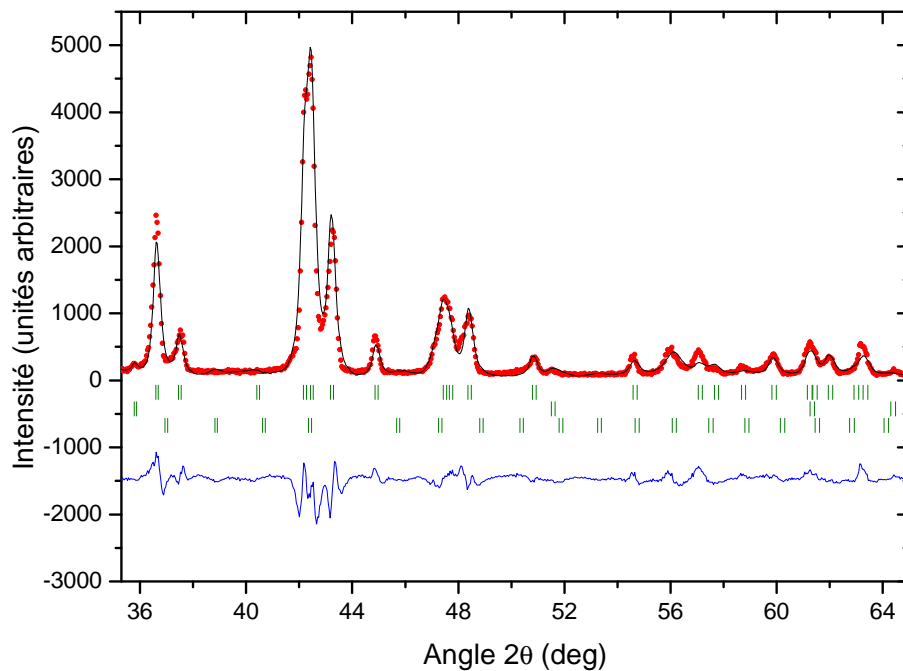


Fig. III.3. 2. Affinement Rietveld du composé  $Sm_1(Fe,Mo)_{12}C$  ( $x=1.5$ ).

inférieur à celui de la maille 2/17, ceci est dû au fait que la maille 1/12 comporte plus de paires de substitution que la 2/17 ainsi la structure est plus compacte.

Il a été montré que le volume de la maille diminue dans les composés  $RFe_{10}Mo_2$  où R allant du Pr au Tm ce qui est en accord avec la contraction des lanthanides mais le rapport  $c/a$  reste presque constant [104]. Dans les nitrures correspondants (sauf le cas du Pr et Nd) par contre, il diminue; ceci se traduit par une expansion principalement dans le plan  $(a, b)$ . Cette évolution anisotrope est caractéristique des systèmes 1/12 au Ti ou Mo nitrurés ou carburés [105]. Le site d'insertion  $2b$

	x = 1	x = 1.5	x = 2
$a$ (Å)	8.5471	8.5650	8.5658
$c$ (Å)	4.839	4.798	4.799
$\chi^2$	8.06	14.63	6.19
$R_B$	8.03	9.23	3.32
$x\{8i\}$	0.359	0.359	0.358
$z\{8j\}$	0.273	0.275	0.278
$\Phi$ (nm)	33	22	14
$c/a$	0.566	0.560	0.560

TAB. III.3. 1. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases  $1/12C(x = 1, 1.5, 2)$

est entouré d'une paire de terres rares  $2a$  disposée le long de l'axe  $c$  et quatre fer  $8j$  dans le plan  $(a, b)$ . En se basant sur les résultats structuraux obtenus par diffraction des neutrons du composé  $YFeMo_2$  [106], les distances  $2a - 2a$  et  $8j - 8j$  sont respectivement égales à 1.06 Å et 1.41Å. Si on considère l'atome d'azote comme une sphère de rayon  $Z$ , on s'attend à ce que la maille s'étende plus selon  $c$  ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Ceci peut être expliqué par une forte hybridation des électrons  $5d$  de la terre rare et  $2p$  de l'azote et celle relativement faible des électrons  $3d$  du Mo (car quel que soit  $R$  la variation du volume des nitrures est constante donc la terre rare n'intervient que peu). On remarque aussi que pour les carbures le rapport  $c/a$  du non carburé est supérieure à celui du carburé ce qui confirme une expansion dans le plan.

Dans le cas général, l'effet produit par l'interstitiel peut être décomposé en un effet magnétovolumique et un effet électronique. Dans ce contexte, le composé  $1/12$  a fait l'objet de plusieurs études théoriques [107, 108]. Un calcul ab initio de la structure électronique du composé  $YFe_{10}Mo_2X$  avec  $X = H, C, N$ . H et N occupent le site  $2b$  avec une expansion de la maille selon  $a$ . Une forte interaction lie les éléments Fe( $8j$ ) et X, ceci est visible par le chevauchement des densités d'états des électrons de valences partielles des deux contrairement à celle entre Fe( $8i$ ) et Fe( $8f$ ) avec X. Il a été aussi montré que l'effet magnétovolumique introduit par l'élément d'insertion augmente les moments de fer de tous les sites alors que la liaison chimique avec X a pour effet d'augmenter celui du Fe( $8f$ ) et baisse celui du Fe( $8j$ ) par hybridation avec les électrons  $2s$  et  $2p$  de l'atome X.

Les carbures  $RFe_{10}Si_2C_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$ ) obtenus par la méthode de fusion à l'arc où  $R = Y, Gd, Dy, Er$  ont montré le même type d'évolution. En effet, après insertion le paramètre  $a$  augmente avec le taux  $x$  et par rapport aux composés hôtes alors que le paramètre  $c$  reste pratiquement inchangé. Cette étude a démontré qu'il y a augmentation de la température de Curie ainsi que de l'aimantation à saturation. L'interaction d'échange fer-fer  $J_{FeFe}$  s'en voit renforcée alors que celle  $J_{RFe}$  est pratiquement inchangée.

### III.3.1.0.2 Cas du système $Sm(Fe,Mo)_{10}$ carburé

De la même manière pour le composé  $1/10C$ , l'affinement Rietveld montre que la structure adoptée par le carbure c'est la structure  $P6/mmm$  (figure III.3. 3. Les paramètres cristallographiques obtenus sont présentés dans le tableau III.3. 2. On peut voir que, tel le cas de la phase quadratique il y a augmentation des paramètres de maille.

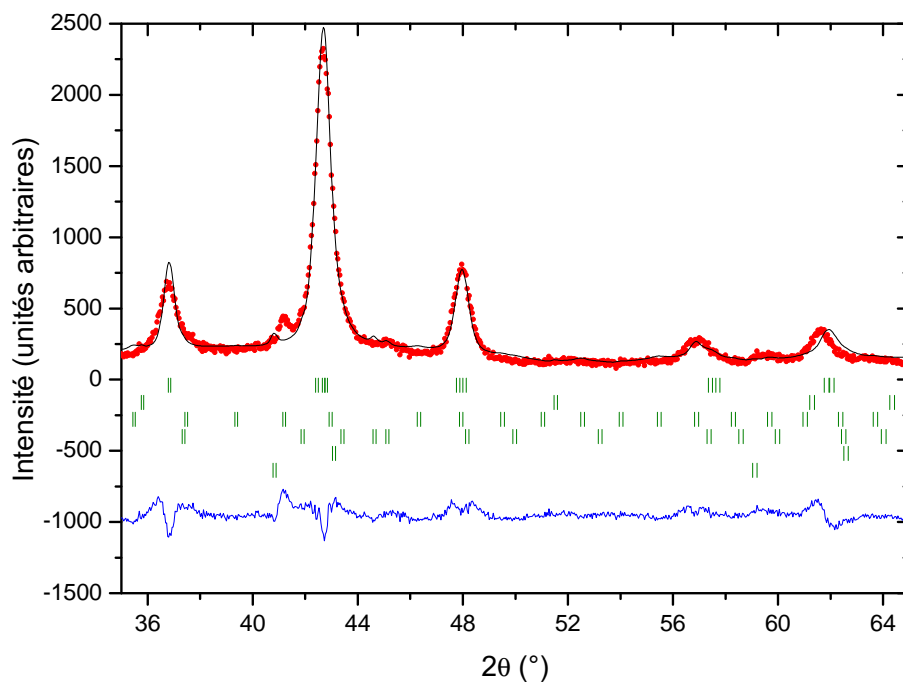


Fig. III.3. 3. Affinement Rietveld du composé  $1/10\text{C}$  ( $x=1$ ).

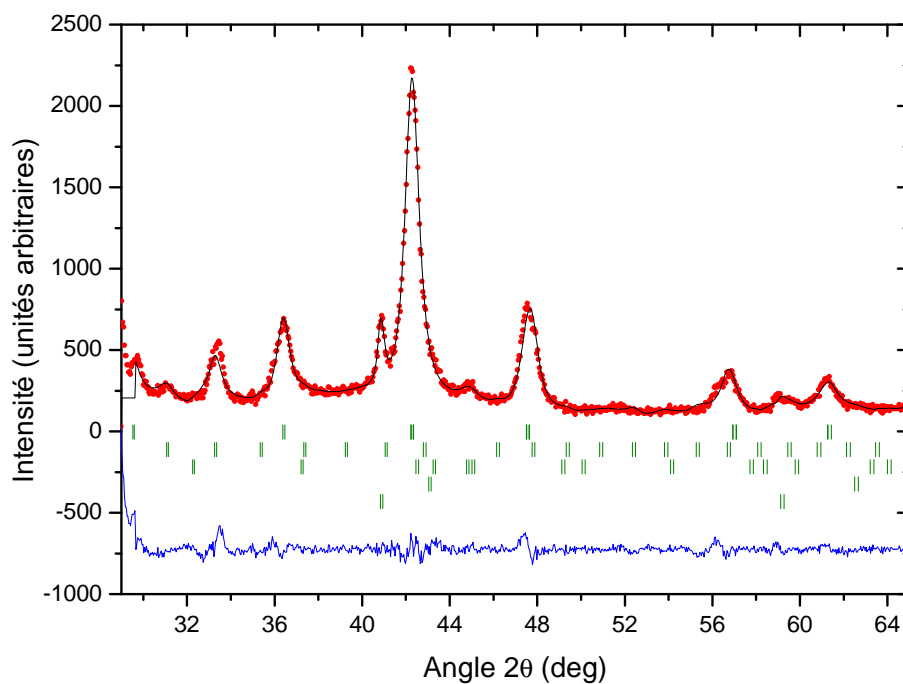


Fig. III.3. 4. Affinement Rietveld du composé  $1/10\text{C}$  ( $x=2$ ).

	x = 1	x = 1.5	x = 2
$a$ (Å)	4,8828	4,9181	4,9364
$c$ (Å)	4,2646	4,2870	4,2768
$\chi^2$	5,372	8,724	2,269
$R_B$	1,681	1,444	0,4124
$x\{6l\}$	0,283	0,284	0,281
$z\{2e\}$	0,277	0,285	0,285
$\Phi$ (nm)	47	30	14

TAB. III.3. 2. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld des DRX associés aux phases  $1/10C$  ( $x = 1, 1.5, 2$ )

## III.3.2 Propriétés magnétiques

### III.3.2.1 Température de Curie

#### III.3.2.1.1 Cas du système $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$ carburé

Après l'insertion du carbone, on constate une amélioration de la température de Curie par rapport à celle du composé parent non carburé. La courbe donnant la variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $1/12C$  est présentée sur la figure III.3. 5. La température de Curie correspondante est égale à 600 K.

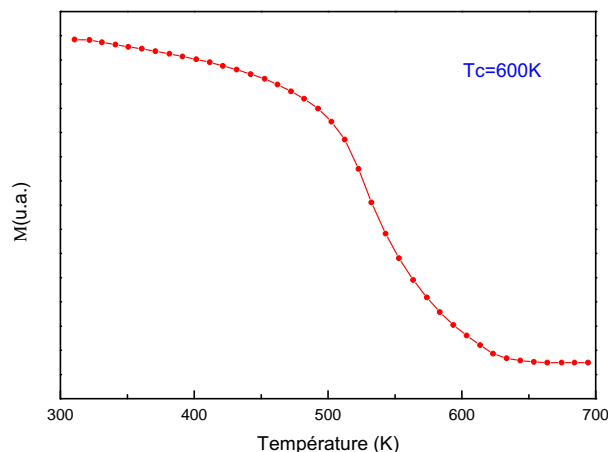


Fig. III.3. 5. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase  $1/12C$  carburée relative à  $x=1$

On présente sur la figure III.3. 6 l'évolution de la température de Curie de la phase  $1/12C$  en fonction du taux de molybdène. Cette évolution montre que l'insertion du carbone dans le composé hôte entraîne une augmentation systématique de la température de Curie accompagnée par un accroissement de volume tel que dans le cas des composés  $2/17$ . L'accroissement des distances  $\text{fer}(8f)$ - $\text{fer}(8f)$  renforce les interactions positives. Le carbone situé dans le plan de base (001) de la structure provoque l'expansion de la maille selon le plan de base. Néanmoins la pyramide  $\text{Sm}(2a)$ - $4\text{Fe}(8j)$  s'allonge suivant  $c$  et induit l'augmentation des distances des  $\text{fer}(8f)$ - $\text{fer}(8f)$  c'est cette distance qui contrôle le paramètre  $c$  de la maille.

La température de Curie de la phase d'équilibre est donc supérieure à celle hors équilibre.

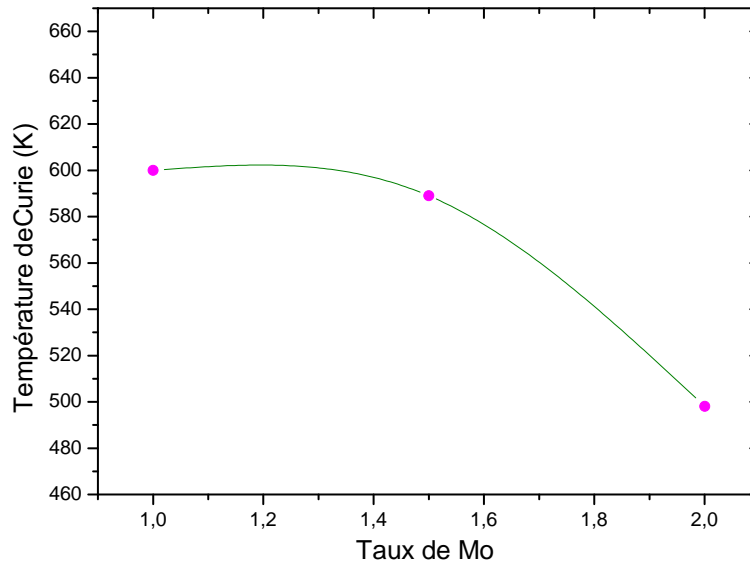


Fig. III.3. 6. Évolution de la température de Curie de la phase  $Sm(Fe, Mo)_{12}C$  en fonction du taux de molybdène.

### III.3.2.1.2 Cas du système $Sm(Fe,Mo)_{10}$ carburé

Nous présentons sur les figures III.3. 7 et III.3. 8 les courbes expérimentales donnant la température de Curie pour le composé 1/10 carburé. On peut facilement voir qu'elle est supérieure à celle du même échantillon non carburé et qu'elle suit le même type d'évolution que la phase parente d'équilibre. C'est à dire qu'elle diminue en fonction de l'incrément en molybdène.

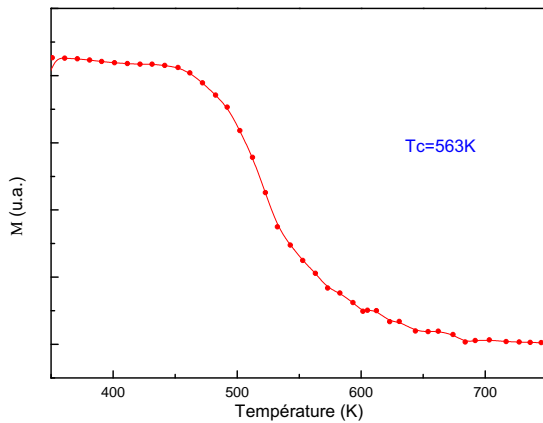


Fig. III.3. 7. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase précurseur carburée relative à  $x=1$ .

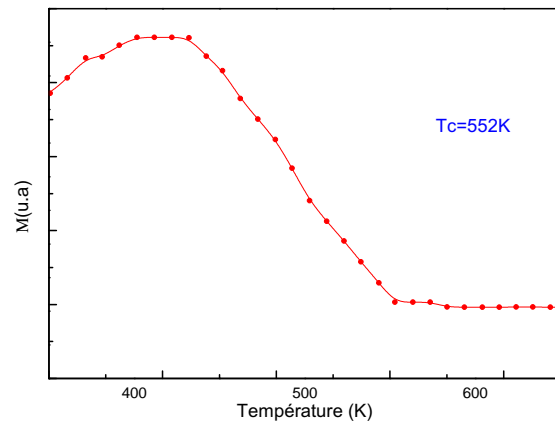


Fig. III.3. 8. Variation de l'aimantation en fonction de la température de la phase précurseur carburée relative à  $x=2$ .

### III.3.2.2 Anisotropie

La carburation provoque une augmentation anisotrope de la maille qui induit une anisotropie magnétique planaire. Les diagrammes des rayons X de poudres orientées, sous champ, mettent en



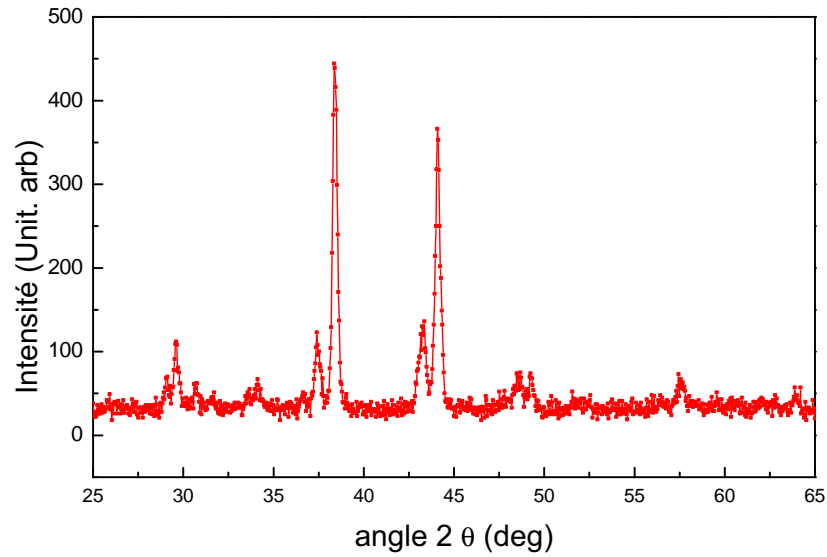


Fig. III.3. 9. DRX orienté de la phase 1/12

évidence l'anisotropie uniaxiale selon l'axe  $c$ . En effet, les pics de Bragg les plus intenses sont relatifs aux plans d'indice  $(00l)$ . Après carburation, ce sont les plans d'indice  $(hk0)$  qui apparaissent, montrant que l'anisotropie devient planaire après insertion du carbone.

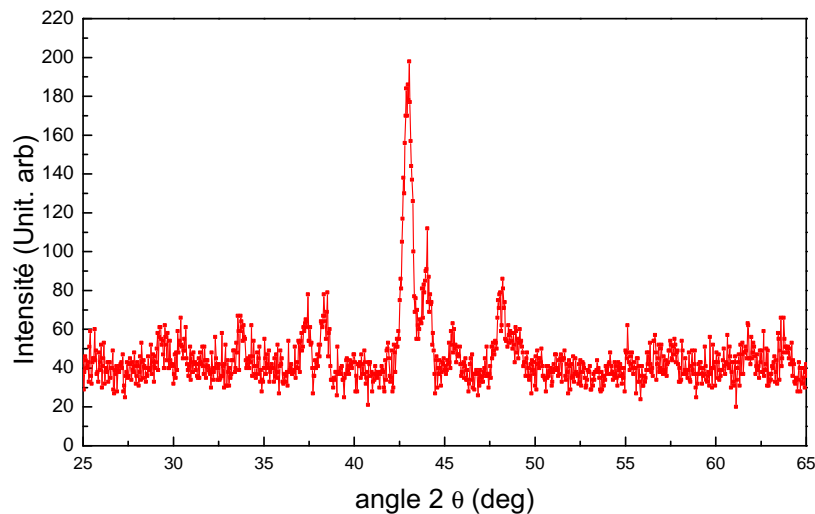


Fig. III.3. 10. DRX orienté de la phase 1/12C

L'anisotropie magnétocristalline des éléments  $R(\text{Fe},\text{M})_{12}$  est gouvernée par les effets conjugués de l'anisotropie de la terre rare et du fer.

Dans leur étude, Li et Coey [56] ont montré que pour  $\text{YFe}_{10}\text{M}_2$  où  $\text{M} = \text{Si}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{V}$ , l'axe de facile aimantation est l'axe  $c$ . On en conclut donc que l'anisotropie du fer favorise l'axe  $c$ , donc les terres rares qui possèdent un coefficient de Stevens du second ordre positif, tel est le cas du Sm, favo-

risent l'axe  $c$ . Les composés  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$  en particulier ont l'axe quaternaire comme axe de facile aimantation. Le DRX orienté sous champ du composé  $\text{SmFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$  (figure III.3. 9) montre un pic très intense (002). Par contre, le DRX du carbure (figure III.3. 10), montre le pic (202) ce qui montre un changement d'anisotropie après insertion du carbone. En effet, l'insertion de l'interstitiel apporte des modifications sur l'environnement de la terre rare et du métal de transition donc des modification sur le champ cristallin. Il a été montré que l'insertion de l'azote dans  $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$  rend le coefficient  $A_2^0$  du champ cristallin positif ce qui induit un changement de l'anisotropie (pour Nd, le  $\alpha_j < 0$ ) de planaire à axiale pour le composé nitruré [109]. Les composés carburés et nitrurés ont un  $A_2^0$  qui est positif ce qui favorise l'axe  $c$  si  $\alpha_j < 0$  ou une anisotropie dans le plan si  $\alpha_j > 0$ .

### III.3.2.3 Champ coercitif

Comme est le cas pour tout nos échantillons, nous avons cherché à connaître les propriétés extrinsèques de toutes les phases avant et après carburation, en particulier le champ coercitif. Le cycle d'hystérésis présenté sur la figure III.3. 11 est relatif à la phase 1/12 carburée.

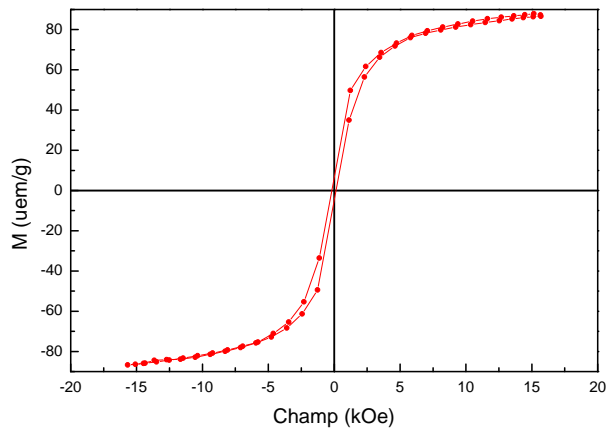


Fig. III.3. 11. Cycle d'hystérésis de l'échantillon carburé 1/12C

On a pu constater par les mesures effectuées sur cette phase, qu'après carburation le champ coercitif diminue considérablement. Ceci est dû au fait que l'introduction du carbone dans la maille quadratique affecte l'anisotropie axiale de cette phase et la transforme en anisotropie planaire. La phase carburée apparaît donc comme une phase moins dure magnétiquement que la phase non carburée.

## Conclusion partielle

Les diffractogrammes de rayons X des différentes phases (équilibre et hors équilibre) montrent une structure cristallographique identique à celle des composés hôte avant carburation. Les carbures gardent donc la structure du composé.

L'affinement Rietveld fait sur ces DRX a révélé que suite à la carburation il y'a augmentation des paramètres de maille. Cette augmentation est accompagnée d'une expansion de la maille. Grâce à l'analyse Rietveld nous avons pu remonter aux différents paramètres de maille de chacune des phases.

L'influence de l'insertion de l'interstitiel entraîne une nette amélioration de la  $T_C$  pour chacune de ces phases. Ceci se traduit par le renforcement des interactions d'échange qui deviennent plus positives suite à l'augmentation des distances Fer-Fer.

Suite à l'insertion du carbone il y'a amélioration des propriétés extrinsèques notamment le champ coercitif pour les carbures des phases 2/17 et 3/29. Pour le cas de la phase 1/12C on voit une chute du champ coercitif. Ceci est lié à un changement de l'anisotropie qui devient planaire après carburation. Pour les phases hexagonales l'insertion renforce l'anisotropie.



## **Quatrième partie**

### **Conclusions**



# Chapitre IV.1

## Conclusions générales

L'avènement des composés de la famille  $R_2Fe_{17}N_x$  ( $R =$  terre rare) a constitué un grand défi pour la communauté scientifique pour le développement et l'étude de nouveaux alliages magnétiques. La découverte qu'un élément non magnétique  $M$  ( $M =$  métal de transition) pouvait jouer un rôle déterminant pour stabiliser une structure cristalline et atteindre de meilleures performances magnétiques a permis l'apparition d'une large gamme de famille d'intermétalliques.

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale et magnétique d'alliages nanocristallins à base de terre rare, riches en fer, intéressants dans le domaine des aimants permanents et l'enregistrement magnétique.

Parmi la famille d'intermétalliques  $R-M$  non conventionnelle, les alliages  $Sm-Fe$  sont des plus prometteurs. La substitution du fer par de petites quantités de molybdène permet d'optimiser les propriétés magnétiques de ces alliages. Ces propriétés sont sensiblement exaltées par l'insertion d'élément léger, dans notre cas le carbone. Cependant une microstructure adaptée est nécessaire pour de meilleures propriétés extrinsèques. Afin d'atteindre ce but, nous avons choisi la méthode du broyage à haute énergie de poudre en raison de la volatilité du samarium mal adapté aux techniques de fusion à haute température. Cette méthode associée à des recuits de courtes durées, conduit à des matériaux nanocristallins. Elle nous a permis de mettre en évidence de nouvelles phases hors équilibre, mal connues, précurseurs des phases d'équilibre plus largement étudiées. Aucune étude systématique des propriétés structurales et magnétiques de tels échantillons n'a été effectuée jusqu'à maintenant.

Dans un premier lieu, nous avons étudié les phases d'équilibres  $2/17$ ,  $3/29$  et  $1/12$ . Puis nous nous sommes intéressés aux phases précurseurs hors équilibre correspondantes. Ceci nous a servi par la suite pour l'étude des réseaux carburés des différentes phases. La carburation a été réalisée à l'état solide, par une réaction de l'anthracène avec les poudres broyées, à une température bien adaptée pour assurer la diffusion complète du carbone dans le réseau d'accueil.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude structurale et magnétique des composés  $Sm_2Fe_{17-x}Mo_x$  où  $0 \leq x \leq 3$ . Nous avons pu montrer que :

- La mise en solution du molybdène dans le composé  $Sm_2Fe_{17}$  est bien possible expérimentalement.
- Il y a changement de phase en fonction du taux  $x$  de molybdène. En effet, on passe avec le taux croissant  $x$  de molybdène de la stœchiométrie  $2/17$  à la stœchiométrie  $3/29$  pour arriver à la stœchiométrie  $1/12$  la plus riche en molybdène.

**Pour  $0 \leq x \leq 0.58$  :** nous sommes en présence d'une phase  $2/17$  de structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  de type  $Th_2Zn_{17}$ .

**Pour  $0.58 < x \leq 1$  :** la phase  $Sm_3(Fe,Mo)_{29}$  est majoritaire. La phase  $3/29$  est monoclinique de

type  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$  de groupe d'espace  $A2/m$ .

**Pour  $1 < x \leq 3$**  : la phase  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$  est majoritaire. La phase 1/12 est tétragonale de type  $\text{ThMn}_{12}$  de groupe d'espace  $I4/mmm$ .

Pour la phase 2/17 :

La substitution du fer par le molybdène conduit à une augmentation des paramètres de la maille. Cette augmentation, liée à un effet stérique, est en accord avec la substitution du fer par le molybdène, élément de rayon atomique supérieur à celui du fer ( $r_{\text{Fe}}=1.26 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mo}}= 1.39 \text{ \AA}$ ). L'analyse Rietveld a prouvé que le site préférentiel de substitution de cet élément est le site 6c.

Quant à la température de Curie, il y a une amélioration par rapport au composé non substitué. Elle passe de 418 à 434 K. L'augmentation de  $T_C$  peut être expliquée par un effet principalement magnétovolumique, résultat de la substitution du fer par le Mo.

Le spectre Mössbauer enregistré à 300 K est interprété sur la base des corrélations entre les volumes de cellules de Wigner–Seiz(CWS) et les déplacements isomériques. L'analyse de ce spectre corrobore le site préférentiel de substitution du Mo.

Pour la phase 3/29 :

Pour un taux  $x=0.6$ , on est en présence de la phase monoclinique 3/29 de température de Curie égale à 459 K. Grâce à l'analyse Rietveld, nous avons pu remonter aux paramètres cristallographiques caractéristiques de cette phase.  $a = 10.609 \text{ \AA}$ ,  $b= 8.555 \text{ \AA}$ ,  $c= 9.717 \text{ \AA}$  et  $\beta = 96.88$ .

Pour la phase 1/12 :

Pour un taux  $x=1$ , nous sommes en présence d'une phase tétragonale de stœchiométrie 1/12. L'analyse structurale conduit à une substitution du fer par le Mo s'effectuant exclusivement sur le site 8i. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  augmentent de façon quasilinéaire avec  $x$ , tout en gardant un rapport  $c/a$  quasi-constant.

Nous avons suivi l'évolution de la température de Curie en fonction du taux de substitution et nous avons montré que dans un premier temps, la substitution du fer par un atome non magnétique, le molybdène, entraîne une augmentation des distances fer-fer les plus courtes renforçant ainsi les interactions d'échange positives. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la température de Curie. Pour un certain taux, elle diminue. Cette diminution coïncide avec la dilution magnétique dans le cas de la substitution partielle du fer par le molybdène.

Ces phases d'équilibre obtenues à haute température correspondent à la substitution ordonnée de  $s$  atomes de terre rare par  $2s$  atomes de M. Ceci suivant la formule  $\text{Sm}_{1-s}(\text{Fe}, \text{Mo})_{5+2s}$ . En faisant des recuits à plus basses températures, nous avons pu démontrer l'existence de nouvelles phases mal connues, ne figurant pas dans le diagramme d'équilibre. L'étude de ces phases a fait l'objet de la deuxième partie de ce manuscrit.

Nous avons commencé l'étude par la phase précurseur hors équilibre de la phase 2/17. Nous avons mis en évidence que : la phase précurseur de la phase d'équilibre est de stœchiométrie 1/9, en excluant le modèle  $P6/mmm$  de type  $\text{TbCu}_7$ . Nous avons montré que le meilleur facteur d'accord est obtenu pour  $s=0.36$  ce qui correspond à la composition 1/9.

- Nous avons montré que le molybdène est localisé en position 2e ce qui est conforme aux relations géométriques reliant les deux groupes d'espaces  $R\bar{3}m$  et  $P6/mmm$ .
- La température de Curie de la phase hexagonale est supérieure à celle de la phase 2/17.

Nous nous sommes par la suite intéressés à la phase hors équilibre correspondant à la phase 3/29.

- Nous avons montré pour la première fois, l'existence de cette phase hexagonale de groupe d'espace similaire à celui de la phase 2/17 mais de stœchiométrie différente.
- L'analyse Rietveld nous a permis de trouver une stœchiométrie de 1/9.5 pour cette nouvelle phase.



- Le meilleur facteur d'accord obtenu par affinement Rietveld correspond au molybdène dans le site  $2e$ .
- La température d'ordre mesurée est égale à 492 K. Cette dernière est supérieure à celle d'équilibre qui est égale à 459 K.

Enfin, nous avons étudié la phase hors équilibre correspondant à la phase 1/12.

- Nous avons montré que cette phase est hexagonale de groupe d'espace  $P6/mmm$ . Le meilleur facteur d'accord est obtenu pour le molybdène situé en position  $6l$  avec la stœchiométrie 1/10.
- Nous pouvons constater que l'enrichissement en molybdène provoque une augmentation des paramètres de maille traduisant un effet stérique introduit par le molybdène, atome plus volumineux que le fer.
- L'évolution de la température de Curie suit le même type d'évolution que la phase d'équilibre correspondante. Cependant, elle reste inférieure à celle d'équilibre.

La troisième partie de ce mémoire a été consacrée à l'étude des composés d'insertion dans les phases d'équilibre puis dans les phases précurseurs hors équilibre. Nous avons pu montrer que l'insertion du carbone dans le réseau hôte ne modifie pas la structure de la phase.

Notre étude a montré que l'insertion du carbone dans le réseau de composés intermétalliques riches en fer entraîne plusieurs modifications notables des propriétés de ces phases dont en particulier :

- une augmentation du volume de la maille,
- une augmentation de la température de Curie que nous avons corrélée à l'augmentation des distances fer–fer les plus courtes et au renforcement des interactions d'échange  $3d - 3d$  selon le modèle de Slater,
- une modification de l'anisotropie magnétocristalline qui se voit renforcée dans le cas du composé 2/17 et complètement inversée dans le cas de la phase 1/12. Cette modification reflète la modification du champ cristallin agissant sur les sites des atomes de terres rares.
- les phases hors équilibres présentent des propriétés magnétiques plus intéressantes que celles des phases d'équilibre. Elles sont caractérisées par une meilleure microstructure nécessaire pour de meilleures propriétés extrinsèques. Ces phases sont dotées d'une forte coercitivité. Leur anisotropie uniaxiale se voit renforcée par l'élément d'insertion.

Néanmoins, ce sujet reste un sujet très riche en perspectives. En effet, nous envisageons de faire des calculs pour remonter aux constantes d'anisotropie des différents systèmes, surtout pour les phases précurseurs qui sont prometteuses aussi bien sur le plan fondamental que appliqué. Aussi, nous voudrions affiner davantage leur domaine d'existence en fonction du taux de molybdène et faire de la spectroscopie Mossbauer pour confirmer le site de substitution du molybdène et trouver également, les différents paramètres hyperfins de ces phases.

D'autre part, comme on a pu surmonter les problèmes rencontrés lors de l'observation de ces phases magnétiques, une étude approfondie par microscopie électronique en transmission serait d'un grand apport quant à la compréhension des propriétés magnétiques de ces phases.

Par ailleurs, nous envisageons d'élaborer ces systèmes en couches minces, ce qui nous permettrait de jouer sur le facteur d'anisotropie de ces phases et augmenter de leurs potentialités.



## **Annexes**



# Annexe A

## Analyse Rietveld

Les analyses de la structure des composés et de la nature des phases en présence sont effectuées par diffraction de rayon X. Le diffractogramme est obtenu grâce à un diffractomètre D8 Advance de Brucker. L'appareillage se compose d'un générateur de rayons X et d'une platine goniométrique  $\theta/2\theta$  équipée d'un complément proportionnel (géométrie Bragg-Brentano).

La poudre est déposée en couche très fine sur une plaque d'altuglas. L'ensemble est placé sur le support goniométrique de façon à ce que l'axe du système se trouve dans le plan de l'échantillon. La radiation utilisée est celle du cuivre ( $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ). Le goniomètre est équipé d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la fluorescence de l'échantillon. Le domaine de travail s'étend de  $10^{\circ}$  à  $120^{\circ}$  (en  $2\theta$ ) par pas de  $0.02^{\circ}$ . Le goniomètre est piloté par un micro-ordinateur qui peut enregistrer le spectre de diffraction pas à pas.

L'affinement par la méthode Rietveld consiste à se rapprocher le plus possible du diagramme expérimental.

L'affinement par la méthode de Rietveld repose sur une méthode de minimisation des moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental <sup>1</sup>.

Les paramètres structuraux (position atomique, facteur de Debye-Waller, taux d'occupation), le facteur d'échelle, les paramètres de maille, les coefficients décrivant le bruit de fond ainsi que les paramètres décrivant la largeur et la forme des raies de diffraction sont ajustés par cette méthode.

La fonction à minimiser s'écrit :

$$M = \sum_i \omega_i (y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_{\text{cal}}})$$

Où  $y_{i_{\text{obs}}}$  est l'intensité observée et  $y_{i_{\text{cal}}}$  est l'intensité calculée au point  $i$ .

La pondération  $\omega_i$  est prise égale à  $\frac{1}{y_{i_{\text{cal}}}}$ . À partir d'un modèle structural, chaque contribution  $y_{i_{\text{cal}}}$  est obtenue par la somme des contributions de Bragg et du fond continu : à l'aide de la formule suivante :

$$y_{i_{\text{cal}}} = y_{ib} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{\varphi k} L_{\varphi k} |F_{\varphi k}|^2 \Omega_{i\varphi k}$$

$S_{\varphi}$  : Facteur de mise à l'échelle pour la phase  $\varphi$ .

$J_{\varphi k}$  : Facteur de multiplicité.

$L_{\varphi k}$  : Facteur de Lorentz Polarisation de la  $k$ ième réflexion de Bragg.

$F_{\varphi k}$  : Facteur de structure

---

1. [1] J. Rodriguez-Carjaval, Laboratoire Léon Brillouin, CEA, CNRS (1997).

$\Omega_{i\varphi k}$  : Fonction profil de raie, chargée de répartir l'intensité intégrée de la réflexion en fonction de  $2\theta$ .

$y_{ib}$  : intensité du bruit de fond au point  $i$ .

La fonction  $\Omega_{i\varphi k}$  rendant compte du profil de raie est une fonction Pseudo-Voigt de type Thompson - Cox - Hastings définie comme la contribution d'une Lorentzienne  $L(x)$  et d'une Gaussienne  $G(x)$  de largeurs à mi-hauteur  $\Gamma$  différentes et respectivement égales à  $\Gamma_L$  et  $\Gamma_G$  :

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

$$\Gamma_L = \frac{Y}{\cos \theta}$$

où  $U$ ,  $V$ ,  $W$  et  $Y$  sont des paramètres qui prennent en compte l'élargissement des raies.

L'élargissement isotrope dû à la diminution de la taille des domaines de diffraction autocohérente  $D$  est calculé à partir de la relation :

$$D(\text{\AA}) = \frac{180 \times 2\lambda_{\text{Cu}}(\text{\AA})}{2Y}$$

L'élargissement dû à l'effet de contraintes montre une évolution angulaire fonction de  $\tan \theta$ . Les paramètres affinés sont le zéro du goniomètre, le facteur de mise à l'échelle  $S_p$ , les paramètres de maille, les positions atomiques, le facteur d'agitation thermique  $B$ , les paramètres  $U$ ,  $V$ ,  $W$  et  $Y$ .

Le programme FULLPROF procède par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées. Plusieurs facteurs dits de qualité permettent de rendre compte de l'affinement. On distingue :

#### Le facteur de profil

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{i\text{exp}} - y_{i\text{cal}}|}{\sum_i |y_{i\text{obs}}|}$$

$y_{i\text{exp}}$  est l'intensité mesurée pour chaque pas de scan.

#### Le facteur de Bragg $R_B$

$$R_B = 100 \times \frac{\sum_k |I_{k\text{exp}} - I_{k\text{cal}}|}{\sum_k |I_{i\text{obs}}|}$$

$I_k$  est l'intensité de la réflexion  $k$ .

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité, dénommé  $\chi^2$ , donné par la relation :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2$$

$$R_{\text{exp}} = 100 \times \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{i\text{exp}})^2}}$$

$$R_{wp} = 100 \times \left( \frac{\sum_i w_i (y_{i\text{exp}} - y_{i\text{cal}})^2}{\sum_i w_i (y_{i\text{exp}})^2} \right)$$

où  $N$  est le nombre de points mesurés dans le diagramme,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes.

Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction.

Le facteur de Bragg quant à lui ne représente que la validité du modèle structural pour la phase considérée indépendamment des profils des raies. En fonction de la statistique, un bon affinement doit conduire à des valeurs minimales pour l'ensemble de ces facteurs.





## Annexe B

# Matériaux magnétiques, classification

Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes. Chaque atome est composé d'un noyau autour duquel gravite un certain nombre d'électrons. À l'échelle de l'atome, le magnétisme résulte du mouvement de ces particules chargées. Deux contributions existent au moment magnétique d'un électron : le moment magnétique orbital lié au mouvement de celui-ci sur son orbite et le moment de spin qui est d'origine purement quantique. Dans la matière, les moments magnétiques des atomes qui forment l'édifice cristallin interagissent plus ou moins entre eux ce qui conduit à classer les matériaux en cinq grandes catégories : les diamagnétiques, les paramagnétiques, les ferromagnétiques, les ferrimagnétiques et les antiferromagnétiques. Nous allons exposer brièvement les caractéristiques de chacune de ces classes de matériaux :

### Les paramagnétiques :

Si les interactions entre les moments magnétiques sont faibles, comparées à l'agitation thermique, les interactions deviennent négligeables. En l'absence d'un champ magnétique, les moments peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques tendent à s'orienter suivant ce champ. L'aimantation est proportionnelle à l'excitation  $H$  appliquée :  $M = \chi H$ ; où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique. Le paramagnétisme est sensible à la température. La susceptibilité initiale est positive et devient infinie au zéro absolu, elle décroît lorsque la température augmente.

### Les ferromagnétiques

L'existence d'une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué indique qu'il y a des interactions entre porteurs élémentaires qui tendent à s'aligner parallèlement entre eux. Tout se passe comme si elles équivalaient à un champ magnétique fictif, appelé champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation qui vient s'ajouter au champ appliqué c'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme. Les propriétés des corps ferromagnétiques dépendent beaucoup de la température. Généralement, l'aimantation à saturation prend à  $T = 0$  K une valeur maximale, correspondant au parallélisme des moments élémentaires, ensuite elle décroît régulièrement au fur et à mesure que la température s'élève et enfin elle s'annule à une certaine température appelée la température de Curie. En dessous de cette température les interactions dominent l'agitation thermique. C'est à cette catégorie de matériaux qu'on s'intéresse.

### Les antiferromagnétiques

Dans un corps antiferromagnétique, l'état de plus basse énergie correspond à un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Il en résulte un regroupement des moments en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée de sorte qu'en absence de champ, l'aimantation totale est nulle. La variation thermique de la susceptibilité magnétique présente un maximum correspondant à une certaine température, analogue à la température de Curie pour les ferromagnétiques,

appelée la température de Néel. Au dessus de cette température, un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique.

### **Les ferrimagnétiques**

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a plus alors de compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux.

### **Les diamagnétiques**

Les substances diamagnétiques comportent des atomes non magnétiques. Cependant sous l'effet d'un champ appliqué, des moments magnétiques induits apparaissent dans la substance et s'alignent en sens opposé au champ extérieur.

### **Interaction d'échange**

Dans la matière, les moments magnétiques interagissent entre eux et avec leur environnement. Ceci se manifeste par l'apparition, en dessous d'une certaine température critique, d'un certain ordre magnétique qui donne naissance au ferromagnétique, ferrimagnétique ou l'antiferromagnétique. L'énergie d'échange rend compte du fait que lorsque deux spins sont très proches, ils ont tendance à réagir, chaque spin voyant ou subissant l'autre comme un champ extérieur. Ceci a pour effet d'avoir tendance à aligner les spins lorsqu'ils sont voisins. Cette énergie d'échange, d'origine électrostatique, se calcule à l'échelle atomique.

# Annexe C

## Mesures magnétiques

### C.1 Température de Curie

La température de Curie est la température de transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique). Cette transition se manifeste par une chute brutale de la susceptibilité magnétique massique  $\chi_m$  mesurée en fonction de la température à l'aide d'un Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8, fonctionnant sur le même principe qu'une balance de type Faraday.

L'échantillon d'une dizaine de milligrammes mis dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire est placé à l'intérieur de l'entrefer d'un aimant dont la forme géométrique permet d'obtenir un gradient de champ constant. Il est soumis à une force magnétique  $F_z$  s'exerçant sur l'échantillon.

$$F_z = \text{cte} \times \frac{\partial MH}{\partial \chi}$$

Le champ magnétique appliqué est égal à 1kOe.

La force de compensation  $F_c$  s'exerçant sur l'échantillon peut s'exprimer en fonction de la susceptibilité massique  $\chi_m$  par la relation suivante :

$$F_c = \text{cte} \times \frac{M}{H} \frac{H \partial H_\chi}{\partial \chi} = \text{cte} \times \chi_m \frac{H \partial H_\chi}{\partial \chi}$$

$\chi_m$  : susceptibilité magnétique de l'alliage de masse  $m$ .

$H$  : le champ magnétique appliqué.

L'échantillon doit être situé dans une région de l'espace où le produit  $\frac{H \partial H_\chi}{\partial \chi}$  est constant.

Un détecteur magnétique enregistre le déplacement de l'échantillon sous l'action de cette force. Un ordinateur relié à l'appareil de mesure permet de tracer les courbes  $\chi_m = f(T)$ .

Les températures de Curie sont déterminées graphiquement en considérant la fonction  $d\chi(T)/dT$ , dérivée de la susceptibilité magnétique  $\chi(T)$ .  $T_C$  correspond donc à la solution de l'équation  $d\chi(T)/dT = 0$ .

### C.2 Cycles d'hystérésis

La réponse de l'échantillon à un champ magnétique se traduit par la courbe du cycle d'hystérésis. C'est à partir de cette courbe qu'on peut remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif.

Le champ coercitif  $H_C$  est le champ magnétique qui annule l'aimantation d'un échantillon porté à une aimantation à saturation. Il est mesuré à l'aide de deux magnétomètres : le MANICS avec un champ maximum de 17 kOe et le PPMS9 (Physical Property Measurement System) Quantum Design de champ maximum 90 kOe. Deux milligrammes de chaque échantillon ont été prélevés et collés à l'aide d'une résine au fond d'un tube cylindrique en Téflon pour éviter un déplacement des cristallites pendant la mesure.

L'ordinateur couplé au magnétomètre permet de tracer la courbe  $M = f(H)$  à température ambiante qui se présente sous forme d'un cycle d'hystérésis, entre 0 à  $H_{\max}$  puis de  $H_{\max}$  à  $-H_{\max}$  (partie « aller » de la courbe d'hystérésis) et de  $-H_{\max}$  à  $H_{\max}$  (partie « retour » de la courbe).

# Annexe D

## Spectroscopie Mössbauer

### D.1 Introduction

L'effet Mössbauer consiste en une absorption (ou émission) résonnante de rayonnements  $\gamma$  par des noyaux contenus dans un solide [110]. L'élément utilisé pour cette étude est l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  et la spectroscopie qui lui est associée met en évidence les différents environnements locaux des atomes de fer au sein des alliages dans lesquels il est engagé.

### D.2 Calcul de probabilités des sous-sites $6c$ , $9d$ , $18f$ , $18h$

Compte tenu de la substitution du fer par le molybdène en site  $6c$ , dans la structure 2/17, l'abondance des sous-sites  $6c$ ,  $9d$ ,  $18f$  et  $18h$  est donnée par une loi de distribution polynomiale.

Soit  $P_0$  la proportion relative du fer dans le site  $\beta$  et  $P_k$  la proportion relative de l'élément de substitution dans ce même site :

$$\sum_{k=0}^K P_k = 1$$

Lorsque les atomes sont distribués au hasard sur un site  $\beta$ , pour une configuration donnée  $\beta_i = (n_{1,i}, \dots, n_{k,i})$  avec  $k$  variant selon le nombre de voisins dans le site  $\beta$  (1 pour le site  $6c$ , de 1 à 3 pour le site  $9d$ , de 1 à 6 pour le site  $18f$  et de 1 à 2 pour le site  $18h$ ), la probabilité  $P_{\beta,i}$  suit la loi multinomiale :

$$P_{\beta,i} = \frac{N_i!}{\prod_{k=0}^K n_{k,i}!} \prod_{k=0}^K P_k^{n_{k,i}}$$

$N = 1$  pour le site  $6c$ , 3 pour le site  $9d$ , 6 pour le site  $18f$  et 2 pour le site  $18h$ .

La probabilité totale  $P_\beta$ , représentant la configuration associée à la distribution du gallium sur le site  $18h$  ( $i = 2$ ) est donnée par la relation suivante :

$$P_\beta = \prod_{i=1}^2 P_{\beta,i}$$

## D.3 Critère d'attribution des paramètres hyperfins dans la structure 2/17

### D.3.1 Induction magnétique hyperfine $B_{\text{hyp}}$

La contribution principale à l'induction magnétique hyperfine au noyau est donnée par l'interaction de contact de Fermi (ou induction de contact de Fermi  $B - f$ ). C'est l'interaction magnétique directe du moment magnétique nucléaire du fer avec les moments magnétiques des électrons dont la probabilité de présence au noyau n'est pas nulle, (c'est à dire les électrons  $s$ ). L'induction de contact Fermi est due à la différence de densité de spin  $\uparrow$  (up) et de spin  $\downarrow$  (down) des électrons  $s$ , appelée polarisation de cœur. Bien que cette interaction ne fasse intervenir que des électrons  $s$  de cœur ( $1s, 2s, 3s$ ), elle est indirectement due à la polarisation des électrons  $s$  de cœur par les électrons  $3d$  de l'atome.

	Voisins	Fe (6c)	Fe (9c)	Fe (18f)	Fe (18h)	$\Sigma$ Fe
Site	Fe (6c)	1	3	6	2	12
	Fe (9d)	4	2	2	4	10
	Fe (18f)	1	3	2	2	8
	Fe (18h)	2	1	2	2	7

TAB. D. 1. Nombre de voisins Fe dans la structure  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

Le terme  $B_f$  sera d'autant plus élevé que le moment magnétique total de l'atome sera plus fort, donc que le nombre de premiers voisins de fer sera plus grand. Il résulte d'après le Tableau D. 1.

$$B_{\text{hyp}}(6c) > B_{\text{hyp}}(9d) > B_{\text{hyp}}(18f) > B_{\text{hyp}}(18h)$$

### D.3.2 Déplacement isomérique $\delta$ (mm/s)

Le déplacement isomérique est l'interaction électrostatique coulombienne entre la charge nucléaire et les électrons  $s$  de probabilité de présence au noyau non nulle.

Les électrons autres que les électrons  $s$  influencent indirectement le déplacement isomérique à travers leur recouvrement. En particulier, une augmentation de la densité d'électrons  $d$  provoquera une plus faible attraction du nuage électronique  $s$  par la charge nucléaire et diminuera la densité d'électrons  $s$  au noyau  $\psi(0)_s^2$  :

$$\delta = ze^2 (\psi(0)_a^2 - \psi(0)_s^2) \frac{\Delta R}{R} \times R^2$$

$R$  étant le rayon nucléaire effectif et  $\Delta R/R$  le facteur nucléaire qui représente la variation du rayon nucléaire sous l'effet de la transition Mössbauer,  $\psi_{0a}^2$  la densité électronique de l'absorbant et  $\psi_{0s}^2$  la densité électronique au noyau de la source.

L'addition d'un électron  $d$  « écrante » la charge nucléaire pour la partie des électrons  $3s$  extérieurs à la couche  $3d$ . Donc,  $\psi_{0s}^2$  diminue et  $\delta$  augmente (car  $\Delta R/R$  est négatif pour le fer). L'atome de fer dont l'environnement est modifié par la présence du gallium (un électron supplémentaire dans la bande  $3d$ ), doit voir son déplacement isomérique augmenter.

Il a été par ailleurs montré que plus la cellule de Wigner-Seitz, qui représente le volume de la première zone de Brillouin dans l'espace direct, est grande, plus le déplacement isomérique est grand. [111]

### D.3.3 Interaction quadrupolaire $\varepsilon$

Cet effet se produit pour tout état de spin nucléaire supérieur à, et chaque fois que l'atome considéré est en symétrie cristalline autre que cubique. Le noyau de spin  $I$ , du fait d'une distribution non sphérique des charges nucléaires, présente un moment quadrupolaire  $\varepsilon$  qui interagit avec le gradient de champ électrique  $q$  créée par les charges extérieures au noyau.

$$\Delta E_\varepsilon = \left( \frac{e^2 q \varepsilon}{4} \right) \frac{(3m_I^2 - I(I+1))}{I(2I-1)}$$

Avec  $q = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$ ,  $V$  représente le potentiel électrique,  $m_I$  le nombre quantique magnétique,  $I$  le spin nucléaire et  $\varepsilon$  le moment quadrupolaire.

Cet effet est influencé par tout ce qui peut modifier le gradient de champ électrique local lié notamment aux symétries locales du site où l'atome résonnant se trouve engagé. L'effet quadrupolaire ne lève que partiellement la dégénérescence des niveaux nucléaires car les déplacements sont en fonction du carré du nombre quantique  $m_I$ . Notons que dans les matériaux à symétrie cubique où les noyaux sont sphériques, l'effet quadrupolaire est nul.

Les transitions permises obéissent à la condition  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ . De ce fait, les interactions de type électrique se traduisent sur le spectre par un dédoublement de la raie unique émise par la source.

### D.3.4 Interactions magnétiques

Elles résultent des interactions entre le moment magnétique nucléaire, et un champ magnétique. Le champ magnétique agissant peut être un champ extérieur appliqué ou le champ interne résultant du couplage entre spins alors appelé champ hyperfin.

Il existe des origines variées contribuant au champ effectif au noyau. Les plus importantes, sont liées au mouvement des électrons autour du noyau (terme orbital) et à leur moment magnétique (terme dipolaire, induction de contact de Fermi et induction des électrons de conduction).

## D.4 Traitement des données

Ce groupe de paramètres  $\delta$ ,  $\varepsilon$  et  $H$ , définit une composante spectrale (sous-spectre).

C'est la combinaison linéaire de ces sous-spectres pondérés qui forme le spectre total.

Les spectres expérimentaux ont été exploités à l'aide d'un programme qui fait appel à une recherche de sites discrets. L'ajustement des spectres s'effectue par une méthode des moindres carrés. La déconvolution le spectre expérimental à l'aide de raies lorentziennes d'équations :

$$L(V_s) = \sum_i \frac{(a_i \Gamma_i^2)}{((V_s - W_i)^2 + \Gamma_i^2)}$$

Où  $W_i$ ,  $a_i$  et  $\Gamma_i$  désignent respectivement la position, l'amplitude et la largeur à mi-hauteur du pic  $i$ . Le déplacement isomérique, l'éclatement quadrupolaire ainsi que l'intensité du champ hyperfin

de chaque environnement sont obtenus à partir des positions des pics (en mm/s) déterminés lors de l'analyse numérique. La qualité de l'ajustement est donnée par un paramètre de reliabilité  $\chi^2$  exprimé par la relation :

$$\chi^2 = \sum_{i=1, N} \left( Y_{\text{th}}^2(i) - Y_{\text{exp}}^2(i) \right) \times \frac{1}{N - n}$$

où  $N$  est le nombre de canaux du spectre,  $n$  le nombre de paramètres ajustables,  $Y_{\text{th}}^2(i)$  et  $Y_{\text{exp}}^2(i)$  les valeurs du canal  $i$  théorique et expérimental.

Il faut souligner que lorsque nous avons des échantillons complexes, différents jeux de paramètres peuvent conduire à une reproduction parfaite des spectres. Le choix d'une solution est subordonné à la proposition de modèles physiques cohérents étayés par d'autres techniques ou justifiés par des considérations théoriques pertinentes.

#### D.4.1 Évaluation de la précision sur les paramètres hyperfins

Les déplacements isomériques  $\delta$  et les effets quadrupolaires  $2\varepsilon$ , sont estimés avec une erreur de  $\pm 0,01$  mm/s. Les champs hyperfins sont estimés avec une erreur de  $\pm 1$  kOe.



# Annexe E

## Tableau

Site	Distance (Å)	Nombre de voisins	Notation
Fe1	2.41	2	Fe7
	2.47	2	Fe 6
	2.48	2	Fe14
	2.48	2	Fe13
	2.68	2	Fe/Mo3
Fe/Mo2	2.34	1	Fe/Mo3
	2.58	1	Fe4
	2.61	1	Fe9
	2.81	1	Fe7
	2.62	2	Fe 15
	2.68	1	Fe12
	2.75	1	Fe 6
	2.76	1	Fe 11
	2.78	1	Fe10
	2.82	1	Fe 5
	2.86	2	Fe /Mo8
Fe/Mo3	2.34	1	Fe/Mo2
	2.49	1	Fe10
	2.51	1	Fe11
	2.55	1	Fe4
	2.62	1	Fe 9
	2.84	1	Fe 7
	2.67	1	Fe 14
	2.68	1	Fe 1
	2.7	1	Fe13
	2.79	1	Fe 6
	2.86	1	Fe 5
Fe 4	2.22	1	Fe 11
	2.65	1	Fe11
	2.41	1	Fe6
	2.45	1	Fe15
	2.48	1	Fe 14
	2.52	1	Fe /Mo8

	2.55	1	Fe /Mo3
	2.58	1	Fe /Mo2
	2.82	1	Fe12
	2.82	1	Fe 7
	3.69	1	Fe5
	3.93	1	Fe9
	3.99	1	Fe4
Fe 5	2.46	1	Fe 10
	2.49	1	Fe10
	2.47	1	Fe 15
	2.55	1	Fe 9
	2.57	1	Fe 7
	2.6	1	Fe 13
	2.68	1	Fe 12
	2.58	1	Fe /Mo2
	2.77	1	Fe/Mo8
	2.82	1	Fe/Mo2
	2.86	1	Fe/Mo3
	3.69	1	Fe4
Fe 6	2.41	1	Fe 4
	2.46	1	Fe 14
	2.73	1	Fe 14
	2.47	1	Fe 1
	2.48	1	Fe 11
	3.9	1	Fe 11
	2.54	1	Fe 12
	2.55	1	Fe 7
	3.56	1	Fe7
	2.63	1	Fe13
	2.75	1	Fe/Mo2
	2.79	1	Fe/Mo3
	3.99	1	Fe15
Fe 7	2.41	1	Fe 1
	2.5	1	Fe 12
	2.55	1	Fe 6
	3.56	1	Fe 6
	2.57	1	Fe 10
	2.57	1	Fe 5
	2.58	1	Fe 13
	2.63	1	Fe 13
	2.64	1	Fe14
	2.81	1	Fe/Mo2
Fe /Mo8	2.43	1	Fe /Mo8
	2.52	1	Fe 4
	2.54	1	Fe 10
	2.56	1	Fe 11
	2.6	2	Fe 15
	2.61	2	Fe 9

	2.77	1	Fe 5
	2.86	2	Fe/Mo2
	2.91	2	Fe/Mo3
Fe 9	2.4	1	Fe 10
	2.46	2	Fe 15
	2.47	1	Fe 11
	2.55	1	Fe 5
	2.6	2	Fe /Mo3
	2.61	1	Fe /Mo2
	2.61	2	Fe /Mo8
	2.82	1	Fe4
	3.93	1	Fe4
	3.98	1	Fe12
Fe 10	2.4	1	Fe 9
	2.42	1	Fe 15
	2.44	1	Fe 13
	2.46	1	Fe 5
	2.49	1	Fe 5
	2.49	1	Fe /Mo3
	2.61	2	Fe /Mo8
	2.53	1	Fe12
	2.54	1	Fe/Mo8
	2.57	1	Fe7
	2.78	1	Fe/Mo2
Fe 11	2.22	1	Fe 4
	2.61	1	Fe 4
	2.4	1	Fe 14
	2.46	1	Fe 15
	2.46	1	Fe 12
	2.47	1	Fe 9
	2.48	1	Fe 6
	2.51	1	Fe/Mo3
	2.56	1	Fe/Mo8
	2.76	1	Fe/Mo2
	3.95	1	Fe/Mo2
Fe 12	2.46	1	Fe 11
	2.48	1	Fe 14
	2.48	1	Fe 13
	2.5	1	Fe 7
	2.53	1	Fe 10
	2.54	1	Fe 6
	2.68	1	Fe 5
	2.68	1	Fe/Mo2
	2.82	1	Fe4
	3.98	1	Fe9
Fe 13	2.44	1	Fe 10
	2.48	1	Fe 1
	2.48	1	Fe 12

	2.5	1	Fe 14
	3.94	1	Fe 14
	2.58	1	Fe 7
	2.63	1	Fe 7
	2.6	1	Fe5
	2.63	1	Fe6
	2.7	1	Fe/Mo3
Fe 14	2.4	1	Fe 11
	2.46	1	Fe 6
	2.73	1	Fe 6
	2.48	1	Fe 1
	2.48	1	Fe 12
	2.48	1	Fe 4
	2.5	1	Fe 13
	3.94	1	Fe13
	2.64	1	Fe 7
	2.67	1	Fe/Mo3
Fe 15	2.42	1	Fe 10
	2.45	1	Fe 4
	2.46	2	Fe 9
	2.46	1	Fe 11
	2.47	1	Fe 5
	2.6	2	Fe /Mo8
	2.62	2	Fe /Mo2
	3.99	1	Fe 6

TAB. E. 1. Distances interatomiques dans le composé  $Sm_3(Fe,Mo)_{29}$

# Bibliographie

- [1] Z. W. Li and A. H. Morrish. *Phys. Rev. B*, 55 :3670, 1997.
- [2] Hongge Pan, Jianli Wang, Changpin Chen, Xiufeng Han, Ning Tang, Qidong Wang, and Fuming Yang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 161 :197, 1996.
- [3] J. M. Cadogan, Hongshuo Li, A. Margarian, J. B. Dunlop, D. H. Ryan, S. J. Collocott, and R. L. Davis. *J. Appl. Phys.*, 76 :6138, 1994.
- [4] E. Tomey, M. Bacmann, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, and D. Gignoux. *J. Alloys Compd.*, 231 :195, 1995.
- [5] H. Pan, C. Chen, C. S. Wang, X. Han, and F. Yang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 170 :331, 1997.
- [6] P. Qian, N. X. Chen, and J. Shen. *J. Alloys Compd.*, 386 :96, 2005.
- [7] H. Pan, Y. Chen, C. Chen, N. Tang, and F. Yang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 170 :179, 1997.
- [8] D. P. Lazar, M. Valeanu, A. Galatanu, M. R. Leonovici, A. Dafinei, and L. Ion. *J. Alloys Compd.*, 392 :31, 2005.
- [9] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer. *Physics of magnetism and magnetic materials*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [10] A. Teresiak, M. Kubis, N. Mattern, K. H. Müller, and B. Wolf. *J. Alloys Compd.*, 319(1-2) :168, 2001.
- [11] K. H. J. Buschow and A. S. V. der Goot. *J. Less-Common. Met.*, 14 :323, 1968.
- [12] D. Givord, J. Laforest, J. Schweizer, and F. Tasset. *J. Appl. Phys.*, 50 :2008, 1979.
- [13] P. Villards and L. D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic data for intermetallic phases*. ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- [14] S. Q. Hao, N. X. Chen, and J. Shen. *J. Alloys Compd.*, 343 :53, 2002.
- [15] M. Abdellaoui and E. Gaffet. *Acta Metall. Mater.*, 43 :1037, 1995.
- [16] X. C. Kou, R. Grossinger, T. H. Jacobs, and K. H. J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.*, 88 :1, 1990.
- [17] L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, D.K. Tung, V.V. Hong, and N.X. Phuc. *J. Alloys Compd.*, 455 :35, 2008.
- [18] I. Nehdi, M. Abdellaoui, C. Djéga-Mariadassou, L. Bessais, and H. Zarrouk. *Physical and Chemical News*, 13 :21, 2003.
- [19] C. Djéga-Mariadassou, L. Bessais, A. Nandra, J. M. Grenèche, and E. Burzo. *Phys. Rev. B*, 65 :14419, 2001.
- [20] I. A. Al-Omari, S. S. Jaswal, A. S. Fernando, , and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 76(10) :6159, 1994.
- [21] I. Nehdi, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, M. Abdellaoui, and H. Zarrouk. *J. Alloys Compd.*, 351 :24, 2003.

- [22] L. Z. Cao, J. Shen, and N. X. Chen. *J. Alloys Compd.*, 336 :18, 2002.
- [23] L. Bessais, E. Dorolti, and C. Déga-Mariadassou. *J. Appl. Phys.*, 97 :013902, 2005.
- [24] Er. Girt and Z. Altounian. *J. Appl. Phys.*, 87 :4747, 2000.
- [25] Er. Girt, Z. Altounian, Ming. Mao, I. P. Swainson, and R. L. Donaberger. *J. Magn. Magn. Mater.*, 163 :L251–L256, 1996.
- [26] Er. Girt, Z. Altounian, and J. Yang. *J. Appl. Phys.*, 8 (81) :5118, 1997.
- [27] R. A. Dunlap, G. R. MacKay, and Z. Wang. *J. Alloys Compd.*, 260(1-2) :28, 1997.
- [28] D. Givord and R. Lemaire. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-10 :109, 1974.
- [29] C. Djega-Mariadassou and L. Bessais. *J. Magn. Magn. Mater.*, 210 :81, 2000.
- [30] B. G. Shen, F. W. Wang, H. Y. Gong, Z. H. Cheng, B. Liang, and J. X. Zhang. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7 :883, 1995.
- [31] F. M. Yang, X. W. Li, N. Tang, J. L. Wang, Z. H. Lu, T. Y. Zhao, Q. A. Li, J. P. Liu, and F. R. de Boer. *J. Alloys Compd.*, 221 :248, 1995.
- [32] B. G. Shen, F. W. Wang, L. S. Kong, and L. Cao. *J. Phys. : Condens. Matter*, 5 :L685, 1993.
- [33] Z. Wang and R. A. Dunlap. *J. Phys. : Condens. Matter*, 5 :2407, 1993.
- [34] T. Kamimori, K. Koyama, Y. Mori, M. Asano, K. Kinoshita, J. Mochimaru, K. Konishi, and H. Tange. *J. Magn. Magn. Mater.*, 177-181 :1119, 1998.
- [35] L.H. Bennett and R.E. Watson. *J. Alloys Compd.*, 197 :271, 1993.
- [36] C. Djega-Mariadassou, L. Bessais, and A. Nandra. *Phys. Rev. B*, 65 :014419, 2001.
- [37] Ye. V. Shcherbakova, G. V. Ivanova, A. S. Yermolenko, Ye. V. Belozerov, and V. S. Gaviko. *J. Alloys Compd.*, 182 :199, 1992.
- [38] C.D. Fuerst, F.E. Pinkerton, and J.F. Herbst. *J. Magn. Magn. Mater.*, 129 :L115, 1994.
- [39] H.-S. Li, J.M. Cadogan, R.L. Davis, A. Margarian, and J.B. Dunlop. *Solid State Comm.*, 90 :487, 1994.
- [40] Z. Hu and W.B. Yeion. *Solid State Comm.*, 91 :223, 1994.
- [41] O. Kalogirou, V. Psycharis, L. Saettas, and D. Niarchos. *J. Magn. Magn. Mater.*, 146 :335, 1995.
- [42] B. Fuquan, J.L. Wang, N. Tang, W.Q. Wang, G.H. Wu, and F.M. Yang. *J. Alloys Compd.*, 319 :80, 2001.
- [43] Jifan Hua, Liangmo Mei, Kaizheng Luan, Fuming Yang, Hongge Pan, Xiufeng Han, and Jianli Wang. *J. Alloys Compd.*, 278 :17, 1998.
- [44] W. X. Li, J. G. Guo, B. D. Liu, J. Shen, G. H. Wu, N. X. Chen, and F. M. Yang. *Phys. Rev. B*, 69 :174427, 2004.
- [45] F. J. Cadieu, H. Hegde, A. Navarathna, R. Rani, and K. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, 59 :875, 1991.
- [46] D. Wang, S. H. Liou, P. He, D. J. Sellmyer, G. C. Hadjipanayis, and Y. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 124 :62, 1993.
- [47] D. B. de Mooij and K. H. Buschow. *J. Less-Common. Met.*, 136 :207, 1988.
- [48] R. Verhoef, F. R. deBoer, Z. D. Zhang, and K. H. J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.*, 75 :319, 1988.
- [49] F. R. de Boer, Y. K. Huang, D. B. de Mooij, and K. H. J. Buschow. *J. Less-Common. Met.*, 135 :199, 1987.
- [50] K. H. J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.*, 100 :79, 1991.

- [51] Chen Nan-xian, Hao Shi-qiang, Wu Yu, and Shen Jiang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 233 :169, 2001.
- [52] K. H. J. Buschow. *J. Appl. Phys.*, 63 :3130, 1988.
- [53] X. C. Kou, R. Grossinger, G. Wiesinger and F. R. de Boer, I. Kleinschroth, and H. Kronmuller. *Phys. Rev. B*, 51 :8254, 1995.
- [54] Y. Z. Wang, B. P. Hu, G. C. Liu, J. H. Hu, L. Son, K. Y. Wang, and W. Y. Lai. *J. Appl. Phys.*, 76 :6383, 1994.
- [55] Z. H. Wang, D.Y.Geng, J. Li, W. Liu, and Z. D. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 :3000, 2010.
- [56] H. S. Li and J. M. D. Coey. *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [57] Y. C. Yang, Q. Pan, X. D. Zhang, M. H. Zhang, C. L. Yang, Y. Li, S. Ge, and B. F. Zhang. *J. Appl. Phys.*, 74 :4066, 1993.
- [58] M. Anagnostou, C. Christides, and D. Niarchos. *Solid State Comm.*, 78 :681, 1991.
- [59] Shiqiang Hao and Nan-Xian Chen. *Appl. Phys. Lett.*, 297 :110, 2002.
- [60] X. C. Kou, E. H. C. P. Sinnecker, R. Grössinger, G. Wiesinger, T. Zhao, J. P. Liu, and F. R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 140(Part 2) :1025, 1995.
- [61] A. E. Ray. *Acta Crystallogr.*, 21 :426, 1966.
- [62] F. J. Cadieu, T. D. Cheung, S. H. Aly, and L. Wickramasekara. *J. Appl. Phys.*, 53 :8338, 1982.
- [63] F. J. Cadieu, T. D. Cheung, L. Wickramasekara, and S. H. Aly. *J. Appl. Phys.*, 55 :2611, 1984.
- [64] M. Katter, J. Wecker, and L. Schultz. *J. Appl. Phys.*, 70 :3188, 1991.
- [65] J. E. Shield and B. E. Meacham. *J. Appl. Phys.*, 87 :2055, 2000.
- [66] B. E. Meacham, J. E. Shield, and D. J. Branagan. *J. Appl. Phys.*, 87 :6707, 2000.
- [67] H. T. Kim, Q. F. Xiao, Z. D. Zhang, D. Y. Geng, Y. B. Kim, T. K. Kim, and H. M. Kwon. *J. Magn. Magn. Mater.*, 173 :295, 1997.
- [68] A. Handstein, M. Kubis, L. Cao, B. Gebel, and K. H. Müller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192 :281, 1999.
- [69] L. Wei, W. Qun, X. K. Sun, Z. Xin-guo, Z. Tong, Z. Zhi-dong, and Y. C. Chuang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 131 :413, 1994.
- [70] A. Teresiak, M. Kubis, N. Mattern, M. Wolf, and K. H. Müller. *J. Alloys Compd.*, 274 :284, 1998.
- [71] V. Psycharis, M. Gjoka, O. Kalogirou, E. Devlin, and D. Niarchos. *J. Alloys Compd.*, 270 :21, 1998.
- [72] J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street. *J. Alloys Compd.*, 191 :197, 1993.
- [73] O. Mao, Z. Altounian, J. Yang, and O. Strom-Olsen. *J. Appl. Phys.*, 79 :5536, 1996.
- [74] Q. F. Xiao, Z. D. Zhang, T. Zhao, W. Liu, C. Sui, X. G. Zhao, and D. Y. Geng. *J. Appl. Phys.*, 82 :6170, 1997.
- [75] R. Rani, H. Hegde, A. Navarathna, and F. J. Cadieu. *J. Appl. Phys.*, 79 :6023, 1993.
- [76] C. Djéga-Mariadassou and L. Bessais. *J. Magn. Magn. Mater.*, 210 :81, 2000.
- [77] H. Saito, M. Trakahashi, and T. Wakiyama. *J. Appl. Phys.*, 64 :5965, 1988.
- [78] Z. X. Tang, E. W. Singleton, and G. C. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.*, 73 :6254, 1993.
- [79] Z. X. Tang, G. C. Hadjipanayis, and V. Papaefthymiou. *J. Alloys Compd.*, 194 :87, 1993.
- [80] J. Yang, O. Mao, and Z. Altounian. *J. Appl. Phys.*, 60 :5519, 1996.
- [81] Jinbo Yang, Ph. Oleinek, and K. H. Muller. *J. Appl. Phys.*, 88 :988, 2000.

- [82] F. E. Pinkerton, C. D. Fuerst, and J. F. Herbst. *J. Appl. Phys.*, 194 :87, 1993.
- [83] R. Coehoorn and G. O. Daalderop. *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107 :1081, 1992.
- [84] D. P. Middleton, S. R. Mishra, G. J. Long, O. A. Pringle, Z. Hu, W. B. Yelon, F. Grandjean, and K. H. J. Buschow. *J. Appl. Phys.*, 78(9) :5568, 1995.
- [85] J.M.D.Coe and H.Sun. *J. Magn. Magn. Mater.*, 87 :L251, 1990.
- [86] H.Sun, J.M.D.Coe, Y.Otani, and D.P.F.Hurley. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2 :6465, 1990.
- [87] X. P. Zhong, R. J. Radwanski, F. R. de Boer, T. H. Jacobs, and K. H. J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.*, 86 :333, 1990.
- [88] C. N. Christodoulou and T. Takeshita. *J. Appl. Crystallogr.*, 198 :1, 1993.
- [89] T. Kuji, H. Uchida, K. Kinoshita, M. Yamamuro, and A. Komatsu. *J. Alloys Compd.*, 330 :197, 2002.
- [90] Z. Chen, G. C. Hadjipanayis, M. Daniel, M. Digas, A. Moukarika, and V. Papaefthymiou. *J. Magn. Magn. Mater.*, 177 :1109, 1998.
- [91] Z. Altounian, X. Chen, L. X. Liao, D. H. Ryan, and J. O. Strom-Olsen. *J. Appl. Phys.*, 73 :6017, 1993.
- [92] H. W. Zhang, S.Y. Zhang, B. G. Shen, and L. G. Zhang. *J. Appl. Phys.*, 83 :4338, 1998.
- [93] L. X. Liao, X. Chen, Z. Altounian, and D. H. Ryan. *Appl. Phys. Lett.*, 60 :129, 1992.
- [94] S. Khazzan, N. Mliki, and L. Bessais. *J. Appl. Phys.*, 105 :103904, 2009.
- [95] S. L. Soubeyroux, D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia, and E. Tomey. *J. Magn. Magn. Mater.*, 219 :16, 1995.
- [96] Z. Hu and W. B. Yelon. *J. Appl. Phys.*, 76 :6147.
- [97] S.S. Jaswal, W.B. Yelon, G.C. Hadjipanayis, Y .Z. Wang, and D.J. Sellmyer. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :644, 1991.
- [98] S.S. Jaswal. *Phys. Rev. B*, 48 :6156, 1993.
- [99] J. P. Woods, B. M. Patterson, A. S. Fernando, S. S. Jaswal, D. J. Welipitiya, and D. J. Sellmyer. *Phys. Rev. B*, 51 :1064, 1995.
- [100] J. F. Hua and Y. Z. Wang. *J. Alloys Compd.*, 284 :308, 1999.
- [101] H. Pan, F. Yang, C. Chen, X. Han, N. Tang, J. Hu, J. Wang, R. Zhao, K. Zhou, and Q. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 159 :352, 1996.
- [102] O Isnard. PhD thesis, Grenoble, 1993.
- [103] D. P. F. Hurley and J. M. D. Coey. *J. Phys. : Condens. Matter*, 4 :5573, 1992.
- [104] T. Zhao, X. C. Kou, Z. D. Zhang, X. K. Sun, Y. C. Chuang, and F. R. Boer. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :8923, 1996.
- [105] Sun Hong, M. Akayama, K. Tatami, and H. Fujii. *Physica B*, 183 :33, 1993.
- [106] S. Ishida, S. Asano, and S. Fujii. *Physica B*, 193 :66, 1994.
- [107] I. A. Al-Omari, S. S. Jaswal, Fernando. A. S, Sellmyer. D. J, and Hamdeh. H. H. *Phys. Rev. B*, 50 :12665, 1994.
- [108] Hong Sun, Y. Morri, H. Fujii, M. Akayama, and S. Funahashi. *Phys. Rev. B*, 48 :13333, 1993.
- [109] H. S. Li and J. M. Cadogan. *J. Magn. Magn. Mater.*, 109 :L153, 1992.
- [110] C. Janot. *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique de solide*. ASM International, Paris, 1972.
- [111] L. Bessais and C. Djéga-Mariadassou. *Phys. Rev. B*, 63 :54412, 2001.



## Liste des publications

1. Structure and magnetic properties of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  compounds.  
**S. Khazzan**, N. Mliki, C. Djéga-Mariadassou and L. Bessais.  
*Physics Procedia*. 2 (2009) 719-722.
2. Structure and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{Sm}_{1-s}(\text{Fe},\text{Mo})_{5+2s}$ . ; **S. Khazzan**, N. Mliki, and L. Bessais.  
*Journal of Applied Physics* 105 (2009)103904.
3. Rare-earth iron-based intermetallic compounds and their carbides : Structure and magnetic behaviors.  
**S. Khazzan**, N.Mliki, L.Bessais and C.Djéga-Mariadassou.  
*J. Magn. Magn. Mater* 322(2010) 244-229.
4. X-ray and intrinsic magnetic of nanocrystalline  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{M})_{17}$  (M= Si, Ga, Co, Cr, Zr or Mo).  
L. Bessais, K. Younsi, **S. Khazzan**, N. Mliki and C.Djéga-Mariadassou  
*Intermetallics* accepté.
5. Magnetic Hardening of Nanocrystalline Sm-Fe-Mo Synthesized by Mechanical Alloying  
L. Bessais, S. Khazzan, N. Mliki and G. Van Tendeloo  
*TMS 2011 Proceeding, Wiley* accepté.