



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co

Nader Bouchaala

► **To cite this version:**

Nader Bouchaala. Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1043 . tel-01681379v2

**HAL Id: tel-01681379**

**<https://theses.hal.science/tel-01681379v2>**

Submitted on 12 Jan 2018

**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

en Chimie

Par

**Nader Bouchaala**

Sujet :

---

## **Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co**

---

Soutenue le 19 Juillet 2017 devant le jury composé de :

<b>Salah Ammar</b>	<b>Professeur à l'Université de Gabès</b>	<b>Président</b>
<b>Mohamed Rzaigui</b>	<b>Professeur à l'Université de Carthage</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Christine Cachet-Vivier</b>	<b>Professeur à l'Université Paris Est Créteil</b>	<b>Examineur</b>
<b>ElKebir Hlil</b>	<b>Professeur à l'Université de Grenoble</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Abdelhamid Ben Salah</b>	<b>Professeur à l'Université de Sfax</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Lotfi Bessais</b>	<b>Professeur à l'Université Paris Est Créteil</b>	<b>Directeur de thèse</b>

# **Remerciements**

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'équipe de Chimie Métallurgique de Terres Rares (CMTR) - Département Métallurgie et Matériaux Inorganiques à l'ICMPE.*

*Je remercie Monsieur **Lotfi Bessais** professeur à l'Université Paris Est et directeur de groupe de recherche à l'ICMPE, CNRS de Thiais de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et toute ma reconnaissance pour la formation qu'il m'a donné et le suivi avec attention dans toutes les étapes de ce travail. Ses conseils, ses suggestions, ses critiques et ses qualités humaines apportés tout au long de ce travail ont été pour moi très précieux. Je remercie aussi Monsieur le professeur **Abdelhamid Ben Salah** de la faculté des sciences de Sfax, directeur du laboratoire MES Lab et directeur de l'école supérieur polytechnique internationale privé de Sfax (ESPIN) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de m'avoir proposé le sujet de cette thèse et de m'avoir dirigé dans ce travail. Il m'a apporté son aide active tant dans l'élaboration de l'ensemble des résultats de cette thèse qu'au cours de la rédaction et toute ma reconnaissance pour la formation qu'il m'a donnée et le suivi avec attention dans toutes les étapes de ce travail. Ses conseils, ses suggestions, ses critiques et ses qualités humaines apportés tout au long de cette thèse ont été pour moi très précieux. Je le remercie de m'avoir consacré son temps, sa présence et surtout son soutien.*

*Mes plus vifs remerciements vont à monsieur M. **Michel Latroche** directeur de recherche au CNRS et directeur de l'ICMPE pour m'avoir*

accueilli dans son laboratoire, ainsi qu'à M. **Jean-Marc Joubert** directeur du CMIR de m'avoir accordé la possibilité de réaliser ma thèse dans le laboratoire. Ses critiques et ses qualités humaines m'ont été d'un très grand soutien.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **Mosbah Jemmali** maître assistant à la Faculté des Sciences de Sfax et Madame **Siwar Makni** maître assistante à la Faculté des Sciences de Sfax qui m'ont suivi tout au long de ce travail ainsi grâce aux discussions scientifiques avec eux. Je les remercie de m'avoir consacré de leur temps, de leur présence et surtout de leur amitié.

Un grand merci pour Monsieur **Karim Zehani** maître de conférences à l'Université Paris-Est qui m'a expliqué le mode opératoire au début de ma thèse.

Je remercie également la secrétaire de l'école doctorale SIE Madame **Brigitte David** pour la résolution des problèmes administratifs.

J'exprime toute ma gratitude à Madame **Salah Ammar** professeur à la faculté des sciences de Gabès qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **Elkebir Hlil** professeur à l'Université de Grenoble et à Monsieur **Mohamed Rzaigui** Professeur à la faculté des sciences de Bizerte - Université de Carthage pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

*Je remercie tout particulièrement Madame **Christine Cachet-Vivier** professeur à l'Université Paris Est pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de l'ICMPE pour l'aide que chacun m'a apportée, et que j'apprécie particulièrement, Madame **Valérie Lalanne**, Messieurs **Benjamin Villeroy**, **Fabrice Couturas** et **Olivier Rouleau** à l'ICMPE, **Rémy Pires** pour les analyses par microscopie électronique à balayage.*

*Pour terminer, je souhaite remercier ma famille et mes amis qui m'ont suivi et soutenu tout au long de cette thèse.*

## Table des matières

<i>Introduction générale</i> .....	10
Chapitre I .....	13
Étude bibliographique .....	13
I.1. Introduction .....	15
A. Étude bibliographique de certains systèmes binaires et quelques sections isothermes à différentes températures.....	16
I.2. Introduction à la chimie des systèmes binaires Nd-Fe, Nd-Co et Fe-Co .....	16
I.2.1. Le système binaire Nd-Fe.....	17
I.2.2. Le système ternaire Nd-Fe-M (M :Pt,Sb).....	18
I.2.2.1. Le système ternaire Fe-Pt-Nd.....	18
I.2.2.2. Le système ternaire Fe-Nd-Sb .....	19
I.2.2.3. Le système ternaire Fe-Nd-Re .....	20
I.2.3. Le système binaire Nd-Co .....	21
I.2.4. Le système ternaire Nd-Co-Si.....	22
I.2.5. Le système ternaire Co-Pr-Nd .....	25
I.3. Le système binaire Fe-Co .....	26
I.3.1. Le système ternaire Gd-Fe-Co .....	27
I.3.2. Le système ternaire Ho-Co-Fe .....	29
I.3.3. Le système ternaire Pr-Co-Fe.....	31
I.4. Les composés intermétalliques de structure en empilements.....	32
B. Caractéristiques magnétiques .....	37
I.1. Familles de matériaux magnétiques .....	37
I.1.1. Le diamagnétisme.....	37
I.1.2. Le paramagnétisme.....	38
I.1.3. Le ferromagnétisme .....	38
I.1.4. L'antiferromagnétisme .....	38
I.1.5. Le ferrimagnétisme.....	39
I.2. Classification des matériaux ferromagnétiques .....	39
I.2.1. Matériaux magnétiques doux.....	40
I.2.2. Matériaux magnétiques durs.....	41
I.2.3. Matériaux magnétiques semi-durs.....	42
I.3. Généralités sur le magnétisme d'un matériau .....	43
I.3.1 Interactions d'échange .....	43
I.4. Composés à base de terre rare et de métaux de transition pour aimants permanents .....	44
I.4.1. Les terres rares ou les lanthanides (R).....	44

I.4.2. Les métaux de transition (T).....	45
I.4.3. Alliages R-T .....	45
I.5. Applications des matériaux à base de terres rares et métaux de transition.....	46
I.6. Le principe de la réfrigération magnétique.....	47
I.7 : Conclusion.....	50
Chapitre II.....	55
Méthodes de synthèse et techniques expérimentales .....	55

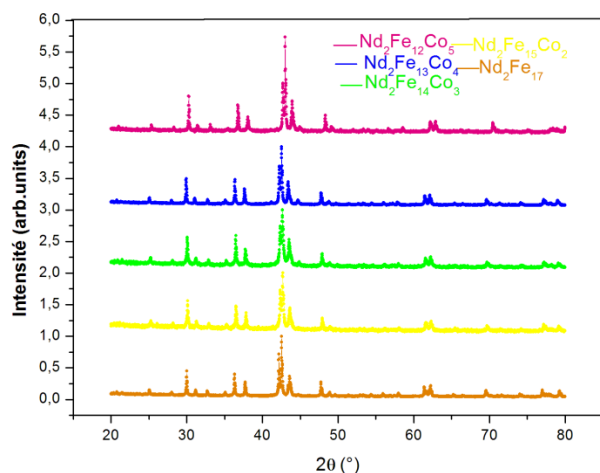


.....	55
II.1. Techniques de synthèse.....	57
II.1.1. Produits de départ.....	57
II.1.2. Synthèse par fusion en four à arc .....	58
II.1.4. Boîte à gants .....	59
II.1.5. Tubes scellés et recuit .....	60
II.1.6. Traitement thermique .....	61
II.2. Techniques de caractérisation .....	62
II.2.1. Diffraction des rayons X .....	62
II.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	63
II.2.1.2. Préparation des échantillons.....	67
II.2.2. Microscopie électronique à balayage et microanalyse .....	68
II.2.2.1. Préparation de l'échantillon.....	68
II.2.2.2. Microscope électronique à balayage .....	68
II.2.2.3. Microanalyse électronique.....	72
II.3. Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD.....	74

II.4. Détermination des propriétés physiques .....	77
II.4.1. Principe.....	77
II.4.2. Propriétés intrinsèques : température de Curie $T_C$ .....	78
II.4.3. Propriétés extrinsèques : cycle d'hystérésis.....	79
Chapitre III.....	83
Le système ternaire .....	83
néodyme-fer-cobalt.....	83
III.1. Introduction.....	85
III.2. Construction du diagramme de phases néodyme-fer cobalt à 800°C .....	86
III.3. Étude structurale et propriétés physiques de quelques intermétalliques représentatifs du système Nd-Fe-Co.....	92
III.4.1. Etude cristallographique de la solution solide $Co_{1-x}Fe_x$ et $Fe_{1-x}Co_x$ ( $0 < x < 71\%$ et $x > 81\%$ ).....	92
III.4.1.1. Identification par analyses sur poudre et MEB .....	92
III.4.1.2 Étude cristallographique de la solution solide $Nd_2Fe_{17-x}Co_x$ et identification par le MEB.....	93
III.4.1.3. Solution solide $Nd_2Co_{17-x}Fe_x$ ( $85 \leq x \leq 62,5 \%$ at. Fe) .....	96
III.4.1.4. Description structurale de $Nd_2Co_{17}$ de type $Th_2Zn_{17}$ .....	97
III.4.1.5. Description structurale de $Nd_2Co_{16}Fe$ de type $Th_2Zn_{17}$ .....	98
III.4.1.6. Description structurale de $Nd_2Fe_5Co_{12}$ de type $Th_2Zn_{17}$ : ( $80 \leq x \leq 6,5 \%$ at. Fe) .....	100
III.4.1.7 : Etude de la discontinuité de la solution solide $Nd_2Co_{17-x}Fe_x$ de type $Th_2Zn_{17}$ entre ( $27,5 \leq x \leq 45$ at.% Fe) et ( $x \leq 20$ at.% Fe) et identification par le MEB....	104
III.5. Étude cristallographique de la solution solide $NdCo_{5-x}Fe_x$ ( $0 \leq x \leq 10$ at.% Fe) et identification par MEB .....	107
III.6 : Étude cristallographique de la solution solide $NdCo_{2-x}Fe_x$ ( $0 \leq x \leq 34,82$ at.% de Fe).....	108
III.7. Étude cristallographique de la solution solide $Nd_5Co_{19-x}Fe_x$ ( $0 \leq x \leq 10$ at.% Fe) .....	111
III.8. Solution solide $Nd_2Co_{7-x}Fe_x$ ( $0 \leq x \leq 14,2$ at.% Fe).....	116
III.8.1. Identification par analyses sur poudre et MEB.....	116
III.9. Solution solide $NdCo_{3-x}Fe_x$ ( $0 \leq x \leq 50$ at.% Fe).....	121
III.10. Identification par analyses sur poudre de $NdCo_{3-x}Fe_x$ .....	124
III.11. La phase liquide L dans le diagramme Nd-Fe-Co .....	125
III.12. Détails sur les régions monophasées, biphasées et biphasées dans le système ternaire Nd-Fe-Co .....	125
III.13. Conclusion .....	127
Chapitre IV.....	133



Etude structurale et magnétique des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ .....	133
IV.1. Introduction.....	135
IV.2. États des connaissances sur les phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ .....	136
IV.3.Élaboration.....	136
IV.4.Étude structurale .....	137



..... 141

IV.5. Étude magnétique et magnétocalorique du système $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ ( $0 \leq x \leq 3$ )	144
IV.5.1. Spectroscopie Mössbauer .....	144
IV.5.2. Evolution de la température de Curie en fonction de taux de cobalt dans la solution solide $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ .....	150
IV.5.3 Propriétés magnétiques sous champ appliqué : .....	153
IV.5.4.Étude magnétocalorique des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ .....	156
IV.6. Conclusion partielle .....	160
Conclusion générale et perspectives .....	165
Annexe I.....	167
Liste des tableaux.....	174
Liste des figures .....	176
Summary:.....	183

---

*Je Dédie ce mémoire*  
*A*

*L'âme de ma mère Saloua*

*Mon Père Mohamed.Mongi*

*Mon Frère Dhaker*

*Mon petit Neveu*  
*Mouhamed Amine*

*Mes deux soeurs*  
*Hana et Dorsaf*

*Toute ma famille*

*Tous ceux qui me sont chers*

---

# *Introduction générale*

La science des matériaux étudie la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc). Parmi les matériaux qui ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie citons les composés intermétalliques qui sont définis comme étant des phases solides contenant deux ou plusieurs métaux, avec éventuellement un ou plusieurs éléments non métalliques, dont la structure cristalline diffère de celles des éléments. Les intermétalliques se distinguent par leurs propriétés physiques et chimiques différentes de celles des métaux et des alliages simples.

Ces matériaux qui ont connu un développement et un progrès remarquables au cours de ces dernières années sont les matériaux magnétiques à base de terres rares et métaux de transition (R-M). Ces composés forment des matériaux largement utilisés dans le domaine des aimants permanents à hautes performances comme les composés  $\text{SmCo}_5$  et  $\text{Nd-Fe-B}$  actuellement les plus commercialisés. L'origine de ces propriétés magnétiques exceptionnelles est due principalement à la coexistence de deux types complémentaires de magnétisme : le magnétisme localisé caractéristique des électrons 4f des terres rares et le magnétisme itinérant des électrons 3d des métaux de transition tels que le cobalt et le fer. Les terres rares apportent ainsi leur forte anisotropie magnétocristalline grâce aux interactions entre leur moment orbital et le champ cristallin. Les métaux 3d apportent leur forte aimantation et une température de Curie élevée grâce aux interactions d'échange importantes entre éléments 3d. Ces composés magnétiques peuvent présenter des propriétés magnétiques intéressantes, en plus de la combinaison des deux comportements magnétiques des éléments 4f et 3d, le rayon atomique des éléments de terres rares est beaucoup plus important que celui des métaux de transition ce qui est favorable à la formation d'une série de composés intermétalliques dont les plus intéressants sont décrits dans une structure hexagonale ou rhomboédrique, et où de tels composés magnétiques peuvent présenter des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles.

En raison de leurs propriétés magnétiques et de leurs possibles applications industrielles, les composés intermétalliques de type R-M-X (R = élément de terre rare, M = métal et X =

métalloïde) ont fait l'objet de nombreuses études s'attachant à la détermination des diagrammes de phases ainsi que les propriétés physiques de chacune de ces phases. La présence d'un élément non magnétique (X) dans un composé à base de terres rares (R) et de métaux de transition 3d (M) peut, en effet, jouer un rôle important et parfois inattendu dans les propriétés magnétiques macroscopiques du matériau. Des intermétalliques R-M-X ont fait l'objet d'application comme par exemple l'enregistreur magnéto-optique ainsi que, dans le domaine des technologies de l'information et notamment de l'enregistrement, le stockage magnétique ou des aimants permanents. Des alliages ferrimagnétiques présentant une compensation proche de l'ambiante ont ainsi été développés.

Au-delà des aimants de hautes performances de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , la thématique des matériaux magnétocaloriques (MCE) s'est ouverte plus récemment avec l'apport de champs magnétiques suffisants précisément délivrés par les aimants R-Fe-X durs, pour la mise en œuvre d'énergies propres et renouvelables. Cette méthode est basée sur l'utilisation de matériaux présentant des effets magnétocaloriques (MCE) importants. La température du matériau augmente quand on applique un champ magnétique qui aligne les spins initialement désordonnés et décroît quand on retire le champ magnétique et que les spins se désordonnent. Cet effet a été découvert en 1881 dans le fer par Warburg [1]. Plus tard, P. Weiss et A. Piccard lui ont donné le nom d'effet magnétocalorique [2].

A l'instar de ces propriétés, nous maintenons un intérêt certain vers des matériaux intermétalliques à base de fer (R-Fe-X).

La recherche et la synthèse de nouveaux composés font le premier pas vers l'étude de propriétés physiques intéressantes qui sont fortement corrélées à la structure cristallographique. La nature de l'ion magnétique, son environnement et les interactions possibles entre porteurs de moment magnétique gouvernent les propriétés magnétiques. Une recherche bibliographique nous a guidés vers le néodyme, le cobalt et le fer. Nous avons donc concentré nos travaux sur la synthèse de nouveaux composés dans le système Nd-Fe-Co. Nous avons étudié les propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques ainsi isolés.

La présentation de nos travaux de recherche est faite en quatre chapitres :

- Le premier traite les données cristallographiques des grandes familles de composés binaires et ternaires ainsi que leurs propriétés magnétiques.

- Le deuxième chapitre est dévolu à la description des techniques expérimentales utilisées au long de cette thèse.
- Le troisième chapitre traite le diagramme Nd-Fe-Co et l'élaboration de la section isotherme correspondant à 800°C.
- Une étude structurale de quelques phases isolées suivie de leur caractérisation magnétique est présentée.
- Enfin, nous présenterons la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus ainsi que les perspectives de cette étude dans les conclusions générales.

[1] E. Warbug, Ann. Phys. 249, 1881, 141-164.

[2] P. Weiss, A. Piccard, J. Phys. Theor. Appl., 1917, 7, 103-109

# **Chapitre I**

## **Étude bibliographique**



# Chapitre I

## Étude bibliographique

### I.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les domaines d'existence des phases qui peuvent être rencontrées, cela nous permet de connaître les phases binaires stables à 800°C pour la construction de la section isotherme de ces systèmes ternaires. En effet la connaissance des trois systèmes Nd-Co, Nd-Fe et Fe-Co qui ont été étudiés sur différents diagrammes ternaires construits à des températures variables à partir des données issues de la littérature, nous permettra ainsi de construire le diagramme ternaire Nd-Fe-Co. Ensuite un bref rappel des notions de base sur des propriétés magnétiques de la matière sera exposé. Ainsi, nous présentons les différents comportements des matériaux magnétiques en général, leurs caractéristiques et leurs principaux domaines d'applications.

\*Les intermétalliques à base de terres rares (TR) et métaux de transition ou métalloïdes (M) présentent un intérêt dans le domaine de la recherche fondamentale. Leurs études permettront de comprendre la nature des interactions magnétiques dans le cas complexe où le magnétisme localisé des éléments TR se combine à celui des éléments de métaux de transition beaucoup moins localisé. Leurs propriétés magnétiques exceptionnelles permettent de les utiliser dans les domaines technologiques comme les aimants permanents ainsi que la réfrigération magnétique.

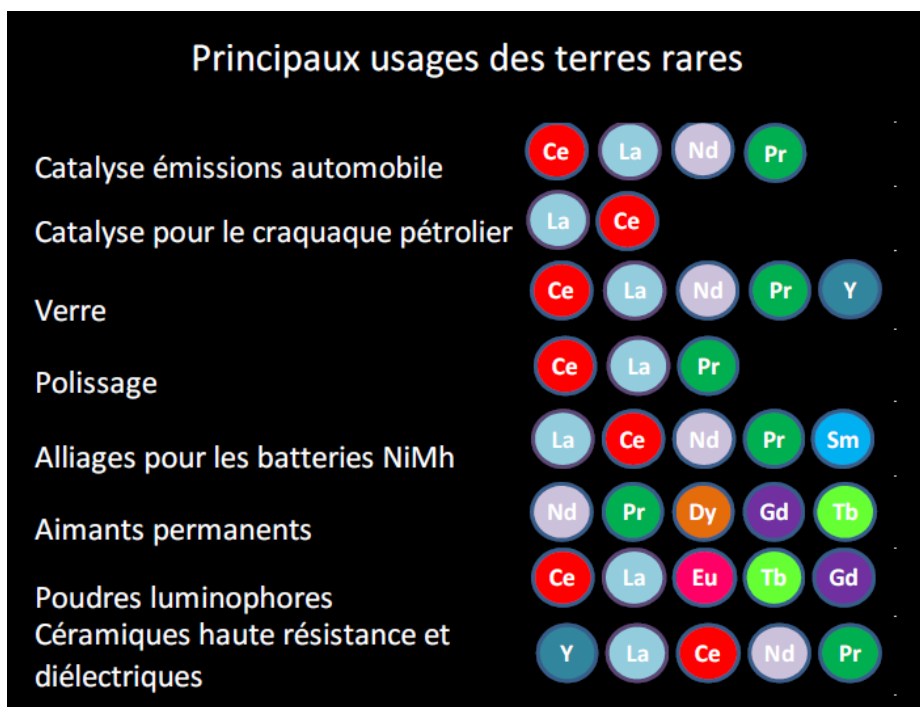
L'étude de composés intermétalliques à base de métaux de transition 3d, M, et d'éléments de terres rares (4f), R, présente un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, depuis quelques dizaines d'années. Les propriétés remarquables de ces matériaux magnétiques proviennent de la présence simultanée, dans le même composé, de métaux de transition 3d, caractérisés par un magnétisme itinérant donné par les électrons de la bande externe 3d, et de terres rares 4f, qui, elles, présentent un magnétisme localisé dû aux électrons de la couche interne 4f.

La recherche présentée ici se concentrera sur des composés modèles alliant terre rare, cobalt et un élément p métalloïde. Ce type de composés intermétalliques conjugue en effet des propriétés magnétiques exceptionnelles : aimantation élevée et une température de Curie importante données par le Co et une forte anisotropie magnéto cristalline grâce à la présence des éléments R. Par ailleurs, les composés intermétalliques associant un élément semi métallique M (élément p) à deux éléments R et Co de tailles et électronégativités nettement



différentes permettent de disposer de liaisons métalliques, mais aussi d'interactions localisées, de type covalent, entre métaux et élément semi métallique.

### A. Étude bibliographique de certains systèmes binaires et quelques sections isothermes à différentes températures



### I.2. Introduction à la chimie des systèmes binaires Nd-Fe, Nd-Co et Fe-Co

Préalablement à toute étude d'un système ternaire Nd-Fe-Co, une connaissance approfondie des caractéristiques des systèmes binaires correspondants s'avère indispensable.

### I.2.1. Le système binaire Nd-Fe

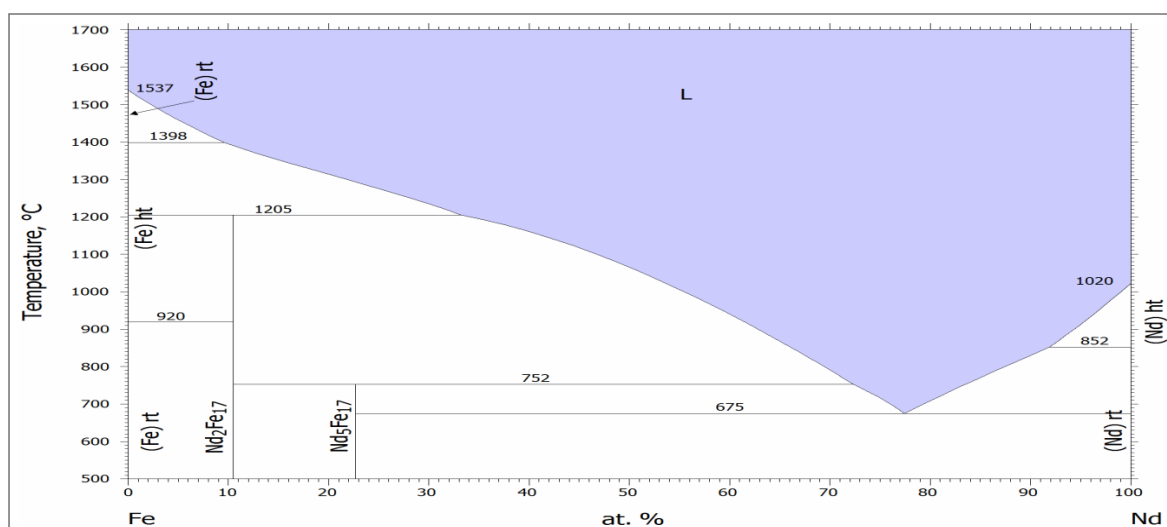


Figure I. 1 : Diagramme de phase binaire fer-néodyme [2]

Le système néodyme-fer (Figure I.1) a été construit au départ par *Terekhova V.F., Maslova E.V et al* [1] puis récemment réétudié par *Hennemann K, Lukas H.L, Schaller H.J* [2]. Le diagramme de phase binaire annonce l'existence de deux composés définis Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> rhomboédrique (type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>) et Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub> hexagonal (type Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub>). D'après le diagramme de phase Nd-Fe, l'apparition de la composition Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub> en dessous de 675°C est stable, par contre au-dessus de cette température de mise en ordre, ce composé n'est plus stable. Les données cristallographiques de ces phases sont présentées dans le Tableau I.1.

Tableau I. 1 : Données élémentaires sur les composés unaires et binaires stables à 800°C Nd-Fe.

phase/Composition	type	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Références
			a	b	c	
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	R $\bar{3}m$	8,55(7)		12,44(3)	[3]
Nd <sub>5</sub> Fe <sub>17</sub>	Nd <sub>5</sub> Fe <sub>17</sub>	P6 <sub>3</sub> /mcm	20,228(9)		12,337(4)	[4]
Fe( $\alpha$ )	W	Im $\bar{3}m$	2,8665(2)		2,8665(2)	[5]
Fe( $\gamma$ )	Cu	Fm $\bar{3}m$	3,659(1)		3,659(1)	[5]

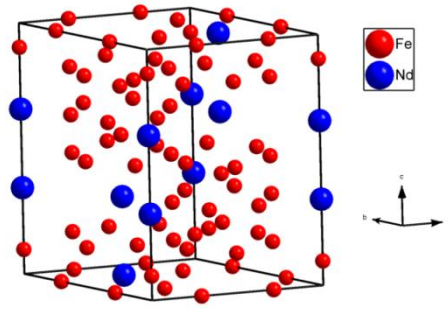


Figure I. 2 : Structure cristalline du composé Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>

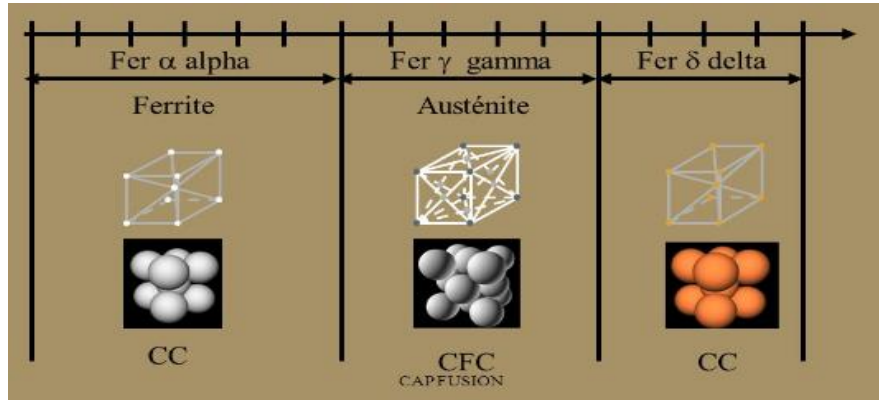


Figure I. 3 : les différents types de structure du fer.

Le fer et le cuivre sont deux éléments chimiques situés très proches l’un de l’autre, ce qui fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments.

### I.2.2. Le système ternaire Nd-Fe-M (M :Pt,Sb)

#### I.2.2.1. Le système ternaire Fe-Pt-Nd

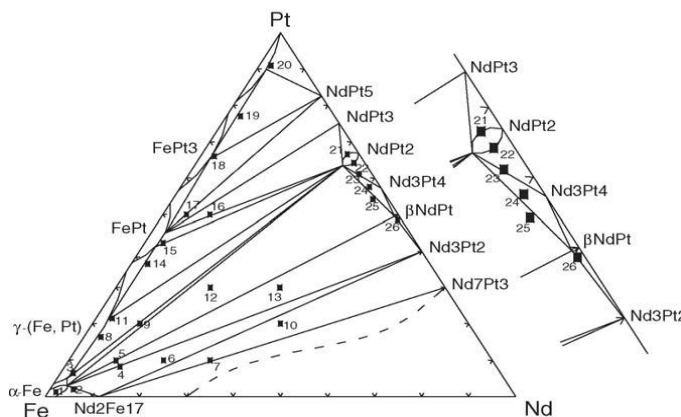


Figure I. 4 : Coupe isotherme à 900 °C du système Fe-Pt-Nd [6]

La section isotherme du diagramme de phase du système ternaire Fe-Pt-Nd (Figure I.4) a été étudiée par X. Chengfu *et al* à 900°C [6]. Ce système a été étudié par diffraction des rayons X sur poudre et par microscopie électronique à balayage. Cette étude mentionne la

présence de 13 composés monophasés ( $\alpha(\alpha\text{-Fe})$ ,  $\beta(\gamma\text{-(Fe,Pt)})$ ,  $\gamma(\text{FePt})$ ,  $\delta(\text{FePt}_3)$ ,  $\varepsilon(\text{Pt})$ ,  $\zeta(\text{NdPt}_5)$ ,  $\eta(\text{NdPt}_3)$ ,  $\theta(\text{NdPt}_2)$ ,  $\iota(\text{Nd}_3\text{Pt}_4)$ ,  $\kappa(\beta\text{NdPt})$ ,  $\lambda(\text{Nd}_3\text{Pt})$ ,  $\mu(\text{Nd}_7\text{Pt}_3)$ ,  $\nu(\text{Nd}_2\text{Fe}_{17})$ , 23 régions bi-phasiques ( $\alpha+\beta$ ,  $\beta+\gamma$ ,  $\gamma+\delta$ ,  $\delta+\varepsilon$ ,  $\varepsilon+\zeta$ ,  $\zeta+\eta$ ,  $\eta+\theta$ ,  $\theta+\iota$ ,  $\iota+\kappa$ ,  $\kappa+\lambda$ ,  $\lambda+\mu$ ,  $\mu+\nu$ ,  $\nu+\alpha$ ,  $\nu+\lambda$ ,  $\alpha+\lambda$ ,  $\alpha+\kappa$ ,  $\alpha+\theta$ ,  $\beta+\theta$ ,  $\gamma+\theta$ ,  $\gamma+\eta$ ,  $\gamma+\zeta$ ,  $\delta+\zeta$ ) et 11 régions tri-phasiques ( $\lambda+\mu+\nu$ ,  $\alpha+\nu+\lambda$ ,  $\alpha+\kappa+\lambda$ ,  $\alpha+\theta+\kappa$ ,  $\theta+\iota+\kappa$ ,  $\alpha+\beta+\theta$ ,  $\beta+\gamma+\theta$ ,  $\gamma+\eta+\theta$ ,  $\gamma+\zeta+\eta$ ,  $\gamma+\zeta+\eta$ ,  $\gamma+\delta+\zeta$ ,  $\delta+\varepsilon+\zeta$ ). La solubilité solide maximale de Pt dans la phase  $\alpha\text{-Fe}$  est inférieure à 1,5 at.% Pt et celle du Fe dans la phase Pt est d'environ 18% en Fe. L'intervalle d'homogénéité de la phase  $\gamma\text{-Fe}$  est de 2 à 35% Pt. [6]. La plus grande solubilité solide de Nd dans l' $\alpha\text{-(Fe,Pt)}$ , le  $\gamma\text{-(Fe,Pt)}$ , FePt, FePt<sub>3</sub> et (Pt,Fe) est de 4% Nd, 2,5% Nd, 3 at. % Nd, 3% at.% Nd et 1,5% Nd, respectivement. La solubilité maximale de Fe dans NdPt<sub>2</sub> et  $\beta\text{-NdPt}$  est de 5% en Fe et 1% en Fe, respectivement, et celle de Fe dans le reste NdPt<sub>5</sub>, NdPt<sub>3</sub>, Nd<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>, Nd<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub> et Nd<sub>7</sub>Pt<sub>3</sub> en dessous de 1% [6]. On constate aussi l'absence de Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub> à 900 °C.

### I.2.2.2. Le système ternaire Fe-Nd-Sb

La section isotherme du diagramme de phase du système ternaire Fe-Nd-Sb (Figure I.5) a été étudiée par V. Raghavan à 800 °C [7].

L'identification des phases ont été réalisée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Cette section isotherme contient 3 systèmes. Le diagramme de phase Fe-Nd, représente une seule phase : Fe<sub>17</sub>Nd<sub>2</sub> (rhomboédrique de type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>). Le système Fe-Sb contient une seule phase Fe<sub>2-x</sub>Sb (hexagonale de type Ni<sub>2</sub>In). Le diagramme de phase Nd-Sb a les composés suivants : Nd<sub>2</sub>Sb (de type La<sub>2</sub>Sb), Nd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (cubique de type Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>), NdSb (cubique de type NaCl) et NdSb<sub>2</sub> (orthorhombique de type SmSb<sub>2</sub>). Sur ce diagramme, il existe 6 ternaires qui sont  $\tau_1$  (tétraogonale de type Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Sb),  $\tau_2$  (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>5-x</sub>Sb<sub>10-y</sub>) ( $x = 1.48$ ,  $y = 5.12$ ) (tétraogonale de type La<sub>2</sub>Fe<sub>5-x</sub>Sb<sub>10-y</sub>),  $\tau_3$  (Nd<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>) est hexagonale.  $\tau_4$  (NdFeSb<sub>3</sub>) (orthorhombique de type LaPdSb<sub>3</sub>),  $\tau_5$  (NdFe<sub>1-x</sub>Sb<sub>2</sub>) (tétraogonale de type ZrCuSi<sub>2</sub>) et  $\tau_6$  (NdFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>) est cubique de type LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>.

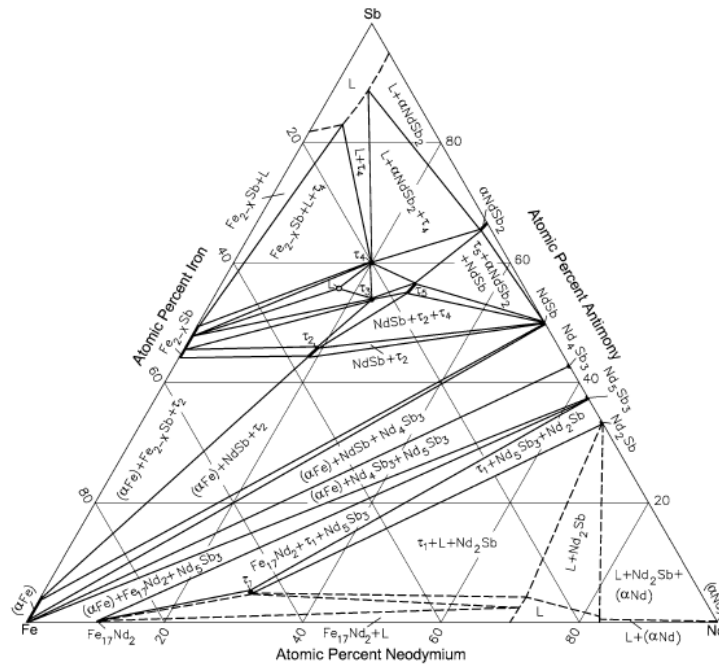


Figure I. 5 : Coupe isotherme à 800°C du système Nd-Fe-Sb [7]

**I.2.2.3. Le système ternaire Fe-Nd-Re**

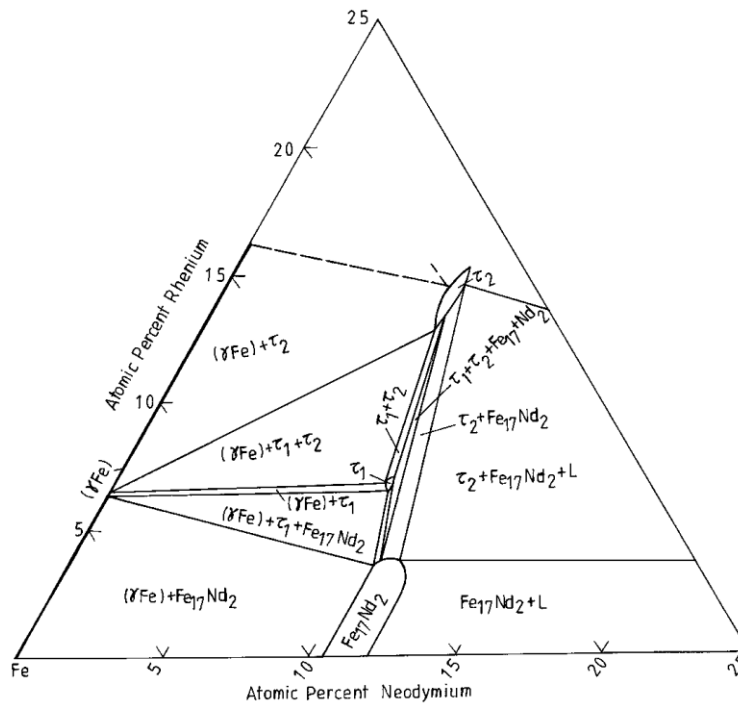


Figure I. 6 : Coupe isotherme à 1100°C du système Nd-Fe-Re [8]

La section isotherme à 1100°C de ce système ternaire (Figure I.6) a été annoncée par N.L. Reynolds et al [8]. Ce diagramme a été construit à partir des résultats obtenus par

diffraction des rayons X et des analyses MEB-EDX. Il existe 2 ternaires  $(\text{Fe,Re})_{29}\text{Nd}_3$  ( $\tau_1$ ) avec une solubilité de 7 %at. Re et  $(\text{Fe,Re})_{12}\text{Nd}$  ( $\tau_2$ ) qui représente une solubilité de 15 % at. Re.  $\tau_1$  est monoclinique,  $\tau_2$  est tétragonale de type  $\text{ThMn}_{12}$  avec les paramètres cristallographiques suivants :  $a = 0.8611$  et  $c = 0.4771$  nm. Les deux composés ternaires sont ferromagnétiques, avec des températures de Curie de 370 K ( $\tau_1$ ) et 450 K ( $\tau_2$ ).  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  représente une plage d'homogénéité le long du côté Fe-Nd et se dissout environ 4 % Re [8].

### I.2.3. Le système binaire Nd-Co

Le système néodyme-cobalt (Figure I.7) a été étudié par Chang Heng Wu et al [9]. Ce diagramme de phase n'a pas été complètement déterminé malgré le fait qu'il ait été intensivement étudié. Bien que les différentes phases soient déterminées, les limites des domaines d'homogénéité n'ont pas correctement définies. Ce diagramme est toujours en évolution.

D'après les données de la littérature, les composés binaires suivants sont annoncés stables à 800°C :  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  (type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ),  $\text{NdCo}_5$  (type  $\text{CaCu}_5$ ),  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$  (Type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ),  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  (hex/Rh) (type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  respectivement),  $\text{NdCo}_3$  (type  $\text{PuNi}_3$ ),  $\text{NdCo}_2$  (type  $\text{MgCu}_2$ ).

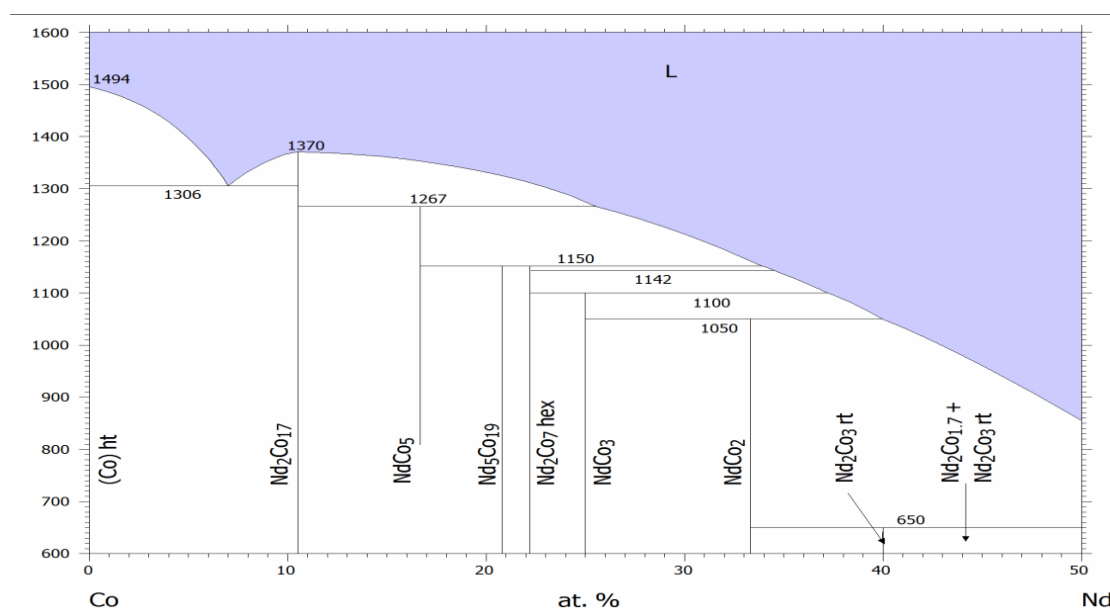


Figure I. 7 : Diagramme de phase binaire Cobalt-Néodyme [9]

Les données cristallographiques de ces phases sont regroupées dans le Tableau I.2.

Tableau I. 2 : Données élémentaires sur les composés unaires et binaires stables à 800°C Nd-Co

phase/Compo sition	type	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Références
			a	b	c	
Nd <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	R $\bar{3}$ m	8.430		12.2(5)	[10]
NdCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	P6/mmm	5.030		3.98(4)	[11]
Nd <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	R $\bar{3}$ mh	5.05(2)		48.66(6)	[12]
Nd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> (H)	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	5.05(9)		24.44(6)	[13]
Nd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> (R)	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	R $\bar{3}$ mh	5.06(5)		36.74(8)	[14]
NdCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ mh	5.060		24.78(1)	[15]
NdCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	Fd $\bar{3}$ m	7.30		7.30	[16]

#### I.2.4. Le système ternaire Nd-Co-Si

La section isotherme du diagramme de phase du système ternaire de Nd-Co-Si (Figure I.8) a été étudiée par Y. Zao et al à 800°C [17]. L'identification de phase des échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre, en utilisant une caméra Guinier de Wolff à quatre couches monochromatiques avec rayonnement Co K $\alpha$ . La poudre de Si à haute pureté a été utilisée comme étalon interne pour les mesures du paramètre de réseau. Les données d'intensité de diffraction pour l'analyse de structure ont été collectées par un diffractomètre MXP 18A-HF avec anode tournante, qui possédait un générateur de rayons X de 18 kW et un rayonnement Cu K $\alpha$ . Un monochromateur en graphite a également été utilisé.

Dans le système Nd-Co 6 phases binaires Nd<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, NdCo<sub>5</sub>, Nd<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>, Nd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>, NdCo<sub>3</sub>, NdCo<sub>2</sub> sont stables à 800°C. Par contre la région riche en néodyme n'a pas été étudiée. La figure I.8 montre la distribution des phases binaires du système ternaire Nd-Co-Si dans la région riche en Co.

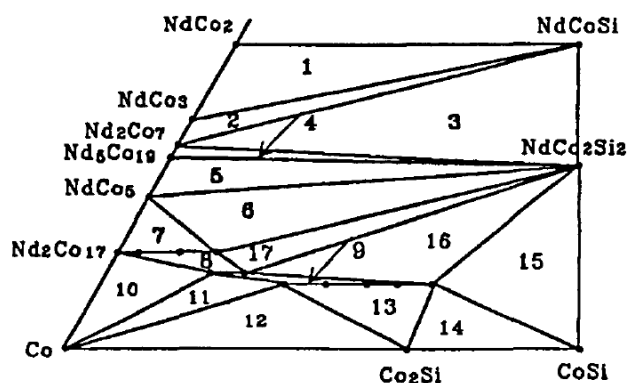


Figure I. 8 : La distribution de phase du système ternaire Nd-Co-Si dans la région riche en Co. [17] à 800 °C.

Le système Co-Si contient trois composés binaires :  $\text{Co}_2\text{Si}$  est orthorhombique avec  $a = 7,960 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,918 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,738 \text{ \AA}$ ;  $\text{CoSi}$  est cubique avec  $a = 4,447 \text{ \AA}$ ;  $\text{CoSi}_2$  cubique avec  $a = 5.365 \text{ \AA}$ .

Dans le système Nd-Si, les phases binaires  $\text{NdSi}_2$ ,  $\text{NdSi}$ ,  $\text{Nd}_5\text{Si}_4$  et  $\text{Nd}_5\text{Si}_3$  ont été trouvées. Dans le système Co-Nd-Si, six composés ternaires ont été identifiés :  $\text{NdCoSi}$ ,  $\text{NdCoSi}_2$ ,  $\text{NdCo}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{NdCoSi}_3$ ,  $\text{NdCo}_{11-x}\text{Si}_x$  et  $\text{NdCo}_{13-x}\text{Si}_x$ . Les paramètres structuraux de ces composés ternaires sont énumérés dans le Tableau I.3 :

Tableau I. 3 : Liste des composés. Le groupe d'espace et les paramètres de maille du Nd-Co-Si système ternaire.

Composé	Solubilité	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Références
$\text{NdCo}_{13-x}\text{Si}_x$	2.5	$Fm\bar{3}c$	$a=11.24$	[18]
	2.5-4	$I4/mcm$	$a=7.763-7.811$ , $c=11.430-11.464$	[17]
$\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$	0-1.8	$R\bar{3}m$	$a=8.456-8.412$ , $c=12.234-12.210$	[17]
	2	$I4_1/amd$	$a=9.794$ , $c=6.328$	[19]
$\text{NdCo}_{11-x}\text{Si}_x$	1.2-1.8	$I4_1/amd$	-	[17]
	-	$I4/mmm$	$a=3.960$ , $c=9.910$	[22]
$\text{NdCoSi}_3$	-	$I4mm$	$a=4.123$ , $c=9.570$	[23]
$\text{NdCoSi}_2$	-	$Cmcm$	$a=4.124$ , $b=16.395$ , $c=4.045$	[24]
	-	$P4/nmm$	$a=4.032$ , $c=6.872$	[21]
$\text{NdCo}_{0,4}\text{Si}_{1,6}$	-	$P6/mmm$	$a=4.041$ , $c=64.253$	[17]



Selon P.I. Kripyakevich et al, il existe seulement un seul composé pour la solution solide de  $\text{NdCo}_{13-x}\text{Si}_x$ , il s'agit de  $\text{NdCo}_{10.5}\text{Si}_{2.5}$  de structure de type  $\text{NaZn}_{13}$  ( $\text{Fm}3\text{c}$ ,  $a = 11.24 \text{ \AA}$ ) [18]. Cependant, dans leurs conditions expérimentales, Y. Zao et al l'ont indexé par sur une structure tétragonale de groupe d'espace  $\text{I4/mcm}$  dérivé du type  $\text{NaZn}_{13}$ . La solubilité des solides a été déterminée par une méthode paramétrique. La figure I.9 montre la dépendance des paramètres de maille  $a$  et  $c$  sur la teneur en Si  $x$  [17].

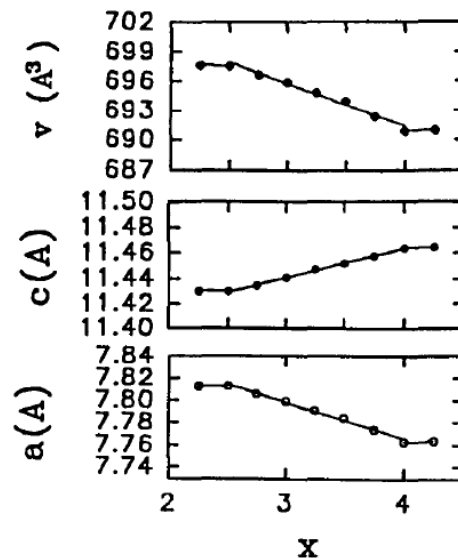


Figure I. 9 : La variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  et du volume de maille  $v$  par rapport à la teneur en Si ( $x$ ) pour  $\text{NdCo}_{13-x}\text{Si}_x$  [17]

D'après les paramètres  $a$  et  $c$  et la teneur en Si ( $x$ ), on arrive à déterminer les limites de la solution solide qui varient entre  $2.5 \leq x \leq 4$ . Pour  $\text{NdCo}_{11-x}\text{Si}_x$ , les limites de la solution solide varient entre  $1.2 \leq x \leq 1.8$ . Mayer et Felner [19] ont rapporté que la phase de  $\text{NdCoSi}$  est isostructurale de type de  $\text{PbFCl}$  ( $a = 4.035 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.895 \text{ \AA}$ ). La même structure ( $\text{P4/nmm}$ ,  $a = 4,032 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,895 \text{ \AA}$ ) a été confirmée par Bodak et al. [20] à partir de l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre. Rossi et al. [21] ont indiqué que  $\text{NdCo}_2\text{Si}_2$  est tétragonal de type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et de groupe d'espace  $\text{I4/mmm}$  ( $a = 3.960 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.910 \text{ \AA}$ ). Dans les conditions expérimentales de ce diagramme ( $\text{Nd-Co-Si}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ce composé a également été trouvé et ses données structurales sont présentées dans le Tableau I.3.

Pelizzone et al. [23] ont déterminé la phase  $\text{NdCoSi}_2$  de type  $\text{CeNiSi}_2$  ( $\text{Cmcm}$ ,  $a = 4.142 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.35 \text{ \AA}$  et  $c = 4.045 \text{ \AA}$ ), ce qui est confirmé par le résultat expérimental de ce diagramme [17]. Le composé ternaire  $\text{NdCo}_{0.4}\text{Si}_{1.6}$  cristallisant avec une structure de type  $\text{AIB}_2$  [24] a été identifié dans le système  $\text{Nd-Co-Si}$ . Le résumé des phases et de leurs structures et paramètres de réseau est donné dans le Tableau I.3. On peut conclure que tous les

composés ternaires sont stœchiométriques. La plupart des régions à deux phases sont dégénérées et apparaissent sous forme de lignes dans la Figure I.10. Dans le système binaire Nd-Co, la phase liquide existe au-dessus de 750 °C, et forme la région riche en néodyme (rapport atomique Nd: Co supérieur à 1 : 2). Les phases dans cette région n'ont pas été déterminées, puisque la plupart des échantillons dans cette région sont liquides. La section isotherme complète du diagramme de phase de Nd-Co-Si à 800°C est représentée sur la figure I.10, dans laquelle les équilibres qui n'ont pas été confirmés dans nos conditions expérimentales sont indiqués par une ligne pointillés. Selon les résultats expérimentaux, le système ternaire Nd-Co-Si peut être caractérisé par l'existence de 26 régions triphasées et de quatre régions biphasées.

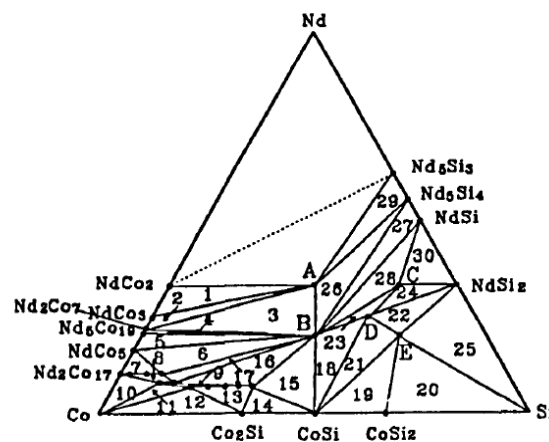


Figure I. 10 : Section isotherme Nd-Co-Si à 800°C. A : NdCoSi. B: NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, C: NdCo<sub>2</sub>.Si<sub>16</sub>, D: NdCoSi<sub>2</sub>, E: NdCoSi<sub>3</sub>. Les solutions solides NdCo<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>, NdCo<sub>11-x</sub>Si<sub>x</sub> et Nd<sub>2</sub>Co<sub>17-x</sub>.Si<sub>x</sub> sont indiquées par des points noirs. [17]

### I.2.5. Le système ternaire Co-Pr-Nd

La section isotherme à 500°C du système ternaire Co-Pr-Nd (Figure I.11) a été annoncée par Z. Yinghong et al [24]. Ce diagramme a été construit à partir des résultats obtenus par diffraction des rayons X et par la technique de microanalyse par sonde électronique (EPMA). La zone riche en cobalt a été étudiée pour Co > 40% at., cette section isotherme est présentée en Figure I.11, elle est constituée de huit régions monophasées :  $\alpha$ ( $\alpha$ -Co),  $\beta$ ((Pr,Nd)<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>),  $\gamma$ (Pr,Nd)Co<sub>5</sub>,  $\delta$ ((Pr,Nd)<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>),  $\epsilon$ (Pr,Nd)<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>,  $\eta$ ((Pr,Nd)Co<sub>3</sub>),  $\lambda$ ((Pr,Nd)Co<sub>2</sub>) ,  $\mu$ ((Pr,Nd)<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>) et sept régions bi phasique :  $\alpha+\beta$ ,  $\beta+\gamma$ ,  $\gamma+\delta$ ,  $\delta+\epsilon$ ,  $\epsilon+\eta$ ,  $\eta+\lambda$ ,  $\lambda+\mu$ . Aucun composé ternaire n'a été trouvé.

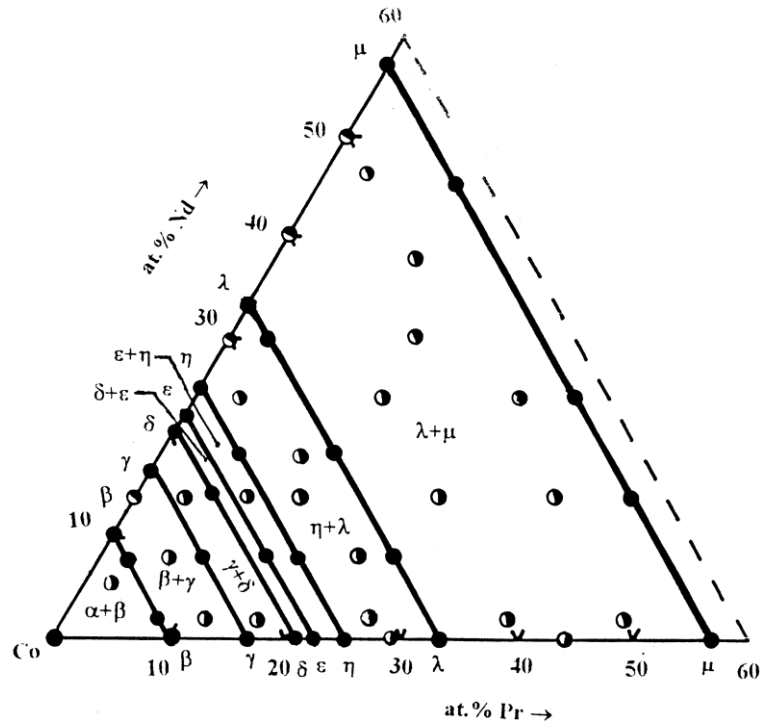


Figure I. 11 : La section isotherme Co-Pr-Nd à 500°C avec (Co > 40 % at.). Les points noirs représentent la région monophasée et les points noirs et blancs représentent la région bi-phasique [24].

Ce diagramme a confirmé l'existence des composés  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{PrCo}_5$  et  $\text{NdCo}_5$ ,  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  et  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{PrCo}_3$  et  $\text{NdCo}_3$ ,  $\text{PrCo}_2$  et  $\text{NdCo}_2$ ,  $\text{Pr}_4\text{Co}_3$  et  $\text{Nd}_4\text{Co}_3$ , qui forment des solutions solides continues.

### I.3. Le système binaire Fe-Co

Le système fer-cobalt (Figure I-12) a été étudié par T. Nishizawa et al [25]. D'après les données de la littérature, il n'existe aucun composé binaire annoncé stable à 800°C. On ne trouve que les composés Fe( $\alpha$ ) de type structural W, Fe( $\gamma$ ) de type structural Cu, Fe( $\delta$ ) de type structural W, Co de type structural Co.

Les données cristallographiques de ces phases sont présentées dans le Tableau I.4.

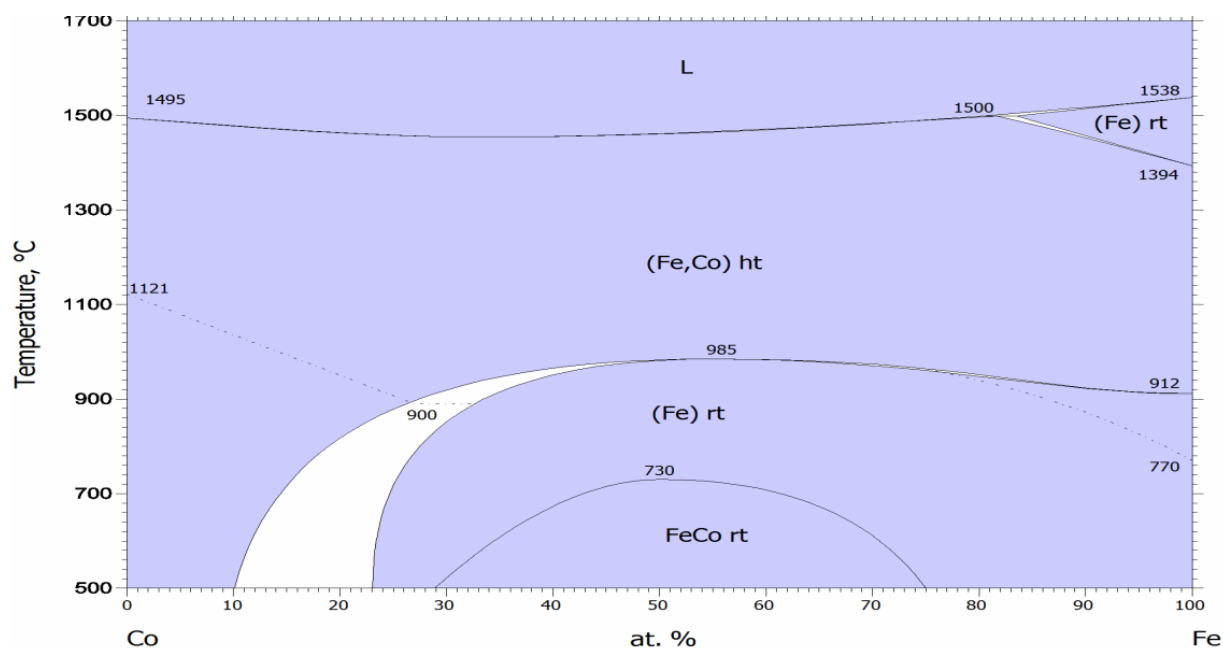


Figure I. 12 : Diagramme de phase binaire Fer-Cobalt [25]

Tableau I. 4 : Données élémentaires sur les composés unaires et binaires stables à 800°C Fe-Co

phase/Composition	type	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Références
			a	b	c	
<b>Fe(<math>\alpha</math>)</b>	W	$Im\bar{3}m$	2,8665(2)		2,8665(2)	[5]
<b>Fe(<math>\gamma</math>)</b>	Cu	$Fm\bar{3}m$	3,659(1)		3,659(1)	[5]
<b>Fe(<math>\delta</math>)</b>	W	$Im\bar{3}m$	2,9315(1)		2,9315(1)	[5]
<b>Co</b>	Co	$P6_3mc$	8.28(8)		10.542	[26]

### I.3.1. Le système ternaire Gd-Fe-Co

L'étude complète du diagramme Gd-Fe-Co (Figure I.13) a été réalisée par J. Huang et al [27]. L'équilibre de phase de ce système à 873K a été étudié en utilisant la technique de diffraction des rayons X, l'analyse par microsonde électronique, l'analyse métallographique et l'analyse thermique différentielle. Cette étude montre l'existence de sept composés binaires dans le système Gd-Co et quatre composés binaires dans le système Gd-Fe. Aucun composé binaire

n'a été trouvé dans le système Fe-Co. Cette section isotherme Gd-Fe-Co (Figure I.13) [27] montre l'existence de trois paires de composés il s'agit de  $Gd_2Co_{17}$  et  $Gd_2Fe_{17}$ ,  $GdCo_3$  et  $GdFe_3$ ,  $GdCo_2$  et  $GdFe_2$ , et forment une série continue de solution solide. Ceci est dû au fait que ces paires de composés ont le même groupe d'espace et le même type de structure cristalline, des paramètres de maille proches et des caractères similaires. Avec l'augmentation de la teneur en Fe, les diagrammes de diffraction des rayons X du composé  $Gd_2Co_{7-x}Fe_x$  n'ont pas été modifiés, mais ont été déplacés vers un angle inférieur, ce qui signifie que la phase a une large plage de solubilité de 0 à 31% en Fe. Ceci est confirmé par la référence [28]. La solubilité maximale de Co dans  $Gd_6Fe_{23}$  est d'environ 7% at. Co. À 873K, la solubilité maximale de Fe dans  $Gd_3Co$  est d'environ 3% en Fe. La solubilité de Fe dans  $Gd_4Co_3$  à 873K s'est révélée être d'environ 1 % de Fe dans leurs conditions expérimentales [27]. Ils ont confirmé aussi que le composé  $Gd_{12}Co_7$  existait à 873K selon leurs conditions expérimentales.

Aucune solubilité de Fe dans  $Gd_{12}Co_7$  n'a été observée. Selon Buschow et al. [29,30] et Ge et al. [25], le composé  $GdCo_5$  se décompose en  $Gd_2Co_{17}$  et  $Gd_2Co_7$  à environ 1123 K. A 873K, le composé binaire  $GdCo_5$  n'a pas été observé.

La section isotherme, représentée sur la Figure. I.13, se compose de 11 régions monophasées, 16 régions biphasées et 6 régions triphasées.

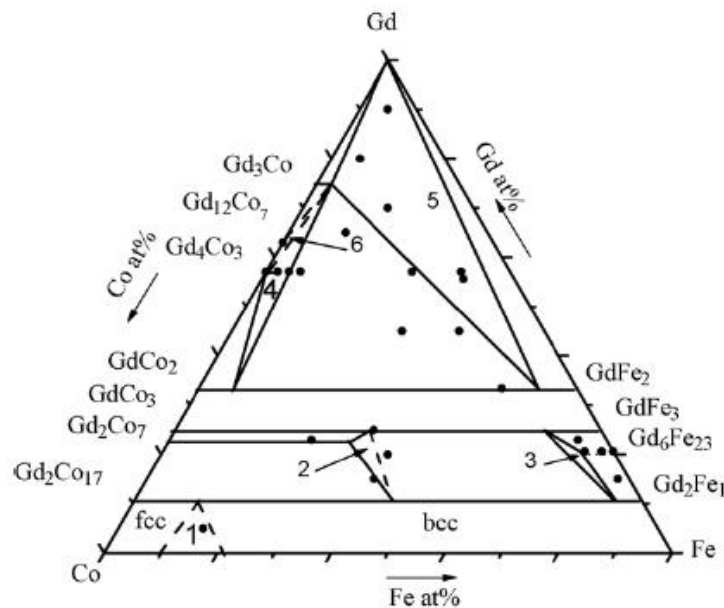


Figure I. 13 : Section isotherme du système Gd-Co-Fe à 873 K [27]

### I.3.2. Le système ternaire Ho–Co–Fe

La section isotherme du diagramme de phase du système ternaire de Ho-Co-Fe (Figure I.14) a été étudiée par W. He, et al à 773K [32]. Cette section a été étudiée principalement par diffraction des rayons X et par MEB. Sept composés binaires dans le système Ho-Co ( $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Ho}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{HoCo}_3$ ,  $\text{HoCo}_2$ ,  $\text{Ho}_4\text{Co}_3$ ,  $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$ ,  $\text{Ho}_3\text{Co}$ ) et quatre composés binaires dans le système Ho-Fe ( $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ ,  $\text{HoFe}_3$ ,  $\text{HoFe}_2$ ) ont été confirmés dans ce système binaire.  $\text{HoCo}_5$  n'a pas été observé à 773 K.

Le composé  $\text{HoCo}_5$  a été considéré comme une phase à haute température avec une température de décomposition eutectoïde approximative de 1423K et, en dessous de 1423 K,  $\text{HoCo}_5$  se décompose en deux phases de  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Ho}_2\text{Co}_7$  [33, 34, 35]. A 773 K, les échantillons avec des compositions proches de  $\text{HoCo}_5$  sont avérés constitués des deux phases de  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$  et  $\text{Ho}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ . Le composé binaire  $\text{HoCo}_5$  n'a pas été observé dans leurs conditions expérimentales, ce qui est bien confirmé par les Refs. [33, 34, 35]. Aucun composé ternaire n'a été trouvé dans tous les échantillons d'alliage ternaire.

Trois paires de composés correspondants de Ho-Co et Ho-Fe, c'est-à-dire  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{HoCo}_3$  et  $\text{HoFe}_3$ ,  $\text{HoCo}_2$  et  $\text{HoFe}_2$ , forment une série continue de solution solide. Les solutions solides de Co dans Fe et  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$  ou Fe en Co,  $\text{Ho}_2\text{Co}_7$  et  $\text{Ho}_3\text{Co}$  ont été déterminées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique [32].

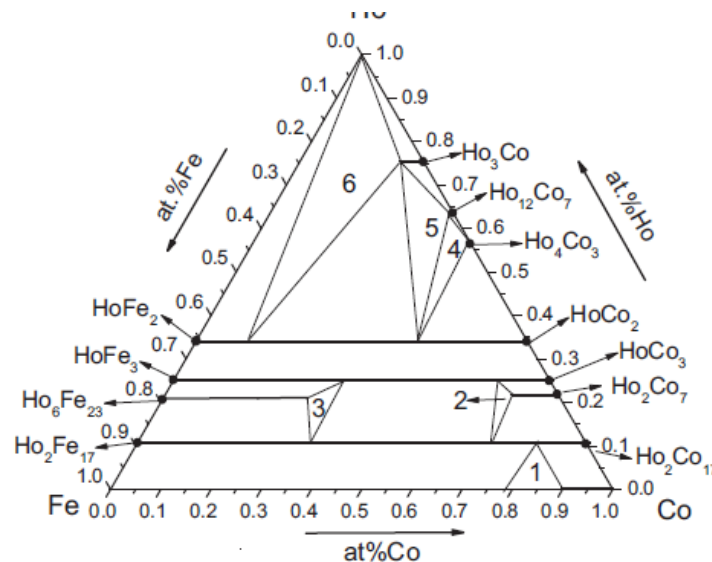


Figure I. 14 : Section isotherme du système Ho-Co-Fe à 773 K. [32]

L'analyse par diffraction de rayons X a montré que le composé  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Co}_x$  présente une large plage de solubilité solide d'environ 0 à 30% Co soit  $x = 0-8,7$ . La variation des paramètres de maille des composés  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Co}_x$  avec la teneur en Co de 0 à 35% Co (avec  $x = 0-10,15$ ) indiquant la solution solide  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Co}_x$  existant avec  $x = 0-9,12$  (c'est-à-dire de 0 à 31 at.% Co), comme le montre la Figure I.15. Cependant, l'échantillon n°69 avec la composition de  $\text{Ho}_{20,7}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{49,3}$  contenait les trois phases de  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Co}_x$ ,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$  et  $\text{HoCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  et indiquait que la solubilité maximale du Co dans  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$  n'était pas supérieure à 30% Co. L'analyse plus approfondie par EDX a également montré que la solubilité solide maximale de Co dans  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$  est d'environ 29 % at. de Co. La Figure I.16 présente la micrographie SEM de l'échantillon n°69 ( $\text{Ho}_{20,7}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{49,3}$ ) de la composition mesurée  $\text{Ho}_{19,4}\text{Co}_{29,5}\text{Fe}_{51,1}$ . La phase en gris clair de la composition mesurée de  $\text{Ho}_{21,6}\text{Co}_{29,8}\text{Fe}_{48,6}$  correspond à  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Co}_x$  (avec  $x = 8,4$ ), la phase en gris foncé correspond à  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$  (avec  $x = 10,70$ ) et les petits points blancs de la composition mesurée de  $\text{Ho}_{27,7}\text{Co}_{28,2}\text{Fe}_{44,1}$  sont  $\text{HoCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (avec  $x = 1,64$ ) [32].

Par conséquent, à 773 K, la plage de solubilité solide de la solution solide  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Co}_x$  a été mesurée comme étant  $0 \leq x \leq 8,4$ , c'est-à-dire la solubilité maximale du Co dans  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Co}_x$  est d'environ 29%at. de Co. De même, à 773 K, les maxima de solubilité de Fe dans Co,  $\text{Ho}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$  et  $\text{Ho}_3\text{Co}$  ont été déterminés comme étant d'environ 10, 9, 2 et 5 à% Fe, respectivement. La solubilité maximale de Co dans Fe correspond à 78 at.% Co. Il n'y a aucune solution solide pour le composé  $\text{Ho}_4\text{Co}_3$  à 773 K.

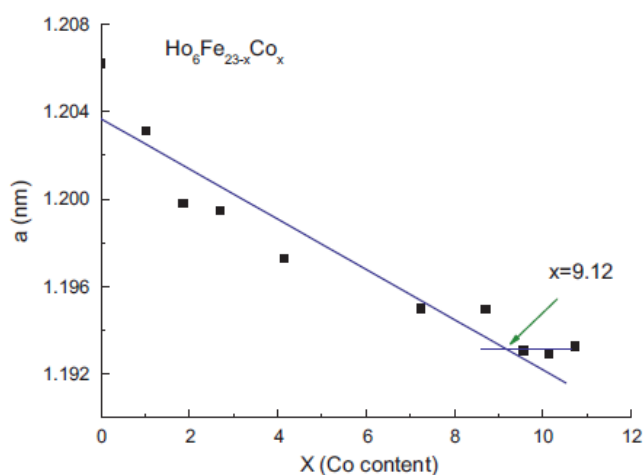


Figure I. 15 : Variation des paramètres de maille  $a$  (nm) en fonction du taux de Co  $x$  [32]

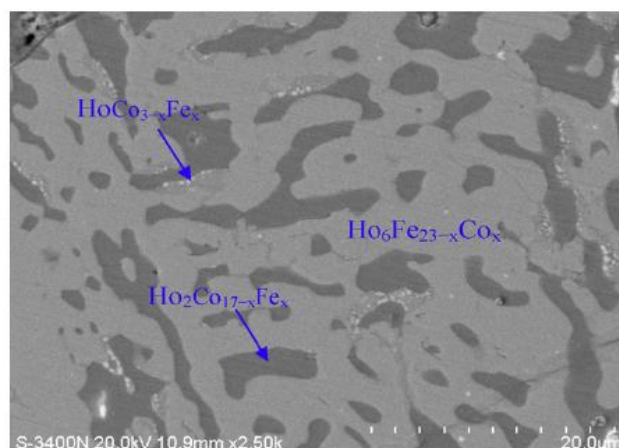


Figure I. 16 : Image MEB de l'échantillon n°69 ( $\text{Ho}_{20.7}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{49.3}$ ) [32]

La section isotherme, comme le montre la Figure I.14, est composée de 11 régions monophasées, 16 régions biphasées et 6 régions triphasées.

### I.3.3. Le système ternaire Pr–Co–Fe

La section isotherme à 773 K du système ternaire (Figure I.17) a été étudiée par W. Wang et al [36]. Ce diagramme a été construit à partir des résultats obtenus par diffraction des rayons X et par analyses MEB-EDS. Cette section isotherme montre neuf composés binaires :  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{PrCo}_5$ ,  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{PrCo}_3$ ,  $\text{PrCo}_2$ ,  $\text{Pr}_4\text{Co}_3$ ,  $\text{Pr}_5\text{Co}_2$ ,  $\text{Pr}_3\text{Co}$  et  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ . Les solubilités maximales de Fe dans les composés binaires  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{PrCo}_5$ ,  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{PrCo}_3$ ,  $\text{PrCo}_2$ ,  $\text{Pr}_4\text{Co}_3$  et  $\text{Pr}_3\text{Co}$  ont été déterminées 76,3, 14,1, 15,5, 20,7, 37,5, 2,3 et 2,9 at.%, respectivement. Aucun composé ternaire n'a été trouvé.

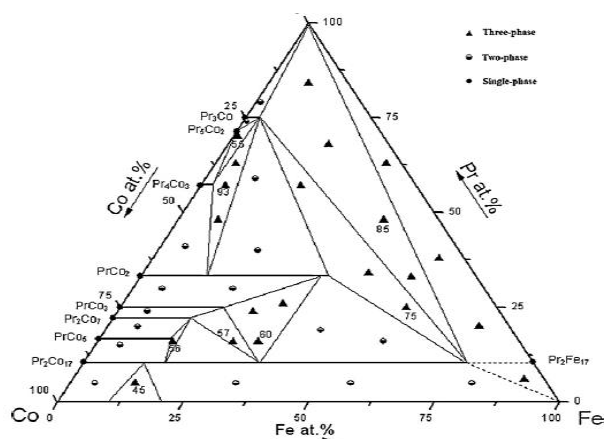


Figure I. 17 : Section isotherme du système Pr-Co-Fe à 773 K [36]



#### I.4. Les composés intermétalliques de structure en empilements

Les composés intermétalliques dont les compositions riches en métal de transition ( $RM_n$ ) peuvent cristalliser dans des structures hexagonale et rhomboédrique.

Lemaire en 1966 [37] et Bushow en 1977 [38] ont montré que les structures des composés  $RM_n$  dérivent de la structure des composés  $RM_5$  par le remplacement du tiers des atomes de terres rares par une paire d'atomes de métal de transition plus petits. La structure cristalline du composé  $RM_2$  peut être construite par la substitution de l'atome de M par l'atome de terre rare dans chaque maille de  $RM_5$  ( $RM_5 + R-M = 2RM_2$ ), de même pour les composés  $R_2M_7$  ( $3 RM_5 + R-M = 2 R_2M_7$ ) et  $RM_3$  ( $2RM_5 + R-M = 3 RM_3$ ), par une substitution ordonnée d'atomes. Pour obtenir la maille  $R_2M_7$ , trois mailles élémentaires de  $RM_5$  sont empilées selon l'axe c. Dans chaque troisième maille, on remplace un des deux atomes de cobalt de la structure  $RM_5$  par un atome de R. Les atomes de terres rares adjacents sont alors trop proches et sont déplacés parallèlement à l'axe c de part et d'autre de la couche plane où il ne reste que l'atome M non substitué. Cette unité subit par la suite les translations rhomboédriques. Les composés  $RM_3$  sont décrits de la même manière mais en remplaçant cette fois un atome de métal de transition par un atome de terre rare dans chaque deuxième maille de  $RM_5$ . La représentation schématique des structures des composés  $RM_n$  dérivant de la structure hexagonale  $RM_5$  [38] est présentée dans la figure I.18.

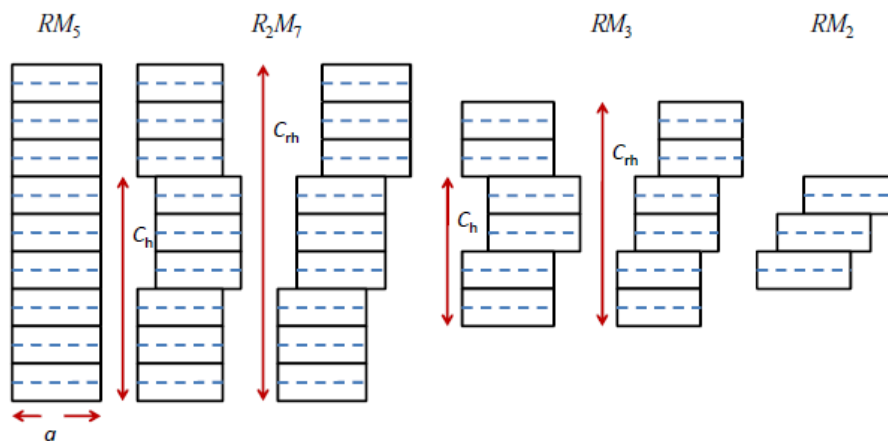


Figure I. 18 : Représentation schématique des structures des composés  $RM_n$  dérivant de la structure hexagonale  $RM_5$  [38].

Pour une meilleure compréhension, Khan en 1974 [39] a décrit les composés  $RM_n$  comme un empilement de briques élémentaires de type  $RM_2$  et  $RM_5$  avec  $n = (5x+4) / x+2$ . Rappelons

que les phases de Laves  $RM_2$  peuvent être soit cubiques de type  $MgCu_2$  de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  soit hexagonales de type  $MgZn_2$  de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , et que les composés  $RM_5$  sont de type  $CaCu_5$ , groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Nous avons représenté schématiquement les structures cristallographiques de  $RM_5$  ainsi que celles des deux types de  $RM_2$  sur la figure I.19 (a) avec lesquelles nous avons construit des briques élémentaires de type C, L1 et L2 pour les structures types  $CaCu_5$ ,  $MgCu_2$  et  $MgZn_2$  respectivement comme illustré sur la I.19 (b).

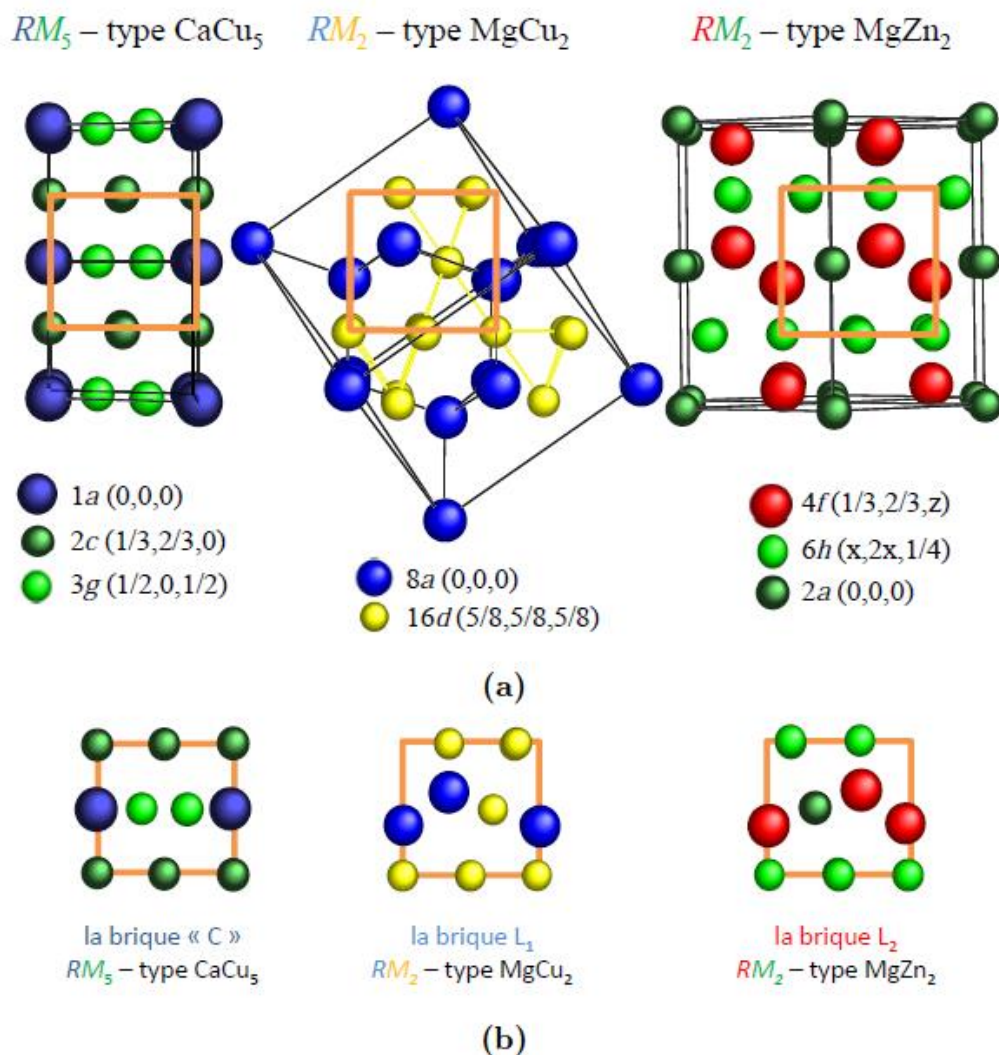


Figure I. 19 : Les briques élémentaires C,  $L_1$  et  $L_2$  à partir des 3 structures type :  $CaCu_5$ ,  $MgCu_2$  et  $MgZn_2$ .

Les figures I.20 et I.21 montrent les présentations schématiques des composés du système R-M ayant une structure en empilement de briques élémentaires de type C,  $L_1$  et  $L_2$ . Pour

chaque composé, deux structures de type 2H et 3R sont observées, ce qui correspond respectivement soit à une structure hexagonale, groupe d'espace  $P6_3/mmc$  soit à une structure rhomboédrique, groupe d'espace  $R\bar{3}m$  selon la notation de Ramsdell [40]. Par exemple, la structure cristalline des composés  $RM_3$  de type  $PuNi_3$  peut être construite par un empilement suivant l'axe  $c$  de trois blocs de type C et  $L_1$  ( $3x[CL_1] = [3R]$ ). Alors que lorsqu'on a une alternance de type  $CL_1CL_2$  on obtient une maille hexagonale de type  $CeNi_3$  ( $[CL_1CL_2] = [2H]$ ). La différence entre les représentations 3R et 2H en plus de l'empilement, on trouve généralement que le paramètre de maille  $c$  est plus grand pour les mailles 3R, alors que le paramètre  $a$  est du même ordre de grandeur.

Dans le cas d'alliages intermétalliques à base de praséodyme et cobalt, la phase 1:3 n'est référencée que sous la forme rhomboédrique de structure type  $PuNi_3$ . La transformation des positions de Co et de Pr des structures  $MgCu_2$  (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) et  $CaCu_5$  (groupe d'espace  $P_6/mmm$ ) en structure  $PuNi_3$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) est représentée dans le tableau I.5.

Tableau I. 5 : Les positions équivalentes des structures  $MgCu_2$  et  $CaCu_5$  dans la structure  $PuNi_3$ .

Structure type	Positions atomiques	
	$P_6/mmm$	$R\bar{3}m$
<b>CaCu<sub>5</sub></b>	1a (0,0,0)	3a (0,0,0)
	2c (1/3,0,1/2)	6c (0,0,z)
	3g (1/2,0,1/2)	18h (x,-x,-z)
<b>MgCu<sub>2</sub></b>	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
	8a (0,0,0)	6c (0,0,z)
	16d (5/8,5/8,5/8)	3b (0,0,1/2)

La description de la maille  $R_2M_7$  rhomboédrique de type  $Gd_2Co_7$  de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , s'exécute par trois empilements suivant l'axe  $c$  de deux blocs C avec un bloc de  $L_1$  ( $3x[CCL_1] = [3R]$ ), un empilement de type  $CCL_1CCL_2$  permet l'obtention d'une maille  $R_2M_7$  hexagonale de type  $Ce_2Ni_7$  de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  ( $[CCL_1CCL_2] = [2H]$ ).

Deux exemples d'empilements dans le cas des alliages à base de praséodyme et de cobalt seront présentés plus loin.

Pour les intermétalliques  $RM_n$  d'une manière générale, l'existence d'un arrangement hexagonal et d'un arrangement rhomboédrique suppose une différence de stabilité entre deux formes allotropiques. Cependant la transformation entre deux structures 2H et 3R semble être un processus sans diffusion [38]. Les différentes conditions lors d'élaboration de ces composés peuvent favoriser la formation d'une structure au détriment de l'autre. En effet la forme hexagonale est stable à basse température alors que la forme rhomboédrique est obtenue à haute température [41].

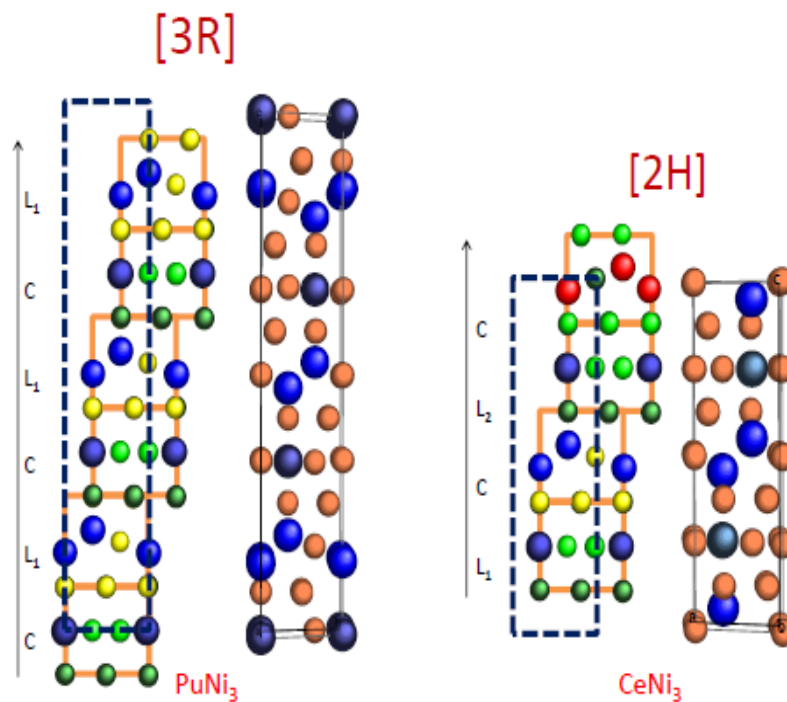


Figure I. 20 : Représentation schématique des composés  $RM_3$  en structures rhomboédrique de type  $PuNi_3$  et hexagonale de type  $CeNi_3$  avec des empilements de  $RM_5$  et  $RM_2$ .

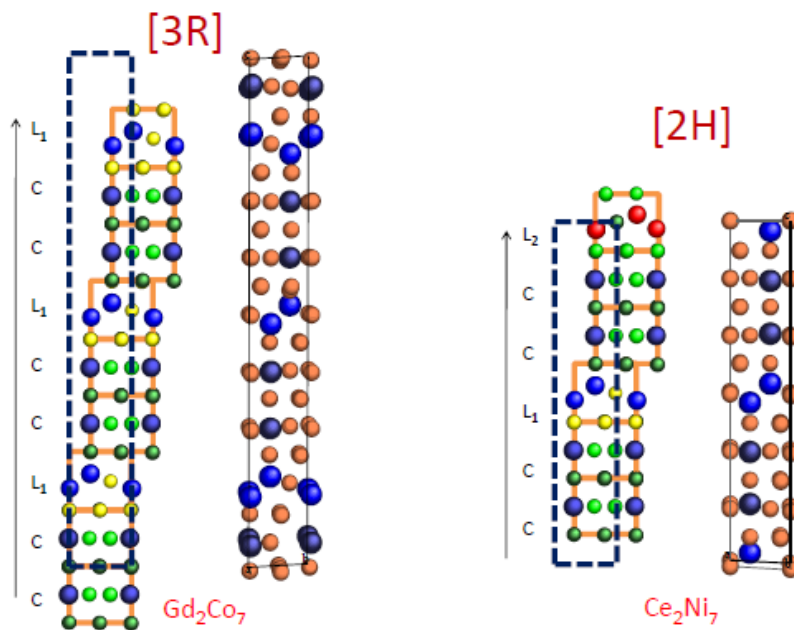


Figure I. 21 : Représentation schématique des composés  $R_2M_7$  en structures rhomboédrique de type  $Gd_2Co_7$  et hexagonale de type  $Ce_2Ni_7$  avec des empilements de  $RM_5$  et  $RM_2$ .

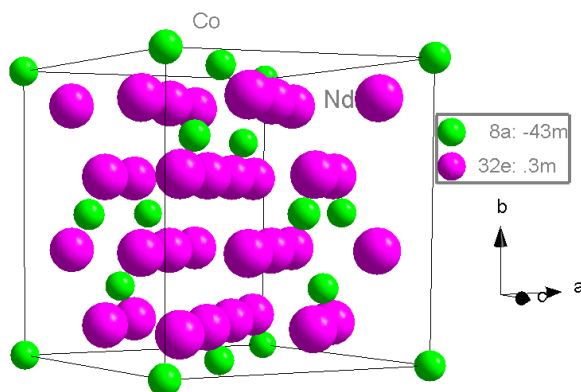


Figure I. 22 : Structure cristalline et la succession du composé  $Nd_2Co_2$

(a)  $Nd_2Co_7$

(b)  $NdCo_3$

(c)  $Nd_2Co_{17}$

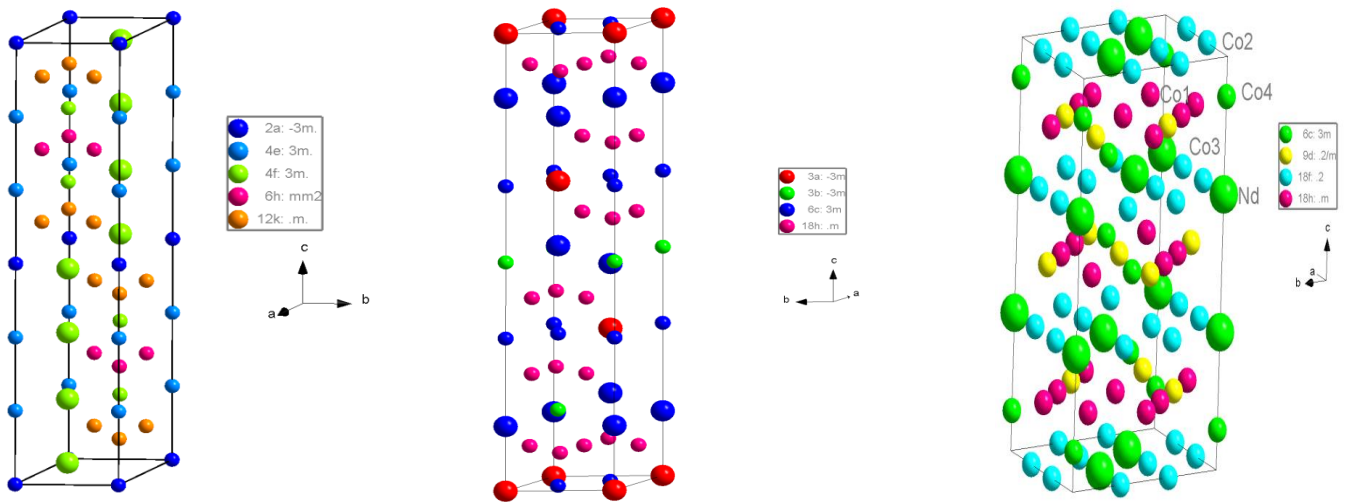


Figure I. 23 : Structure cristalline et la succession des composés (a)  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ , (b)  $\text{NdCo}_3$  et (c)  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ .

## B. Caractéristiques magnétiques

### I.1. Familles de matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en fonction de leur susceptibilité magnétique.

Parmi ces matériaux, on trouve :

- Matériaux diamagnétiques
- Matériaux paramagnétiques
- Matériaux ferromagnétiques
- Matériaux antiferromagnétiques
- Matériaux ferrimagnétiques

#### I.1.1. Le diamagnétisme

Les composés diamagnétiques sont constitués d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Leur susceptibilité magnétique est petite, négative ( $\chi_r = -10^{-6}$ ) et indépendante de la température. Le vecteur aimantation  $M$  est de sens opposé à celui du vecteur champ magnétique  $H$  appliqué. Un certain nombre de métaux (Cu, Ag), les non-métaux et la plupart des composés organiques sont diamagnétiques.

### I.1.2. Le paramagnétisme

Les composés paramagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité magnétique  $\chi_r$  comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$ . Ce comportement est rencontré dans les substances dont les atomes possèdent des moments magnétiques permanents qui ne sont pas couplés entre eux. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les moments ont tendance à s'aligner et à renforcer l'influence du champ extérieur ( $\vec{M}$  et  $\vec{H}$  sont de même sens). Cependant, la valeur de la susceptibilité magnétique reste petite car l'agitation thermique réoriente constamment les moments.

Le composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = C / T \quad (\text{I.1})$$

Où C est la constante de Curie. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques.

### I.1.3. Le ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques (par exemple : fer, cobalt, nickel) ont une susceptibilité magnétique positive et assez importante. De ce fait, il existe un fort couplage entre les moments magnétiques propres qui sont orientés localement dans une même direction.

L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie. Avec ce type de matériaux, on peut observer une orientation des moments magnétiques avec des champs magnétiques extérieurs faibles.

### I.1.4. L'antiferromagnétisme

Les moments magnétiques atomiques sont égaux et se disposent suivant un mode antiparallèle. Ces matériaux ne possèdent jamais de moment magnétique permanent et leur susceptibilité qui est faible, augmente avec la température jusqu'à une température critique TN (température de Néel). Au-dessus de cette température, les domaines sont détruits par agitation thermique et le matériau devient paramagnétique ( $\chi_p$  faible et diminuant avec T). Le chrome et le manganèse, par exemple, ont un comportement antiferromagnétique.

### I.1.5. Le ferrimagnétisme

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.

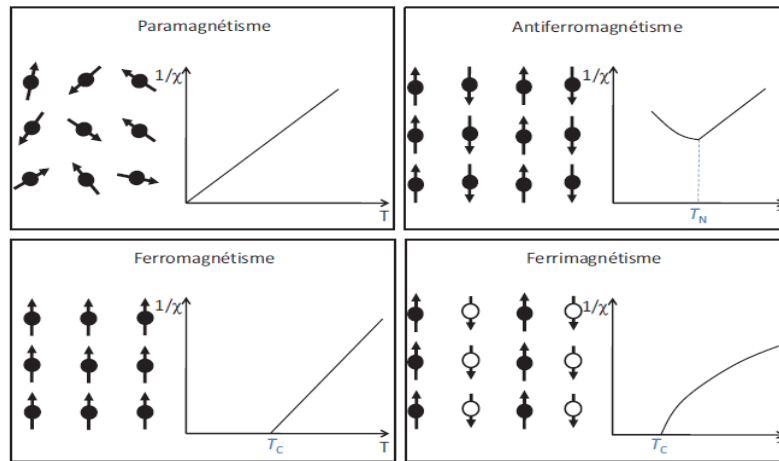


Figure I. 24 : Réseau de spins et variation thermique de  $1/\chi$  correspondant aux différents comportements magnétiques

### I.2. Classification des matériaux ferromagnétiques

Du fait de leurs nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont à l'échelle mondiale une importance économique comparable à celle des semi-conducteurs.

Les recherches entreprises ces dernières années et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances élevées. Ces matériaux sont caractérisés par des propriétés magnétiques dites intrinsèques et extrinsèques.

Les propriétés intrinsèques sont la température d'ordre magnétique (température de Curie dans les corps ferromagnétiques), l'aimantation spontanée et l'anisotropie magnétique. Ces propriétés sont généralement liées aux propriétés structurales du matériau. Pour la grande majorité des applications, la température d'ordre doit être supérieure à la température ambiante ( $T_C > 300 \text{ K}$ ), ce qui implique que les matériaux concernés sont à base d'éléments de transition Fe, Co, Ni[42]. La recherche d'une forte aimantation spontanée tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou Co.

Une autre propriété essentielle est la coercitivité. Le champ coercitif représente l'intensité du champ magnétique appliqué dans une direction antiparallèle à l'aimantation et requis pour renverser celle-ci. La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique, elle peut être forte dans



les alliages ou composés qui associent aux éléments de transition des éléments de terres rares (Nd, Sm, Pr...) [43, 44, 45, 46]. Par ailleurs, la coercitivité est une propriété de nature extrinsèque qui dépend de façon critique de la microstructure ou de la nanostructure du matériau. A partir de la valeur de la coercitivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux magnétiques : matériaux doux, durs et semi-durs [47].

### I.2.1. Matériaux magnétiques doux

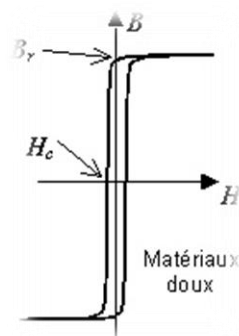
Ce sont en général des matériaux doux mécaniquement qui possèdent une grande perméabilité. Ces matériaux ont des cycles d'hystérésis très étroits. La propriété fondamentale de ces matériaux est la capacité à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité. Le champ coercitif doit être le plus faible possible, ne dépasse pas 0,5 T.

On cite par exemple le fer ( $H_c = 0.16 \text{ A.m}^{-1}$ ), certains aciers à base de fer et de nickel, les ferrites ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir être facilement annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques, transformateurs). Dans d'autres applications telles que les têtes de lecture ou les capteurs, ils détectent la présence de champs de faible intensité.

L'aimantation jusqu'à saturation du matériau se fait facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipera facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse ou coercitif d'un choc ou d'une faible élévation de la température.

Le fer, les ferrites, les aciers de fer et le nickel sont des exemples de matériaux magnétiques doux.



### I.2.2. Matériaux magnétiques durs

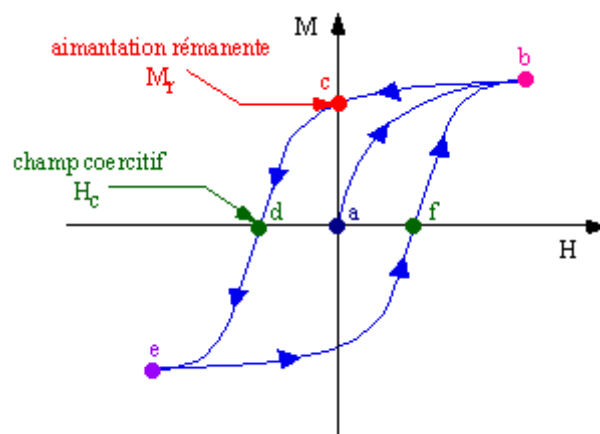
Contrairement aux précédents, les cycles d'hystérésis enregistrés dans ce cas sont extrêmement larges. Certains de ces matériaux à base de terres rares (alliages samarium, cobalt ou néodyme-fer-bore [48, 49]) ne se désaimantent pas, même lorsqu'on annule le champ magnétique interne. Pour annuler l'aimantation, il est nécessaire de fournir un champ magnétique : champ de désaimantation irréversible.

L'application de ces matériaux se trouve dans la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. Les ferrofluides, par exemple, sont des suspensions de particules aimantées de taille micronique dans un liquide. Ces liquides réagissent à un champ magnétique extérieur.

\*Ces matériaux nécessitent un très fort champ extérieur magnétique pour arriver jusqu'à saturation. Son aimantation peut être considérée comme rém

anente et permanente car les domaines resteront bloqués et auront besoin de beaucoup d'énergie pour rebasculer (champ coercitif, température...)

Comme nous le montre ce schéma du cycle d'hystérésis :



On fait varier le champ  $H$  appliqué de 0 à  $H_s$  puis jusqu'à  $-H_s$ . L'intensité d'aimantation  $J$  croît de 0 jusqu'à la saturation puis redescend en  $J_r$  où la structure en domaine est

préférentiellement orientée dans le sens de la saturation précédente. Le champ coercitif  $-H_c$  ramène le désordre.

Ces matériaux servent pour les aimants permanents. On y retrouve la magnétite, AlNiCo et des aciers spéciaux.

Pour les ferromagnétiques, il existe une température au-dessus de laquelle ils perdent leurs propriétés magnétiques à cause du désordre créé. En refroidissant ces propriétés réapparaissent. Par exemple, la température de Curie du fer est  $770^\circ\text{C}$ .

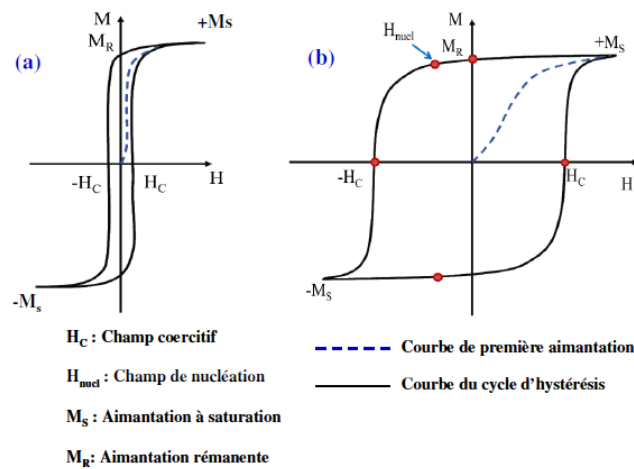


Figure I. 25 : (a) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux (1.2.1), (b) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur (1.2.2).

### I.2.3. Matériaux magnétiques semi-durs

Les matériaux utilisés pour l'enregistrement magnétique sont des matériaux ferro ou ferrimagnétiques. Ils sont capables d'être orientés par un champ magnétique extérieur dont l'intensité et la direction sont porteurs d'une information et surtout de conserver cette information ou de la stocker après que le champ extérieur ait disparu. Ces matériaux doivent être des composés stables jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uniaxiale, responsable d'un champ d'anisotropie  $\mu_0 H_A$  de l'ordre 5 T. Le cycle d'hystérésis de ces matériaux doit être carré et le champ coercitif ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques. On cite par exemple des alliages Sm-Fe-Ti et certains composés à base de terres rares (alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}/\text{Cu}$ ) [55, 51].

### I.3. Généralités sur le magnétisme d'un matériau

#### 1.3.1 Interactions d'échange

L'énergie d'échange est de nature électrostatique. Elle est très intense mais n'agit qu'entre moments de proches voisins et s'atténue très vite avec la distance. Dans les composés magnétiques, l'énergie associée à cette interaction est exprimée en fonction des moments magnétiques de deux atomes voisins  $i$  et  $j$  tels que :

$$E_{ij} = -\mu_0 J_{ij} \cdot \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j \quad (\text{I.2})$$

Les moments magnétiques  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$  ont tendance à s'orienter respectivement parallèlement ou antiparallèlement, selon que le coefficient  $J_{ij}$  est positif ou négatif. Ainsi, en dessous de la température de Curie, il en découle un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme... L'énergie d'échange prend 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.

L'énergie d'échange  $E_{ij}$  par unité de volume associée s'écrit :

$$E = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{i,j \neq i} J_{ij} \cdot \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j \quad (\text{I.3})$$

qui peut être écrite :

$$E = -\frac{\mu_0}{2} \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{H}_i \quad (\text{I.4})$$

Avec  $\vec{H}_i = \sum_{i \neq j} J_{ij} \cdot \vec{m}_j$

où  $E$  : énergie d'échange

$\mu_0$ : perméabilité du vide

$J_{ij}$  : coefficient d'intégrale d'échange qui peut être positif ou négatif

$m_i$  : moment magnétique de l'atome  $i$

$m_j$  : moment magnétique de l'atome  $j$

$H_i$  : champ local agissant sur le moment  $m_i$

Le facteur  $1/2$  provient du fait que, dans la sommation sur  $i$  et  $j$ , l'interaction de chacune des paires de moments est prise deux fois.

Dans les composés intermétalliques à base de terres rares (R) et métaux de transition (T), trois types d'interaction d'échange peuvent être considérés :

- l'échange 3d-3d ( $J_{T-T}$ ) entre les moments magnétiques du sous-réseau des atomes du métal de transition.
- l'échange 4f-4f ( $J_{R-R}$ ) entre les moments magnétiques des atomes du réseau de terres rares.
- l'échange 3d-4f ( $J_{R-T}$ ) entre les deux sous-réseaux 3d-4f.

La température de Curie d'un matériau magnétique traduit la transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique). Elle représente la mesure directe des interactions d'échange entre les atomes magnétiques, qui dépendent principalement des distances interatomiques.

Parmi les trois types d'interactions d'échange, l'échange 4f-4f est le plus faible et peut être négligé. Cependant, si on considère un système R-T 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 T-T (3d-3d).

Il y a deux types interactions d'échange dans les composés R-T, positive et négative.

Quand la distance des paires d'atomes R-T est plus petite qu'une certaine distance critique, les interactions d'échange sont négatives, tandis qu'aux plus grandes distances, les interactions sont positives.

#### **I.4. Composés à base de terre rare et de métaux de transition pour aimants permanents**

Un alliage R-T ou un intermétallique R-T obtenu dans certaines conditions expérimentales, se forme généralement à partir de deux types d'atomes différents :

##### **I.4.1. Les terres rares ou les lanthanides (R)**

Ce sont des éléments chimiques caractérisés par une structure électronique incomplète 4f. Les terres rares présentent un fort moment orbital qui est couplé au champ cristallin créé par les atomes voisins formant le réseau cristallin. Ceci tend à orienter les moments magnétiques suivant une orientation cristallographique bien déterminée. Cette direction appelée axe de facile aimantation, est à l'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline.

### **I.4.2. Les métaux de transition (T)**

Ce sont les éléments chimiques qui ont une sous couche 3d incomplète. Ces orbitales 3d sont très fortement influencées par leurs environnements atomiques. Étant donné que la couche 3d est externe, les moments magnétiques sont délocalisés. Ces matériaux présentent une température de Curie  $T_C$  élevée.

### **I.4.3. Alliages R-T**

L'intérêt de certains alliages R-T est de profiter à la fois des qualités de chaque élément via le couplage des électrons de conduction des deux éléments. Le rayon atomique des terres rares est beaucoup plus important que celui des métaux de transition, ce qui favorise 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 qui est jointe à une forte anisotropie magnétocristalline et à une température de Curie relativement élevée. On peut alors considérer les deux types de composés qui sont présentés ci-dessous.

#### \*Composés riches en terres rares :

Leur structure a généralement une forme tétraogonale dont les sommets sont occupés par des atomes de terres rares et le centre par l'atome 3d, plus petit. Les distances entre ces atomes étant grandes, les interactions magnétiques qui les couplent sont négligeables.

Chaque spin de terre rare induit autour de lui une polarisation des spins des électrons de conduction qui oscille avec la distance, et induit ainsi des couplages indirects entre les terres rares. Ces couplages peuvent alors être négatifs ou positifs et donner lieu, selon les composés, à des configurations antiferromagnétiques ou ferromagnétiques. Mais la faiblesse des interactions d'échange rend les températures de Curie inférieures à l'ambiante.

#### \*Composés riches en métaux de transition :

Le motif fondamental commun est celui d'une structure hexagonale de type  $\text{CaCu}_5$ , rencontrée, par exemple, dans le composé  $\text{SmCo}_5$ . Ce motif fondamental confère à l'alliage deux propriétés magnétiques importantes. La première, provient du caractère uniaxial imposé par toute structure hexagonale. L'anisotropie magnéto cristalline des métaux 3d et des terres

rare 4f est importante puisqu'une seule direction est privilégiée. La seconde, est liée aux très courtes distances entre atomes de transition 3d. Les interactions d'échange entre ces atomes sont très fortes et dominantes.

Elles polarisent négativement les électrons de conduction et tendent à aligner les spins des électrons 3d et 4f antiparallèlement. Deux cas possibles se présentent alors, selon la série des terres rares (Figure I.26) [52, 53].

Dans le cas des terres rares légères telles que : le néodyme, le samarium et le praséodyme, on est en présence d'un moment orbital très important qui est antiparallèle au moment de spin 4f, plus faible. Il en résulte donc que les moments résultants des atomes magnétiques 3d et 4f sont parallèles : le composé R-T est ferromagnétique.

Dans le cas des terres rares lourdes : tel le gadolinium, le terbium et le dysprosium, au contraire, on a un moment orbital qui est parallèle au moment de spin 4f. En conséquence, les moments magnétiques résultant des atomes de terres rares sont antiparallèles à ceux des atomes de transition : le composé R-T est ferrimagnétique.

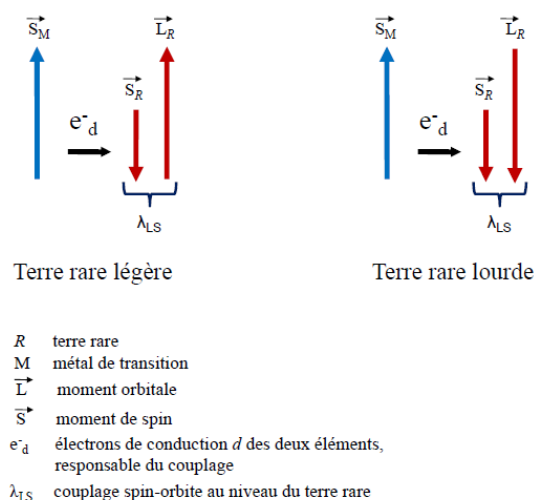


Figure I. 26 : Représentation simplifiée du mécanisme de couplage magnétique pour les composés intermétalliques [54].

### I.5. Applications des matériaux à base de terres rares et métaux de transition

Sur le plan des applications, les matériaux à base de terres rares et métaux de transition se comportent comme des aimants idéaux : la forme rectangulaire de leur cycle d'hystérésis leur assure des énergies spécifiques avoisinant la valeur maximale théorique et une grande résistance à la désaimantation, égale au champ coercitif intrinsèque. Ils étendent

considérablement le domaine des applications des aimants permanents, notamment lorsque la masse, la miniaturisation poussée des systèmes, un haut rendement électrique sont essentiels (moteurs pour horlogerie, micromoteurs, capteurs, moteurs d'asservissement, moteurs travaillant avec des puissances de crête très élevées, accouplement magnétique, dispositifs focalisateurs de tubes à ondes progressives, transducteurs électroacoustiques, etc.).

\*Les intermétalliques R-T à forte anisotropie magnétocristalline, destinés aux aimants permanents ou à l'enregistrement magnétique à haute densité doivent répondre aux critères suivants :

- L'existence d'un composé stable jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uniaxiale, responsable d'un champ d'anisotropie  $\mu_0 H_A$  de l'ordre de 5 à 10 T selon que l'on souhaite l'enregistrement magnétique ou un aimant permanent. Le champ d'anisotropie est le champ à appliquer pour obtenir une anisotropie magnétocristalline axiale selon l'axe facile.
- L'aimantation rémanente  $M_r$  donne l'induction résiduelle en circuit fermé. Elle indique la puissance potentielle de l'aimant. Une valeur élevée implique un bon niveau de la saturation  $M_s$ , ce qui est apporté par des atomes Fe et Co, aux moments magnétiques intrinsèques élevés. L'aimantation rémanente  $M_r$  doit être proche de 0.5 T pour l'enregistrement magnétique et supérieure à 1 T pour les aimants permanents.
- Le champ coercitif  $H_c$ , est le champ capable d'annuler l'induction. Sa valeur élevée suppose une forte résistance à la désaimantation, caractérisée par le champ coercitif intrinsèque  $H_{CM}$ . Une énergie d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale élevée constitue le moyen le plus efficace pour assurer une grande coercitivité.
- La densité d'énergie spécifique ou le produit d'énergie volumique  $(BH)_{max}$  correspond au point de fonctionnement optimal ( $H_a$ ,  $B_a$ ) de l'aimant. L'aimant est d'autant plus puissant que  $(BH)_{max}$  s'approche de sa valeur limite théorique  $Br^2 / 4\mu_0$  [51].
- La température de Curie (TC) doit être nettement supérieure à la température ambiante ( $T_C > 300K$ ) afin d'élever la température d'utilisation de l'aimant.

### **I.6. Le principe de la réfrigération magnétique**

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) qui se traduit par le réchauffement d'un matériau lors de son aimantation et son refroidissement lors de sa désaimantation. L'effet est connu depuis plus d'un siècle et son application en cryogénie remonte aux années trente. Mais, ce n'est que récemment que l'on cherche à l'appliquer à la



réfrigération autour de la température ambiante. Dans un système de réfrigération classique, on utilise un gaz auquel on fait subir des cycles compression / détente ce qui conduit à son réchauffement puis son refroidissement. De manière similaire, nous essayons de faire un système de réfrigération magnétique dans lequel un matériau possédant un effet magnétocalorique est soumis à un cycle aimantation / désaimantation (Figure I.27).

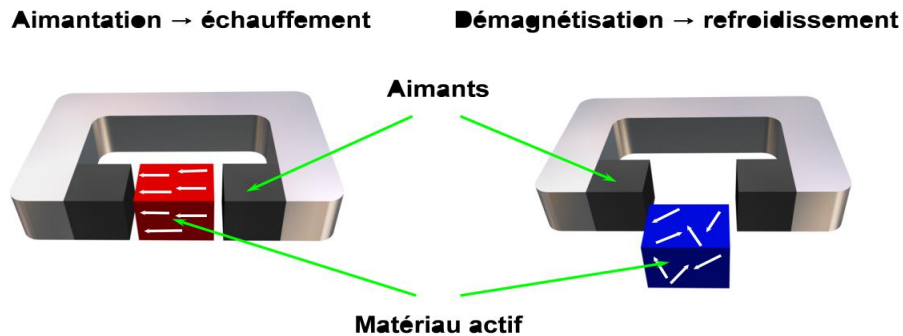


Figure I. 27 : Schéma du principe de l'effet magnétocalorique.

Comme on l'a vu en introduction, produire du froid est une application ayant un très gros potentiel. Connaissant l'effet de base, aimantation - réchauffement / désaimantation - refroidissement, on voit tout de suite l'analogie avec la technologie classique de refroidissement par compression / détente d'un gaz. Cette analogie est illustrée par la figure I.28.

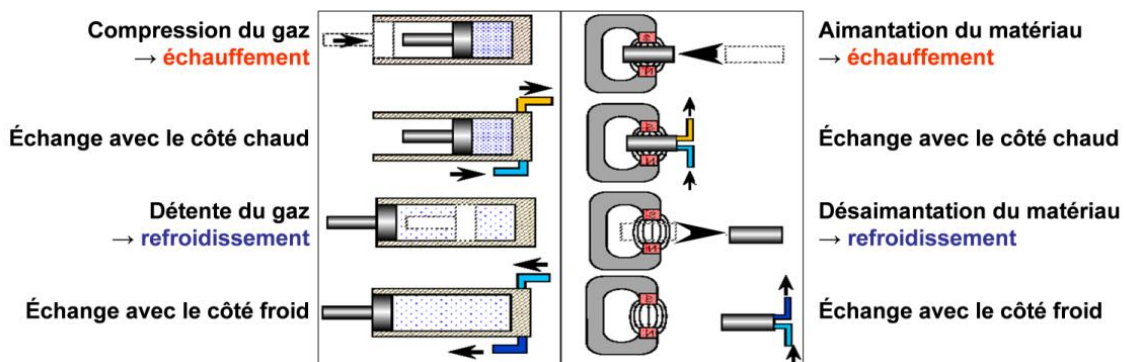


Figure I. 28 : Schéma du principe de l'équivalence de la réfrigération magnétique avec la réfrigération classique.

### Les étapes :

Dans ce cycle, le matériau magnétocalorique est utilisé à la fois comme régénérateur et comme matériau actif. Il est soumis à une alternance aimantation/désaimantation

synchronisée avec le passage alternatif d'un fluide caloporteur. Un gradient de température de plus en plus important s'établit donc dans le matériau. Chaque portion de matériau exécute son propre cycle de réfrigération. Les différents cycles cités précédemment peuvent être utilisés dans ce cycle à régénération active. La Figure I.28, reprise du brevet, illustre le fonctionnement avec un cycle de Brayton. Le processus comporte quatre étapes. Le cycle AMR établit puis entretient un gradient de température dans le matériau entre une température côté froid notée sur la figure  $T_c$  (c pour cold) et côté chaud notée  $T_h$  (h pour hot). Les étapes, lors du régime permanent, sont les suivantes :

- Etape 1 : Aimantation adiabatique du matériau. Cela provoque une augmentation de la température de l'ensemble du matériau de  $\Delta T$ . Il n'y a pas de circulation de fluide ici.
- Etape 2 : Refroidissement isochamp (champ max). Le fluide caloporteur circule du côté froid au côté chaud. Il entre à la température  $T_c + \Delta T$ . En absorbant une partie de la chaleur du matériau régénérateur, sa température augmente et il sort à la température  $T_h + \Delta T$  en ayant déplacé le gradient de température dans le matériau.
- Etape 3 : Désaimantation adiabatique du matériau. Cela provoque une diminution de la température de l'ensemble du matériau de  $\Delta T$ . Il n'y a pas de circulation de fluide ici.
- Etape 4 : Réchauffement isochamp (champ nul). Le fluide caloporteur circule du côté chaud au côté froid. Ayant entre temps évacué son excès de chaleur via un échangeur côté chaud, il entre à la température  $T_h$ . En cédant une partie de sa chaleur au matériau régénérateur, sa température diminue et il sort à la température  $T_c$  en ayant re-déplacé le gradient de température dans le matériau. Le fluide circule ensuite dans un échangeur côté froid absorbant une quantité de chaleur à l'extérieur se retrouvant ainsi à  $T_c + \Delta T$ . Le cycle peut alors reprendre à l'étape 1.

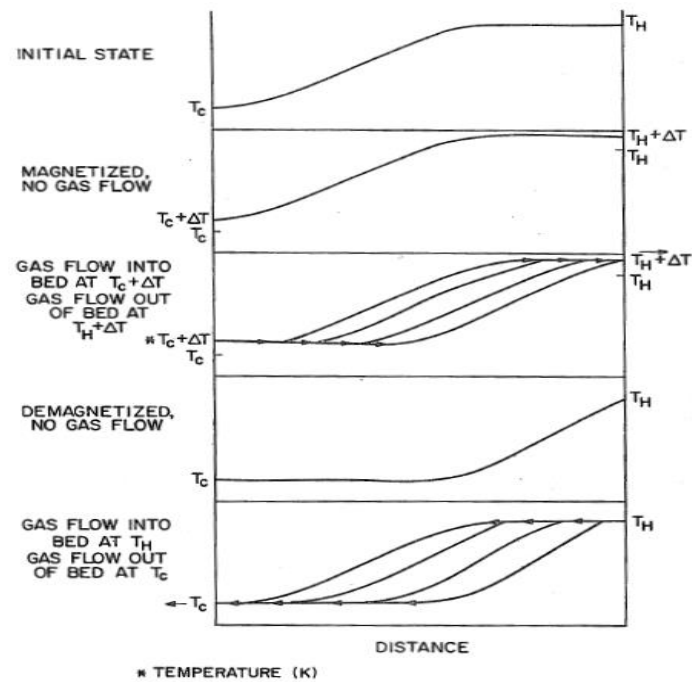


Figure I. 29 : Figure reprise du brevet de Barclay décrivant les étapes du cycle à régénération active [55]. Les courbes représentent la température en fonction de la distance dans le matériau actif. Le passage du fluide dans le matériau décale le gradient de température.

### I.7 : Conclusion

Ce chapitre montre l'étendue et la diversité de la recherche sur les systèmes binaires Nd-Fe, Nd-Co, Fe-Co et ternaire Nd-Fe-M (M : Pt, Sb, Re), Nd-Co-(Si, Pr), Co-Fe(Gd, Ho-Pr). On a remarqué que tous les systèmes possèdent des composés binaires sauf le système Fe-Co.

Les systèmes ternaires R-Fe-X sont caractérisés par diverses stœchiométries et structures cristallines des composés existants selon la nature de la terre rare. Nous remarquons aussi que les extensions des solutions solides sont stables dans les régions riches en fer. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons donné un bref rappel sur les propriétés structurales et magnétique des intermétalliques à base de terre rare.

## **Références**

- [1] Terekhova V.F, Maslova E.V, Savitskiy Y.M. Russian Metallurgy, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally (1965), Issue 3, 50-52
- [2] Hennemann K. Lukas H.L. and Schaller H.J. Zeitschrift für Metallkunde (1993) 84, 668-674.
- [3] Huo G.Y, Qiao Z.Y, Rao G.H, Chen X.L, Liang J.K.J. Alloys Compd. 292, (1999) L1-L7
- [4] Chu Z, Yelon W.B, Murakami R.K, Da Silva P.S.M, Villas Boas V, Missell F.P, IEEE Trans. Magn. (2001) 37, 2172-2175.
- [5] Che G, Liang J, Yi Y. Jinshu Xuebao (Journal of Metallurgy) (1986) 22, B206-B211.
- [6] Xu Chengfu, Gu Zhengfei, Cheng Gang, Ma Lei, Zhou Bo, J. Alloys Compd 424 (2006) 128–130.
- [7] V. Raghavan, Journal of Phase Equilibria and Diffusion (2011) 32:375–376
- [8] N.L. Reynolds, S.J. Collocott, and J.B. Dunlop, Preparation and Magnetic Properties of Ternary Nd-Fe-Re Intermetallic Compounds, J. Magn. Magn. Mater., Vol 177-181, 1998, p 1042-1043
- [9] Chang Heng Wu, Yu Chih Chuang, Xi Mei Jin, Xiao Hua Guan. Zeitschrift für Metallkunde (1992) 83, 162-164.
- [10] Kramp S, Febri M, L'Héritier P, Ezekwenna P, Joubert J.C. J. Magn. Magn. Mater. (1996) 157/158, 73-75.
- [11] Fujiwara K. Nagai H, Tsujimura A. J. Magn. Magn. Mater. (1992) 104/107, 1231-1232
- [12] Khan Y. Crystallogr. B (1974) 30, 1533-1537
- [13] Bartashevich M.I. Goto T, Yamaguchi M. J. Magn. Mater. (1992) 111, 83-89
- [14] Khan Y. Acta Crystallogr. B (1974) 30, 1533-1537 .
- [15] Bartashevich M.I, Kouji K., Goto T, Yamaguchi M, Yamamoto I, Sugaya F. J. Alloys Compd. (1993) 202, 7-12.
- [16] Sokolovskaya E.M, Raevskaya M.V , Efremenko N.E. J. Less-Common Met. (1983) 92, L23-L26
- [17] Y. Zao, J. Liang, G. Rao, Y. Guo, W. Tang, C. Dong, F. Wu. J. Alloys Compd 241 (1996) 191-195.
- [18] P.I. Kripyakevich, O.S. Zarechniuk, E.I. Gladyshevskij O.I. Bodak, Z. Anorg. Allg. Chem., 358 (1968) 90.
- [19] I. Mayer and I. Felner, J. Solid State Chem., 7 (1973) 292.

- [20] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskij and P.I. Kripyakevich, *Zn. Strukt. Khim.*, 11 (1970) 305.
- [21] D. Rossi, R. Marazza and R. Ferro, *J. Less-Common Met.* 58 (1978) 203.
- [22] E.I. Gladyshevskij and O.I. Bodak, in N.M. Zhavoronkov (ed.), *Khim. Met. Splavov*, Nauka, Moscow, p. 46.
- [23] M. Pelizzone, H.P. Braun and J. Muller, *J. Magn. Magn. Mater.*; 30 (1982) 33
- [24] Z. Yinghong\*, Y. Jialin, Z. Huaiying, O. Xiangli, *J. Alloys Compd* 266 (1998) 164–166.
- [25] Nishizawa T, Ishida K. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 2, 1186-1187.
- [26] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (Eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, vols. 1–3, second ed., ASM International, 1990.
- [27] J. Huang, H. Zhong, X. Xia, W. He, J. Zhu, J. Deng, Y. Zhuang. *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 74–77.
- [28] X.P. Su, W.J. Zhang, Z.M. Du, *J. Alloys Compd.* 269 (1998) 144–150.
- [29] K.H.J. Buschow, *Philips Res. Rep.* 26 (1971) 49.
- [30] K.H.J. Buschow, A.S. van der Goot, *J. Less-Common. Met.* 17 (1969) 249–255.
- [31] W.Q. Ge, C.H. Wu, Y.C. Chuang, *Z. Metallkd.* 83 (1992) 300–303.
- [32] W. He, Y. Zhao, Y. Zhang, M. Yu, L. Zeng. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 632–635.
- [33] J.Q. Liu, M.Q. Tang, X.Q. Li, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 161–166.
- [34] S. Jin, J. Wang, L.G. Zhang, H.S. Liu, L.B. Liu, F. Zheng, Z.P. Jin, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 233–238.
- [35] K.H.J. Buschow, A. Svander Goot, *J. Less-Common Met.* 19 (1969) 153–158.
- [36] W. Wang, M. Lu, Q. Feng, Z. Xu, L. Zeng, W. He, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6787–6793.
- [37] R. Lemaire. *Cobalt*, 33 :201, 1966.
- [38] K H J. Buschow. *Rep. Prog. Phys.*, 40 :1179, 1977.
- [39] Y. Khan. *Acta Cryss. B.*, 30 :1533, 1974.
- [40] L. S. Ramsdell. *Am. Mineral*, 32 :64, 1947.
- [41] A.V. Virkara and A. Raman. *J. Less-Common. Met.*, 18 :59, 1969.
- [42] J. J. Becker, *J. Appl. Phys.* 41 :1055, 1970.
- [43] L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou. *Phys. Rev. B*, 63 :054412, 2001.
- [44] L. Bessais, Djéga-Mariadassou, A. Nandra, M. D. Appay, E. Burzo. *Phys. Rev. B*,

69 :64402, 2004.

[45] L. Bessais, S. Sab, C.Djéga-Mariadassou. Phys. Rev. B, 66 :054430, 2002.

[46] R. Tetean, E. Burzo, L. Chioncel. J. Alloys. Compd., 430 :19, 2007.

[47] E. T. De Lacheisserie, Magnétisme. Volume 2, Matériaux et applications. 1999.

[48] J. F. Liu, P. Vora, M. H. Walmer, E. Kottcamp, J. App. physics., 97 :1, 2005.

[49] K. J. Strnat, Cobalt, 36 :133, 1967.

[50] C. Cuia, J. Suna, Y. Lia, R. Wanga, Z. Lianga, Y. Shena, A. L. Greer. Physica B : Condensed Matter., 351 : 151, 2004.

[51] J. X. Zhang, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, E. Leroy, A. Percheron-Guégan, Y. Champion, Appl. Phys. Lett. 80 : 1960, 2002.

[52] M. A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev, 96 :99, 1954.

[53] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys., 16 :45, 1956.

[54] M. S. S. Brooks, B. Johansson, Handbook of Magnetic Materials, Amsterdam North Holland, 7 :139-230, 1993.

[55] J. A. Barclay et William A. Steyert : Active magnetic regenerator, 1982. Brevet US4332135.



## Chapitre II

### Méthodes de synthèse et techniques expérimentales







## Chapitre II

### Méthodes de synthèse et techniques expérimentales

Dans les travaux présentés dans cette thèse, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales. Dans ce chapitre, nous rappelons les principes des différentes techniques ainsi que les méthodes de résolution des structures cristallines utilisées.

#### II.1. Techniques de synthèse



Figure II. 1 : Tube de Silice scellé en quartz contenant l'échantillon pour recuit.

##### II.1.1. Produits de départ

La méthode retenue pour synthétiser les échantillons est la fusion du mélange stœchiométrique des éléments purs. Il résulte de cette méthode de préparation une homogénéité très satisfaisante pour notre recherche.

Les terres rares et les métaux de transition, sous forme solide ou en petits copeaux, de pureté 99,9%, sont des produits ALDRICH.

Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits commerciaux utilisés lors des synthèses

Élément	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)
Nd	1016	3074
Co	1495	2927
Fe	1536	2750



néodyme



cobalt

Figure II. 2 : néodyme et cobalt coupés en morceaux.

### II.1.2. Synthèse par fusion en four à arc

Le four à arc utilise l'énergie thermique de l'arc électrique établi entre l'électrode de tungstène (W) et les métaux disposés dans un creuset en cuivre pour obtenir une température suffisante pour les faire fondre (Figure II.3). L'électrode de tungstène ainsi que le socle en cuivre sont reliés à un générateur qui permet de délivrer un courant d'une forte intensité créant ainsi un arc électrique pouvant atteindre des températures supérieures à 3273 K.



Figure II. 3 : Photographie du four à arc

Avant d'introduire les métaux dans le creuset, refroidi par circulation d'eau, ils sont préalablement limés pour enlever la couche d'oxyde superficielle. Un vide secondaire de  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar est fait dans l'enceinte en verre pour s'affranchir de toutes les impuretés gazeuses. Une pression d'argon est introduite dans l'enceinte du four afin de pouvoir manipuler l'électrode et permettre la création de l'arc électrique. L'arc est amorcé par contact avec le bord du creuset puis est dirigé vers le centre pour faire fondre les métaux. Cinq fusions au total sont

effectuées. L'alliage est retourné entre chacune d'entre elles pour assurer homogénéité de l'échantillon.

Bien évidemment, il faut prendre soin de ne pas toucher l'échantillon afin d'éviter que celui-ci ne se colle à la pointe. L'arc électrique créé induit une élévation de la température et la fusion des différents constituants. Le creuset est refroidi à l'aide d'une circulation d'eau froide, ce qui permet ainsi la réalisation d'une trempe brutale lors de l'arrêt de l'arc électrique. Afin d'assurer une bonne homogénéisation, il est nécessaire de déplacer la pointe à la surface de l'échantillon mais aussi d'effectuer plusieurs fusions en retournant le lingot entre chaque fusion.

Il faut également prendre soin de travailler en légère surpression d'argon et d'effectuer plusieurs rinçages air-argon afin de purifier l'atmosphère de la cloche.

Une pesée systématique après réaction permet d'apprécier la perte de masse en éléments les plus volatils; celle-ci est en relation avec la pureté des produits finaux et limite dans une certaine mesure ( $\leq 1\%$ ) l'appréciation des domaines d'homogénéité.

Le four à arc utilisé peut contenir environ 3.5 g d'échantillon. Pour des masses plus importantes, l'utilisation d'un four à induction s'avère nécessaire.

#### II.1.4. Boîte à gants

Une boîte à gants de chez Jacomex (Figure II.4) permet la manipulation des échantillons dans des conditions optimales (faible concentration en eau et en dioxygène inférieure à la dizaine de ppm) en travaillant en surpression d'argon purifié d'une pureté supérieure à 99,997% (Arcal 1).



Figure II. 4 : Boîte à gants

Ainsi, l'utilisation de la boîte à gants pour manipuler des échantillons en poudre permet d'une part, d'éviter l'oxydation de ces derniers par l'oxygène contenu dans l'atmosphère, et

d'autre part, d'empêcher certaines poudres métalliques de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

Dans le cas de la préparation des composés intermétalliques, l'alliage précurseur et les métaux purs à l'état massif sont concassés puis réduits en poudre à l'aide d'un mortier d'abiche. De la poudre en a été obtenue en le limant. Toutes les poudres sont tamisées entre 100 et 125  $\mu\text{m}$ . Le mélange stœchiométrique de poudres métalliques est étalé sur des porte-échantillon pour l'analyse DRX et le reste est mis dans la boîte à gants pour les mesures magnétiques. Ils sont donc hermétiquement fermés sous argon avant d'être sortis à l'air.

### II.1.5. Tubes scellés et recuit

Pour des traitements thermiques à des températures inférieures à 1200°C, les produits préalablement synthétisés au four à arc sont insérés dans un tube de silice (Figure II.1 et 5) que l'on scelle sous vide dynamique secondaire après purge à l'argon.

Ces échantillons sont recuits à 800°C dans un four pendant une semaine. En sortie du four de recuit, les tubes de silice sont trempés dans l'eau à température ambiante.

Après fusion et recuit, les échantillons sont cassés en plusieurs morceaux, dont l'un est réduit en poudre pour l'analyse par diffraction de rayons X, un autre pour l'étude magnétique, un autre pour analyser par microscopie électronique à balayage et enfin si l'échantillon est bien cristallisé on sélectionne un monocristal.

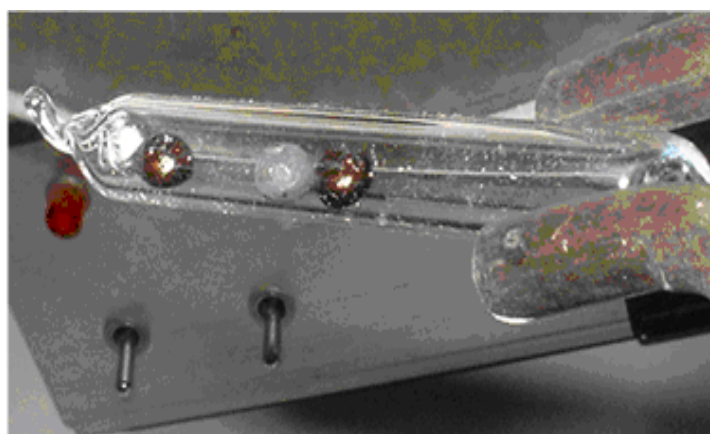


Figure II. 5 : Tube de silice scellé contenant l'échantillon pour recuit.



Figure II. 6 : Échantillons disposés dans des porte-échantillons métalliques pour l'analyse MEB

### II.1.6. Traitement thermique

Suite à la synthèse par fusion par four à arc, les composés obtenus ne sont pas homogènes à l'échelle des phases en présence. Le traitement de recuit consiste à chauffer plus ou moins longtemps les échantillons de façon à provoquer une augmentation de l'agitation thermique et des coefficients de diffusion permettant aux atomes de mieux s'ordonner dans la structure correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température de recuit donnée 800°C.

Les échantillons bruts de fusion sont enveloppés dans une feuille de tantale et introduits dans une ampoule de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Le tantale est un métal réfractaire, c'est-à-dire à haut point de fusion (3290 K), et donne donc la possibilité de réaliser des traitements thermiques d'homogénéisation jusqu'à la température de 1473K (limite de température imposée par les fours de recuit illustrés sur la Figure II.7) et d'éviter la pollution de l'échantillon par la silice  $\text{SiO}_2$ . Un vide secondaire de  $2.10^{-6}$  mbar est préalablement effectué dans l'ampoule de silice contenant l'enveloppe de tantale vide afin de résorber les espèces gazeuses sur les parois de l'ampoule et la surface de la feuille de tantale. L'ampoule est ensuite introduite en boîte à gants où l'échantillon métallique est disposé dans l'enveloppe de tantale.

L'ampoule de silice est alors montée à nouveau sur un système permettant de faire le vide à l'aide de pompes à palettes (vide primaire) et à diffusion (vide secondaire). Une fois la valeur de  $2.10^{-6}$  mbar atteinte, l'ampoule est scellée sous une pression d'argon pour éviter la distillation des éléments à faible tension de vapeur et de façon à ce que la pression finale soit égale à la pression atmosphérique à la température de recuit.

Pour nos composés qui sont sous forme de billes un temps de recuit d'une semaine est effectué à haute température conformément aux études préliminaires menées sur ce type de matériaux [1,2,3]. Le traitement thermique est systématiquement suivi d'une trempe à l'eau pour figer la structure à la température de recuit. En effet, la trempe rapide empêche la diffusion lente des atomes à température ambiante qui provoquerait l'apparition de phases métastables.



Figure II. 7 : Fours tubulaires à résistance

## II.2. Techniques de caractérisation

Pour étudier les échantillons obtenus, différentes techniques de caractérisations ont été systématiquement employées : la diffraction des rayons X sur poudre suivie d'un affinement Rietveld, la microscopie électronique à balayage.

### II.2.1. Diffraction des rayons X

Après leur élaboration, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines en présence dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques.

### II.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Il est caractérisé par son réseau ainsi que par sa structure cristalline. Un faisceau de rayons X est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 0,2 et 2Å ce qui correspond à des énergies comprises entre 60 keV et 6 keV respectivement. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il y a interaction élastique entre le rayonnement incident et le nuage électronique de chacun des atomes.

Leur structure interne et donc l'énergie interne des atomes ne sont pas modifiées. Dans ce cas, le transfert d'énergie est nul ou très faible. C'est-à-dire que la longueur d'onde associée aux rayons diffusés est conservée par rapport à l'onde incidente.

L'appareil de diffraction utilisé est un diffractomètre à poudre D8 Advance-BRUKER AXS. Il possède une géométrie de type Bragg-Brentano et constitué d'un goniomètre horizontal en configuration  $\theta-\theta$  (figure II.8), d'un porte-échantillon tournant et d'un tube à rayons X de radiation  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre de longueurs d'ondes  $\lambda_1 = 1,5406$  et  $\lambda_2 = 1,5444$  Å. Un monochromateur arrière situé entre le détecteur et l'échantillon permet de s'affranchir du bruit de fond engendré par le rayonnement de fluorescence de certains éléments, tel que le fer.

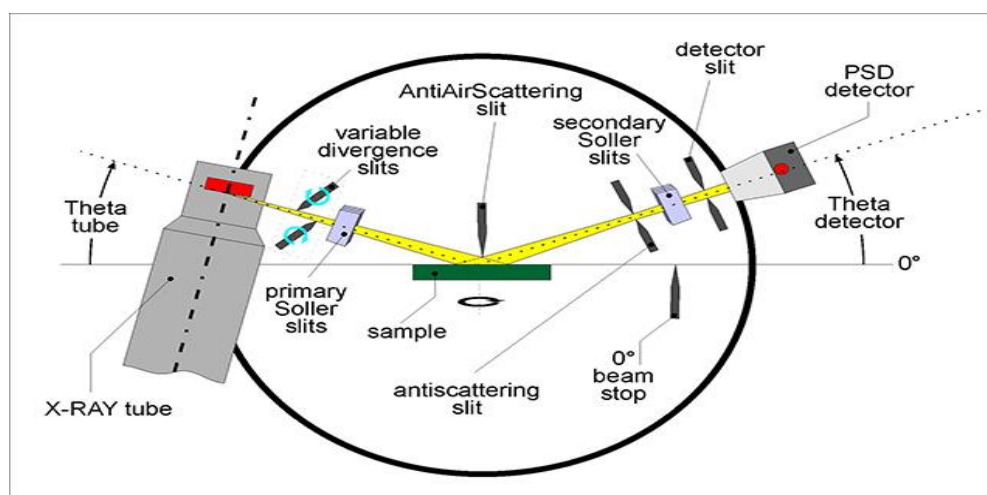


Figure II. 8 : Schéma du diffractomètre en géométrie  $\theta-\theta$

La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que la distance qui sépare les plans atomiques des réseaux cristallins, la structure du cristal diffractera un faisceau de rayons X de telle sorte que le rayonnement conserve sa cohérence, on parle de diffusion cohérente ou élastique.



Les atomes (ou molécules) d'un cristal appartiennent à des familles de plans réticulaires parallèles notées (hkl). Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  entre chacun d'entre eux. L'onde plane incidente de vecteur d'onde  $k_0$  fait avec les plans un angle  $\theta$ , appelé angle de Bragg (voir Figure II.9).

Les ondes diffractées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase, c'est-à-dire si les différences de marche optique  $d$  entre les rayons diffusés par deux nœuds successifs sont toutes égales à un nombre entier de longueur d'onde. C'est la condition d'accord de phase, dite condition de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta_{hkl} \quad (\text{II.1})$$

avec  $n$  : ordre de diffraction (nombre entier).

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

$h, k$  et  $l$  : indices des plans du réseau cristallin (nombres entiers positifs ou nuls).

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans d'indices  $h, k$  et  $l$ .

$\theta_{hkl}$  : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (hkl).

Dans le cas d'une maille cubique, les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  sont obtenues grâce à la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.2})$$

avec  $a$  : paramètre de la maille cubique.

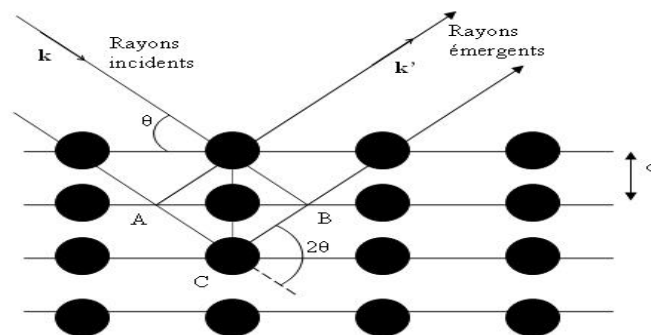


Figure II. 9 : Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires (hkl).

La diffraction sur poudre suppose que l'on a diffraction sur un grand nombre de cristallites dont les orientations sont aléatoires. En supposant que l'atténuation du faisceau de rayons X due à l'absorption est faible et que les effets d'extinctions sont négligeables, l'intensité des pics de diffraction est exprimée par la relation suivante :

$$I_{hkl} = I_0 r_e^2 \lambda^3 P_{hkl} L_{hkl} \frac{H_C}{8\pi R \sin\theta} D(1/V) M_{hkl} V F_{hkl}^2 \quad (\text{II.3})$$

Avec  $I_0$  : Intensité du faisceau incident.

$r_e^2 = (e^2/mc^2) = 7,9.10^{-26} \text{ cm}^2$  : carré du rayon classique d'un électron.

$\lambda$ : longueur d'onde utilisée.

$P_{hkl} = (1 + \cos^2 2\theta)/2$  : facteur de polarisation pour un rayon incident non polarisé.

$L_{hkl} = 1/\sin 2\theta$  : facteur de Lorentz.

$H_C$  : longueur de corde.

$R$  : distance de l'échantillon au détecteur.

$D$  : facteur de Debye–Waller, prenant en compte l'agitation thermique.

$v$ : volume de la maille élémentaire.

$M_{hkl}$  : facteur de multiplicité.

$V$  : volume de l'échantillon.

$F_{hkl}$  : facteur de structure.

L'intensité diffractée est enregistrée en fonction de l'angle  $2\theta$  du faisceau incident et donne lieu à un diagramme de diffraction dont les pics correspondent aux différentes familles de plans  $[hkl]$ . Cette intensité contient les informations essentielles sur l'arrangement structural, notamment sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes). En effet, l'intensité intégrée d'une raie de diffraction est proportionnelle au carré du module du facteur de structure  $F_{hkl}$  défini comme :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \left( \frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \right) e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B(T) \left( \frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \right)^2} \quad (\text{II.4})$$

Avec  $\lambda$  : longueur d'onde utilisée.

$f_j \left( \frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \right)$  : facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$ .

$x_j, y_j$  et  $z_j$  : coordonnées de l'atome  $j$ .

$T$  : température

$B(T)$  : exprime le carré de la déviation des atomes autour de leur position d'équilibre ou, agitation thermique.



Figure II. 10 : Photographie de l'appareil RX

L'acquisition des données se fait grâce à un analyseur connecté au détecteur INEL.

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés avec du silicium comme étalon interne. L'échantillonnage s'effectue à l'aide d'un porte-échantillon. Ces diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés synthétisés nous ont permis de contrôler la pureté des composés obtenus.

L'échantillonnage s'effectue à l'aide d'un porte échantillon. Le porte-échantillon est animé d'un mouvement rotatif, minimisant ainsi les effets d'orientation préférentielle des grains et se différencient les uns des autres en fonction de la mesure à effectuer.

Les diagrammes de diffraction de toutes les phases susceptibles d'être présentes dans un échantillon ont été simulés à l'aide du programme PowderCell [4]

Cette recherche systématique a permis la détermination de diagrammes d'équilibre binaires et ternaires, sachant que le nombre de phases présentes ne doit pas excéder le nombre de constituants (règle de Gibbs), c'est-à-dire respectivement deux et trois pour un diagramme d'équilibre (isotherme et isobare) binaire et ternaire. L'affinement des paramètres ainsi obtenus a permis d'évaluer le domaine d'homogénéité des phases en équilibre, en accord avec les résultats d'analyses par microscopie électronique à balayage.

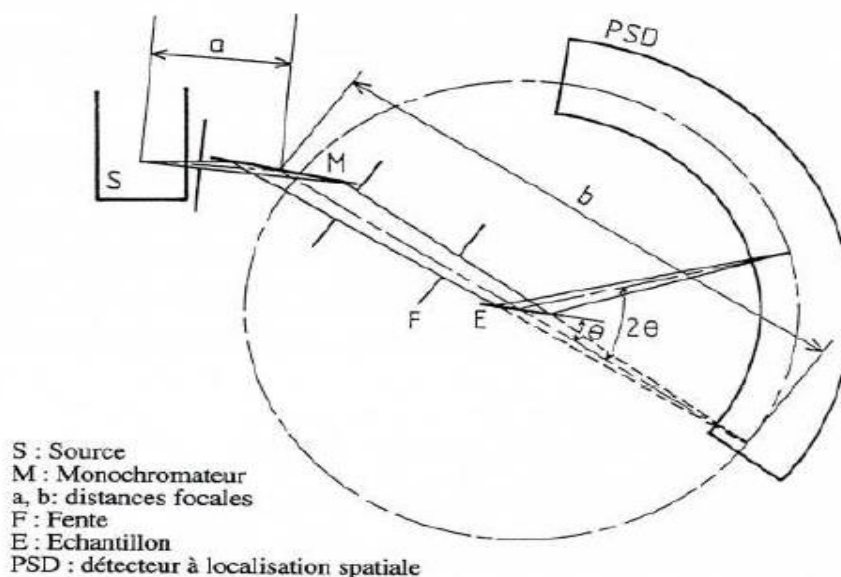


Figure II. 11 : Configuration du diffractomètre INEL.

Géométrie semi-focalisante / Détecteur à localisation spatiale

### II.2.1.2. Préparation des échantillons

Lorsque les échantillons sont massifs, ils sont concassés dans un mortier d'abiche afin de pouvoir en prélever une partie qui est ensuite réduite en poudre, la plus fine possible dans un mortier en agate. Pour les échantillons en poudre, la quantité adéquate est prélevée et broyée dans un mortier en agate. Cela permet d'obtenir une distribution aléatoire des grains dans le but d'éviter qu'ils y aient des orientations préférentielles qui se manifesteraient par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction. Cela permet également d'éviter les problèmes de micro-absorption en travaillant avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. De plus, la statistique de comptage étant liée à la quantité de matière diffractante, il est nécessaire d'utiliser le plus grand volume possible de poudre, soit environ 100 mg dans notre cas. On étale cette poudre sur une plaque cylindrique d'altuglass munie au préalable d'un ruban adhésif double face pour limiter les pertes de poudre. La disposition de la poudre est plane et l'analyse s'effectue aux conditions normales de pression et température dans un intervalle angulaire compris entre 10 et 120° par pas de 0,01°.

## II.2.2. Microscopie électronique à balayage et microanalyse

### II.2.2.1. Préparation de l'échantillon

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend énormément de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Afin d'obtenir une surface d'analyse la plus plane possible, les échantillons à analyser sont fixés sur un support métallique puis polis sur un disque de 500mm, 1000mm puis 3000 mm et enfin sur un disque de feutre enduit de pâte diamantée de granulométrie de 1 $\mu$ m au maximum.

### II.2.2.2. Microscope électronique à balayage

#### ★ Principe

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro-magnétiques pour exciter l'objet à étudier (figures II.12 et II.13). Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placé à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable (pour le MEB de l'Ecole 0,5 à 30 kV). Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électro-magnétiques. Des bobines défectrices en x et en y permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon.

Cet appareillage permet la détection d'élément dont le numéro atomique est supérieur à celui du béryllium ( $Z = 4$ ) sur une profondeur d'environ 3 $\mu$ m et l'imprécision sur les compositions est de l'ordre de 1% pour les cas d'échantillons métalliques, polis. Des composés binaires sont utilisés comme étalons pour effectuer des corrections sur les valeurs quantitatives obtenues par EDS.

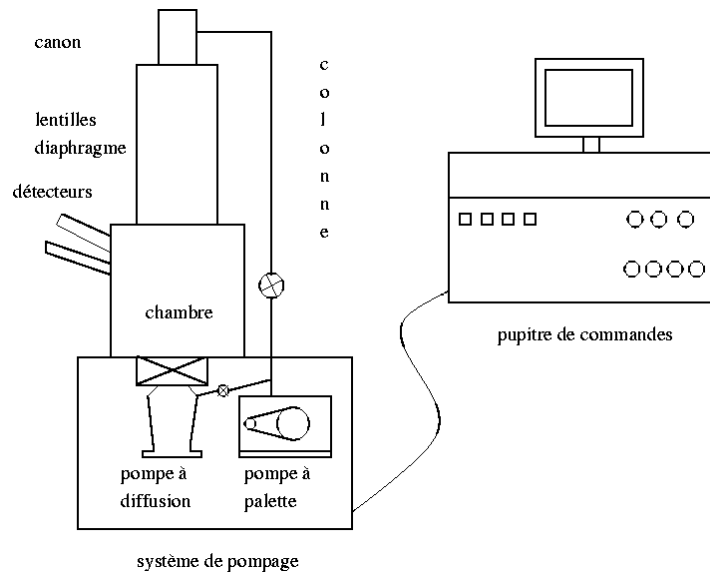


Figure II. 12 : Schéma de MEB conventionnel JSM 6400

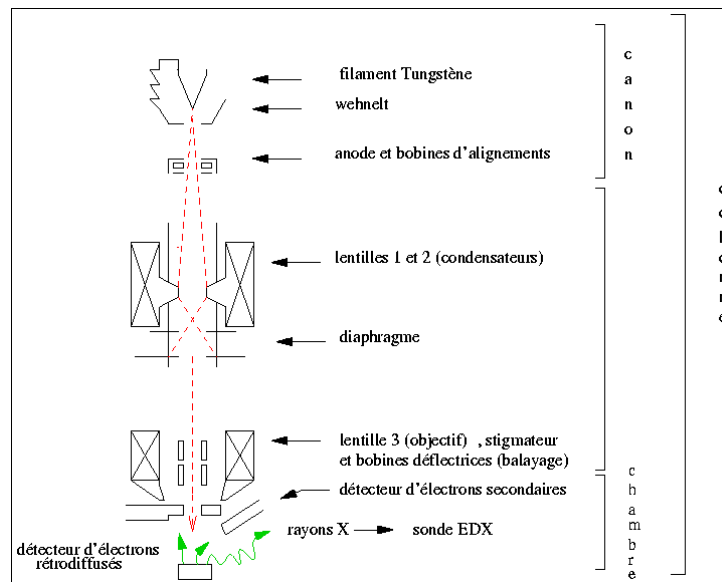


Figure II. 13 : Schéma de fonctionnement de MEB

### ★ Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

En microscopie électronique, et sous l'impact du faisceau d'électrons primaires accélérés venant frapper la surface de l'échantillon, les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X (Figure II.14). Ces différentes particules ou rayonnements sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage de l'objet apporte différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

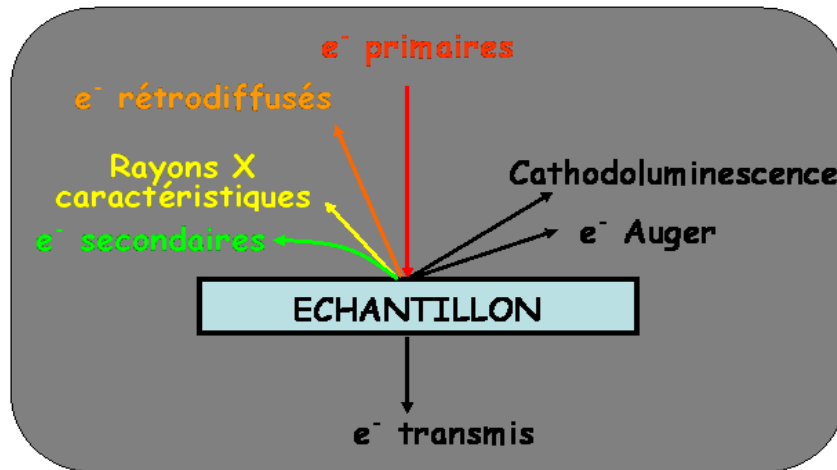


Figure II. 14 : Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (Poire de diffusion : figures II.15 et II.16) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

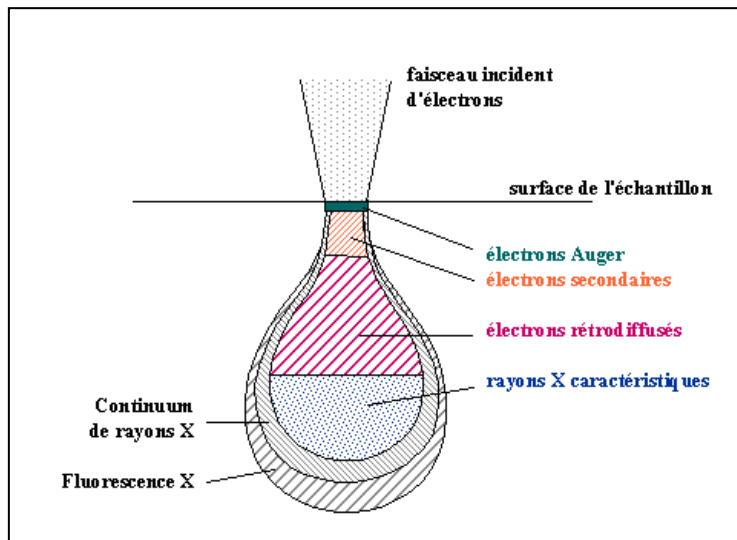


Figure II. 15 : Poire de diffusion

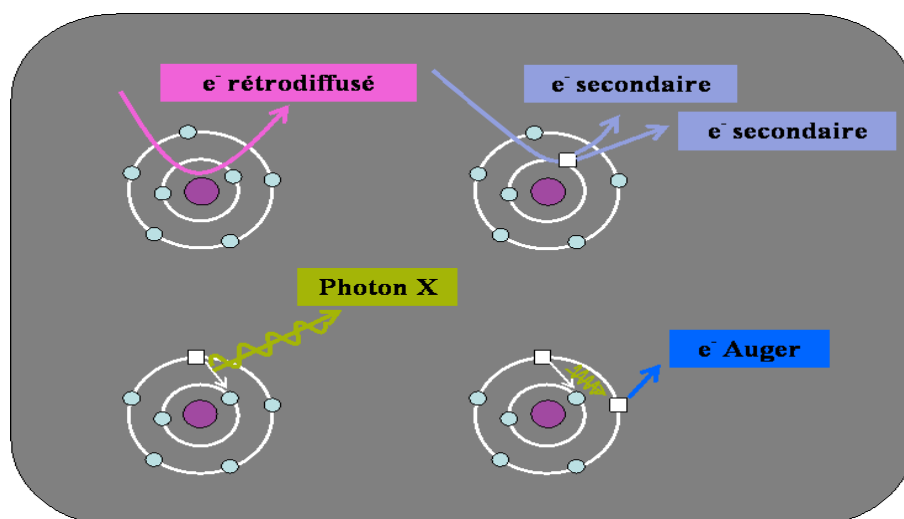


Figure II. 16 : interaction électron-matière

➤ **Emission d'électrons secondaires :**

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

➤ **Emission d'électrons rétrodiffusés :**

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).

➤ **Émission de rayons X :**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission 4 rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de



l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

➤ **Émission d'électrons Auger :**

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

➤ **Cathodoluminescence :**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

➤ **Canalisation d'électrons :**

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal en fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

### II.2.2.3. Microanalyse électronique

#### ★ Principe

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV (en pratique, l'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre, avec deux conséquences :

- ❖ La résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du micron.
- ❖ La profondeur analysée est également de l'ordre du micron.

Deux types de spectrométries permettent d'analyser cette émission des rayons X. Les détecteurs en spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry :EDS) et ceux en spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersion Spectrometry : WDS) ; ceci est un abus de langage, puisque l'énergie et la longueur d'onde des photons sont couplées par la relation  $E = hc/\lambda$ .

Dans notre cas c'est un détecteur EDS (figure II.11). Ce dernier est un monocristal de silicium polarisé, dopé au lithium et qui reçoit la totalité du rayonnement X. Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc

de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon spectre  $I = f(E) = f(\lambda)$  très rapidement et donc une analyse qualitative des éléments présents dans le volume d'analyse.

L'analyse quantitative est déterminée par le rapport de l'intensité d'un pic d'émission (hauteur ou aire) de l'échantillon à celle d'un étalon pur donne en principe la concentration pondérale d'un élément dans l'échantillon ( Figure II.18 et II.19).

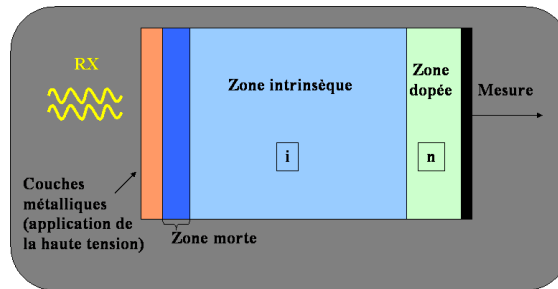


Figure II. 17 : Spectrométrie EDS : Cristal ( détecteur)

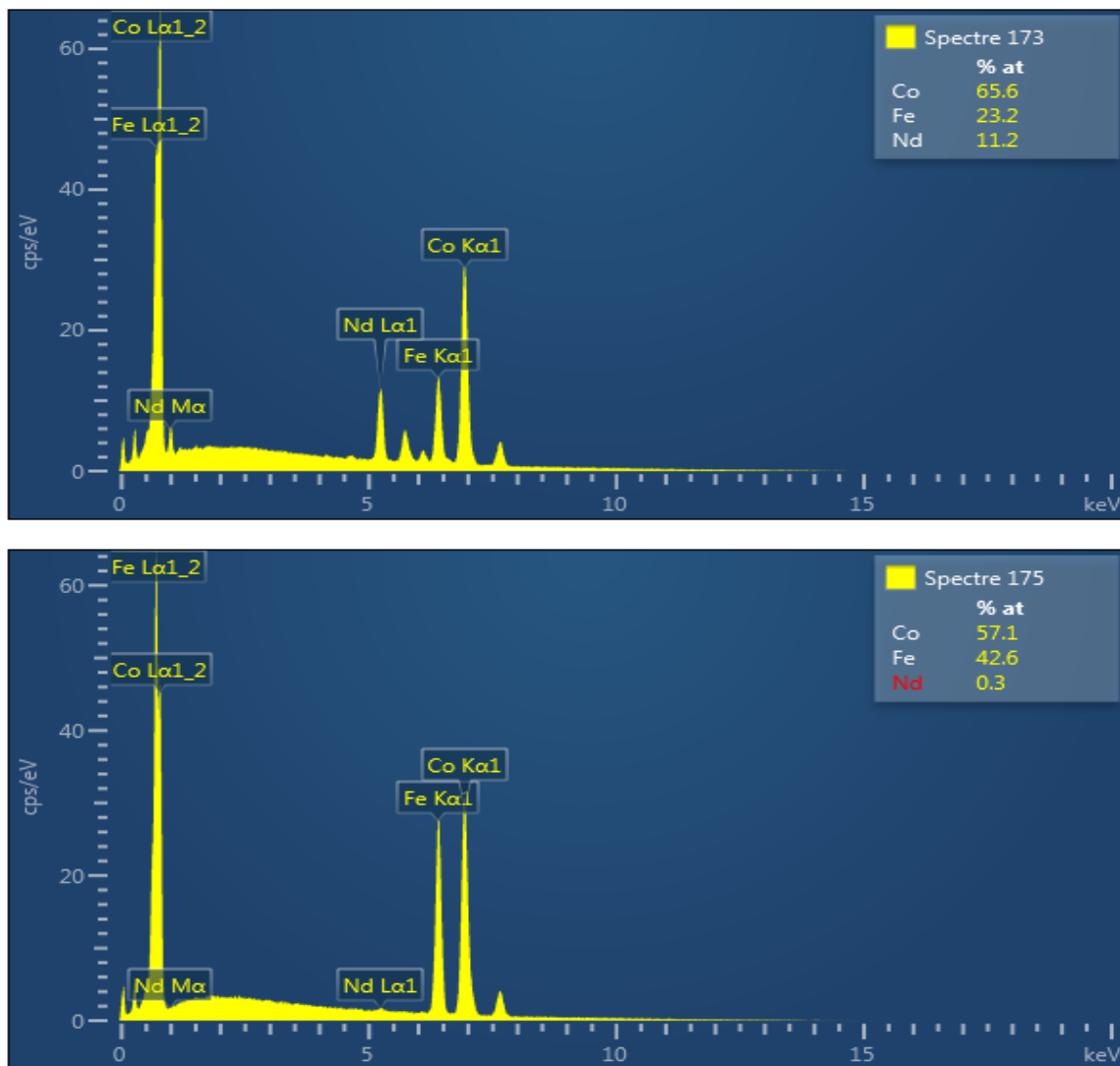


Figure II. 18 : Spectres de l'alliage  $Nd_{0.41}Fe_{3.1}Co_{6.4}$  (analyse globale)

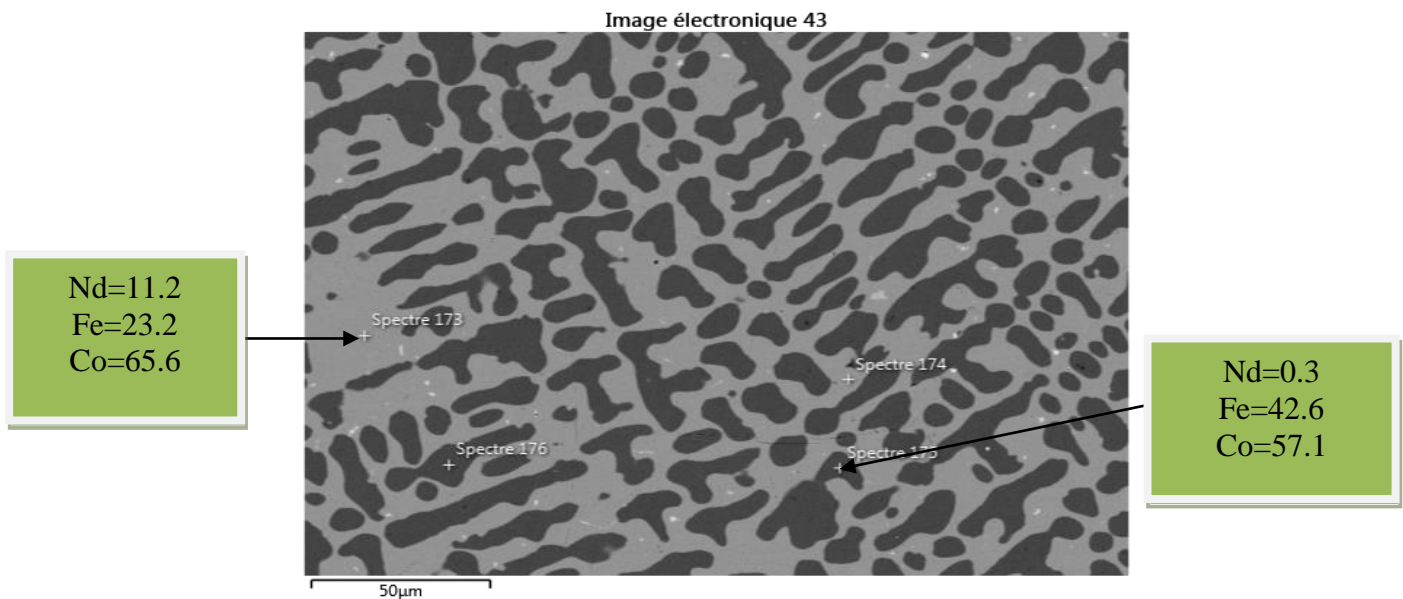


Figure II. 19 : Image par électrons rétrodiffusés (composition)  
Analyse quantitative de chacune des deux phases

### II.3. Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction R. X. par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statique. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayon X une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg :  $n \lambda = 2 d \sin \theta$ . Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H. M. Rietveld [5] proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction des rayons X. Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en utilisant simplement les intensités diffractées et montrant la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent.

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité.

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

1. La position des raies.
2. L'intensité des raies.
3. La forme des raies.
4. Le fond continu.

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (éviter la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible. La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral) sinon il est possible de corriger dans le traitement informatique des données le phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle). Pendant la mesure, l'échantillon peut subir une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites. Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement réglé.

***Après avoir enregistré le diagramme de diffraction des rayons X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :***

1. Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg).
2. Affinement des paramètres de maille et du décalage zéro par la méthode des moindres carrés.
3. Affinement du profil total.

Cet affinement de profil est réalisé avec l'option « profil Matching » du logiciel FULLPROF (version 1.9c-May 2008-LLB, JRC) [6], qui permet sans connaître la structure cristalline, d'affiner les paramètres de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- La position des raies.
- La largeur à mi-hauteur (FWHM).
- La forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-Voigt, ...).

- Paramètre d'asymétrie.
- Bruit de fond.

★ **Analyse de Rietveld.**

Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminés précisément, il convient d'affiner avec précaution, c'est-à-dire non simultanément, les paramètres structuraux.

Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder :

- Affinement du facteur d'échelle.
- Décalage du zéro ou décentrement de l'échantillon.
- Paramètre de maille.
- Positions atomiques
- Paramètre de fonction de profil et asymétrie.
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel.
- Taux d'occupation atomique (si nécessaire).
- Paramètre de déplacement atomique anisotrope individuel (si nécessaire).

Dans l'affinement par la méthode de Rietveld, basée sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum_i W_i (Y_{iobs} - Y_{ical})^2 \quad (\text{II.5})$$

Avec  $y_{iobs}$  intensité mesurée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$

$W_i$  poids statistique de chaque mesure  $W_i = 1/\sigma^2(Y_{iobs})$  ( $\sigma^2(Y_{iobs})$  étant la variance)

$Y_{ical}$  intensité calculée pour un angle  $2\theta_i$ ,

$$Y_{ical} = y_{iBF} + S \sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \quad (\text{II.6})$$

Avec  $y_{iBF}$  intensité du fond continu (polynôme de degré 6 en  $2\theta_i$ )

$S$  facteur d'échelle

$L_h$  correction de Lorentz-polarisation et multiplicité de la réflexion.

$F_h$  facteur de structure

$\Omega(x)$  fonction de profil pour la réflexion  $h$  en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux.

$2\theta_i$  angle de diffraction pour l'abscisse  $i$

$2\theta_h$  angle de diffraction pour la réflexion  $h$

$A_h$  fonction d'asymétrie

$P_h$  fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites.

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter. Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter. Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

Les facteurs d'accord de profil :

$$RWp = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |Y_{iobs} - Y_{ical}|^2}{\sum_i W_i Y_{iobs}^2}} \quad (\text{II.7})$$

$$Rexp = \frac{\sqrt{N - P + C}}{\sqrt{\sum_i W_i Y_{iobs}^2}} \quad (\text{II.8})$$

$$\chi = \left( \frac{RWp}{Rexp} \right)^2 \quad (\text{II.9})$$

Dans les notations ci-dessus, N est le nombre de point utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètres variables, C est le nombre de contrainte et N - P + C représente donc le nombre de degré de liberté du système.

Il faut noter que les écarts-type, donnés dans le fichier résultat de l'affinement par le programme FULLPROF, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques introduites par un bruit de fond, une forme des raies et un modèle structural non adaptés ne peuvent être estimées. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts types des erreurs systématiques, dont celle qui consiste à systématiquement les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor) [6], donné dans le fichier résultat de l'affinement par le programme FULLPROF.

## II.4. Détermination des propriétés physiques

### II.4.1. Principe

L'aimantation d'un composé peut être déterminée de plusieurs façons :

- en mesurant les actions mécaniques exercées sur ce composé aimanté → méthodes statistiques (balance);
- en mesurant la variation de flux d'induction à travers un circuit entourant l'échantillon → méthodes dynamiques (magnétomètres).

Les méthodes de mesures des champs magnétiques sont assez nombreuses et il existe plusieurs principes de capteurs magnétiques : élément Hall, élément à effet magnétorésistif, élément à effet Weegand, transistor magnétique, Magnéto/susceptomètre Manics DSM-8, fluxgates, capteurs magnétiques à fibres optiques, capteurs à résonance magnétique nucléaire. En fait, deux classes de dispositifs de mesure de champ magnétique peuvent être considérées : celles pour les champs forts (gaussmètres) et celles pour les champs faibles (magnétomètres). Nous ne nous intéresserons, ici, qu'aux capteurs d'utilisation courante et ayant un principe de base relativement simple.

Les deux premiers types sont les plus utilisés dans le secteur industriel (champs forts) tandis que les fluxgates et Magnéto/susceptomètre Manics DSM-8 sont la base des magnétomètres les plus performants.

#### II.4.2. Propriétés intrinsèques : température de Curie $T_c$

La température de Curie est la température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Elle est mesurée en fonction de la température à l'aide d'un Magnéto/susceptomètre Manics DSM-8, fonctionnant selon le même principe qu'une balance de type Faraday. L'échantillon d'une dizaine de milligrammes est mis dans une petite ampoule de silice sous vide secondaire, pour éviter l'oxydation pendant le chauffage. Il est ensuite placé à l'intérieur d'un porte échantillon situé au bout d'une canne mobile. La canne est glissée à l'intérieur de l'entrefer d'un électro-aimant dont la forme géométrique permet d'obtenir un gradient de champ constant. L'autre extrémité de la canne est liée à un dispositif électronique de mesure. Un four permet de chauffer l'échantillon de 300 K jusqu'à 900 K. Ainsi, la température de l'échantillon peut varier de sorte que l'on puisse obtenir un enregistrement du diagramme  $\chi(T)$ . Un champ magnétique continu égal à 0.1T a été appliqué afin de créer une force externe. Cette force peut s'exprimer en fonction de la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  par la relation suivante :

$$F_c = \chi_m \cdot m \cdot H \frac{\partial H_x}{\partial X} = m \cdot M \cdot \frac{\partial H_x}{\partial X} \quad (\text{II.10})$$

Avec  $\chi_m$  : susceptibilité magnétique de l'alliage de masse  $m$   
 $H$  : le champ magnétique appliqué  
 $M = \chi_m H$  : aimantation



Figure II. 20 : Photographie du Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8.

Un détecteur magnétique enregistre le déplacement de l'échantillon. Un ordinateur relié à l'appareil de mesure permet de tracer les courbes  $\chi_m = f(T)$ . Les températures de Curie sont déterminées graphiquement par la méthode des tangentes. Cette mesure nous permet d'identifier la température à laquelle diverses transitions magnétiques ont lieu et le nombre de phases magnétiques présentes dans l'échantillon.

#### II.4.3. Propriétés extrinsèques : cycle d'hystérésis

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un PPMS (Physical Properties Measurement System). Le PPMS permet de mesurer l'aimantation en champ continu, la susceptibilité alternative et la résistivité électrique [7], il peut faire des mesures de 1.63 à 340 K. Nous nous sommes intéressés à la mesure de l'aimantation pour un champ homogène appliqué variant jusqu'à 9 T et une température pouvant varier de 10 à 300 K.

Le magnétomètre comporte une bobine supraconductrice (source de champ magnétique), refroidie dans un cryostat à hélium liquide (4.2 K). La mesure est basée sur la détection du flux magnétique déterminé par un brusque déplacement de l'échantillon magnétique perpendiculaire à la surface de deux bobines de mesure.

Cette variation du flux induit une force électromotrice qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. La variation du flux est proportionnelle à la composante verticale du moment magnétique de l'échantillon. Pour l'analyse, une quantité inférieure à 10 mg d'échantillon a été collée entre deux couches de résines, à l'intérieur d'un petit porte-



échantillon en téflon dans le but d'éviter que la poudre ne tourne avec le champ magnétique appliqué. L'échantillon est introduit entre les bobines à l'aide d'une canne oscillant verticalement reliée au porte échantillon. On réalise la mesure de  $M = f(H)$  pour tracer la courbe d'hystérésis des échantillons. Ces types de mesures ont permis d'obtenir des informations sur leur comportement magnétique à température ambiante et à basse température.

**Références**

- [1] Liu, X. B. ; Altounian, Z. and Tu, G. H., Journal of Physics-Condensed Matter, 2004, 16(45), 8043–8051.
- [2] Zhang, X. ; Wen, G. ; Wang, F. ; Wang, W. ; Yu, C. and Wu, G., Applied physics letters, 2000, 77, 3072–3074.
- [3] Wang, F.W. ; Wang, G. J. ; Hu, F. X. ; Kurbakov, A. ; Shen, B. G. and Cheng, Z. H., Journal of Physics-Condensed Matter, 2003, 15(30), 5269–5278
- [4] G. Nolze, W. Kaus, PowderCell For Windows, version 2.2, Feredel Institute for materials Research and Testing, berlin, Germany, 1999.
- [5] H. M. Rietveld “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures” J. Appl. Cryst. 2, 65 (1965).
- [6] J. Rodriguez- Carvajal, FULLPROF, LLB Saclay, France (A995).
- [7] M. Cyrot, É. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme 2, 2000.



**Chapitre III**  
**Le système ternaire**  
**néodyme-fer-cobalt**



## Chapitre III

### Le système ternaire néodyme-fer-cobalt

#### III.1. Introduction

L'étude des composés intermétalliques à base de terre rare (élément f) et de métal de transition (élément d) ou de métalloïde (élément p) présente un intérêt scientifique et technique. En raison de leurs propriétés magnétiques, de nombreux chercheurs étudient ces composés afin de trouver de nouveaux matériaux magnétiques performants [1,2]. Les propriétés magnétiques de ces intermétalliques proviennent du magnétisme des électrons localisés des terres-rares combiné avec celui des électrons de transition beaucoup moins localisés. Ainsi les alliages Nd-Fe et Pr-Fe ont attiré beaucoup d'attention grâce à leurs propriétés magnétiques [3-4].

Récemment l'exigence pour des applications à haute température des aimants permanents a conduit à des recherches approfondies sur les composés R-Co (R =terre rare) riches en cobalt pour une meilleure température de Curie et une forte anisotropie magnéto cristalline [5-6].

L'étude des diagrammes ternaires représente un intérêt pour les applications de recherche dans le domaine des matériaux. Récemment, des résultats ont été rapportés pour les systèmes ternaires R-Co-Fe, (R = Y (1050°C [7], Sm 800°C [8], Gd 873°C [9], Ho 773°C [10], Pr 773°C [11]) et Co-Fe-Zr à différentes températures de 1300°C à 1200°C, 1100°C, 1000°C [12]. La section isotherme partielle du diagramme de phases du système ternaire Nd-Fe-Ni (Nd <35%) a été déterminée à 510°C [13]. Jusqu'à présent, le système ternaire Nd-Fe-Co n'a jamais été étudié.

Le système Nd-Co a été étudié en détail suite à l'étude bibliographique qui a été faite sur le système Nd-Co-Si à 800°C [14]. Les auteurs mentionnent l'existence de six binaires : Nd<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (rhomboédrique, de type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>), NdCo<sub>5</sub> (hexagonale de type CaCu<sub>5</sub>), Nd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> cristallisant dans le système hexagonal (structure de type Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>) ou rhomboédrique (structure de type Gd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>), Nd<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> (rhomboédrique de type Ce<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>), NdCo<sub>3</sub> (rhomboédrique de type PuNi<sub>3</sub>), NdCo<sub>2</sub> (cubique, de type MgCu<sub>2</sub>).

Deux phases intermédiaires existent dans le système Nd-Fe : Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (rhomboédrique, de type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>) et Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub> (rhomboédrique, de type Ga<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>) mais Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub> est stable seulement en présence d'oxygène comme impureté, ce résultat est vérifié dans le cadre d'étude de la

section isotherme Nd-Pt-Fe à 900°C par Xu Chengfu *et al.* [15]. Nous avons tenté la synthèse de  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ , à 800°C plusieurs fois sans succès. Dans le système Fe-Co, aucun binaire n'a été trouvé.

Nous avons confirmé la présence de tous ces composés cités dans la littérature. L'objectif de notre travail consiste à construire la section isotherme du système ternaire Nd-Fe-Co à 800°C mentionnée sur la figure III.1 et à déterminer les phases solides d'équilibre à cette température afin de fournir les relations de phase dans ce système.

Nous présenterons également les propriétés structurales et magnétiques des phases élaborées (Chapitre IV).

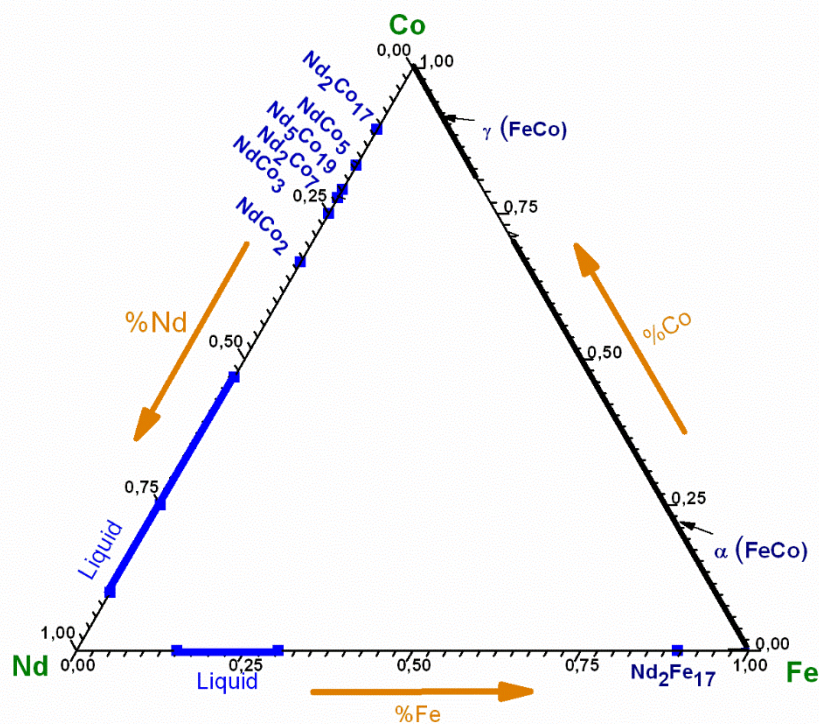


Figure III. 1 : Phases binaires précédemment répertoriées dans quelques systèmes ternaires.

### III.2. Construction du diagramme de phases néodyme-fer cobalt à 800°C

L'étude expérimentale de ces diagrammes est un peu difficile d'où la nécessité d'étudier ce système à travers la connaissance de leur binaires.

Une coupe isotherme est l'intersection du diagramme polythermique avec un plan isotherme figure I.1. Dans notre cas la coupe du diagramme parallèle au plan de composition, à une température imposée  $T = 800^\circ\text{C}$ . Ces coupes contiennent les segments de conjugaison ou conoïdes. Elles représentent également les triangles triphasés et même les invariants

eutectiques et péritectiques qui sont situés dans la coupe plane isotherme du diagramme, à la température de l'équilibre invariant.

Une phase sera définie par ces concentrations  $x$ ,  $y$ ,  $z$  en chacun des éléments Fe, Co, Nd. Les concentrations sont liées par les relations suivantes :

\*En pourcentage  $x+y+z=100$ .

\*En fraction  $x+y+z=1$ .

Les diagrammes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison des trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit (figure III.2). Les sommets du triangle correspondent à ses constituants purs. Ce type de représentation constitue le diagramme polythermique du ternaire. Dans la pratique, il est plus commode de représenter le diagramme ternaire en projection sur le plan des compositions (section isotherme à une température quelconque). Seules les nappes du liquidus sont projetées. Ceci permet une représentation simplifiée du système ternaire et des transformations invariantes [16]. De plus, dans le cas des alliages binaires, il suffisait d'une seule variable de composition pour définir la composition chimique de l'alliage, avec cette variable en abscisse et la variable température en ordonnée, on pouvait obtenir une représentation graphique plane de l'équilibre de l'alliage (figure III.2). Dans les systèmes multi constitués, ici c'est le ternaire, le nombre de variables de compositions est égal à 3. Les diagrammes de phases ternaires occupent ainsi un espace à trois dimensions ; à partir des systèmes quaternaires et au-delà, les diagrammes occupent des hyperespaces à plus de trois dimensions. Les systèmes ternaires sont donc les plus complexes qui peuvent encore être représentés en leur totalité dans l'espace.

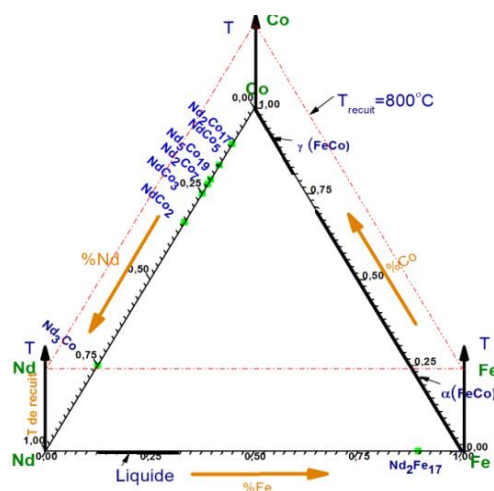


Figure III. 2 : Mode de représentation du diagramme ternaire.



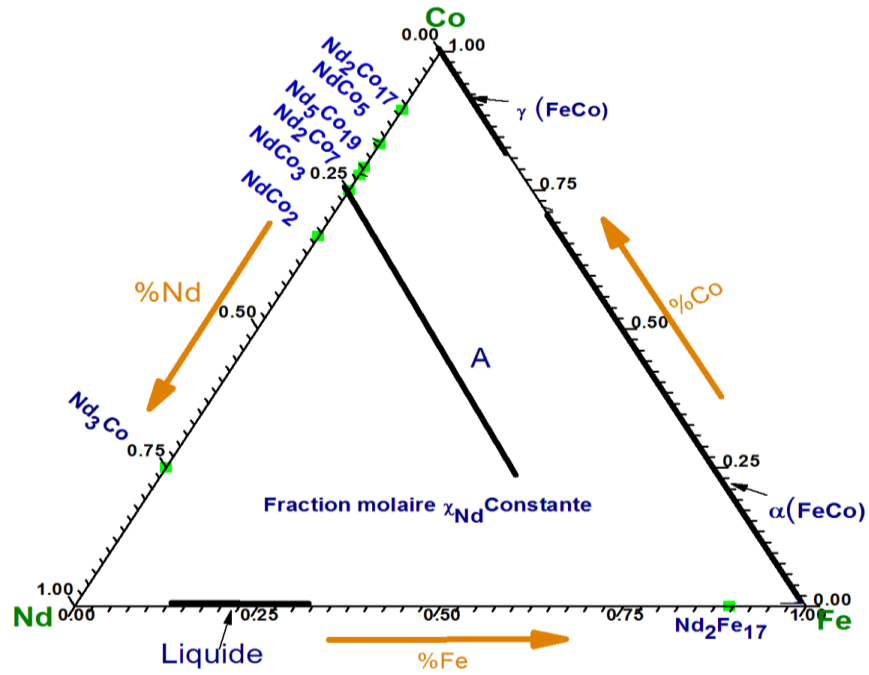


Figure III. 3 : Tracé d'une coupe isoplèthe ( $X_{Nd}=\text{constante}$ ) : Représentation des solutions solides de substitution

La figure III.3 représente tous les binaires qui sont stables à 800°C avec une démonstration de tracé de la solution solide  $NdCo_{3-x}Fe_x$  qui est substitué avec le fer (représenté par la lettre A) ainsi que les solutions solides  $\alpha(FeCo)$  et  $\gamma(FeCo)$ .

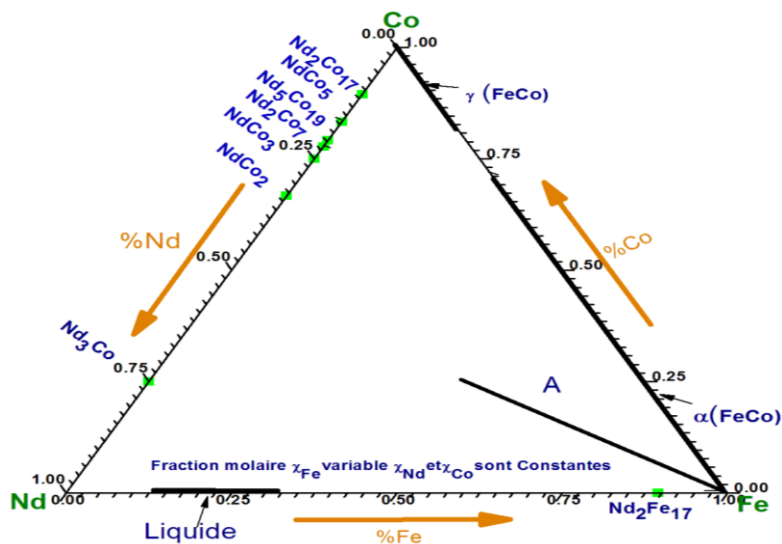


Figure III. 4 : Tracé d'une coupe isoplèthe ( $X_{Nd} / X_{Co}=\text{constante}$ ) : Tracé des solutions solides lacunaires

La figure III.4 représente tous les binaires qui sont stables à 800°C avec une démonstration de tracé de la solution solide lacunaire A.

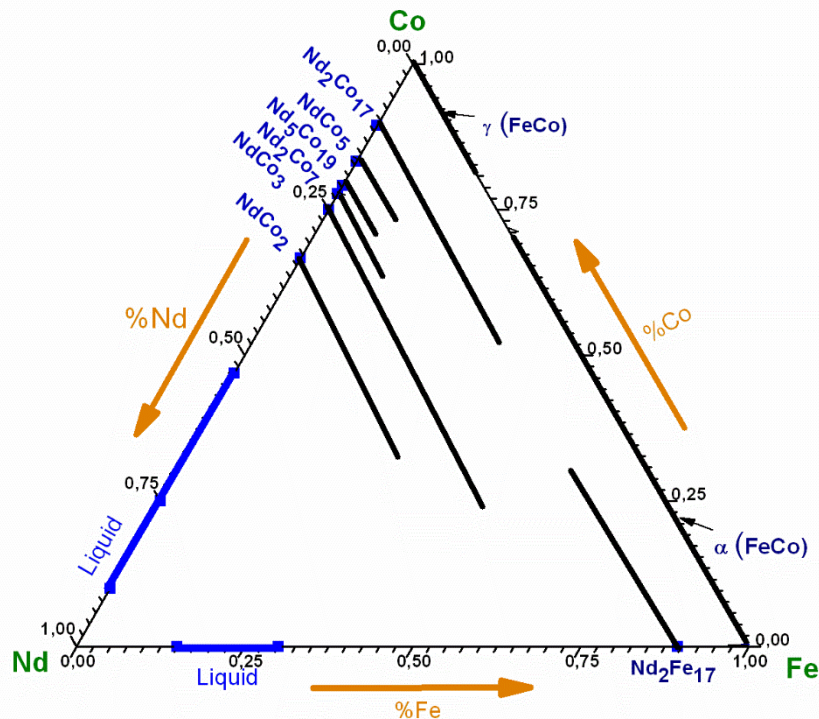


Figure III. 5 : Construction d'une partie du diagramme Nd-Fe-Co.

La figure III.5 représente les binaires stables à 800°C ainsi que la démonstration de tracé des solutions solides  $\alpha(\text{FeCo})$  et  $\gamma(\text{FeCo})$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ ,  $\text{NdFe}_{5-x}\text{Co}_x$ ,  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$ .

Nous avons construit la section isotherme à 800°C (Figure III.6) à partir des résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X, et par analyses MEB-EDX sur 161 échantillons synthétisés. Sept phases binaires stables à 800°C parmi elles, sept phases binaires ont été confirmées et leurs analyses cristallographiques sont en accord avec les données de la littérature. La stabilité du huitième composé binaire, a été confirmée suite à nos expériences.

Aucun composé binaire n'a été trouvé dans le système binaire Fe-Co. Par contre, on a trouvé deux solutions solides qui sont  $\alpha(\text{FeCo})$  (de type W)  $0 < x < 71$  at.% et  $\gamma(\text{FeCo})$  (de type Cu) avec  $x > 81$  at.% sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [17].

Sept extensions de binaires ont été observées et leurs domaines de solubilités ont été évalués.

Le  $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{CaCu}_5$ ,  $P6/mmm$ ) a une gamme de solubilité de 0 à 10% de Fe. Les solubilités maximales à 800°C, de Fe dans  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $P6_3/mmc$ ), et  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ,  $R\bar{3}m$ ) sont respectivement 14,28 at. % Fe et 10 at. % Fe. La solubilité maximale de Fe dans  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{PuNi}_3$ ,  $R\bar{3}m$ ),  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{MgCu}_2$ ,  $Fd\bar{3}m$ ) et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $R\bar{3}m$ ) sont 0 - 30.14 at. % Co et 51.9 – 100 at. % Co. Les composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  forment une série discontinue de 2 gammes de 100-69,9 at. % Fe et 48,1-0 at.% Fe de solutions solides. Les paramètres cristallographiques de ces phases sont résumés dans le tableau III.1, ils sont comparables avec les résultats trouvés dans la littérature.

Nous avons évalué les domaines d'homogénéité des différentes phases et leurs équilibres. Les types structuraux pour toutes les phases ont été confirmés.

Tableau III. 1 : Données cristallographiques des composés stables

Phase/Composition	Type	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Références
			a	b	c	
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	8,55(7)		12,44(3)	[18]
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	8,579(2)		12,462(2)	Notre travail
$\text{NdCo}_5$	$\text{CaCu}_5$	$P6/mmm$	5,030		3,98(4)	[19]
$\text{NdCo}_5$	$\text{CaCu}_5$	$P6/mmm$	5,029(3)		3,976(7)	Notre travail
$\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$	$\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$	$R\bar{3}m$	5,05(2)		48,66(6)	[20]
$\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$	$\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$	$R\bar{3}m$	5,06(2)		48,66(6)	Notre travail
$\text{Nd}_2\text{Co}_7$ (hex)	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$	$P6_3/mmc$	5,05(9)		24,44(6)	[22]
$\text{Nd}_2\text{Co}_7$ (R)	$\text{Gd}_2\text{Co}_7$	$R\bar{3}m$	5,06(5)		36,74(8)	[20]
$\text{Nd}_2\text{Co}_7$ (hex)	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$	$P6_3/mmc$	5,064(8)		24,4466(1)	Notre travail
$\text{NdCo}_3$	$\text{PuNi}_3$	$R\bar{3}m$	5,060		24,78(1)	[23]
$\text{NdCo}_3$	$\text{PuNi}_3$	$R\bar{3}m$	5,070(3)		24,763(4)	Notre travail
$\text{NdCo}_2$	$\text{MgCu}_2$	$Fd\bar{3}m$	7,30			[24]
$\text{NdCo}_2$	$\text{MgCu}_2$	$Fd\bar{3}m$	7,29(6)			Notre travail

$\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	8,430		12,2(5)	[25]
$\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	8,426(4)		12,249(6)	Notre travail
$\text{Nd}_3\text{Co}$	$\text{Fe}_3\text{C}$	$\text{Pnma}$	7,125(2)	9,764(3)	6,408(3)	[26]
$\text{Nd}_3\text{Co}$	$\text{Fe}_3\text{C}$	$\text{Pnma}$	7,1070	9,7500	6,3860	Notre travail
$\text{FeCo}(\alpha)$	W	$\text{Im}\bar{3}m$	2,8665(2)			[27]
$\text{FeCo}(\gamma)$	Cu	$\text{Fm}\bar{3}m$	3,6599(1)			[27]
Nd	Nd	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	3,65(9)		11,79(6)	[28]
Co	Co	$\text{P6}_3\text{mc}$	8,28(8)		10,542	[29]

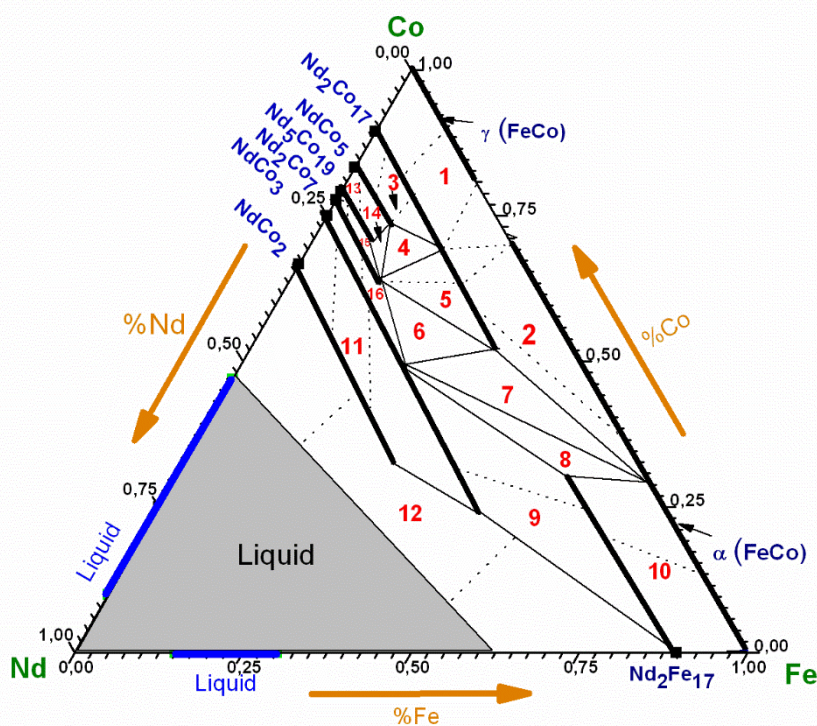


Figure III. 6 : section isotherme à 800°C du diagramme de phase Nd-Fe-Co.

Les lignes solides épaisses représentent les domaines d'homogénéité des solutions solides. Les lignes solides minces définissent les zones d'équilibre entre 3 phases et les lignes pointillées représentent l'équilibre entre deux phases binaires et la zone liquide est colorée en gris.

### III.3. Étude structurale et propriétés physiques de quelques intermétalliques représentatifs du système Nd-Fe-Co

Nous avons construit la section isotherme à 800°C, figure III.6, à partir des résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X, par analyses MEB-EDS et en utilisant aussi les logiciels PowderCell et la méthode Rietveld pour un total de 161 échantillons à différentes compositions. L'homogénéité varie pour les échantillons et la solubilité solide maximale du Fe/Co dans les binaires Nd-Co et Nd-Fe a été déterminée.

#### III.4.1. Etude cristallographique de la solution solide $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ et $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ ( $0 < x < 71\%$ et $x > 81\%$ )

Aucun composé binaire n'a été trouvé dans le système binaire Fe-Co, mais des solutions solides étendues  $\alpha(\text{FeCo})$  (structure de type W) dans la gamme  $0 < x < 71$  at.% et  $\gamma(\text{FeCo})$  (structure de type Cu) avec  $x > 81$  at.% ont été confirmées et sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [21], par contre, il n'y a aucune solubilité du Nd dans le système binaire Fe-Co.

##### III.4.1.1. Identification par analyses sur poudre et MEB

Un échantillon est synthétisé entre les deux solutions solides  $\alpha(\text{FeCo})$  et  $\gamma(\text{FeCo})$  le long de la ligne Fe-Co ce qui montre l'existence des deux solutions solides qui cristallisent dans une maille cubique  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  et  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  de type W et Cu s'étendant le long du domaine  $0 < x < 7,1$  et  $x > 8,1$  avec la présence de  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  qui cristallise dans une maille rhomboédrique  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ . Les analyses au microscope électronique à balayage de l'échantillon  $\text{FeCo}_3$  et la diffraction des rayons X sont montrées sur la figure III.13.

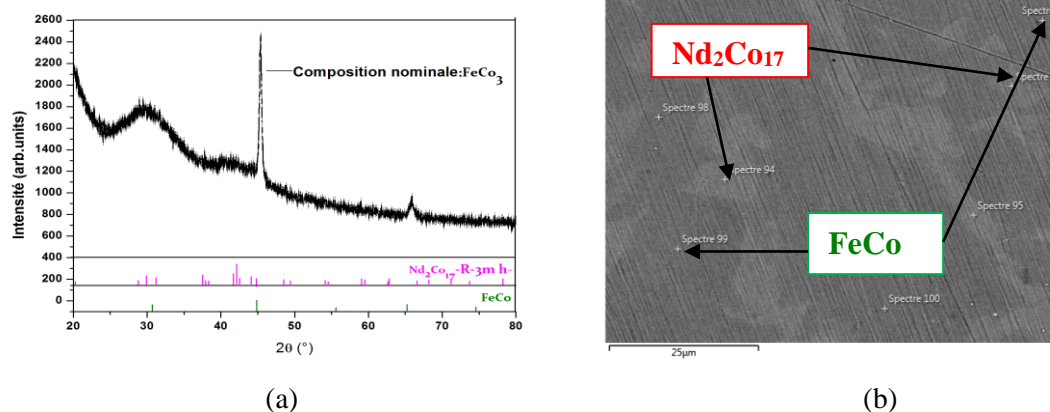


Figure III. 7 : (a) Diffractogramme sur poudre de composition Fe-Co-3 montrant l'équilibre entre  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{FeCo}$ , (a) Image MEB de l'échantillon ( $\text{FeCo}_3$ ) indique l'existence des deux phases, le fond gris clair est  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  et les zones sombres sont  $\text{FeCo}$ .

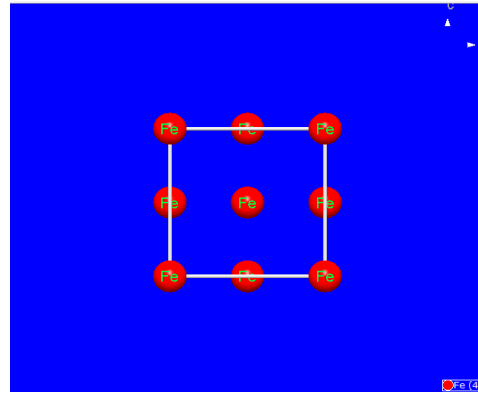
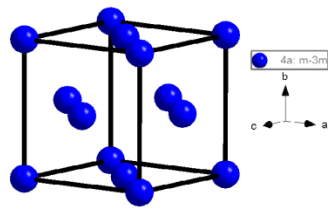


Figure III. 8 : Projection de la maille  $\gamma$  Fe dans l'espace et selon l'axe a.

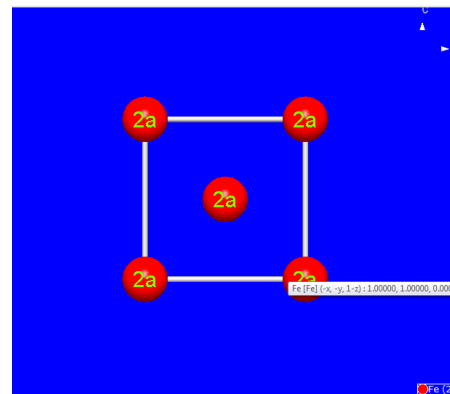
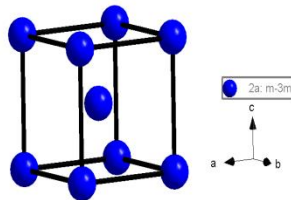


Figure III. 9 : Projection de la maille  $\alpha$  Fe dans l'espace et selon l'axe a.

### III.4.1.2 Étude cristallographique de la solution solide $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ et identification par le MEB

En se basant sur le diagramme ternaire de phase Pr-Co-Fe à 600°C,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$  présentent une solution solide continue [22].

Les binaires  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  se trouvent en général sous deux formes, soit de symétrie rhomboédrique de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  ( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ) pour les terres rares légères (du Ce au Gd), soit de symétrie hexagonale de type  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) pour les terres lourdes, telles que le Tb et le Dy. Ces structures dérivent de la structure  $\text{CaCu}_5$  et diffèrent par le mode d'empilement des entités unitaires  $\text{CaCu}_5$  d'après les figures III.16 et III.17 (a,b).

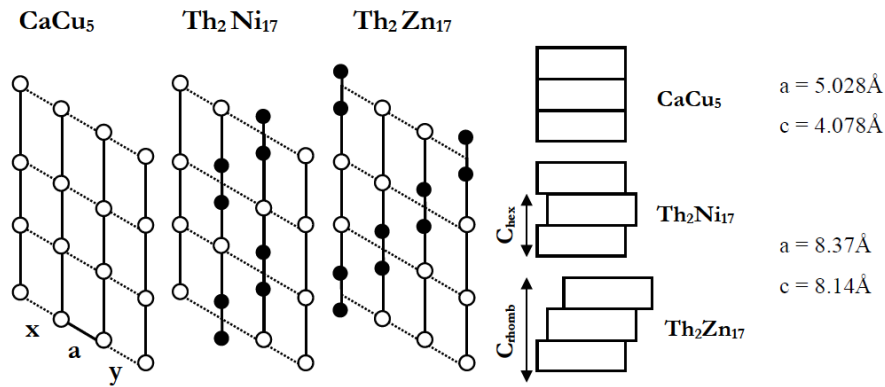


Figure III. 10 : Structures de stœchiométrie 2/17 dérivées de  $\text{CaCu}_5$   $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  ( $R\bar{3}m$ ) et  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  ( $P6_3/mmc$ ) [22].

- Le  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  comporte neuf entités par maille où trois atomes de terre rare ont été remplacés chacun par un haltère M-M. Cette description peut être schématisée par :  $9RM_5 - 3R + 3 * (2M) = 3R_2M_{17}$
- Le  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  comporte six entités par maille où deux atomes de terre rare ont été remplacés chacun par un haltère M.M. Cette description peut être schématisée par :  $6RM_5 - 2R + 2 * (2M) = 2R_2M_{17}$

Le composé binaire d'équilibre  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  cristallise dans la structure de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Les atomes de néodyme occupent les sites cristallographiques 6c alors que les atomes de fer occupent 4 sites inéquivalents : 6c, 18h, 18f et 9d.

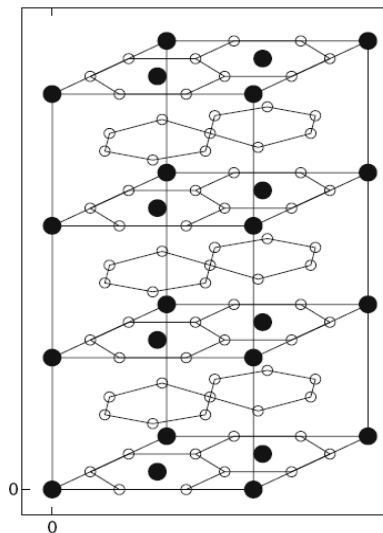
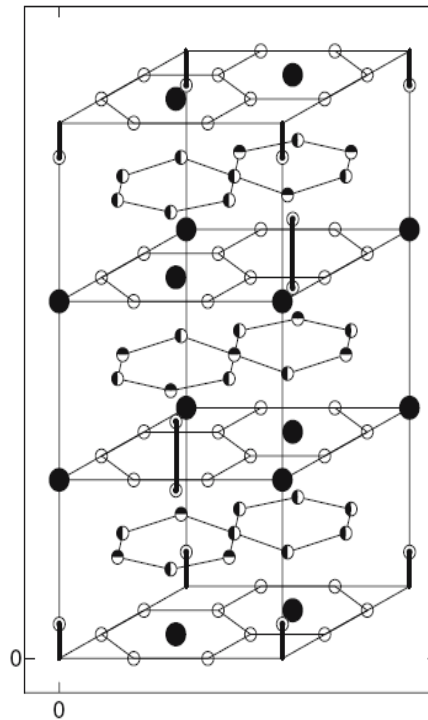
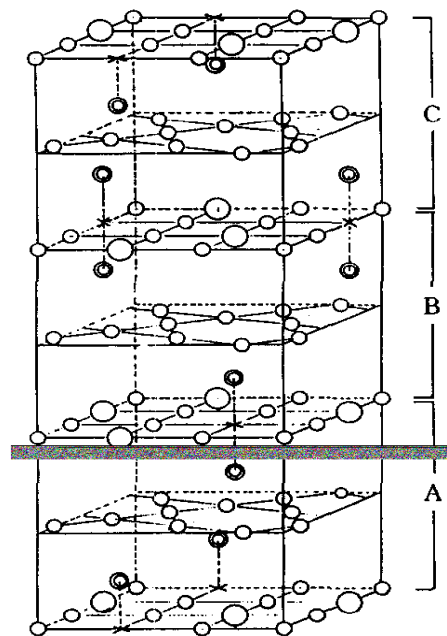


Figure III.17.a : Structure de type  $\text{CaCu}_5$

Figure III.17.b : Structure de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 

D'après nos expériences  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  cristallise selon la symétrie  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  suivant un empilement de type ABCABC comme le montre la figure III.18.

(b)  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  type.Figure III. 11 : Structure cristalline de type  $\text{R}_2\text{T}_{17}$  :  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (empilement ABCABC).



La délimitation de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  (de type  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $R\bar{3}m$ ) est effectuée à partir des analyses de diffraction des rayons X par PowderCell et par la méthode Rietveld. Cette solution solide a une gamme de solubilité d'environ 20 at % Co, et qui correspond à la formule chimique  $\text{Nd}_{1,12}\text{Fe}_{7,39}\text{Co}_{2,12}$ . V. Raghavan [23] a trouvé l'existence dans le système binaire Nd-Fe du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  ( $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , structure de type  $R\bar{3}m$ ) à  $800^\circ\text{C}$ . Dans nos conditions expérimentales et à cette température, nous avons trouvé le même groupe d'espace, ce composé a également été trouvé avec le paramètre de maille ( $a = 8,579(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4615(2) \text{ \AA}$ ) et cristallise dans le système rhomboédrique. Les données cristallographiques du composé binaire sont énumérées dans le tableau III.1. Les composés  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , forment une série discontinue de 2 gammes de solutions solides réparties de la façon suivante 69,9 – 48,1 at.% Fe ; 0-30,14 et 51,9 – 100 % Co de solutions solides. Ces composés ont le même groupe d'espace et la même structure cristalline. Une série d'échantillons avec des compositions de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x = 17, 16, 12$ ) est préparée. Les données de DRX ont été introduites en utilisant les programmes d'affinement FullProf et PowderCell.

#### III.4.1.3. Solution solide $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ( $85 \leq x \leq 62,5 \text{ \% at. Fe}$ )

La figure III.19 montre l'affinement Rietveld réalisé sur le binaire  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ . Nous avons trouvé une phase pure. La substitution de Co par le Fe entre  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  conserve sa structure de type rhomboédrique  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

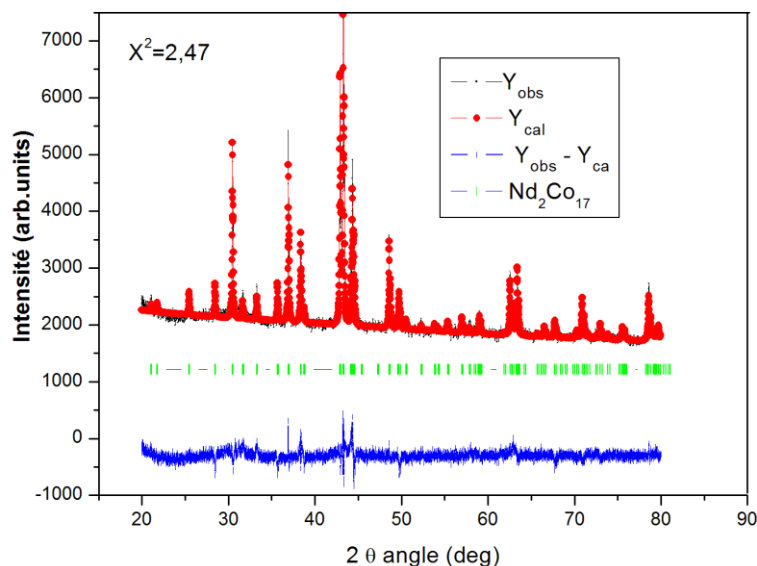


Figure III. 12 : Affinement Rietveld pour l'échantillon  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  ( $\chi^2=2,47$ ).

#### III.4.1.4. Description structurale de $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ de type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$

Les paramètres de maille ainsi que le système cristallin ont été déterminés moyennant le programme PowderCell [24].

Le composé  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  cristallise dans le système rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  de paramètre de maille :  $a = 8,430 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,2(5) \text{ \AA}$ .

Le type structural est celui de  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Les atomes dans la maille sont distribués sur les sites cristallographiques 18h, 18f, 9d, 6c, 6c, le tableau III.2 indique tous les détails.

Tableau III.2 : Conditions d'enregistrement et d'affinement des données cristallographiques du composé  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$

Formule empirique	$\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$
Structure type	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$
Système cristallin/ Groupe d'espace	rhomboédrique, $R\bar{3}m$
Paramètres ( $\text{Å}$ )	$a = 8,430 \text{ \AA}$ , $c = 12,2(5) \text{ \AA}$ .
Volume ( $\text{Å}^3$ )	754,4
Masse molaire (g/mol)	1237.879
$R_{\text{WP}}, R_{\text{exp}}$	$R_{\text{WP}} = 26,7$ , $R_{\text{exp}} = 16,7$
Bragg $R$ factor	Bragg $R_{\text{factor}} = 19,93$
$RF$ -Factor	16,63
$\chi^2$	2,47

Les atomes dans la maille se distribuent sur les sites cristallographiques comme l'indique le tableau suivant :

Tableau III. 2 : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ .

Atomes	position Wyckoff	x	y	z
Co <sub>1</sub>	18h	1/2	1/2	0,156(8)
Co <sub>2</sub>	18f	0,292(5)	0	0
Co <sub>3</sub>	9d	1/2	0	1/2
Co <sub>4</sub>	6c	0	0	0,094(5)
Nd <sub>1</sub>	6c	0	0	0,333(3)

La figure III.19 représente une vue en perspective de la structure cristalline de Nd<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. La structure est constituée d'un réseau tridimensionnel de polyèdres centrés sur les atomes de néodyme connectés entre eux par deux sommets d'atomes différents Co et Fe ou partageant une face formée par quatre atomes de cobalt. Les atomes de néodyme sont situés à l'intérieur d'un polyèdre formé par 20 atomes de cobalt (Figure III.19)

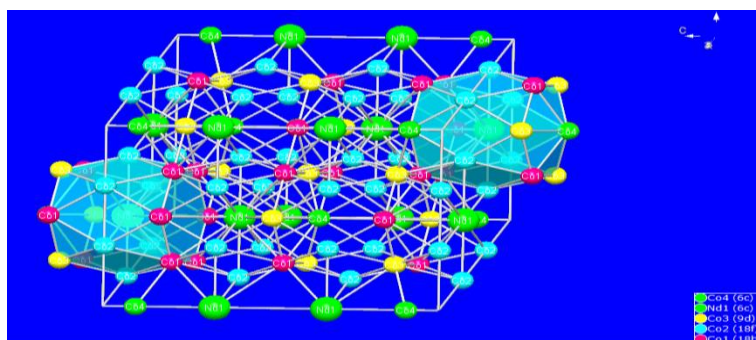


Figure III. 13 : Réseau tridimensionnel des polyèdres de l'atome de néodyme reliés par les sommets et des faces rectangles

#### III.4.1.5. Description structurale de Nd<sub>2</sub>Co<sub>16</sub>Fe de type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>

Un exemple de diagramme de diffraction de rayons X d'une composition synthétisée sur la ligne de solution solide Nd<sub>2</sub>F<sub>17-x</sub>Co<sub>x</sub> (x=16) avec le résultat de l'affinement Rietveld est représenté à la Figure III.20. L'intensité mesurée est symbolisée par les lignes solides rouges, tandis que l'intensité calculée est représentée par la ligne noire. Les bâtons verts correspondent à la position angulaire des réflexions de la phase pure. Ces positions ont été calculées par la méthode Rietveld à partir des données structurales, qui ont été affinées afin d'obtenir le meilleur accord entre les diagrammes mesuré et calculé. La ligne bleue située

dans la partie inférieure du graphique représente la différence entre les intensités mesurée et calculée. Il donne une représentation visuelle de la qualité de l'affinement.

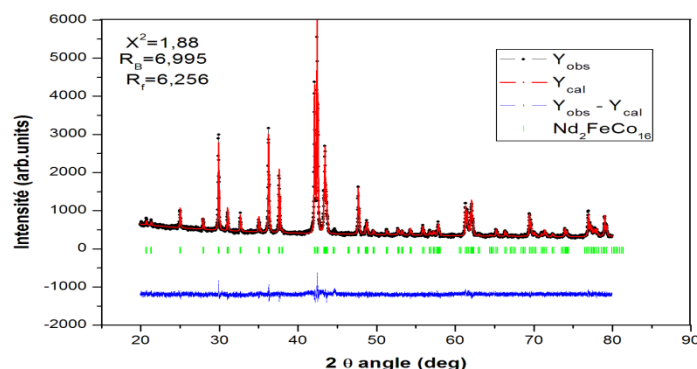


Figure III. 14 : Affinement Rietveld pour l'échantillon  $\text{Nd}_2\text{Co}_{16}\text{Fe}$  ( $\chi^2=1,97$ ).

Le composé  $\text{Nd}_2\text{Co}_{16}\text{Fe}$  cristallise dans le système rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  de paramètre de maille :  $a = 8,58(6) \text{ \AA}$ ,  $c=12,49(3) \text{ \AA}$ .

Les paramètres de maille sont résumés dans le tableau III.3(a) suivant :

Tableau III. 3 (a) : Paramètres cristallographiques de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=16$ )

Phase	$\text{Nd}_2\text{Co}_{16}\text{Fe}$
$a$ (Å)	$a = 8,58(6) \text{ \AA}$
$c$ (Å)	$c=12,49(3) \text{ \AA}$
$\chi^2$	1,86
$R_B$ et $R_F$	$R_B=6,995$ , $R_F=6,256$

Les atomes dans la maille se distribuent sur les sites cristallographiques comme l'indique le tableau suivant :

Table III.3 (b) : Coordonnées atomiques de  $\text{Nd}_2\text{Co}_{16}\text{Fe}$ .

Atome	position Wyckof	x	y	z
$\text{Co}_1/\text{Fe}_1$	18h	0,501(2)	0,49(7)	0,16(5)
$\text{Co}_2/\text{Fe}_2$	18f	0,290	0	0
$\text{Co}_3/\text{Fe}_3$	9d	1/2	0	1/2
$\text{Co}_4/\text{Fe}_4$	6c	0	0	0,970
Nd	6c	0	0	0,3420(9)

### III.4.1.6. Description structurale de $\text{Nd}_2\text{Fe}_5\text{Co}_{12}$ de type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ : (80 - 6,5 % at. Fe)

Un échantillon  $\text{Nd}_2\text{Fe}_5\text{Co}_{12}$  a été synthétisé dans le domaine de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  et qui montre son appartenance à la solution solide suite à son analyse par diffraction des rayons X sur poudre ainsi que par la microscopie électronique à balayage. Cela nous a permis de définir la limite du domaine d'existence du type structural  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .  $R\bar{3}m$  s'étendant le long du domaine  $80 \leq x \leq 62,5$  at.% Fe.

Les paramètres de maille  $a = 8,427(5)$  Å et  $c = 12,248(9)$  Å de cette phase ont été déterminés par affinement Rietveld (Figure III.21)

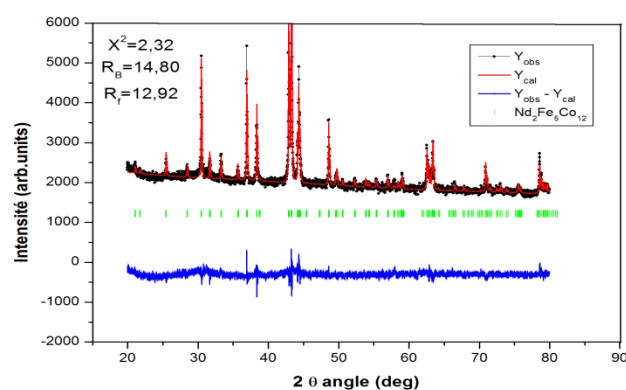


Figure III. 15 : Affinement Rietveld pour l'échantillon  $\text{Nd}_2\text{Fe}_5\text{Co}_{12}$  ( $\chi^2=2,32$ )

Les paramètres de la maille sont résumés dans le Tableau III.4(a) suivant :

Tableau III. 4 (a) : Paramètres cristallographiques de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=12$ )

Phase	$\text{Nd}_2\text{Fe}_5\text{Co}_{12}$
$a$ (Å)	$a = 8,427(5)$
$c$ (Å)	$c = 12,248(9)$
$\chi^2$	2,32
$R_B$ et $R_F$	$R_B=14,80$ , $R_F=12,92$

Les atomes dans la maille se distribuent sur les sites cristallographiques comme l'indique le tableau suivant :

Table III.5(b) : Coordonnées atomiques de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_5\text{Co}_{12}$ .

Atome	position Wyckoff	x	y	z
$\text{Co}_1/\text{Fe}_1$	18h	0,504	1/2	0,5670
$\text{Co}_2/\text{Fe}_2$	18f	0,29(6)	0	0
$\text{Co}_3/\text{Fe}_3$	9d	1/2	0	1/2
$\text{Co}_4/\text{Fe}_4$	6c	0	0	0,293(8)
Nd	6c	0	0	0,343(6)

La limite supérieure et la limite inférieure de cette solution solide ont été confirmées par l'analyse de diffraction des rayons X sur poudre pour un échantillon de composition nominale  $\text{Nd}_1\text{Fe}_1\text{Co}_4$  qui est représenté sur les deux figures III.22 et III.23 indiquant les équilibres thermodynamiques entre les phases présentées dans les régions 3 et 8 du diagramme Nd-Fe-Co.

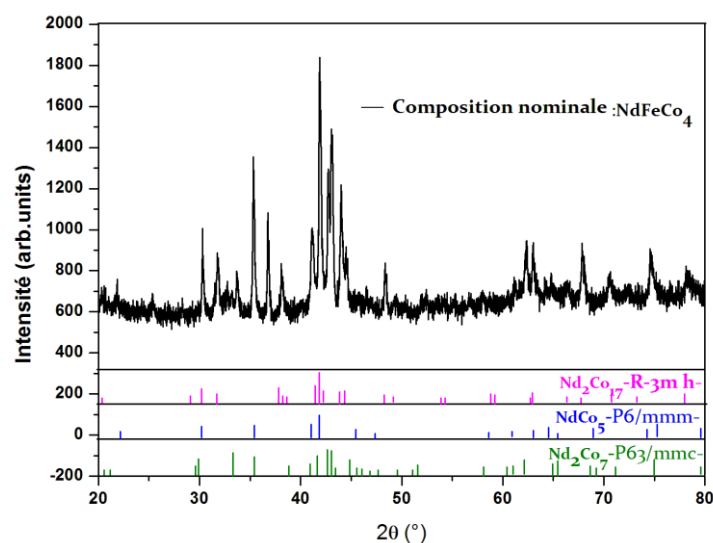


Figure III. 16 : Diffractogramme de poudre montrant les équilibres de la limite inférieure du système  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ .

La diffraction des rayons X de l'échantillon #102  $\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Co}_5$  (Nd: 21,23 at.%, Fe: 22,98 at.%, Co: 55,78 % at.) synthétisé dans la région 8 du diagramme Nd-Fe-Co et qui nous permet de déterminer la limite inférieure de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ . La région 8 est formée de 3 phases :  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{NdCo}_3$

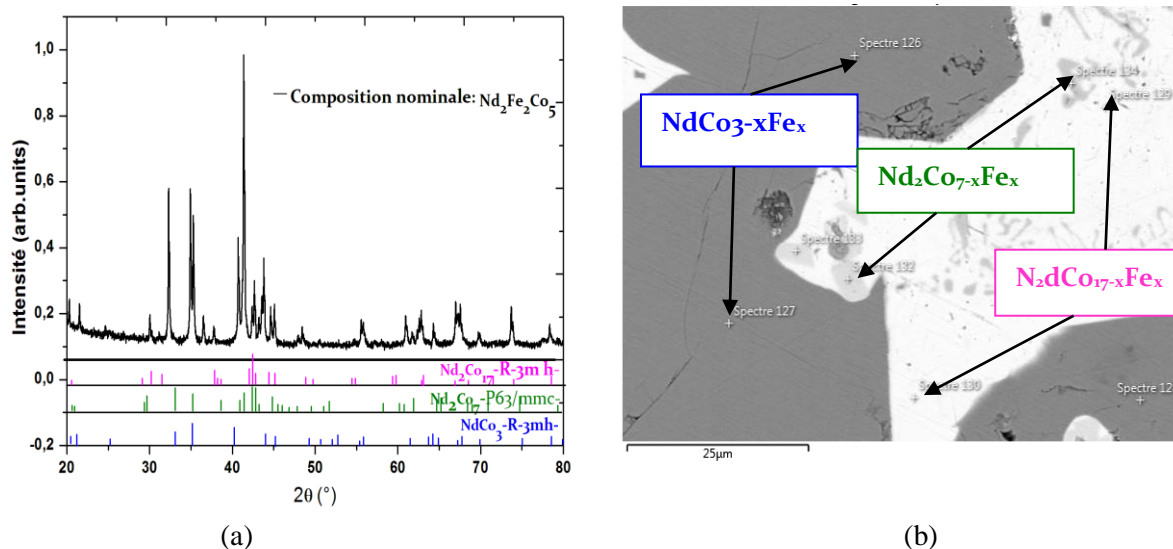


Figure III. 17 : (a) Diffractogramme de composition nominale  $\text{Nd}_2\text{-Fe}_2\text{-Co}_5$  située dans la région 8 montrant l'équilibre triphasique entre  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  (ligne verte),  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (ligne bleue) et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$  (ligne rose), (b) Image MEB-EDX d'une composition nominale  $\text{Nd}_2\text{-Fe}_2\text{-Co}_5$  (Figure III.22). Les zones en gris clair sont  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ , les zones en noir représentent  $\text{NdCo}_3$ , les zones en blanc représentent  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ .

Trois exemples de diagrammes de diffraction de rayon X de trois compositions synthétisées sur la ligne de la solution solide ont été représentés précédemment sur les figures (III.19, III.20, III.21). Les paramètres cristallographiques ont été déterminés à partir de l'affinement de quelques compositions synthétisées sur la ligne de l'extension du binaire  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  avec (100-69,9 at. % Fe) (48,1-0 at.% Fe), les résultats ont été regroupés sur le tableau III.5.

Tableau III. 5 : Paramètres cristallographiques de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 1, 5$ )

Compositions	(a) Å	(c) Å	c/a	$\chi^2$	$R_B$	$R_F$
$\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$	8,427 (7)	12,25 (5)	1,454(1)	2,47	19,93	16,63
$\text{Nd}_2\text{Co}_{16}\text{Fe}$	8,58(6)	12,49(3)	1,4550	1,86	6,99(5)	6,25(5)
$\text{Nd}_2\text{Co}_{12}\text{Fe}_5$	8,427(5)	12,248(9)	1,453 (5)	2,32	14,80	12,92

L'augmentation des paramètres de maille pour ces composés comme conséquence de la substitution du Fe par Co est dû en termes de taille atomique de l'élément substitué par rapport au Fe. En effet en introduisant le fer ( $\text{Nd}_2\text{Co}_{16}\text{Fe}$ ) on remarque que les paramètres de

maille  $a$  et  $c$  augmentent avec l'ajout du fer, et le rapport  $c/a$  augmente légèrement. Pour  $\text{Nd}_2\text{Co}_{12}\text{Fe}_5$ , on remarque que les paramètres  $c$  et  $a$  subissent une faible diminution ainsi que pour le rapport  $c/a$  (figure III.24).

Les atomes de fer (plus grands  $1,274 \text{ \AA}$ ) dans une matrice du Co ( $1,252 \text{ \AA}$ ), rentrent dans les sites cristallographiques les plus favorables du point de vue des distances et des volumes atomiques. D'après l'affinement structural, le cobalt se substitue seulement dans le site 18 h, ce qui sera confirmé par l'étude spectroscopie Mössbauer dans le chapitre IV. Cela devrait avoir une influence sur la localisation de cet élément dans les sites de Fe, ce qui influe automatiquement sur les propriétés magnétiques. Cette estimation a été confirmée par l'analyse Rietveld.

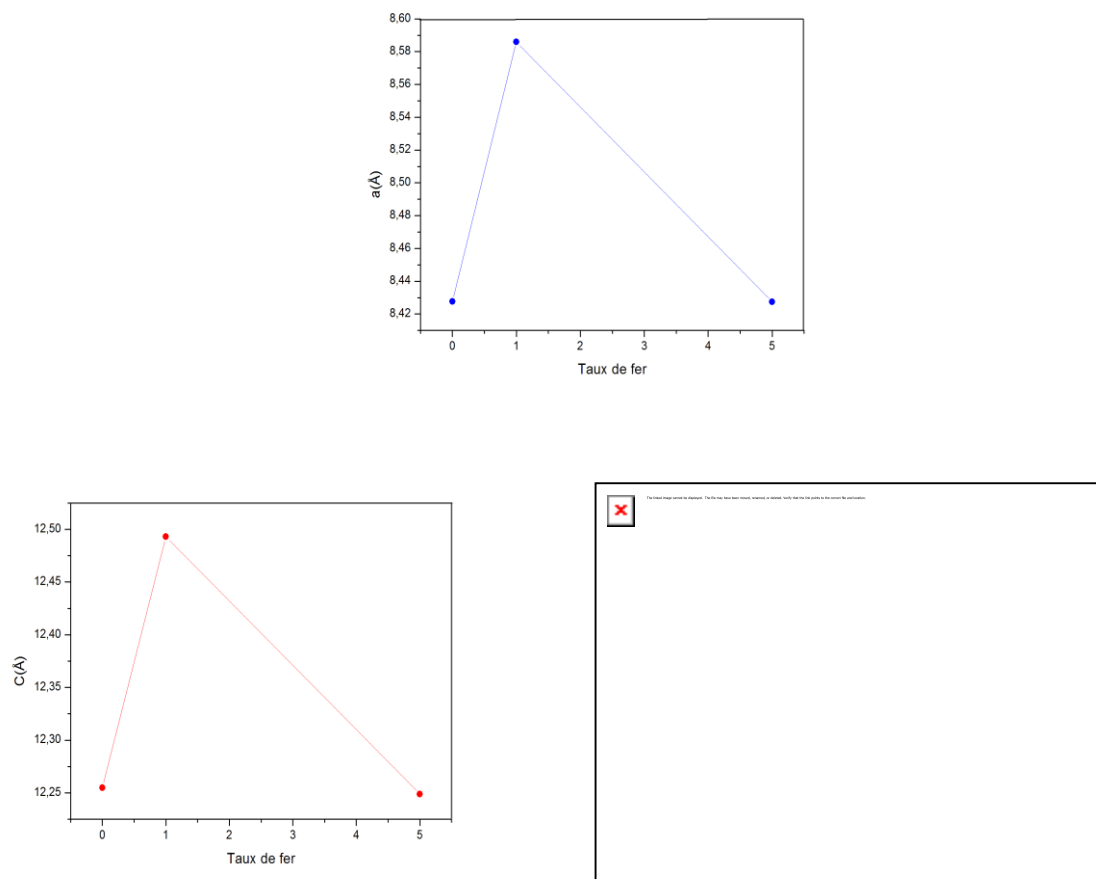


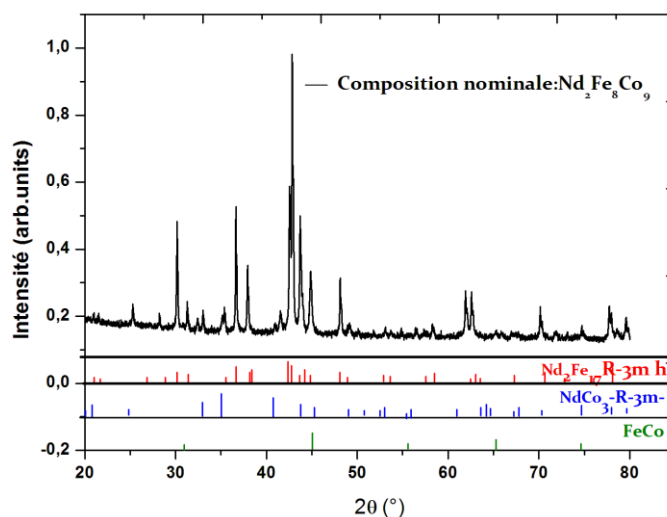
Figure III. 18 : Variation des paramètres de maille ( $a$  Å,  $c$  Å,  $c/a$ ) de la série  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=17,16,12$ ) en fonction du taux de substitution du fer  $x$ .



### III.4.1.7 : Etude de la discontinuité de la solution solide $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ de type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ entre (27.5 - 45 at.% Fe) et (at.% Fe $\leq$ 20) et identification par le MEB

Plusieurs échantillons ont été élaborés dans différentes régions du diagramme Nd-Fe-Co (Figure III.6) pour démontrer la discontinuité et la limite de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ . Les analyses MEB et DRX des deux échantillons ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_8\text{Co}_9$ ) et ( $\text{Nd}_{10,88}\text{Fe}_{69,89}\text{Co}_{19,15}$ ) qui ont été synthétisés entre ( $27,5 \leq x \leq 45$  at.% Fe) et ( $x \leq 20$  at.% Fe) dans les zones 10 et 14 respectivement. La Figure III.25 montre l'analyse DRX et la Figure III.26 montre le résultat des analyses MEB.

La phase nominale  $\text{Nd}_2\text{-Fe}_8\text{-Co}_9$  en équilibre thermodynamique avec les 3 phases :  $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$  de composition  $\text{Fe}_{7,05}\text{Co}_{2,92}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Fe}_x$  ( $x=3,66$ ) et  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  ( $x=1$ ).



(a)

Figure III. 19 :(a) Diffractogramme de l'alliage de composition nominale  $\text{Nd}_2\text{-Fe}_8\text{-Co}_9$  de la région 10 montrant la limite de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  et l'équilibre triphasique entre  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Fe}_x$  (rouge),  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (bleu) et  $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$  (vert).

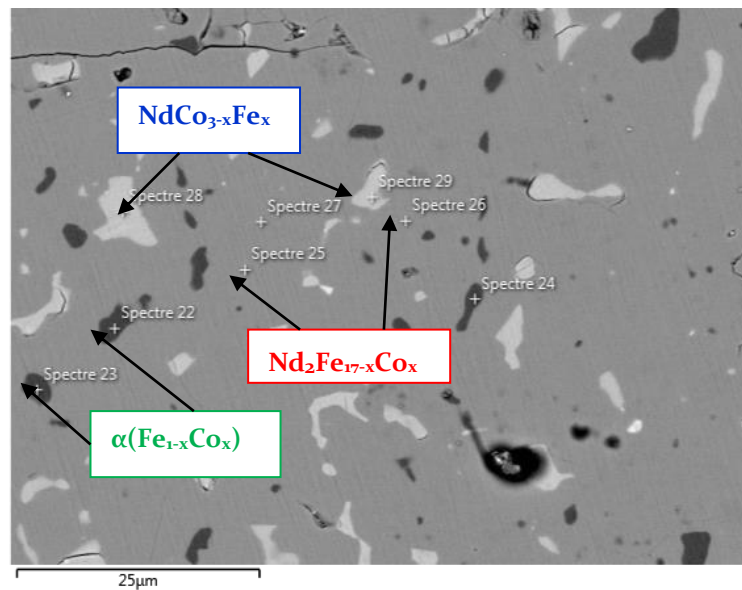


Figure III. 20 : (b) Diffractogramme de l'alliage de composition nominale  $\text{Nd}_2\text{-Fe}_8\text{-Co}_9$  situé dans la région montrant l'équilibre tri-phasique entre  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x + \text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x + \alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$ .

L'échantillon  $\text{Nd}_{10,88}\text{Fe}_{69,69}\text{Co}_{19,18}$ , a été synthétisé dans la zone 14 (Figure III.6) entre les de solutions solides;  $27,5 \leq x \leq 45$  at. %Fe et  $x \leq 20\%$  at. %Co. Son analyse dans ce domaine de composition par diffraction des rayons X sur poudre ainsi que par la microscopie électronique à balayage, ont permis de définir la limite du domaine d'existence du type structural  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Cet échantillon recuit à  $800^\circ\text{C}$ , montre un équilibre tri phasique, les zones en blanc représentent  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ , ( $x=1,92$ ) (de compositions mesurées : 28,09at.% Nd, 48,19 at.% Fe et 23,71at.% Co), le gris clair représente  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=13,07$ ) (de compositions mesurées 10,07at.% Nd, 68,8 at.% Fe and 20,03 at.% Co), les zones en noir représentent  $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$  ( $x=8,56$ ), (de compositions mesurées: 84,8 at. % Fe and 14,8 at.% Co).

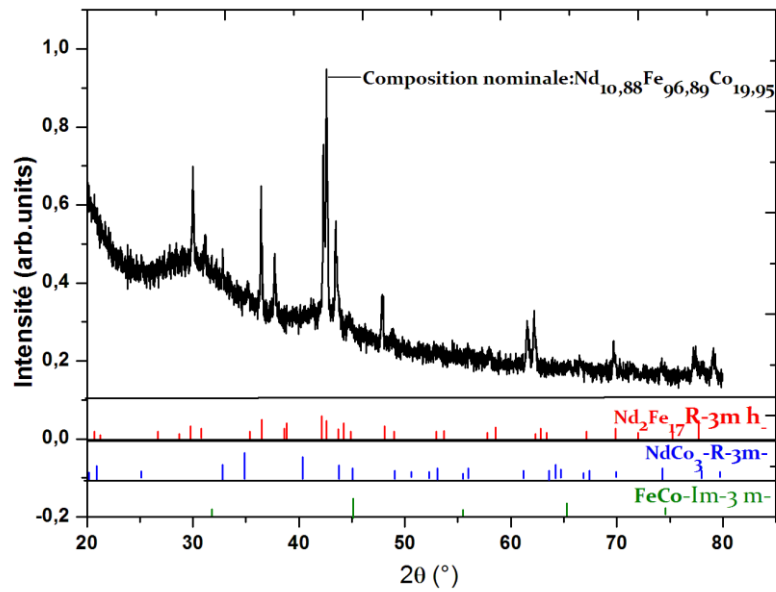


Figure III. 21 : (a) Diffractogramme sur poudre de composition  $\text{Nd}_{10,88}\text{Fe}_{96,89}\text{Co}_{19,18}$  montre l'équilibre thermodynamique entre les trois phases  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  et  $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$ .

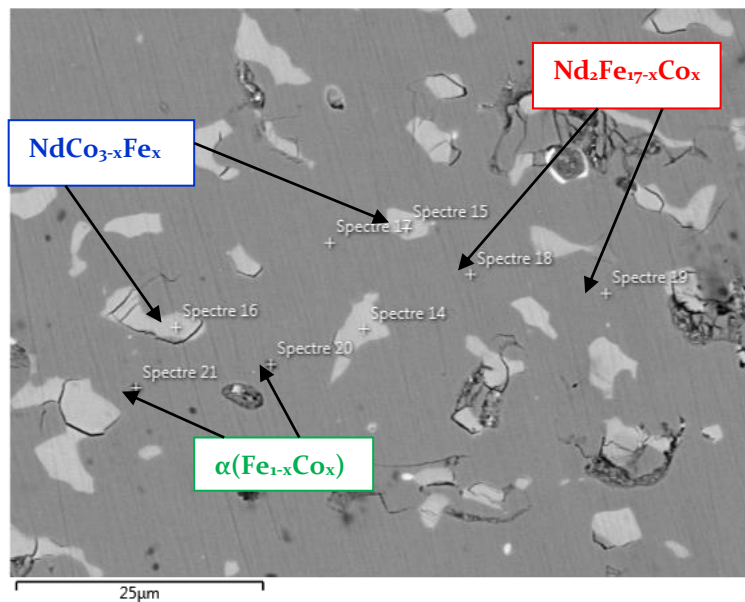


Figure III. 22 : (b) : Image MEB-EDX de l'alliage de composition nominale  $\text{Nd}_{12.62}\text{Fe}_{68.89}\text{Co}_{18.55}$  dans la région 9 du diagramme (figure III.6) montrant la limite de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  comme phase majoritaire et l'équilibre triphasique entre la phase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  (gris),  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (gris clair) et  $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$  (noir).

Donc d'après nos expériences les composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  forment une série discontinue de 4 gammes de  $85 \text{ at.} \% \leq x$  ;  $80 \leq x \leq 62,5$  ;  $27,5 \leq x \leq 45 \text{ at.} \%$  ;  $x \leq 20 \text{ at.} \% \text{ Fe}$  de

solutions solides, car les composés ont les mêmes groupes d'espace et la même structure cristalline. Une série d'échantillons avec des compositions de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=1, x=16, x=5$ ) est préparée. Concernant ( $x=1, 2, 3, 4, 17$ ), leur étude structurale ainsi que leurs propriétés magnétique et magnéto-calorique vont être étudiées dans le chapitre IV. La délimitation de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  est effectuée à partir des analyses de cette série par MEB-EDX couplée aux diffractogramme sur poudre et Rietveld conduisant à l'obtention de phases individuelles pures tandis que la substitution de Co par le Fe entre  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  conserve sa structure de type rhomboédrique  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . L'insertion d'atome de fer dans la structure de  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  se traduit par une augmentation des paramètres de mailles. Rappelons que le rayon du fer est  $1,274 \text{ \AA}$  par contre le rayon du cobalt est  $1,252 \text{ \AA}$  (tableau III.6).

### III.5. Étude cristallographique de la solution solide $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$ ( $0 \leq x \leq 10 \text{ at.}\% \text{ Fe}$ ) et identification par MEB

Divers échantillons de composition nominale  $\text{Nd}(\text{Co,Fe})_5$  ont été préparés pour déterminer la limite de la solution solide.

Les analyses MEB-EDX et l'identification des phases à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide des logiciels PowderCell et FullProf ont permis de délimiter ce domaine de solubilité.  $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{CaCu}_5$ , P6/mmm) a une gamme de solubilité, d'environ 10 %Fe.  $\text{NdCo}_5$  a une petite extension, à  $10 \% \text{Fe} \leq x$  ce composé se décompose en deux phases de  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ . La limite de cette solution solide  $\text{Nd}_{1,61}\text{FeCo}_{7,33}$ .

Le composé  $\text{NdCo}_5$  cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace P6/mmm de paramètre de maille :  $a=5,020 \text{ \AA}$ ,  $c= 3,96(4) \text{ \AA}$ . Le type structural est celui de  $\text{CaCu}_5$ . Les atomes dans la maille se distribuent sur les sites cristallographiques comme l'indique le tableau suivant :

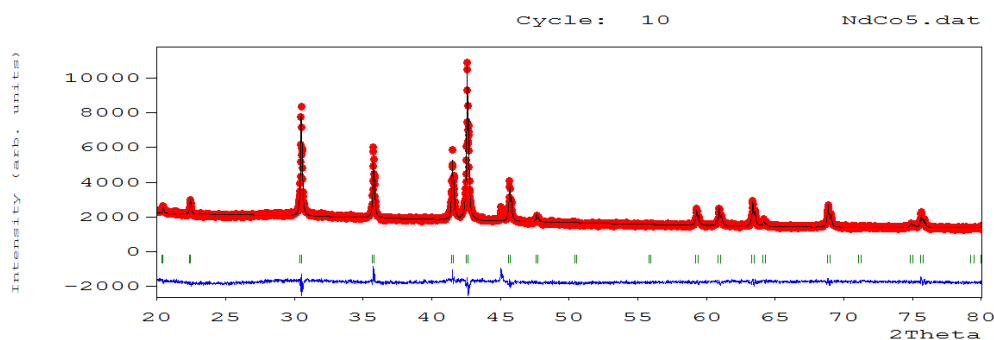


Figure III. 23 : Affinement Rietveld pour l'échantillon  $\text{NdCo}_5$  ( $\chi^2=2,86$ ).

Tableau III. 6 : Coordonnées atomiques de  $\text{NdCo}_5$ .

Atome	position Wyckoff	x	y	z
Co1	1a	0,333	0,666(7)	0
Co2	2c	1/2	0	1/2
Nd	3g	0	0	0

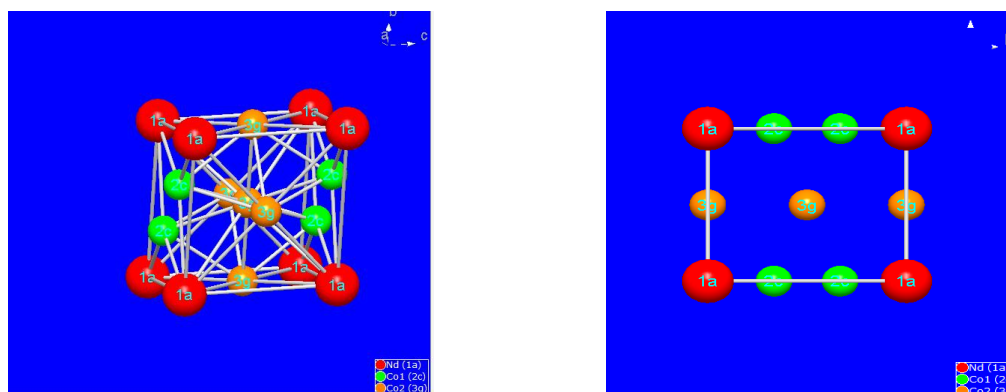


Figure III. 24 : Projection de la maille  $\text{NdCo}_5$  dans l'espace et selon l'axe a.

Comme mentionné sur la Figure III.23 (Zone 3 de notre diagramme Nd-Fe-Co) l'identification de cette phase ( $\text{NdFeCo}_4$ ) à l'aide du PowderCell montre un équilibre thermodynamique entre la solution solide  $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$  issu du binaire  $\text{NdCo}_5$  avec les autres limites des solutions solides  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Co}_x$  qui correspond à  $(\text{Nd}_{1,04}\text{Fe}_{2,04}\text{Co}_{6,90})$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  qui correspond à  $(\text{Nd}_{2,24}\text{Fe}_{1,34}\text{Co}_{6,41})$ .

### III.6 : Étude cristallographique de la solution solide $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$ ( $0 \leq x \leq 34.82$ at.% de Fe)

La phase  $\text{NdCo}_2$  de stœchiométrie  $\text{AB}_2$  est stable, ce qui permet d'obtenir une extension. La solution solide  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ), représente une gamme de solubilité d'environ 34,82 at.% Fe. La solution solide  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  atteint le barycentre du diagramme pour  $x = 1$ .

L'identification de cette phase à l'aide de PowderCell montre la présence d'une phase unique  $\text{NdCo}_2$ . Les paramètres de maille de la phase  $\text{NdCo}_2$  calculés, à partir des diagrammes de diffraction RX sur poudre, sont  $a=b=c=7,29(6)\text{Å}$ . (Figure III.27). Ces paramètres de maille sont inférieurs à ceux trouvés dans la littérature  $a=b=c=7,3\text{Å}$  [25].

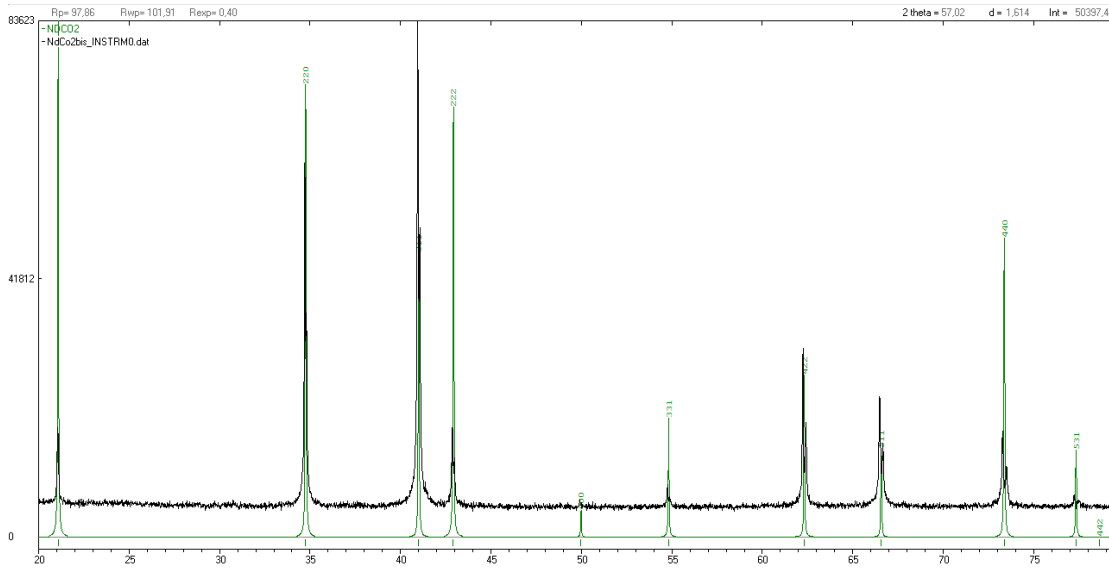


Figure III. 25 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la composition  $\text{NdCo}_2$ .

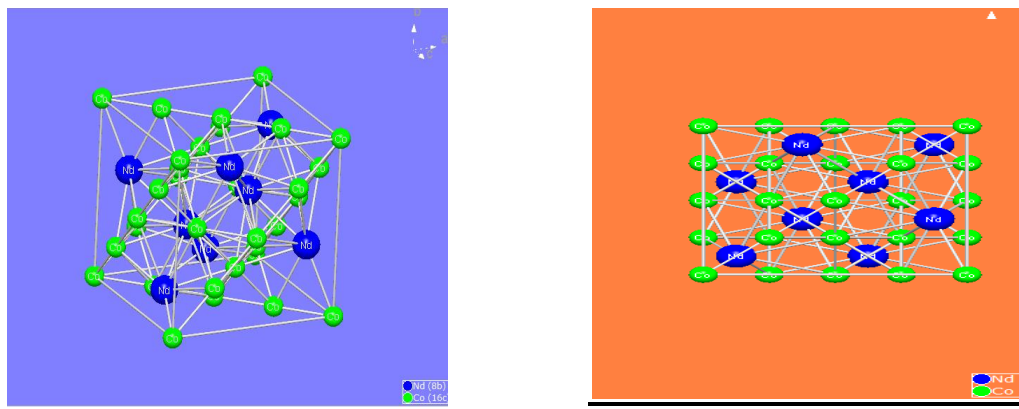


Figure III. 26 : Projection de la maille  $\text{NdCo}_2$  dans l'espace et selon l'axe a.

Les atomes Co/Fe s'arrangent en tétraèdres, ces derniers étant joints entre eux par les sommets. Les atomes de Nd occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres, les centres des faces et les sommets du cube tout en formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs  $\text{NdCo}_2$  par maille.

Dans notre étude, nous avons confirmé par la méthode de synthèse d'équilibre des composés  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 34,82$  at.% de Fe). La phase est stable et il n'y a aucun défaut lacunaire au niveau du site Nd.

Les composés intermétalliques dont la composition nominale est comprise entre 66 – 83 % de l'élément B peuvent être décrits comme un empilement de couches de type phase de Laves  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  qui correspond à  $2[\text{AB}_2]$ , et de couches de type  $\text{CaCu}_5$   $[\text{AB}_5]$ . La formule

générale de ces composés peut s'exprimer de la manière suivante  $[A_2B_4]_n + n[AB_5]$  soit  $A_{n+2} \cdot B_{5n+4}$  en utilisant l'expression de Khan [26] pour la formule générale,  $AB_x$  avec  $x = (5n+4) / n+2$  où n est le nombre de couches  $[AB_5]$ .

Tableau III. 7 : Description des empilements des couches  $[A_2B_4]/n[AB_5]$  en fonction du composé [26].

x	composés	n	Structure des empilements $[A_2B_4]/n[AB_5]$
2	$A_2B_4$	0	$[A_2B_4]$
3	$A_3B_9$	1	$[A_2B_4]/1[AB_5]$
3,5	$A_4B_{14}$	2	$[A_2B_4]/2[AB_5]$
3,8	$A_5B_{19}$	3	$[A_2B_4]/3[AB_5]$
5	$AB_5$	$\infty$	$[AB_5]$

Le tableau III.7 présente le nombre de couches  $[AB_5]$  en fonction de la stœchiométrie du composé  $AB_x$ .

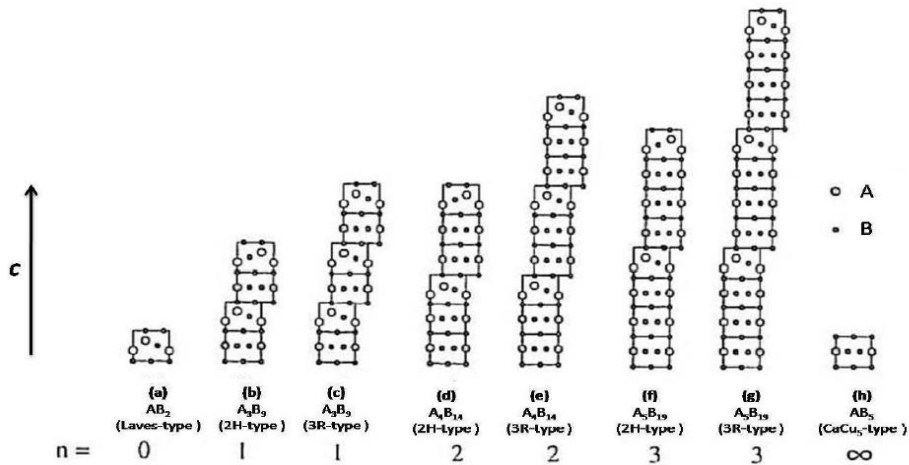


Figure III. 27 : Représentation schématique des structures des composés présentant des intercroissances  $[A_2B_4]/n[AB_5]$  [27].

La différence entre la représentation schématique 2H et 3R est la distance de l'axe c, qui est plus grande pour le composé 3R, mais présente un axe a du même ordre de grandeur. Il existe aussi une différence d'empilement entre R et H : H est de type ABAB et R est du type ABCABC.

La figure III.33 rassemble les représentations schématiques des composés de type  $AB_x$  ayant une structure en empilement de couches  $[A_2B_4]/n[AB_5]$ . Pour chaque composé, les structures de type 2H et 3R sont observées, ce qui correspond respectivement soit à une structure hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/MMC$ ) soit à une structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ).

Concernant les composés  $NdCo_{3-x}Fe_x$ ,  $Nd_2Co_{7-x}Fe_x$  et  $Nd_5Co_{19-x}Fe_x$ , plusieurs synthèses ont été effectuées afin d'avoir les pourcentages recherchés de Nd dont le but d'avoir la phase souhaitée. En effet, le domaine d'existence et les coefficients stœchiométriques de ces trois systèmes sont très proches et prenant en compte l'évaporation de Nd qui est très volatile. En plus, ces systèmes possèdent deux phases polymorphes, l'hexagonale et la rhomboédrique. Lors de la synthèse des deux phases 2/7 ou 5/19, on trouve à la fois la structure hexagonale et rhomboédrique qui dépend de la condition d'élaboration et de la température des recuits qui joue un rôle important dans la diffusion atomique et l'équilibre thermodynamique.

### III.7. Étude cristallographique de la solution solide $Nd_5Co_{19-x}Fe_x$ ( $0 \leq x \leq 10$ at.% Fe)

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le composé  $Nd_5Co_{19-x}Fe_x$  (de type  $Ce_5Co_{19}$ ,  $R\bar{3}m$ ) a une petite gamme de solubilité solide d'environ 10 % at. Fe avec  $x = 2,4$ . Certains composés  $R_5Co_{19}$  ont été rapportés, le  $Y_5(Co_{1-x}Fe_x)_{19}$ , est stable au-dessus de  $1050^\circ C$  avec la gamme d'homogénéité limitée à 10% at. Fe [28].

Divers échantillons de composition nominale  $Nd_5:(Co,Fe)_{19}$  ont été préparés pour déterminer la limite de la solution solide. Les analyses MEB-EDX et l'identification des phases à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel PowderCell ont permis de délimiter ce domaine de solubilité. Parmi eux, on trouve l'échantillon  $Nd_5Fe_{1.5}Co_{17.5}$  appartenant à la solution solide et qui cristallise dans une maille rhomboédrique  $R\bar{3}m$  de type  $Ce_5Co_{19}$ , s'étendant le long du domaine  $0 \leq x \leq 10$  at.% Fe. Les paramètres de maille de cette phase ( $Nd_5Fe_{1.5}Co_{17.5}$ ) ont été calculés, à l'aide de l'affinement Rietveld,  $a = 5,048(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 49,295(1) \text{ \AA}$ . Ils sont supérieurs par rapport à ceux de  $Nd_5Co_{19}$  trouvés dans la littérature  $a = 5,05(2) \text{ \AA}$   $c = 48,65 \text{ \AA}$  [26].



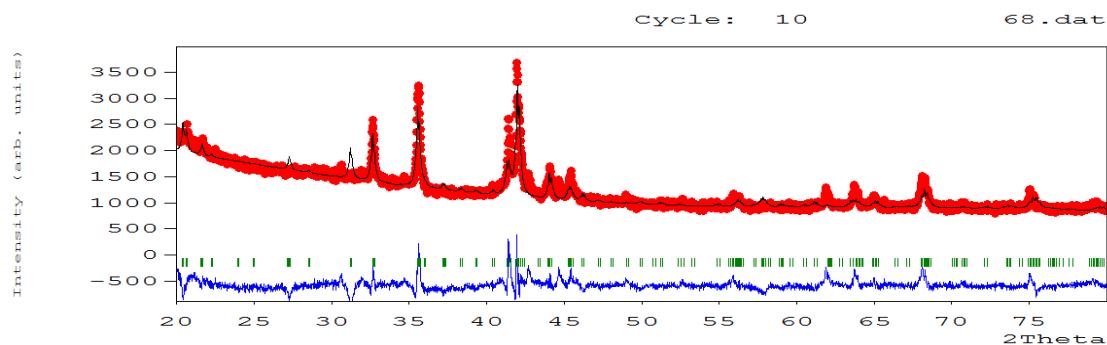


Figure III. 28 : Affinement Rietveld de l'échantillon  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{17,5}$  ( $\chi^2=5,7$ ).

Tableau III. 8 : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{17,5}$  recuit à  $800^\circ\text{C}$ .

Atome	position Wyckoff	x	y	z
Co1	18h	0,521(2)	0,4999	0,041(6)
Co2	18f	0,842(3)	0,499	0,125(7)
Nd <sub>1</sub>	6c	0	0	0,833
Nd <sub>2</sub>	6c	0	0	0,154
Co <sub>3</sub>	6c	0	0	1/4
Co <sub>4</sub>	6c	0	0	0,333
Co <sub>5</sub>	6c	0	0	0,416(7)
Co <sub>6</sub>	3b	0	0	1/2
Nd <sub>3</sub>	3a	0	0	0

Le composé ternaire  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{17,5}$  comme représentant de la solution solide cristallise dans une maille rhomboédrique avec un groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , comme a été mentionné par Khan Y [26]. Les atomes de cobalt occupent les différents sites cristallographiques 18h, 18h, 6c, 6c, 6c et 3b alors que les atomes de néodyme occupent les sites 6c, 6c et 3a. La figure III.33 nous donne une description structurale.

\* *Description structurale de  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$*  :

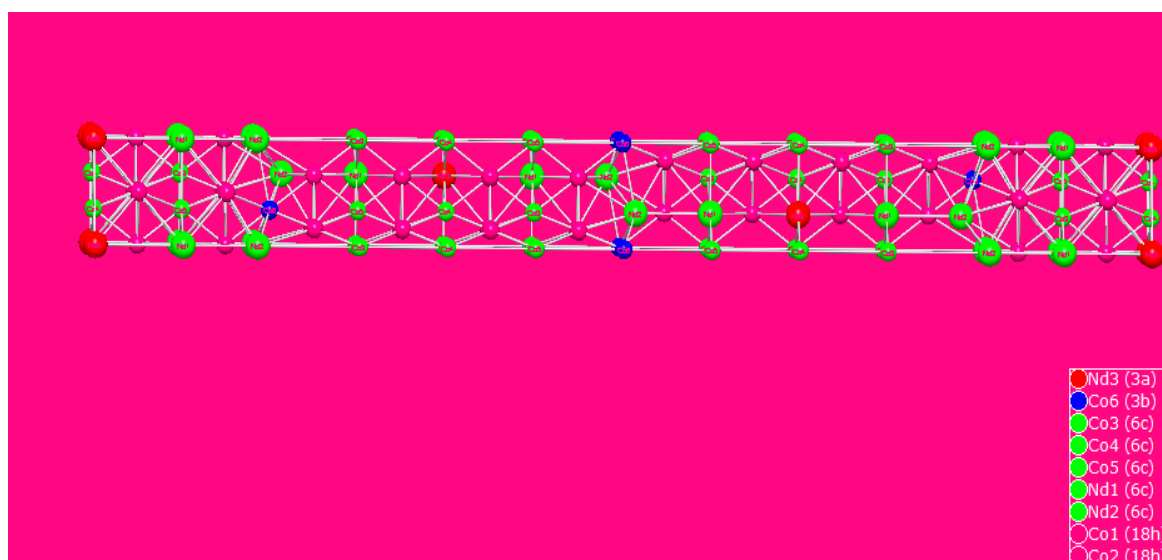
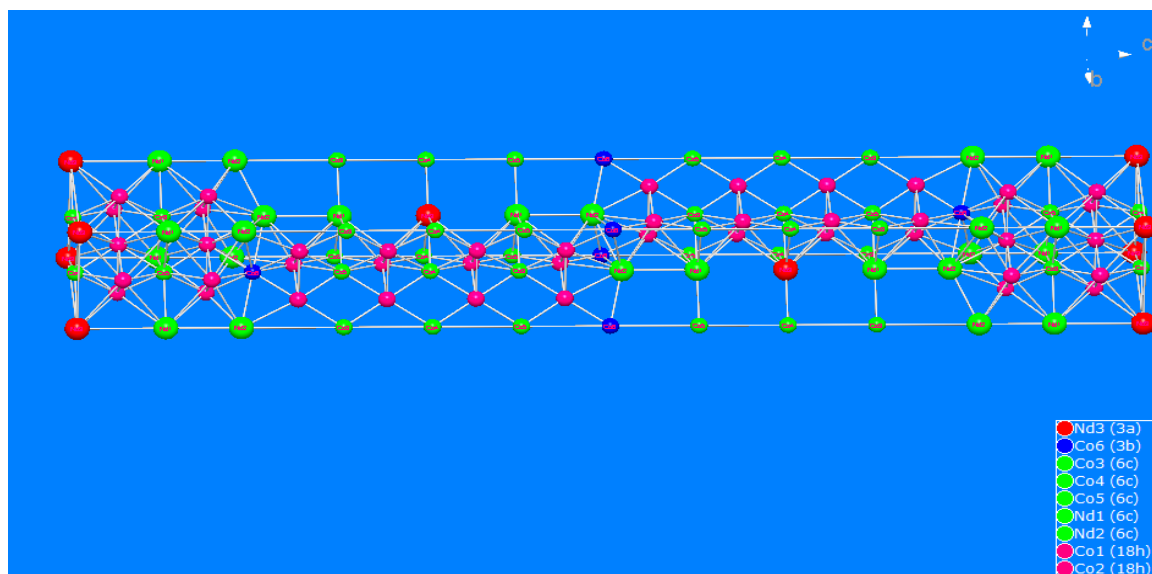


Figure III. 29 : Représentation de la maille  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$  suivant l'axe C.

Dans le but de connaître les limites de  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19-x}\text{Fe}_x$ , nous avons synthétisé un échantillon de composition nominale Nd 2,2 -Fe1,27- Co 6,52. Ce composé a été synthétisé au four à arc à  $800^\circ\text{C}$  et recuit pendant une semaine. Les analyses par MEB-EDX sur poudre montrent que ce composé n'est pas stable à la température d'étude, il se décompose en trois phases ternaires en équilibre thermodynamique. La Figure III.37 montre la coexistence de trois phases dans cet échantillon de composition :  $\text{Nd}_{2,04}\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{7,09}$  qui correspond à la phase  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{Nd}_{1,61}\text{Fe}_{1,04}\text{Co}_{7,33}$  qui correspond à la phase  $\text{NdCo}_5$  et  $\text{Nd}_{2,30}\text{Fe}_{1,32}\text{Co}_{6,63}$  qui correspond à la phase  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ .

L'étude par diffraction des rayons X sur poudre réalisée sur le composé  $\text{Nd}_{2,2}\text{Fe}_{1,27}\text{Co}_{6,52}$  nous permet de déterminer les paramètres de mailles qui sont les suivants :

\*Pour  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$  :  $a=4,89(2) \text{ \AA}$  /  $c=48,576(6) \text{ \AA}$  (rhomboédrique de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ )

\*Pour  $\text{NdCo}_5$  :  $a=4,990(3) \text{ \AA}$  /  $c=3,95(4) \text{ \AA}$  (hexagonale de type  $\text{CaCu}_5$ )

\*Pour  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  :  $a=5,03(6) \text{ \AA}$  /  $c=24,39 \text{ \AA}$  (hexagonale de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ )

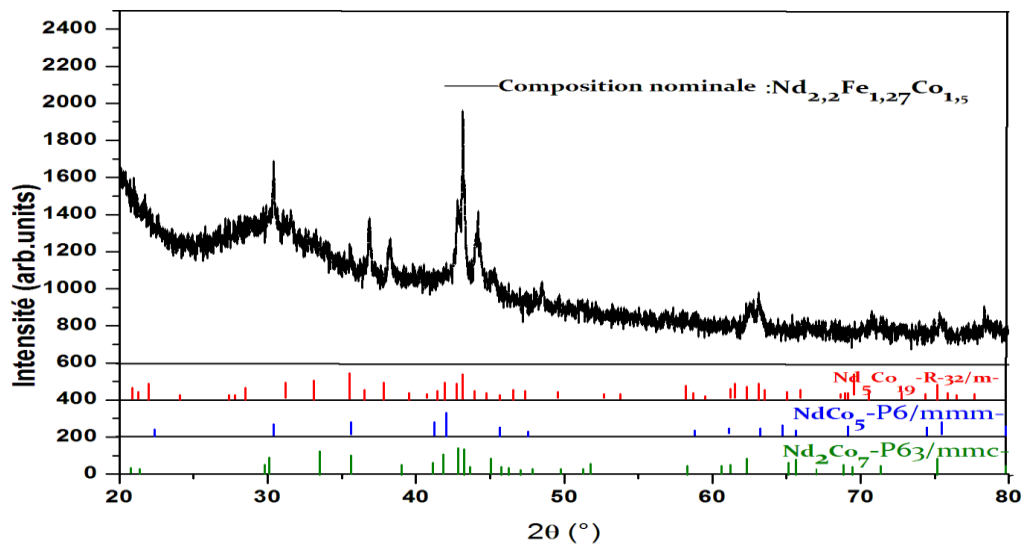


Figure III. 30 : (a) Diffractogramme sur poudre de la composition initiale  $\text{Nd}_{2,2}\text{Fe}_{1,27}\text{Co}_{6,52}$  montrant l'équilibre thermodynamique entre les trois phases  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{NdCo}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ .

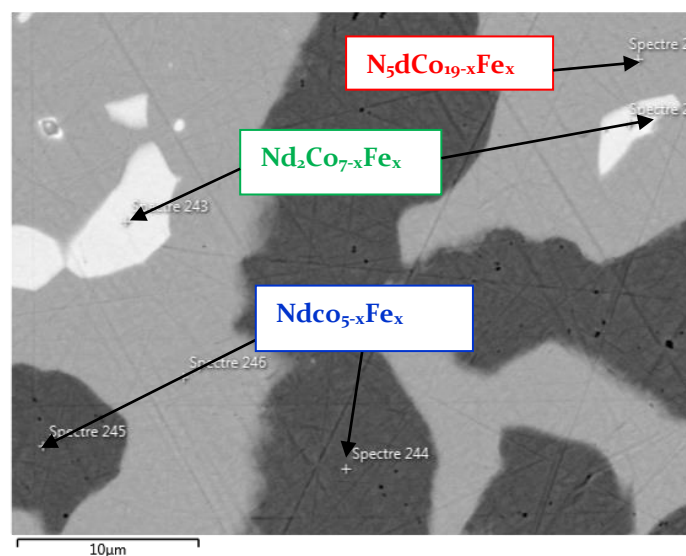


Figure III.37 : (b) Image MEB-EDX de l'alliage de composition nominale Nd<sub>2,2</sub>-Fe<sub>1,27</sub>-Co<sub>6,52</sub> dans la région 20 du diagramme (figure III.6) montrant les limites des solutions solides Nd<sub>5</sub>Co<sub>19-x</sub>Fe<sub>x</sub> (gris), Nd<sub>2</sub>Co<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub> (blanc), NdCo<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub> (noir)

*Zone 20 : Nd<sub>2,2</sub>Fe<sub>1,27</sub>Co<sub>6,52</sub>*

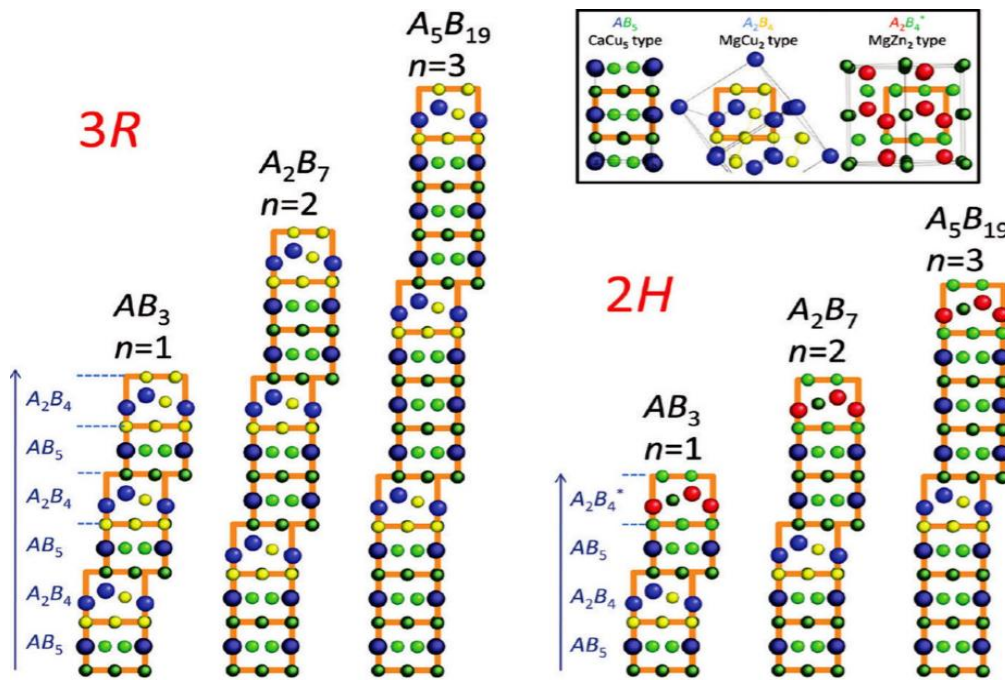


Figure III. 31 : Représentation schématique des structures des composés présentant des intercroissances  $[A_2B_4]/n[AB_5]$  [29].

La figure III.38 montre une représentation schématique des NdCo<sub>3</sub>, et Nd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> et Nd<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> ayant une structure hexagonale et rhomboédrique. En décrivant la structure hexagonale Nd<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> comme étant un empilement de briques élémentaires de type AB<sub>5</sub>, AB<sub>5</sub>, AB<sub>5</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> et AB<sub>5</sub>, AB<sub>5</sub>, AB<sub>5</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub><sup>\*</sup>, mais selon nos expériences, Nd<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> se cristallise dans le système rhomboédrique avec un empilement de briques qui se répète 3 fois (AB<sub>5</sub>, AB<sub>5</sub>, AB<sub>5</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>)x3. Nous avons représenté les structures cristallographiques de NdCo<sub>3</sub>, ainsi que celle de Nd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> sous forme de briques élémentaires. Nous avons schématisé les structures type CaCu<sub>5</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> et A<sub>2</sub>B<sub>4</sub><sup>\*</sup> qui correspondent aux AB<sub>5</sub>, MgCu<sub>2</sub> et MgZn<sub>2</sub> respectivement. Les atomes de Nd occupent deux sites cristallographiques 6c, 6c et 3a tandis que les atomes de cobalt occupent les sites 18h, 18h, 6c, 6c, 6c et 3b.

### III.8. Solution solide $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ ( $0 \leq x \leq 14,2$ at.% Fe)

#### III.8.1. Identification par analyses sur poudre et MEB

Le composé  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  peut cristalliser dans deux systèmes différents selon les conditions de formation du composé, le premier système est de structure hexagonale ( $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $P6_3/mmc$ ), le deuxième système est de structure rhomboédrique ( $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ ,  $R\bar{3}m$ ).

Le composé de terre rare et de cobalt de structure hexagonale avec  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  appartient à la série structurale  $R_{m+n} + T_{2m+5n}$  ( $R$  = terre rare,  $T$  = métal de transition), qui est composé de  $m$  couches de phase de Laves  $\text{RT}_2$  et de  $n$  couches de phase de Laves  $\text{RT}_5$  de type  $\text{CaCu}_5$  empilées alternativement le long de la direction  $c$  [30]. L'extension de la phase binaire  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  (structure de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $P6_3/mmc$ ) dans le système ternaire est observée, et le domaine d'homogénéité  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  est évalué avec un taux de substitution allant jusqu'à  $x = 1.42$ .

#### \* Structure hexagonale de l'alliage $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ : (structure de type $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ , $P6_3/mmc$ )

La figure III.39 montre une présentation schématique du composé  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  ayant une structure hexagonale ( $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $P6_3/mmc$ ) en la décrivant comme étant un empilement de briques élémentaires de type B, A1 et A2. Nous avons représenté les structures cristallographiques de  $\text{NdCo}_5$ , ainsi que celles des deux types de  $\text{NdCo}_2$  avec lesquelles nous avons construit des briques élémentaires de type A1, A2 et B pour les structures types  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{MgCu}_2$  et  $\text{MgZn}_2$  respectivement. Les atomes de Nd occupent deux sites cristallographiques 4f tandis que les atomes de cobalt occupent les sites 12k, 6h, 4f, 4e et 2a.

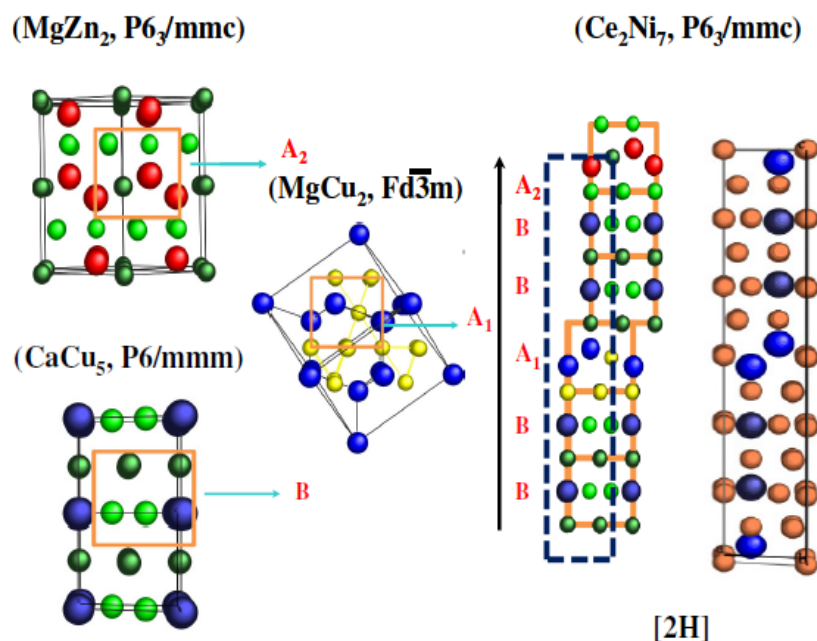


Figure III. 32 : Représentation schématique de la phase  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  en structure hexagonale de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  avec les empilements de  $\text{NdCo}_5$  de type  $\text{CaCu}_5$  et  $\text{NdCo}_2$  de type  $\text{MgCu}_2$  et  $\text{MgZn}_2$  [29]

**\*Structure rhomboédrique de l'alliage  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  : (structure de type  $(\text{Gd}_2\text{Co}_7, R\bar{3}m)$ )**

Le réseau cristallin de la maille  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  rhomboédrique peut être décrit par un empilement de  $\text{NdCo}_5$  de type  $\text{CaCu}_5$  et de  $\text{NdCo}_2$  de type  $\text{MgCu}_2$  selon l'axe c.

La figure III.40 montre une représentation schématique du composé  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  rhomboédrique ayant une structure qui fait apparaître un empilement de briques élémentaires de type B et A1. Les atomes de Nd occupent deux sites cristallographiques 6c tandis que les atomes de cobalt occupent les sites 18h, 9e, 6c, 6c et 3b. La Figure III.40 illustre la maille cristallographique du composé  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  de type  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

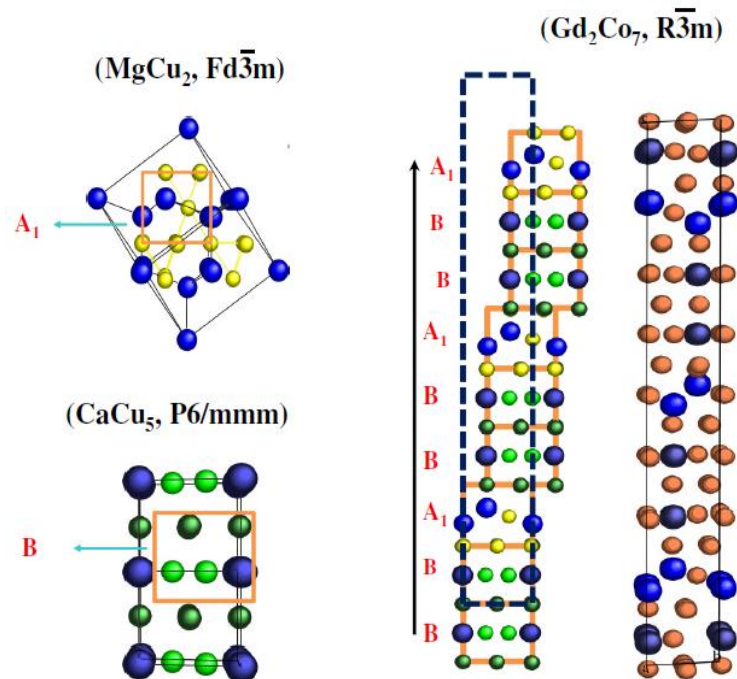
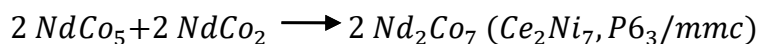


Figure III. 33 : Représentation schématique de la phase  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  en structure rhomboédrique de type  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  avec les empilements de  $\text{NdCo}_5$  de type  $\text{CaCu}_5$  et  $\text{NdCo}_2$  de type  $\text{MgCu}_2$  [31]

D'après nos résultats à  $800^\circ\text{C}$ , le  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  cristallise dans le système hexagonal de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  et présente une petite extension dans le diagramme ternaire. La solubilité maximale du

Fe dans  $Nd_2Co_7$  est environ 14,28 at. % Fe ( $x = 1,28$ ), ce qui est similaire à la solubilité du fer dans le composé  $Pr_2Co_7$  est d'environ 15,5 at.% Fe [11]., selon l'axe hexagonal commun suivant l'équation suivante :



On peut donc dire que la stabilité de la phase hexagonale de type  $Ce_2Ni_7(P6_3/mmc)$  ou rhomboédrique de type structural  $Gd_2Co_7(R\bar{3}m)$  dépend de la température de recuit et des conditions d'élaboration. Donc les conditions d'optimisation pour trouver ces deux structures séparées sont compliquées [32]. En effet, R. Fersi *et al.* [33-34] ont difficilement réussi à optimiser et à séparer par broyage mécanique les phases hexagonale et rhomboédrique par contre avec un autre composé qui est le  $Pr_2Co_7$ .

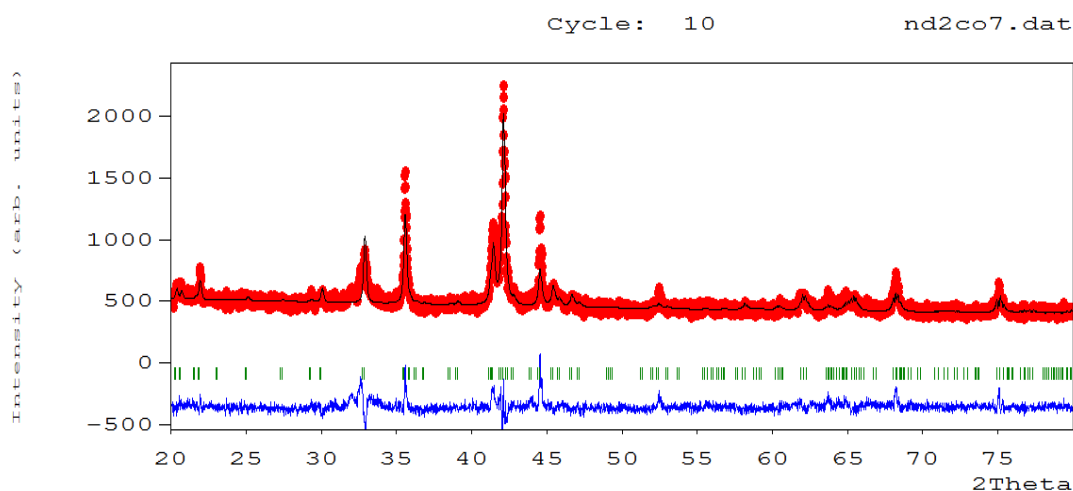


Figure III. 34 : Affinement Rietveld de l'échantillon  $Nd_2Co_7$  ( $\chi^2=2.37$ ).

La Figure III.41 présente l'affinement Rietveld du diagramme expérimental enregistré à partir de l'échantillon susmentionné. L'intensité mesurée est symbolisée par les points rouges, tandis que l'intensité calculée est représentée par la ligne noire. Les traits verts correspondent aux positions angulaires relatives aux différentes réflexions présentes. Ces positions ont été calculées par le programme Fullprof à partir des données structurales, qui ont été affinées afin d'obtenir le meilleur accord entre les diagrammes mesurés et calculés. La ligne bleue située dans la partie inférieure du graphique représente la différence entre les intensités mesurées et calculées, et fournit une représentation visuelle de la qualité de l'affinement des paramètres de maille suivants :  $a=5,065(8) \text{ \AA}$ ,  $c= 24,466(5) \text{ \AA}$ .

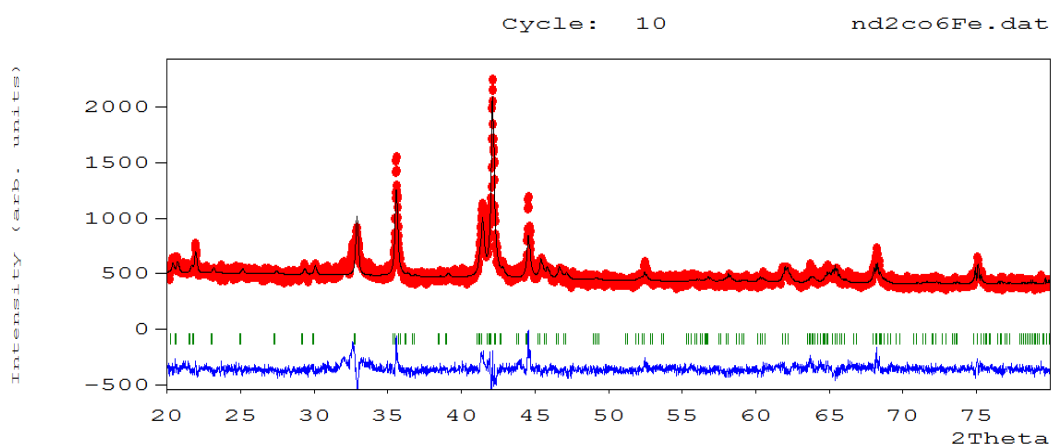
Les atomes dans la maille se distribuent sur les sites cristallographiques comme l'indique le tableau suivant : l'affinement montre que la phase  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  a une structure hexagonale.

Tableau III. 9 : (a) : paramètres cristallographiques de  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ 

Phase	$\text{Nd}_2\text{Co}_7$
a (Å)	a=5,065(8) Å
c(Å)	c= 24,466(5) Å.
$\chi^2$	2,37
$R_B$ et $R_F$	$R_B=22$ , $R_F=20,40$

Tableau III. 10 (b) : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ .

Atome	position Wyckoff	x	y	z
Co <sub>1</sub>	12k	0,166(2)	0,332(4)	0,414(6)
Co <sub>2</sub>	6h	0,165(4)	0,329(8)	1/4
Co <sub>3</sub>	4f	0,333	0,667	0,333(4)
Nd <sub>1</sub>	4f	0,333	0,667	0,976(8)
Nd <sub>2</sub>	4f	0,333	0,667	0,828(8)
Co <sub>4</sub>	4e	0	0	0,311(5)
Co <sub>5</sub>	2a	0	0	0

\*affinement de  $\text{Nd}_2\text{FeCo}_6$  :Figure III. 35 : Affinement Rietveld de DRX du composé  $\text{Nd}_2\text{FeCo}_6$  recuit à 800°C ( $\chi^2 = 2.26$ )



Une représentation visuelle de la qualité de l'affinement nous a permis de déterminer les paramètres de la maille :  $a=5,070(1) \text{ \AA}$ ,  $c= 24,48(5) \text{ \AA}$ . On note que les paramètres de la maille élémentaire augmentent avec l'ajout du fer, cette évolution des paramètres de maille positive est cohérente avec la différence de taille des atomes de fer et de cobalt. Le rayon atomique du fer est légèrement supérieur à celui du cobalt, ils sont respectivement de 1,274 et 1,252  $\text{ \AA}$ . Les atomes dans la maille se distribuent sur les sites cristallographiques comme l'indique le tableau suivant : l'affinement montre que la phase  $\text{Nd}_2 \text{FeCo}_6$  de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  a une structure hexagonale.

Tableau III. 11 (a) : Paramètres cristallographiques de la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x=1$ )

Phase	$\text{Nd}_2\text{FeCo}_6$
<b>a</b> ( $\text{ \AA}$ )	$a=5,070(1) \text{ \AA}$
<b>c</b> ( $\text{ \AA}$ )	$c= 24,485(6) \text{ \AA}$ .
$\chi^2$	2,26
<b>R<sub>B</sub> et R<sub>F</sub></b>	$R_B=23, R_F=22,03$

Tableau III. 11 (b) : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase  $\text{Nd}_2\text{FeCo}_6$  de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ .

Atome	position Wyckoff	x	y	z
$\text{Co}_1/\text{Fe}_1$	12k	0,155(1)	0,310(3)	0,413(2)
$\text{Co}_2/\text{Fe}_2$	6h	0,192(9)	0,381(9)	0,250
$\text{Co}_3/\text{Fe}_3$	4f	0,333	0,76(1)	0,330
$\text{Nd}_1$	4f	0,333	0,667	0,95(7)
$\text{Nd}_2$	4f	0,333	0,667	0,83(8)
$\text{Co}_4/\text{Fe}_4$	4e	0	0	0,333
$\text{Co}_5/\text{Fe}_5$	2a	0	0	0

En substituant le Fe par le Co dans la solution solide  $\text{NdCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  on remarque que les paramètres de mailles a et c augmentent sous l'effet du fer.

Comme on a mentionné sur la figure III.23 (DRX), ce dernier montre la limite de  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  pour  $x=1,28$  (Zone3:  $\text{NdFeCo}_4$ ). En outre, d'après la figure III.24, on a remarqué qu'à partir de ( $x=2$ ) le composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Co}_5$  se décompose en  $\text{NdCo}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ .

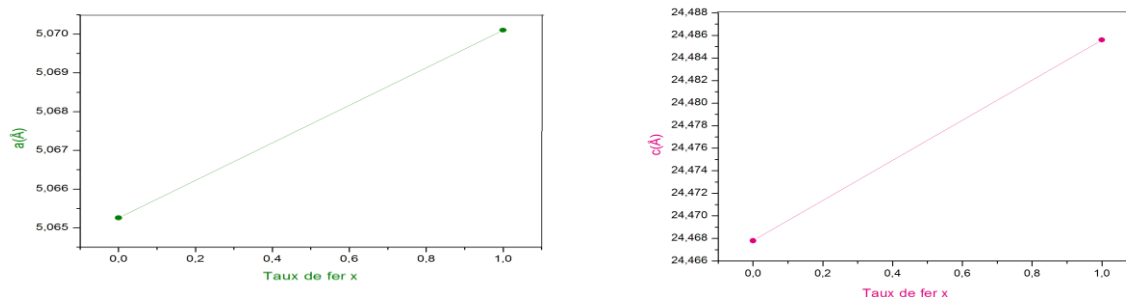


Figure III. 36 : Variation des paramètres de maille ((a)Å, (c)Å) de la série  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 1$ ) en fonction du taux de substitution en Fe  $x$ .

### III.9. Solution solide $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ ( $0 \leq x \leq 50 \text{ at.}\% \text{ Fe}$ )

L'extension de la phase binaire  $\text{NdCo}_3$  dans le système ternaire est observée et le domaine d'homogénéité  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  est évalué avec un taux de substitution allant jusqu'à  $x \leq 50 \text{ at.}\% \text{ Fe}$  ( $x=1,96$ ).

L'extension de la solution solide allongée sur la base du composé binaire  $\text{NdCo}_3$  et qui atteint une gamme de solubilité d'environ 50 at. % de Fe et qui s'allonge jusqu'au composé  $\text{Nd}_{2,7}\text{Fe}_{4,8}\text{Co}_{2,3}$  avec une structure de type  $\text{PuNi}_3$ , et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

Le composé  $\text{NdCo}_3$  peut cristalliser dans deux systèmes différents selon les conditions de formation du composé, le premier système de structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$  de type  $\text{PuNi}_3$ ), le deuxième système de structure hexagonale ( $P6\bar{3}/m2/m2/c$ ). Dans notre cas et selon nos expériences  $\text{NdCo}_3$  cristallise dans le système de structure rhomboédrique.

La solution solide  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  représente l'extension la plus importante dans notre diagramme par rapport à l'extension des autres binaires.

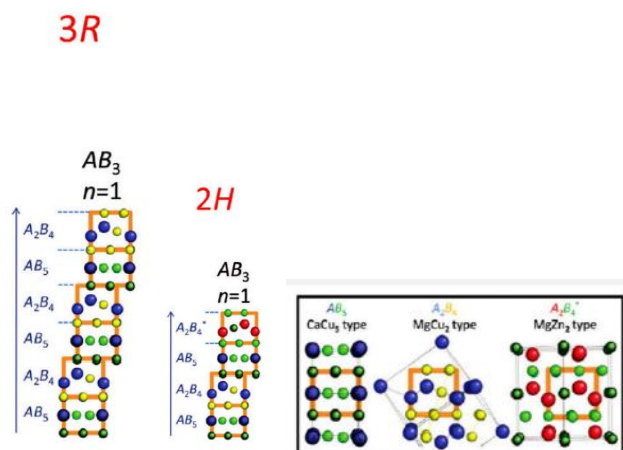


Figure III. 37 : Maille rhomboédrique  $R\bar{3}m$  du composé  $\text{NdCo}_3$  de structure type  $\text{PuNi}_3$ .

La maille est représentée sur la figure III.44. Le réseau cristallin de  $\text{NdCo}_3$  est formé par un empilement alternatif de blocs hexagonaux de type  $\text{NdCo}_5$  et de blocs cubiques de type  $\text{NdCo}_2$ . Les atomes de Nd occupent deux sites cristallographiques, 6c et 3a tandis que les atomes de Co occupent les sites 3b, 6c et 18h.

**\*affinement de  $\text{NdCo}_3$  :**

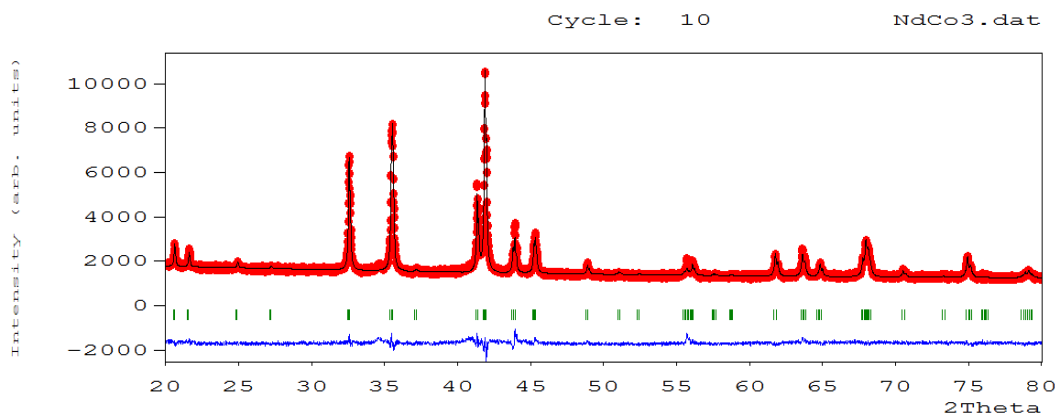


Figure III. 38 : Affinement Rietveld de DRX du composé  $\text{NdCo}_3$  recuit à  $800^\circ\text{C}$  ( $\chi^2=2,57$ ). L'affinement nous a montré la présence d'une seule phase pure dont les paramètres de maille sont les suivants :  $a=5,070(3) \text{ \AA}$ ,  $c= 24,763(4) \text{ \AA}$ .

Tableau III. 12 (a) : Paramètres cristallographiques de  $\text{NdCo}_3$

Phase	$\text{NdCo}_3$
$a (\text{Å})$	$a=5,070(3) \text{ \AA}$
$c(\text{Å})$	$c= 24,763(4) \text{ \AA}$ .

$\chi^2$	2.57
$R_B$ et $R_F$	$R_B=10,80$ , $R_F=12,82$

Les atomes dans la maille se distribuent sur les sites cristallographiques comme l'indique le tableau suivant : L'affinement montre que la phase  $NdCo_3$  de type  $PuNi_3$  a une structure rhomboédrique.

Tableau III. 12 (b) : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase  $NdCo_3$  de type  $PuNi_3$ .

Atome	position Wyckoff	x	y	z
Co <sub>1</sub>	18h	0,500(2)	0,499(8)	0,083(9)
Nd <sub>1</sub>	6c	0	0	0,141(4)
Co <sub>2</sub>	6c	0	0	0,333
Co <sub>3</sub>	3b	0	0	0,500
Nd <sub>2</sub>	3a	0	0	

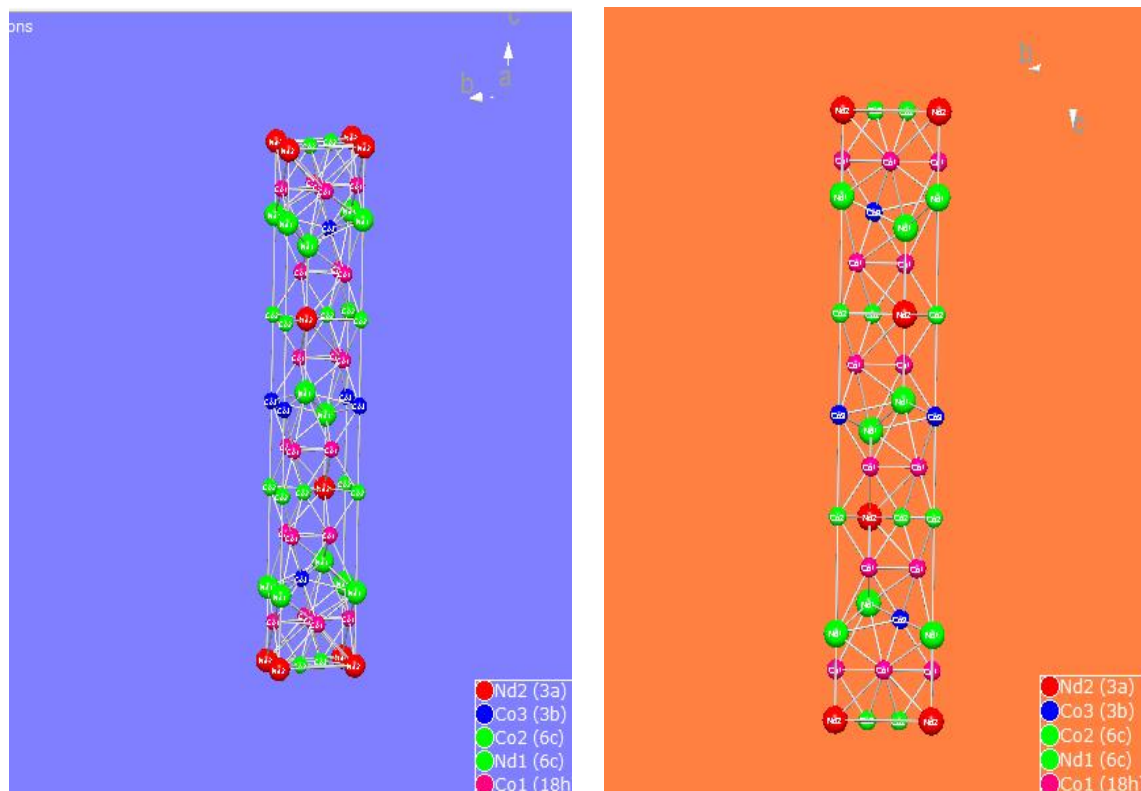


Figure III. 39 : Projection de la maille  $NdCo_3$  dans l'espace et selon l'axe a

### III.10. Identification par analyses sur poudre de $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$

La phase binaire  $\text{NdCo}_3$  possède une extension ternaire dans des domaines d'homogénéité plus ou moins prolongés correspondant à la substitution du cobalt par le fer selon la formule chimique suivante  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (exemples:  $\text{NdFeCo}_2$ ,  $\text{NdFe}_{1,5}\text{Co}_{1,5}$ ,  $\text{NdFe}_{2,5}\text{Co}_{0,5}$  ( figure III.47) ). Les analyses des compositions par diffraction des rayons X sur poudre ainsi que par la microscopie électronique à balayage, ont permis de définir la limite de la solution solide qui tend vers 50 at.% de Fe. Les analyses MEB-EDX de l'échantillon ( $\text{Nd}_{3,3}\text{Fe}_{4,2}\text{Co}_{2,4}$ ) représentées sur la figure III.9, nous permettent de déterminer la limite exacte de la solution solide.

L'étude des paramètres de maille de l'échantillon 89 :  $\text{NdFe}_2\text{Co}$  par le PowderCell à partir du diagramme de diffraction X sur poudre nous permet d'avoir une idée des paramètres cristallins de ce ternaire  $\text{NdFe}_2\text{Co}$  issu du binaire  $\text{NdCo}_3$  ( $a=5,160\text{\AA}$ ,  $c = 24,82(2)\text{\AA}$ ). On remarque, que les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  augmentent avec l'ajout du fer. Les atomes plus grands de Fe ( $1,274\text{\AA}$ ) dans une matrice de Co ( $1,252\text{\AA}$ ), rentrent dans les sites cristallographiques les plus favorables du point de vue des distances et des volumes atomiques.

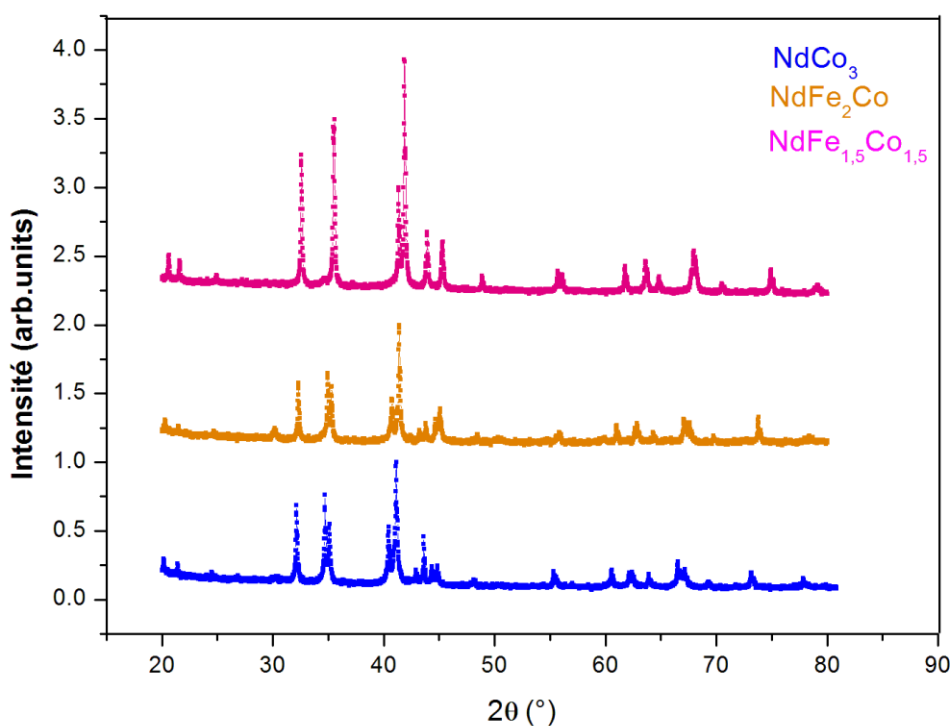


Figure III. 40 : Diffractogrammes des échantillons  $\text{NdCo}_3$ ,  $\text{NdFe}_2\text{Co}$  et  $\text{NdFe}_{1,5}\text{Co}_{1,5}$  montrant l'équilibre entre la limite de solutions solides  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ .

D'après la figure III.47, en substituant le cobalt par le fer selon la formule  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  ( $x=1.5$  et  $x=2$ ), les composés gardent la stabilité structurale de type  $\text{PuNi}_3$ , et le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

### III.11. La phase liquide L dans le diagramme Nd-Fe-Co

À  $T = 800^\circ\text{C}$ , la phase liquide Nd a une extension importante dans le système ternaire de Nd-Fe-Co et elle est évaluée en fonction de l'extension de la phase liquide de la région riche en Nd des systèmes binaires Nd-Co et Nd-Fe et Nd [35].

Les deux systèmes binaires Nd-Co et Nd-Fe présentent une grande surface de liquide pour des compositions riches en néodyme. Afin d'estimer leur extension dans la section isothermique Nd-Fe-Co, certains échantillons sont synthétisés et confirmés dans cette zone liquide. Les alliages riches en Nd sont des candidats prometteurs utilisés comme matériaux de structure pour des applications industrielles en raison de leur résistance spécifique élevée, combinée à une bonne ductilité de flexion.



Figure III. 41 : Image d'un échantillon soluble mis entre deux intercalaires dans une ampoule scellée.

### III.12. Détails sur les régions monophasées, biphasées et triphasées dans le système ternaire Nd-Fe-Co

Sept composés binaires, ont été trouvés et sont :  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{NdCo}_5$ ,  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{NdCo}_3$ ,  $\text{NdCo}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ . Cette section se compose de 10 régions monophasées, 10 régions biphasées et 6 régions triphasées.

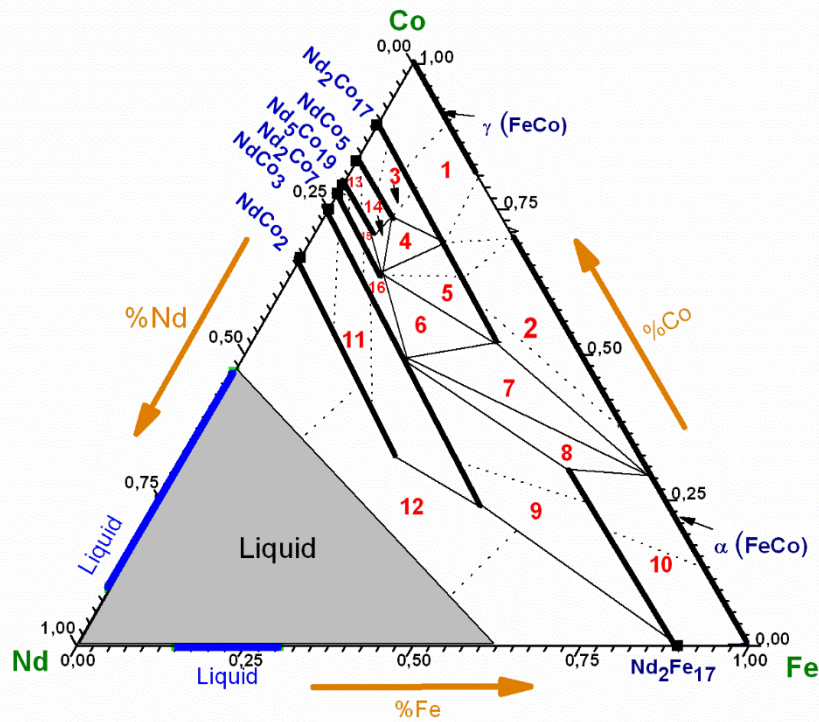


Figure III. 42 : section isotherme à 800°C du diagramme de phase Nd-Fe-Co dont il représente toutes les zones qui sont réparties sur 10 régions monophasées, 10 régions biphasées et 6 régions triphasées.

Le tableau suivant résume toutes les phases avec leurs compositions qui sont reparties en diphasique et tri phasique et trois phases régions.

Tableau III. 13 : Les équilibres bi-phasique et tri-phasique dans le diagramme Nd-Fe-Co.

zones	compositions bi-phasique et tri-phasique
1	$Nd_2Co_{17-x}Fe_x + \gamma(FeCo)$
2	$\alpha(FeCo) + Nd_2Co_{17-x}Fe_x$
3	$Nd_2Co_{17-x}Fe_x + NdCo_{5-x}Fe_x$
4	$Nd_{1,6}Fe_{1,02}Co_{7,3} + Nd_{1,08}Fe_{1,95}Co_{6,95} + Nd_{2,29}Fe_{1,34}Co_{6,35}$
5	$Nd_{2,29}Fe_{1,34}Co_{6,35} + Nd_2Co_{17-x}Fe_x$

6	$\text{Nd}_{2.29}\text{Fe}_{1.34}\text{Co}_{6.35} + \text{Nd}_{1.14}\text{Fe}_{3.61}\text{Co}_{5.23} + \text{Nd}_{2.64}\text{Fe}_{2.41}\text{Co}_{4.94}$
7	$\alpha(\text{Fe}_{2.92}\text{Co}_{7.05}) + \text{Nd}_{2.29}\text{Fe}_{1.34}\text{Co}_{6.35} + \text{Nd}_{1.14}\text{Fe}_{3.61}\text{Co}_{5.23}$
8	$\alpha(\text{Fe}_{2.92}\text{Co}_{7.05}) + \text{Nd}_{2.29}\text{Fe}_{1.34}\text{Co}_{6.35} + \text{Nd}_{1.15}\text{Fe}_{5.79}\text{Co}_{3.04}$
9	$\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$
10	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x + \alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$
11	$\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x + \text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$
12	Solid + Liquid
13	$\text{Nd}_5\text{Co}_{19-x}\text{Fe}_x + \text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$
14	$\text{Nd}_{1.6}\text{Fe}_{1.02}\text{Co}_{7.3} + \text{Nd}_{2.2}\text{Fe}_{1.34}\text{Co}_{6.37} + \text{Nd}_{2.03}\text{Fe}_{0.88}\text{Co}_{7.07}$
15	$\text{Nd}_5\text{Co}_{19-x}\text{Fe}_x + \text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$
16	$\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x + \text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$

### III.13. Conclusion

L'étude complète du diagramme de phases Nd-Fe-Co a permis de confirmer les données de la littérature et d'apporter des informations supplémentaires se rapportant aux phases déjà connues (modifications des paramètres de mailles et leurs positions atomiques), d'isoler et de caractériser de nouvelles phases et de tracer les différents domaines d'équilibre.

Nous avons étudié et construit la section isotherme du système ternaire Nd-Fe-Co à 800°C, pour cette raison 161 échantillons d'alliages ont été préparés et examinés en utilisant les techniques de diffraction des rayons X et MEB/EDX. La relation entre les phases binaires et le système ternaire à 800°C a été déterminée sur la base des résultats de l'analyse de ces 161 échantillons. Les régions ont été identifiées dans le diagramme et qui sont réparties en 10 régions monophasées, 10 régions à biphasées et 6 régions triphasées existant dans la section isotherme Nd-Fe-Co à 800°C.

Les travaux effectués sur ce diagramme de phase ont conduit à la découverte de neuf extensions de binaires. Aucun composé défini n'a été trouvé dans le système binaire Fe-Co. Par contre, deux solutions solides ont été identifiées, il s'agit de  $\alpha(\text{FeCo})$  (de type W)  $0 < x < 71$  at.% et  $\gamma(\text{FeCo})$  (de type Cu) avec  $x > 81$  at.%. Le  $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{CaCu}_5$ ,  $P6/mmm$ ) a une gamme de solubilité de 0 à 10% de Fe. La solubilité maximale à 800°C, du fer dans  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $P6_3/mmc$ ), et dans  $\text{Nd}_5\text{Co}_{19-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ,  $R\bar{3}m$ ) est d'environ 13,3 at. % Fe et 8,6 at. % Fe, respectivement. La solubilité maximale de Fe dans



$\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{PuNi}_3$ ,  $R\bar{3}m$ ), et  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{MgCu}_2$ ,  $Fd\bar{3}m$ ) est  $0 \leq x \leq 50$  at. % Fe, 34.82 at. % Fe, et 25 at. % Fe, respectivement. Les composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  forment une série discontinue de 2 gammes de 100-69,9 at. % Fe et 48,1-0 at.% Fe de solutions solides.

## **Références**

- [1] Z. Yinghong, Y. Yiqiang, Z. Huaiying, Q. Wen, *J. Alloys Compd* 268 (1998) 137.
- [2] M. Jemmali, S. Walha, M. Pasturel, O. Tougait, R. Ben Hassen, H. Noel, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 421.
- [3] J. J. Croat, *Appl. Phys. Lett.* 357 (1981) 39.
- [4] J. J. Croat, *J. Appl. Phys.* 3161(1982) 53.
- [5] O. Kalogirou, C. Sarafidis, K.G. Efthimiadis, M. Gjoka, *J. Alloys Compd.* 423 (2006) 4–9.
- [6] X.J. Li, X.F. Liu, J.Y. Lv, S.B. Han, D.P. Nie, Z.B. Hu, Z.B. Yuan, D.F. Chen, *J. Alloys Compd.* 438 (2007) 21–24.
- [7] Y.C. Chuang, C.H. Wu, Y.C. Chang, *J. Less-Common Met.* 118 (1) (1986) 7–20.
- [8] G. Schneider, E.-Th. Henig, H.L. Lukas, G. Petzow, *J. Less-Common Met.* 110 (1985) 159–170.
- [9] J. Huang, H. Zhong, X. Xia, W. He, J. Zhu, J. Deng, Y. Zhuang, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 74–77.
- [10] W. He, Y. Zhao, Y. Zhang, M. Yu, L. Zeng, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 632–635.
- [11] W. Wang, M. Lu, Q. Feng, Z. Xu, L. Zeng, W. He, Wei He, *J. Alloys Compd* 509 (2011) 6787–6793
- [12] C.P. Wang, *J. Alloys Compd* 509 (2011) 4470–4477
- [13] L.Jingqi *J. Alloys Compd* 232 (1996) 269-270.
- [14] Y. Zao, J. Liang, G. Rao, Y. Guo, W. Tang, C. Dong, F. Wu. *J. Alloys Compd* 241 (1996) 191-195.
- [15] Xu Chengfu\* , Gu Zhengfei, Cheng Gang, Ma Lei, Zhou Bo, *J. Alloys Compd* 424 (2006) 128–130.
- [16] H. Bernard, P. Philippe, *Techniques de L'ingénieur*, M 76, 1999.
- [17] T. Nishizawa, K. Ishida, *Co-Fe (Cobalt-Iron) in Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, The Materials Information Society, Materials Park, OH, 1992, p.1186.
- [18] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, second ed, ASM International, Materials Park, OH, 1990, pp. 1580–1581.
- [19] Q.F.Lu, I.mehara, Y.Adachi and K.Sato, *Materials transactions, JIM*, Vol, 38, No.1(1977), pp.1 to 4.

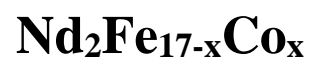
- [20] Y. Zao, J. Liang, G. Rao, Y. Guo, W. Tang, C. Dong, F. Wu. *J. Alloys Compd* 241 (1996) 191-195.
- [21] Huo G.Y, Qiao Z.Y, Rao G.H, Chen X.L, Liang J.K.J. *Alloys Compd.* 292(1999) L1.
- [22] Thèse de Eugen DOROLTI Nanomatériaux Magnétiques à Haute Performance à base de Métal de Transition et de Terre Rare : Carbures Sm-Fe-Ga, 29 septembre (2005), 11 :124.
- [23] V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* (2011) 32:375–376
- [24] G.Nolze, W .Kauss, *PowderCell For Windows*, version 2.2, Feredel Institute for materials Research and Testing, berlin, Germany, 1999.
- [25] Sokolovskaya E.M, Raevskaya M.V , Efremenko N.E. *J. Less-Common Met.* 92 (1983), L23-L26
- [26] Y. Khan., The crystal structure of  $R_5Co_{19}$ , *Acta Cryst. B*, vol. 30 (1974) 1533-1537.
- [27] Hayakawa H. et al., Crystal structures of La-Mg-Nix ( $x=3-4$ ) system hydrogen storage alloys, *Materials Transactions*, vol. 46 (2005) p.1393-1401.
- [28] K.H.J Bushow AS. Van der Goot, *J. Less common, Met* 17 (1969) 249.
- [29] Y. Khan. *Acta Crystallogr*, 30:1533, 1974.
- [30] E.Parthe, B.Chabot, in: K.A.Gschneidner Jr., L.Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol.7, North-Holland, Amsterdam, 1984, p.186
- [31] Thèse de Riadh Fersi- (2012) 53:169.
- [32] K.H.J Bushow AS. Van der Goot, *J. Less common, Met* 17(1969) 249.
- [33] R. Fersi, N. Mliki, L. Bessais, R. Guetari, V. Russierc, M. cabié *Journal of alloys and compounds*, 522(2012) 14-18.
- [34] R. Fersi, M. Cabiné, M. Mliki, L. Bessais *Journal of Alloys and compounds*, Volume 576,5 (2013) 415,423
- [35] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (Eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, vols. 1–3, second ed., ASM International, 1990





## **Chapitre IV**

**Etude structurale et magnétique des composés**





## Chapitre IV

### Etude structurale et magnétique des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$

#### IV.1. Introduction

Les composés intermétalliques de type  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  (R=terre rare), sont considérés comme des systèmes très attractifs pour étudier la concurrence des interactions magnétiques 3d - 4f [1]. Ils se forment avec toutes les terres rares (R), à l'exception du lanthane [1]. Récemment l'exigence pour des applications à haute température des aimants permanents a conduit à des recherches approfondies sur les composés de terres rares riches en cobalt pour une température de Curie plus élevée et pour améliorer l'anisotropie magnéto-cristalline [3, 4]. En effet, l'anisotropie magnéto-cristalline de ces composés est gouvernée par des effets conjugués de l'anisotropie de la terre rare et de celle du fer. Dans les composés binaires, l'anisotropie des terres rares est très petite même si le sous-réseau de terre rare présente une contribution uni-axiale à l'anisotropie. Elle n'est pas suffisante pour contrebalancer l'anisotropie du sous-réseau de fer à la température ambiante, ce qui favorise une anisotropie planaire.

Les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  possèdent de faibles valeurs de la température de Curie ( $T_C$ ) en comparaison avec d'autres intermétalliques R-Fe ayant une concentration en Fe similaire à celle de  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [5, 7],  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  [8, 9].

Afin d'augmenter l'anisotropie totale et la  $T_C$  dans ces composés, différentes approches ont été étudiées. L'anisotropie du sous-réseau des terres rares peut être augmentée par le choix de terres rares ou en réduisant l'anisotropie planaire du sous-réseau de fer en substituant un élément au fer [10].

De nombreux auteurs ont montré que la température de Curie de  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  peut être améliorée par la substitution d'une variété d'autres éléments sur les sites de Fe [1, 10, 11]. La courte distance de fer-6c-fer-6c dans ces composés est responsable de leurs faibles températures de Curie, et l'augmentation de cette distance de liaison conduit aux températures de Curie élevées. L'augmentation de  $T_C$  et le changement d'anisotropie, de planaire à uni axiale, ouvrent la voie pour l'utilisation de ces composés dans le domaine des aimants permanents ou de l'enregistrement magnétique.

Récemment, les composés riches en fer  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  ont été étudiés pour leurs propriétés magnétocaloriques [12, 13].



L'objectif dans ce chapitre est d'étudier la structure de 2/17 en substituant le fer par le cobalt et de faire une étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques à différents pourcentages de cobalt. Dans le but de trouver des matériaux non coûteux et présentant des propriétés magnétiques et magnétocaloriques intéressantes, nous nous sommes intéressés en particulier aux composés intermétalliques binaires et ternaires à base de terre rare dans le système Nd-Fe-Co synthétisé par fusion à arc et recuit à 800°C.

Une étude magnétique et magnétocalorique a été faite sur la solution solide présentée dans le diagramme ternaire Nd-Fe-Co :  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=0, x=1, x=2, x=3, x=4$ ).

## IV.2. États des connaissances sur les phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$

Le caractère ferromagnétique des alliages  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  est intimement lié à l'environnement local des atomes de Fe, à savoir le signe des interactions magnétiques dépendant du nombre de voisins Fe les plus proches et précisément des distances interatomiques Fe-Fe [1].

Des travaux antérieurs sur toute la série  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  ont clairement montré que dans ces composés la distance interatomique Fe-Fe, symbolisée par  $d_i$ , contrôle le couplage magnétique entre les moments magnétiques Fe: pour  $d_i < 2,45 \text{ \AA}$ , ces moments magnétiques sont antiparallèles, tandis que si les  $d_i > 2,45 \text{ \AA}$ , ils sont parallèles [3, 4]. En particulier, si la distance interatomique Fe-Fe des haltères (dumbbells) 6c-6c (situé le long de l'axe c), est inférieure à  $2,45 \text{ \AA}$  [5, 6], l'interaction magnétique locale devient négative et l'échange direct donne alors lieu à un couplage antiferromagnétique qui dépend fortement de la déformation du réseau. Le reste des interactions Fe-Fe sont positives, conduisant à des moments magnétiques parallèles.

Cependant, les composés  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  présentent certains avantages, tels qu'un maximum de  $|\Delta S_{Max}|$  proche de la température ambiante avec un maximum large, les rendant ainsi des candidats potentiels pour une utilisation dans la réfrigération magnétique, à condition qu'ils puissent être traités de manière adéquate [20, 21, 22].

## IV.3.Élaboration

Les compositions nominales  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ont été préparées à partir des éléments purs Nd 99,98%, Fe 99,99%, Co 99,99% par four à arc. Les échantillons ont été retournés et refondus quatre fois pour assurer l'homogénéité de manière adéquate. Les lingots obtenus après fusion ont été brisés sous atmosphère inerte d'argon en boîte à gants. Ensuite les échantillons ont été

scellés dans des tubes de quartz à vide et recuits à la température de  $800^\circ\text{C}$  pendant une semaine afin de parvenir à une bonne homogénéisation.

#### IV.4. Étude structurale

Les composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  cristallisent dans la structure rhomboédrique de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), dans laquelle les atomes de fer occupent les quatre sites cristallographiques inéquivalents (Figure IV.1) 6c, 9d, 18f, et 18h et le néodyme occupe le site 6c. Ce site, appelé «site haltères», joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ .

Il est intéressant de noter que la disposition des atomes autour des sites de métal de transition 6c est très similaire à celle du système  $\text{RCO}_5$ . Cette structure est dérivée d'une structure hexagonale de type  $\text{CaCu}_5$  par la substitution ordonnée d'une paire d'atomes de 6c Fe (haltère) pour chaque troisième atome de terre rare dans le plan basal.



Lorsque ces couches substituées sont empilées dans la séquence ABCABC le long de l'axe c sur la structure de type  $\text{CaCu}_5$ , la structure rhomboédrique de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  est réalisée [1].

Les diffractogrammes de diffraction de rayon X de différentes compositions nominales de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16}\text{Co}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Co}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  sont caractérisés par le même groupe d'espace rhomboédrique.

Les diagrammes de diffraction de ces intermétalliques sont représentés sur la figure (IV.2). Ces composés ont une phase unique sans aucune impureté détectable ou phase supplémentaire ; ils cristallisent dans la structure de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Le diagramme DRX peut être indexé dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

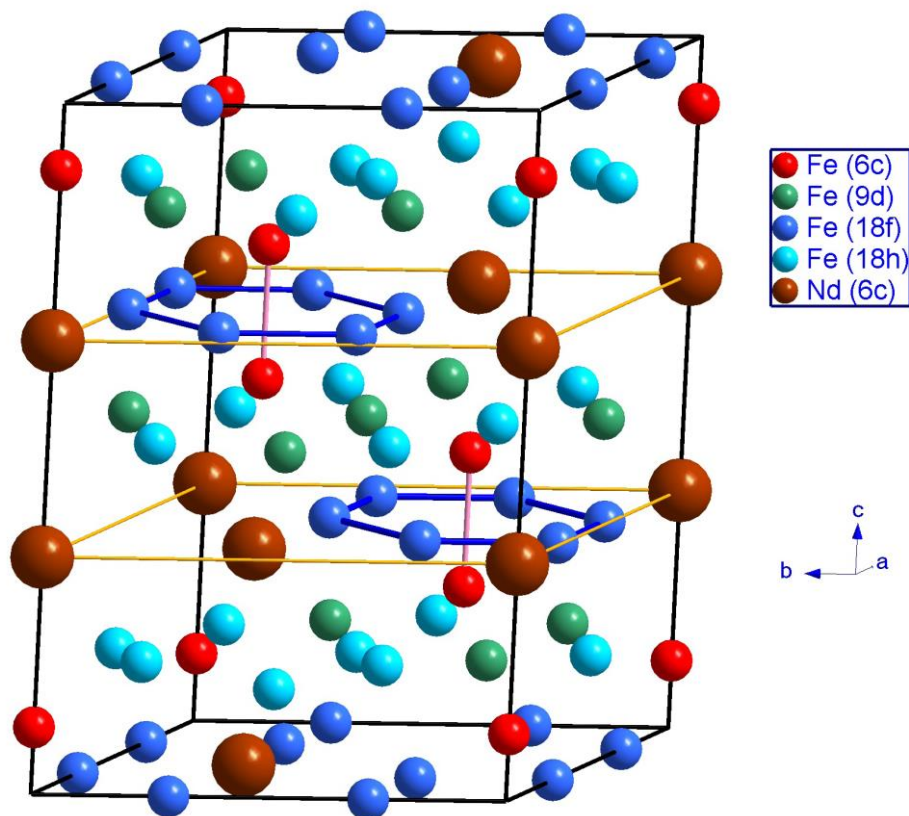


Figure IV. 1 : Structure cristalline du composé rhomboédrique  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{R}\bar{3}\text{m}$ .

L'affinement Rietveld de ces composés a été réalisé. Les diffractogrammes de DRX observés et calculés sont montrés sur les figures (IV.2, 3, 4). Les positions de Bragg sont marquées par des barres verticales et les différences entre les intensités observées et calculées sont représentées par la ligne bleue du diagramme. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.1.

Dans la première étape de l'analyse de Rietveld, le Co partage les quatre sites inéquivalents: 6c, 9d, 18f et 18h selon les sites de Wyckoff. Bien que la technique DRX ne soit pas sensible à l'effet du cobalt comparé à celle du fer, dans la dernière étape de l'analyse Rietveld, nous avons localisé le cobalt dans les sites de 18h, en accord avec l'analyse Mössbauer, alors que le fer occupe les sites 6c, 9d, 18f et 18h.

Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par A. Teresiak, *et al.* [35] et R. A. Dunlap *et al.* [36]. De plus il a été vérifié par analyses de diffraction de neutrons et affinement Rietveld sur les composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$  et  $\text{Si}$ ) [37, 38]. En revanche pour  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$

( $M=\text{Zr, Cr, Mo}$ ), il a été reporté que le site préférentiel du substituant du fer est 6c [32, 39, 40].

Les paramètres de maille de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  obtenus sont:  $a = 8,5792 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4615 (2) \text{ \AA}$ , et  $a = 8,5598 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,5598 (3) \text{ \AA}$  respectivement. Les positions de Bragg sont marquées par des barres verticales et la différence entre les intensités observées et calculées est représentée par la ligne bleue sur le diagramme. La faible différence des intensités de diffractogrammes calculés est due aux désorientations complètement aléatoires des cristaux [41].

Aucune phase supplémentaire contenant du fer  $\alpha$  ou fer  $\gamma$  n'est observée. Une faible quantité de 2% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{NdO}$  a été détectée, ce qui s'explique par l'excès de néodyme utilisé lors de l'élaboration des échantillons. Les résultats de l'affinement Rietveld de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ) représentés sur les Figures IV. 2, 3 et 4 indiquent que les composés forment une seule phase de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

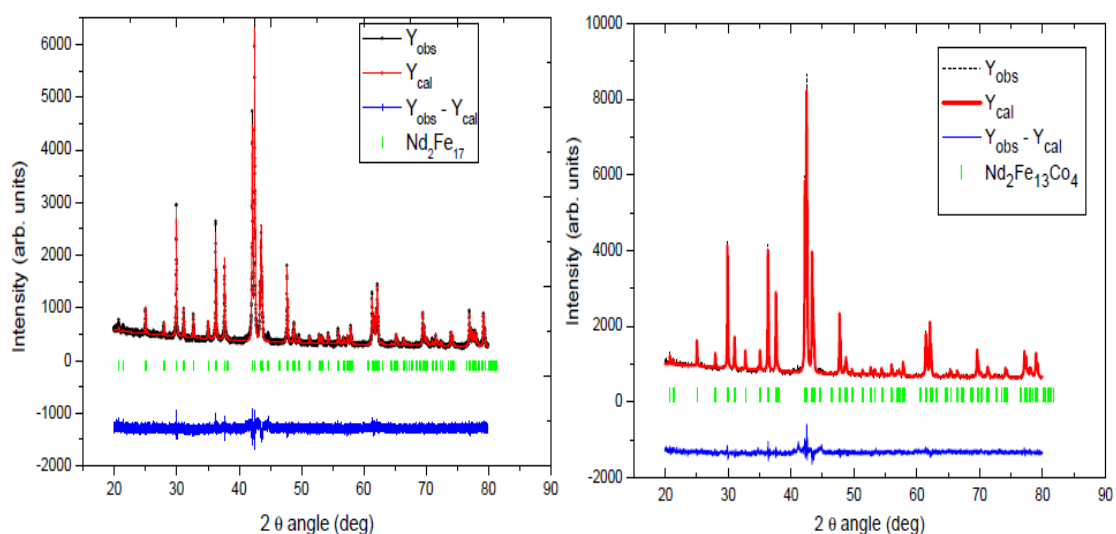


Figure IV. 2 : Affinement Rietveld pour les 2 échantillons  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  (à droite).

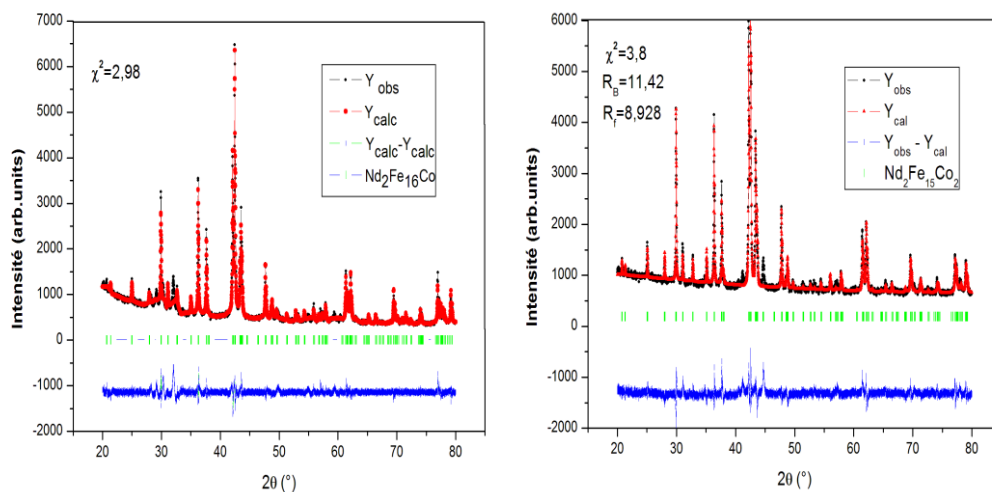


Figure IV. 3 : Affinement Rietveld de DRX des deux composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16}\text{Co}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite).

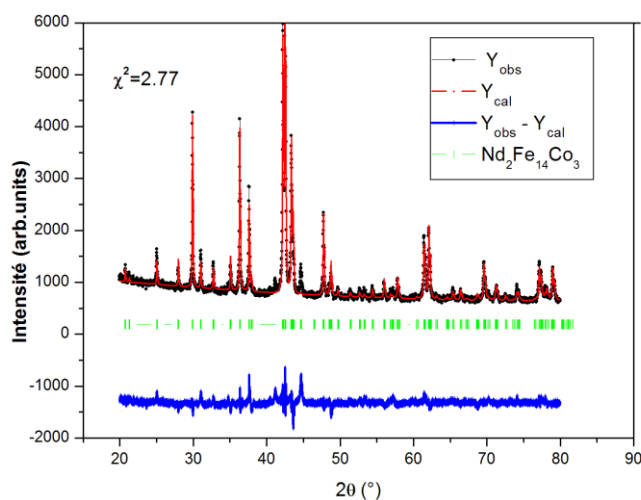


Figure IV. 4 : Affinement Rietveld de DRX du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Co}$  recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant une semaine.

Tableau IV. 1 : Résultats de l'analyse cristallographique par la technique de Rietveld : a et c- paramètres de maille, RB et  $\chi^2$  - facteurs d'accord associés au meilleur affinement,  $\chi$  et z- paramètres de position atomique.

	$\chi = 0$	$\chi = 1$	$\chi = 2$	$\chi = 3$	$\chi = 4$
<b>a</b> (Å)	8,5792(2)	8,5763(2)	8,5597(2)	8,5594(3)	8,5598(3)
<b>c</b> (Å)	12,4615(2)	12,4606(3)	12,5069(4)	12,5081(4)	12,5069(4)
<b>C/a</b>	1,452	1,452	1,461	1,463	1,461
$\chi^2$	1,97	2,98	2,47	2,77	2,47
<b>RB</b>	7,18	6,78	3,30	3,30	7,51
$\chi$ - [18h]-	0,503	0,502	0,502	0,502	0,502
$\chi$ - [18f]-	0,289	0,289	0,290	0,290	0,290
<b>z</b> - [6c]-(Nd)	0,343	0,343	0,341	0,341	0,342
<b>z</b> - [6c]-(Fe)	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097
<b>z</b> - [18h]-	0,157	0,155	0,156	0,156	0,157

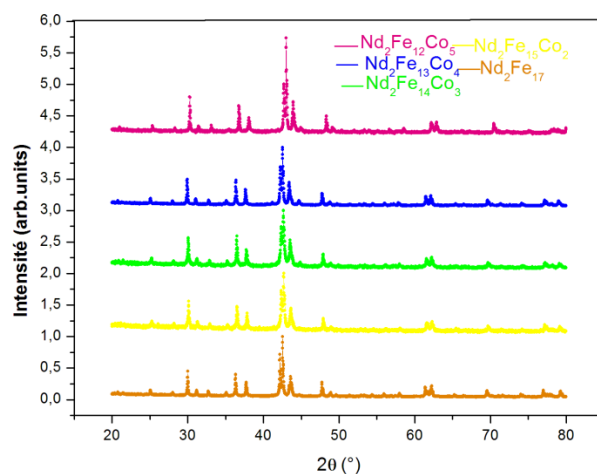


Figure IV. 5 : Diffractogrammes des échantillons  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 3, 4$  et  $5$ ) recuits à  $800^\circ\text{C}$  pendant une semaine.

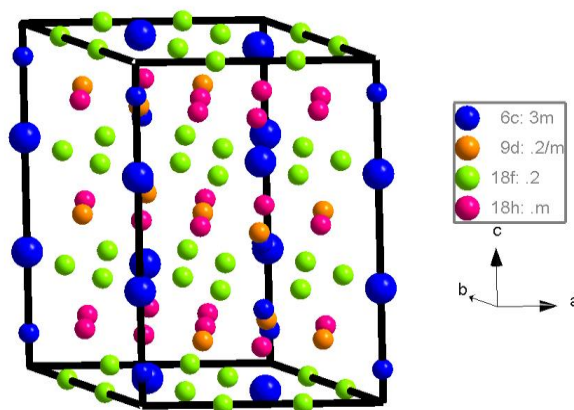


Figure IV. 6 : Structure cristalline et la succession du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ .

L'effet du Co sur le paramètre de maille est assez faible jusqu'à  $x = 4$ , le paramètre  $a$  montre une tendance à la diminution,  $\Delta a/a \approx -5,6 \times 10^{-4}$  par atome de cobalt, par contre le paramètre  $c$  augmente légèrement  $\Delta c/c = 9,3 \times 10^{-4}$  par atome de cobalt, mais le volume et le rapport  $c/a$  reste presque constant (figure IV.7).

Nos résultats sont en accord avec ceux de Li et *al* [42]. Pour ces auteurs  $c$  augmente jusqu'à  $x=2$  alors que nous avons mesuré sans aucune ambiguïté une légère augmentation. Par contre, nos résultats sont en accord avec la diminution trouvée par Lin et *al*. [43]. Les positions atomiques ne sont pas affectées par la substitution. A. Nandra et *al* [44], ont obtenu l'inverse. On constate aussi une diminution de  $c$ , égale à  $6,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  par atome de silicium petite comparée à la variation de  $a$  égale à  $19 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  par atome de silicium. De plus, les valeurs de paramètres trouvées pour  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_2$  et  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16}\text{Si}$  [45, 46], confirment ces résultats. D'une façon générale, l'évolution des paramètres de maille, dans les solutions solides  $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ , dépend de la nature de la terre rare R. Pour  $R = \text{Ce}$ ,  $a$  diminue alors que  $c$  augmente, pour  $R = \text{Dy}$ ,  $\text{Y}$  les deux paramètres diminuent [47, 48]. Un simple effet stérique de substitution du fer de rayon  $r_{\text{Fe}} = 1,274 \text{ \AA}$  par un atome plus petit peut néanmoins expliquer une telle évolution si on considère le rayon covalent du cobalt égal à  $1,252 \text{ \AA}$ .

Li et *al* [41] ont déduit, par spectroscopie Mössbauer, que le silicium avait une préférence pour le site  $18f$  de la structure  $\text{R}\bar{3}m$  ( $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ) jusqu'à saturation pour  $x$  égal à 2, avec une occupation partielle du silicium en site  $6c$ . Cependant l'analyse Rietveld donnée par diffraction de neutrons de la solution solide  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$  [49] et d'alliages  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{X}_x$  avec  $X = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Si}$ , a indiqué que tous les atomes de silicium préfèrent le site  $18h$  pour des valeurs allant jusqu'à  $x = 2,2$ , du fait des liaisons préférentielles avec les atomes de terre rare [50,51].

Les résultats de ces auteurs sont en accord avec nos résultats, en effet ils indiquent que le site préférentiel du cobalt est le site 18h.

Nous avons basé l'analyse Rietveld sur les considérations suivantes :

i) La localisation du cobalt en site 6c a été systématiquement ignorée du fait que l'abondance relative du fer dans ce site reste constante (haltère Fe-Fe). Des modifications dues à ces substitutions n'apparaissent pas sur la partie positive des spectres Mössbauer comme nous le verrons au cours de ce chapitre, en accord avec une totale occupation du fer dans ce site.

ii) Le site cristallographique 9d qui correspond au volume de cellule de Wigner Seitz (CWS) le plus petit dans la structure  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , très loin en dessous des valeurs des CWS des sites 18f et 18h, doit être exclu par le cobalt, avec une grande probabilité, puisqu'il existe des sites plus grands.

Il s'ensuit que le cobalt peut entrer dans les sites de volumes CWS intermédiaires c'est à dire dans les sites 18f et 18h constitués par les premiers voisins des sites 9d.

iii) Les sites 18f et 18h ont le même nombre de premiers voisins, 18h et 18f. En conséquence nous avons choisi d'affiner le taux d'occupation de ces sites en ayant en mémoire que leurs volumes respectifs CWS sont proches et qu'il est en effet indispensable de les définir sans ambiguïté afin de leur attribuer correctement le bon déplacement isomérique lors de l'interprétation des spectres Mössbauer.

L'affinement Rietveld a été réalisé selon la procédure classique (voir chapitre II) en particulier. Pour une occupation du cobalt en site 18h ou 18f, les paramètres de maille, positions atomiques, les paramètres de profil de raie ont été considérés comme des paramètres ajustables. Le meilleur accord est trouvé pour une substitution en 18h en accord avec les résultats de la spectrométrie Mössbauer.

Pour conclure, on peut considérer à partir de cette étude cristallographique que le cobalt préfère le site 18h jusqu'à  $x=4$  en accord avec les prévisions théoriques sur  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{X}_x$  avec  $\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$  [51, 53].



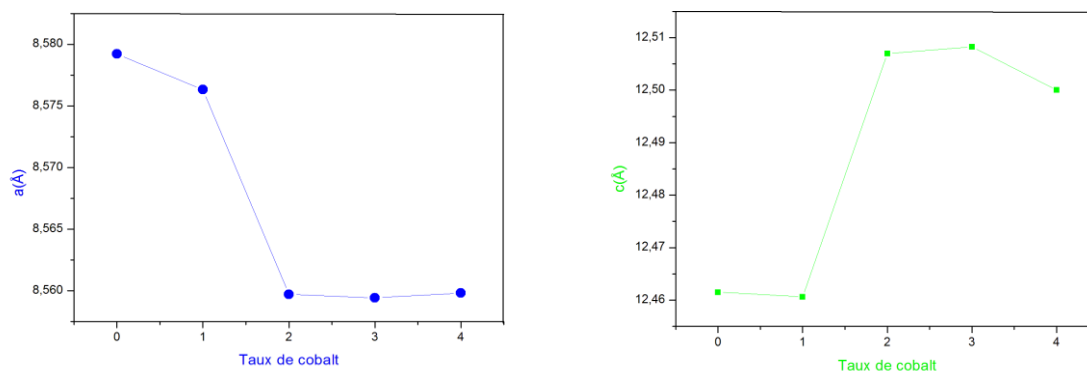


Figure IV. 7 : Variation des paramètres  $a$  et  $c$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ , en fonction du taux de cobalt  $x$ .

Après avoir présenté les effets de la substitution partielle du fer par le cobalt sur les paramètres cristallographiques des alliages  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $0 < x < 4$ ) obtenus par fusion et recuit. Nous suivrons l'évolution des propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques de ces composés (température de Curie, coercitivité...). Nous essaierons de corréler ces propriétés aux modifications structurales induites par la substitution.

## IV.5. Étude magnétique et magnéto-calorique du système $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ ( $0 \leq x \leq 3$ )

### IV.5.1. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été obtenus à température ambiante sur un spectromètre d'accélération constante de Wissel qui utilisait une source de cobalt-57 à matrice de rhodium de 25 m Ci. Le spectromètre est calibré à température ambiante avec une feuille  $\alpha$ -fer. L'étalonnage donne une ligne de largeur 0,25 mm/s pour  $\alpha$ -fer. Les absorbeurs de Mössbauer, qui avaient une épaisseur de 10 mg/cm<sup>2</sup>, ont été préparés à partir d'échantillons en poudre. Les spectres ont été affinés selon la procédure décrite avec des erreurs estimées de +/- 0,1 pour les champs hyperfins  $H_{\text{HF}}$  et +/- 0,005 mm/s pour le déplacement isomérique  $\delta$  et le déplacement quadripolaire  $2\epsilon$ .

Les spectres Mössbauer de la série  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  sont des spectres complexes. L'élément utilisé pour cette étude est l'isotope <sup>57</sup>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. La solution retenue pour leur analyse doit correspondre à un modèle

justifié par des approches expérimentales résultant d'autres techniques ou fondé sur des considérations théoriques pertinentes. Le spectre Mössbauer de la phase  $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$  est un spectre complexe dont la déconvolution est basée sur un modèle structural qui repose sur le calcul des abondances relatives des différents sous-sites magnétiques liés aux quatre sites cristallographiques du fer *6c*, *9d*, *18f* et *18h*.

Leur 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 monotone des paramètres hyperfins (déplacement isomérique ( $\delta$ ) et effets quadripolaires  $\mathcal{E}$  et champs hyperfins ( $H_{\text{HF}}$ ).

- Les environnements d'un atome de Fe ont été établis sur la base d'une loi de distribution binomiale 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. (CWS)
- 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.

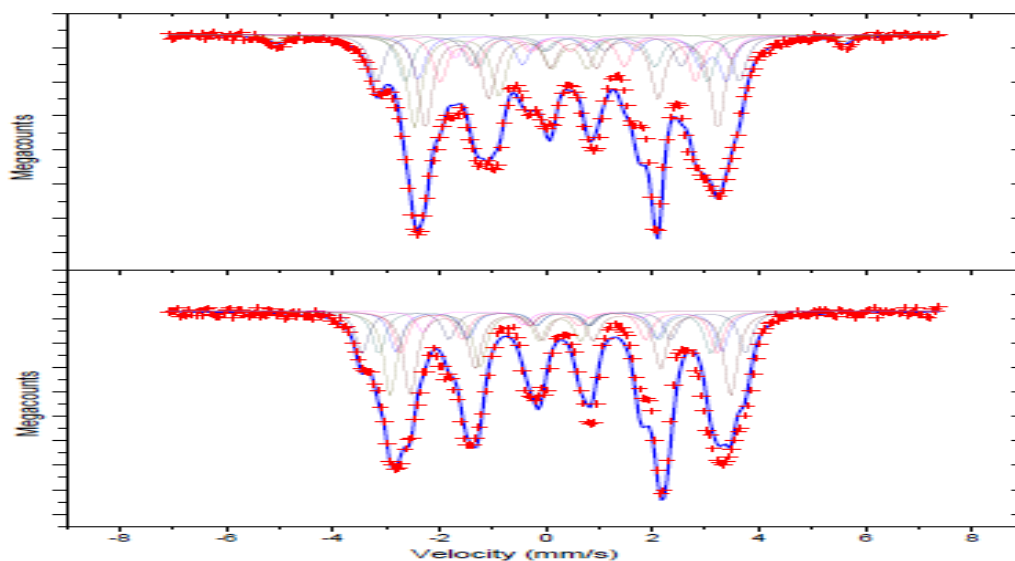


Figure IV. 8 : Spectres Mössbauer mesurés à température ambiante des deux composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (en dessus) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  (en dessous). La ligne continue noire et le diagramme de dispersion bleu sont respectivement les spectres calculés et expérimentaux.

Les spectres Mössbauer de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$ , obtenus à température ambiante sont montrés sur la Figure. IV.8. Ces figures montrent que le champ-hyperfin moyen augmente avec la teneur en cobalt, ce qui est en accord avec les variations de température de Curie.

L'existence de quatre sites cristallographiques non équivalents et l'existence d'haltères Fe-Fe (site 6c) reliés aux lacunes Nd sont responsables de la complexité de ces spectres.

Les spectres sont bien affinés avec sept sextuplets, avec des intensités relatives de 6: 6: 3: 12: 6: 12: 6.

Les moments magnétiques se trouvent dans le plan basal de la cellule unitaire, par conséquent, les quatre sites cristallographiques du fer non équivalents se divisent en sept sites magnétiques non équivalents qui sont libellés : 6c, 9d6, 9d3, 18f12, 18f6, 18h12 et 18h6.

Un huitième sextuplet, avec une intensité relative de moins de 3% et avec des paramètres hyperfins égaux à ceux de  $\alpha$ -Fe a été ajouté.

Il est bien établi que pour les composés  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  rhomboédriques, le champ hyperfin  $H_{\text{HF}}$  suit la séquence  $6c > 9d > 18f > 18h$ , correspondant à l'ordre décroissant du nombre de fer voisins [12, 58, 59, 60]. Les distances interatomiques et le nombre de fer voisins, pour la structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  sont donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Distances interatomiques et nombre de fer voisins pour Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (R $\bar{3}m$ ) de type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>. Les distances sont calculées dans un rayon de la sphère de coordination égal à 2,81(Å).

Site	Distance (Å)	Nombre	Notation
6c	2,418(1)	1	6c
	2,624(1)	3	9d
	2,634(1)	3	18h
	2,764(1)	6	18f
	2,534(1)	4	18f
	2,464(1)	4	18h
	2,624(1)	3	6c
18f	2,442(1)	2	9d
	2,485(1)	2	18f
	2,534(1)	2	18h
	2,668(1)	2	18h
	2,764(1)	2	6c
18h	2,464(1)	2	9d
	2,518(1)	2	18h
	2,534(1)	2	18f
	2,634(1)	1	6c
	2,668(1)	2	18f

Dans la première étape de la procédure d'affinement, l'affectation de champ hyperfin suit la séquence 6c > 9d > 18f > 18h. En effet, l'analyse des spectres Mössbauer est basée sur la relation entre le déplacement isomérique  $\delta$  et les volumes de Wigner-Seitz (WSC) [12, 58, 61,62]: plus le volume de WSC est grand, plus le déplacement isomérique est important. Le site 6c avec le plus grand nombre de voisins fer va être caractérisé par le champ hyperfin le plus élevé. Le site 9d qui a le nombre de voisins le plus petit aura le champ hyperfin le plus faible. Sur la base de ces remarques préliminaires au processus d'affinement, des paramètres hyperfins, il est nécessaire de calculer les volumes CWS de chaque site cristallographique 6c, 9d, 18f, 18h, et les

abondances théoriques de différents sites de fer avec la loi binomiale.

### \*Calcul du volume des cellules de Wigner-Seitz

Les volumes CWS, ont été calculés en utilisant les domaines de Dirichlet et polyèdre de coordination pour chaque famille cristallographique. Nous avons utilisé la procédure des plans radicaux qui résulte d'une partition de l'espace entre les polyèdres.

Les rayons des atomes du néodyme et de fer, sont respectivement égaux à 1,82 Å, 1,26 Å respectivement. Les volumes CWS calculés, sont reportés dans le tableau IV.3, ces calculs conduisent à la séquence de volume suivante :  $6c > 18h > 18f > 9d$ .

Par conséquent, la deuxième étape de l'affinement consiste à attribuer la valeur du déplacement isomérique  $\delta$  pour chaque site de fer en fonction de sa relation avec le volume de CWS. A ce stade, aucune distinction n'a été faite entre les sites 18f et 18h.

Dans la seconde étape d'affinement, une valeur moyenne de  $\delta$  a été attribuée à chaque champ hyperfin en prenant en compte la corrélation entre  $\delta$  et le volume CWS. Ensuite, l'affinement est réalisé avec tous les paramètres libres excepté l'abondance.

Enfin, dans la dernière étape, nous avons libéré tous les paramètres hyperfins.

Les jeux de paramètres hyperfins résultant d'un tel affinement sont donnés dans le tableau IV.3 pour  $x=0$  à titre d'exemple.

Les résultats des spectres Mössbauer calculés, ont montré que les champs hyperfins suivent la classification suivante  $H_{\text{HF}6c} > H_{\text{HF}9d} > H_{\text{HF}18f} > H_{\text{HF}18h}$  (Tableau IV.3) en accord avec le nombre de voisins fer.

La séquence du déplacement isomérique observée est  $\delta_{6c} < \delta_{9d} < \delta_{18f} < \delta_{18h}$  en accord avec le volume CWS.

Dans la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ , le déplacement isomérique des sites d'atome 6c, 18f et 9d présente une augmentation notable avec la substitution du cobalt, alors que le déplacement isomérique du site d'atome 18h reste quasi constant. On peut dire que lorsque  $x$  augmente le site 18h avec le plus petit nombre de voisins 18h montre l'accroissement le plus faible en accord avec nos prévisions. Le fait que  $\delta_{18h}$  reste quasi constant, démontre la localisation du cobalt en ce site 18h.

En effet, les sites  $9d$  et  $18f$  seront les plus affectés par l'augmentation du taux du cobalt, du fait qu'ils ont 4 voisins  $18h$ . Le site  $6c$  avec seulement 3 voisins  $18h$  sera moins affecté, le site  $18h$ , avec 2 voisins  $18h$ , sera le moins perturbé de tous. Le comportement du déplacement isomérique des sites  $6c$ ,  $9d$  et  $18f$  de l'atome du fer est attribué aux électrons supplémentaires  $3d$  apportés par les voisins  $18h$  cobalt. En effet, ils améliorent l'écrantage des électrons  $4s$ , réduisent la densité de charge  $s$  du noyau et conduisent à un déplacement isomérique croissant. En revanche, pour le site  $18h$ , la densité de charge  $s$  n'est pas modifiée. La différence pour le comportement du site  $18h$  corrobore alors l'occupation préférentielle des atomes de cobalt sur ce site.

En utilisant le facteur de conversion de  $15\text{T}/\mu\text{B}$  pour le fer métallique, nous avons déduit le moment magnétique moyen du fer  $\langle\mu(\text{Fe at})\rangle$  égal à  $1,06 \mu\text{B}$  par atome de Fe (voir tableau IV.3). En supposant le moment magnétique moyen du  $\langle\mu(\text{Nd.at})\rangle$  égal à  $1,6-1,7 \mu\text{B}$  [63]. Finalement on a pu déterminer le moment magnétique de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$   $\mu=25,8 \mu\text{B}/\text{f.u.}$

Le tableau IV.3 résume les paramètres hyperfins avec le moment magnétique de chaque site de Wyckoff ( $\text{Fe}(6c)$ ,  $\text{Fe}(9d)$ ,  $\text{Fe}(18h)$ , et  $\text{Fe}(18f)$ ).

Tableau IV. 3 : Paramètres hyperfins, les volumes CWS et le moment magnétique par site de fer ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ).

	<b>6c</b>	<b>9d<sub>6</sub></b>	<b>9d<sub>3</sub></b>	<b>18f<sub>12</sub></b>	<b>18f<sub>6</sub></b>	<b>18h<sub>12</sub></b>	<b>18h<sub>6</sub></b>	<b>wt. Ave.</b>
$\mu_0 H_{HF}(T)$	18,7(1)	17,6(1)	14,9(1)	15,2(1)	15,6(1)	15,4(1)	14,4(1)	15,9(1)
$\delta (mm/s)$	0,110(5)	-0,165(5)	-0,165(5)	-0,165(5)	-0,091(5)	-0,056(5)	-0,056(5)	-0,068(5)
$Q (mm/s)$	-0,005(5)	-0,112(5)	0,321(5)	0,364(5)	0,005(5)	-0,438(5)	0,436(5)	0,038(5)
WSC volume ( $\text{\AA}^3$ )	12,371(2)	11,312(2)	11,312(2)	11,826(2)	11,826(2)	12,204(2)	12,204(2)	11,933(2)
$\mu(\text{Fe at.})(\mu_0)$	1,25(1)	1,17(1)	0,99(1)	1,01(1)	1,04(1)	1,03(1)	0,96(1)	1,06(1)

### IV.5.2. Evolution de la température de Curie en fonction de taux de cobalt dans la solution solide $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$

#### *\*Effet de la substitution sur les propriétés magnétiques:*

Dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Curie est la température de transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) vers l'état désordonné (paramagnétique). Cette transition se manifeste par une chute brutale de la susceptibilité magnétique mesurée en fonction de la température. La température de Curie est une mesure directe des interactions d'échange entre les atomes. Ces interactions dépendent principalement de la composition chimique du matériau et des distances interatomiques. En général, dans les composés intermétalliques à base de terres rares, la température de Curie est gouvernée par trois types d'interactions d'échange :

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

Parmi ces trois types d'interactions, l'échange 4f-4f est le plus faible et peut être négligé [23].

Puisque les atomes R sont moins magnétiques que le Fe, on peut négliger aussi les interactions entre les deux sous-réseaux (3d-4f) et on peut considérer que la température de Curie est due à l'interaction entre les moments magnétiques du sous réseau de fer (3d-3d)

Les interactions ont comme origine le couplage électronique entre atomes proches voisins. L'intensité de ces interactions est facteur de la distance entre porteurs. En effet les distances interatomiques inférieures à 2,45 Å conduisent à des interactions Fe-Fe négatives où les atomes sont couplés antiferromagnétiquement. Les interactions deviennent positives pour les distances interatomiques supérieures à 2,45 Å avec un couplage ferromagnétique entre fer proches voisins. On peut déduire donc que la température de Curie est le résultat de deux effets: un effet magnétovolumique [25,26] lié aux distances Fe-Fe et un effet électronique lié au remplissage de la bande 3d du fer.

L'étude magnétique du composé binaire  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  révèle l'existence d'une température de Curie de l'ordre de  $T_C = 326\text{K}$ .

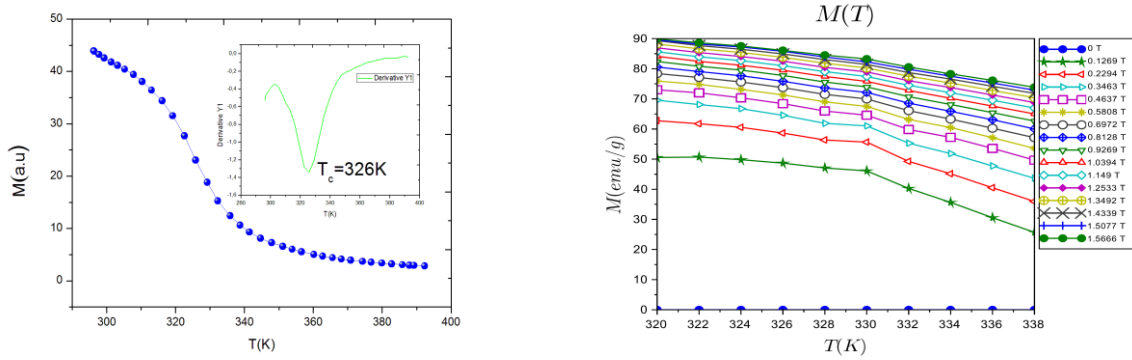


Figure IV. 9 :  $M(T)$  pour l'alliage  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$

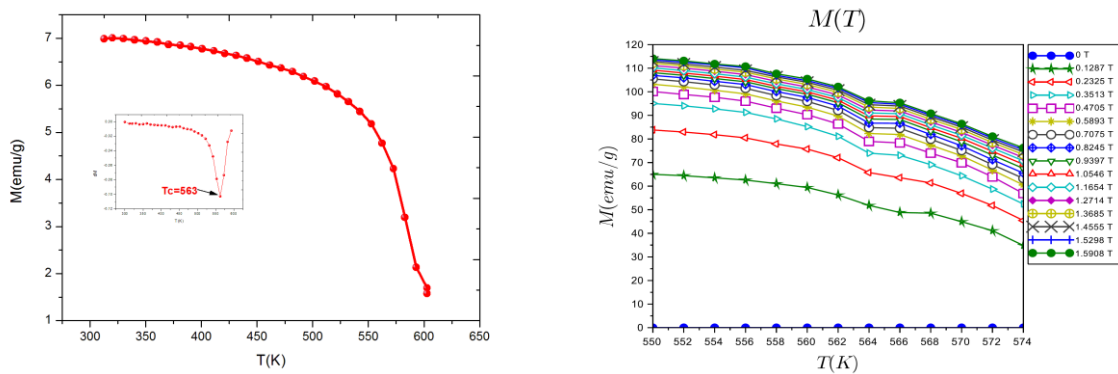


Figure IV. 10 : Aimantation en fonction de la température  $M(T)$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$

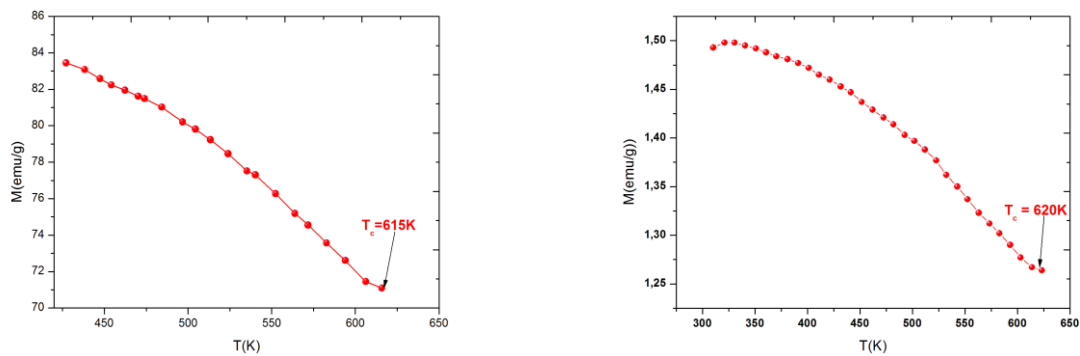


Figure IV. 11 : Détermination de  $T_c$  pour l'alliage  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Co}_3$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  (à droite), en utilisant la première dérivée des  $M(T)$  des courbes.

Ces échantillons présentent une transition de type ferro-paramagnétique. La température de Curie  $T_c$  a été déterminée à partir des courbes  $(dM/dT)$ . Cette température augmente au fur et à mesure que la concentration en cobalt augmente tout en indiquant une augmentation du ferromagnétisme d'après les figures IV.9, IV.10, IV.11. En effet, le Co joue un rôle principal dans le renforcement des interactions 3d-3d. D'après les très courtes distances interatomiques,



la faible température de Curie du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  est due au niveau des paires d'haltère Fe-Fe, située en site 6c où les atomes de fer sont couplés antiferromagnétique.

L'augmentation de la température de Curie avec le taux du cobalt peut être attribuée, en partie, à une réduction du nombre de paires Fe-Fe, couplé antiferromagnétiquement. La substitution par le cobalt induit un remplissage de la bande  $3d$  du fer, qui favorise les interactions positives  $3d-3d$  [27]. De plus, l'effet du cobalt est de déplacer légèrement les états  $3d$  vers des énergies plus élevées. Cet effet plus prononcé dans la bande de spin minoritaire conduit à une augmentation du moment du fer et est partiellement responsable de l'augmentation de la température de Curie.

La Figure IV.10 présente la mesure de l'aimantation en fonction de la température pour le composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  dans le domaine de température 550-575 K, pour un champ appliqué de 1600 Oe. Par analogie avec le composé binaire  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  qui s'ordonne ferromagnétiquement, la substitution du fer par le cobalt est accompagnée par l'augmentation de la température de mise en ordre ferromagnétique  $T_C = 563\text{K}$ . Ces composés présentent une seule transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Aucune réorientation de spin n'a été détectée. La substitution du cobalt par le fer a pour effet d'augmenter la température de Curie et le moment magnétique du sous-réseau des métaux de transition  $3d$ . Ces deux effets sont en partie liés. En effet, l'augmentation de la température de Curie s'explique par l'augmentation du moment du sous-réseau  $3d$  (effet électronique).

Sur les Figures IV.9, 10 et 11 nous présentons la variation de la température de Curie en fonction du taux de substitution de fer pour des composés recuits à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1 semaine. Pour ( $0 < x < 4$ ), les résultats montrent une augmentation de  $T_C$  de 326 K à 620 K, (figure IV.12). , ceci se traduit par un renforcement des interactions d'échange. Donc on peut conclure que l'augmentation de la température de Curie pour  $0 < x < 4$ , est le résultat l'effet électronique dû à un rétrécissement de la bande  $d$  des atomes de fer qui entourent le cobalt [30].

Tableau IV. 4 : Valeurs de  $T_C$ ,  $M_S$ ,  $K$ ,  $\Delta S_{\text{Max}}$  et RCP (calculé par deux méthodes) pour les deux alliages  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ .

Paramètres	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$
$T_C$ (K)	331	563
$M_S$ ( $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ )	89	104
$\Delta S_{\text{Max}}$ ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	3,35	5,83
RCP (méthode1)	11,6	16
RCP (méthode 2)	9,3	12,8

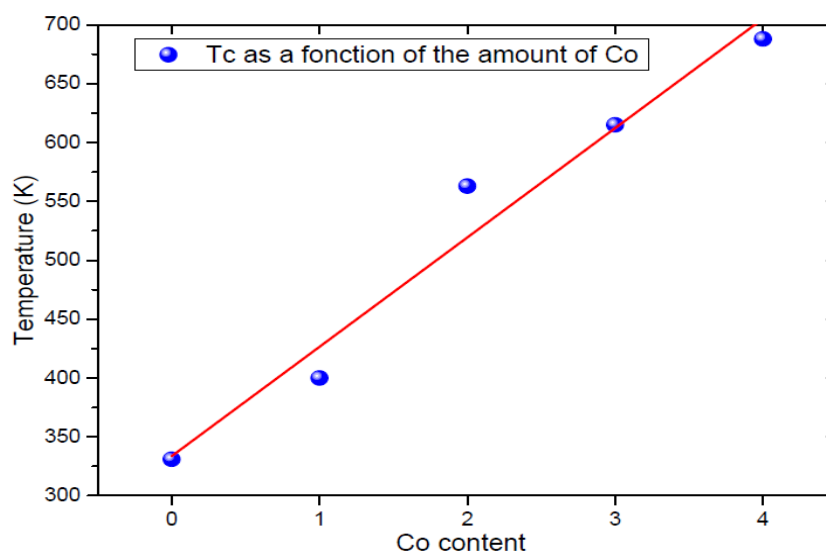


Figure IV. 12 : Évolution de la  $T_C$  en fonction du taux du cobalt dans la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $0 \leq x \leq 4$ )

#### IV.5.3 Propriétés magnétiques sous champ appliqué :

Nous présentons l'étude de l'aimantation en fonction de la température sous champ magnétique appliqué pour les échantillons  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $0 \leq x \leq 4$ ). Les courbes de l'aimantation isothermes sont mesurées dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 1.6 T. Ces isothermes  $M(H)$  montrent bien que les intermétalliques étudiés présentent un comportement ferromagnétique à basses températures. En effet lorsque le champ magnétique augmente, nos composés passent d'un état faiblement aimanté à un état

fortement aimanté. Cet effet est d'autant plus important que la température est basse. Cependant plus la température augmente et plus l'agitation thermique va s'opposer à cet ordre magnétique en diminuant l'aimantation du matériau. De ce fait, le passage de la phase paramagnétique vers la phase ferromagnétique nécessite un champ plus intense.

Les isothermes montrent aux basses températures ( $T < T_C$ ) une augmentation rapide de l'aimantation pour un champ  $H < 1\text{T}$  et dès que le champ magnétique appliqué augmente l'aimantation tend à se saturer.

Pour  $T > T_C$ , la substance est paramagnétique et cela se traduit par une relation  $M(H)$  qui tend à devenir linéaire au-delà de  $T_C$ .

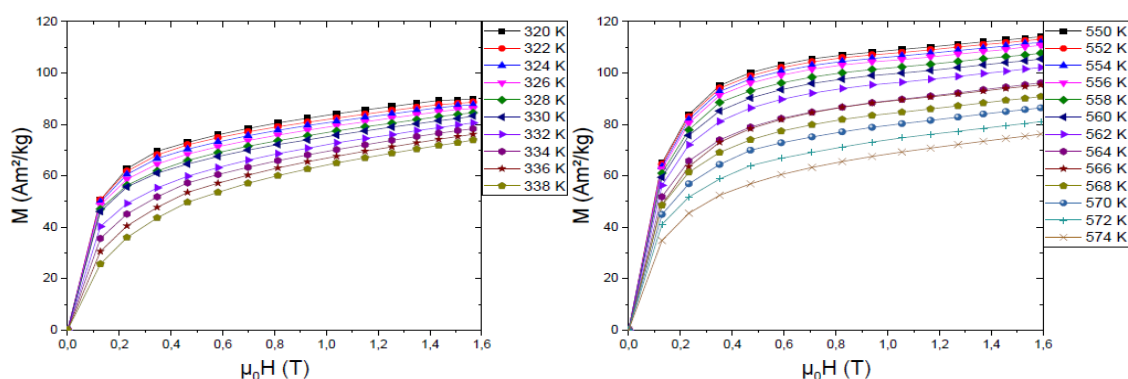


Figure IV. 13 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les composés de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite)

Dans le but de connaître la nature de la transition ferro-paramagnétique, nous avons porté sur la figure IV.14 les isothermes d'Arrott [54] donnant  $M^2$  en fonction de  $H/M$  pour les différentes températures pour toute la gamme de composition  $x$  en cobalt.

La température de Curie  $T_C$  est donnée par l'isotherme  $M^2=f(H/M)$  passant par l'origine. Ces courbes montrent une pente positive indiquant que le système  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) est

ferromagnétique de second ordre.

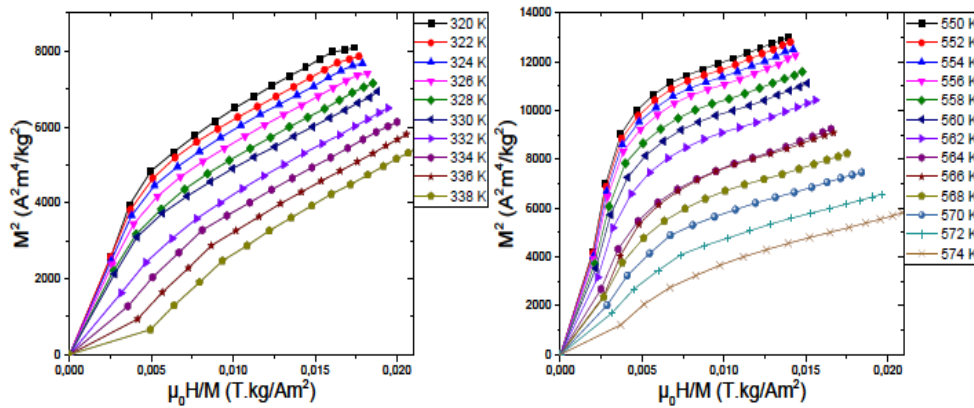


Figure IV. 14 : Tracés d'Arrott pour :  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite).

L'étude des tracés d'Arrott : les pentes positives et le comportement quasi linéaire tout autour de  $T_C$  représente une transition de phase ferromagnétique - paramagnétique de second ordre de.

Pour confirmer la nature de la transition magnétique et l'analyse, nous pouvons également utiliser la théorie de Landau. Son but est de déterminer l'ordre de la phase de transition en développant l'énergie libre magnétique en fonction de la température [64]. En négligeant les termes de puissance plus élevés, l'énergie libre  $F$  peut être donnée:

$$F = \left(\frac{1}{2}\right) a(T) \cdot M^2 + \left(\frac{1}{4}\right) b(T) \cdot M^4 + \left(\frac{1}{6}\right) c(T) \cdot M^6 - \mu_0 M H$$

Pour satisfaire la condition d'équilibre, nous devons imposer  $\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ , et donc nous obtenons l'équation suivante qui décrit l'aimantation totale dans la proximité de la température de Curie :

$$a(T) \cdot M + b(T) \cdot M^3 + c(T) \cdot M^5 - \mu_0 H = 0$$

Le paramètre  $a(T)$  peut être utilisé ici pour confirmer une fois de plus la température de Curie. En effet, les résultats sont en accord à nouveau avec ce que nous avons trouvé plus tôt. Sur la figure IV. 15, nous avons montré la valeur du paramètre Landau  $a(T)$  et  $b(T)$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ . Dans ce cas, nous trouvons le minimum à un  $a(T)$  pour une température de 330K. ( $T_C$  est mentionné sur le tableau IV.4, était 331K pour ce composé).

Le paramètre  $b(T)$  montre une transition de valeur négative vers une valeur positive autour de  $T_C$  et pour cette raison, nous confirmons également que cette transition est de second ordre.

Des résultats identiques sont trouvés pour l'ordre de passage de l'état ferromagnétique à paramagnétique pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ , confirmant les valeurs d'Arrott étudiées précédemment.

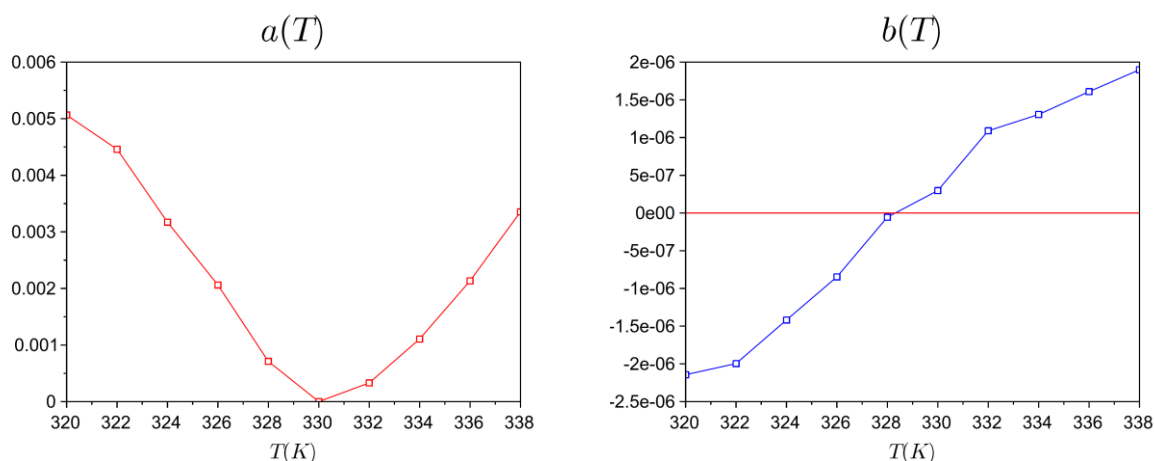


Figure IV. 15 : Les paramètres de Landau  $a(T)$  et  $b(T)$  en fonction de la température

#### IV.5.4. Étude magnétocalorique des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$

Les propriétés magnétocaloriques  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ont été déterminées et calculées à partir de l'aimantation mesurée en fonction du champ magnétique à différentes températures constantes.

Afin de poursuivre l'étude de l'effet du cobalt sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de notre composé, nous avons étudié le changement d'entropie  $-\Delta S(T)$ . La variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  est évaluée par une méthode indirecte dont son objectif principal est la mesure magnétique, cette méthode se base sur les isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. En effet, pour chaque température, on calcule l'aire entre les deux isothermes autour de la température choisie dans une gamme de champ divisée par la différence de température entre ces deux courbes.

La valeur  $\Delta S$  calculée pour chaque champ appliqué a été calculée à partir des courbes de l'isotherme  $M(H)$  (Figure IV.13) en utilisant les équations suivantes (relation de Maxwell): [65]

$$\Delta S = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH$$

$$\Delta S(T_i, \Delta H) = - \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_j) - M_i(T_i, H_j)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_j$$

Cela correspond à une estimation indirecte de l'EMC à partir des données des mesures d'aimantation isothermes selon la formule numérique qu'on vient de citer.

Nous rappelons que l'EMC correspond à l'échauffement réversible des matériaux magnétiques accompagnant le processus de mise en ordre des moments magnétiques de l'état PM vers l'état FM. Lors de la transition, le dégagement de chaleur se traduit par une augmentation importante de la variation d'entropie magnétique aux alentours de la température de Curie.

Sur les figures IV.16 et V.17, nous avons représenté les résultats de variations de l'entropie ( $-\Delta S(T)$  et  $\Delta S(T)$ ) en 3D, pour les deux composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  respectivement. Les résultats sont intéressants parce que nous obtenons une augmentation importante de  $\Delta S_{\text{max}}$  avec la substitution apparente des deux atomes de fer par une paire d'atomes de cobalt. Comme on le voit sur les deux figures (16 et 17) pour un champ appliqué de  $\approx 1,6\text{T}$ ,  $\Delta S_{\text{max}}$  varie de  $3,35 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  à  $5,83 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ .

Ces résultats ont été reportés sur le tableau IV.4. Ce résultat est significatif, prenons en compte que l'effet inverse était attendu dans d'autres structures qui sont proches de celles déterminées dans le système  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  (R : Gd, Tb, Dy, Er) [66], ainsi dans les solutions solides  $\text{Pr}_2(\text{Fe},\text{Al})_{17}$  et  $(\text{Pr},\text{Dy})_2\text{Fe}_{17}$ [67]. En effet, dans les systèmes mentionnés ci-dessus, on trouve que le cobalt parfois diminue les propriétés magnétiques.

En outre, l'aimantation à saturation  $M_S$  a également été estimée, en utilisant l'affinement pour les courbes d'aimantation isothermes de champ magnétique ( $M(H)$ , figure IV : 13) et se basant sur la loi d'approche à saturation :

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2}\right). \quad [68] \quad (\text{IV.7})$$

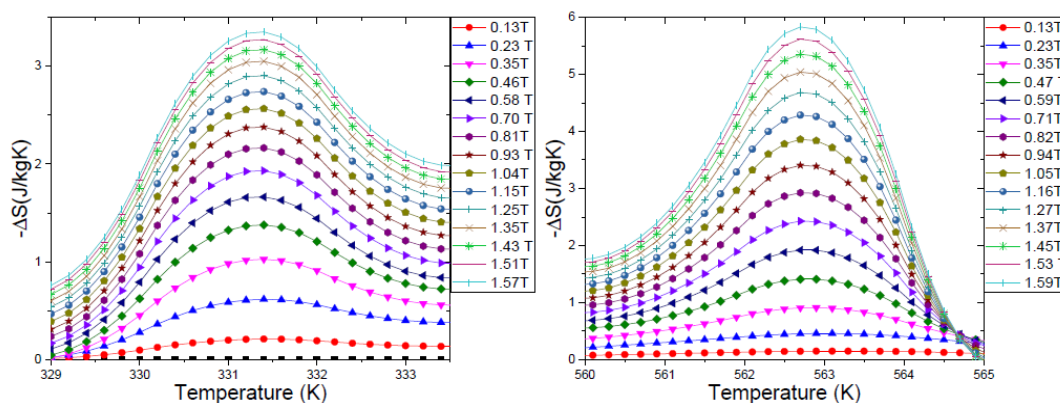


Figure IV. 16 : Variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S(T)$  en fonction de la température et du champ magnétique de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite).

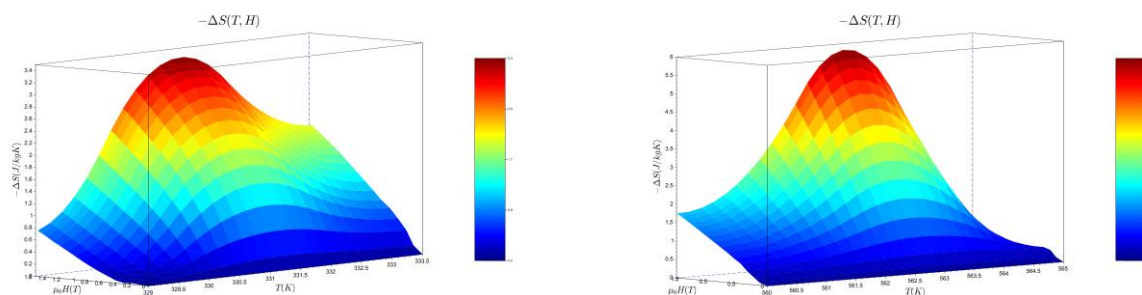


Figure IV. 17 : Variations de l'entropie magnétique en fonction de la température et de champs magnétiques appliqués pour les deux alliages étudiés:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite). (graphe en 3D)

Les  $M_s$  calculés à partir des courbes  $M(H)$  (à saturation) sont présentés dans le tableau IV.4. Nous avons constaté que dans notre cas, la substitution du fer par le cobalt a pour effet d'augmenter  $M_s$  de  $89.5 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  à  $104 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ . Ainsi, ces résultats confirment la tendance suggérée, que la substitution du fer par le cobalt, améliore les propriétés magnétiques. A partir de la même loi d'approche à la saturation on peut aussi calculer la constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_a$  pour nos composés.

Pour faire ce calcul l'équation suivante peut être utilisée [68].

$$K_a = M_s \cdot \sqrt{b \cdot \frac{10^5}{8}} \quad (\text{IV.8})$$

En outre, nous avons également déterminé la puissance relative de refroidissement (RCP) pour les deux composés. Pour cela, nous avons utilisé les deux méthodes les plus populaires :

$$RCP_1 = -\Delta S_{\max} \cdot \delta T_{FWHM} \quad (\text{IV.9})$$

Dont  $-\Delta S_{\max}$  est la valeur maximale de la variation d'entropie  $\Delta S$  et  $\delta T_{FWHM}$  est la largeur maximale à mi-hauteur de  $\Delta S(T)$  [69].

$$RCP_2 = - \int_{\delta T_{FWHM}(\min)}^{\delta T_{FWHM}(\max)} \Delta S dT \quad (\text{IV.10})$$

RCP est l'intégrale de  $\Delta S$  délimitée par les limites fixées par la largeur de la FWHM. A titre d'exemple, nous avons montré sur la figure IV.18, la détermination des deux méthodes RCP sur la surface  $-\Delta S(T)$  à  $T = 1,6T$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ . La ligne droite horizontale rouge est l'emplacement du FWHM, et les deux lignes verticales rouges délimitant les limites supérieure et inférieure de l'intégrale pour le calcul de  $RCP_2$ . Les résultats sont donnés dans le tableau IV.4 avec 11,6 J/kg et 16 J/kg pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  respectivement, pour  $RCP_1$  et 9,3 J/kg et 12,8 J/kg pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  respectivement, pour  $RCP_2$ .



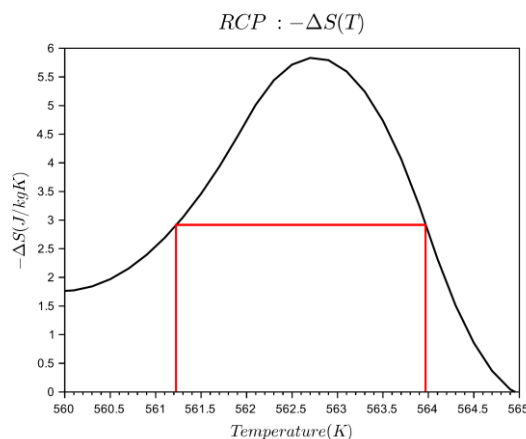


Figure IV. 18 : Exemple de calcul RCP sur une surface  $\Delta S$  de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  ( $H = 1,59\text{T}$ ) Enfin, nous avons également étudié la nature de transition magnétique de nos deux composés.

#### IV.6. Conclusion partielle

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'existence d'une solution solide polycristalline  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  pour différentes teneurs en cobalt  $x = 0, 1, 2, 3$  et 4. Cette solution solide est obtenue par fusion suivie d'un recuit d'une semaine. L'analyse par diffraction des rayons X des composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  montre la présence d'une seule phase de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  et de structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ).

A l'aide de l'affinement Rietveld, nous avons pu déterminer les paramètres cristallographiques de ces composés pour chaque teneur en cobalt étudiée. On a remarqué que l'effet du Co sur les paramètres de maille est assez faible jusqu'à  $x = 4$  : le paramètre  $a$  montre une tendance à la diminution,  $\Delta a/a \approx -5,6 \times 10^{-4}$  par atome de cobalt, par contre le paramètre  $c$  augmente légèrement  $\Delta c/c = 9,3 \cdot 10^{-4}$  par atome de cobalt, mais le rapport  $c/a$  et le volume sont presque constants.

La température de Curie est le résultat de deux effets : un effet magnéto-volumique [5,6] lié aux distances Fe-Fe et un effet électronique lié au remplissage de la bande  $3d$  du fer. Pour le système étudié, le volume de la maille reste constant en fonction du taux de substitution du cobalt, cela montre que l'effet électronique domine l'effet magnéto-volumique.

L'étude des propriétés magnétiques montre que l'aimantation à saturation  $M_s$ , la variation d'entropie  $\Delta S$  et la constante d'anisotropie  $K_a$  augmentent. On explique cette augmentation par les interactions Co-Co qui deviennent plus fortes.

## Références

- [1] K. H. J. Buschow. Rep. Prog. Phys., 40:1179, 1977.
- [3] O. Kalogirou, C. Sarafidis, K. G. Efthimiadis, and M. Gjoka. J. Alloys Compd., 423:4-9, 2006.
- [4] X. J. Li, X. F. Liu, J. Y. Lv, S. B. Han, D. P. Nie, Z. B. Hu, Z. B. Yuan, and D. F. Chen. J. Alloys Compd., 438:21-24, 2007.
- [5] S. Sab, L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, N. H. Dan, and N. X. Phuc. 15:5615, 2003.
- [6] L. Bessais, S. Sab, C. Djega-Mariadassou, N. H. Dan, and N. X. Phuc. Phys. Rev. B, 70:134401, 2004.
- [7] L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, V. H. Ky, and N. X. Phuc. Journal of alloys and compounds, 426(1):22,25, 2006.
- [8] L. Bessais and C. Djega-Mariadassou. Phys. Rev. B, 63:054412, 2001.
- [9] S. Khazzan, L. Bessais, G. Van Tendeloo, and N. Mliki. J. Magn. Mater., 363:125,132, 2014.
- [10] L. Bessais, E. Dorolti, and C. Djega-Mariadassou. J. Appl. Phys., 97:013902, 2005.
- [11] B. P. Hu and S. G. Zhong. 35:352, 1986.
- [12] K. Mandal, A. Yan, P. Kersch, A. Handstein, O. Guteisch, and K. H. Muller. J. Phys. D, 37:2628, 2004.
- [13] S. Charfeddine, K. Zehani, L. Bessais, and A. Korchef. 238:15{20, 2016.
- [14] Dan'kov S Yu, Ivchenko VV, Tishin AM, Gschneidner Jr KA, Pecharsky VK. Adv Cryog Eng 2000;46:397.
- [15] Mandal K, Yan A, Kersch P, Handstein A, Gutfleisch O, Müller KH. J Phys D 2004;37:2628
- [16] Givord G, Lemaire R, James WJ, Moreau J-M, Shah JS. IEEE Trans Mag 1971;MAG-7:657.
- [17] Givord G, Lemaire R. IEEE Trans Mag 1974;MAG-10:109.
- [18] Arnold Z, Kamara' d J, Morello' n L, Ibarra MR. J Appl Phys 1997;81:5693.
- [19] Brouha M, Buschow KHJ, Miedema AR. IEEE Trans Mag 1974;MAG-10:182
- [20] Brouha M, Buschow KHJ, Miedema AR. IEEE Trans Mag ;1974;MAG-10:182.
- [21] Tishin AM, Spichkin YI. The magnetocaloric effect and its applications. Bristol: IOP Publishing; 2003.

- [22] Gorria P, Sa´nchez Llamazares JL, A ´lvarez P, Pe´rez MJ, Sa´nchez Marcos J, Blanco JA. *J Phys D: Appl Phys* 2008;41:192003.
- [23] D. Givord, R. Lemaire. *IEEE Trans. Magn.*, 10 :109, 1974.
- [24] K. H. J. Buschow, F. R. Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishing, 2003.
- [25] B.G Shen, F.W.Wong, H.Y. Gong, Z.H. Cheng, B.Ling, and J.X.Zhang.*J.Phys :Condens Matter*,7 :883,1995.
- [26] 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 comd*,221 :248,1995.
- [27] D. Givord and D. Courtois, *J.Magn. Magn. Mater.* 196, 684 (1999).
- [28] Z. W. Li., X.Z. Zhou and A.H. Morrish, *Phys. Rev. B* 51, 2891 (1995).
- [29] C. Lin, Y.X. Sun, Z.X. Liu, H.W. Jiang and Z. X. Liu, H.W. Jiang and Z. H. Liu,*IEEE Trans. Magn.* 28, 2844 (1992).
- [30] R. F. Sabirianov and S.S. Jaswal, *J.Appl.Phys.* 79, 5942 (1996).  
Chapitre I. Etude structurale et magnétique des composés  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Six}$   
35
- [31] W.B.Yelon, Z.Hu, W.J.James and G.K.Marasinghe, *J. Appl.Phys.* 79,5939, (1996).
- [32] S Khazzan, N Mliki, L Bessais, and C Djega-Mariadassou. *J. Magn. Magn. Mater.*, 322(2):224-229, 2010.
- [33] C. Djega-Mariadassou, L. Bessais, A. Nandra, and E. Burzo. *Phys. Rev. B*, 68:24406, 2003.
- [34] K. Younsi, V. Russier, and L. Bessais. *J. Appl. Phys.*, 107:083916, 2010.
- [35] A.Teresiak, M. Kubis, N. Mattern, K. H. Muller, and B. Wolf. *J. Alloys Compd.*, 319:168,2001.
- [36] R. A. Dunlap, G. R. MacKay, and Z. Wang. *J. Alloys Compd.*, 260:28, 1997.
- [37] R. F. Sabirianov and S. S. Jaswal. *J. Appl. Phys.*, 79:5942, 1996.
- [38] W. B. Yelon, Z. Hu, W. J. James, and G. K. Marasinghe. *J. Appl. Phys.*, 79:5939, 1996.
- [39] Z. M. Chen, G. C. Hadjipanayis, M. Daniel, M. Digas, A. Moukarika, and V. Papaefthymiou.*J. Magn. Magn. Mater.*, 177:1109, 1998.
- [40] L. Bessais, K. Younsi, S. Khazzan, and N. Mliki. *Intermetallics*, 19(7):997{1004, 2011.
- [41] N.Dhahri, A.Dhahri, J.Dhahri, E.Hlil, E.Dhahri. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 326 (2013) 129–137.

- [42] Z. W. Li., X.Z. Zhou and A.H. Morrish, Phys. Rev. B 51, 2891 (1995).
- [43] C. Lin, Y.X. Sun, Z.X. Liu, H.W. Jiang and Z. X. Liu, H.W. Jiang and Z. H. Liu, IEEE Trans. Magn. 28, 2844 (1992).
- [44] Thèse de A. Nandra, soutenance 2003, étude structurale et magnétique d'alliages nanocristallins  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Six}$  et de leurs précurseurs hors équilibre  $\text{SmFe}_{9-y}\text{Si}_y$  non carburés et carburés .
- [45] Z.Y. Ren, W.Y.Lee, C.D. Qin, D.H.L. Ng and X.Y.Ma, J. Appl.Phys. 85,4672 (1999).
- [46] F.M. Yang, W Gong and G.C. Hadjipanayis, J. Appl.Phys.76, 6156 (1994).
- [47] D.M. Zhang, Y. H. Gao, B.M. Yu, C. Q. Tang, N. Tang, X.P. Zhong, W.C. Lin, F.M.Yang and F.R. de Boer, J. Appl.Phys. 76,7452 (1994).
- [48] E. Burzo, Solid State Commun, 89, 519 (1994).
- [49] D. Middleton, S. Mishra, G. Long, O. Pringle, Z. Hu, W. Yelon, F. Grandjean and K.H.J. Buschow, J. Appl. Phys. 78, 5568 (1995).
- [50] R. F. Sabirianov and S.S. Jaswal, J. Appl. Phys. 79, 5942 (1996).
- [51] W.B.Yelon, Z.Hu, W.J.James and G.K.Marasinghe, J. Appl. Phys. 79,5939, (1996).
- [52] C. Lin, Y. X. Sun, Z.X. Liu, H.W. Jiang, J.L. Yang, B.S.Zhang and Y.F.Deng, Solid State Commun. 81 299 (1992).
- [53] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192, 55 (1993).
- [54] M.Z. Huang, W.Y.Ching and Z.Q.Gu J. Appl.Phys. 81, 5112 (1997).
- [55] C.Djega-Mariadassou, L.Bessais, and A.Nandra.Phy.Rev.B.65(2001)014419.
- [56] L.Bessais, E.Dorolli, and C.Djega .Mariadassou .J.Appl.Phys,97(2005)013902.
- [57] L. Nehdi, L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, M. Abdellaoui, and H. Zarrouk. J. Alloys Comps 351(2003)24.
- [58] C. Djega-Mariadassou, L. Bessais, A. Nandra, and E. Burzo. Phys. Rev. B, 68:24406, 2003.
- [59] Gary J. Long, O. A. Pringle, F. Grandjean, and K. H. J. Buschow. J. Appl. Phys., 72:4845,1992.
- [60] L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, H. Lassri, and N. Mliki. J. Appl. Phys., 106:103904, 2009.
- [61] C. Djega-Mariadassou, L. Bessais, A. Nandra, J. M. Greneche, and E. Burzo. Phys. Rev. B,65:14419, 2001.
- [62] L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, A. Nandra, M. D. Appay, and E. Burzo. Phys. Rev. B,

1669:64402, 2004.

[63] Z. Hu, W. B. Yelon, S. Mishra, Gary J. Long, O. A. Pringle, D. P. Middleton, K. H. J. Buschow, and F. Grandjean. J. Appl. Phys., 76:443, 1994.

[64] P. E. Brommer. Physica B , 154:197, 1989.

[65] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Institute of Physics Publishing, Dordrecht, 2003.

[66] H.Chen, Y.Zhang, J.Han, H.Du, Ch.Wang, Y.Yong. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320(2008)1382-1384.

[67] K.Zehani,R.Guetari,N.Mliki,L.Bessais. Physics procedia volume 75,2015,pages 1435-1441.

[68] L. Néel. J. Phys. Radium, 9:148, 1948.

[69] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner. J. Appl. Phys., 86:565, 1999.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre général de la construction de diagramme de phases ternaire et de l'étude structurale et magnétique de composés intermétallique à base de terre rare et de métaux de transition en vue d'application dans la recherche fondamentale ainsi que dans le domaine de la réfrigération magnétique. De grandes diversités de structures cristallographiques et comportement magnétiques ont été rencontrées.

Présentement, la problématique tourne autour des systèmes de réfrigération destinés au grand public à cause de leur coût qui reste encore très élevé. Cette problématique nous a motivée à la recherche de nouveaux matériaux moins coûteux et propres avec un effet magnétocalorique élevé sous des champs magnétiques pas trop élevés tels que ceux produits par des aimants permanents.

L'objectif de ce travail est donc de construire un diagramme de phases ternaires Nd-Fe-Co, d'élaborer et étudier les nouveaux matériaux magnétocaloriques en vue d'une application éventuelle. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes ainsi intéressés principalement à l'élaboration et l'étude des composés binaires et ternaire présentés dans ces diagrammes : des alliages intermétalliques binaires à base de terres rares ainsi que leurs dérivés substitués par le Fe/Co. Nous avons déterminé leurs propriétés structurale et magnétique dans la plupart des intermétalliques. Un traitement systématique des données a été effectué sur toutes les données expérimentales et un calcul des différentes grandeurs a été mené avec succès. Nous avons ainsi réussi à synthétiser plusieurs systèmes intermétalliques présentant des propriétés physiques intéressantes et ce en élaborant aussi bien des échantillons à l'état massif en se focalisant, particulièrement, sur l'effet magnétocalorique.

Les travaux relatifs dans le diagramme Nd-Fe-Co ont permis de mettre en évidence neuf solutions solides :

. Les systèmes étudiés sont alors

\*Deux solutions solides ont été identifiées, il s'agit de  $\alpha(\text{FeCo})$  (de type W)  $0 < x < 71$  at.% et  $\gamma(\text{FeCo})$  (de type Cu) avec  $x > 81$  at.%

\* Les composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$  forment une série discontinue de 2 gammes de 100-69,9 at. % Fe et 48,1-0 at.% Fe de solutions solides.

\*Le  $\text{NdCo}_{5-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{CaCu}_5$ ,  $P_6/mmm$ ) a une gamme de solubilité de 0 à 10% de Fe.

\* $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $P6_3/mmc$ ) a une gamme de solubilité de 14,28 at. % Fe.

\* $\text{Nd}_5\text{Co}_{19-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ,  $R\bar{3}m$ ) a une gamme de solubilité de 10 at. % Fe.

\*  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{PuNi}_3$ ,  $R\bar{3}m$ )  $0 \leq x \leq 50$  at. % Fe.

\*  $\text{NdCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{MgCu}_2$ ,  $Fd\bar{3}m$ ) est 34,82 at. % Fe.

\*  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$  (de type  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $R\bar{3}m$ ) est 25 at. % Fe et 20 at. % Fe, respectivement.

Nos travaux effectués sur ces systèmes ternaires ont permis de délimiter l'extension des solutions solides.

A l'issue de ces travaux, plusieurs solutions solides ont été découvertes pour la première fois. Leurs propriétés structurales ont été étudiées. Nous avons mis en évidence la stabilisation et l'existence de tous les binaires cristallisant avec des structures types caractéristiques aux intermétalliques et qui sont en bon accord avec la littérature. De grandes diversités de structures cristallographiques ont été rencontrées.

Néanmoins, ce sujet reste un sujet très riche en perspectives. En effet, nous envisageons de mener :

- \* une étude par diffraction des neutrons en température pour étudier l'éventuel effet magnétoélastique.
- \* une étude en absorption des rayons X.
- \* une étude par spectroscopie Mössbauer afin de confirmer le site de substitution du cobalt et trouver également les différents paramètres hyperfins de ces phases et surtout le moment magnétique par le site cristallographique inéquivalent.

D'autre part, un nouveau projet consiste à étudier notre diagramme par la méthode Calphad ainsi de varier la température de recuit afin de savoir les nouvelles limites des solutions solides étudiées dans cette thèse.

# Annexe I

## I.1. Entropie magnétique

Les propriétés thermodynamiques d'un système, où T et P sont imposés, sont décrites par l'énergie libre de Gibbs G. Pour un système magnétique, elle est définie à pression constante par une fonction de la température T, de la pression P et du champ H :

$$G(P, H, T) = U - TS + PV - \mu_0 MH \quad (\text{I.1})$$

Avec  $\mu_0$  : perméabilité magnétique dans le vide

U : l'énergie interne du système

P, H et T : variables intensives (pression, champ magnétique et température)

V, M et S : variables extensives (volume, aimantation et entropie)

La différentielle totale de G s'écrit :

$$dG(P, H, T) = dU + TdS - SdT + PdV + VdP - \mu_0 MdH + \mu_0 HdM \quad (\text{I.2})$$

D'autre part, on peut écrire :

$$dG(P, H, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} dH \quad (\text{I.3})$$

En identifiant les deux équations (I.3) et (I.4), on retrouve d'une part la variation de l'énergie interne :

$$dU = TdS - \mu_0 HdM - PdV \quad (\text{I.4})$$

Et d'autre part, dG qui se réduit à :

$$dG(P, H, T) = VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (\text{I.5})$$

En utilisant les équations (I.4) et (I.5), on a :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} \quad (\text{I.6})$$

$$\mu_0 M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{P,T} \quad (\text{I.7})$$

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H} \quad (\text{I.8})$$

En dérivant les équations (I.7) et (I.8), on obtient la relation de Maxwell :

$$\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right) = -\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)$$

D'où :



$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (\text{I.9})$$

## I.2. Variation d'entropie magnétique $\Delta S_M$

Pour une transformation isotherme, on intègre la relation précédente entre deux valeurs du champ magnétique  $H_1$  et  $H_2$  :

$$\int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH = \Delta S(T, \Delta H) \quad (\text{I.10})$$

Cette variation d'entropie est souvent appelée variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  puisque l'application d'un champ magnétique agit uniquement sur l'ordre magnétique, et on peut donc écrire :

$$\int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH = \Delta S_M(T, \Delta H) \quad (\text{I.11})$$

L'équation (I.10) montre que la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et à la variation du champ magnétique.

Si le champ varie entre 0 et  $H$ , alors l'équation (I.10) s'écrit :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (\text{I.12})$$

La variation d'entropie magnétique peut ainsi être déterminée expérimentalement après intégration des isothermes d'aimantation.

## Variation adiabatique de la température

L'équation (I.12) montre que la variation d'entropie magnétique est proportionnelle d'une part, à la variation du champ magnétique. En combinant l'équation (I.9) avec l'équation

$$TdS = T(\partial S/\partial T)_H dT + T(\partial S/\partial H)_T dH.$$

On obtient que l'augmentation infinitésimale adiabatique de la température dans le cas d'un processus réversible adiabatique et isobare soit :

$$dT = - \left( \frac{T}{C_H} \right) \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{I.13})$$

Par conséquent, l'augmentation adiabatique de la température est directement proportionnelle à la température, à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant, à la variation du champ magnétique et également à l'inverse de la capacité calorifique ( $C_H$ ) à champ constant. L'intégration de l'équation 1.1.14 donne alors l'expression de l'EMC :

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \frac{T}{C_H} \int_{H_{min}}^{H_{max}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (\text{I.14})$$

## I.3. Puissance froide relative (Puissance frigorifique)

La valeur de  $\Delta S_M$  donne accès à un critère important pour la sélection des matériaux magnétocaloriques : Puissance froide relative (Relative Cooling Power (RCP)). Cette puissance correspond à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur et est définie, pour un champ magnétique donné, par la relation :

$$RCP = -\Delta S_M^{max} \partial T_{FWHM} \quad (1.15)$$

Où  $\Delta S_M^{max}$  est la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique et  $\partial T_{FWHM}$  la largeur à mi-hauteur maximale du pic de  $\Delta S_M$  correspondant (figure I.18).

## V.4 Conditions pour obtenir une anisotropie uniaxiale

L'anisotropie magnétocristalline représente l'énergie nécessaire pour orienter les moments magnétiques atomiques suivant la direction des axes cristallographiques. La direction suivant laquelle elle est minimale, est dite direction de facile aimantation. Elle trouve son origine dans le couplage spin-orbite dans le potentiel cristallin qui dépend de la symétrie de la maille cristallographique.

L'anisotropie des composés de type R-T résulte de la combinaison des anisotropies des deux éléments R et T : R avec une anisotropie uniaxiale et l'anisotropie planaire associée à T. Cette dernière est en général prépondérante à haute température ( $>T_C$ ), alors qu'à basse température, l'anisotropie de la terre rare 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. L'asphéricité de cette couche est caractérisée par le signe d'un coefficient de deuxième ordre appelé coefficient de Stevens, noté  $\alpha_j$ , qui peut être positif lorsque la distribution est allongée dans la direction du moment, ou négatif lorsque la direction est aplatie perpendiculairement à la direction du moment. 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 [1] :

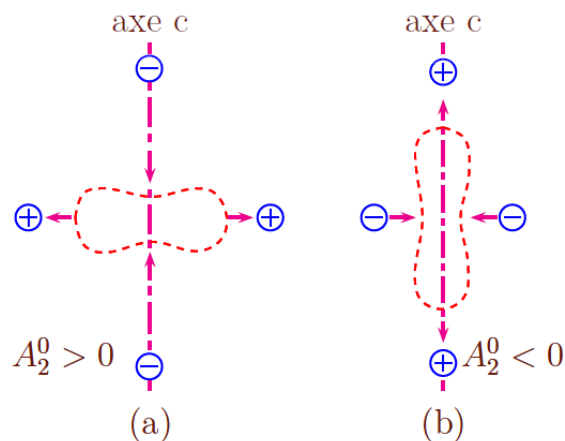


Figure I.2 Potentiel électrique créé par l'environnement cristallin dans les structures uniaxiales : (a) environnement aplati, perpendiculaire à l'axe c. (b) environnement allongé le long de l'axe c.

\* $A_2^0 > 0$  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).

Pour que l'axe c de la structure uniaxe soit de facile aimantation, on doit satisfaire la condition suivante :  $\alpha_j < A_2^0$ . Dans ce cas on doit avoir  $A_2^0 < 0$  (cas de  $R_2Fe_{14}B$ ) avec  $\alpha_j > 0$  (Nd ou Pr), (Figure 1.5.a), ou  $A_2^0 > 0$  (cas de la structure  $RCO_5$ ) avec  $\alpha_j < 0$  (Sm), (Figure 1.5.b). Le paramètre  $A_2^0$  est positif, le coefficient de Stevens du samarium est positif, 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, l'anisotropie planaire du fer diminue. L'anisotropie axiale l'emporte et le composé montre globalement une anisotropie uni axiale.

Dans le cas de l'insertion du carbone dans la maille, le potentiel du 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 uni axiale.

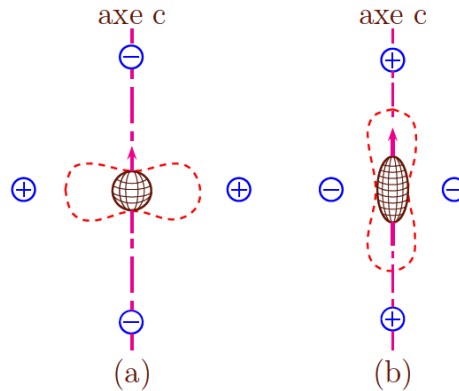


Figure V.3 : Condition indispensable à l'obtention d'un axe de facile aimantation : (a) :  $A_2^0 < 0$  et  $\alpha_j > 0$  ; (b) :  $A_2^0 > 0$  et  $\alpha_j < 0$ .

### I.4 Les nanomatériaux magnétiques :

Les nanomatériaux sont constitués de cristallites dont la taille peut se situer dans l'intervalle 1-100 nm [2, 3], ils peuvent être monophasés ou polyphasés. Selon leur dimension, les nanomatériaux sont classés en quatre types [4] :

- \* Dimension zéro (clusters d'atomes (nanoparticules)).
- \* 1 dimension (nanofils, nanorubans).
- \* 2 dimensions (couches minces / multicouches dont l'épaisseur est nanométrique).
- \* 3 dimensions (matériaux massifs).

Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers, utilisés notamment pour de nouvelles applications technologiques.

Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés à la surface, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [5]. Les matériaux nanocristallins ont des propriétés différentes de celles des matériaux ayant des tailles de grain plus grandes. Les techniques d'obtention processus [2, 3, 5]. Dans le tableau I.1 sont énumérées ces techniques.

Tableau I.1 Classification des techniques utilisées pour l'obtention des matériaux nanocristallins [2, 3].

Phase de départ	Technique de l'obtention
vapeur	Dépôt physique des vapeurs, dépôt chimique en phase vapeurs, condensation de gaz inertes, pulvérisation, procédé plasma, ablation laser
liquide	Électrodéposition, solidification rapide, processus sol-gel
Solide	Électrodéposition, solidification rapide, processus sol-gel

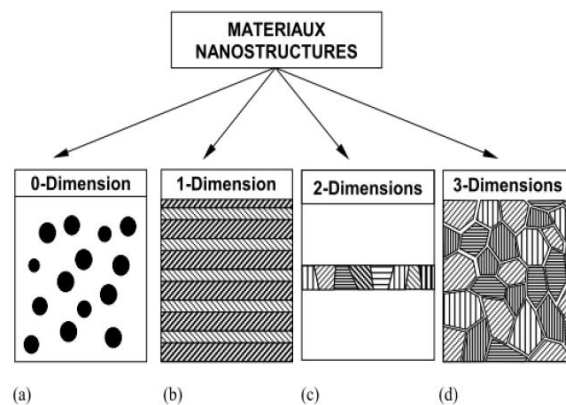


Figure V.4 : Représentation des quatre types de matériaux nanostructurés, d'après R.W.Siegel [4].

Récemment, la technique de broyage à haute énergie suivie d'un recuit est aussi utilisée pour produire des poudres nanocristallines à haute coercitivité. La technique dite de mécano synthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages pour les mixer de façon uniforme. La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques.

## **Références**

- [1] Q. Qi, Y. P. Li, J. M. D. Coey. J. Phys. : Condens. Matter, 4 :8209, 1992.
- [2] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol.40 :41-64, 1995.
- [3] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci. Eng. R45 : 1, 2004.
- [4] R W Siegel, Nanostructured. Materials, 3 :1, 1993.
- [5] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 :161, 1996.

## Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Données élémentaires sur les composés unaires et binaires stables à 800°C Nd-Fe.....	17
Tableau I. 2 : Données élémentaires sur les composés unaires et binaires stables à 800°C Nd-Co .....	22
Tableau I. 3 : Liste des composés. Le groupe d'espace et les paramètres de maille du Nd-Co-Si système ternaire. ....	23
Tableau I. 4 : Données élémentaires sur les composés unaires et binaires stables à 800°C Fe-Co .....	27
Tableau I. 5 : Les positions équivalentes des structures MgCu <sub>2</sub> et CaCu <sub>5</sub> dans la structure PuNi <sub>3</sub> .....	34
Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits commerciaux utilisés lors des synthèses .....	57
Tableau III. 1 : Données cristallographiques des composés stables .....	90
Tableau III. 2 : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase Nd <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> . .....	97
Tableau III. 3 (a) : Paramètres cristallographiques de la solution solide Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17-x</sub> Co <sub>x</sub> (x=16)99	
Tableau III. 4 (a) : Paramètres cristallographiques de la solution solide Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17-x</sub> Co <sub>x</sub> (x=12) .....	100
Tableau III. 5 : Paramètres cristallographiques de la solution solide Nd <sub>2</sub> Co <sub>17-x</sub> Fe <sub>x</sub> (x=0, 1, 5) .....	102
Tableau III. 6 : Coordonnées atomiques de NdCo <sub>5</sub> . ....	107
Tableau III. 7 : Description des empilements des couches [A <sub>2</sub> B <sub>4</sub> ]/n[AB <sub>5</sub> ] en fonction du composé [26]. ....	110
Tableau III. 8 : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase Nd <sub>5</sub> Fe <sub>1,5</sub> Co <sub>17,5</sub> recuit à 800°C. ....	112
Tableau III. 9 : (a) : paramètres cristallographiques de Nd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> .....	119
Tableau III. 10 (b) : Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase .....	119
Tableau III. 11 (a) : Paramètres cristallographiques de la solution solide Nd <sub>2</sub> Co <sub>7-x</sub> Fe <sub>x</sub> (x=1) .....	120
Tableau III. 12 (a) : Paramètres cristallographiques de NdCo <sub>3</sub> .....	122
Tableau III. 13 : Les équilibres bi-phasique et tri-phasique dans le diagramme Nd-Fe-Co. .	126

Tableau IV. 1 : Résultats de l'analyse cristallographique par la technique de Rietveld : a et c-  
paramètres de maille, RB et  $\chi^2$  - facteurs d'accord associés au meilleur affinement,  $\chi$  et z-  
paramètres de position atomique..... 141

Tableau IV. 2 : Distances interatomiques et nombre du fer voisins pour Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (R $\bar{3}m$ ) de  
type Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>. Les distances sont calculées dans un rayon de la sphère de coordination égal à  
2,81(Å). ..... 147

Tableau IV. 3 : Paramètres hyperfin, les volumes CWS et le moment magnétique par site de  
fer (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>). ..... 149

Tableau IV. 4 : Valeurs de TC, M<sub>S</sub>, K,  $\Delta S_{Max}$  et RCP (calculé par deux méthodes) pour les  
deux alliages Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> et Nd<sub>2</sub>Fe<sub>15</sub>Co<sub>2</sub>. ..... 153



## Liste des figures

Figure I. 1 : Diagramme de phase binaire fer-néodyme [2] .....	17
Figure I. 2 : Structure cristalline du composé Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> .....	18
Figure I. 3 : les différents types de structure du fer.....	18
Figure I. 4 : Coupe isotherme à 900 °C du système Fe-Pt-Nd [6] .....	18
Figure I. 5 : Coupe isotherme à 800°C du système Nd-Fe-Sb [7] .....	20
Figure I. 6 : Coupe isotherme à 1100°C du système Nd-Fe-Re [8] .....	20
Figure I. 7 : Diagramme de phase binaire Cobalt-Néodyme [9].....	21
Figure I. 8 : La distribution de phase du système ternaire Nd-Co-Si dans la région riche en Co. [17] à 800 °C. ....	23
Figure I. 9 : La variation des paramètres de maille a et c et du volume de maille v par rapport à la teneur en Si (x) pour NdCo <sub>13-x</sub> Si <sub>x</sub> [17] .....	24
Figure I. 10 : Section isotherme Nd-Co-Si à 800°C. A : NdCoSi. B: NdCo <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> , C: NdCo <sub>2</sub> .Si <sub>16</sub> , D: NdCoSi <sub>2</sub> , E: NdCoSi <sub>3</sub> . Les solutions solides NdCo <sub>13-x</sub> Si <sub>x</sub> , NdCo <sub>11-x</sub> Si <sub>x</sub> et Nd <sub>2</sub> Co <sub>17-x</sub> Si <sub>x</sub> sont indiquées par des points noirs. [17].....	25
Figure I. 11 : La section isotherme Co-Pr-Nd à 500°C avec (Co > 40 % at.). Les points noirs représentent la région monophasée et les points noirs et blancs représentent la région biphasique [24]......	26
Figure I. 12 : Diagramme de phase binaire Fer-Cobalt [25] .....	27
Figure I. 13 : Section isotherme du système Gd-Co-Fe à 873 K [27].....	28
Figure I. 14 : Section isotherme du système Ho-Co-Fe à 773 K. [32].....	29
Figure I. 15 : Variation des paramètres de maille a (nm) en fonction du taux de Co x [32]....	30
Figure I. 16 : Image MEB de l'échantillon n°69 (Ho <sub>20.7</sub> Co <sub>30</sub> Fe <sub>49.3</sub> ) [32] .....	31
Figure I. 17 : Section isotherme du système Pr-Co-Fe à 773 K [36] .....	31
Figure I. 18 : Représentation schématique des structures des composés RM <sub>n</sub> dérivant de la structure hexagonale RM <sub>5</sub> [38]. ....	32
Figure I. 19 : Les briques élémentaires C, L <sub>1</sub> et L <sub>2</sub> à partir des 3 structures type : CaCu <sub>5</sub> , MgCu <sub>2</sub> et MgZn <sub>2</sub> . ....	33
Figure I. 20 : Représentation schématique des composés RM <sub>3</sub> en structures rhomboédrique de type PuNi <sub>3</sub> et hexagonale de type CeNi <sub>3</sub> avec des empilements de RM <sub>5</sub> et RM <sub>2</sub> . ....	35
Figure I. 21 : Représentation schématique des composés R <sub>2</sub> M <sub>7</sub> en structures rhomboédrique de type Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> et hexagonale de type Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> avec des empilements de RM <sub>5</sub> et RM <sub>2</sub> . ....	36
Figure I. 22 : Structure cristalline et la succession du composé Nd <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> .....	36

Figure I. 23 : Structure cristalline et la succession des composés (a) $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ , (b) $\text{NdCo}_3$ et (c) $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ .....	37
Figure I. 24 : Réseau de spins et variation thermique de $1/\chi$ correspondant aux différents comportements magnétiques .....	39
Figure I. 25 : (a) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux (1.2.1), (b) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur (1.2.2). .....	42
Figure I. 26 : Représentation simplifiée du mécanisme de couplage magnétique pour les composés intermétalliques [54].....	46
Figure I. 27 : Schéma du principe de l'effet magnéto-calorique. ....	48
Figure I. 28 : Schéma du principe de l'équivalence de la réfrigération magnétique avec la réfrigération classique. ....	48
Figure I. 29 : Figure reprise du brevet de Barclay décrivant les étapes du cycle à régénération active [55].Les courbes représentent la température en fonction de la distance dans le matériau actif. Le passage du fluide dans le matériau décale le gradient de température. ....	50
Figure II. 1 : Tube de Silice scellé en quartz contenant l'échantillon pour recuit. ....	57
Figure II. 2 : néodyme et cobalt coupés en morceaux.....	58
Figure II. 3 : Photographie du four à arc .....	58
Figure II. 4 : Boîte à gants.....	59
Figure II. 5 : Tube de silice scellé contenant l'échantillon pour recuit.....	60
Figure II. 6 : Échantillons disposés dans des porte-échantillons métalliques pour l'analyse MEB .....	61
Figure II. 7 : Fours tubulaires à résistance .....	62
Figure II. 8 : Schéma du diffractomètre en géométrie $\theta-\theta$ .....	63
Figure II. 9 : Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires (hkl). ....	64
Figure II. 10 : Photographie de l'appareil RX.....	66
Figure II. 11 : Configuration du diffractomètre INEL. ....	67
Figure II. 12 : Schéma de MEB conventionnel JSM 6400.....	69
Figure II. 13 : Schéma de fonctionnement de MEB.....	69
Figure II. 14 : Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon .....	70
Figure II. 15 : Poire de diffusion .....	70
Figure II. 16 : interaction électron-matière .....	71
Figure II. 17 : Spectrométrie EDS : Cristal ( détecteur).....	73

Figure II. 18 : Spectres de l'alliage Nd <sub>0,41</sub> Fe <sub>3,1</sub> Co <sub>6,4</sub> (analyse globale) .....	73
Figure II. 19 : Image par électrons rétrodiffusés (composition) .....	74
Figure II. 20 : Photographie du Magnéto/susceptomètre différentiel DSM-8. ....	79
Figure III. 1 : Phases binaires précédemment répertoriées dans quelques systèmes ternaires. 86	
Figure III. 2 : Mode de représentation du diagramme ternaire. ....	87
Figure III. 3 : Tracé d'une coupe isoplèthe (X <sub>Nd</sub> =constante) : Représentation des solutions solide de substitutions .....	88
Figure III. 4 : Tracé d'une coupe isoplèthe (X <sub>Nd</sub> / X <sub>Co</sub> =constante) : Tracé des solutions solides lacunaires.....	88
Figure III. 5 : Construction d'une partie du diagramme Nd-Fe-Co. ....	89
Figure III. 6 : section isotherme à 800°C du diagramme de phase Nd-Fe-Co. ....	91
Figure III. 7 : (a) : Diffractogramme de l'alliage de composition nominale Nd:3Co .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Bookmark not defined.</b>	
Figure III. 8 : Spectres EDX qui attestent l'existence de Nd <sub>3</sub> Co accompagnée par des impuretés qui sont Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et NdCoSi <sub>2</sub> . ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figure III. 9 : (a) Diffractogramme de l'alliage de composition nominale Nd <sub>3,3</sub> Fe <sub>4,2</sub> Co <sub>2,4</sub> situé dans la région 18 (Figure III.6) montrant l'équilibre tri-phasique entre NdCo <sub>3</sub> +NdCo <sub>2</sub> +Nd <sub>3</sub> Co, (b) Image MEB-EDX de l'alliage de composition nominale Nd <sub>3,3</sub> Fe <sub>4,2</sub> Co <sub>2,4</sub> dans la région 18 du diagramme (Figure III.6) montrant la limite des deux solutions solides NdCo <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> et NdCo <sub>3-x</sub> Fe <sub>x</sub> . Les zones en gris clair sont NdCo <sub>2</sub> , les zones en noir les zones en blanc représentent Nd <sub>3</sub> Co. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figure III. 10 : (a) Diffractogramme de l'alliage de composition nominale \Nd <sub>18,28</sub> -Fe <sub>65,4</sub> -Co <sub>63,6</sub> situé dans la région 17 (Figure III.6) montrant l'équilibre bi-phasique entre Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> , NdCo <sub>3</sub> et Nd <sub>3</sub> Co, (b) Image MEB-EDX de l'alliage de composition nominale Nd <sub>18,28</sub> Fe <sub>65,4</sub> Co <sub>6,36</sub> dans la région du diagramme 19 (Figure III.6) .Le fond blanc est Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figure III. 11 : (a) Diffractogramme sur poudre de composition Nd-2.2FeCo-6.8 montrant l'équilibre entre Nd <sub>3</sub> Co et NdCo <sub>2</sub> , (b) Image MEB de l'échantillon indique l'existence des deux phases, le fond blanc est Nd <sub>3</sub> Co et les zones grises sont NdCo <sub>2</sub> . ...	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figure III. 12 : Résultats de DRX pour l'échantillon Nd <sub>2</sub> Co. ...	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

Figure III. 13 : (a) Diffractogramme sur poudre de composition Fe-Co-3 montrant l'équilibre entre $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ et $\text{FeCo}$ , (a) Image MEB de l'échantillon ( $\text{FeCo}_3$ ) indique l'existence des deux phases, le fond gris clair est $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ et les zones sombres sont $\text{FeCo}$ .....	92
Figure III. 14 : Projection de la maille $\gamma$ Fe dans l'espace et selon l'axe a.....	93
Figure III. 15 : Projection de la maille $\alpha$ Fe dans l'espace et selon l'axe a.....	93
Figure III. 16 : Structures de stœchiométrie 2/17 dérivées de $\text{CaCu}_5$ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (R3m) et $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (P6 <sub>3</sub> /mmc) [22].....	94
Figure III. 17 : Structure cristalline de type $\text{R}_2\text{T}_{17}$ : $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (empilement ABCABC). ....	95
Figure III. 18 : Affinement Rietveld pour l'échantillon $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ ( $\chi^2=2,47$ ).....	96
Figure III. 19 : Réseau tridimensionnel des polyèdres de l'atome de néodyme reliés par les sommets et des faces rectangles .....	98
Figure III. 20 : Affinement Rietveld pour l'échantillon $\text{Nd}_2\text{Co}_{16}\text{Fe}$ ( $\chi^2=1,97$ ).....	99
Figure III. 21 : Affinement Rietveld pour l'échantillon $\text{Nd}_2\text{Fe}_5\text{Co}_{12}$ ( $\chi^2=2,32$ ) .....	100
Figure III. 22 : Diffractogramme de poudre montrant les équilibres de la limite inférieure du système $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ . ....	101
Figure III. 23 : (a) Diffractogramme de composition nominale $\text{Nd}_2\text{-Fe}_2\text{-Co}_5$ situé dans la région 8 montrant l'équilibre triphasique entre $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ (ligne verte), $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ (ligne bleu) et $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ (ligne rose), (b) Image MEB-EDX d'une composition nominale $\text{Nd}_2\text{-Fe}_2\text{-Co}_5$ (Figure III.22). Les zones en gris clair sont $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ , les zones en noir représentent $\text{NdCo}_3$ , les zones en blanc représentent $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ .....	102
Figure III. 24 : Variation des paramètres de maille ((a)Å, (c)Å, c/a) de la série $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ (x=17,16,12) en fonction du taux de substitution du fer x. ....	103
Figure III. 25 :(a) Diffractogramme de l'alliage de composition nominale $\text{Nd}_2\text{-Fe}_8\text{-Co}_9$ de la région 10 montrant la limite de la solution solide $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ et l'équilibre triphasique entre $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Fe}_x$ (ligne rouge), $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ (ligne bleue) et $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$ (ligne bleue).....	104
Figure III. 26 :(b) Diffractogramme de l'alliage de composition nominale $\text{Nd}_2\text{-Fe}_8\text{-Co}_9$ situé dans la région montrant l'équilibre triphasique entre $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Fe}_x$ + $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ + $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$ . ....	105
Figure III. 27 : (a) Diffractogramme sur poudre de composition $\text{Nd}_{10,88}\text{Fe}_{69,69}\text{Co}_{19,18}$ montre l'équilibre thermodynamique entre les trois phases $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ et $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$ . ....	106
Figure III. 28 : (b) :Image MEB-EDX de l'alliage de composition nominale $\text{Nd}_{10.88}\text{-Fe}_{69.69}\text{-Co}_{19.18}$ dans la région 14 du diagramme (figure III.6) montrant la limite de la	

solution solide $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ comme phase majoritaire et l'équilibre tri-phasique entre la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ (gris), $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ (gris clair) et $\alpha(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$ (noir). .....	106
Figure III. 29 : Affinement Rietveld pour l'échantillon $\text{NdCo}_5$ ( $\chi^2=2,86$ ). .....	107
Figure III. 30 : Projection de la maille $\text{NdCo}_5$ dans l'espace et selon l'axe a. ....	108
Figure III. 31 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la composition $\text{NdCo}_2$ . .....	109
Figure III. 32 : Projection de la maille $\text{NdCo}_2$ dans l'espace et selon l'axe a. ....	109
Figure III. 33 : Représentation schématique des structures des composés présentant des inter croissances $[\text{A}_2\text{B}_4]/n[\text{AB}_5]$ [27]. .....	110
Figure III. 34 (a) : Diffractogramme sur poudre de la composition initiale $\text{Nd}_{3,97}\text{-Fe}_{2,98}\text{-Co}_{3,04}$ montrant l'équilibre thermodynamique entre les trois phases $\text{NdCo}_3$ , $\text{NdCo}_2$ , $\text{Nd}_3\text{Co}$ . .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figure III. 35 : Affinement Rietveld de l'échantillon $\text{Nd}_5\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{17,5}$ ( $\chi^2=5,7$ ). .....	112
Figure III. 36 : Représentation de la maille $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ suivant l'axe C. ....	113
Figure III. 37 : (a) Diffractogramme sur poudre de la composition initiale $\text{Nd}_{2,2}\text{-Fe}_{1,27}\text{-Co}_{6,52}$ montrant l'équilibre thermodynamique entre les trois phases $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ , $\text{NdCo}_5$ , $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ . ....	114
Figure III. 38 : Représentation schématique des structures des composés présentant des inter croissances $[\text{A}_2\text{B}_4]/n[\text{AB}_5]$ [29]. .....	115
Figure III. 39 : Représentation schématique de la phase $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ en structure hexagonale de type $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ avec les empilements de $\text{NdCo}_5$ de type $\text{CaCu}_5$ et $\text{NdCo}_2$ de type $\text{MgCu}_2$ et $\text{MgZn}_2$ [29]. ....	117
Figure III. 40 : Représentation schématique de la phase $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ en structure rhomboédrique de type $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ avec les empilements de $\text{NdCo}_5$ de type $\text{CaCu}_5$ et $\text{NdCo}_2$ de type $\text{MgCu}_2$ [31] .....	117
Figure III. 41 : Affinement Rietveld de l'échantillon $\text{Nd}_2\text{Co}_7$ ( $\chi^2=2,37$ ). .....	118
Figure III. 42 : Affinement Rietveld de DRX du composé $\text{Nd}_2\text{FeCo}_6$ recuit à $800^\circ\text{C}$ ( $\chi^2=2,26$ ) .....	119
Figure III. 43 : Variation des paramètres de maille ((a)Å, (c)Å,) de la série $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ (x=0, 1) en fonction du taux de substitution en Fe x. ....	121
Figure III. 44 : Maille rhomboédrique $R3m$ du composé $\text{NdCo}_3$ de structure type $\text{PuNi}_3$ . ...	122
Figure III. 45 : Affinement Rietveld de DRX du composé $\text{NdCo}_3$ recuit à $800^\circ\text{C}$ ( $\chi^2=2,57$ ). .....	122
Figure III. 46 : Projection de la maille $\text{NdCo}_3$ dans l'espace et selon l'axe a. ....	123

Figure III. 47 : Diffractogrammes des échantillons  $\text{NdCo}_3$ ,  $\text{NdFe}_2\text{Co}$  et  $\text{NdFe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}$  montrant l'équilibre entre la limite de solutions solide  $\text{NdCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ . ..... 124

Figure III. 48 : Image d'un échantillon soluble mis entre deux intercalaire dans une ampoule scellée. .... 125

Figure III. 49 : section isotherme à  $800^\circ\text{C}$  du diagramme de phase Nd-Fe-Co dont il représente tous les zones qui sont réparties sur 13 régions monophasées, 17 régions biphasées et 11 régions triphasées. .... 126

Figure IV. 1 : Structure cristalline du composé rhomboédrique  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  R3m. .... 138

Figure IV. 2 : Affinement Rietveld pour les 2 échantillons  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  (à droite). .... 139

Figure IV. 3 : Affinement Rietveld de DRX des deux composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16}\text{Co}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite). .... 140

Figure IV. 4 : Affinement Rietveld de DRX du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Co}$  recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant une semaine. .... 140

Figure IV. 5 : Diffractogrammes des échantillons  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=0, 2, 3, 4$  et  $5$ ) recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant une semaine. .... 141

Figure IV. 6 : Structure cristalline et la succession du composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ . .... 142

Figure IV. 7 : Variation des paramètres  $a$  et  $c$  pour les échantillons  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16}\text{Co}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Co}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  selon le taux du cobalt ajouter. .... 144

Figure IV. 8 : Spectres Mössbauer mesurés à température ambiante des deux composés  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  (à droite). La ligne continue noire et le diagramme de dispersion rouge + symbole sont respectivement les spectres calculés et expérimentaux. Les lignes pleines de couleur sont les sept sextuplets utilisés dans le fit. .... 146

Figure IV. 9 : Détermination de l'aimantation en fonction de la température  $M(T)$  pour l'alliage  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  ..... 151

Figure IV. 10 : Détermination de l'aimantation en fonction de la température  $M(T)$  pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  ..... 151

Figure IV. 11 : Détermination de  $T_C$  pour l'alliage  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Co}_3$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_4$  (à droite), en utilisant la première dérivée des  $M(T)$  des courbes. .... 151

Figure IV. 12 : Évolution de la  $T_C$  en fonction du taux du cobalt dans la solution solide  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) ..... 153

Figure IV. 13 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les composés de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite) ..... 154

Figure IV. 14 : Tracés d'Arrott pour les deux alliages:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite). ..... 155

Figure IV. 15 : Les paramètres de Landau  $a(T)$  et  $b(T)$  en fonction de la température ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ )..... 156

Figure IV. 16 : Variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S(T)$  en fonction de la température et du champ magnétique de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite). ..... 158

Figure IV. 17 : Variations de l'entropie magnétique en fonction de la température et de champs magnétiques appliqués pour les deux alliages étudiés:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  (à gauche) et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  (à droite). (graphe en 3D) ..... 158

Figure IV. 18 : Exemple de calcul RCP sur une surface  $\Delta S$  de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Co}_2$  ( $H = 1,59\text{T}$ ) Enfin, nous avons également étudié la nature de transition magnétique de nos deux composés..... 160

### **Résumé :**

Dans le but de la recherche, l'étude de composés intermétalliques à base des métaux de transitions 3d, et d'éléments de terres rares 4f présentent un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Les propriétés remarquables de ces matériaux magnétiques proviennent de la présence, dans le même composé, de matériaux de transition 3d, caractérisé par un magnétisme itinérant donnée par les électrons de la bande externe 3d, et de métaux de terres-rares 4f qui présentent un magnétisme localisé dû aux électrons de la couche interne 4f. La recherche présentée ici se concentrera sur un diagramme de phase ternaire alliant néodyme, fer, cobalt. Ces types d'intermétallique sont aussi potentiellement caractérisés par un effet magnétique (EMC) défini par le réchauffement ou le refroidissement de ces matériaux magnétique sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur.

Le but de la thèse est la construction d'un diagramme ternaire qui n'a jamais été publié et étudier les propriétés physico-chimique dans le système Nd-Fe, Nd-Co et Fe-Co. Cette recherche aboutira à la détermination d'un diagramme ternaire Nd-Fe-Co (section isotherme à 800°C) et d'étudier les propriétés structurales de ces composés intermétalliques. Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques ont également été étudiées en couplant les analyses magnétiques avec les mesures par diffraction de rayons X et par spectroscopie Mössbauer. Ces travaux ont mis en évidence l'influence importante de la nature et du taux de fer substitué par le cobalt dans notre système sur les propriétés magnétique pour le système  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x=0,4,3,2,1$ ) et l'affinement Rietveld a montré que le système est monophasé.

### **Summary:**

The study of intermetallic compounds containing 3d transition metals and 4f rare earth elements presents great interest both from a fundamental point of view and in its various applications. The interesting properties of the magnetic materials come from the presence in the same compound, of 3d transition metal, characterized by itinerant magnetism given by the electrons in the 3d external band, and 4f rare-earth exhibit a localized magnetism due to the electrons of the 4f inner layer. The research presented here will focus on the construction of Nd-Fe-Co ternary phase diagram. These types of intermetallics are also characterized by a magnetocaloric effect (EMC) defined by the heating or cooling of these magnetic materials under the application of an external magnetic field.

The objective of the thesis is the construction of ternary phase diagram that have never been published before and the study of the physicochemical properties in Nd-Fe, Nd-Co and Fe-Co systems. This research will lead to the determination of experimental ternary phase diagrams Nd-Fe-Co (isothermal section at 800°C) and to study the structural properties of some intermetallic compounds. The magnetic and magnetocaloric properties were also studied by coupling magnetic analysis with the X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy measurements. This work has highlighted the important influence of the nature and the rate of iron substituted by the cobalt in our system on the magnetic properties for the system  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0,4,3,2,1$ ) and Rietveld refinement showed that the system is single-phase.