



**HAL**  
open science

# Nanomatériaux multifonctionnels à base de terre rare et de métal de transition : propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques

Wassim Bouzidi

## ► To cite this version:

Wassim Bouzidi. Nanomatériaux multifonctionnels à base de terre rare et de métal de transition : propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques. Matériaux. Université Paris-Est; Université de Tunis El Manar, 2018. Français. NNT : 2018PESC1084 . tel-02918092

**HAL Id: tel-02918092**

**<https://theses.hal.science/tel-02918092>**

Submitted on 20 Aug 2020

**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

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

**Spécialité : Science des Matériaux**

Présentée et soutenue publiquement par

**WASSIM BOUZIDI**

---

**Nanomatériaux multifonctionnels à base de terre rare et de métal de transition : propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques.**

---

Soutenue le 20 décembre 2018

## Jury :

<b>M. Mourad TELMINI</b>	FST, Université de Tunis El Manar	Président
<b>M. Jean Marc GRENECHE</b>	IMMM-CNRS, Le Mans Université	Rapporteur
<b>M. Moez BEJAR</b>	FSM, Université de Monastir	Rapporteur
<b>M. Ahmed CHARAI</b>	IM2NP, Aix Marseille Université	Examineur
<b>Mme. Najeh THABET MLIKI</b>	FST, Université de Tunis El Manar	Directeur de thèse
<b>M. Lotfi BESSAIS</b>	ICMPE-CNRS, Paris-Est Créteil	Directeur de thèse
<b>M. Loïc PATOUT</b>	IM2NP, Aix Marseille Université	Invité

---

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Généralités : Rappels bibliographiques</b>	<b>7</b>
1.1	Partie A	7
1.1.1	Classification des propriétés magnétiques : magnétisme induit et intrinsèque	7
1.1.1.1	Le diamagnétisme	7
1.1.1.2	Le paramagnétisme	8
1.1.1.3	Le ferromagnétisme	8
1.1.1.4	L'antiferromagnétisme	8
1.1.1.5	Le Ferrimagnétisme	8
1.1.2	Classification magnétique des matériaux	8
1.1.2.1	Matériaux magnétiques durs	9
1.1.2.2	Matériaux magnétiques doux	9
1.1.2.3	Matériaux magnétiques doux-dur ou semi-dur	9
1.1.3	Les alliages intermétalliques R-T	10
1.1.3.1	Les terres rares (R)	10
1.1.3.2	Les métaux de transition	10
1.1.3.3	Interactions d'échange et comportements magnétiques des intermétalliques R-T	11
1.1.3.4	Anisotropie uniaxiale dans les intermétalliques	13
1.1.4	Nanomatériaux intermétalliques	13
1.1.4.1	Structure des nanomatériaux intermétalliques	15
1.1.4.2	Propriétés des composés $RT_5$	15
1.1.4.3	Propriétés des composés $RT_2$	16
1.1.4.4	Structure d'empilement $[A_2B_4]$ et $[AB_5]$	16
1.1.4.5	Composé intermétallique de structure en empilement de type $Pr_5Co_{19}$	18
1.2	Partie B	19
1.2.1	Généralités sur le stockage d'hydrogène	19
1.2.1.1	Stockage solide de l'hydrogène	19
1.2.1.2	L'hydrogène dans les intermétalliques	21
1.2.1.3	Comportement thermodynamique de l'hydrure	21
1.2.2	Matériaux à effet magnétocalorique EMC et son application dans la réfrigération magnétique	21
1.2.2.1	Effet magnétocalorique : Historique et principe	22
1.2.2.2	Réfrigération magnétique	24
1.2.2.3	Approche thermodynamique	24
<b>2</b>	<b>Techniques et méthodes expérimentales</b>	<b>31</b>
2.1	Méthode d'élaboration des nanomatériaux	31
2.1.1	Fusion en four à arc	31
2.1.2	Technique de broyage mécanique à haute énergie	32

2.1.3	Traitement thermique : four de recuit à haute température	33
2.2	Synthèse des carbures	34
2.3	Synthèse des hydrures	34
2.3.1	Principe	35
2.3.2	Appareillage : banc d'hydrogénation	35
2.3.3	Calcul de la capacité d'absorption	36
2.4	Techniques de caractérisation structurale	37
2.4.1	Diffraction des rayons X sur poudre libre	37
2.4.2	Diffraction des rayons X sur poudre orientée	38
2.4.3	Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission	39
2.4.3.1	Description et modes d'observation	40
2.4.3.2	Principe de la mesure	42
2.4.3.3	Préparation des échantillons pour la microscopie	42
2.5	Techniques de caractérisation magnétique	43
2.5.1	Mesure magnétique intrinsèque	43
2.5.2	Mesures magnétiques extrinsèques	45
2.6	conclusion	46
<b>3</b>	<b>Étude structurale et magnétique des nanomatériaux intermétalliques Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub></b>	<b>49</b>
3.1	Rappel bibliographique	49
3.1.1	Le composé intermétallique Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	49
3.2	Synthèse et analyse structurale des nanomatériaux Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	51
3.2.1	Étude structurale du composé Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	51
3.3	Étude par microscopie électronique en transmission	55
3.4	Étude magnétique des nanomatériaux Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	61
3.4.1	Température de Curie	61
3.4.2	Anisotropie et aimantation à saturation	63
3.4.3	Propriétés magnétiques extrinsèques	65
3.4.4	Produit énergétique maximal BH <sub>max</sub>	68
3.5	Conclusion partielle	69
<b>4</b>	<b>Étude structurale et magnétique des systèmes Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> carburés (C) et hydrurés (H) : Carburation et stockage d'hydrogène.</b>	<b>73</b>
4.1	Partie A	73
4.1.1	Étude des systèmes carburés	73
4.1.1.1	Carburation des composés intermétalliques	73
4.1.2	Synthèse des carbures	74
4.1.3	Propriétés structurales des nanomatériaux carburés	74
4.1.4	Propriétés magnétiques des dérivés carburés de Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	76
4.1.4.1	Température de Curie	76
4.1.4.2	Anisotropie et aimantation à saturation	78
4.1.4.3	Propriétés magnétiques extrinsèques	79
4.2	Partie B	81
4.2.1	Étude des systèmes hydrurés	81
4.2.1.1	Hydruration des composés intermétalliques	81
4.2.1.2	Analyse structurale des composés Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> H <sub>x</sub>	82
4.2.1.3	Propriétés d'hydrogénation	83
4.2.2	Propriétés magnétiques des systèmes hydrurés	86
4.2.2.1	Température de Curie	86

4.2.2.2	Propriétés magnétiques extrinsèques . . . . .	87
4.3	Conclusion . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Étude magnétocalorique et son application à la réfrigération magnétique</b>	<b>93</b>
5.1	Étude magnétocalorique de l'intermétallique $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	93
5.1.1	Aimantation en fonction du champ magnétique . . . . .	93
5.1.2	Tracés d'Arrott . . . . .	94
5.1.3	Transition de phase selon le modèle de Landau . . . . .	95
5.1.4	Calcul de l'effet magnétocalorique . . . . .	95
5.2	Étude magnétocalorique des systèmes $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ et $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ . . . . .	98
5.2.1	Aimantation à saturation . . . . .	98
5.2.2	Calcul de l'effet magnétocalorique . . . . .	99
5.3	Étude du composé intermétallique $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ : propriétés magnétocaloriques . . . . .	101
5.3.1	Aimantation en fonction du champ magnétique . . . . .	102
5.3.2	Étude de la transition de phase selon le modèle de Landau . . . . .	103
5.3.3	Effet magnétocalorique de la phase $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ . . . . .	103
5.4	Conclusion . . . . .	105
<b>A</b>	<b>Annexe</b>	<b>123</b>
A.1	Broyage mécanique à haute énergie . . . . .	123
<b>B</b>	<b>Annexe</b>	<b>125</b>
B.1	Affinement Rietveld . . . . .	125
<b>C</b>	<b>Annexe</b>	<b>127</b>
C.1	Influence de la taille des grains sur la coercivité . . . . .	127
<b>D</b>	<b>Annexe</b>	<b>129</b>
D.1	Produit énergétique maximale $\text{BH}_{max}$ . . . . .	129
<b>E</b>	<b>Annexe</b>	<b>131</b>
E.1	la capacité de réfrigération (Puissance frigorifique) RCP . . . . .	131

# **Remerciements**

Je tiens, dans un premier temps, à remercier Mme. Kahena ABDELMOULA, ancienne directrice du Laboratoire Matériaux, Organisation et Propriétés de la Faculté des Sciences de Tunis, et Mme. Najeh THABET MLIKI, directrice actuelle, M. Michel LATROCHE, directeur de l'ICMPE-CNRS ainsi que M. Jean-Marc JOUBERT, directeur l'équipe Chimie Métallurgie des Terres-Rares (CMTR) qui m'ont accueilli dans leur Laboratoire.

Mes remerciements vont en particulier à M. Mourad TELMINI, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis qui me fait l'honneur de présider ce jury. Je tiens à remercier M. Jean Marc GRENECHE, directeur de recherche à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans et M. Moez BEJAR, professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, qui ont accepté d'évaluer et rapporter cette thèse. Je remercie également M. Ahmed CHARAI, professeur à Aix Marseille Université et M. Loïc PATOUT, Ingénieur à Aix Marseille Université et membres pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie chaleureusement Mme Najeh THABET MLIKI, professeure à la Faculté des Sciences de Tunis et M. Lotfi BESSAIS, professeur à l'Université Paris-Est-Créteil, pour leur présence tout au long de ces trois années de thèse, pour leurs précieux conseils et les discussions fructueuses qui m'ont permis d'avancer et de mener mes travaux à terme ainsi que pour leur convivialité, sans oublier leur capacité à instaurer une bonne ambiance de travail. Je vous suis reconnaissant pour l'aide apportée au cours de ce travail ainsi que votre gentillesse. Votre intérêt, votre disponibilité et vos précieux conseils m'ont été d'un grand profit.

Je voudrais remercier M. Christian DOMINICI directeur du Centre Pluridisciplinaire de Microscopie et Microanalyse (CP2M) à Marseille qui a bien voulu m'y accueillir pour un séjour dédié à la microscopie. Mes plus sincères remerciements vont à Loïc PATOUT qui m'a consacré de son temps et de son savoir faire quant à l'observation en microscopie électronique en transmission.

Je remercie cordialement les responsables de la coopération universitaire franco tunisienne (Projet PHC-Maghreb, 15/MAG/07), le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique et l'école doctorale Sciences, Ingénierie et environnement pour avoir financé ma thèse.

Je remercie également les membres de l'ICMPE que j'ai côtoyés tout au long de cette vie de recherche et avec qui j'ai pu partager d'agréables moments : Valérie Lalanne et Olivier Rouleau pour m'avoir renseigné sur diverses techniques et pour leur disponibilité tout au long de ces trois années de thèse. Benjamin Villeroy, Fabrice Couturas pour leur aide technique et leur bonne humeur, Dominique Alain pour sa joie de vivre et son aide administrative. Je remercie également mes collègues de bureau Karim ZEHANI et Thomas BARTOLI pour leur bonne humeur et leur aide.

Je tiens à remercier tous les stagiaires, thésards et docteurs que j'ai côtoyés et qui ont contribué à la bonne atmosphère de la vie au laboratoire. Certains sont encore là, d'autres partis. Je tiens à remercier particulièrement Riadh BEZ, Riah FERSI, Rym GUETARI, Ikbel MALLEK ZOUARI et Kamel NOURI.

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à mon ami Ghassen YAHIA qui m'a soutenu et m'a réconforté dans les moments les moins agréables.

Je tiens à remercier Mme Imen Sfar, Maître Assistante à la FST, que j'ai eue comme professeur en licence et en mastère, actuelle amie qui était toujours disponible et à l'écoute pour discuter des divers sujets. Je remercie chaleureusement tous les professeurs de la Faculté des Sciences de Tunis qui m'ont enseigné tout au long de mon parcours universitaire.

Enfin, Je dédie ce travail à toute ma famille, ma maman bien aimée, mon cher père, mon frère et ma soeur, mes chers oncles en particulier Sami ainsi que ma grand mère. Ils étaient à mes côtés et n'ont pas cessé de m'encourager. Je les remercie du fond du coeur.

# **Introduction**

Les nanomatériaux multifonctionnels présentent un intérêt majeur dans la recherche scientifique. Ce nouvel axe est basé sur la maîtrise de la structure fondamentale et le comportement de la matière à l'échelle nanométrique. Ceci permet de comprendre les phénomènes physiques et les nouvelles propriétés de ces composés nanostructurés. Cet intérêt croissant se manifeste aussi bien dans le domaine fondamental que technologique.

Nous nous intéressons principalement à l'étude structurale et magnétique de matériaux nanostructurés pour des applications dans le domaine des aimants permanents, ainsi qu'aux nanomatériaux multifonctionnels pour la réfrigération magnétique et le stockage de l'hydrogène vu le besoin croissant en énergie alternative et moins polluante.

Les matériaux qui ont été largement étudiés dans ce domaine sont les intermétalliques à base de terres rares (R) et métaux de transition (T), en raison de leurs applications potentielles extrêmement variées. Ces systèmes sont caractérisés par les électrons itinérants 3d du métal de transition et par les électrons localisés 4f de la terre rare. La terre rare apporte ainsi une forte anisotropie magnétocristalline grâce aux interactions entre le moment orbital et le champ cristallin et les métaux 3d apportent au système une forte aimantation grâce aux interactions d'échange importantes entre éléments 3d. Ces propriétés peuvent être exploitées pour produire des matériaux magnétiques doux, durs ou semi-durs.

La famille des matériaux les plus commercialisés pour produire des aimants permanents sont des composés à base de Sm-Co et Nd-Fe-B, ce sont actuellement les aimants les plus performants. Notre objectif dans ce travail est de synthétiser de nouveaux alliages qui peuvent concurrencer les alliages  $\text{SmCo}_5$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , en minimisant le taux de la terre rare dans le système pour réduire le coût. Le choix de l'alliage dans ce cas va nous garantir d'une part l'obtention de grandeurs magnétiques intrinsèques élevées telles que la température de Curie ( $T_C$ ), l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) et le champ d'anisotropie ( $H_A$ ) et d'autre part des propriétés magnétiques extrinsèques intéressantes (rémanence  $M_r$  et champ coercitif  $H_C$ ). Ceci nécessite une optimisation de la microstructure en se basant sur un traitement thermique.

Dans le cadre de la synthèse de nouvelles phases qui présentent des propriétés magnétiques intéressantes, nous nous sommes intéressés à l'alliage  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , un système qui n'a jamais été élaboré auparavant, en se focalisant sur son état nanocristallin. Il présente une température de Curie élevée avec une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale importante. Dans le but de renforcer ses propriétés, nous avons effectué une insertion d'un élément léger tel que le carbone ou l'hydrogène (stockage de l'hydrogène), permettant d'augmenter les distances interatomiques et donc améliorer les propriétés intrinsèques.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques extrinsèques du nanomatériau  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , la méthode de synthèse joue un rôle très important pour obtenir un état nanocristallin convenable correspondant aux applications potentielles. Il existe différentes méthodes d'élaboration des nanomatériaux. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé la technique de broyage mécanique à haute énergie suivie d'un traitement thermique permettant une cristallisation contrôlée. Afin d'obtenir une meilleure coercivité avec une rémanence élevée, nous avons effectué une optimisation de la taille des grains du composé nanostructuré en se basant sur la variation de la température de recuit.

De plus des propriétés structurales et magnétiques, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés magnétocaloriques des systèmes intermétalliques de type Pr-Co pour la réfrigération magnétique. C'est une technologie de production de froid basée sur un phénomène physique appelé effet magnétocalorique. Dans le cas de la réfrigération classique, on utilise un gaz qui va subir des cycles de compression / détente, autrement dit réchauffement / refroidissement. Le même principe est appliqué pour la réfrigération magnétique. Pour faire simple, lorsqu'on approche un matériau magnétocalorique d'un aimant, il s'échauffe. Lorsqu'on l'en éloigne, il se refroidit.

Cette nouvelle technique permet d'aller vers des technologies minimisant l'impact de l'homme sur l'environnement et réduire la consommation énergétique.

Ce travail de thèse qui se situe dans le domaine des sciences des matériaux, a pour but d'étudier les nanomatériaux intermétalliques multifonctionnels pour application dans le domaine des aimants permanents, la réfrigération magnétique et le stockage d'hydrogène. Le rapport de thèse est structuré en cinq parties :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les nanomatériaux magnétiques à base de terres rares et métaux de transition. Il comporte aussi des notions sur le stockage de l'hydrogène ainsi que la thermodynamique de l'effet magnétocalorique et son application à la réfrigération magnétique.
- Le second chapitre présente les différentes méthodes et les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré principalement à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . Nous commençons par un rappel bibliographique sur le composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  et les conditions d'élaboration de cette nouvelle phase jamais synthétisée. La suite sera consacrée aux résultats expérimentaux de l'étude structurale et magnétique de cet alliage intermétallique.
- Le chapitre 4 expose la méthode d'élaboration choisie pour la carburation et l'hydrogénation. Nous présentons les différentes propriétés structurales et magnétiques obtenues des composés carburés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$  et hydrurés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ . Une étude qui porte sur la capacité du  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  à stocker de l'hydrogène sera évoquée aussi dans ce chapitre.
- Enfin, le chapitre 5 comporte l'étude de l'effet magnétocalorique des intermétalliques de type Pr-Co pour la réfrigération magnétique. Nous étudierons les natures des transitions magnétiques de chaque composé intermétallique étudié en se basant sur la théorie de Landau.

Finalement, je conclus ce manuscrit par un résumé général qui présente les principaux résultats obtenus dans ce travail de recherche avec des perspectives de ce sujet.



# **Chapitre 1**

## **Généralités : Rappels bibliographiques**



# Chapitre 1

## Généralités : Rappels bibliographiques

Ce chapitre a pour objectif de présenter des généralités sur le magnétisme dans la matière ainsi que les différentes catégories de matériaux magnétiques, en se basant surtout sur les propriétés exploitées au cours de ce travail. Il est divisé en deux parties A et B. La partie A est essentiellement consacrée à la classification magnétique des matériaux d'un point de vue général, ainsi que leurs différents domaines d'applications. Nous présentons, par la suite, quelques propriétés structurales et magnétiques des matériaux à base de terres rares et métaux de transition. Ces intermétalliques, étant des candidats potentiels pour le stockage de l'hydrogène et pour la réfrigération magnétique, dans la partie B nous donnons brièvement le concept du stockage d'hydrogène et le principe de la réfrigération magnétique ainsi que leur rôle vis à vis du besoin croissant en énergie.

### 1.1 Partie A

#### 1.1.1 Classification des propriétés magnétiques : magnétisme induit et intrinsèque

Une famille de matériaux magnétiques est classée selon sa susceptibilité magnétique, qui présente la capacité d'un matériau à s'aimanter suite à l'application d'une excitation magnétique. En effet, les propriétés magnétiques de certains matériaux magnétiques n'apparaissent que suite à l'application d'un champ magnétique extérieur ; on parle d'ordre magnétique induit. Ci-dessous nous citons les différents ordres magnétiques.

##### 1.1.1.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété magnétique de certains matériaux. Les matériaux diamagnétiques (les non métaux, composés organiques...) se caractérisent par des couches électroniques complètes. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique  $\vec{H}$ , celui-ci provoque l'apparition d'une aimantation  $\vec{M}$  de sens opposé à celui du champ appliqué. Leur susceptibilité magnétique  $\chi$  est négative, de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  dans le système international, et indépendante de la température. Le diamagnétisme parfait est observé dans les matériaux supraconducteurs pour lesquels  $\chi=-1$ .

### 1.1.1.2 Le paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques possèdent des moments magnétiques permanents, qui ne sont pas couplés entre eux. Ce type de matériau ne possède pas d'aimantation spontanée globale, mais l'action d'un champ magnétique extérieur a pour effet d'induire une aimantation  $\vec{M}$  parallèle au champ magnétique  $\vec{H}$  appliqué qui disparaît suite à son annulation. La susceptibilité magnétique  $\chi$  est positive, de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$ . Le paramagnétisme peut-être observé dans les isolants et les milieux conducteurs.

### 1.1.1.3 Le ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est dû à un fort couplage entre les moments magnétiques, qui sont parallèles et de même sens, induisant ainsi une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique. Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par une température dite température de Curie  $T_C$ , au dessus de laquelle ils deviennent paramagnétiques. La susceptibilité magnétique est positive, elle suit la loi de Curie Weiss. Les matériaux tels que le Cobalt, nickel et certaines terres rares sont ferromagnétiques.

### 1.1.1.4 L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme présente des moments magnétiques fortement liés, mais qui sont antiparallèles, de ce fait on peut considérer que le système est constitué de deux sous réseaux avec des aimantations spontanées et opposées. Pour une température critique dite température de Néel  $T_N$ , la susceptibilité magnétique est maximale. Au dessus de cette température, le paramagnétisme sera présent. La plupart des oxydes et quelques matériaux de transitions possèdent un comportement antiferromagnétique.

### 1.1.1.5 Le Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme se distingue par des ions magnétiques de nature différents, qui présentent deux sous réseaux différents possédant des moments magnétiques antiparallèles et non égaux, ceci induit une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique.

## 1.1.2 Classification magnétique des matériaux

Les matériaux magnétiques présentent un grand intérêt à l'échelle internationale, vu qu'ils sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications. Ces dernières années, les recherches scientifiques basées sur la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances élevées, présentent un intérêt très important. Ce type de matériaux présente des propriétés magnétiques dites intrinsèques telles que la température de Curie  $T_C$ , l'aimantation à saturation  $M_S$  et l'anisotropie magnétique. Ces propriétés dépendent souvent de la structure du matériau. Cependant, la microstructure du matériau influe directement sur les propriétés magnétiques dites extrinsèques telles que l'aimantation rémanente  $M_r$  et le champ coercitif  $H_C$ . C'est à partir du cycle d'hystérésis qui représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué, qu'on peut remonter aux valeurs de la coercitivité. Elle est généralement liée à l'anisotropie magnétique du système; elle peut être importante dans les alliages intermétalliques qui associent aux éléments de transition des éléments de terres rares (*Nd, Sm, Pr*) [1, 2, 3, 4]. Par ailleurs, selon la valeur du champ coercitif, on peut distinguer différents types de matériaux magnétiques : matériaux magnétiques doux, durs et semi-durs.

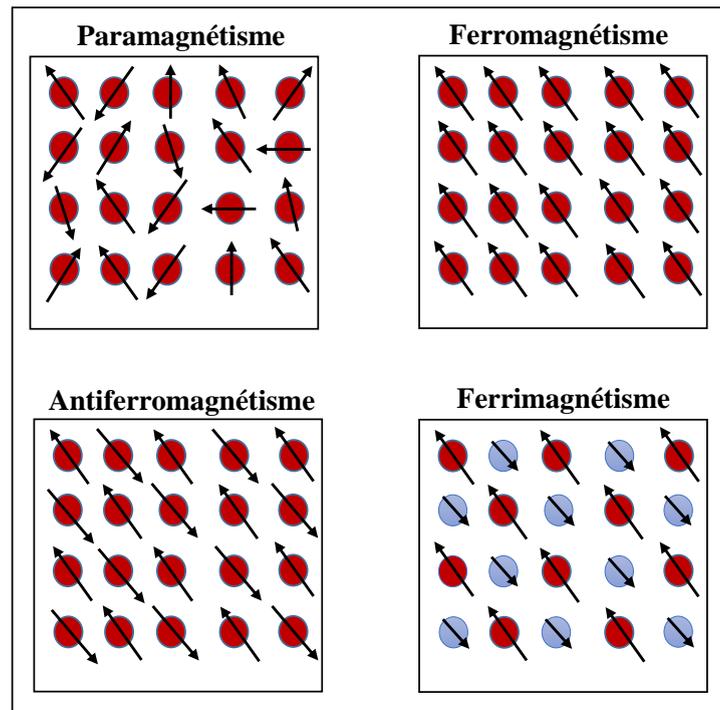


Fig. 1. 1. Famille de matériaux magnétiques.

### 1.1.2.1 Matériaux magnétiques durs

Ces matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis très large Fig. 1. 2. Ils ne se désaimantent pas facilement, par exemple dans le cas des matériaux à base de terres, l'annulation de l'aimantation nécessite un champ magnétique de désaimantation irréversible, vu qu'on ne peut pas annuler l'aimantation, même lorsqu'on annule le champ magnétique interne. Il faut noter que, dans le cas de ce type de matériaux, un champ magnétique extérieur très intense est nécessaire pour arriver à la saturation. Les matériaux ferromagnétiques durs sont souvent utilisés comme des aimants permanents, qui sont à la base des applications technologiques. Parmi les matériaux ferromagnétiques les plus utilisés, on peut citer les intermétalliques à base de terre rare (R) et métaux de transition (T) par exemple (*SmCo*, *NdFeB*, *PrCo*) [5, 6, 3, 7].

### 1.1.2.2 Matériaux magnétiques doux

Ce sont des matériaux qui possèdent un cycle d'hystérésis très étroit avec une grande perméabilité Fig. 1. 2. Contrairement aux précédents, ils se désaimantent facilement et peuvent atteindre facilement l'aimantation à saturation, vu qu'ils sont fortement influencés même par un champ magnétique extérieur relativement faible. Le champ coercitif pour ce type de matériaux étant faible, ne dépasse pas 1 T. On cite par exemple le fer, le cobalt, certains aciers de fer et nickel, des ferrites ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Ils sont utilisés pour l'électrotechnique (transport d'énergie électrique, transformateurs, moteurs, ...), aussi pour réaliser des capteurs et des dispositifs de sécurité.

### 1.1.2.3 Matériaux magnétiques doux-dur ou semi-dur

Les matériaux magnétiques doux-dur sont utilisés comme étant un support pour l'enregistrement magnétique à haute densité. Il faut noter que le cycle d'hystérésis de ces matériaux est de la forme

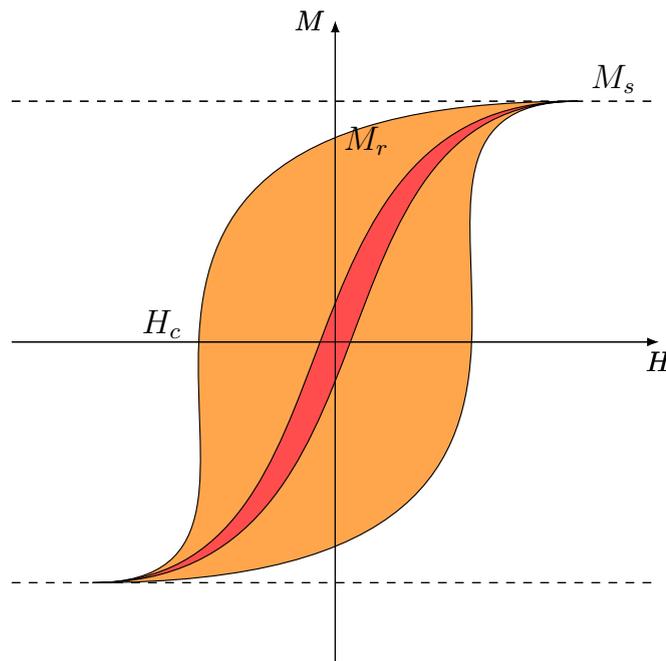


Fig. 1. 2. (Orange)-Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur, (Rouge)-Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux .

carré, avec un champ coercitif qui n'est pas pas très élevé, afin de faciliter l'inscription et la ré-  
 inscription magnétiques, d'où l'intérêt de les utiliser pour y sauvegarder des informations au for-  
 mat numérique. A haute température, ils sont généralement stables. Suite à leur anisotropie uni-  
 axiale, ils peuvent générer un champ d'anisotropie  $H_A$  de l'ordre de 5 T. On cite par exemple des  
 alliages  $SmFeTi$  et certains composés à base de terres rares (alliage  $Sm_2Fe_{17}$ , Cu et CoPt) [8, 9].

### 1.1.3 Les alliages intermétalliques R-T

#### 1.1.3.1 Les terres rares (R)

Les terres rares, appelées aussi les lanthanides, présentent un groupe de métaux qui possèdent  
 notamment une structure électronique incomplète  $4f$ . Le numéro atomique est compris entre 57  
 du lanthane ( $La$ ) et 71 du lutétium ( $Lu$ ). Dans les alliages à base de terres rares, le magnétisme est  
 présent, suite à la couche incomplète  $4f$  qui est plus localisée. Dans ce cas, Il n'y a donc pas d'in-  
 teractions d'échange directe entre les électrons  $4f$  appartenant à des atomes différents. Suite au  
 couplage entre leur moment orbital et le champ cristallin, les moments magnétiques sont orientés  
 suivant une direction cristallographique bien définie dite axe de facile aimantation ; On parle de  
 l'anisotropie magnéto-cristalline. Les terres rares sont devenues parmi les éléments qui possèdent  
 une grande importance dans l'industrie électronique (écrans, disques durs...).

#### 1.1.3.2 Les métaux de transition

Les métaux de transition sont des éléments qui se caractérisent par une sous couche  $3d$  incom-  
 plète. Ces orbitales dépendent essentiellement de leur environnement atomique. Contrairement  
 aux terres rares, leurs moments magnétiques sont délocalisés vu que la couche  $3d$  des métaux de  
 transition est externe. Pour ces éléments, ce sont donc les orbitales externes qui sont responsables  
 du magnétisme. Le Fer ( $Fe$ ) et le Cobalt ( $Co$ ) sont parmi les métaux de transition, qui présentent

généralement un moment magnétique important, qui leur permet d'établir un ordre ferromagnétique.

### 1.1.3.3 Interactions d'échange et comportements magnétiques des intermétalliques R-T

Les intermétalliques à base de terres rares (R) et de métaux de transition (T) présentent des propriétés magnétiques très intéressantes : les terres rares garantissent une forte anisotropie suite au couplage entre leur moment orbital et le champ cristallin. De plus, les métaux de transition apportent d'une part une forte aimantation, d'autre part une température de Curie relativement élevée, grâce aux interactions d'échange importantes entre métaux  $3d$ . Il s'agit donc d'un alliage qui fusionne les propriétés issues du magnétisme localisé de la couche  $4f$  des terres rares, et du magnétisme itinérant des métaux de transition. D'où l'intérêt de profiter des intermétalliques via cet important couplage des électrons de conduction.

Il est à noter que dans le cas d'un composé magnétique, l'énergie d'échange dépend essentiellement des moments magnétiques de deux atomes voisins  $i$  et  $j$ , elle est définie par :

$$E_{ij} = -\mu_0 J_{ij} \cdot \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j$$

$$\text{Avec} \left\{ \begin{array}{l} \mu_0 : \text{perméabilité magnétique du vide} \\ J_{ij} : \text{intégrale d'échange} \\ \vec{m}_i : \text{moment magnétique associé à l'atome } i \\ \vec{m}_j : \text{moment magnétique associé à l'atome } j \end{array} \right.$$

Les moments magnétiques  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$  peuvent avoir une orientation soit parallèle soit antiparallèle, ils dépendent du coefficient  $J_{ij}$ , qui peut être positif ou négatif. Ainsi, en dessous d'une certaine température de transition, il dérive un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Si l'on considère deux spins qui sont très proches, ils ont toujours tendance à réagir, en considérant l'autre comme un champ extérieur. Ceci a pour effet d'aligner les spins lorsqu'ils sont voisins.

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

$$E_{ij} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{i,j \neq i} J_{ij} \cdot \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j$$

ou encore

$$E_{ij} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{H}_i$$

Avec,

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

où  $\vec{H}_i$  est défini comme étant le champ local agissant sur le moment  $\vec{m}_i$ . Le facteur  $\frac{1}{2}$  vient du fait que l'interaction entre paires de moments est comptée deux fois.

Si on considère les interactions dans le cas d'un composé intermétallique R-T, trois types de configurations se présentent :

- L'échange entre les moments magnétiques des atomes du métal de transition ( $3d-3d$ ) :  $J_{T-T}$
- L'échange entre les moments magnétiques des atomes de terre rare ( $4f-4f$ ) :  $J_{R-R}$
- L'échange entre les deux sous-réseaux ( $3d-4f$ ) :  $J_{T-R}$

Parmi ces 3 configurations, l'échange  $4f-4f$  est le plus faible, il est négligeable. De même, on peut négliger l'échange  $3d-4f$  dans le cas où le système  $R-T$  présente un composé de terre rare non magnétique. Dans ce cas, seulement l'interaction d'échange  $3d-3d$  serait prise en compte. On peut donc conclure que seule l'interaction entre les moments magnétiques du métal de transition  $3d-3d$ , contribue à la température de Curie. Elle est définie comme étant la transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique).

Il est à noter qu'il y a deux types d'interactions d'échange dans les intermétalliques, positive et négative. Tout dépend de la distance des paires d'atomes  $R-T$ . Dans le cas, où elle est inférieure à une certaine distance critique, les interactions d'échange sont négatives, sinon elles sont positives [10].

En plus des différentes interactions d'échange au niveau des intermétalliques, il existe deux types de composés :

- Composés riches en terres rares qui possèdent généralement une structure tétragonale. Dans ce cas, les distances entre les atomes sont relativement grandes, ceci implique que les interactions magnétiques qui les couplent sont considérées négligeables. Ce phénomène entraîne une réduction de la température de Curie jusqu'à arriver à une température inférieure à la température ambiante.
- Composés riches en métaux de transition, ils possèdent en général une structure hexagonale qui impose une direction axiale bien définie. Les interactions d'échange entre les atomes sont importantes vu que la distance moyenne entre deux atomes est petite. Ces interactions polarisent négativement les électrons de conduction et participent à l'alignement des spins des électrons des deux composés  $R$  et  $T$  antiparallèlement. Dans ce cas, selon la terre rare, deux cas possibles se présentent [11, 12] :

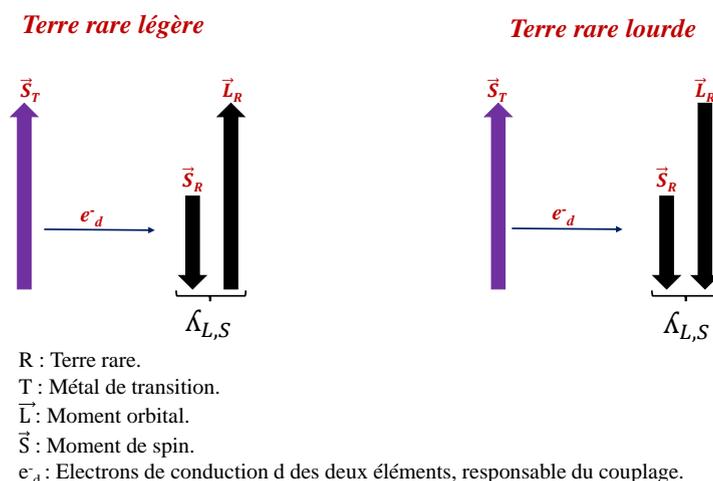


Fig. 1. 3. Mécanisme de couplage magnétique pour les composés intermétalliques  $R-T$ .

Quand la terre rare est lourde ( $Gd, Tb, Dy$ ), le moment orbital est parallèle au moment de spin  $4f$ , ce qui donne une configuration antiparallèle des moments résultants des atomes de terre rare et métal de transition. Le composé est donc ferrimagnétique Fig. 1. 3.

Dans le cas des terres rares légères (*Pr*, *Sm*, *Nd*), le moment orbital est antiparallèle au moment de spin  $4f$ , ce qui donne une configuration parallèle des moments résultants des atomes magnétiques  $3d$  et  $4f$ . Par conséquent, le composé est ferromagnétique Fig. 1.3.

On peut déduire qu'avec des composés riches en métaux de transition, on peut garantir deux propriétés magnétiques essentielles, d'une part le caractère uniaxial imposé par toute structure hexagonale, d'autre part des interactions d'échange très importantes dues à la courte distance entre les atomes de transition  $3d$ .

#### 1.1.3.4 Anisotropie uniaxiale dans les intermétalliques

Par définition, L'anisotropie magnétocristalline est l'énergie nécessaire pour orienter les moments magnétiques par rapport aux axes cristallographiques. La dépendance du couplage spin-orbite par la symétrie de la maille cristallographique est l'origine de cette énergie. La direction suivant laquelle elle est minimale, est appelée direction de facile aimantation. D'une façon générale, pour les alliages intermétalliques, la dominance de l'anisotropie au-delà de la température de Curie est associée à  $T$ , alors qu'à basse température c'est l'anisotropie de la terre rare  $R$  qui est présente[13].

Pour les terres rares, l'interaction d'échange et le couplage spin-orbite sont à l'origine de la distribution des électrons qui présente une forme asphérique en rapport avec le remplissage de la couche  $4f$ . La forme de cette couche est déterminée par le signe d'un coefficient de deuxième ordre appelé coefficient de Stevens, noté  $\alpha_j$ . Ce dernier est soit positif dans le cas où la distribution est allongée dans la direction du moment, soit négatif lorsque la direction est aplatie perpendiculairement à la direction du moment.

Il est à noter que cette distribution électronique est soumise au champ cristallin de l'environnement, lui aussi de symétrie non sphérique, bien évidemment dans une structure uniaxiale. Ce champ cristallin est caractérisé par le paramètre de second ordre noté  $A_2^0$ [10]. Il peut avoir aussi deux configurations différentes Fig. 1.4 :

$$A_2^0 \begin{cases} > 0 : \text{les charges sur l'axe } c \text{ sont négatives (répulsives pour les électrons)} \\ < 0 : \text{les charges sur l'axe } c \text{ sont positives (attractives pour les électrons)} \end{cases}$$

On peut conclure que l'orientation préférentielle dépend des signes de  $\alpha_j$  et de  $A_2^0$ . L'anisotropie magnétocristalline favorisée est planaire s'ils sont du même signe et axiale sinon.

Pour que l'axe  $c$  de la structure uniaxe soit de facile aimantation, on doit satisfaire la condition suivante Fig. 1.5 :

$$\alpha_j \times A_2^0 < 0 \begin{cases} A_2^0 > 0 \text{ avec } \alpha_j < 0 \text{ (Nd, Pr, Ce, Dy...)} \\ A_2^0 < 0 \text{ avec } \alpha_j > 0 \text{ (Sm, Gd, Yb, Lu...)} \end{cases}$$

#### 1.1.4 Nanomatériaux intermétalliques

Par définition, les nanomatériaux sont constitués de cristallites avec une dimension de l'ordre de quelques nanomètres [14]. Les propriétés des matériaux cristallins, métalliques ou céramiques dépendent fortement de la taille des grains. En effet, réduire la taille d'une particule jusqu'à l'échelle nanométrique permet de modifier considérablement les propriétés physiques par rapport à celles du matériau massif.

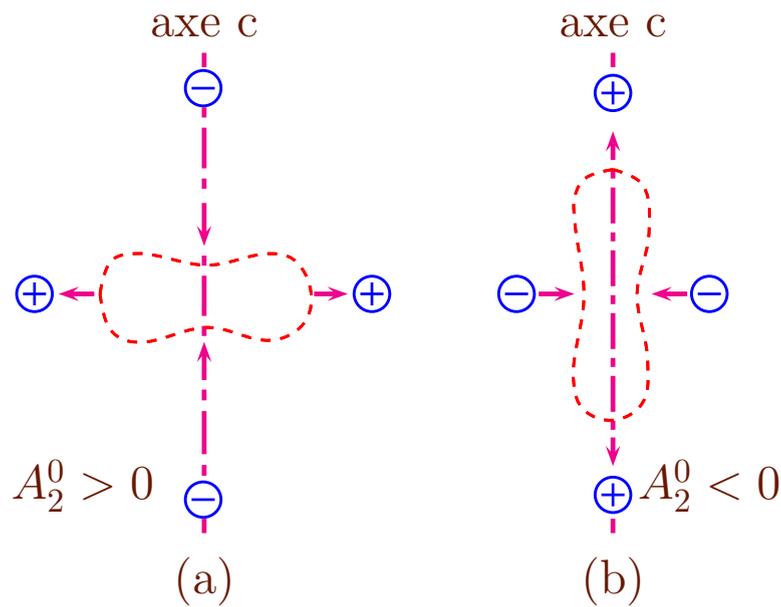


Fig. 1. 4. Potentiel électrique créé par l'environnement cristallin dans les structures uniaxiales : (a) environnement aplati, perpendiculaire à l'axe  $c$ . (b) environnement allongé le long de l'axe  $c$ .

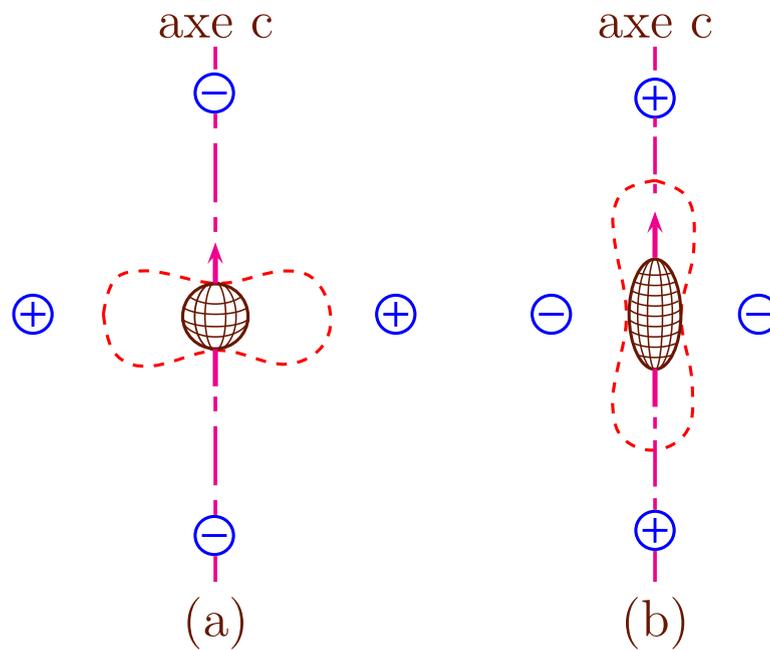


Fig. 1. 5. Condition pour obtenir un axe de facile aimantation : (a) :  $A_2^0 > 0$  et  $\alpha_j < 0$  (b) :  $A_2^0 < 0$  et  $\alpha_j > 0$ .

Ils peuvent être soit monophasés soit polyphasés. En se basant sur la dimensionnalité, on peut définir quatre types de nanomatériaux : les nanoparticules (dimension zéro), les nanofils (1 dimension), les couches minces (2 dimensions) et finalement les matériaux massifs (3 dimensions). Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour ce type de matériaux, par exemple, la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), évaporation ou pulvérisation cathodique en couches minces [15, 16, 17, 18], les rubans par fusion, jet sur rouleau [19, 20, 21, 22] et la mécano-synthèse [23, 24, 25]. Récemment, la technique de broyage à haute énergie suivie d'un recuit est aussi utilisée pour produire des nanomatériaux sous forme de poudre [26, 27, 1, 28].

Cette caractéristique dimensionnelle confère aux matériaux intermétalliques, des propriétés magnétiques très intéressantes, constituant ainsi un déficit scientifique et technologique. Compte tenu

TABLE 1. 1. Positions atomiques des éléments Pr et Co dans la maille  $RT_5$  de groupe d'espace  $P6/mmm$ .

Atomes	Sites de Wyckoff	x	y	z
Pr	1a	0	0	0
Co	2c	1/3	2/3	0
Co	3g	1/2	0	1/2

de leur potentiel d'application (aimant permanent, enregistrement magnétique à haute densité...), les composés  $R - T$  doivent répondre aux critères suivants :

- La température de Curie ( $T_C$ ), qui est une propriété magnétique intrinsèque, doit être supérieure à la température ambiante ( $T_C > 300$  K) afin d'augmenter le domaine d'utilisation de l'aimant.
- L'anisotropie uniaxiale qui est aussi une propriété intrinsèque. Elle présente l'énergie nécessaire pour orienter les moments magnétiques suivant l'axe de facile aimantation, on parle du champ d'anisotropie  $\mu_0 H_A$ .
- L'aimantation rémanente ( $M_r$ ) qui indique la puissance potentielle de l'aimant. Plus elle est élevée plus on obtient une aimantation à saturation importante. Il est à noter que 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.
- La coercitivité ( $H_C$ ) est une propriété magnétique de nature extrinsèque, elle présente l'intensité du champ magnétique nécessaire pour pouvoir annuler l'aimantation du matériau. Cette grandeur est très sensible à la microstructure du matériau (taille des grains, défauts cristallins, impureté...). Une anisotropie uniaxiale élevée constitue le moyen le plus efficace pour garantir une forte coercitivité.
- La densité d'énergie spécifique ( $BH_{max}$ ), plus sa valeur augmente vers une certaine valeur limite  $\frac{Br^2}{4\mu_0}$  [9], plus la puissance de l'aimant est élevée.

#### 1.1.4.1 Structure des nanomatériaux intermétalliques

Les caractéristiques des composés intermétalliques  $RT_y$  vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stoechiométrie du composé qui peut varier entre  $y = 1$  et  $y = 5$ . Il est à noter que les phases de Laves avec  $y = 2$ , les composés type  $CaCu_5$  avec  $y = 5$  ainsi que des composés présentant une stoechiométrie intermédiaire entre  $y = 2$  et  $y = 5$  et qui peuvent être décrits comme une structure en inter-croissance du type  $[A_2B_4]/[AB_5]$ , sont les trois types de composés qui nous intéressent dans le cadre de l'étude réalisée.

#### 1.1.4.2 Propriétés des composés $RT_5$

Les composés de type  $RT_5$  notés aussi  $AB_5$  présentent des phases hexagonales de type  $CaCu_5$ , elles cristallisent dans le groupe d'espace  $P6/mmm$ . Le composé  $PrCo_5$  est l'exemple type des intermétalliques de type  $CaCu_5$  [29]. Cette structure est parfaitement connue, les positions atomiques sont regroupées dans le tableau 3. 1. La Figure 1. 6 représente cette structure, la maille est constituée d'une alternance de deux familles de plans. Le premier plan ( $z = 0$ ) est composé d'atomes de Pr situés au centre des hexagones et d'atomes de cobalt en position 2c, alors que le second ( $z = 1/2$ ) possède uniquement les hexagones d'atomes de praséodyme en position 3g.

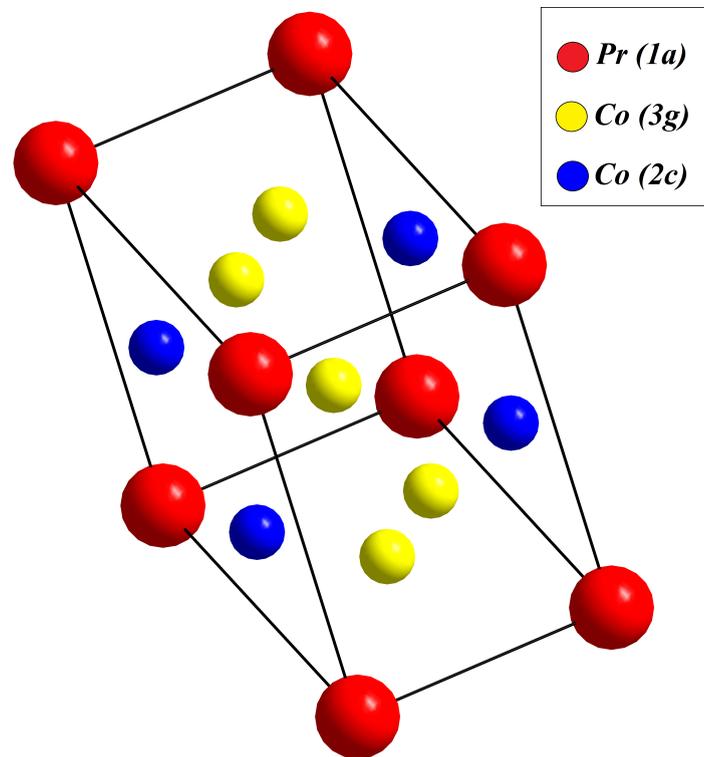


Fig. 1. 6. Représentation de la structure  $\text{PrCo}_5$  de groupe d'espace  $P6/mmm$ .

#### 1.1.4.3 Propriétés des composés $\text{RT}_2$

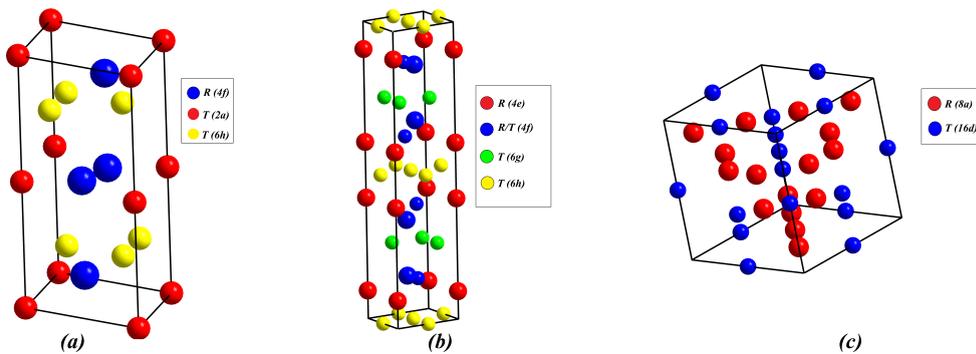
Les composés  $\text{RT}_2$  sont appelés phases de Laves. Ils peuvent cristalliser dans au moins un des trois groupes d'espace suivants :  $C14$  (ou  $P6_3/mmc$ ) et  $C36$  (ou  $P6_3/mmc$ ) qui possèdent une structure hexagonale, ou finalement  $C15$  (ou  $F\bar{3}dm$ ) avec une structure cubique à faces centrées [30, 31]. Le tableau 3. 2 donne les positions atomiques du composé type  $\text{RT}_2$  pour différentes formes cristallographiques [31, 32]. Les phases de Laves  $\text{MgCu}_2$  ont été beaucoup étudiées, et en particulier les composés avec le cobalt, par exemple le composé  $\text{PrCo}_2$ . La Figure 1. 7 montre une représentation des trois structures.

#### 1.1.4.4 Structure d'empilement $[\text{A}_2\text{B}_4]$ et $[\text{AB}_5]$

Les composés  $\text{RT}_y$  sont des phases d'intercroissance. Ces composés consistent en un empilement de phases : les  $\text{R}_2\text{T}_4$  et les  $\text{RT}_5$ . Pour éviter la confusion entre les phases  $\text{RT}_2$  et  $\text{RT}_5$  décrites précédemment et celles constitutives des composés  $\text{RT}_y$ , nous parlerons désormais d'unités  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  et  $[\text{AB}_5]$ . Les composés  $\text{RT}_y$  sont des phases polymorphes, autrement dit pour une même composition, le système présente plusieurs structures possibles. Dans ce cas, on obtient soit la structure hexagonale (H) de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  soit la structure rhomboédrique (R) de groupe d'es-

TABLE 1. 2. Positions atomiques des éléments R et T dans la maille  $RT_2$  de type  $MgZn_2$ ,  $MgCu_2$  et  $MgNi_2$ .

Structure	Groupe d'espace	Type	Atome	Site	x	y	z
C14	$P6_3/mmc$	$MgZn_2$	R	$4f$	1/3	2/3	1/16
			T	$2a$	0	0	0
			T	$6h$	5/6	2x	1/4
C15	$F\bar{3}dm$	$MgCu_2$	R	$8a$	1/8	2/8	1/8
			T	$16d$	1/2	1/2	1/2
C36	$P6_3/mmc$	$MgNi_2$	R	$4e$	0	0	3/32
			R	$4f$	1/3	2/3	27/32
			T	$4f$	1/3	2/3	1/8
			T	$6g$	1/2	0	0
			T	$6h$	1/6	2x	1/4

Fig. 1. 7. Représentation de la structure  $RT_2$  type (a)  $MgZn_2$ , (b)  $MgNi_2$  et (c)  $MgCu_2$ .

pace  $R\bar{3}m$ . On peut décrire ce système binaire par l'équation suivante [33] :

$$y = (5n + 4)/(n + 2) \quad \text{avec } n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

On rappelle que  $n$  est un entier positif ou nul qui représente le nombre d'unités  $[AB_5]$  dans une brique élémentaire. D'une façon générale (quelque soit  $y$ ),  $[A_2B_4] + n[AB_5]$  peut décrire la brique élémentaire dans ce type de système. Il est à noter que dans une structure rhomboédrique, il existe trois briques élémentaires, alors que dans le cas d'une structure hexagonale, seulement 2 briques élémentaires sont présentes.

La Figure 1. 8 représente ces structures pour  $n = 1, 2$  et  $3$ . Ainsi,  $n=1$  correspond à la stoechiométrie  $RT_3$ ,  $n=2$ , à la stoechiométrie  $R_2T_7$ , et  $n=3$ , à la stoechiométrie  $R_5T_{19}$ . Dans la même logique, on trouve que  $n = 0$  correspond à la stoechiométrie  $RT_2$ , tandis que  $n \rightarrow \infty$  correspond à la stoechiométrie  $RT_5$ . Dans le cas de la structure rhomboédrique, les unités  $[A_2B_4]$  sont cubiques de type  $MgCu_2$  (C14), alors que la structure hexagonale présente une unité  $[A_2B_4]$  cubique de type  $MgCu_2$  (C15) tandis que la deuxième est hexagonale de type  $MgZn_2$  (C14) (Fig 1. 8).

A partir des empilements des unités représentées dans la Figure 1. 8, on peut obtenir différents composés avec différentes structures rhomboédriques (3R) ou hexagonales (2H) de type  $PuNi_3$ ,  $Gd_2Ni_7$ ,  $Ce_5Ni_{19}$ ,  $Ce_2Ni_7$ ,  $Sm_5Co_{19}$ ,  $Pr_2Co_7$  et  $Pr_5Co_{19}$  [3, 34, 7].

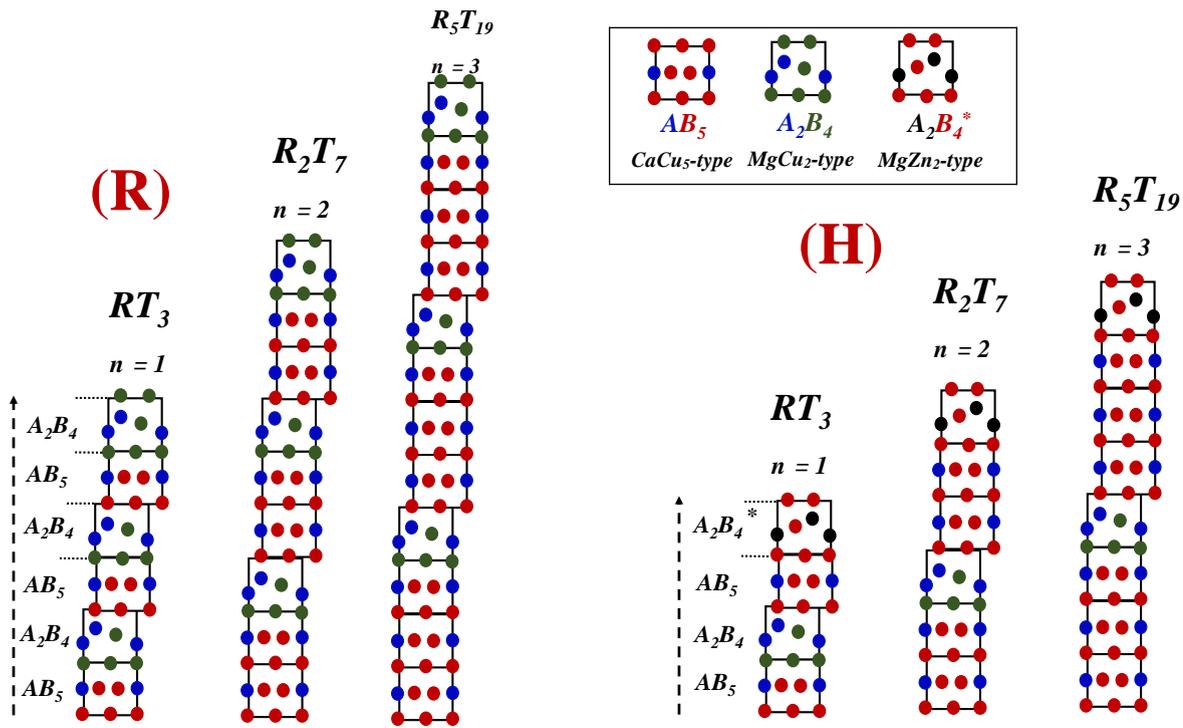


Fig. 1. 8. Représentation des phases  $RT_y$  dans les groupes d'espace  $R\bar{3}m$  et  $P6_3/mmc$ , où  $n = 1, 2$  ou  $3 \dots$

#### 1.1.4.5 Composé intermétallique de structure en empilement de type $Pr_5Co_{19}$

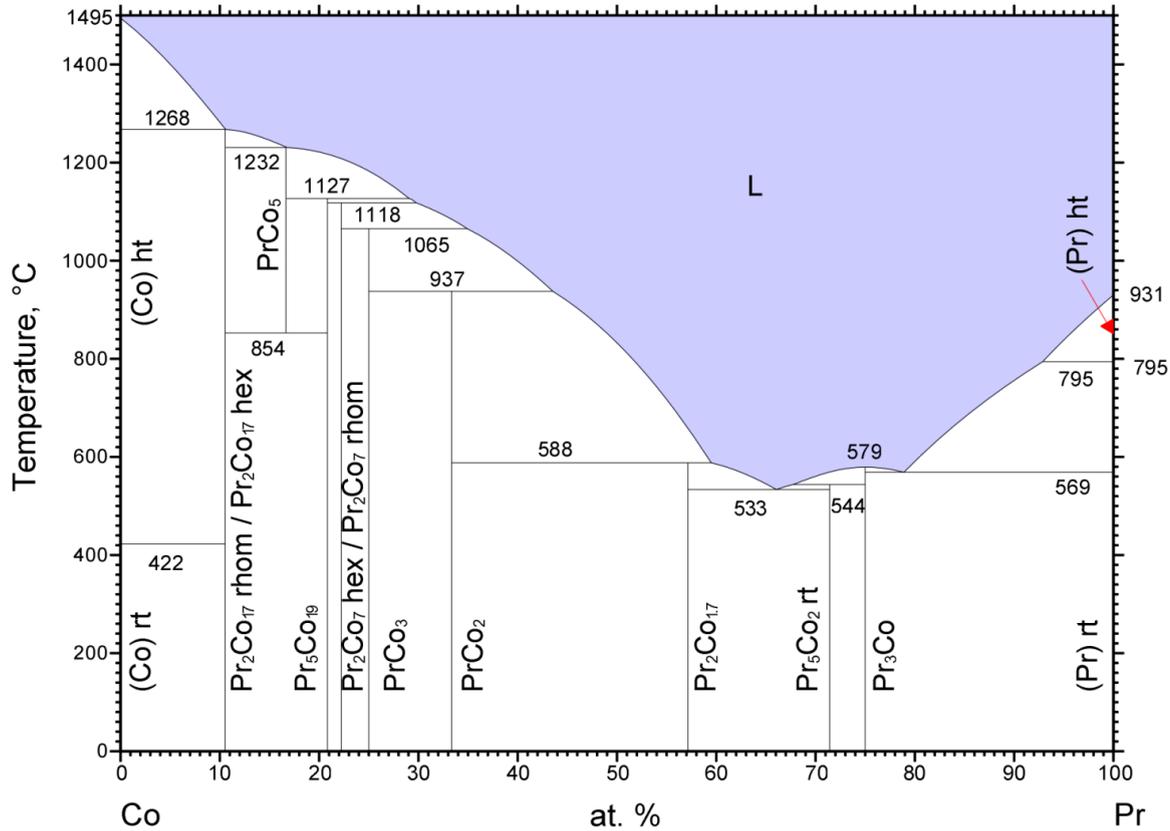
Les composés intermétalliques de type  $R_5T_{19}$  possèdent un empilement de trois briques élémentaires selon l'axe  $c$ , chaque brique peut être décrite suivant l'équation  $[A_2B_4] + 3 \times [AB_5]$ . D'une façon générale, ils cristallisent sous deux formes différentes, une structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) de type  $Ce_5Co_{19}$  [32], la deuxième structure est hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) de type  $Sm_5Co_{19}$  [33].

Dans le cas où (R : Pr), autrement dit le composé  $Pr_5Co_{19}$ , l'empilement de trois briques élémentaires selon l'axe  $c$  est constitué de deux structures, l'une est hexagonale  $PrCo_5$  de type  $CaCu_5$ , alors que l'autre est cubique  $PrCo_2$  de type  $MgCu_2$ .

Il est à noter que le composé  $Pr_5Co_{19}$  fait partie du diagramme de phase Pr-Co. La première étude, qui a été effectuée pour ce diagramme de phase a été réalisée par Ray et al. en 1970, montre l'existence de 9 compositions :  $Pr_2Co_{17}$ ,  $PrCo_5$ ,  $Pr_5Co_{19}$ ,  $Pr_2Co_7$ ,  $PrCo_3$ ,  $PrCo_2$ ,  $Pr_2Co_{17}$ ,  $Pr_3Co$  et  $Pr_7Co_3$  [35, 36].

Plus récemment Buschow, Schweizer et Khan [37], ont corrigé le diagramme Pr-Co. Ils ont montré l'inexistence de la phase  $Pr_7Co_3$ . De ce fait le nouveau diagramme révisé ne comporte que 8 compositions :  $Pr_2Co_{17}$ ,  $PrCo_5$ ,  $Pr_5Co_{19}$ ,  $Pr_2Co_7$ ,  $PrCo_3$ ,  $PrCo_2$ ,  $Pr_2Co_{17}$ ,  $Pr_3Co$ . La Figure 1.9 présente le diagramme de phase d'équilibre du système Pr-Co. On peut remarquer que d'après ce diagramme, le domaine d'existence de la phase  $Pr_5Co_{19}$  est très étroit, ce qui explique la difficulté de synthétiser ce type de composé et obtenir une phase pure. On rappelle que dans le système  $R_5Co_{19}$ , les atomes de  $R$  occupent deux sites cristallographiques  $3a$  et  $6c$  tandis que les atomes de  $Co$  occupent trois sites non équivalents  $6c$ ,  $18h$  et  $3b$  [7]. Les données structurales des composés du système binaire Pr-Co sont regroupées dans le tableau 1.3.

D'après les intermétalliques présentés ci-dessus, certains s'avèrent de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène. Nous précisons dans la suite quelques généralités sur cette propriété.



© ASM International 2006. Diagram No. 1600384

Fig. 1. 9. Diagramme de phase de Pr-Co.

## 1.2 Partie B

### 1.2.1 Généralités sur le stockage d'hydrogène

Certaines énergies renouvelables ne peuvent pas être produites d'une façon continue, c'est-à-dire qu'elles sont dépendantes des conditions extérieures. Dans ce cadre, les besoins en énergie croissants nous poussent à rechercher des sources d'énergie alternatives et moins polluantes, surtout avec les perturbations climatiques causées par les activités humaines et la diminution des ressources fossiles. Il devient donc nécessaire d'introduire la notion de vecteur d'énergie. Par définition, un vecteur d'énergie est un moyen de stocker et de transporter facilement de l'énergie afin de pouvoir l'utiliser à tout moment. L'hydrogène est non toxique, c'est une énergie propre qui présente une faible masse molaire ( $2,016 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) avec une forte densité énergétique massique ( $142 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) [38], ce qui lui permet d'être un vecteur d'énergie très intéressant.

#### 1.2.1.1 Stockage solide de l'hydrogène

Le stockage solide de l'hydrogène est très intéressant vu que sa capacité volumique est de l'ordre de ( $150 \text{ kg}$  de  $\text{H}_2$  par  $\text{m}^3$ ), beaucoup plus élevée que celles obtenues dans le cas des stockages gazeux ( $40 \text{ kg}$  de  $\text{H}_2$  par  $\text{m}^3$ ) et liquide ( $70,8 \text{ kg}$  de  $\text{H}_2$  par  $\text{m}^3$ ) [39]. Deux types de matériaux qui permettent le stockage solide de l'hydrogène : les hydrures, qui ont la capacité de l'absorber, et

TABLE 1. 3. Propriétés structurales des composés intermétalliques du diagramme de phase Pr-Co.

Composé	Structure	Paramètres des mailles (Å)	T <sub>C</sub> (K)
Pr <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$a = 8.427, c = 12.265$	1177
PrCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	$a = 5.031, c = 3.980$	912
Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	-	690
Pr <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> Hex	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	$a = 5.068, c = 24.463$	600
Pr <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> Rhm	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	$a = 5.068, c = 36.549$	580
PrCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	$a = 5.069, c = 24.795$	339
PrCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>3</sub>	$a = 7.312$	49

les matériaux nanostructurés à surface spécifique élevée. Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide-gaz, à partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptibles de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène. La Figure 1. 10 présente le processus réactionnel selon deux étapes :

- La première étape : la dissociation des molécules d'hydrogène en surface.
- La deuxième étape : la diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal.

Les conditions d'équilibre thermodynamique entre un métal et son hydrure dépendent de la température, de la pression et de la composition en hydrogène du système.

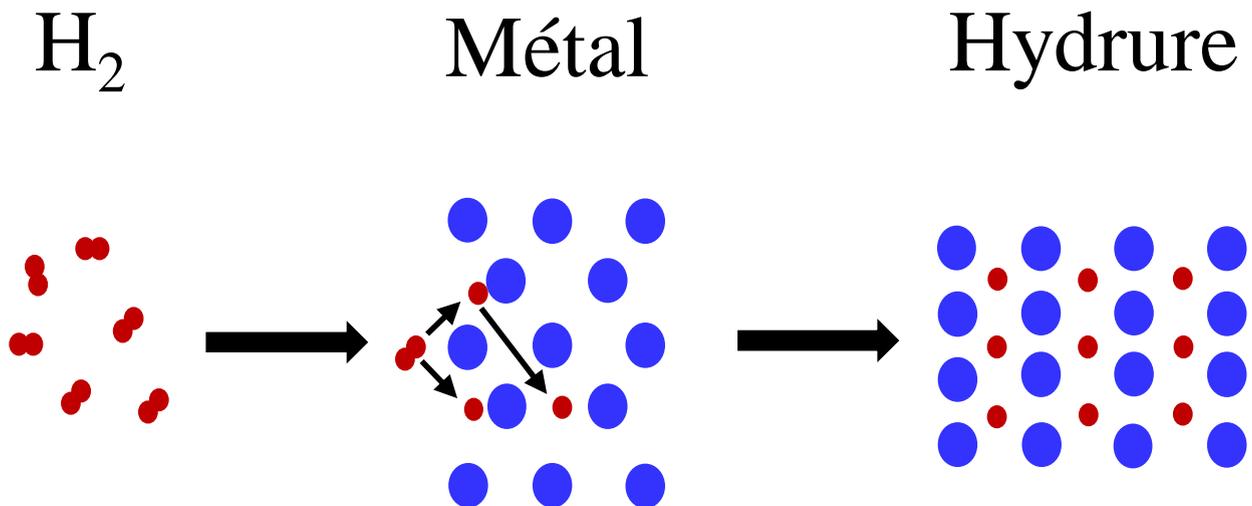
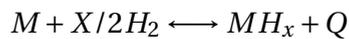


Fig. 1. 10. Formation d l'hydrure métallique.

### 1.2.1.2 L'hydrogène dans les intermétalliques

La découverte de l'absorption de l'hydrogène a été réalisée avec les composés  $\text{LaNi}_5$  et  $\text{FeTi}$  [40, 41]. Dans les intermétalliques, l'hydrogène pénètre dans le réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'élément métallique. On parle d'une liaison métallique entre le métal et l'hydrogène.

De ce fait, les propriétés structurales et magnétiques d'un composé intermétallique subissent une modification suite à l'insertion de l'hydrogène. Le volume de la maille augmente, donc extension au niveau des distances interatomiques Co-Co, par conséquent, on obtient une augmentation de la température de Curie. Il est à noter que la réaction est exothermique lors de l'absorption et endothermique lors de la désorption selon l'équation suivante :



$Q$  présente la quantité d'énergie. La quantité  $x$  d'hydrogène absorbée par le métal représente la capacité d'absorption du composé. Elle peut être exprimée soit en nombre d'atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) soit en nombre d'atomes H par métal (H/M).

### 1.2.1.3 Comportement thermodynamique de l'hydrure

Le comportement thermodynamique de l'hydrure peut être décrit à partir de l'isotherme pression composition noté diagramme PCT ou PCI (Pression Composition à Température fixe ou Isothermes) (Figure 1. 11). On peut distinguer trois parties sur l'isotherme, la première branche indique le passage en solution solide de l'hydrogène, c'est à dire une faible dissolution de l'hydrogène dans le composé intermétallique. Cette phase est appelée phase  $\alpha$ , elle contient deux espèces chimiques soit l'hydrogène et le composé intermétallique autrement dit un gaz et un solide.

La deuxième branche où la pression ne varie pas est appelée palier de pression (plateau), et qui correspond à l'équilibre entre la phase  $\alpha$  saturée en hydrogène et une phase hydrure (nommée phase  $\beta$ ). Dans ce cas, on est en présence d'une relation d'équilibre entre les espèces chimiques  $\alpha + H_2 \longrightarrow \beta$ .

La dernière branche correspond à la phase  $\beta$ , la phase  $\alpha$  n'existe plus. Cette phase est donc une solution solide d'hydrogène dans l'hydrure. elle contient deux espèces chimiques, soit l'hydrogène et la phase  $\beta$ . On rappelle qu'au niveau du plateau, à une température donnée, seule la composition varie, la pression restant constante jusqu'à la disparition de la phase  $\alpha$ .

Pour certains alliages, l'absorption d'hydrogène s'établit spontanément. Pour d'autres alliages, ceci nécessite une activation thermique dite activation préliminaire, c'est à dire avant qu'ils n'absorbent l'hydrogène de manière reproductible, il faut les chauffer et les soumettre à des cycles pression d'hydrogène/vide.

## 1.2.2 Matériaux à effet magnétocalorique EMC et son application dans la réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) qui se traduit par le réchauffement d'un matériau suite à son aimantation, aussi par son refroidissement lors de sa désaimantation [42]. Dans le cas de réfrigération classique, on utilise un gaz qui va subir des cycles de compression / détente, autrement dit réchauffement / refroidissement. Le même principe est appliqué pour la réfrigération magnétique, nous essayons de faire un système dans lequel un matériau possédant un effet magnétocalorique est soumis à un cycle aimantation / désaimantation.

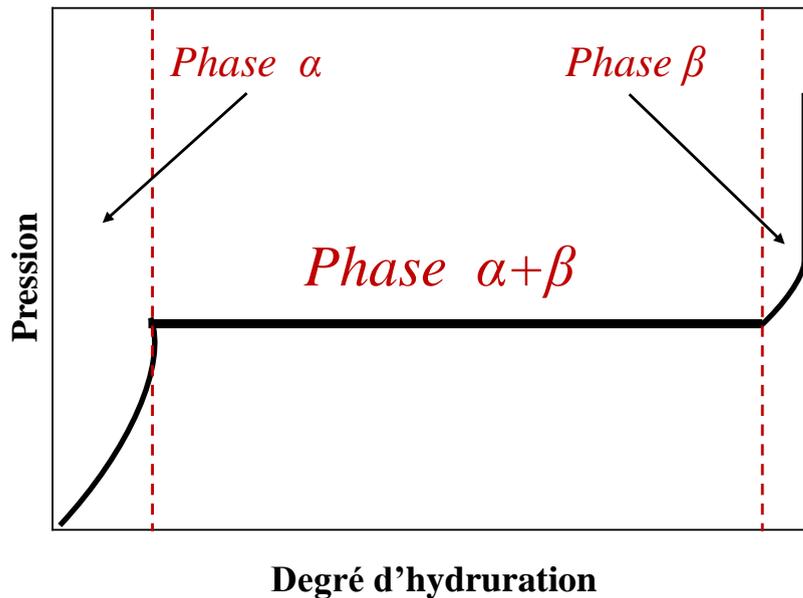


Fig. 1. 11. Courbe isotherme de pression d'hydrogène en fonction du degré d'hydruration.

### 1.2.2.1 Effet magnétocalorique : Historique et principe

La première constatation de l'effet magnétocalorique remonte à 1881, lorsque Emil Waburg a observé une augmentation de température d'un échantillon de fer pur suite à l'application d'un champ magnétique, et une chute de température en le retirant [42].

En 1905, une étude théorique a été réalisée par Langevin qui explique la variation de l'aimantation dans un matériau paramagnétique provoquant ainsi une variation réversible de sa température. Quelques années plus tard, en 1918, Weiss et Picard découvrent l'effet magnétocalorique du nickel, sous un champ de l'ordre de 1,5 T, ils obtiennent une variation de 0,7 K dans le nickel autour de sa température de Curie[43].

À partir de 1998, la réfrigération magnétique a suscité un intérêt considérable dans la recherche scientifique et de nombreux prototypes ont été construits par des laboratoires et des entreprises tels que Toshiba, Astronautics ou encore Cooltech Applications. Aujourd'hui, de nouveaux alliages sont produits, et qui possèdent de grands effets magnétocaloriques, tels que les composés au Gadolinium, manganèse, des oxydes...

D'une manière générale, le fait d'aimanter et désaimanter un matériau, entraîne un réchauffement et refroidissement. Ceci est expliqué par le couplage entre les moments magnétiques des électrons localisés ou itinérants d'un composé avec le champ magnétique qui va altérer la partie magnétique  $\Delta S_M$  de l'entropie totale  $\Delta S$ . L'entropie totale présente également une contribution du réseau  $\Delta S_R$  et électronique  $\Delta S_E$ [44, 45, 46].

Suite à l'application d'un champ magnétique, les moments magnétiques seront alignés selon la direction du champ ce qui entraîne une diminution de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  (Figure 1. 12). De ce fait, l'entropie totale  $\Delta S$  possède deux procédures d'aimantation, La première est basée sur une application rapide du champ : cette aimantation adiabatique peut être réalisée à entropie constante et entraîne une variation de température  $\Delta T_{ad}$ . Par contre, la deuxième procédure consiste à appliquer le champ à une température donnée : l'ordre provoqué par le champ ma-

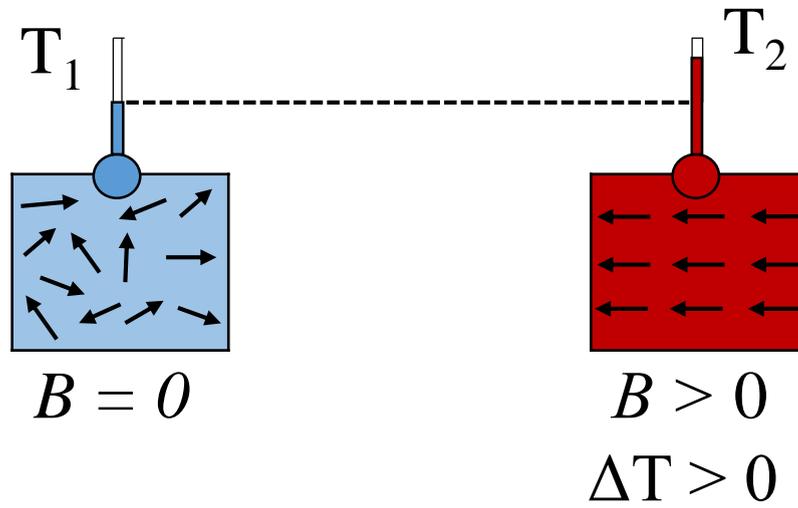


Fig. 1. 12. Schéma explicatif de l'effet magnétocalorique.

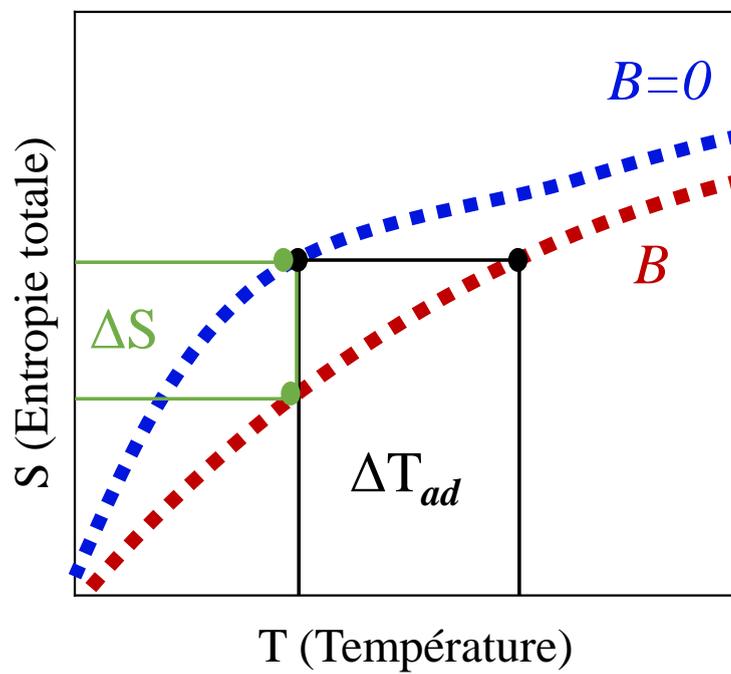


Fig. 1. 13. Évolution de l'entropie totale.

gnétique diminue l'entropie magnétique et donc engendre une variation de l'entropie totale du système  $\Delta S$  (Figure 1. 13).

Il est à noter que  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S$  sont les deux grandeurs de l'EMC. Elles sont maximales autour de la température de Curie, ce qui revient à dire que l'effet magnétocalorique est maximal autour de  $T_c$ , qui présente la température de transition entre l'ordre et le désordre dans les composés ferromagnétiques.

### 1.2.2.2 Réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique est une nouvelle méthode de production du froid basée sur l'effet magnétocalorique évoqué précédemment. l'analogie avec la technologie classique de refroidissement par compression / détente d'un gaz est très simple. La Figure 1. 14 explique bien le principe d'équivalence entre la réfrigération magnétique et classique.

On peut donc dire que le principe de la réfrigération magnétique est très proche de celui de la réfrigération classique. Le premier est basé sur les variations du champ magnétique qui entraînent des variations au niveau de la température, alors que la réfrigération traditionnelle est essentiellement basée sur la variation de la pression.

Les matériaux magnétocaloriques les plus efficaces pour des applications de réfrigération magnétique sont [47] :

- les métaux  $3d$  et leurs alliages : MnAs, MnFeP $_{1-x}$ As $_x$ ...
- les composés intermétalliques : DyAl, GdRh, TmCu, ErNi, La(Fe,Si) $_{13}$ , HoCo...
- les terres rares et leurs alliages : Gd, Dy, TbY, ErPr, TbDy...
- les amorphes : GdFe, GdNi, DyFe, FeZr...
- les oxydes : MnFeCrO, GdFeO, GdGaO, HoAlO, LaCaMnO...

Le problème des émissions de réfrigérants classiques (CFC, HCFC...), qui provoquent plusieurs contraintes environnementales, pourrait être ainsi résolu par l'utilisation de nouveaux systèmes de réfrigération magnétique. Un processus propre et moins polluant, qui va toucher plusieurs domaines tel que les pompes à chaleur, les industries automobiles, aéronautiques et aérospatiales.

### 1.2.2.3 Approche thermodynamique

On peut décrire un système thermodynamique par les variables d'état. Deux types se présentent : extensives, qui dépendent de la taille du système étudié et intensives qui n'en dépendent pas. L'entropie d'un matériau magnétique à pression constante dépend du champ magnétique appliqué  $H$  et de la température  $T$ . Elle est définie comme étant la somme des contributions magnétique ( $\Delta S_M$ ), de réseau ( $\Delta S_R$ ) et électronique ( $\Delta S_E$ ) :

$$S(T, H) = S_M(T, H)_P + S_R(T)_P + S_E(T)_P \quad (1.2.1)$$

Les propriétés thermodynamiques d'un système, où  $T$  et  $P$  sont imposées, 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  $H$  appliqué :

$$G(P, H, T) = U + PV - TS - \mu_0 MH \quad (1.2.2)$$

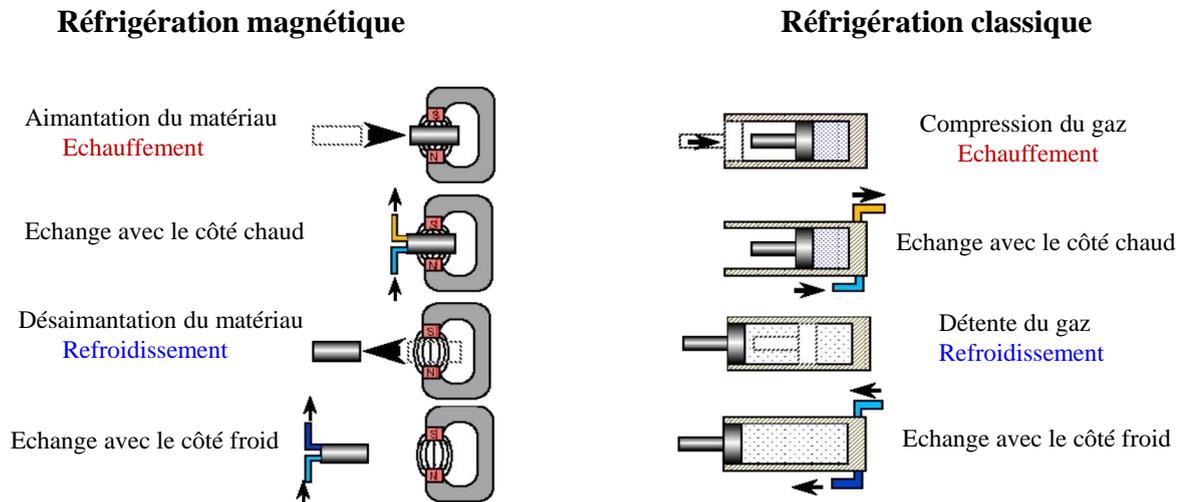


Fig. 1. 14. Principe d'équivalence de la réfrigération magnétique avec la réfrigération classique.

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_0 : \text{Perméabilité magnétique du vide} \\ U : \text{l'énergie interne du système} \\ P, H, T : \text{variables intensives (pression, champ magnétique et température)} \\ V, M, S : \text{variables extensives (volume, aimantation et entropie)} \end{array} \right.$$

La différentielle totale de  $G$  s'écrit :

$$dG(P, H, T) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT - \mu_0 MdH - \mu_0 HdM \quad (1.2.3)$$

D'autre part, on peut écrire :

$$dG(P, H, T) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, H} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P, T} dH \quad (1.2.4)$$

En identifiant les deux équations (1.2.3) et (1.2.4), la variation de l'énergie interne s'écrit :

$$dU = TdS + \mu_0 HdM - PdV \quad (1.2.5)$$

Donc,  $dG$  se réduit à :

$$dG(P, H, T) = VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (1.2.6)$$

En utilisant les équations (1.2.4) et (1.2.6), on a :

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} \quad (1.2.7)$$

$$\mu_0 M = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (1.2.8)$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \quad (1.2.9)$$

En dérivant les équations (1.2.7) et (1.2.8), on obtient ainsi 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 :

$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (1.2.10)$$

#### •Variation d'entropie magnétique $\Delta S_M$

Dans le cas où la transformation est isotherme, on intègre la relation précédente entre deux valeurs du champ magnétique  $H_1$  et  $H_2$  :

$$\int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH = \Delta S(T, \Delta H) \quad (1.2.11)$$

Cette variation d'entropie est généralement notée variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  puisqu'on a supposé dès le début que l'application d'un champ magnétique agit uniquement sur l'ordre magnétique, et on peut donc écrire :

$$\int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH = \Delta S_M(T, \Delta H) \quad (1.2.12)$$

L'équation (1.2.12) 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 (1.12) s'écrit :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (1.2.13)$$

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

#### •Variation adiabatique de la température

L'équation (1.2.12) montre que la variation d'entropie magnétique est proportionnelle d'une part, à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et d'autre part, à la variation du champ magnétique.

En combinant l'équation (1.2.9) avec l'équation :

$$TdS = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.2.14)$$

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

$$dT = - \left( \frac{T}{C_H} \right) \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.2.15)$$

On définit la capacité calorifique à champ constant comme :

$$C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (1.2.16)$$

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 1.2.15 donne alors l'expression de l'EMC :

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta H) = - \frac{T}{C_H} \int_{H_{\text{min}}}^{H_{\text{max}}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (1.2.17)$$

### • Puissance froide relative RCP

La valeur de  $\Delta S_M$  permet de caractériser les matériaux magnéto-caloriques par la puissance froide relative RCP (Relative Cooling Power). Elle correspond à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur. Elle peut être décrite pour un champ magnétique donné par la relation suivante :

$$RCP = -\Delta S_M^{\text{max}} \delta T_{FWHM} \quad (1.2.18)$$

où  $\Delta S_M^{\text{max}}$  est la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique et  $\delta T_{FWHM}$  la largeur à mi-hauteur maximale du pic de  $\Delta S_M$  correspondant.

$$\text{Avec} \begin{cases} \Delta S_M^{\text{max}} : \text{la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique} \\ \delta T_{FWHM} : \text{la largeur à mi-hauteur maximale du pic de } \Delta S_M \text{ correspondant.} \end{cases}$$

Partant des mesures expérimentales de l'aimantation du matériau en fonction de la température  $M(T)$  et du champ magnétique  $M(H)$ , il est possible d'obtenir la valeur de  $\Delta S_M$ , à différents champs et températures, après intégration numérique selon la formule [48] :

$$\Delta S_M(T_i, \Delta H) = \mu_0 \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (1.2.19)$$

$$\text{Avec} \begin{cases} \mu_0 : \text{perméabilité magnétique du vide} \\ M_i, M_{i+1} : \text{aimantations mesurées à } T_i \text{ et } T_{i+1} \text{ à la variation du champ appliqué } \Delta H_i \end{cases}$$



## **Chapitre 2**

# **Techniques et méthodes expérimentales**



# Chapitre 2

## Techniques et méthodes expérimentales

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence l'utilité des alliages à base de terres rares et métaux de transition ainsi que les différentes propriétés structurales et magnétiques de ces intermétalliques.

A ce stade, nous présentons les techniques et les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et l'investigation des composés étudiés dans ce travail.

### 2.1 Méthode d'élaboration des nanomatériaux

La synthèse des nanomatériaux intermétalliques de type  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  à partir des poudres de praséodyme et de cobalt est très complexe. Le problème avec cette méthode est dû principalement au fait que les poudres de Pr sont très sensibles à l'oxydation par rapport au massif. L'idée est donc de broyer les éléments Pr et Co à l'état massif, or le Pr est un matériau ductile, lors du broyage les morceaux de Pr vont se transformer en feuillets parallèles qui constituent des lamelles. D'où le besoin d'un pré-alliage, qui sera effectué en utilisant le four à arc, autrement dit fusionner le mélange d'éléments purs, en se basant sur la stoechiométrie souhaitée. Ci-dessous nous décrivons les différentes étapes.

#### 2.1.1 Fusion en four à arc

La technique de fusion permet de choisir avec précision la zone chauffée. Elle est donc bien adaptée dans le cas où les températures de fusion des matériaux sont très différentes. Le principe de cette technique est de placer les éléments dans un creuset en cuivre refroidi par un système de circulation d'eau qui sont fondus sous atmosphère d'argon. la création d'un arc électrique entre l'électrode en tungstène et les éléments à fondre est assurée par un générateur qui permet de délivrer un courant de forte intensité ( $I_{max} = 200 \text{ A}$ ). On peut ainsi atteindre des températures supérieures à  $3500 \text{ }^\circ\text{C}$ , et les éléments vont s'échauffer par effet Joule. Il est à noter qu'il est nécessaire de faire au moins quatre fusions successives afin d'obtenir un alliage homogène, entre chaque fusion, le lingot est retourné. Cette technique est rapide puisque le lingot peut être retourné sans rompre le vide déjà réalisé. Le four à arc (Figure 2. 1) ne permet de synthétiser que de petites quantités d'alliage à la fois (jusqu'à 5 g).

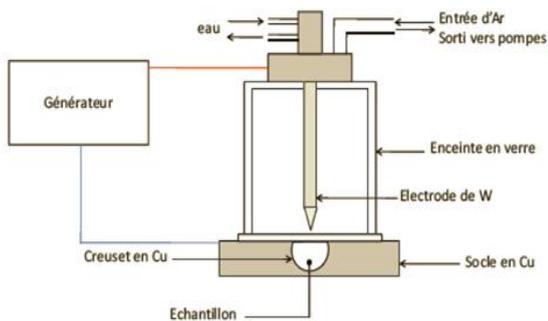


Fig. 2. 1. Schéma du four à arc (gauche), photographie du four à arc (droite).

### 2.1.2 Technique de broyage mécanique à haute énergie

Pour avoir des échantillons nanostructurés, un broyage à haute énergie a été effectué sur les lingots préparés antérieurement par fusion en four à arc [49]. Le pré-alliage est cassé à l'intérieur de la boîte à gants à l'aide d'un mortier et introduit dans la jarre hermétiquement fermée sous atmosphère d'argon de haute pureté. Le broyeur utilisé lors de cette thèse est le broyeur planétaire Fritsh Pulverisette (Figure 2. 2). Le terme planétaire provient du mouvement de type plan des jarres. Il est composé d'un plateau tournant sur lequel il y a deux supports de jarres. Celles-ci sont fixées et sont en mouvement de rotation opposé à celui du plateau mobile. On introduit dans la jarre cinq billes qui se déplacent contre les parois jusqu'à ce que la force centrifuge prédomine et projette les billes contre les parois opposées, donnant lieu à une collision entre les billes et la poudre (Figure 2. 3). Sous les chocs, les grains de poudres sont déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres [50, 51]. Finalement, on obtient un mélange des différents constituants avec une structure de caractère nanocristalline. Il est à noter qu'un pré-broyage a d'abord été effectué avec une vitesse de rotation de 200 trs/min pendant 30 min puis on a augmenté la vitesse à 600 trs/min pour une durée de 5h. Ces conditions ont été respectées à chaque synthèse pour assurer la reproductibilité de l'expérience (Annexe A).

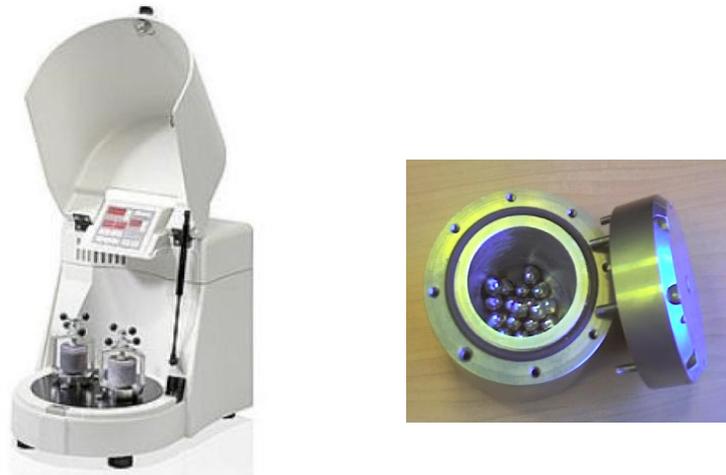


Fig. 2. 2. Broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7.

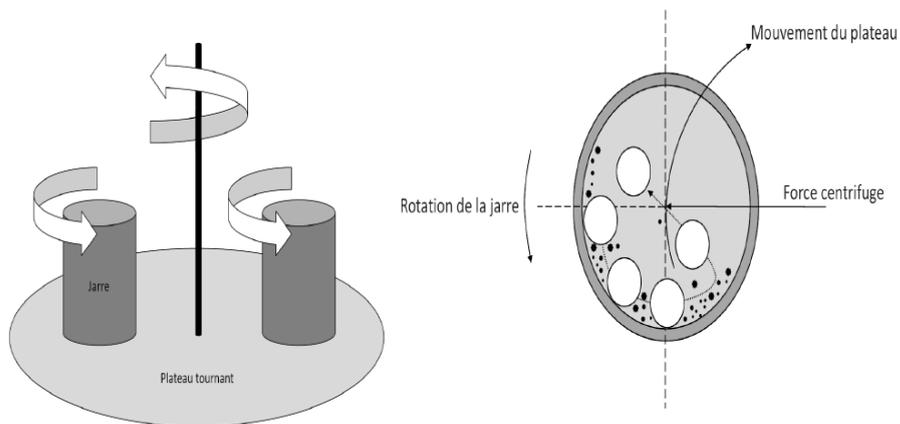


Fig. 2. 3. schéma de principe du broyage planétaire.

### 2.1.3 Traitement thermique : four de recuit à haute température

La poudre obtenue après fusion et broyage, subit un traitement thermique appelé recuit. C'est une technique qui permet d'homogénéiser la phase et d'augmenter sa cristallinité. Elle consiste à chauffer l'échantillon à une température élevée, pendant une durée bien déterminée. Le recuit provoque une augmentation de l'agitation thermique et des coefficients de diffusion, ce qui per-

met aux atomes de mieux s'ordonner, dans la structure correspondant à l'équilibre thermodynamique à cette température. Vu que le recuit se fait à une température élevée, il est donc impératif de placer l'échantillon en atmosphère inerte pour éviter l'oxydation. Pour ce faire, l'échantillon a été enveloppé dans des feuilles de tantale et placé dans une ampoule de silice sous vide secondaire  $2.10^6$  bar. La feuille de tantale sert à éviter le contact entre l'échantillon et l'oxyde de silicium. Le four utilisé est contrôlé par un régulateur et un thermocouple (Figure 2. 4). Après traitement thermique une trempe à l'eau est nécessaire pour figer la structure à la température de recuit [1].



Fig. 2. 4. Fours tubulaires à résistance.

## 2.2 Synthèse des carbures

L'insertion du carbone a été réalisée par une réaction de type solide-solide, entre l'échantillon et un composé organique appelé anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ). La quantité d'anthracène dépend du nombre d'atomes de carbone que l'on veut insérer dans la maille élémentaire, aussi de la masse de l'échantillon selon la réaction bilan ci-dessous :



Le mélange ainsi obtenu est recuit dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire à  $420^\circ C$  pendant 24h (Figure 2. 5). La température a été choisie de façon à ne pas modifier la microstructure des alliages initiaux autrement dit les non-carburés. Il est à noter qu'à partir de  $420^\circ C$ , l'anthracène se décompose en libérant de l'hydrogène gazeux qui sera piégé par les morceaux de magnésium déjà placés dans l'ampoule et séparés par la laine de silice. Les atomes de carbone ainsi libérés diffusent alors dans le composé.

## 2.3 Synthèse des hydrures

L'hydrogénation d'un matériau permet de remonter aux mesures d'isothermes pression composition ou courbes PCT (pression-composition-température). Les atomes d'hydrogène sont insérés dans les composés intermétalliques par réaction solide-gaz entre l'échantillon et le dihydrogène pur à 99,99%. La méthode utilisée est appelée méthode de Sievert [52].

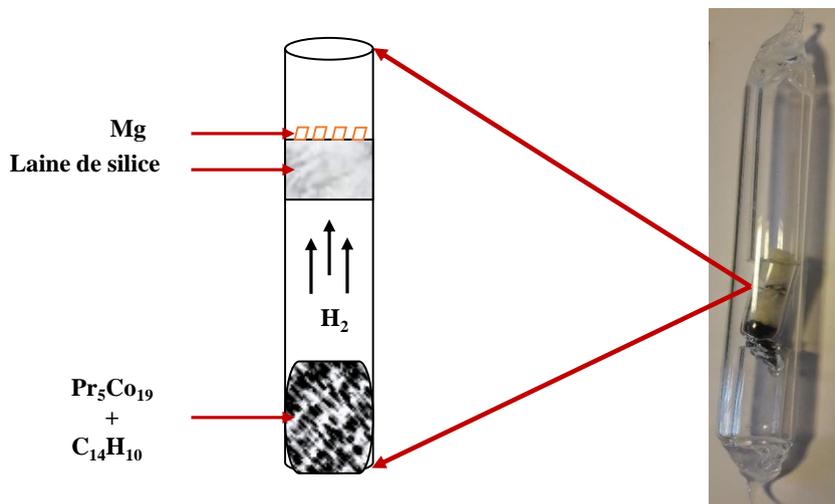


Fig. 2. 5. Schéma de principe de la carburation.

### 2.3.1 Principe

Les mesures sont réalisées à volume et à une température constante. En se basant sur la variation de la pression en dihydrogène, la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée peut être alors déduite. Dans le cas de l'absorption, à l'instant initial, le matériau est mis en présence d'hydrogène à une pression connue. La quantité d'hydrogène introduite est donc connue. Une fois le système atteint l'équilibre, on note la pression finale et on en déduit alors la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau. Contrairement à l'absorption, lors de la désorption, la pression en hydrogène appliquée au départ est inférieure à celle en équilibre avec le matériau. Ce dernier va donc désorber une partie de l'hydrogène qu'il avait accumulé au cours de l'étape d'absorption.

### 2.3.2 Appareillage : banc d'hydrogénation

Le banc d'hydrogénation est constitué de différents éléments reliés à la "croix" de volume  $V_C$  (Figure 2. 6) :

- une vanne pour l'atmosphère (ou milieu extérieur)
- une pompe à vide
- une source d'hydrogène ou de deutérium
- un porte-échantillon de volume VPE
- un réservoir de volume Vr
- un capteur de pression (1 bar, 10 bar ou 100 bar) à jauges de contrainte

Il est à noter que chacun de ces éléments sont séparés de la croix par une vanne et tout l'ensemble est placé dans un bain thermostaté à 25 °C afin de conserver le caractère isotherme de la mesure. La température de l'échantillon peut être modifiée au cours de la mesure. Le porte-échantillon est connecté à la croix de volume  $V_C$  et de pression en dihydrogène  $P_i^x$  connus. La vanne séparant le porte-échantillon de la croix est ouverte. Lors de la prise d'un point de mesure, le matériau est

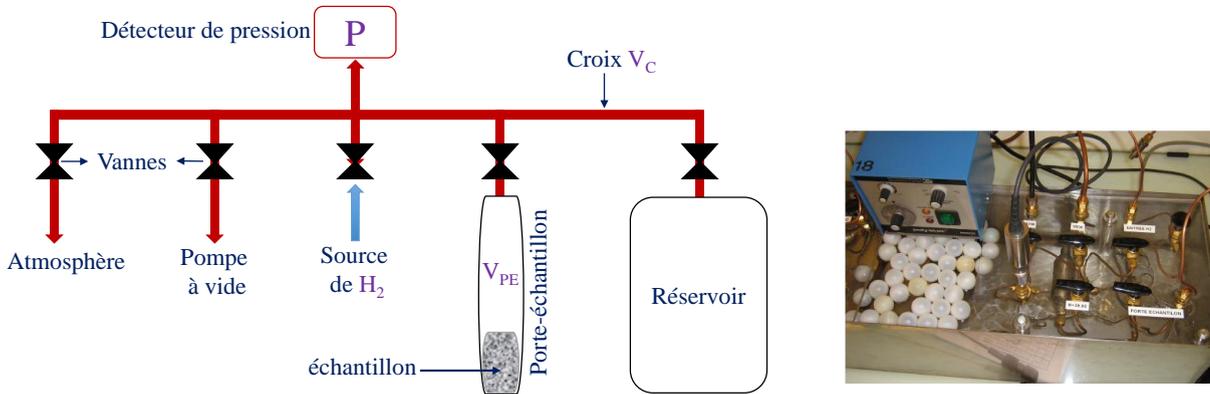


Fig. 2. 6. Représentation schématique d'un banc d'hydrogénation.

dans le porte-échantillon de volume  $V_{PE}$  initialement à la pression  $P_f^{x-1}$ . C'est la pression finale du point précédent ( $x - 1$ ). Une fois le gaz pénètre dans le porte d'échantillon, se détend avec une pression de détente  $P_d^x$ . Quand on atteint l'équilibre thermodynamique, la pression finale  $P_f^x$  est notée. Finalement pour tracer la courbe d'absorption, la pression  $P_i^x$  doit être supérieure à la pression  $P_f^{x-1}$ .

### 2.3.3 Calcul de la capacité d'absorption

Pour déterminer la quantité d'hydrogène absorbée, il faut identifier le nombre de moles  $n$  de dihydrogène présent dans le système. Il peut être déterminé grâce à la loi des gaz parfaits à partir de la mesure de la pression d'hydrogène ( $P$ ) et la connaissance du volume  $V$  du système.

$$n = \frac{PV}{RT}$$

La variation de la quantité de dihydrogène  $\Delta n$  au cours de la prise d'un point  $x$  peut être exprimée par :

$$\Delta n^x = n_i^x - n_f^x$$

$$\text{Avec} \begin{cases} n_i^x : \text{nombre de moles de dihydrogène à l'instant initial du point } x \\ n_f^x : \text{nombre de moles de dihydrogène à l'instant final du point } x \end{cases}$$

En appliquant la loi des gaz parfaits au point  $x$ , on obtient :

$$\Delta n^x = \frac{P_i^x \cdot V_C}{R \cdot T_{C_i}^x} + \frac{P_f^{x-1} \cdot V_{PE}^*}{RT_{PE_f}^{x-1}} - \frac{P_f^x}{R} \left( \frac{V_C}{T_{C_f}^x} + \frac{V_{PE}^*}{T_{PE_f}^x} \right)$$

•  $P_i^x$  : pression initiale (de la croix) au point  $x$

- $\mathbf{P}_f^x$  : pression finale (de la croix et du porte-échantillon) au point  $x$
- $\mathbf{P}_f^{x-1}$  : pression finale (de la croix et du porte-échantillon) au point  $x - 1$
- $\mathbf{V}_{PE}^*$  : volume "vide" du porte-échantillon. Il correspond à la différence entre le volume du porte-échantillon et celui de l'échantillon
- $\mathbf{T}_{C_i}^x$  : température initiale de la croix au point  $x$
- $\mathbf{T}_{C_f}^x$  : température finale de la croix au point  $x$
- $\mathbf{T}_{PE_f}^x$  : température finale du porte-échantillon au point  $x$
- $\mathbf{T}_{PE_f}^{x-1}$  : température finale du porte-échantillon au point  $x - 1$

On peut décrire la capacité  $C_x$  au point  $x$  par la relation suivante :

$$C_x = 2 \frac{M}{m} \sum_{i=0}^k \Delta n^i$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} M : \text{masse molaire de l'échantillon} \\ m : \text{masse de l'échantillon} \end{array} \right.$$

Il est à noter que lorsque le dihydrogène est absorbé par le composé intermétallique, il se dissocie à une mole de dihydrogène, correspondant à deux moles d'hydrogène. D'où vient le coefficient "2" dans l'équation de la capacité.

Une approximation de la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau peut être déterminée en se basant sur la loi des gaz parfaits. Cette loi est appliquée que pour les gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles en dehors des collisions et dont la taille est inférieure à la distance intermoléculaire moyenne.

## 2.4 Techniques de caractérisation structurale

Les principales techniques que nous avons utilisées lors de ce travail pour la caractérisation structurale des échantillons élaborés sont la diffraction des RX et la microscopie électronique. Nous en donnons ici les principes.

### 2.4.1 Diffraction des rayons X sur poudre libre

La diffraction des rayons X est une technique basée sur l'interaction du rayonnement avec la matière. Elle permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons préparés. Principalement, l'étude des matériaux cristallins élaborés a été effectuée par diffraction des rayons X suivie d'un affinement Rietveld. Le principe est de bombarder l'échantillon avec des rayons X et d'observer les interférences du rayonnement réfléchi par les plans du réseau de Bragg à différents angles. Il est à noter que les atomes d'un cristal appartiennent à des familles de plans réticulaires parallèles notés  $(hkl)$ . La distance entre chaque ensemble de plans parallèles est appelée distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ . L'onde plane incidente de vecteur d'onde  $k_0$  fait avec les plans un angle  $\theta$ , appelé angle de Bragg (Figure 2.7). La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$$\text{Avec} \begin{cases} n : \text{l'ordre de diffraction.} \\ \lambda : \text{longueur d'onde du rayonnement utilisé.} \\ h, k, l : \text{indices de Miller des plans.} \end{cases}$$

Les analyses ont été effectuées avec le diffractomètre D8 Bruker à géométrie de type Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  utilisant le rayonnement  $K\alpha$ , une anticathode en cuivre, constitué de raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  (Figure 2.8). Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité. L'échantillon a été étalé sur une plaque en plexiglas, posée sur un support en rotation autour d'un axe vertical. La rotation assure une meilleure statistique des différentes orientations des particules composant la poudre. L'affinement structural du diffractogramme obtenu a été réalisé à l'aide du programme Fullprof [53, 54] basé sur la méthode de Rietveld (Annexe B).

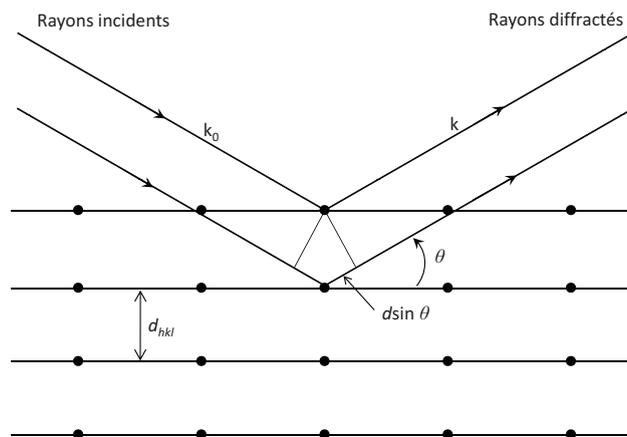


Fig. 2. 7. Représentation schématique du processus de diffraction.

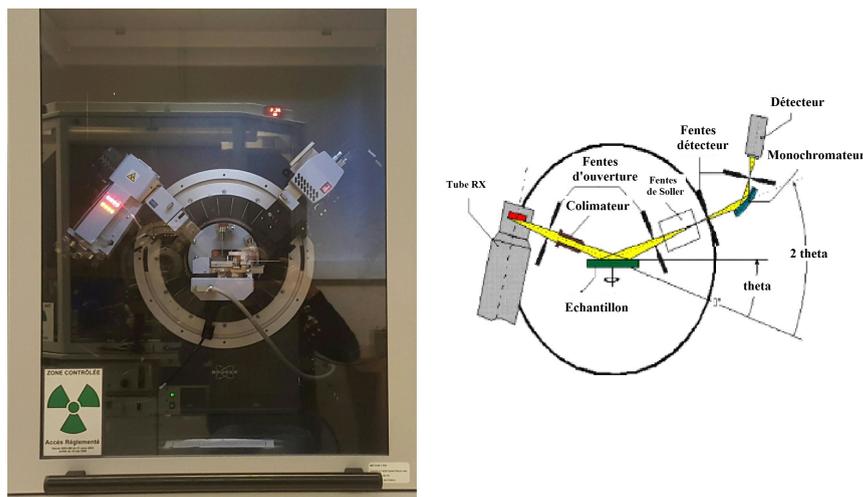


Fig. 2. 8. schéma du diffractomètre en géométrie  $\theta - 2\theta$ .

## 2.4.2 Diffraction des rayons X sur poudre orientée

La diffraction des rayons X sur des échantillons orientés permet de déterminer la direction de facile aimantation. Le champ magnétique dans ce cas est appliqué perpendiculairement au plan

de l'échantillon. Il est nécessaire que l'échantillon présente une phase pure pour pouvoir faire une analyse correcte. Le principe de cette méthode est de mettre la poudre sur une plaque au dessous de laquelle un aimant est placé. La figure 2. 9 présente le principe de diffraction des rayons X sur poudre orientée.

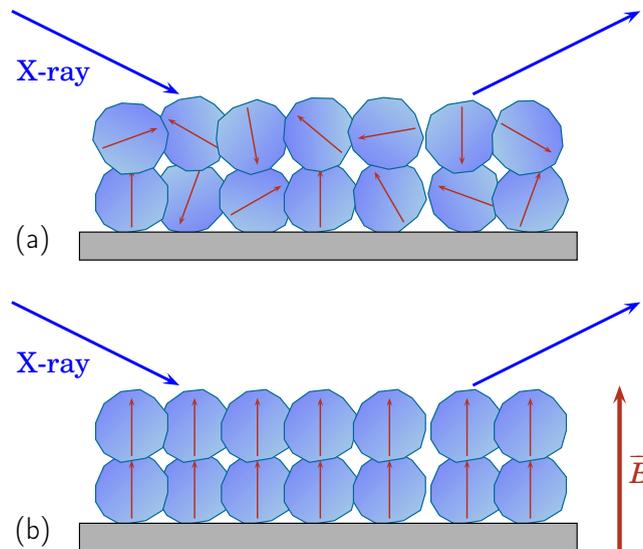


Fig. 2. 9. Principe de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique.

Suite à l'application d'un champ magnétique ( $\approx 1$  kOe), la poudre est ainsi orientée et analysée par diffraction des rayons X à température ambiante (Figure 2. 10). L'orientation des grains dans la direction du champ magnétique appliqué provoque un changement au niveau du diffractogramme. En comparant avec la diffraction sur poudre libre, on s'attend à une disparition de certains pics de Bragg et l'apparition d'autres.



Fig. 2. 10. Photographie du plaque de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique.

### 2.4.3 Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique a une histoire qui a commencé avec les travaux de Louis de Broglie qui a eu l'intuition d'associer aux électrons (particules massiques et chargées) une onde, afin de les utiliser comme faisceau lumineux dans un microscope. C'est à partir de ces travaux qu'Ernst Ruska (Prix Nobel 1986) a pu réaliser les premières lentilles électromagnétiques, et par la suite (1933) le premier microscope électronique.

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique basée sur le principe d'interaction des électrons avec la matière. Elle consiste à projeter, sur un échantillon suffisamment mince, un faisceau d'électrons de haute énergie. L'ensemble des faisceaux d'électrons, transmis et diffusés élastiquement à travers l'échantillon, est utilisé dans la formation de l'image ou du diagramme de diffraction.

L'intérêt principal de cette technique est de permettre d'accéder à des informations à caractères morphologique, cristallographique et chimique. Ceci constitue une méthode d'investigation directe de la microstructure jusqu'à l'échelle du nanomètre. La résolution de l'image dépend de l'appareil utilisé. L'étude par microscopie électronique se base sur la combinaison des informations de l'espace direct avec celles de l'espace de Fourier, autrement dit la diffraction des électrons par la matière. On peut ainsi collecter des différents résultats liés à la cristallographie, la morphologie et la composition chimique.

#### 2.4.3.1 Description et modes d'observation

Un microscope électronique à transmission peut être divisé en plusieurs parties : la source d'où sont extraits les électrons ; un étage condenseur où se forme la sonde électronique ; un étage objectif où se forme l'image de l'objet et enfin un étage de projection qui effectue l'agrandissement de cette image. Les différentes composantes qui constituent un MET sont regroupées dans une colonne sous vide, elles sont regroupées dans le tableau 2. 1).

Toutes les observations réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) à Marseille. Les microscopes que nous avons utilisés sont le FEI TECNAI G2 et le FEI TITAN avec Cs corrigé (Figure 2. 11), tous les deux opèrent sous une tension de 200 kV.



Fig. 2. 11. Image du microscope électronique en transmission TITAN (gauche) et TECNAI (droite).

TABLE 2. 1. Description des composantes du microscope électronique en transmission.

Composantes	Description
Canon à électrons	Il existe deux types de canons : <ul style="list-style-type: none"> <li>• les canons thermo-ioniques constitués essentiellement de trois parties : le filament (soit un filament de tungstène ou céramique (LaB6)), le wehnelt et l'anode.</li> <li>• un canon à émission de champ qui produit des électrons lorsqu'un potentiel électrique suffisamment élevé est appliqué entre la source et l'anode.</li> </ul>
Condenseur	Il permet de focaliser le faisceau d'électrons issu du canon divergent. C'est un ensemble de lentilles électromagnétiques .
Diaphragme condenseur	Il est appelé aussi limiteur, il permet avec les lentilles électromagnétiques d'illuminer une zone plus ou moins étendue de l'objet et de régler de faisceau d'électron.
Lentille objectif	C'est une lentille électromagnétique, située juste après l'échantillon. Elle joue un rôle très important dans la qualité de l'image finale.
Lentilles intermédiaires	Elles permettent d'agrandir l'image fournie par l'objectif. Leur alimentation électrique variable donne une large gamme d'agrandissements.
Projecteurs	C'est la lentille qui précède l'écran. Elle permet la formation de l'image finale sur l'écran.
Diaphragme de contraste	Il est appelé aussi diaphragme objectif, il permet de créer un contraste dans l'image en sélectionnant une partie des faisceaux issus de l'échantillon.
Diaphragme de diffraction	Il est appelé aussi diaphragme de sélection d'aire, il est placé dans le plan image de la lentille objectif. Il permet de ne sélectionner qu'une partie de l'objet participant à la formation de l'image.
Écran fluorescent	C'est un système de prise de vue.
Platine porte-échantillon	Elle permet de positionner l'échantillon.

### 2.4.3.2 Principe de la mesure

D'une façon générale, cette technique (MET) se base sur le bombardement d'un échantillon très mince par un faisceau d'électrons. On utilise un système de lentilles magnétiques dans le but de projeter l'image de l'échantillon obtenu sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Si on a un échantillon cristallin, un autre mode est utilisé qui permet de visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon analysé. C'est donc une méthode d'investigation directe de la microstructure jusqu'à l'échelle du nanomètre. Pour ce faire, deux principaux modes d'utilisation sont possibles :

#### •Mode image

L'interaction d'un faisceau électronique avec l'échantillon, selon son épaisseur, sa densité et sa nature chimique permet d'obtenir une image plus ou moins contrastée dans le plan image. Lorsqu'on travaille dans le mode en champ clair, un diaphragme objectif est placé dans le plan focal pour sélectionner uniquement le faisceau transmis par l'échantillon, ainsi seulement les électrons non diffractés formeront l'image sur l'écran.

Pour le mode en champ sombre, on peut sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. Dans ce cas, seuls les électrons diffractés sous un angle particulier participent à la formation de cette image.

En outre, le principe du mode haute résolution est de réaliser une image d'interférence entre toutes les ondes issues de l'échantillon. On parle dans ce cas de contraste de phase. On sélectionne ainsi, à l'aide du diaphragme objectif, plusieurs faisceaux diffractés et non un seul : c'est l'image à haute résolution.

#### •Mode diffraction

Si on règle les lentilles intermédiaires de manière à observer l'image dans le plan focal de l'objectif, on obtient, pour certaines orientations de l'échantillon, un ensemble de taches lumineuses : c'est le diagramme de diffraction qui correspond à toutes les directions de diffraction des familles de plans réticulaires (h,k,l) de l'échantillon.

Par ailleurs, tenant compte de la forte interaction électrons-matière, l'observation au microscope électronique en transmission (pour les différents modes), nécessite l'utilisation de lames très minces ayant des épaisseurs, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, qui varient selon la nature chimique des éléments constituant la matière à étudier. Ceci nécessite une étape de préparation particulière. Cette phase de préparation est donc très importante, car c'est elle qui détermine en partie la qualité des résultats obtenus.

### 2.4.3.3 Préparation des échantillons pour la microscopie

Les méthodes de préparation des échantillons pour la microscopie sont diverses et variées. Le choix de l'une ou de l'autre dépend étroitement de la nature de l'échantillon à étudier ainsi que de l'analyse souhaitée. Il est important de souligner que dans le cas du présent travail, les techniques usuelles de préparation n'ont pas donné satisfaction vu qu'il s'agit d'échantillons fortement magnétiques.

La technique, la plus adéquate pour les composés magnétiques, objets de notre étude, s'avère la technique d'amincissement à l'aide d'un faisceau d'ions de gallium focalisé, connue sous le nom de "FIB" (Focused Ion Beam). Le but est d'obtenir une lame mince d'épaisseur constante à l'échelle nanométrique dans une zone bien définie de l'échantillon. En utilisant un faisceau d'ions, on creuse deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone de l'échantillon que l'on veut prélever. Le mur résultant constitue la lame mince à faces parallèles. Les ions souvent utilisés dans

les machines FIB sont des ions gallium d'énergie comprise entre 1,5 et 30 kV. La taille de la sonde ionique est de l'ordre de 20 nm. Le « FIB » peut être équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame. L'appareil que nous avons utilisé est de type FEI Helios 600 Nanolab dual beam (Figure 2. 12).



Fig. 2. 12. Helios 600 Nanolab dual beam FIB.

Pour la protection de l'échantillon pendant la coupe, une fine couche de platine de l'ordre du micromètre est préalablement déposée sur la surface. On utilise ensuite le faisceau ionique, pour creuser deux larges " cuvettes " de part et d'autre de la zone choisie. On continue toujours l'amincissement de deux côtés en diminuant l'intensité du courant au fur et à mesure que la lame s'amincit. Afin d'éviter tout risque d'amorphisation de l'échantillon et d'implantation du gallium, on finit avec une tension d'accélération de 10 kV. L'amincissement est arrêté quand la lame a une épaisseur de l'ordre de 50 nm au plus. Finalement, on récupère l'échantillon du FIB qui sera posé sur une grille de microscope en cuivre, sur laquelle un film de carbone a été préalablement déposé.

La figure 2. 13 présente une série d'images acquises à différents stades de l'étape de préparation des lames minces. C'est une image en mode balayage (MEB) de l'échantillon  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  sous forme de poudre micrométrique avant toute attaque. L'observation de ces lames au microscope électronique à transmission haute résolution nécessite un nettoyage supplémentaire : l'appareil utilisé pour cette opération est un plasma cleaner.

## 2.5 Techniques de caractérisation magnétique

### 2.5.1 Mesure magnétique intrinsèque

Les propriétés magnétiques intrinsèques ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre MANICS DSM8 (Figure 2. 14), qui se base sur le même principe qu'une balance de type de Faraday. La température de Curie  $T_C$  est une propriété intrinsèque du matériau, elle correspond à la température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Cette transition se traduit par une chute brutale de la susceptibilité magnétique  $\chi_M$  mesurée en fonction de la température. Pendant

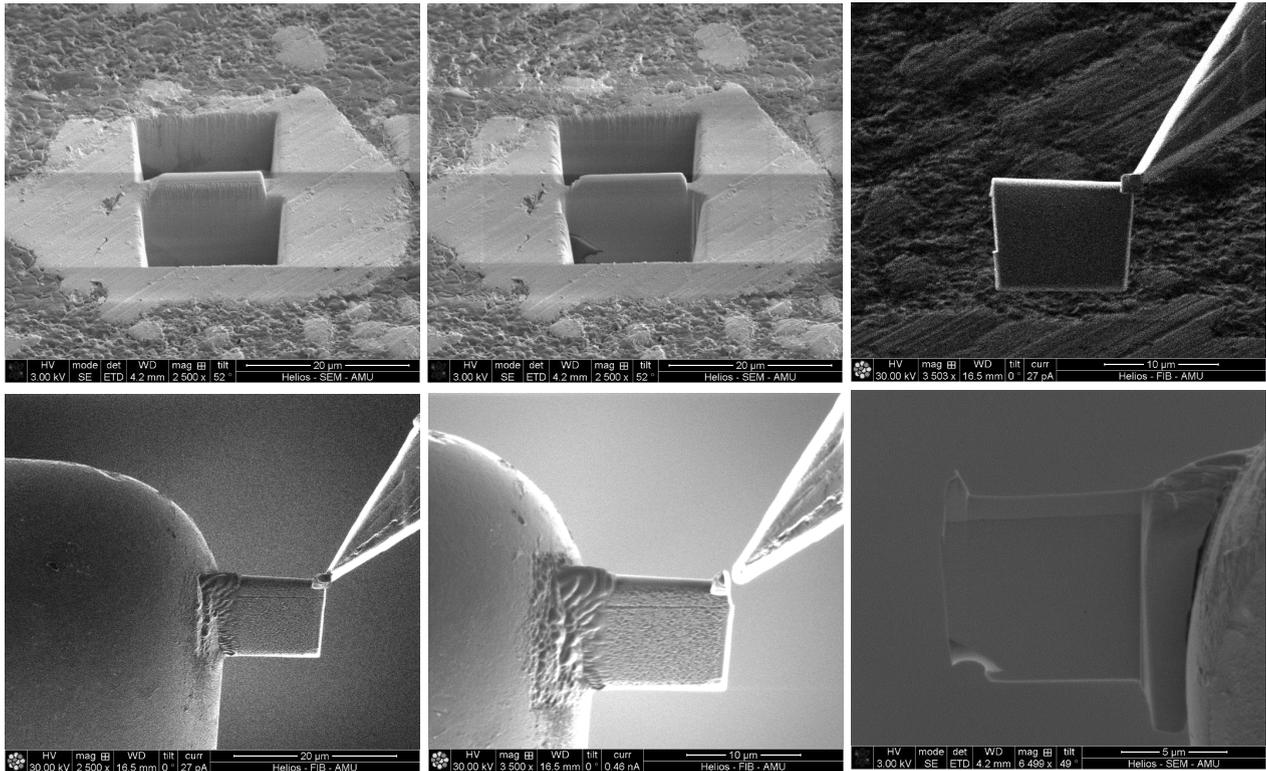


Fig. 2. 13. Images aux différents stades de préparation d'une lame coupée au FIB.



Fig. 2. 14. Photographie du magnétomètre différentiel DSM8.

la mesure, le champ appliqué est de l'ordre de 1 kOe. On peut exprimer la force totale exercée sur l'échantillon par la relation suivante :

$$F_c = \chi_M \cdot m \cdot H \cdot \frac{\partial H_x}{\partial X}$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} \chi_M : \text{Susceptibilité magnétique de l'échantillon.} \\ m : \text{Masse de l'échantillon.} \\ H : \text{Champ magnétique appliqué.} \end{array} \right.$$

Une masse de poudre inférieure à 10 mg est placée dans une petite ampoule de silice sous vide, afin d'éviter l'oxydation pendant le chauffage. Ensuite, on place le porte-échantillon au bout d'une canne mobile, qui est glissée à l'intérieur de l'entrefer d'un électro-aimant. Ce dernier, grâce à sa forme géométrique, le gradient de champ reste constant. Un four est utilisé pour chauffer l'échantillon de 300 à 900 K. D'où la température de l'échantillon qui varie permet de tracer les courbes  $\chi_M = f(T)$ .

La température de Curie est déterminée graphiquement en considérant  $df(T)/dT$ .  $T_C$  est ainsi déduite de la solution de l'équation  $df(T)/dT = 0$ .

## 2.5.2 Mesures magnétiques extrinsèques

Les mesures des propriétés magnétiques extrinsèques, ont été réalisées avec un PPMS (Physical Property Measurement System) (Figure 2. 15). Cet appareil permet de mesurer différentes propriétés magnétiques d'un matériau, par exemple l'aimantation, le moment magnétique en fonction du champ appliqué ou les transitions magnétiques (comprises entre 5 et 340 K). L'enceinte est refroidie par l'hélium liquide, et on peut atteindre un champ magnétique maximal égal à 9 T.



Fig. 2. 15. Photographie du PPMS (Physical Property Measurement System).

Pour la préparation de l'échantillon, une masse de poudre inférieure à 10 mg a été collée entre deux couches de résine, dans un porte-échantillon en Téflon. Le but de figer la poudre est d'éviter que les grains tournent sous l'influence du champ magnétique appliqué.

Finalement, l'échantillon est positionné entre les bobines à l'aide d'une canne qui oscille verticalement. L'ordinateur couplé au magnétomètre permet de tracer la courbe  $M(T)$  et  $M(H)$  à différentes températures.

## **2.6 conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une description des différentes techniques expérimentales allant de l'élaboration jusqu'à la caractérisation structurale et magnétique. Nous avons détaillé, en particulier, la synthèse des hydrures.

## **Chapitre 3**

# **Étude structurale et magnétique des nanomatériaux intermétalliques Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>**



# Chapitre 3

## Étude structurale et magnétique des nanomatériaux intermétalliques Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>

Dans ce chapitre, je présenterai les résultats de l'étude des propriétés structurales et magnétiques du composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> synthétisé par la technique de broyage mécanique à haute énergie suivie de recuits, décrite au chapitre précédent.

Pour la détermination des propriétés structurales, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les affinements des données de diffraction ont été réalisés au moyen du code FULLPROF [55, 53]. Afin d'avoir plus d'informations sur la morphologie et remonter aux empilements des atomes, nous avons eu recours à la microscopie électronique en transmission.

Nous suivrons par la suite l'étude des propriétés magnétiques intrinsèques (température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline) et extrinsèques (champ coercitif et l'aimantation rémanente) de ces matériaux à l'état nanocristallin.

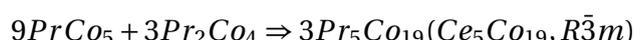
### 3.1 Rappel bibliographique

#### 3.1.1 Le composé intermétallique Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>

D'une façon générale, le composé R<sub>5</sub>T<sub>19</sub> présente un empilement de trois briques élémentaires selon l'axe *c*, chaque brique peut être décrite suivant l'équation [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] + 3 × [AB<sub>5</sub>] (Figure 3. 1). D'une façon générale, ils cristallisent sous deux formes différentes, une structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) de type Ce<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> [32], la deuxième est hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) de type Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> [56]. Dans le cas du Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>, l'empilement est constitué de deux structures, l'une est hexagonale PrCo<sub>5</sub> de type CaCu<sub>5</sub>, alors que l'autre est cubique PrCo<sub>2</sub> de type MgCu<sub>2</sub>.

Il est à noter que d'après le diagramme de phase du système Pr-Co, la phase Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> ne peut exister que dans un domaine très étroit où la composition atomique en praséodyme est comprise entre 20.8% et 22% (Figure 1. 9).

Le nanomatériau Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> cristallise seulement dans une structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ). En variant la température de recuit allant jusqu'au 1050 °C, la structure hexagonale n'apparaît pas. L'empilement de mailles du Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> peut être décrit suivant l'équation suivante :



Les atomes de Pr occupent deux sites cristallographiques 6*c* et 3*a* tandis que les atomes de cobalt occupent les sites 18*h*, 6*c* et 3*b*. La figure 3. 2 présente la maille cristallographique du composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> de type Ce<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .



## 3.2 Synthèse et analyse structurale des nanomatériaux $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$

Comme mentionné dans la partie bibliographie, le composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  existe dans un domaine très limité dans le diagramme de phase binaire Pr-Co. Cet alliage ne peut être obtenu que pour une concentration en atomes de praséodyme comprise entre 20.8% et 22%. Rappelons aussi que le praséodyme est un élément volatil, au moment de la fusion, on va perdre une quantité de Pr, donc il est nécessaire de tenir compte d'un certain excès pour avoir la phase souhaitée.

Au vu de ces difficultés, nous avons préparé plusieurs échantillons pour différentes compositions atomiques de praséodyme. Cette étude nous a permis de déterminer la bonne concentration du praséodyme qui conduit à l'obtention d'un alliage de  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , autrement dit d'optimiser les bonnes conditions expérimentales pour l'élaboration d'une phase pure de  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ .

### 3.2.1 Étude structurale du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$

Afin d'obtenir la bonne stoechiométrie de la phase  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , nous avons commencé par synthétiser trois composés à différentes compositions atomiques de Pr [21.16%, 21.48% et 22%]. Tous les échantillons ont été synthétisés par fusion en four à arc suivie d'un broyage mécanique à haute énergie. Nous présentons sur la figure 3.3 le diagramme de diffraction théorique de l'alliage  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  rhomboédrique ainsi que les diagrammes DRX expérimentaux enregistrés sur les échantillons élaborés à 21.16%, 21.48% *at.* en Pr.

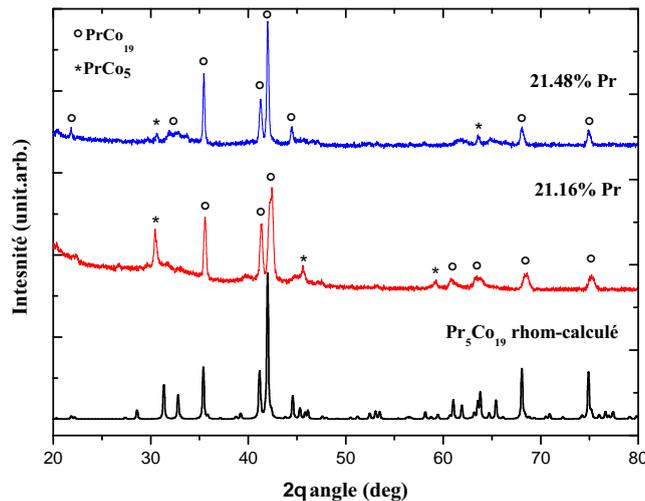


Fig. 3.3. Diagrammes calculés de  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  rhomboédrique et diagrammes expérimentaux des composés Pr-Co élaborés à 21.16%, 21.48% *at.* en Pr, recuits à 800 °C.

En comparaison avec le diagramme théorique, le diffractogramme expérimental du composé synthétisé à 21.16% *at.* en Pr, montre la présence de deux phases : une phase majoritaire  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  et une phase minoritaire  $\text{PrCo}_5$  de type  $\text{CaCu}_5$ . Il est à noter que les principaux pics caractéristiques de la phase 5/19 existent, avec 3 pics secondaires qui correspondent à la phase 1/5. L'échantillon synthétisé à 21.16% *at.* en Pr a été recuit à différentes températures (Figure 3.4). Afin de minimiser la présence de la phase 1/5, j'ai synthétisé un deuxième échantillon avec une composition atomique en Pr égale à 21.48% *at.* Comme le montre la figure 3.5, l'échantillon a été recuit à différentes températures. La figure 3.3 montre la diffraction expérimentale obtenue en comparaison avec le diagramme théorique de la phase  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . Le diagramme montre la présence de deux phases 5/19 et  $\text{PrCo}_5$ .

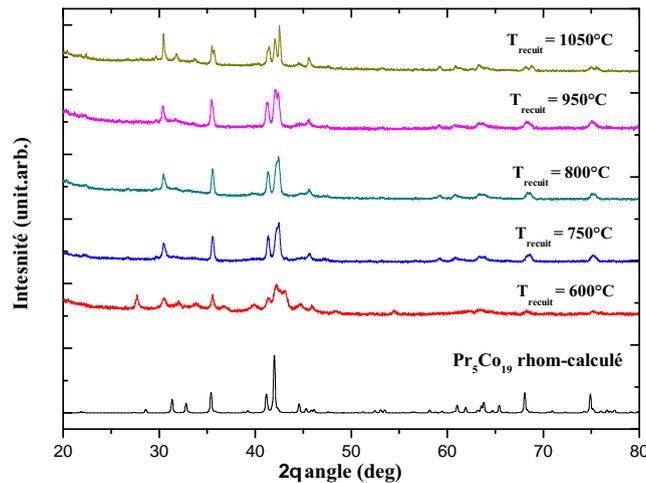


Fig. 3. 4. Diagrammes du composé élaborés à 21.16% at. en Pr, recuits à différentes températures entre 600 et 1050 °C pendant 30 min.

D'après les deux résultats obtenus précédemment, nous avons vu que lorsque le composé synthétisé est à 21.16%, la phase  $\text{PrCo}_5$  est présente, alors que pour 21.48%, on a pu réduire l'existence du 1/5 car l'échantillon est plus riche en Pr. Nous allons donc augmenter le pourcentage atomique du Praséodyme à 22%.

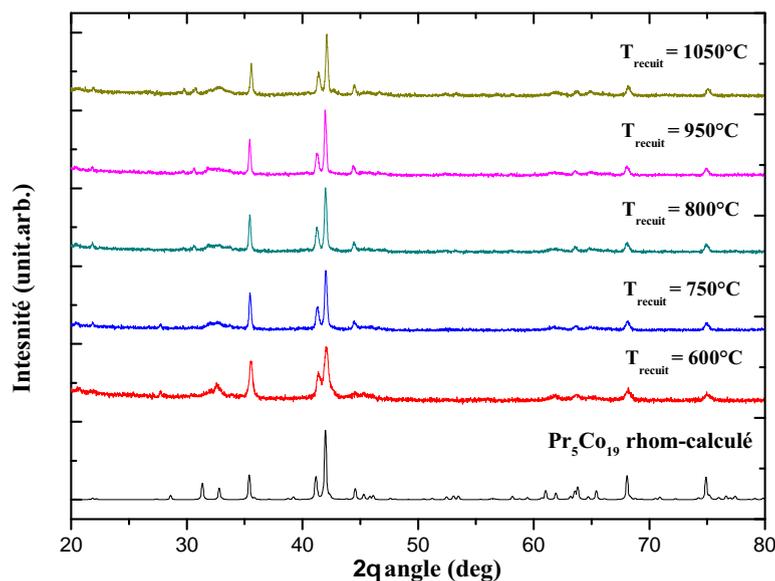


Fig. 3. 5. Diagrammes du composé élaborés à 21.48% at. en Pr, recuits à différentes températures entre 600 et 1050 °C pendant 30 min.

D'après la figure 3. 6, on voit sur le diagramme expérimental de l'échantillon synthétisé à 22% de Pr que toutes les positions angulaires des pics principaux de DRX montrent l'existence d'une seule structure cristallographique caractéristique de la phase  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  rhomboédrique. Ce résultat a été confirmé par l'affinement Rietveld qui montre l'existence d'une seule phase : c'est la phase  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (Figure 3. 7). Cette étude nous a permis de conclure que les meilleures optimisations pour l'élaboration de la phase 5/19 sont obtenues en se basant sur un excès de Pr de 22%.

Dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élaboration des nanomatériaux, une étude de l'effet de recuit a été mise en évidence. Nous avons effectué plusieurs recuits à différentes tem-

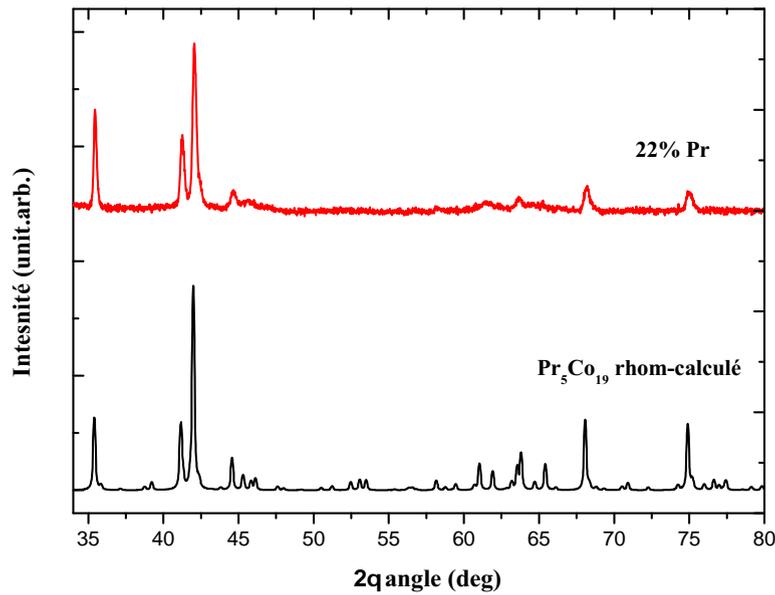


Fig. 3. 6. Diagrammes calculés de  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  rhomboédrique et diagrammes expérimentaux des composés Pr-Co élaborés à 22% at. en Pr, recuits à 800 °C.

pératures allant de 550 °C jusqu'à 1050 °C pour les composés élaborés à 22% de Pr et broyés à haute énergie.

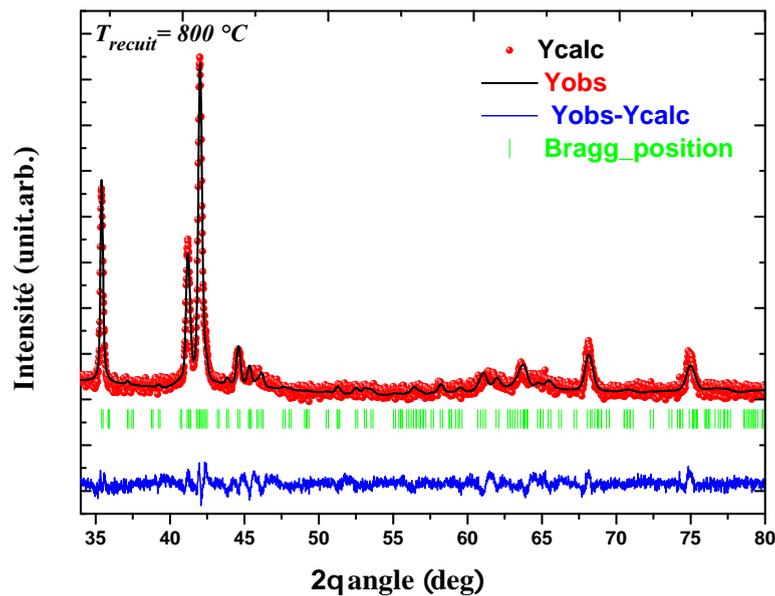


Fig. 3. 7. Affinement Rietveld des données du composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  à 22% recuit à 800 °C pendant 30 min.

La figure 3. 8 montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons broyés et recuits à différentes températures pour une durée de 30 min. On remarque que d'une part le diffractogramme du  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  avant recuit (juste après broyage) ne présente aucun pic de diffraction. Ceci est dû au caractère amorphe de l'échantillon analysé juste après broyage. D'autre part, on remarque l'apparition de pics mieux définis et plus fins au fur et à mesure que la température augmente.

On peut donc déduire que plus on augmente la température de recuit plus la cristallisation de l'échantillon est meilleure. D'où l'importance du traitement thermique qui permet d'assurer la diffusion atomique et la cristallisation du composé. Il est à noter que lorsqu'on fait varier la température de recuit, la phase  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  garde toujours une seule structure cristallographique, autrement

TABLE 3. 1. Résultats structuraux et facteurs d'accord de l'affinement Rietveld pour le composé  $Pr_5Co_{19}$  (22% at. en Pr) recuit à 800 °C pendant 30 min.

$a$ (Å)	5.0672 (4)
$c$ (Å)	48.755(4)
$c/a$	9.622
$V(\text{Å})^3$	1084.14
$\chi^2$	1.98
$R_B$	9.68
$z\{18h\}Co$	0.045
$z\{18h\}Co$	0.122
$z\{6c\}Pr$	0.0761 (4)
$z\{6c\}Pr$	0.1583 (3)
$z\{6c\}Co$	0.2505 (2)
$z\{6c\}Co$	0.3442 (9)
$z\{6c\}Co$	0.4103 (8)
$\Phi$ (nm)	54
$T_c$	690

dit la structure rhomboédrique.

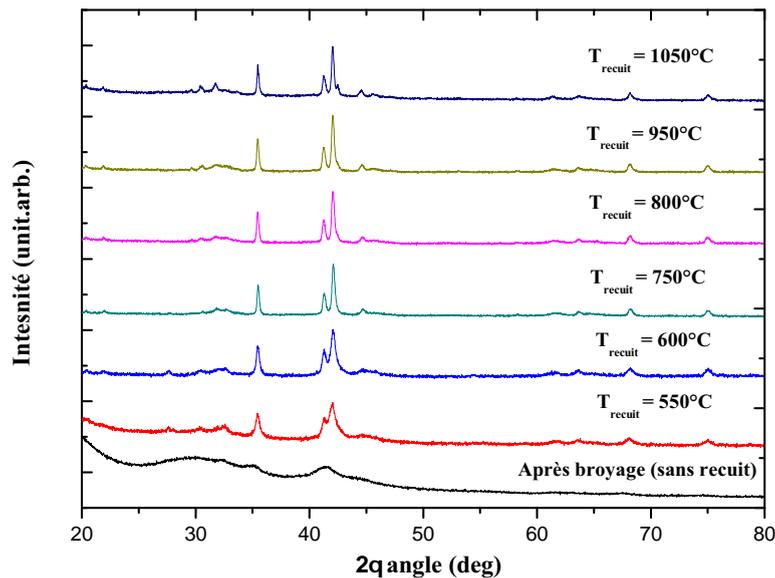


Fig. 3. 8. Diffractogramme de DRX des échantillons  $Pr_5Co_{19}$  recuits à des températures comprises entre 550 et 1050 °C pendant 30 min.

En se basant sur l'affinement Rietveld de l'échantillon recuit à 800 °C pendant 30 min, on a pu déduire les paramètres de maille, les positions atomiques, la taille moyenne des grains ainsi que les facteurs d'accord  $\chi$  et  $R_B$ . Tous ces paramètres sont rapportés dans le tableau 3. 1.

Le résultat du diagramme de diffraction affiné confirme un bon ajustement entre le diagramme calculé et les données observées. Il s'agit bien de la phase pure  $Pr_5Co_{19}$  qui cristallise dans la structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Les paramètres de maille sont :  $a=b=5.0672(4)$  Å et  $c=48.755(4)$  Å. Les atomes de Pr occupent deux sites cristallographiques 6c et 3a tandis que les atomes de cobalt occupent les sites 18h, 6c et 3b. Ces résultats sont en bon accord avec ceux donnés par Y. Khan [57] et A.Ray [58].

### 3.3 Étude par microscopie électronique en transmission

Afin d'effectuer des observations directes de la microstructure et la morphologie des composés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  élaborés, nous avons entamé une étude par microscopie électronique à transmission et en haute résolution. Cette technique permet de collecter des renseignements allant de la morphologie générale à des différents détails subnanométriques dans le cas de l'imagerie en haute résolution, et parallèlement elle permet d'accéder à la structure cristalline via la diffraction électronique. Nous pouvons ainsi accéder à des informations cristallographiques plus locales, comparées à celles trouvées par la technique de diffraction des rayons X.

Pour mener à bien notre étude, plusieurs appareils du Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) à Marseille ont été utilisés. Leurs caractéristiques générales et les raisons de leur utilisation sont brièvement présentées ci-dessous :

- Le microscope FEI Tecnai G2, avec une résolution de 0,27 nm point à point, fonctionne avec une tension d'accélération des électrons de 200 kV. Il est équipé d'un canon à cathode en hexaborure de lanthane (LaB6). Il permet de réaliser de l'imagerie conventionnelle en champ clair ou en champ sombre et de la diffraction. Il permet, en particulier, d'observer par exemple des défauts à faible échelle. Aussi, il est équipé d'un spectromètre de dispersion en énergie (EDX) qui permet la microanalyse des échantillons. Cette technique est basée sur l'analyse de l'énergie des radiations émises lors de la désexcitation d'un atome ; l'énergie du photon émis est caractéristique de l'élément chimique.
- Le microscope FEI Titan, équipé d'un canon à émission de champ, travaille aussi sous une tension d'accélération de 200 kV. Il a l'avantage d'avoir une lentille objectif corrigée de l'aberration de sphéricité (Cs corrigée), ce qui est primordial pour visualiser les colonnes atomiques sans artéfact dans une image de haute résolution avec une résolution de 0,1 nm point à point. Autrement dit, les images observées sont interprétables par rapport à la projection de l'objet.

La figure 3.9) montre un exemple (parmi plusieurs enregistrés dans différentes zones de l'échantillon et différents grains) de spectre obtenu dans le cas de l'alliage  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  où l'échantillon est préparé par FIB. L'analyse de ces spectres nous a permis de vérifier la composition chimique à différentes échelles, avec une marge d'erreur de 1 à 2%, et confirmer la stoechiométrie 5/19, ce qui montre que l'échantillon est bien homogène.

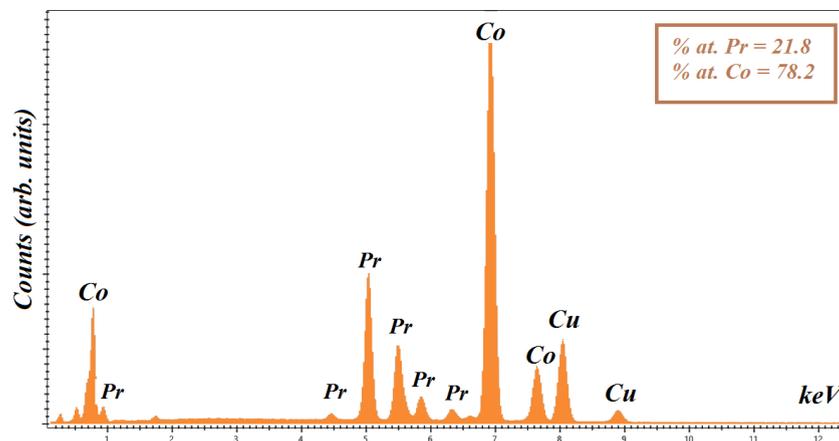


Fig. 3. 9. Exemple de spectre EDX obtenu sur l'alliage  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ .

La figure 3.10 représente des micrographies en champ clair, à différents grossissements, du composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  recuit à 800 °C aminci au FIB.. Elles montrent une morphologie granulaire dont la taille moyenne est de quelques dizaines de nanomètres. En se basant sur une statistique de la

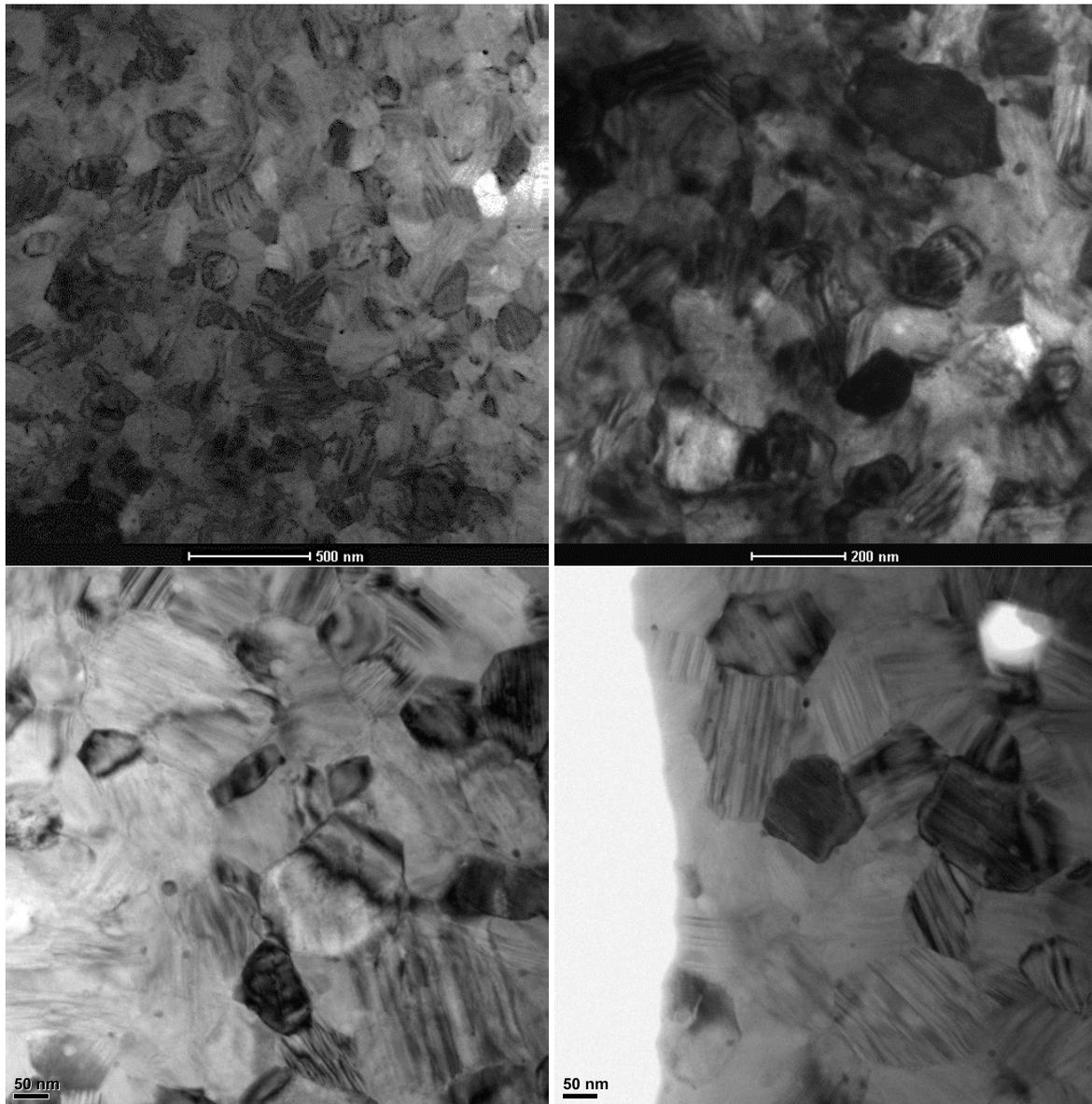


Fig. 3. 10. Micrographies en champ clair du composé  $Pr_5Co_{19}$ .

taille des grains, on obtient un histogramme (Figure 3. 11) qui présente une distribution centrée sur une taille moyenne de l'ordre de 65 nm. Ces observations confirment bien les résultats obtenus par diffraction X et par analyse élémentaire.

Vu que les grains ont des tailles de quelques dizaines de nanomètres, il est impossible d'isoler des monocristaux pour avoir des diagrammes de diffraction électronique de points en aire sélectionnée (où le diamètre minimal de la zone diffractante imposée par la taille du diaphragme est d'environ  $0,5 \mu\text{m}$ ) : On obtient des anneaux qui ne fournissent pas d'informations supplémentaires. Pour cela, nous avons opté pour l'acquisition de microdiffractions. C'est un cas particulier de la diffraction en faisceau convergent mais avec un demi-angle de convergence beaucoup plus faible (de l'ordre de  $10^{-4}$  rad). Le cliché de diffraction est donc constitué de disques quasi-ponctuels. Ce type de cliché contient plus d'informations que celui relatif à une diffraction classique en aire sélectionnée, la géométrie du faisceau permet à la sphère d'Ewald d'intercepter plus de domaines diffractant dans l'espace réciproque. En plus, ceci permet de pallier aux variations d'épaisseur et aux phénomènes de courbure d'échantillons liées aux défauts..

La figure 3. 12 montre des diagrammes de microdiffractions (*a*, *c* et *e*) obtenus sur différents grains

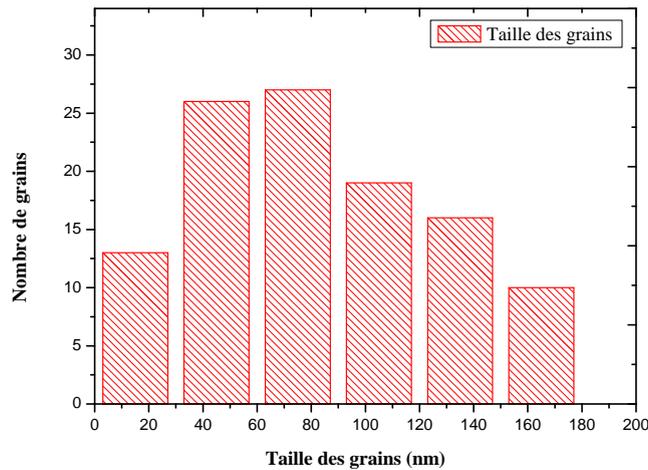


Fig. 3. 11. Distribution de taille des grains pour un composé  $Pr_5Co_{19}$  broyé.

de l'échantillon  $Pr_5Co_{19}$ . Elle montre une phase bien cristallisée exhibant différentes orientations cristallographiques selon les grains. Les coupes du réseau réciproque correspondant sont suivant l'axe  $[421]$  et  $[1\bar{3}\bar{1}]$  et  $[100]$  de la structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et de type  $Ce_5Co_{19}$  dont les paramètres,  $a$  et  $c$ , sont très proches de la structure identifiée par la diffraction des rayons X. Les schémas des diagrammes de diffraction simulés avec le logiciel JEMS sont représentés sur les figures 3. 12-*b*, *d* et *f*, ils confirment bien les directions cristallographiques de la structure identifiée.

La figure 3. 13-a montre une image en haute résolution de l'échantillon  $Pr_5Co_{19}$ , broyé et recuit à  $800^\circ C$ . En insert, la transformée de Fourier de cette image indiquant  $[101]$  comme direction d'observation. Un schéma de la maille observée dans cette direction est présenté sur la figure 3. 13-b. Afin de confirmer cette orientation cristallographique, la diffraction électronique suivant l'axe de zone  $[101]$  est simulée (figure 3. 13-c).

La figure 3. 14-a est une image haute résolution du même échantillon prise dans un autre grain. La transformée de Fourier correspondante (en insert) montre une direction d'observation  $[210]$  dans ce cas. Cette orientation est proche du grand axe  $c$ , ce qui rapproche la distance inter-strates entre deux zones de Laue dans l'espace réciproque qui peuvent être interceptées par la sphère d'Ewald. La diffraction des électrons relative simulée est représentée sur la figure 3. 14-b. Elle confirme bien l'orientation cristallographique du grain considéré. Par contre, elle met en évidence de façon plus claire, en plus de la zone zéro (points en rouge), la contribution de la zone de Laue supérieure (points en vert). Celle ci correspond aux taches très peu intenses dans la transformée de Fourier.

Cependant, il est important de rappeler que les images haute résolution de structures atomiques représentent une certaine projection des structures étudiées. Pour une interprétation plus quantitative, il est souvent indispensable d'effectuer des simulations numériques pour repérer les colonnes atomiques et leur arrangement, visualiser les mailles et leur empilement et y identifier éventuellement les défauts. Ces simulations tiennent compte des paramètres qui peuvent intervenir dans la formation de l'image tels que l'épaisseur de l'échantillon, sa composition et son orientation et aussi de la focalisation et les aberrations de la lentille. Il s'agit alors de comparer ces micrographies calculées à celles enregistrées expérimentalement.

Tous ces paramètres sont introduits dans le logiciel JEMS (qui se base sur la théorie Multislices) et les résultats sont présentés sur la figure 3. 15 qui illustre les images que l'on pourrait obtenir pour les deux microscopes à leur défocalisation de Scherzer, pour une projection  $[210]$  et une épaisseur d'une maille projetée.

En général, la comparaison entre les images expérimentales et simulées ne peut avoir lieu que si

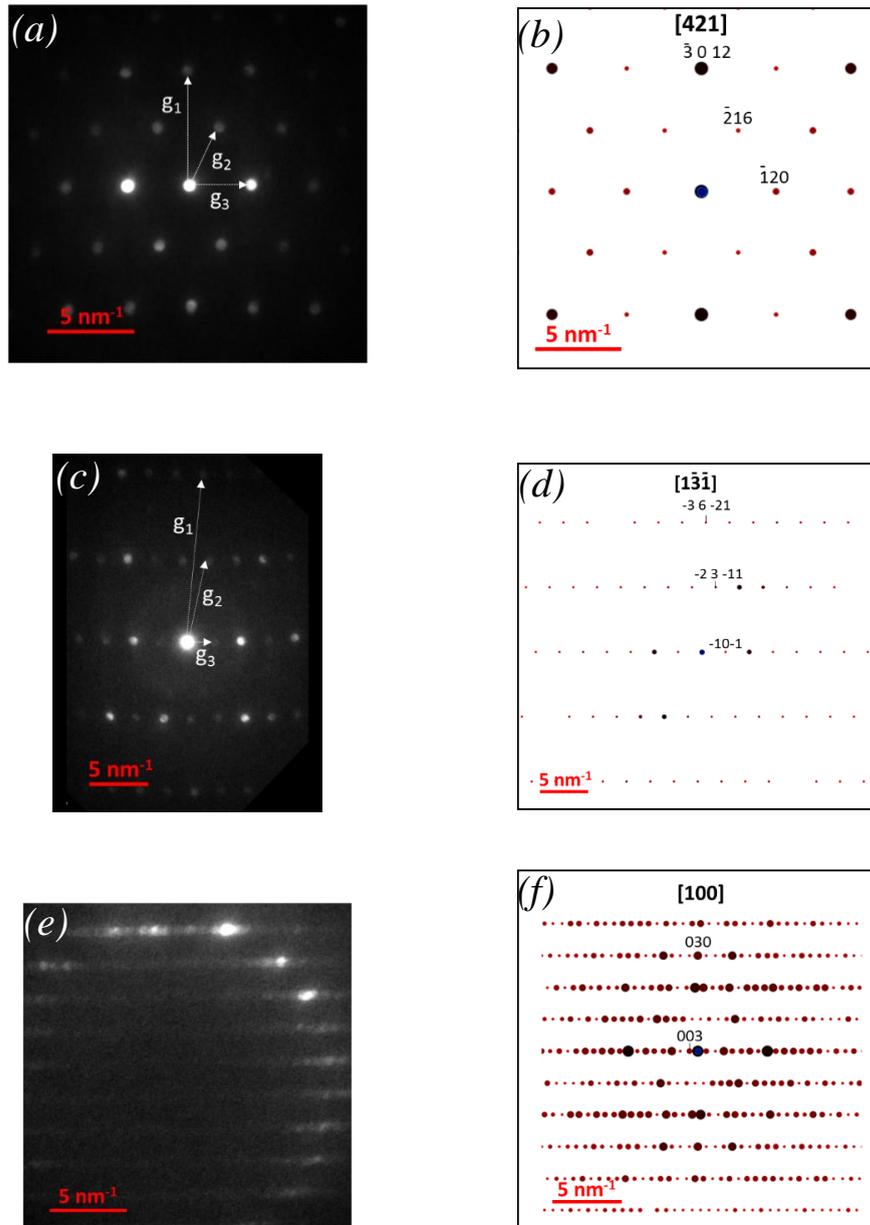


Fig. 3. 12. Microdiffractions électroniques expérimentales et simulées du composé  $Pr_5Co_{19}$  recuit à  $800^\circ C$ .

on connaît l'épaisseur de l'échantillon et la défocalisation utilisée. Cependant, nous pouvons donner quelques remarques approximatives en regardant ces images : nous remarquons que l'image simulée en utilisant les caractéristiques d'un microscope Tecnai G2 (Fig 3. 15-a) n'est pas bien résolue pour la structure  $Pr_5Co_{19}$ . Par contre, l'image qui utilise le microscope Titan (Fig 3. 15-b) est bien plus résolue, on pourrait la confronter, à titre indicatif, à celle observée expérimentalement (Figure 3. 14-a) sans pour autant être catégorique vu que la défocalisation n'est pas connue avec exactitude et l'épaisseur non plus.

Nous pouvons ainsi reconnaître l'empilement de la maille projetée selon la direction [210] (Figure 3. 15-d) même si certains points ne sont pas complètement résolus. Contrairement, l'image simulée HAADF (High Annular Dark Field), qui est une image basée sur le contraste chimique, met

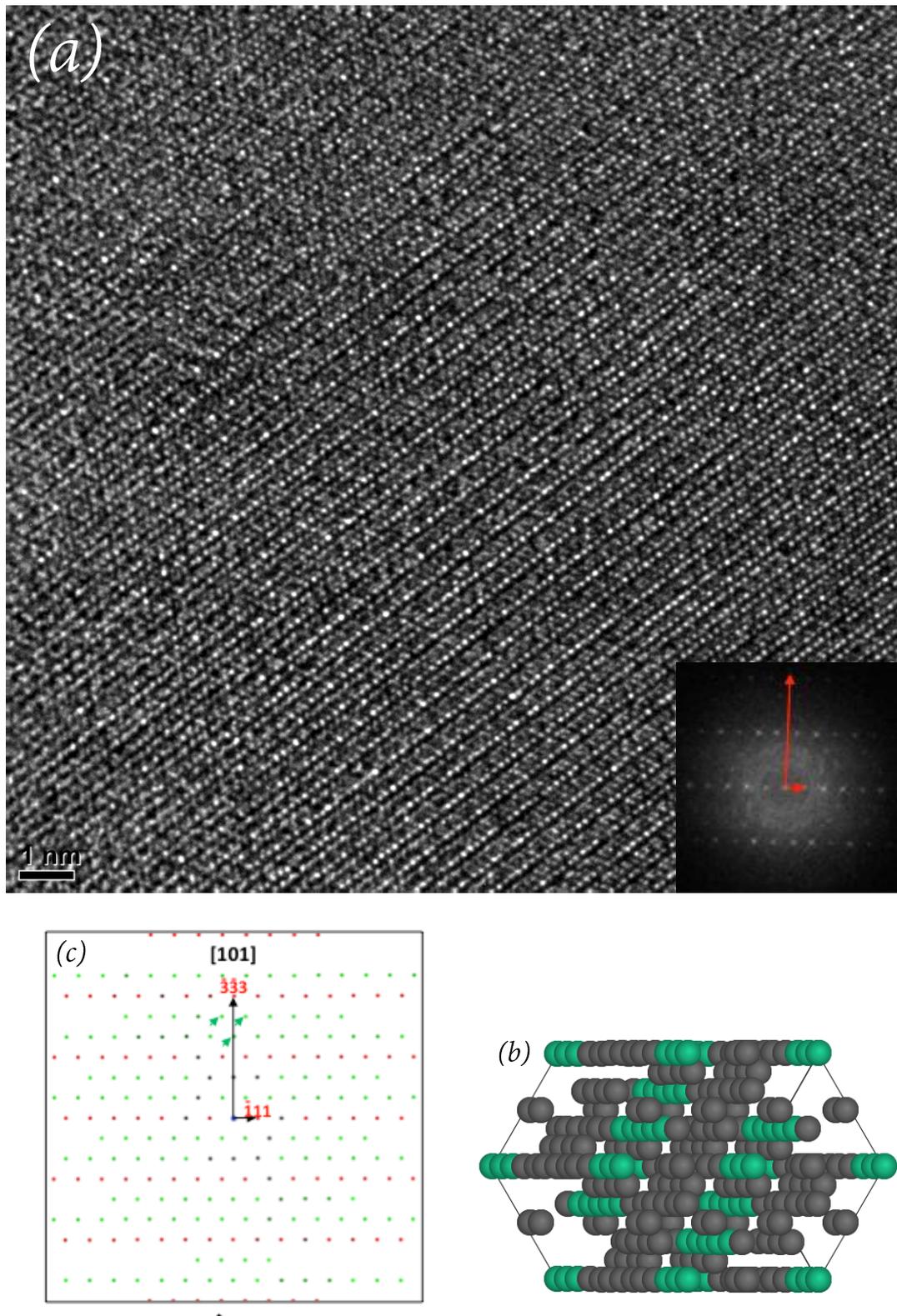


Fig. 3. 13. (a) Image en haute résolution observée suivant la direction  $[101]$  (en insert sa transformée de Fourier), (b) Schéma de la maille  $Pr_5Co_{19}$  suivant la même direction  $[101]$  et (c) Diffraction simulée correspondante.

en évidence de façon remarquable l'arrangement périodique et l'empilement de la structure. Malheureusement, nous n'avons pas pu acquérir expérimentalement des images comparables vu que ces intermétalliques sont fortement magnétiques. Cette étude par microscopie électronique est à

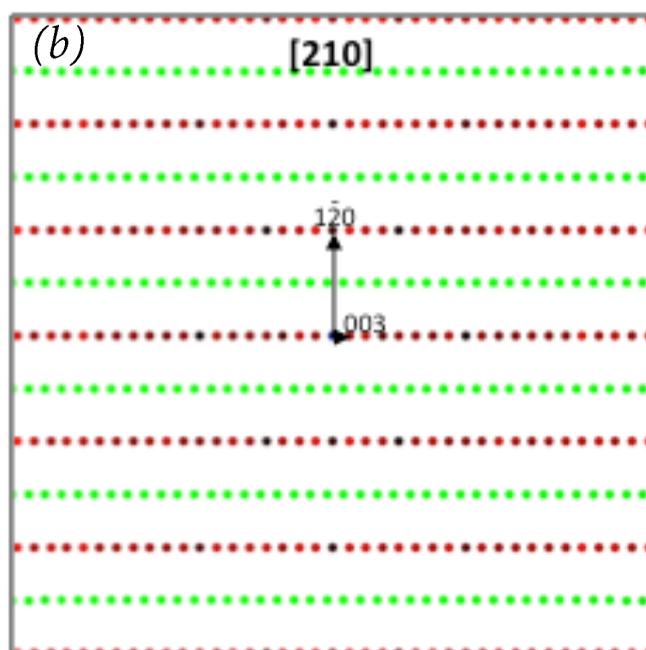
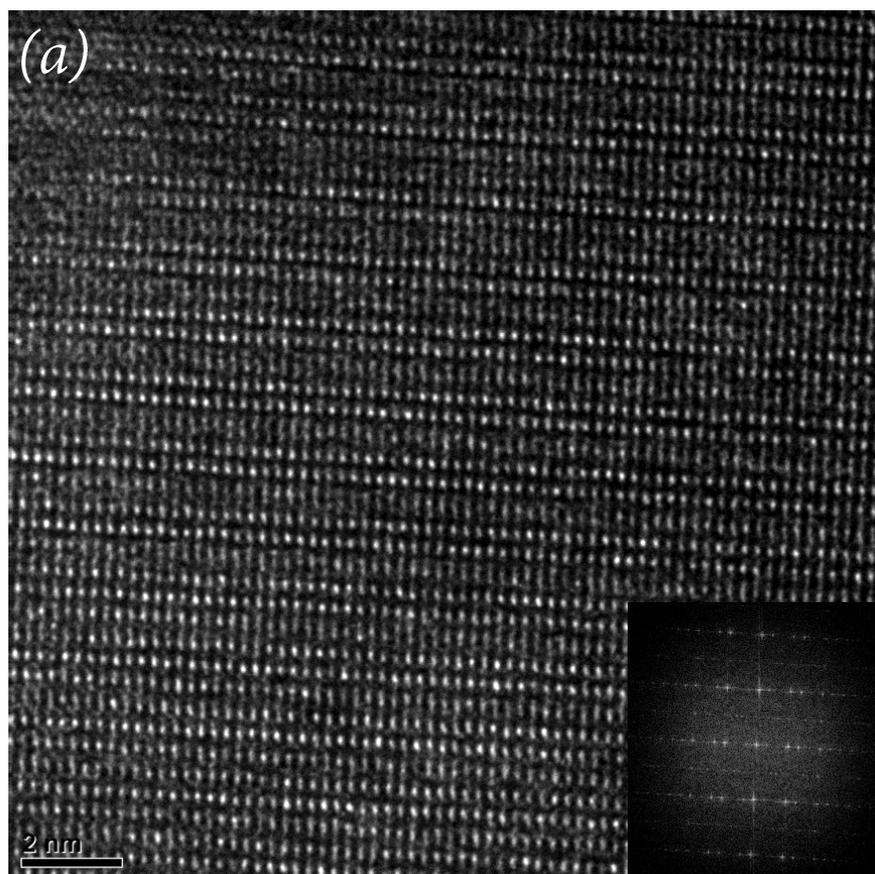


Fig. 3. 14. (a) Image en haute résolution d'un grain observé suivant la direction  $[210]$ , (b) Diffraction électronique simulée dans la même direction (les points relatifs à la zone 0 de Laue sont en rouge, ceux relatifs à la 1ère zone de Laue sont en vert).

son début, et elle continuera ultérieurement.

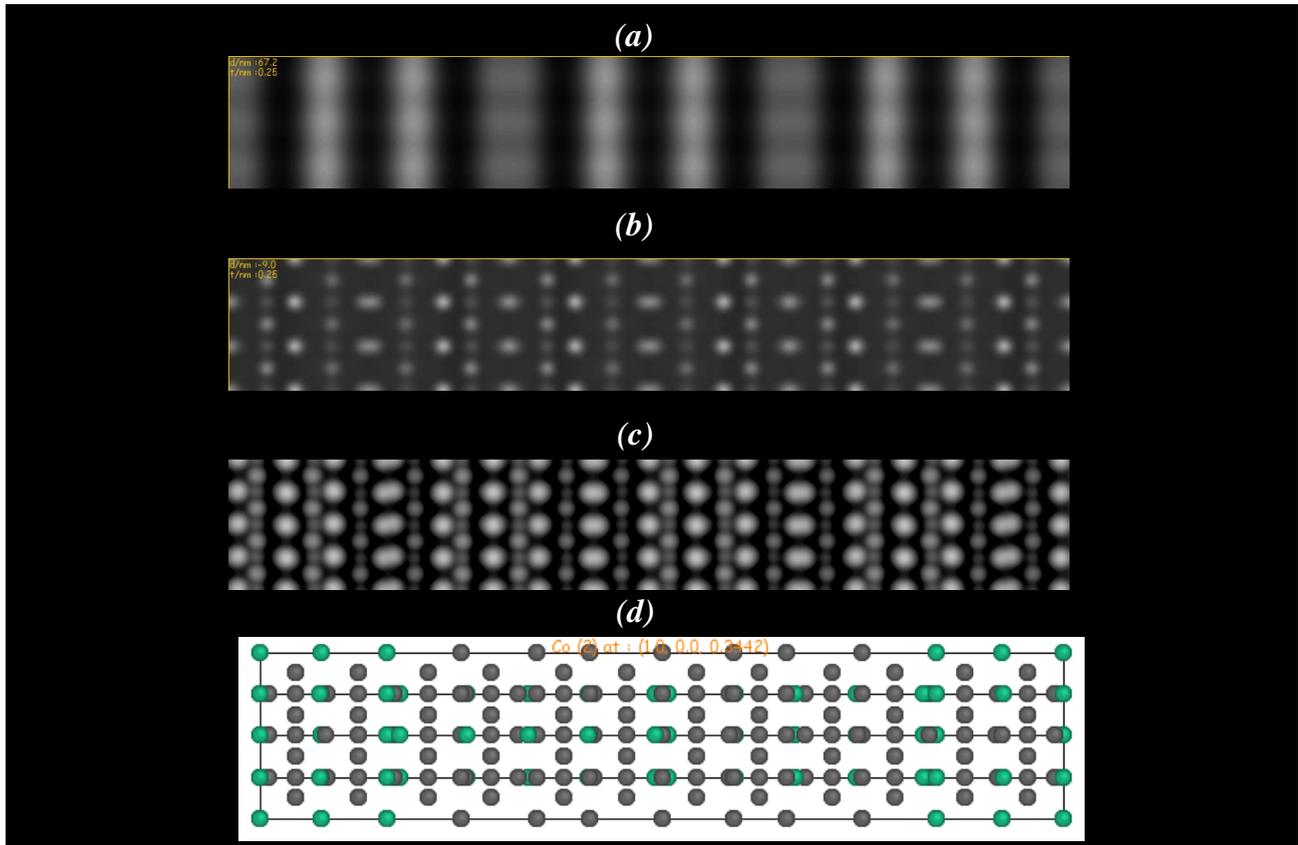


Fig. 3. 15. (a) : Images en haute résolution simulées suivant la direction  $[210]$  : (a) pour un microscope Tecnai, (b) pour un microscope Titan corrigé en Cs, (c) image HAADF (Z contrast), les points les plus brillants correspondent aux atomes les plus lourds, (d) schéma de la structure projetée dans la direction  $[210]$ .

### 3.4 Étude magnétique des nanomatériaux $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$

Après avoir étudié les propriétés structurales des nanomatériaux  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , en se basant sur une optimisation au niveau de la composition et les conditions de recuits pour obtenir des composés purs. Nous poursuivons l'étude des propriétés magnétiques, intrinsèques telles que la température de Curie ( $T_C$ ), l'aimantation à saturation ( $M_S$ ) et l'anisotropie magnétocristalline et extrinsèques tels que le champ coercitif ( $H_C$ ) et l'aimantation rémanente ( $M_R$ ).

Les mesures thermomagnétiques de l'aimantation  $M(T)$  ainsi que les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique  $M(H)$ , ont été systématiquement mesurées pour chaque échantillon avec une masse de poudre inférieure à 10 mg, préalablement collée avec une résine et scellée dans des ampoules de silice sous vide secondaire.

#### 3.4.1 Température de Curie

La température de Curie  $T_C$  est définie comme étant la température de transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique). Cette transition présente une chute brutale de la susceptibilité magnétique mesurée en fonction de la température. Il est à noter que 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. D'un point de vue général, dans les composés intermétalliques,  $T_C$  dépend essentiellement de trois types d'interactions d'échange :

- L'échange entre les moments magnétiques des atomes du métal de transition ( $3d-3d$ ) :  $J_{T-T}$
- L'échange entre les moments magnétiques des atomes de terre rare ( $4f-4f$ ) :  $J_{R-R}$
- L'échange entre les deux sous-réseaux ( $3d-4f$ ) :  $J_{T-R}$

Parmi ces 3 configurations, l'échange  $4f-4f$  est le plus faible, il est négligeable comparé aux autres interactions. De même, on peut négliger l'échange  $3d-4f$  dans le cas où le système  $R-T$  présente un composé de terre rare non magnétique [59]. On peut donc conclure que seulement les deux autres interactions qui contribuent à la température de Curie. En partant de cette approximation et en se basant sur l'hypothèse du champ moléculaire,  $T_C$  peut être décrite de la façon suivante (R : Pr; T : Co) [60] :

$$T_C = (J_R + J_T + ((J_T - J_R)^2 + 4J_{RT})^{1/2})/2$$

avec

$$J_{RT} = (2Z_{RT}(Z_{RT} \cdot Z_{TR} \cdot G_R \cdot G_T))^{1/2},$$

Il est à noter que :

$$J_{ii} = (2A_{ii} \cdot Z_{ii} \cdot G_i) / (3k_B), (i = R, T).$$

$$\text{avec} \begin{cases} G_i = (g_i - 1)^2 J_i (J_i + 1), g_i \text{ est le facteur de Landé de l'atome } i \\ Z_{ij} : \text{le nombre d'atomes voisins } j \text{ le plus proche de l'atome } i \end{cases}$$

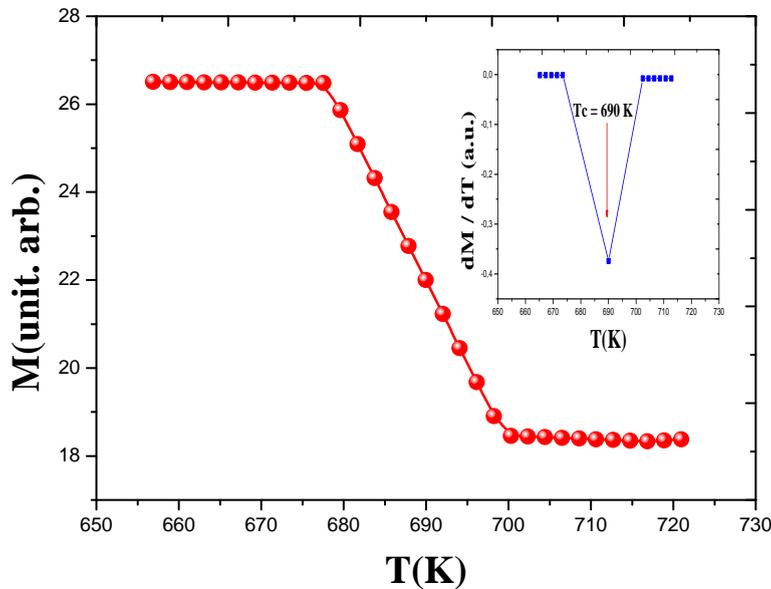


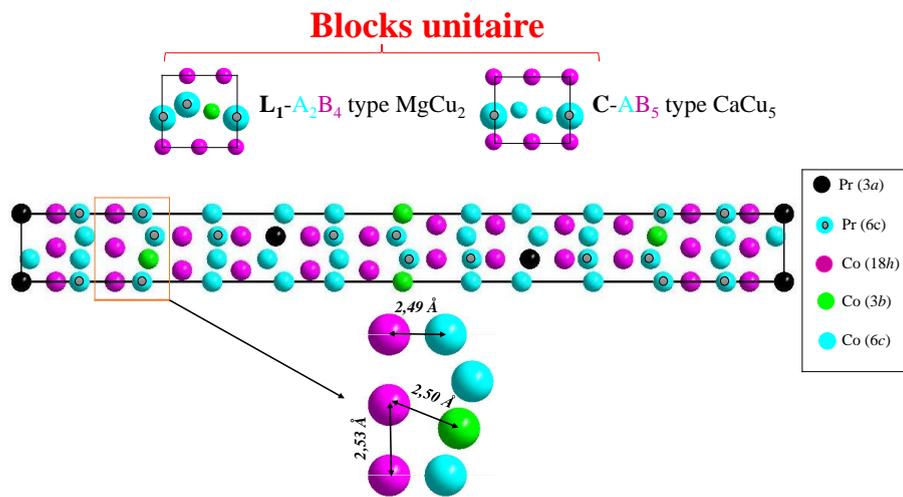
Fig. 3. 16. Mesure thermomagnétique de l'aimantation pour l'échantillon recuit à 800 °C pendant 30 min.

La courbe de la variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> recuit à 800 °C est présentée sur la figure 3. 16. La température de Curie est déterminée graphiquement en considérant  $df(T)/dT$ .  $T_C$  est ainsi déduite de la solution de l'équation  $df(T)/dT = 0$ . Nous avons trouvé que le composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> nanostructuré présente une transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à 690 K. Cette valeur de  $T_C$  est en bon accord avec celle rapportée par Buschow [29]. Le résultat de la mesure thermomagnétique de l'aimantation confirme qu'il s'agit bien de la phase Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> pure.

TABLE 3. 2. Distances interatomiques Co-Co entre premiers voisins (Å) dans le composé  $Pr_5Co_{19}$ .

Site	Co(18h)	Co(6c)	Co(3b)
Co(18h)	2.53	2.49	2.50
Co(6c)	2.49	-	2.50
Co(3b)	2.50	2.50	-

On peut remarquer que la température de Curie est relativement élevée. Cette grande valeur est liée principalement aux distances interatomiques Co-Co, ceci est dû à la dominance de l'interaction cobalt-cobalt ( $3d - 3d$ ) par rapport aux autres interactions Pr-Co( $4f - 3d$ ) et Pr-Pr( $4f - 4f$ ). Rappelons que d'après la courbe tracée par Morrish [61], dans le cas des intermétalliques de type Sm-Fe, au delà d'une distance critique  $d = 2.45 \text{ \AA}$  les interactions sont positives (figure 3. 17). D'après les données cristallographiques obtenues par l'affinement Rietveld des diagrammes de

Fig. 3. 17. Structure cristalline du composé  $Pr_5Co_{19}$  et distances Co-Co.

rayons X du composé  $Pr_5Co_{19}$ , nous avons pu calculer les distances interatomiques Co-Co entre premiers voisins (tableau 3. 2). Les distances  $d_{Co-Co}$  sont supérieures à la distance critique  $2.45 \text{ \AA}$  pour lesquelles les interactions sont positives, d'où l'origine de la grande valeur de la température de transition  $T_C$ .

Afin de montrer l'évolution de la température de Curie en fonction du taux de Co, nous avons représenté  $T_C$  pour plusieurs compositions Pr-Co (Figure 3. 18). Nous pouvons voir que  $T_C$  augmente avec la teneur en cobalt. Cela signifie également qu'on peut prédire une composition spécifique de Pr-Co par la mesure de la température de Curie. Par exemple entre les systèmes 2/7 et 1/5, il y a une augmentation de 5,56% du taux de Co correspondant à une augmentation de la température de Curie de 338 K.

### 3.4.2 Anisotropie et aimantation à saturation

L'aimantation à saturation  $M_S$  est une propriété magnétique intrinsèque. Dans un matériau magnétique, la saturation est atteinte lorsque les moments magnétiques sont tous orientés dans la direction du champ appliqué. L'aimantation à saturation s'annule à la température de Curie, vu qu'en dessus de cette température l'énergie thermique l'emporte sur l'énergie magnétique. Dans

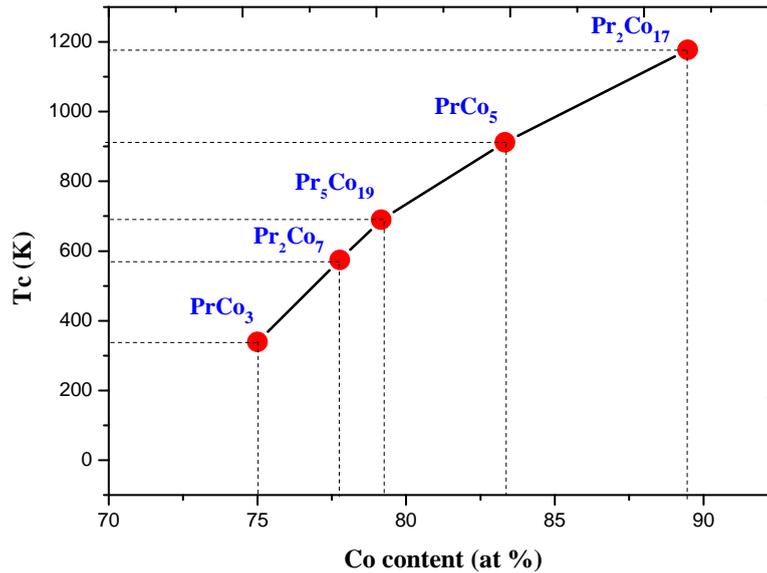


Fig. 3. 18. Température de Curie en fonction du taux de Co pour les alliages Pr-Co.

ce cas les interactions sont dominées par l'agitation thermique.  $M_S$  peut avoir une valeur maximale à  $T = 0$  K, les moments élémentaires sont alors tous parallèles dans ce cas.

La courbe de première aimantation du composé  $Pr_5Co_{19}$  mesurée à 300 K est représentée sur la figure 3. 19. La mesure de l'aimantation effectuée à la température ambiante sous un champ de l'ordre de 9 T, montre que la saturation n'est pas atteinte. On peut expliquer ce comportement par le fait que le composé  $Pr_5Co_{19}$  présente une anisotropie magnétocristalline uniaxiale très importante. Elle résulte de la combinaison des deux éléments Pr et Co : le praséodyme qui garantit une anisotropie uniaxiale forte, caractéristique des terres rares et l'anisotropie uniaxiale du Co [13]. L'aimantation à saturation  $M_S$  peut être déterminée en se basant sur la loi d'approche à saturation suivante [62] :

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

$$\text{avec } \begin{cases} a = 8k^2/105M_S^2 \\ K : \text{Constante d'anisotropie} \end{cases}$$

À partir de la courbe expérimentale, nous avons pu calculer  $a$  et  $M_S$ , ce qui nous a permis ainsi de remonter à la constante d'anisotropie  $K$  qui est égale à  $5.46 \text{ MJ/m}^3$ . Il est à noter que dans le cas d'un composé qui contient un élément de terre rare légère, le moment angulaire total s'exprime par  $J = L - S$ .  $L$  est le moment angulaire orbital alors que  $S$  présente le moment de spin, cela signifie que le moment orbital de la terre rare  $gJ$  est couplé parallèlement aux moments du Co [63]. On peut donc décrire le moment magnétique du  $Pr_5Co_{19}$  comme suit :

$$\mu_S = 5\mu_{Pr} + 19\mu_{Co}$$

$\mu_{Pr}$  présente le moment magnétique du Pr et égale à  $2.4 \mu_B$  [64]. On peut donc estimer la valeur du moment magnétique du Co à partir du moment magnétique saturé avec le moment du Pr. Le tableau 3. 3 présente les différents résultats obtenus.

En plus de l'aimantation à saturation, l'anisotropie est aussi une caractéristique très importante dans les matériaux magnétiques. Plusieurs types d'anisotropies existent : l'anisotropie de forme,

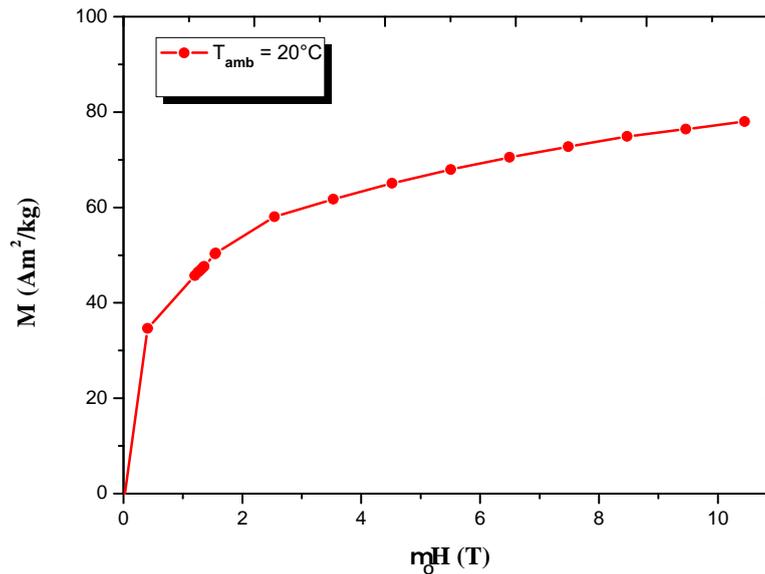


Fig. 3. 19. Courbe du première aimantation de composé  $Pr_5Co_{19}$  mesurée à 20 °C.

TABLE 3. 3. Aimantation à saturation et le moment magnétique du cobalt du composé  $Pr_5Co_{19}$  à 20 °C.

Composé	$M_S$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$M_S$ ( $\mu_B/f.u$ )	$\mu_{Pr}$ ( $\mu_B/f.u$ )	$\mu_{Co}$ ( $\mu_B/f.u$ )
$Pr_5Co_{19}$	83	27	2.4	0.78

l'anisotropie magnéto-élastique et l'anisotropie magnétocristalline. Dans cette étude nous nous intéressons à l'anisotropie magnétocristalline, vu que les deux premières formes d'anisotropie sont généralement faibles. L'orientation préférentielle de l'aimantation, autrement dit la direction de facile aimantation nous intéresse tout particulièrement. Pour ce faire, nous avons utilisé un échantillon orienté sous champ magnétique, puisque la diffraction des rayons X ne permet pas de donner une information directe de la structure magnétique. En utilisant la technique de la diffraction des RX sur poudre orientée, il est possible d'obtenir certaines informations sur le magnétisme de l'échantillon. Le principe de cette méthode est de placer la poudre nanostructurée sur une plaque au dessous de laquelle un aimant est placé (voir Chapitre 2). La figure 3. 20 présente la différence entre le diffractogramme des rayons X mesuré à 20 °C sur poudre  $Pr_5Co_{19}$  recuite à 800 °C, libre et orientée. D'après le diagramme de RX obtenu pour l'échantillon orienté, certains pics ont disparu et seulement les pics de type (00*l*) qui existent. Autrement dit, l'anisotropie renforce les pics de diffraction de type (00*l*) par rapport au diagramme mesuré sur poudre libre. On peut donc conclure que l'axe de facile aimantation pour le système  $Pr_5Co_{19}$  est l'axe  $\bar{c}$ . Cette anisotropie est bien mise en évidence par le renforcement des pics de Bragg de type (00*l*). La valeur du champ d'anisotropie  $H_a$  est égale à 185 kOe, elle a été déduite à partir de l'équation suivante [65, 62] :

$$H_a = 2K / M_S$$

### 3.4.3 Propriétés magnétiques extrinsèques

Nous allons nous intéresser dans cette partie aux propriétés magnétiques extrinsèques (champ coercitif  $H_c$  et aimantation rémanente  $M_r$ ). La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique, en effet, le principe de retournement de l'aimantation dépend du champ de nucléation qui est borné par le champ d'anisotropie. Il est donc nécessaire d'avoir une anisotropie importante pour avoir un bon champ coercitif. Elle peut être élevée dans les composés intermétalliques à base de terres

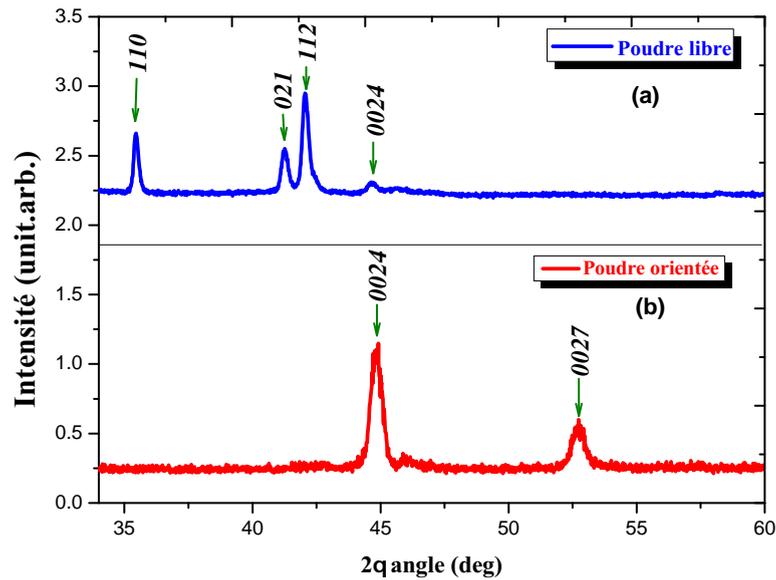


Fig. 3. 20. Diffraction des RX sur poudre  $Pr_5Co_{19}$  libre et orientée mesurée à température ambiante.

rare légères et éléments de transition. Par ailleurs, la coercitivité est une propriété qui dépend de la microstructure du matériau. Elle présente l'intensité du champ magnétique nécessaire à appliquer, pour annuler l'aimantation d'un matériau ferromagnétique, ayant initialement atteint son aimantation à saturation. Le champ coercitif peut être obtenu à partir du cycle d'hystérésis. Il correspond à l'instant où l'aimantation du matériau commence à se renverser. Afin de rechercher

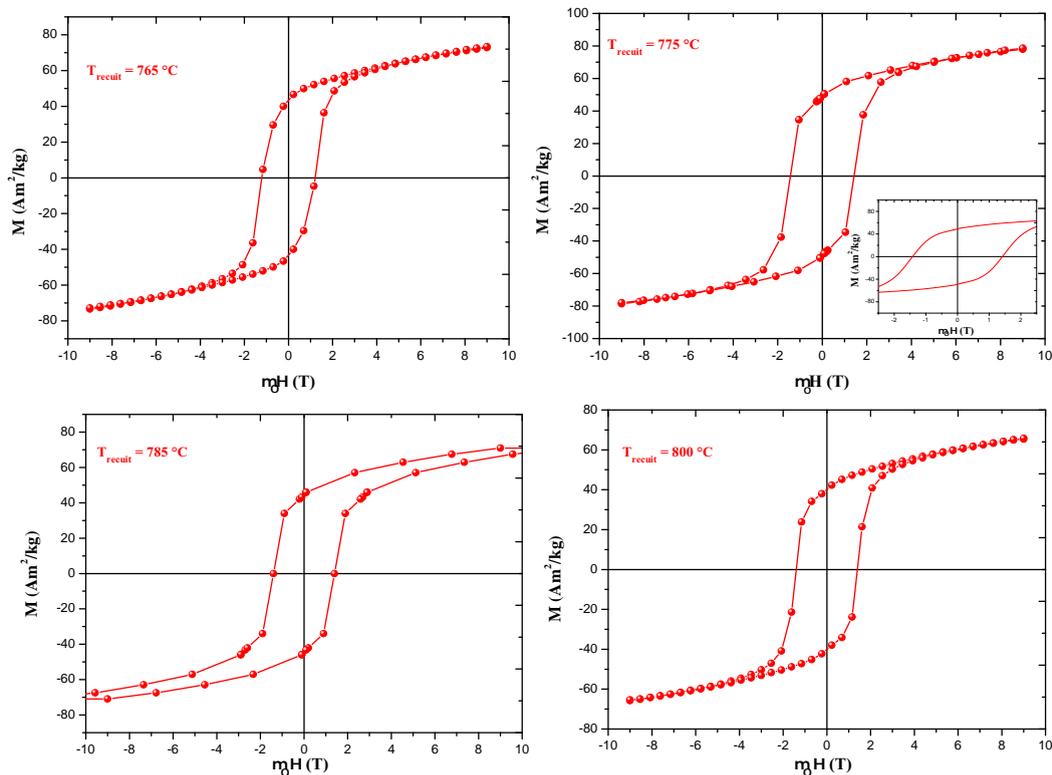


Fig. 3. 21. Cycles d'hystérésis mesurés à  $20\text{ °C}$  du composé  $Pr_5Co_{19}$  recuits à  $765\text{ °C}$ ,  $775\text{ °C}$ ,  $785\text{ °C}$  et  $800\text{ °C}$  pendant 30 min.

l'état nanocristallin susceptible de conduire à de bonnes propriétés magnétiques extrinsèques, une optimisation de la microstructure a été effectuée en se basant sur la variation de la tempé-

TABLE 3. 4. Évolution du champ coercitif  $H_c$  et l'aimantation rémanente  $M_r$  en fonction de la température de recuit.

$T_{\text{recuit}}(\text{°C})$	765	<b>775</b>	785	800
D (nm)	49	<b>51</b>	52	54
$H_c$ (T)	1.2	<b>1.5</b>	1.4	1.3
$M_r$ ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ )	43	<b>50</b>	45	40

rature de recuit. L'objectif est donc d'obtenir la taille optimale des grains de  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  qui peut conduire au meilleur champ coercitif. A chaque température de recuit, on effectue une mesure  $M(H)$  à 20 °C sur des échantillons sous un champ appliqué égal à 9 T afin de remonter au champ coercitif.

La figure 3. 21 présente les cycles d'hystérésis mesurés à température ambiante des échantillons recuits à 765 °C, 775 °C, 785 °C et 800 °C pendant 30 min. Ces cycles montrent que nos échantillons élaborés sont isotropes et confirment l'existence d'une seule phase ferromagnétique. On peut remarquer à partir des cycles d'hystérésis la différence des champs coercitifs en faisant varier la température de recuit. Le meilleur champ coercitif  $H_c$  est donc obtenu pour une température égale à 775 °C, il est de l'ordre de 1.5 T.

Il est à noter qu'à partir des affinements Rietveld, on a pu calculer la taille des grains en fonction de la température de recuit. L'analyse a montré que la taille des grains des poudres nanostructurées augmente lorsqu'on augmente la température de recuit. À partir de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la dépendance de la coercitivité en fonction de la taille des grains [66, 67] (Annexe C). Le tableau 3. 4 résume l'évolution de la coercitivité ainsi que l'aimantation rémanente en fonction des tailles des grains obtenues en variant la température de recuit, de 765 à 825 °C.

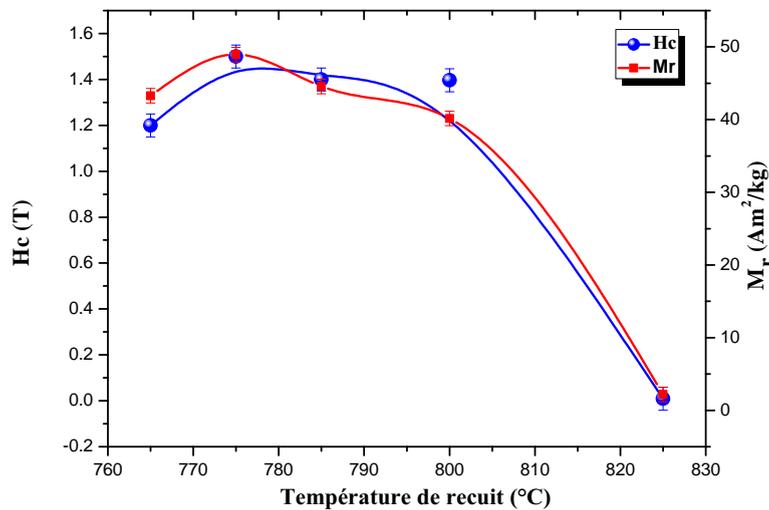


Fig. 3. 22. Variation de champ coercitif et l'aimantation rémanente en fonction de la température de recuit du composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ .

En fonction de la température de recuit, deux comportements du champ coercitif sont présents : les composés recuits à basses températures ( $T_{\text{recuit}} < 760\text{°C}$ ) possèdent un nombre important de défauts cristallins résultant du broyage à haute énergie, ce qui donne de faibles valeurs de la coercitivité [2]. Il est donc nécessaire d'augmenter la température de recuit afin de réduire l'influence des défauts et d'accroître la taille des grains du composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  augmentant ainsi la coercitivité. Cependant, pour les températures de recuit assez élevées, la taille des particules devient trop grande et le coercitif devient faible. À l'état massif, la taille des grains est de l'ordre du micromètre, ce qui est le cas des particules multi-domaines, la dimension du grain devient assez importante,

ce qui engendre l'apparition de défauts cristallins, tels que les macles ou les joints de grains, d'où la diminution totale de la coercitivité.

L'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure 3. 22. Cette figure montre le même comportement que celui de la coercitivité. L'aimantation rémanente augmente jusqu'à une température critique égale à 775 °C puis chute lorsque la température de recuit augmente. Cependant, l'aimantation rémanente la plus importante est de l'ordre de  $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .

Nous pouvons donc conclure qu'à une température de recuit de 775 °C, nous obtenons le meilleur champ coercitif avec une aimantation rémanente importante ( $H_c = 1.5 \text{ T}$ ,  $M_r = 50 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ ) et un rapport  $M_r/M_s$  de 0.59, caractéristique de l'état nanocristallin [68, 69].

### 3.4.4 Produit énergétique maximal $BH_{max}$

Le produit (BH) est proportionnel à l'énergie potentielle du champ d'induction généré par l'aimant dans l'entrefer.  $BH_{max}$  est une autre grandeur importante pour la caractérisation des matériaux utilisés dans le domaine des aimants permanents. On peut obtenir la valeur de  $BH_{max}$  à partir de la position du point de fonctionnement optimal  $P_m$  (Annexe D). L'aimant est d'autant plus puissant que  $BH_{max}$  s'approche de sa valeur idéale  $B_r^2/4\mu_0$  ( $B_r$  : induction rémanente,  $\mu_0$  : perméabilité magnétique du vide)[70]. La variation du produit énergétique maximal  $BH_{max}$  du composé

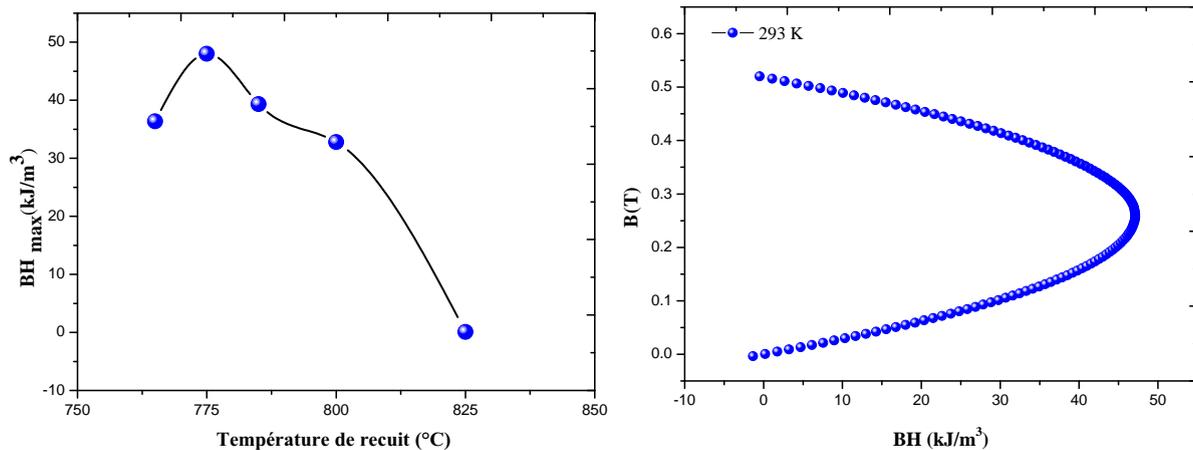


Fig. 3. 23. Variation de  $BH_{max}$  en fonction de la température de recuit du composé  $Pr_5Co_{19}$ .

$Pr_5Co_{19}$  en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure 3. 23. On remarque le même comportement que celui de la coercitivité. Le produit  $BH_{max}$  augmente jusqu'à une valeur maximale correspondant à la température de 775 °C puis chute lorsque la température de recuit augmente, la meilleure valeur obtenue de  $BH_{max}$  correspond donc à l'échantillon recuit à 775 °C (Figure 3. 23).

Le tableau 3. 5 résume les différentes propriétés magnétiques obtenues pour le nanomatériau  $Pr_5Co_{19}$ . Les résultats montrent que la microstructure la plus favorable et qui présente les meilleures propriétés magnétiques correspond à une température de recuit égale à 775 °C.  $H_c = 1.5 \text{ T}$ ,  $M_r = 50 \text{ Am}^2/\text{Kg}$  et  $BH_{max} = 50 \text{ kJ/m}^3$ . Il est à noter que le produit énergétique maximal  $BH_{max}$  de notre composé est du même ordre de grandeur que les composés  $SmCo_5$  [71] et  $Nd-Fe-B$  [67] actuellement les plus commercialisés. Ces résultats suggèrent que ce composé pourrait être un bon candidat dans le domaine des aimants permanents [72].

TABLE 3. 5. Les différentes propriétés magnétiques obtenues pour le nanomatériau  $Pr_5Co_{19}$  à  $T = 20^\circ C$  :  $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$ ,  $BH_{max}$ ,  $M_r/M_s$ ,  $K$  et  $H_a$ .

$M_s$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$H_c$ (T)	$M_r/M_s$	$BH_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$K$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$H_a$ (kOe)
83	50	1.5	0.59	50	5.46	185

### 3.5 Conclusion partielle

Nous avons mis en évidence lors de cette étude, pour la première fois, qu'il est possible d'obtenir un composé nanocristallin  $Pr_5Co_{19}$  par broyage mécanique à haute énergie. Les conditions de cristallisation des nanomatériaux de  $Pr_5Co_{19}$  monophasés synthétisés par broyage à haute énergie, ont été optimisées par un recuit de 30 min entre 600 à 1050 °C. De nombreux paramètres influent sur le produit final tels que le taux de praséodyme. Il est à noter que l'échantillon avec une stoechiométrie en Pr (22%at.) est la meilleure concentration en praséodyme pour l'obtention d'un alliage  $Pr_5Co_{19}$  pur.

Le résultat du diagramme de diffraction affiné confirme l'obtention d'une phase pure qui cristallise dans la structure rhomboédrique de type  $Ce_5Co_{19}$  de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Les paramètres de maille sont :  $a = b = 5.0672(4)$  Å,  $c = 48.755(4)$ Å. Les atomes de Pr occupent deux sites cristallographiques  $6c$  et  $3a$  tandis que les atomes de cobalt occupent les sites  $18h$ ,  $6c$  et  $3b$ . Lorsqu'on fait varier la température de recuit, la phase  $Pr_5Co_{19}$  garde toujours une seule structure cristallographique, autrement dit la structure rhomboédrique.

Le comportement ferromagnétique et la forte anisotropie magnétocristalline des composés  $Pr_5Co_{19}$  ont été mis en évidence par l'absence de la saturation lors de la mesure de la première courbe d'aimantation en appliquant un champ extérieur de 9T à température ambiante. Nous avons pu déterminer la valeur de l'aimantation à saturation  $M_s$  par la loi d'approche à la saturation  $M(H) = M_s + a/H^2$ . La valeur de  $M_s$  est 83 Am<sup>2</sup>/kg soit  $27 \mu_B/f.u$  à  $T = 20^\circ C$ . La diffraction des rayons X sur poudre orientée a montré que l'axe de facile aimantation pour le système  $Pr_5Co_{19}$  est l'axe  $c$ . Cette anisotropie est bien mise en évidence par le renforcement des pics de Bragg de type  $(00l)$  et la quasi disparition des pics  $(hk0)$ . La valeur du champ d'anisotropie  $H_a$  est égale à 185 kOe, déduite à partir de l'équation  $H_a = 2K/M_s$ , démontre la très forte anisotropie uniaxiale.

Ce nanomatériau présente une transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à 690 K. La valeur de  $T_C$  de ce nanomatériau est en bon accord avec celle rapportée par Buschow [29]. Ce résultat basé sur la mesure thermomagnétique de l'aimantation confirme qu'il s'agit bien de la phase  $Pr_5Co_{19}$  pure.

De plus, une optimisation de la microstructure a été effectuée pour la recherche de l'état nanocristallin qui peut donner les meilleures propriétés magnétiques extrinsèques. nous avons réalisé des mesures de  $M(H)$  sur nos échantillons de  $Pr_5Co_{19}$  pour différentes températures de recuits. La variation des propriétés magnétiques extrinsèques : la coercitivité  $H_c$ , l'aimantation rémanente  $M_r$  et le produit énergétique maximal  $BH_{max}$ , en fonction de la température de recuit, donc en fonction de la taille des grains, ont montré que la microstructure la plus favorable à de meilleures propriétés magnétiques correspond à l'échantillon recuit à 775 °C pendant 30 min.

Cette étude nous a permis d'obtenir un meilleur champ coercitif à température ambiante qui est de l'ordre de  $H_c = 1.5$  T, une aimantation rémanente élevée égale à 50 Am<sup>2</sup>/kg et une énergie maximale  $BH_{max} = 50$  kJ/m<sup>3</sup>. Le rapport  $M_r/M_s$  est supérieur à 0.5, caractéristique de l'état nanocristallin de nos composés. Les résultats obtenus indiquent que le nanomatériau intermétallique  $Pr_5Co_{19}$  est très performant en raison de ses bonnes propriétés magnétiques intrinsèques et

extrinsèques, adaptées aux applications des aimants permanents. Afin d'améliorer d'avantage les performances de ce nanomatériau, deux voies sont envisageables : l'insertion d'éléments légers C où H. Ces études feront l'objet du chapitre suivant.

## **Chapitre 4**

**Étude structurale et magnétique des systèmes  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  carburés (C) et hydrurés (H) : Carburation et stockage d'hydrogène**



# Chapitre 4

## Étude structurale et magnétique des systèmes $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ carburés (C) et hydrurés (H) : Carburation et stockage d'hydrogène.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour améliorer les propriétés magnétiques intrinsèques des composés intermétalliques à base de terres rares et métaux de transition, nous citons l'insertion d'un élément léger tel que l'hydrogène ou le carbone. L'insertion de l'hydrogène ou du carbone peut induire d'importantes modifications sur les propriétés structurales et magnétiques. Dans ce chapitre, nous allons mettre en évidence la méthode de synthèse utilisée pour la carburation et l'hydrogénation. En suite, nous abordons l'effet de l'insertion du carbone et de l'hydrogène sur les différentes propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  nanostructuré.

### 4.1 Partie A

#### 4.1.1 Étude des systèmes carburés

Cette première partie sera consacrée pour les propriétés structurales et magnétiques des carburés intermétalliques  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  pour différents taux de carbone. Nous commençons par une approche bibliographique sur les propriétés magnétiques et structurales des composés intermétalliques carburés.

##### 4.1.1.1 Carburation des composés intermétalliques

L'intérêt de carbures est leur grande stabilité thermique. Le carbone peut provoquer des modifications similaires à celles causées par d'autres éléments tel que l'azote. Après insertion dans un composé intermétallique à base de terre rare et métal de transition, l'anisotropie du système devient plus importante. La synthèse des carbures a fait aussi l'objet d'autres études comme celles rapportées sur le composé  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.6}\text{C}_x$  [73],  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  [74, 75],  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Ga}_x$  [76, 77],  $\text{Pr}_2\text{Co}_7\text{C}_x$  [78] et sur le composé  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x$  [79]. Il existe plusieurs méthodes pour la synthèse des carbures, nous citons par exemple :

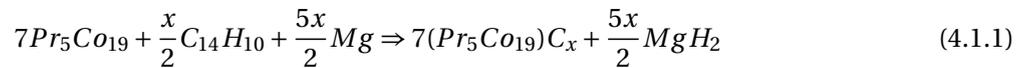
- La mécanosynthèse à partir des éléments métalliques, et la réaction avec un hydrocarbure gazeux [80].
- la méthode de fusion à l'arc.

- La fusion conventionnelle de quantités appropriées de samarium, fer et gallium avec un pré-alliage Fe-C sous atmosphère d'argon avec un excès de samarium [81, 82].
- Une réaction solide-gaz de l'alliage  $Sm_2Fe_{17}Ga_x$  (obtenu par fusion conventionnelle) avec un hydrocarbure gazeux [83, 84].
- La réaction solide-solide.

Dans ce travail, nous allons utiliser la technique technique basée sur la réaction solide-solide en utilisant l'antracène comme source de carbone.

### 4.1.2 Synthèse des carbures

La carburation a été effectuée par une réaction de type solide-solide entre le composé intermétallique  $Pr_5Co_{19}$  et l'antracène. L'alliage est mélangé ensuite avec l'antracène ( $C_{14}H_{10}$ ). Finalement, il a été recuit en ampoule de silice scellée sous vide secondaire puis placé dans un four. Au cours du traitement thermique, l'antracène est vaporisé puis décomposé. Il est à noter que l'hydrogène sera absorbé par le magnésium préalablement placé dans l'ampoule. Le carbone diffuse dans le composé métallique pour former son carbure, selon l'équation suivante :



Un calcul a été effectué en se basant sur l'équation 4.1.1 pour déterminer la quantité d'antracène nécessaire pour chaque taux de carbone. Dans le cas où la carburation est pratiquée à très haute température, elle conduit à la décomposition de la phase 5 :19 et par conséquent la formation de cobalt libre.

Les composés ont été carburés à partir des échantillons de  $Pr_5Co_{19}$  broyés et recuits pendant 30 min à 775 °C. la température de la réaction de recristallisation du composé carburé est fixée à 420 °C pendant un jour [78].

### 4.1.3 Propriétés structurales des nanomatériaux carburés

Nous avons synthétisé des alliages  $Pr_5Co_{19}C_x$  pour différents taux de carbone ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ), carburés à une température égale à 420 °C pendant 24 h. La figure 4. 1 montre la diffraction des rayons X pour chaque taux de carbone. On peut remarquer que les pics de diffraction sont décalés à gauche, autrement dit, vers les petits angles ce qui explique l'augmentation des paramètres de maille. On peut donc déduire que la carburation a été bien effectuée en conservant la même structure cristallographique. Autrement dit, l'alliage  $Pr_5Co_{19}$  carburé garde toujours la structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . La figure 4. 2 présente l'affinement Rietveld de l'échantillon  $Pr_5Co_{19}C_{0.5}$ . Les résultats obtenus à partir de l'affinement, montre une augmentation au niveau des paramètres de maille après insertion de carbone. La variation du paramètre de maille a est de  $\frac{\Delta a}{a} = 0.27\%$  alors que c est de  $\frac{\Delta c}{c} = 1.57\%$ . Le paramètre de maille c étant plus affecté suite à la carburation, ce qui provoque une dilatation de la maille suivant le plan (00l). Il s'agit donc d'une expansion du volume de la maille  $\frac{\Delta v}{v} = \frac{v_c - v}{v}$  de 0.42% pour  $x = 0.5$  à 0.7% pour  $x = 1.5$ . ( $v_c$ ) présente le volume de la maille carburée, alors que (v) est le volume de la maille 5/19 sans carbone. De ce fait, les distances interatomiques seront augmentées, ce qui va modifier les interactions d'échange entre les atomes. Ceci aura une influence sur l'augmentation de la température de Curie sous l'effet magnétovolumique. La figure 4. 3 montre l'évolution des paramètres de maille a, c et v en fonction du taux de carbone.

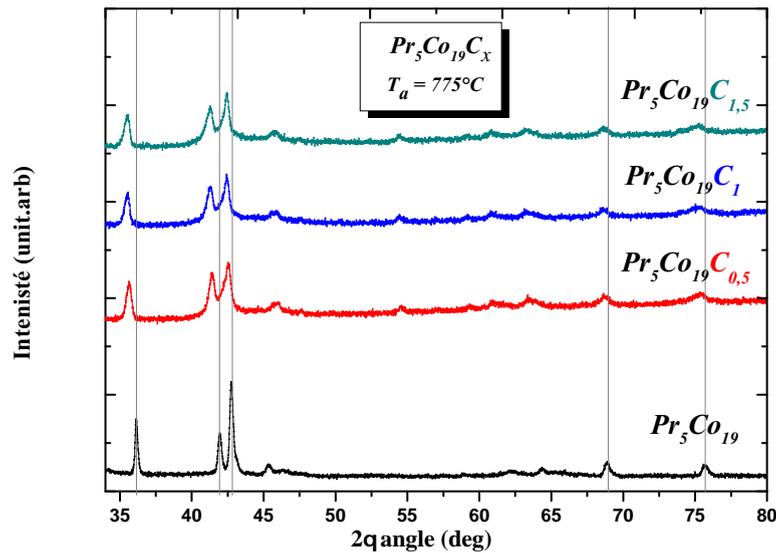


Fig. 4. 1. Diffractogrammes des rayons X des composés  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) carburés à  $420\text{ °C}$  pendant  $24\text{ h}$ .

Le diffractogramme des rayons X montre un élargissement des pics de Bragg. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'effet de taille, autrement dit diminution de la taille des domaines auto-cohérents.

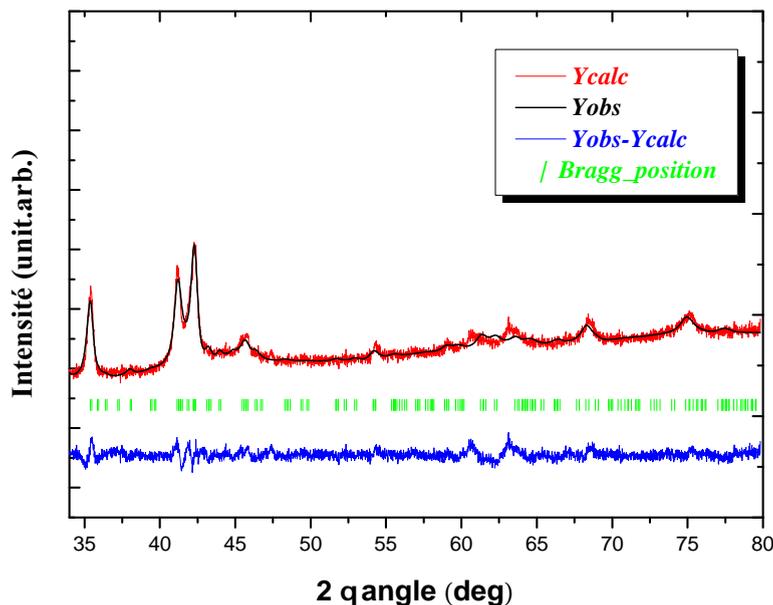


Fig. 4. 2. Affinement Rietveld de DRX des composés  $Pr_5Co_{19}C_{0.5}$ .

D'après les données cristallographiques de la maille rhomboédrique du composé  $Pr_5Co_{19}$ , les sites de la maille qui sont susceptibles d'accueillir le carbone sont les sites  $9e$  et  $36i$ . L'analyse Rietveld pour les composés carburés a été effectuée en se basant sur la structure rhomboédrique du  $Pr_5Co_{19}$  non carburé, puisque le composé  $Pr_5Co_{19}C_x$  garde toujours la même structure cristallographique. Nous rajoutons à chaque fois les sites possibles pour le carbone. Le meilleur affinement obtenu pour les systèmes carburés montre que le carbone s'est inséré dans les positions  $9e$  et  $36i$ . Cette technique reste toujours limitée pour affirmer ou infirmer le résultat obtenu. Les différents résultats structuraux du système  $Pr_5Co_{19}C_x$  sont rapportés dans le tableau 4. 1. Il est à noter que le changement des paramètres de maille est traduit par le fait que les atomes de carbone se sont bien insérés dans la phase  $Pr_5Co_{19}$ . On peut donc en déduire qu'il existe une formation d'une solution

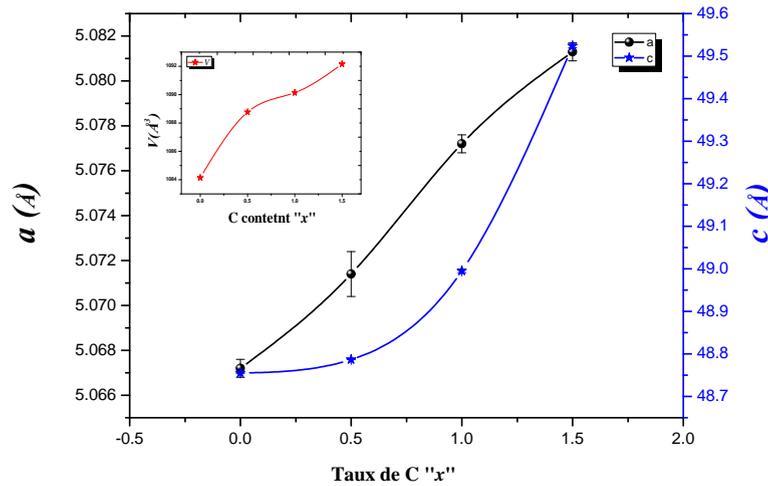


Fig. 4. 3. Évolution des paramètres de maille de la phase  $Pr_5Co_{19}C_x$  en fonction du taux d'insertion du carbone.

TABLE 4. 1. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ).

$x$	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1$	$x = 1.5$
$a$ (Å)	5.0672 (4)	5.0714 (16)	5.0772 (4)	5.0813 (4)
$c$ (Å)	48.755(4)	48.7869(5)	48.995(4)	49.524(4)
$c/a$	9.622	9.62	9.65	9.69
$V(\text{Å})^3$	1084.14	1088.77	1090.14	1092.16
$\chi^2$	1.98	1.98	1.83	2.42
$R_B$	9.68	6.98	6.20	7.54
$z\{18h\}Co$	0.035	0.035	0.035	0.035
$z\{18h\}Co$	0.124	0.124	0.124	0.124
$z\{6c\}Pr$	0.0858	0.0858	0.0858	0.0858
$z\{6c\}Pr$	0.1509	0.1509	0.1509	0.1509
$z\{6c\}Co$	0.2505	0.2502	0.2505	0.2505
$z\{6c\}Co$	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333
$z\{6c\}Co$	0.4153	0.4153	0.4153	0.4153
$x\{36i\}C$ (2)	-	0.34	0.34	0.34
$y\{36i\}C$ (2)	-	0.0126	0.0125	0.0126
$z\{36i\}C$ (2)	-	0.8231	0.8231	0.8241

solide de carbone dans la phase rhomboédrique du  $Pr_5Co_{19}$ .

#### 4.1.4 Propriétés magnétiques des dérivés carburés de $Pr_5Co_{19}$

Suite à l'étude de l'effet de l'insertion du carbone sur les paramètres structuraux du système  $Pr_5Co_{19}$ . Nous allons suivre l'évolution des propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques des phases carburées.

##### 4.1.4.1 Température de Curie

La mesure thermomagnétique de l'aimantation a été effectuée dans des petites ampoules scellés sous vide secondaire. D'après la figure 4. 4 on peut confirmer que les système 5/19 carburés présentent une seule transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Afin

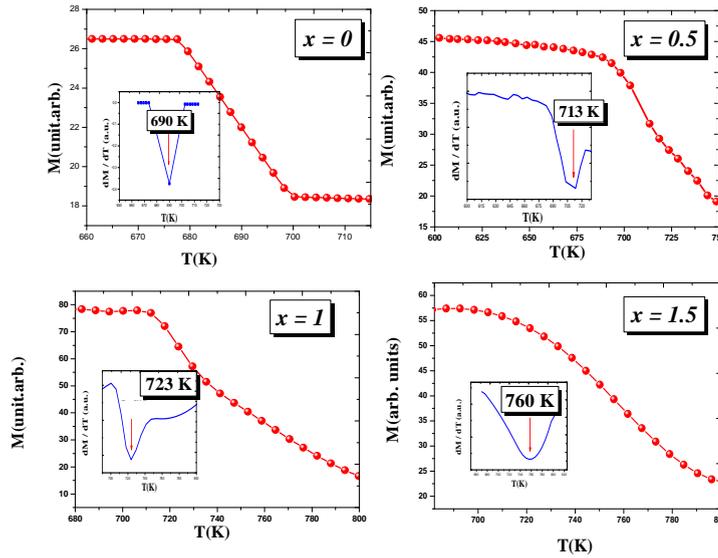


Fig. 4. 4. Variation de l'aimantation en fonction de la température des composés  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ).

d'analyser l'évolution de la température de Curie  $T_C$  après insertion de carbone, nous avons représenté la variation de  $T_C$  en fonction du taux de carbone (Figure 4. 5). On peut donc prédire le taux de carbone dans le système en se basant sur la valeur de la température de Curie. On remarque que  $T_C$  augmente de façon presque linéaire  $\frac{\Delta T_C}{T_C} = 10.14\%$ .

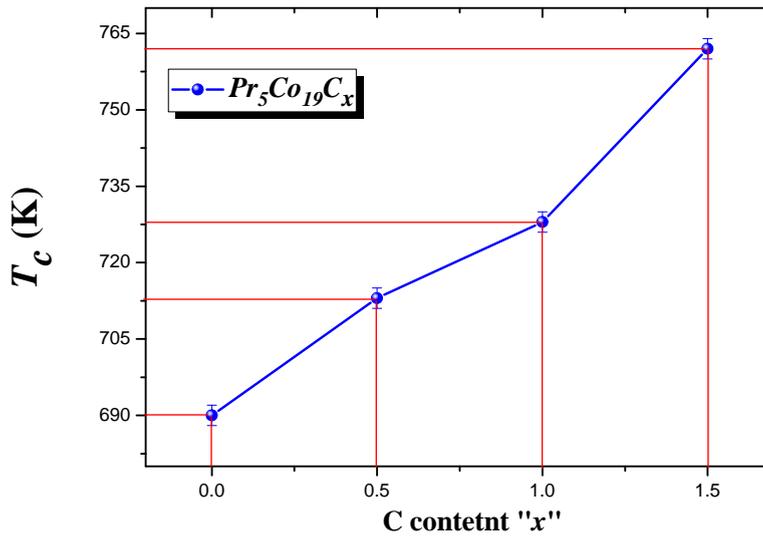


Fig. 4. 5. Évolution de la température de Curie en fonction du taux de carbone.

Les valeurs de la températures de Curie sont représentées dans le tableau 4. 2. On remarque une augmentation de  $T_C$  de 690 à 760 K pour  $x = 1.5$ . L'effet de l'insertion du carbone sur la température de Curie est le même pour certains intermétalliques, citons par exemple le système  $Pr_2Co_7$ ,  $T_C$  augmente de 130 K lorsqu'on insère 1 carbone [78], alors que pour la phase  $Sm_2Fe_{17}Cr_xC$ ,  $T_C$  n'augmente que de 92 K [85].

Cette augmentation de la température de transition est liée à un effet magnéto-volumique. En effet, les résultats de structure obtenus ont confirmé que l'insertion de carbone a entraîné une augmentation du volume de la maille. On passe de  $a = b = 5.0672(4)\text{Å}$  et  $c = 48.755(4)\text{Å}$  pour  $Pr_5Co_{19}$  à  $a = b = 5.0813(4)\text{Å}$  et  $c = 49.524(4)\text{Å}$  pour  $Pr_5Co_{19}C_{1.5}$ . La figure 4. 6 présente la maille du composé  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0.5$ ). Suite à l'expansion du volume, les distances interatomiques

TABLE 4. 2. Température de Curie des composés  $Pr_5Co_{19}C_x$ .

$x$	0	0.5	1	1.5
$T_c$ (K)	690	713	723	760
$\frac{\Delta T_c}{T_c}$ (%)	-	3.33	4.78	10.14

TABLE 4. 3. Distances Co-Co en fonction du taux d'insertion du carbone pour les composés  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5$ ).

Site 1	Site 2	$d_{1,2}$ ( $x = 0$ ) (Å)	$d_{1,2}$ ( $x = 0.5$ ) (Å)
	Co(18h)	2.53	2.56
Co(18h)	Co(6c)	2.49	2.51
	Co(3b)	2.50	2.59
Co(6c)	Co(18h)	2.49	1.51
	Co(3b)	2.50	5.57
Co(3b)	Co(18h)	2.50	2.59
	Co(6c)	2.50	2.57

Co – Co ont fait augmenter et varier les différents interactions d'échange de type Co – Co tels que Co(18h) – Co(18h), Co(18h) – Co(6c) et Co(18h) – Co(3b). De ce fait, l'insertion du carbone influe par effet magnétovolumique. Le tableau 4. 3 présente les distances interatomiques Co – Co.

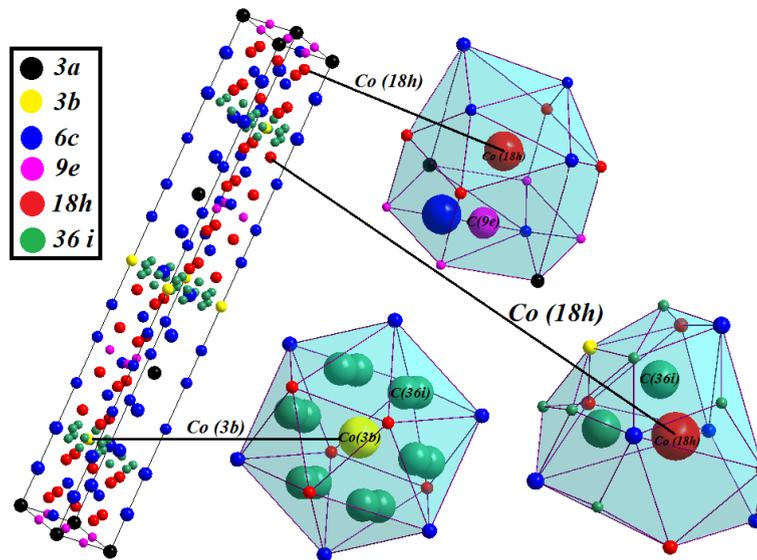


Fig. 4. 6. Représentation schématique de la phase  $Pr_5Co_{19}C_x$  en structure rhomboédrique de type  $Ce_5Co_{19}$  et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .)

#### 4.1.4.2 Anisotropie et aimantation à saturation

Les valeurs de l'aimantation à saturation ainsi que le champ d'anisotropie du composé  $Pr_5Co_{19}C_x$  ont été déduites à partir des courbes de premières aimantations et sont représentées dans le tableau 4. 4. En se basant sur la loi d'approche à saturation, nous avons pu déterminer les valeurs du moment à saturation  $M_s$  [62] :

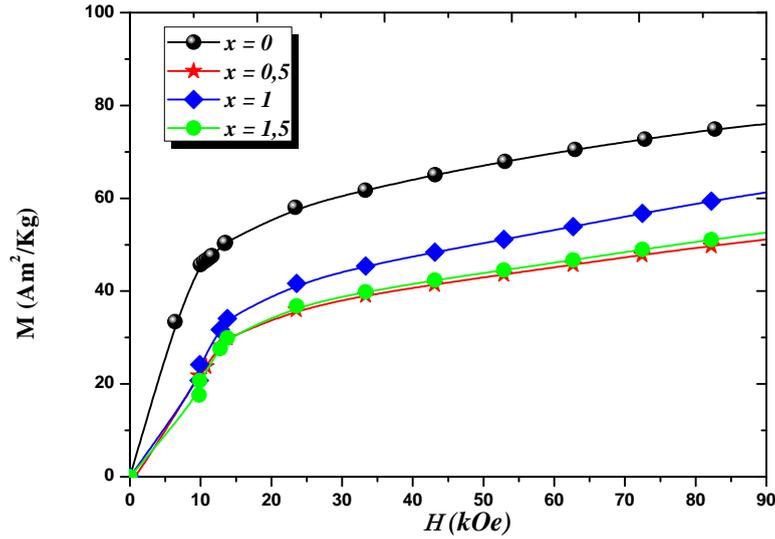


Fig. 4. 7. Isothermes des courbes de première aimantation des composés  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) mesurées à l'ambiante.

TABLE 4. 4. Aimantation à saturation et champ d'anisotropie du  $Pr_5Co_{19}C_x$  mesurée à 293 K.

$x$	0	0.5	1	1.5
$M_s$ ( $Am^2/kg$ )	83	59	71	60
$M_s$ ( $\mu_B/f.u$ )	27	19	23	20
$H_a$ (kOe)	185	190	191	200

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

$$\text{avec } \begin{cases} a = 8k^2/105M_s^2 \\ K : \text{Constante d'anisotropie} \end{cases}$$

Les systèmes  $Pr_5Co_{19}C_x$  présente le même comportement par rapport au système non carburé. Au niveau de l'aimantation à saturation, le processus de saturation est difficile à 293 K. Après carburation  $M_s$  diminue et passe de  $83 Am^2/kg$  pour  $x = 0$  à  $59 Am^2/kg$  pour  $x = 1.5$  (Figure 4. 7). Cette réponse magnétique est liée à la présence d'une anisotropie magnétocristalline très importante.

#### 4.1.4.3 Propriétés magnétiques extrinsèques

Pour étudier l'effet de l'insertion du carbone sur la coercitivité, nous avons effectué des mesures de l'aimantation en fonction du champ appliqué  $M(H)$  dans le but d'obtenir des cycles d'hystérésis pour chaque échantillon. Nous présentons sur la figure 4. 8-(a) les cycles d'hystérésis correspondant aux échantillons carburés. Nous avons constaté qu'après carburation, le champ coercitif diminue considérablement. Pour  $x = 0$ ,  $H_c$  est égale à 1.5 T et passe à 0.8 T pour  $x = 1.5$ . Ceci est dû au fait que l'introduction du carbone dans la maille rhomboédrique réduit l'anisotropie axiale. La figure 4. 8-(b) l'évolution du champ coercitif pour la composition  $Pr_5Co_{19}C_x$  en fonction du taux de carbone inséré.

Afin d'analyser l'influence de la température de recuit sur les systèmes carburés, on a réalisé des mesures  $M(H)$  à la température ambiante pour le système  $Pr_5Co_{19}C$  ( $x = 1$ ) recuit à  $765^\circ C$ ,  $775^\circ C$ ,  $800^\circ C$  et  $825^\circ C$  pendant 30 min. Ces cycles confirment l'existence d'une seule phase ferromagnétique. La figure 4. 9-(a) montre que le meilleur champ coercitif correspond à l'échantillon recuit

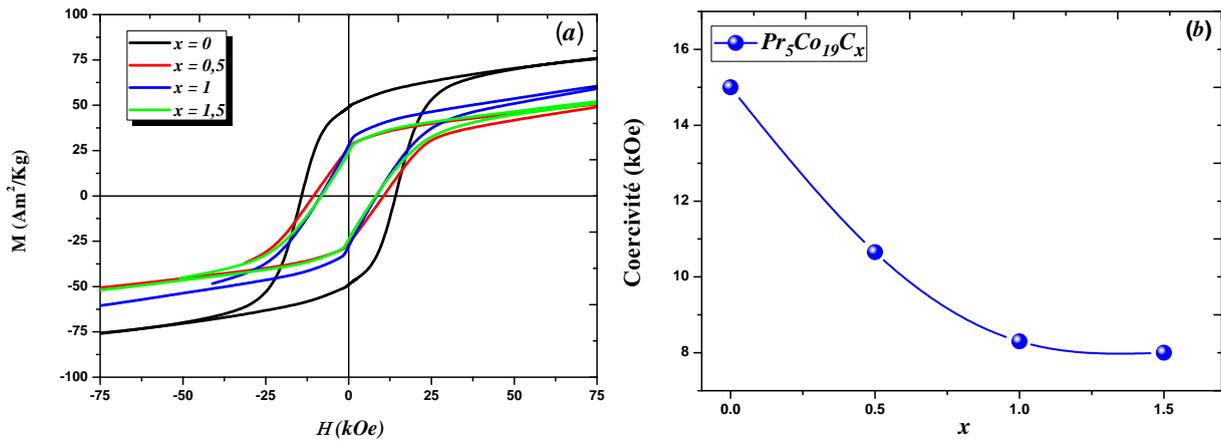


Fig. 4. 8. (a) Cycles d'hystérésis des composés  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) mesurés à l'ambiante, (b) Évolution du champ coercitif en fonction du taux de carbone.

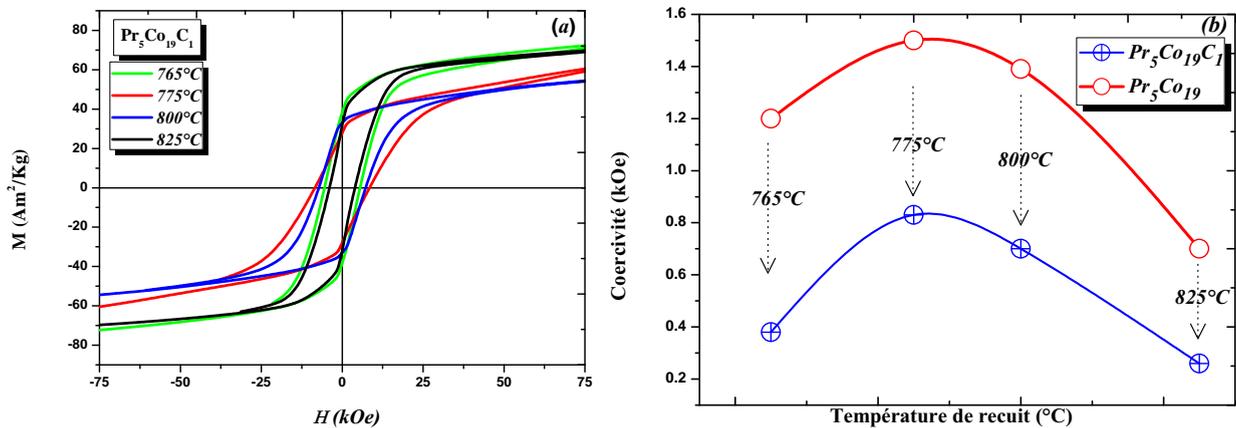


Fig. 4. 9. (a) Cycles d'hystérésis des composés  $Pr_5Co_{19}C$  ( $x =1$ ) mesurés à l'ambiante, (b) Évolution du champ coercitif en fonction du taux de carbone et la température de recuit.

à 775 °C. On peut remarquer à partir des cycles d'hystérésis la différence des champs coercitifs en faisant varier la température de recuit. La figure 4. 9-(b) présente l'évolution de la coercitivité en fonction du taux de carbone et la température de recuit. Après carburation, on obtient donc une phase moins dure magnétiquement par rapport à la phase non carburée.

Concernant le produit énergétique maximal pour les systèmes  $Pr_5Co_{19}C_x$ , nous pouvons remarquer que d'après la figure 4. 10,  $BH_{max}$  diminue de 6 MGOe à 1MGOe pour  $x = 1,5$ . Il semble clair que la diminution de la coercivité  $H_c$  et du produit énergétique maximal  $BH_{max}$  pour les carburés est due à l'abaissement de l'anisotropie magnétocristalline, qui était déjà très élevée avant carburation. On peut donc déduire que pour ce type de système, la carburation permet d'améliorer les propriétés magnétiques intrinsèques tels que  $T_C$ . Nous rapportons sur le tableau 4. 5 l'évolution du champ coercitif, de l'aimantation rémanente et de l'énergie maximale  $BH_{max}$  en fonction du taux d'insertion de carbone.

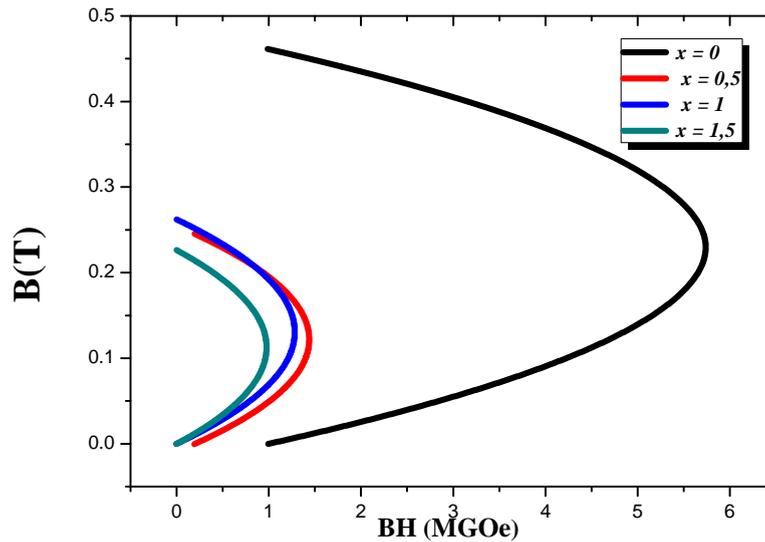


Fig. 4. 10. Produit énergétique maximal  $BH_{max}$  du composé  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ).

TABLE 4. 5. Propriétés magnétiques extrinsèques du composé  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ).

$x$	$M_r$ ( $Am^2/kg$ )	$H_c$ (kOe)	$BH_{max}$ (MGOe)
0	50	15	6
0.5	28	10	1.46
1	26	8.3	1.28
1.5	24	8	1

## 4.2 Partie B

### 4.2.1 Étude des systèmes hydrurés

Nous nous intéressons dans cette deuxième partie à l'étude des hydrures intermétalliques  $Pr_5Co_{19}H_x$  pour différents taux d'hydrogène. Une analyse structurale et magnétique sera effectuée afin de voir l'influence de l'hydrogène sur le système 5/19. Nous commençons tout d'abord, par un rappel bibliographique sur les propriétés magnétiques et structurales des hydrures intermétalliques.

#### 4.2.1.1 Hydruration des composés intermétalliques

La formation des hydrures métalliques est basée sur le stockage de l'hydrogène à basse pression sous forme atomique dans la structure cristalline des métaux. Il est à noter que l'insertion de l'hydrogène dans un système intermétallique conduit souvent à un changement au niveau des propriétés structurales et magnétiques [86].

D'un Point de vue magnétisme, la modification du comportement magnétique du système peut être liée à la modification de la densité électronique au niveau de la bande de conduction, du remplissage de la bande  $3d$  et des répulsions électroniques dans la même bande. C'est généralement le cas des composés où la terre rare n'est pas magnétique (i.e. La, Y) [87]. D'autres facteurs peuvent influencer les propriétés magnétiques tels que le changement de structure, l'expansion de la maille cristalline où encore l'apparition de la liaison chimique  $R-H$  ( $R$  : Terre Rare,  $H$  : hydrogène) [88].

L'hydrogénation du système  $Y_2Fe_{17}$  par exemple, a provoqué une expansion au niveau de sa maille rhomboédrique ce qui a entraîné une augmentation de la température de Curie (de 300 à 553 K)

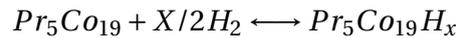
et une augmentation de l'aimantation [89]. On peut citer aussi le cas du  $LaY_2Ni_9H_{12}$ , pour lequel suite à l'insertion de l'hydrogène, l'ordre ferromagnétique a disparu.

D'un point de vue structural, généralement toutes les structures des composés intermétalliques ne sont pas conservées après hydrogénation. Parmi les intermétalliques  $R-T$ , on cite par exemple les composés FeTi, NiTi et CoTi. En règle générale, une modification de la structure (avec augmentation ou diminution de la symétrie) est synonyme d'irréversibilité de la réaction.

Il est à noter que la découverte du stockage de l'hydrogène a été réalisée avec les composés LaNi<sub>5</sub> et FeTi [89]. Dans les intermétalliques, l'hydrogène pénètre dans le réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'élément métallique. On parle ainsi d'une liaison métallique entre le métal et l'hydrogène.

#### 4.2.1.2 Analyse structurale des composés $Pr_5Co_{19}H_x$

Les isothermes-pression-compositions (PCT) des alliages  $Pr_5Co_{19}$  ont été réalisés sur un banc d'hydrogénation à trois températures différentes, 300 K, 350 K et 400 K sous une pression d'hydrogène maximale de 100 bar. Dans le but d'étudier les propriétés d'hydrogénation de la phase rhomboédrique  $Pr_5Co_{19}$ , l'échantillon a été broyé et recuit à 800 °C pendant 30 min. Les atomes d'hydrogène sont insérés dans les composés intermétalliques par réaction solide-gaz entre l'échantillon et le dihydrogène pur à 99,99% suivant la réaction suivante (voir chapitre 2) :



Nous avons synthétisé des alliages  $Pr_5Co_{19}H_x$  pour différents taux d'hydrogénation ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ). L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée pour déterminer l'évolution de la structure cristalline de la phase  $Pr_5Co_{19}$  en fonction de la concentration en hydrogène. La figure 4. 11-(a) présente le diffractogramme obtenu pour un échantillon après un cycle d'absorption et désorption, aucune modification n'a été effectuée sur la structure cristallographique. Le système garde toujours la même structure rhomboédrique, puisque le cycle présente un seul plateau d'équilibre avec la présence d'une réaction réversible.

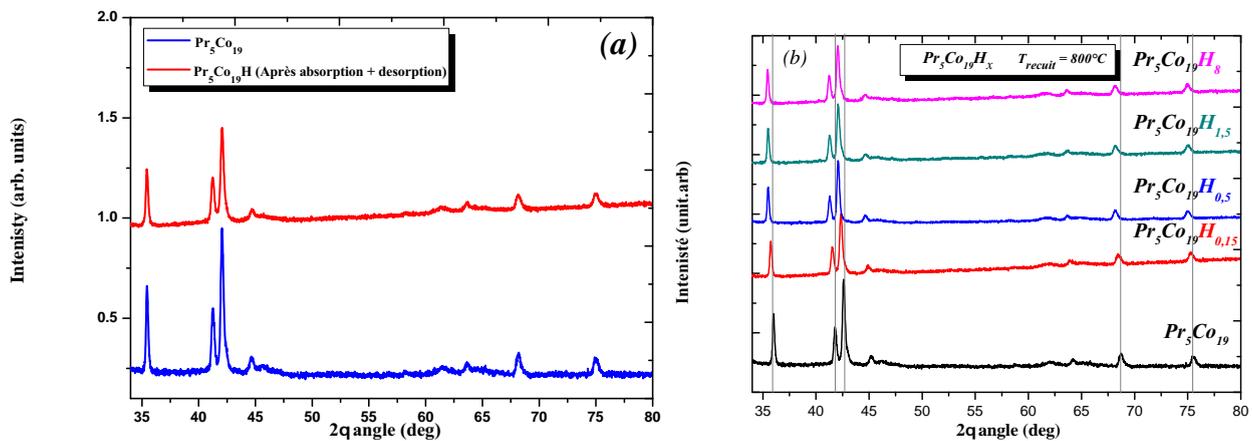


Fig. 4. 11. (a) Diffractogrammes des rayons X du composé  $Pr_5Co_{19}H_x$  après un cycle d'absorption et désorption, (b) Diffractogrammes des rayons X du composé  $Pr_5Co_{19}H_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ).

Pour les échantillons obtenus après hydruration, en faisant varier le taux d'hydrogène, on remarque le même comportement que celui pour les systèmes carburés. Les pics de diffraction sont décalés à gauche, c'est-à-dire vers les petits angles, ce qui va être traduit par une augmentation des paramètres de maille (Figure 4. 11-(b)).

On peut donc déduire que l'hydrogénation a été bien effectuée en conservant la même structure cristallographique de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . La figure 4.12 présente l'affinement Rietveld des échantillons hydrurés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ). On a pu remonter aux différents paramètres structuraux à partir de l'affinement. L'effet de l'hydrogénation a entraîné une augmentation des paramètres de maille,  $a$  de  $\frac{\Delta a}{a} = 0.37\%$ , alors que  $c$  est passé de  $48.755(4)\text{\AA}$  à  $48.869(4)\text{\AA}$ .

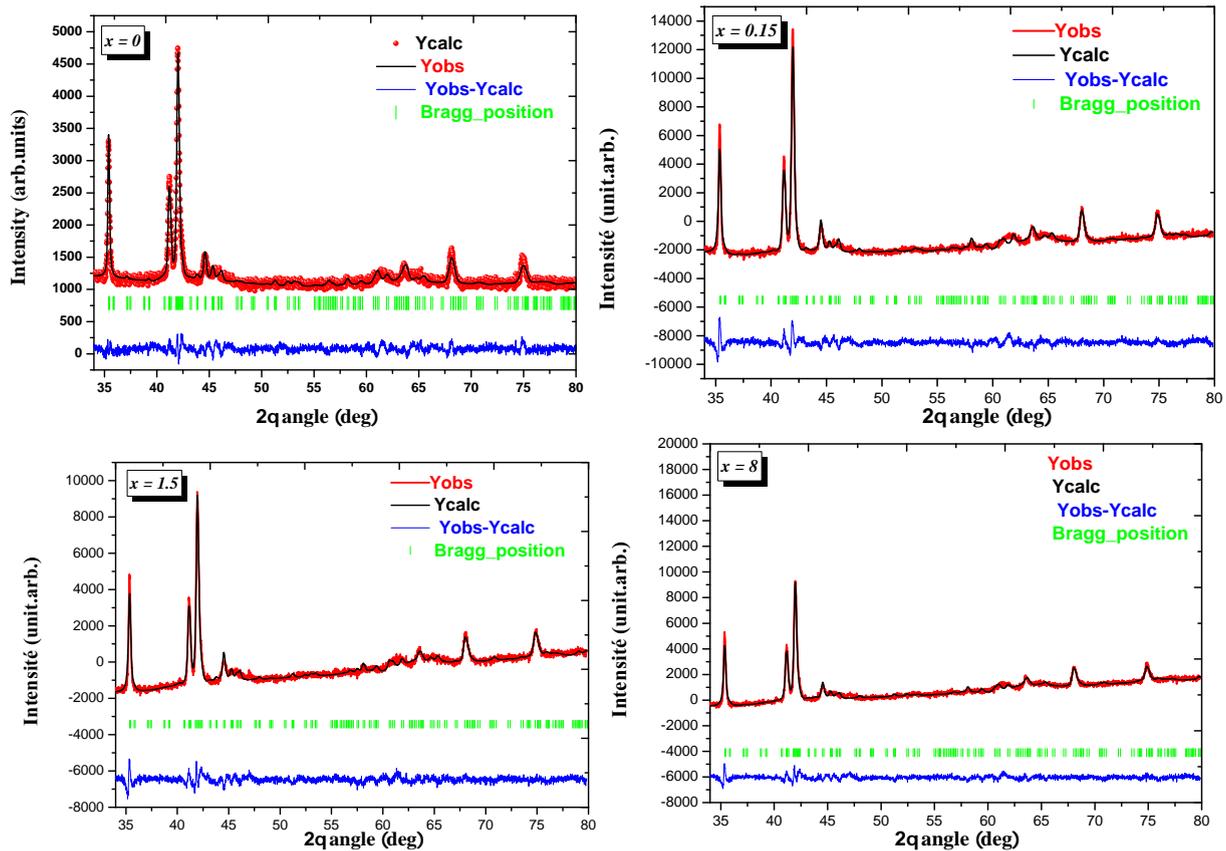


Fig. 4.12. Affinement Rietveld de DRX des composés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ).

Il est à noter que le paramètre de maille  $a$  a été plus affecté suite à l'hydrogénation.  $\frac{\Delta v}{v} = \frac{v_H - v}{v}$  est égale à 0.99%.

Pareil que le carbone, les sites de la maille qui sont susceptibles d'accueillir l'hydrogène sont soit le site  $9e$  soit le site  $36i$  ou les deux en même temps (Figure 4.13). En se basant sur l'affinement Rietveld, les meilleurs paramètres d'affinement montre que l'hydrogène pourrait être inséré dans les sites  $9e$  et  $36i$ . Nous précisons qu'aucune étude antérieure n'a été réalisée sur le  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  hydrurés pour remonter aux sites qui sont susceptibles d'accueillir l'hydrogène. Les résultats de structure issus de l'affinement, à savoir, les paramètres de maille, les paramètres de l'affinement ainsi que les positions atomiques relatives aux échantillons après l'hydrogénation sont rapportés dans le tableau 4.6.

#### 4.2.1.3 Propriétés d'hydrogénation

La Figure 4.14 montre l'isotherme de pression-composition de  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  mesurée à  $25^\circ\text{C}$ . Cette courbe comporte un plateau de pression. Le cycle d'absorption est composé de trois parties dans ce cas. Une première branche montante  $\alpha$  correspond au passage en solution solide de l'hydrogène, autrement dit une faible dissolution de l'hydrogène dans le composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , suivie d'un

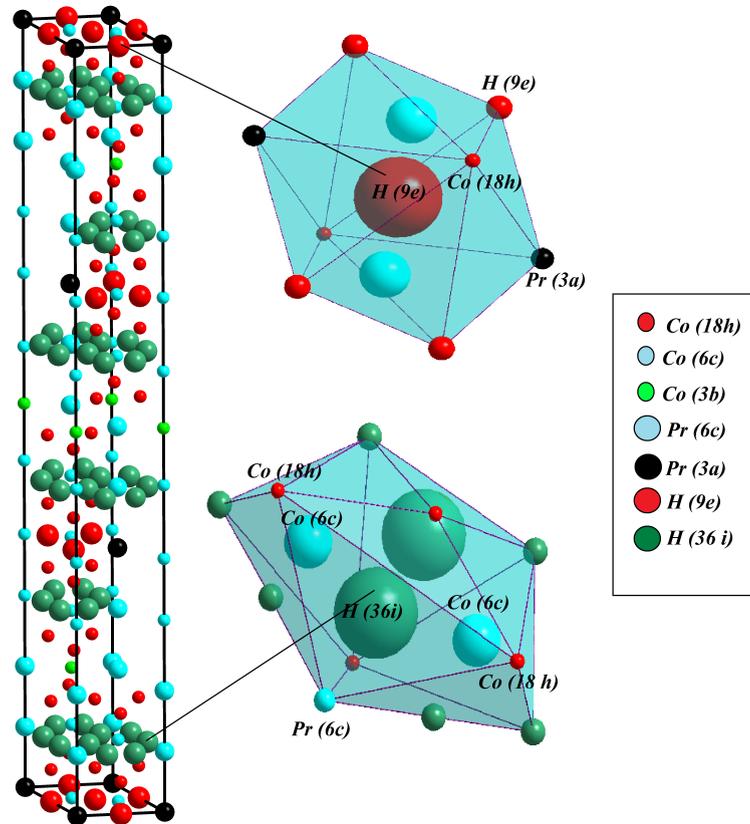


Fig. 4. 13. Représentation schématique de la phase  $Pr_5Co_{19}H_x$  en structure rhomboédrique de type  $Ce_5Co_{19}$  et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

plateau de pression, puis une seconde branche dans laquelle la phase  $\alpha$  disparaît totalement, la phase  $\beta$  continue ainsi à s'enrichir en hydrogène au fur et à mesure que la pression augmente. Il est à noter que la courbe commence directement par un plateau d'équilibre. Il se situe à 10 bar, il correspond à une capacité comprise entre 0.5 et 12 H/f.u, soit 0.5 hydrogène par métal (H/M) au total.

On peut remarquer l'existence d'un plateau sur la courbe de désorption aussi, ce qui suggère que le système 5/19 désorbe totalement l'hydrogène. Le cycle d'absorption et désorption confirme qu'il s'agit bien d'une réaction réversible.

Iwase et al. ont mesuré la courbe PCT à une température différente égale à 261 K pour le système  $Pr_5Ni_{19}$ [90]. Ils ont reporté un plateau à 16 bar allant de 0.3 à 1.0 H/M. Le plateau apparaît donc vers une pression plus grande par rapport à nos résultats.

Les isothermes P-C qui présentent plusieurs plateaux ont été déjà rapportés pour le système  $RNi_5$  [91, 92]. Senoh et al. ont effectué des mesures des isothermes P-C pour le composé  $RNi_5$  (R = La, Pr, Nd, Sm, et Gd) à différentes températures. Pour le Pr, Nd, Sm et Gd, on observe l'existence de deux plateaux. Dans le cas de  $LaNi_5$ , un seul plateau apparaît à 298 K et deux plateaux à haute température. On peut donc déduire que le nombre de plateaux dépend de la température de mesure et de

TABLE 4. 6. Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase  $Pr_5Co_{19}H_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ).

$x$	$x = 0$	$x = 0.15$	$x = 1.5$	$x = 8$
$a$ (Å)	5.0672 (4)	5.0708 (3)	5.0723 (3)	5.0863 (3)
$c$ (Å)	48.755(4)	48.844(3)	48.825(3)	48.869(3)
$c/a$	9.622	9.632	9.624	9.607
$V(\text{Å})^3$	1084.14	1087.69	1087.718	1094.883
$\chi^2$	1.98	3.33	2.57	2.44
$R_B$	9.68	7.18	5.85	8.59
$z\{18h\}Co$	0.035	0.0414	0.0451	0.0452
$z\{18h\}Co$	0.124	0.0127	0.1265	0.1224
$z\{6c\}Pr$	0.0858	0.0769	0.0770	0.0763
$z\{6c\}Pr$	0.1509	0.1650	0.1673	0.1655
$z\{6c\}Co$	0.2505	0.2500	0.2500	0.2500
$z\{6c\}Co$	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333
$z\{6c\}Co$	0.4153	0.4199	0.4221	0.4226
$x\{36i\}H$	-	0.34	0.34	0.34
$y\{36i\}H$	-	0.0126	0.0127	0.0126
$z\{36i\}H$	-	2.7449	2.7449	2.7441

la nature de terre rare (R).

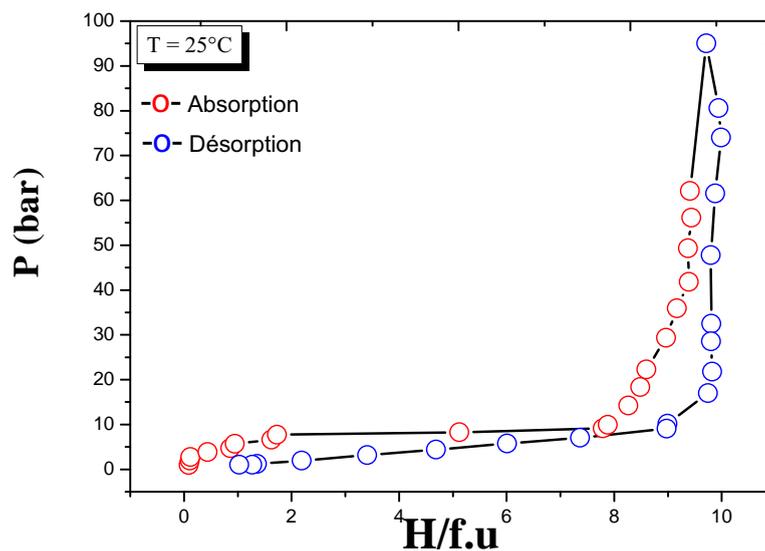


Fig. 4. 14. Isotherme d'absorption et de désorption du  $Pr_5Co_{19}$  mesurée à 25 °C.

La figure 4. 15 présente les courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé  $Pr_5Co_{19}$  mesurées à 77 °C et 127 °C. Ces températures ont été choisies dans le but de tracer la courbe de Van't Hoff. Contrairement aux premiers isothermes, les courbes mesurées ne commencent pas directement par un plateau d'équilibre.

Pour la courbe isotherme mesurée à 77 °C, le plateau se situe à 42 bar, il correspond à une capacité égale à 6.72 H/f.u, soit 0.28 (H/M). En augmentant la température de mesure, on remarque que le plateau pour l'isotherme effectué à 127 °C augmente en pression et diminue en capacité, soit 4.56 H/f.u. La courbe de Van't Hoff a été obtenue à partir des plateaux des isothermes P-C mesurées à 25 °C, 77 °C et 127 °C (figure 4. 16). L'enthalpie de formation des hydrures est de l'ordre de -23 kJ/mol.  $H_2$  avec une valeur d'entropie égale à -76 J/mol.  $H_2$ . Le tableau 4. 7 résume les données

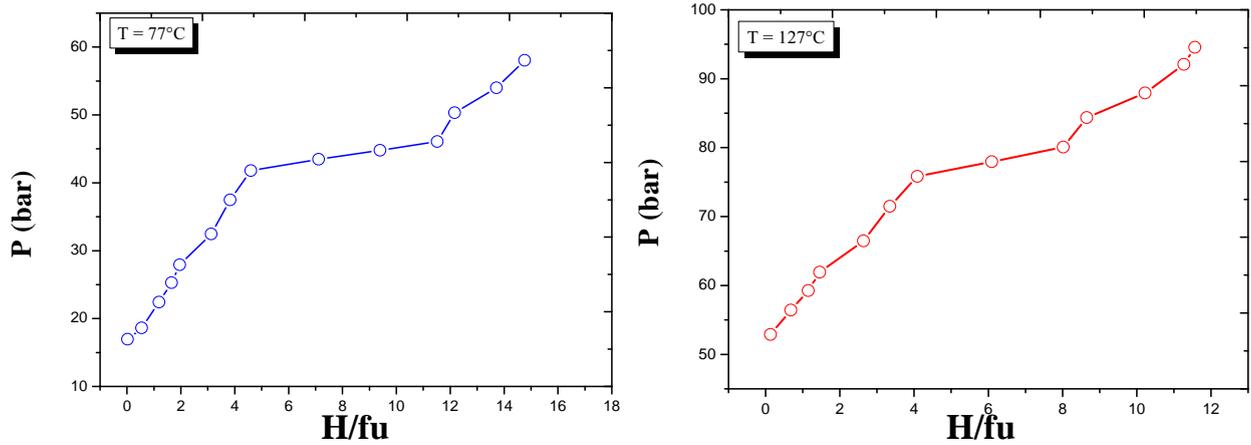


Fig. 4. 15. (a) Isotherme d'absorption du  $Pr_5Co_{19}$  mesurée à  $77^\circ C$  (b) Isotherme d'absorption du  $Pr_5Co_{19}$  mesurée à  $127^\circ C$ .

TABLE 4. 7. Valeurs de la capacité maximale de l'hydrogène et de pression du plateau en fonction de la température de mesure.

T ( $^\circ C$ )	Capacité maximale (H/f.u)   (H/M)	Pression du plateau (bar)
25	12   0.5	10
77	6.8   0.28	42
127	4.56   0.19	87

de pression de plateaux et les capacités maximales du composé pour les différentes températures de mesure  $25^\circ C$ ,  $77^\circ C$  et  $127^\circ C$ .

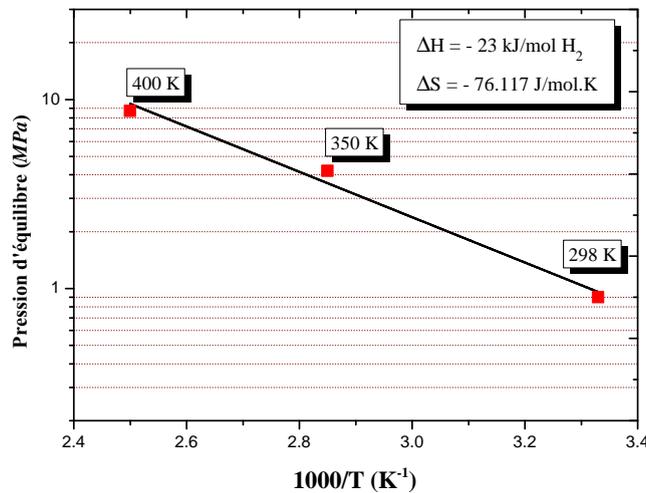


Fig. 4. 16. Courbe de Van't Hoff.

## 4.2.2 Propriétés magnétiques des systèmes hydrurés

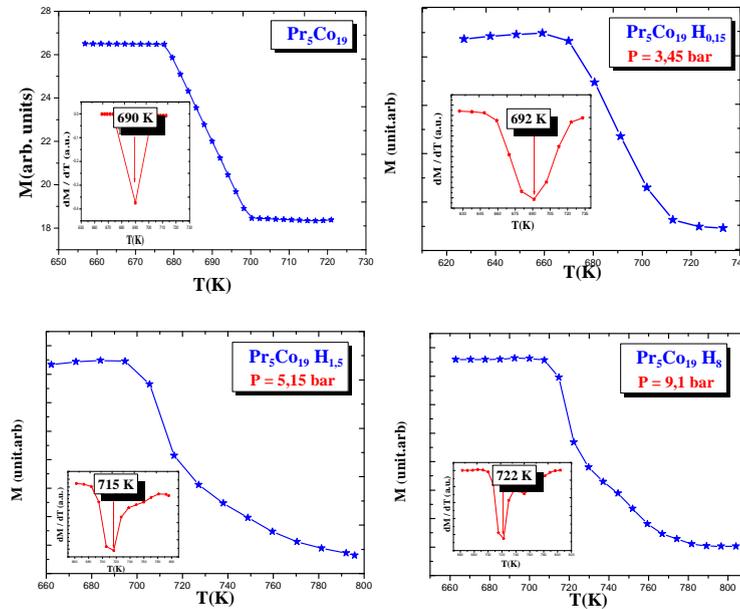
### 4.2.2.1 Température de Curie

Nous présentons sur la figure 4. 17, les courbes donnant la température de Curie de la phase rhomboédrique hydrurée. La température d'ordre déterminée à partir de cette courbe pour l'échantillon  $Pr_5Co_{19}H_8$  est égale à  $722\text{ K}$ .

TABLE 4. 8. Température de Curie des composés  $Pr_5Co_{19}H_x$ .

$x$	0	0.15	1.5	8
$T_c$ (K)	690	692	715	722
$\frac{\Delta T_c}{T_c}$ (%)	-	0.28	3.62	5

L'amélioration de la température de Curie après hydrogénation est de l'ordre de 32 K, soit une augmentation de 5% (tableau 4. 8). L'insertion d'hydrogène dans les composés  $Pr_5Co_{19}H_x$  a donc entraîné une augmentation de la température de Curie.

Fig. 4. 17. Variation de l'aimantation en fonction de la température des composés  $Pr_5Co_{19}H_x$ .

On observe que la température de Curie augmente au fur et à mesure avec la concentration d'hydrogène. Ce comportement est expliqué, en grande partie, par le renforcement de l'interaction d'échange  $3d-3d$ . L'insertion d'un élément tel que l'hydrogène provoque l'augmentation des distances interatomiques des atomes de cobalt, et donc les interactions d'échanges  $3d-3d$ . Dans ce cas les distances interatomiques sont supérieures à la distance critique qui est de l'ordre de  $2.45 \text{ \AA}$ , ce qui conduit à des interactions ferromagnétiques positives. La figure 4. 18 présente l'évolution de la température de Curie  $T_c$  du composé  $Pr_5Co_{19}H_x$  en fonction du taux d'hydrogène.

#### 4.2.2.2 Propriétés magnétiques extrinsèques

Pour étudier les propriétés magnétiques extrinsèques des échantillons hydrurés, nous avons effectué des mesures  $M = f(H)$  pour obtenir des cycles d'hystérésis pour chaque échantillon. Nous présentons sur la figure 4. 19, les cycles d'hystérésis correspondant aux échantillons hydrurés.

On peut remarquer que l'hydrogénation entraîne une diminution drastique au niveau du champ coercitif. Pour  $x = 0$ ,  $H_c$  est égale à 1.5 T et passe à 0.16 T pour  $x = 8$ . Ceci est dû au fait que l'introduction de l'hydrogène dans la maille rhomboédrique a beaucoup réduit l'anisotropie axiale du système.

La figure 4. 20 présente l'évolution du champ coercitif pour la composition  $Pr_5Co_{19}H_x$  en fonction du taux d'hydrogène inséré.

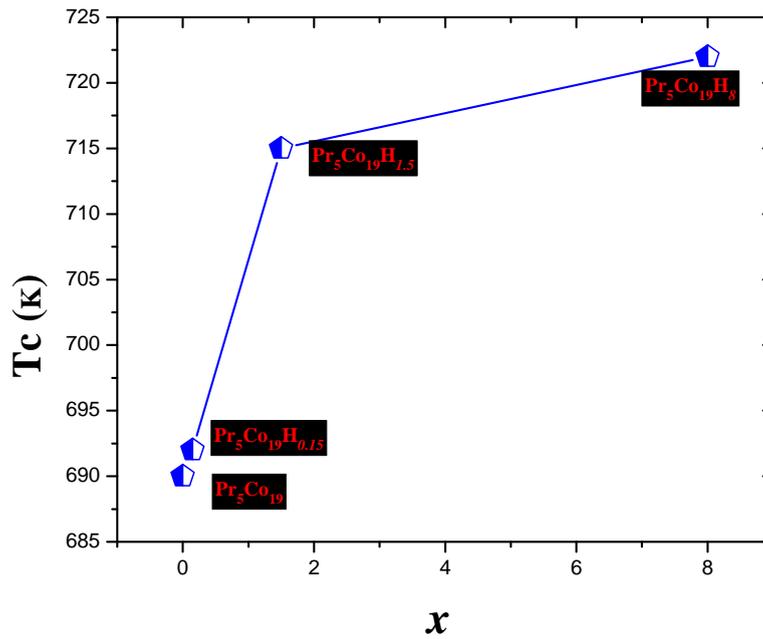


Fig. 4. 18. Evolution de la température de Curie en fonction du taux d'insertion d'hydrogène.

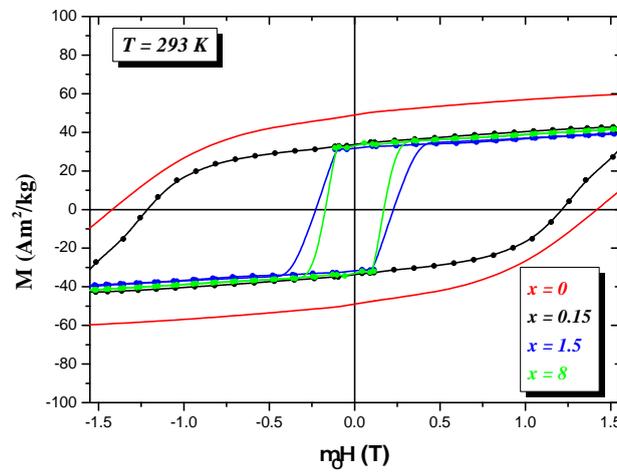


Fig. 4. 19. Cycles d'hystérésis des composés  $Pr_5Co_{19}H_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ) mesurés à l'ambiante.

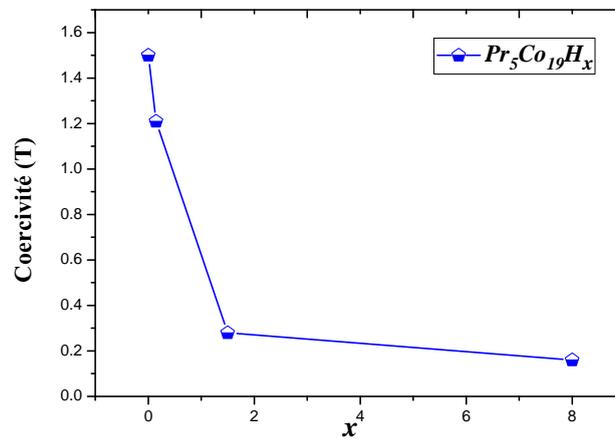
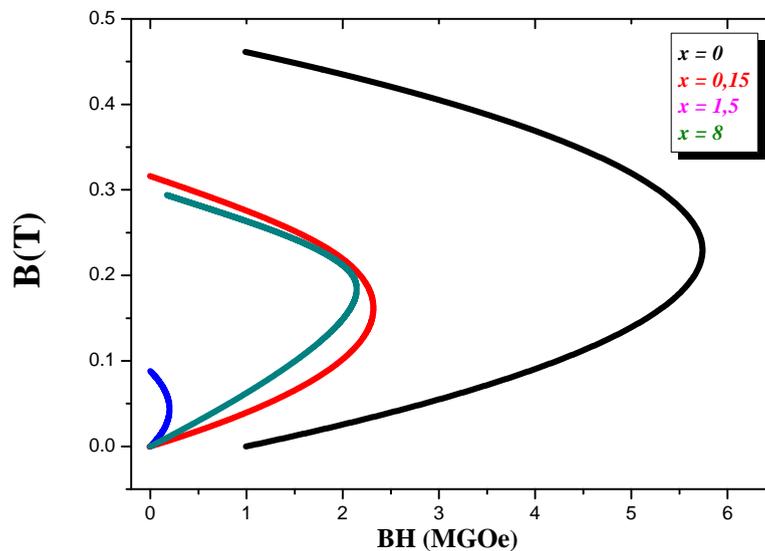


Fig. 4. 20. Évolution du champ coercitif en fonction du taux d'hydrogène à la température ambiante.

TABLE 4. 9. Propriétés magnétiques extrinsèques du composé  $Pr_5Co_{19}H_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ).

$x$	$M_r$ ( $Am^2/kg$ )	$H_c$ (kOe)	$BH_{max}$ (MGOe)
0	50	15	6
0.15	34	12	2.34
1.5	33	2.8	2.2
8	31	1.6	0.22

On présente dans la figure 4. 21, le produit énergétique maximal pour les systèmes  $Pr_5Co_{19}H_x$ . Pareil que la coercitivité, l'hydruration de la phase 5/19 a provoqué une diminution du  $BH_{max}$  de 6 MGOe à 0.22 MGOe pour  $x = 8$ . Il est à noter que la diminution de la coercitivité  $H_c$  et du produit énergétique maximal  $BH_{max}$  pour les systèmes hydrurés est due à l'abaissement de l'anisotropie magnétocristalline. Nous rapportons sur le tableau 4. 9, l'évolution du champ coercitif, de l'aimantation rémanente et de l'énergie maximale  $BH_{max}$  en fonction du taux d'insertion de l'hydrogène à la température ambiante.

Fig. 4. 21. Produit énergétique maximal  $BH_{max}$  du composé  $Pr_5Co_{19}H_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ).

### 4.3 Conclusion

Suite à cette étude, nous avons mis en évidence la possibilité d'insérer des éléments légers tels que le carbone et l'hydrogène dans le système nanocristallin  $Pr_5Co_{19}$ . Ce dernier a été synthétisé pour la première fois par fusion en four à arc suivie d'un broyage mécanique à haute énergie. Le processus de carburation et d'hydrogénation a été réalisé respectivement par une réaction solide-solide et solide-gaz.

Les composés ont été carburés à partir des échantillons de  $Pr_5Co_{19}$  broyés et recuits pendant 30 min. la température de la réaction de recristallisation du composé carburé est fixée à 420 °C pendant 24 h. L'insertion de l'hydrogène a été effectuée sur des échantillons broyés et recuits à 800 °C pendant 30 min.

Une étude structurale et magnétique qui porte sur l'effet de l'insertion du carbone et de l'hydrogène dans les systèmes  $Pr_5Co_{19}$  a été effectuée. D'une part la diffraction des rayons X de ces

composés, montre que les systèmes  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$  et  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$  garde toujours la structure rhomboédrique de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . L'analyse Rietveld nous a permis de confirmer l'augmentation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que celle du volume  $V$ . L'effet de la carburation sur les paramètres structuraux est beaucoup plus important par rapport à celui de l'hydruration. En effet, le rayon atomique de l'atome de carbone ( $0.87\text{\AA}$ ) est plus grand donc il affecte plus l'environnement de l'atome de terre rare et donc le paramètre de maille  $c$ , ainsi que les distances liant les atomes.

Il est à noter que les modifications structurales obtenues suite à l'insertion d'éléments légers ont entraîné d'importantes transformations au niveau des propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques. L'augmentation de la température de transition  $T_c$  est liée à un effet magnéto-volumique. En effet, les résultats structuraux obtenus ont confirmé que l'insertion de carbone ou d'hydrogène a entraîné une augmentation du volume de la maille. Suite à l'expansion du volume, les distances interatomiques  $\text{Co}-\text{Co}$  ont fait augmenter les différentes interactions d'échange de type  $\text{Co}-\text{Co}$ . Une amélioration de  $T_c$  a donc été observée, pour les carburés l'augmentation est de l'ordre de 10.14% alors que pour les hydrurés la variation était moins importante d'environ 5% par rapport aux composés de départ. Ceci est expliqué par le renforcement des interactions d'échange qui deviennent plus positives avec l'augmentation de la distance  $\text{Co}-\text{Co}$ .

Contrairement à la température de Curie, l'étude des propriétés magnétiques extrinsèques des composés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$  et  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ , a montré une chute du champ coercitif et du produit énergétique maximale en fonction du taux de carbone et d'hydrogène inséré. Ceci peut être expliqué par la modification que l'anisotropie a subi, après l'insertion, elle n'est plus axiale. Il est donc clair que l'insertion d'un élément léger peut fortement modifier les propriétés magnétiques extrinsèques et intrinsèques de l'intermétallique.

## **Chapitre 5**

# **Étude magnétocalorique et son application à la réfrigération magnétique**



## Chapitre 5

# Étude magnétocalorique et son application à la réfrigération magnétique

L'effet magnétocalorique étant présent dans tous les matériaux magnétiques, ce qui donne un très grand champ d'investigation pour trouver des matériaux actifs adaptés à chaque besoin. 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. 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.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet magnétocalorique d'intermétalliques à base de terre rare (Pr) et métal de transition (Co) : le système  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  et ses dérivés carburés et hydrurés ainsi que le système  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ . Nous exposerons alors les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de ces systèmes afin de remonter aux températures de transition ainsi que la variation de l'entropie magnétique.

### 5.1 Étude magnétocalorique de l'intermétallique $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$

Après avoir étudié les propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , nous allons présenter les propriétés magnétocaloriques obtenues. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre MANICS DSM8 décrit dans le chapitre 2. Les courbes d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ magnétique appliqué ont été systématiquement mesurées pour le système étudié.

#### 5.1.1 Aimantation en fonction du champ magnétique

Des mesures d'aimantation isotherme en fonction du champ magnétique ont été faites autour de la température de Curie. On rappelle que la température de transition  $T_C$  est égale à 690 K pour le composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  (figure 3.16). Dans le but de déduire la variation d'entropie magnétique caractérisant l'effet magnétocalorique, les mesures des isothermes ont été effectuées aux alentours de  $T_C$  allant de 672 K jusqu'à 708 K dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 1.5 T (figure 5.1). Pour des températures supérieures à  $T_C$ , le matériau est initialement paramagnétique donc son aimantation augmente lentement avec le champ appliqué. Contrairement, au dessous de  $T_C$ , les courbes d'aimantation isothermes  $M(H)$  sont caractéristiques d'un comportement ferro-

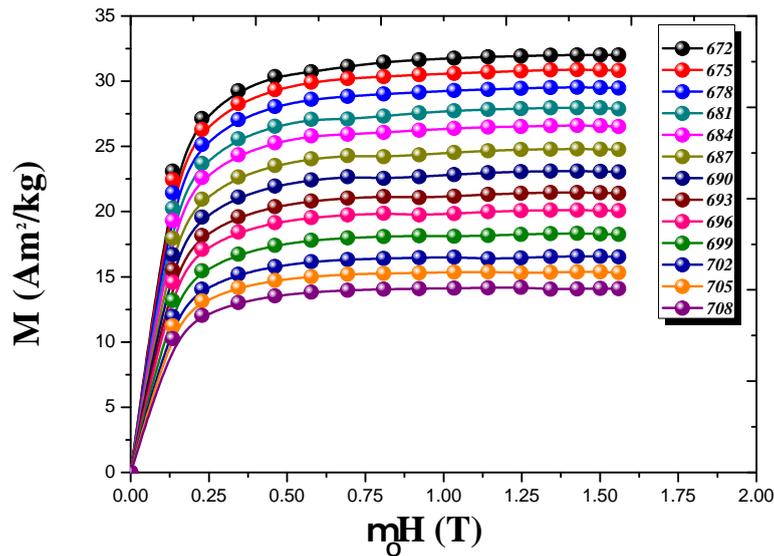


Fig. 5. 1. Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 672 et 708 K pour des champs magnétiques de 0 à 1.5 T du composé  $Pr_5Co_{19}$ .

magnétique et par conséquent, l'aimantation augmente fortement avec le champ appliqué jusqu'à atteindre une saturation. Il est à noter que l'aimantation à saturation est une propriété intrinsèque liée directement à l'environnement et à la distance des premiers voisins.

### 5.1.2 Tracés d'Arrott

Dans le but de connaître la nature de la transition ferro-paramagnétique, nous avons présenté sur la figure 5. 2 les courbes d'Arrott [93] donnant  $M^2$  en fonction de  $H/M$  pour les différentes températures.

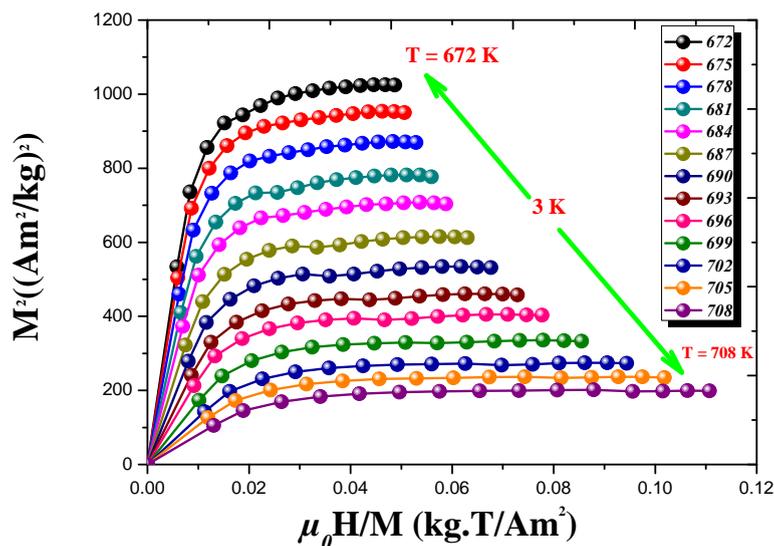


Fig. 5. 2. Tracés d'Arrott au voisinage de la  $T_C$  pour le composé intermétallique  $Pr_5Co_{19}$ .

Il est à noter que la température de Curie correspond à l'isotherme  $M^2 = f(\mu_0 H/M)$  passant par l'origine. On peut remarquer que ces courbes montrent une pente positive, ceci confirme que le système  $Pr_5Co_{19}$  possède une transition de phase de second ordre de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique.

Dans le cas des alliages présentant des transitions de phase de premier ordre, on passe d'un état non-magnétique vers un état fortement magnétique sous l'effet du champ magnétique. On assiste donc à une augmentation brutale de l'aimantation totale des composés. la transition de premier ordre est caractéristique d'une pente négative et une forme en S des tracés d'Arrott. La nature de la transition de phase du système Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> sera confirmée en utilisant le modèle de Landau que nous allons développer par la suite.

### 5.1.3 Transition de phase selon le modèle de Landau

Le modèle de Landau peut nous confirmer la nature de la transition magnétique. En effet, en se basant sur ce modèle, l'ordre de la phase de transition peut être déterminé en développant l'énergie libre magnétique en fonction de la température. Pour ce faire on néglige les termes dont les puissances sont très élevées, l'énergie libre  $F$  en fonction de l'aimantation totale peut être donc développée sous la forme :

$$F = \frac{1}{2}a(T).M^2 + \frac{1}{4}b(T).M^4 + \frac{1}{6}c(T).M^6 + \dots - \mu_0 M.H \quad (5.1.1)$$

D'après la condition d'équilibre, ( $dF / dM = 0$ ), l'aimantation totale au voisinage de la température de Curie peut être décrite de la façon suivante :

$$\mu_0 H = a(T).M + b(T).M^3 + c(T).M^5 \quad (5.1.2)$$

Les coefficients  $a(T)$ ,  $b(T)$  et  $c(T)$  représentent les paramètres de Landau que nous avons déterminés à partir de l'équation (5.1.2) en traçant  $\mu_0 H$  en fonction de l'aimantation  $M$ . Il est à noter que  $a(T)$  et  $c(T)$  sont toujours positifs. On peut utiliser le paramètre  $a(T)$  pour déterminer la valeur de la température de Curie. En effet, la susceptibilité magnétique présente un maximum à  $T_C$  ce qui correspond en général à un minimum pour  $a(T)$ . Par ailleurs,  $b(T_C)$  peut être négatif, nul ou positif. Si  $b(T_C)$  est négatif ( $b(T_C) < 0$ ), la transition magnétique est du premier ordre, autrement elle est du second ordre.

La figure 5.3 présente l'évolution des paramètres de Landau  $a(T)$ ,  $b(T)$  et  $c(T)$  en fonction de la température pour le composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>. Comme prévu,  $a(T)$  est positif et  $b(T)$  devient positif après  $T_C$  ( $b(T_C) > 0$ ), ce résultat confirme donc que la transition magnétique est de second ordre dans ce composé.

### 5.1.4 Calcul de l'effet magnétocalorique

Pour étudier l'effet magnétocalorique du composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>, nous avons déterminé la variation d'entropie magnétique,  $\Delta S_M$  au voisinage de leur température de Curie, en se basant sur les mesures des courbes d'aimantation isothermes. Nous avons utilisé les relations de Maxwell pour calculer la variation d'entropie selon la formule suivante :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (5.1.3)$$

Il est possible d'obtenir la valeur de  $\Delta S_M$ , à différents champs et températures, après intégration numérique de l'équation 5.1.3 selon la formule [48] :

$$\Delta S_M(T_i, \Delta H) = \mu_0 \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (5.1.4)$$

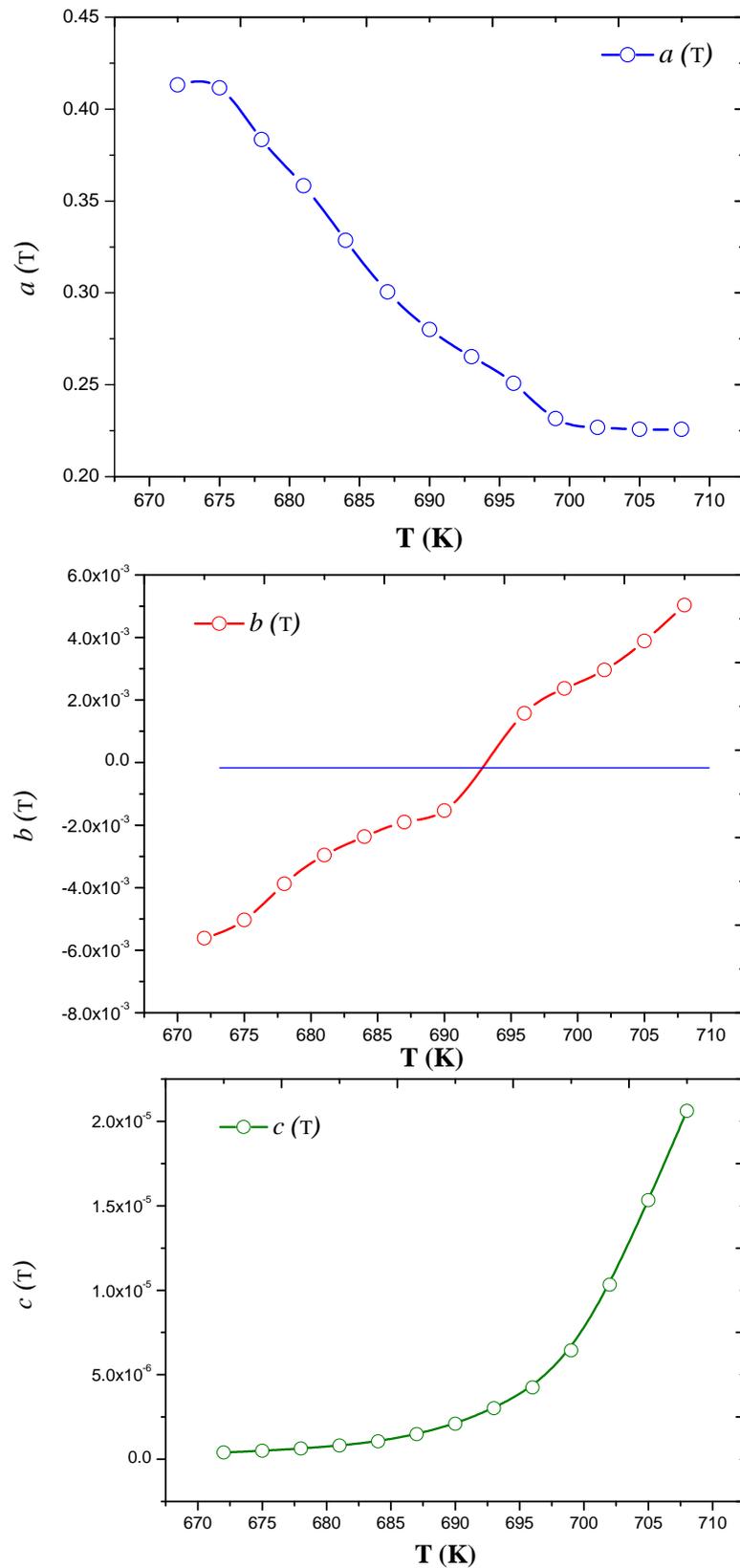


Fig. 5. 3. Paramètres de Landau en fonction de la température pour le composé intermétallique  $Pr_5Co_{19}$ .

Lors de la transition de phase, le dégagement de chaleur se traduit par une augmentation importante de la variation d'entropie magnétique aux alentours de la température de Curie. La figure 5. 4 présente la variation thermique de  $-\Delta S_M$  sous différentes variations du champ magnétique pour

le composé  $Pr_5Co_{19}$ .

On remarque que la valeur de l'entropie  $-\Delta S_M$  varie avec la température et présente un pic autour de la température de Curie. En effet, l'effet magnétocalorique est plus important aux alentours de  $T_C$ . D'autre part, la valeur maximale de la variation de  $-\Delta S_M$  croît avec l'augmentation du champ magnétique. La variation d'entropie magnétique pour le système  $Pr_5Co_{19}$  est assez considérable, de l'ordre de  $-\Delta S_M^{max} = 5.2 \text{ J}/(\text{kg.K})$  à un champ ne dépassant pas 1.5 T. On peut expliquer cette grande valeur de l'entropie magnétique par la forte aimantation du système en comparant avec les autres composés. Il est à noter que dans les terres rares légères cas du  $Pr$ , les moments magnétiques sont alignés parallèlement par rapport aux moments des atomes de  $Co$ , ce couplage parallèle donne naissance à une forte aimantation, par conséquent un effet magnétocalorique important.

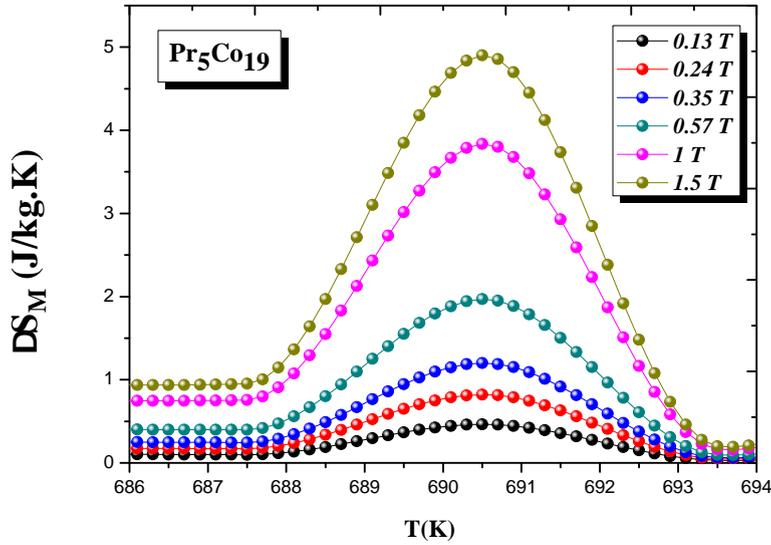


Fig. 5. 4. Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température à différents champs magnétiques pour le composé  $Pr_5Co_{19}$ .

Le composé  $Pr_5Co_{19}$  présente donc un effet magnétocalorique très important, avec une variation d'entropie magnétique de l'ordre  $-\Delta S_M^{max} = 5.2 \text{ J}/(\text{kg.K})$ . Il est à noter qu'on peut atteindre cette valeur en appliquant un champ faible égale à 1.5 T, autrement dit il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ intense pour obtenir une variation importante. Si on compare ce résultat avec ceux obtenus sur le Gd qui est une référence dans le domaine de la réfrigération magnétique, avec le même champ appliqué, sa variation d'entropie magnétique est inférieure à celle du 5/19, de l'ordre  $3.07 \text{ J}/(\text{kg.K})$  [94].

La valeur de  $-\Delta S_M$  donne accès à un autre critère très important pour le choix des matériaux magnétocaloriques : c'est la capacité de réfrigération relative (noté RCP : Relative Cooling Power). Elle correspond à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur (Annexe C). Elle est définie, pour un champ magnétique donné, selon la relation suivante [95] :

$$RCP = -\Delta S_M^{max} \delta T_{FWHM} \quad (5.1.5)$$

$$avec \begin{cases} -\Delta S_M^{max} : \text{la valeur maximale de l'entropie magnétique.} \\ \delta T_{FWHM} : \text{la largeur à mi-hauteur.} \end{cases}$$

la capacité de réfrigération (RCP) du composé  $Pr_5Co_{19}$  est de l'ordre de  $18,2 \text{ J}/\text{kg}$ . Il est à noter que la valeur de (RCP) dépend essentiellement de la variation de la température  $\Delta T$  et l'entropie magnétique maximale. On présente dans le tableau 5. 1 la variation de l'entropie magnétique pour

TABLE 5. 1. Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température à différents champs magnétiques pour différents composés intermétalliques.

composé	$\mu_0 H$ (T)	$T_c$ (K)	$-\Delta S_M^{max}$ J/(kg.K)	Ref.
Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	1.5	690	5.2	Ce travail
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Si	1.5	522	3.07	[94]
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Co <sub>2</sub>	1.5	563	5.83	[96]
Gd	1.5	293	3.8	[97]
Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	1.5	285	2	[98]
SmNi <sub>5</sub>	1.5	29	1.2	[99]
SmNi	1.5	42	0.65	[100]
GdNi <sub>3</sub> FeSi	1.5	168	0.5	[101]
GdNi	2	69	8.9	[102]
TbNi	2	67	11.5	[102]
DyNi	1.5	61	2	[103]

différents composés intermétalliques. On peut remarquer que le système Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> possède une variation d'entropie magnétique assez considérable par rapport aux autres composés intermétalliques étudiés.

## 5.2 Étude magnétocalorique des systèmes Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>C<sub>x</sub> et Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>H<sub>x</sub>

### 5.2.1 Aimantation à saturation

Les isothermes d'aimantation des composés Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>C<sub>x</sub> et Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>H<sub>x</sub> mesurés à différentes températures sont représentés dans la figure 5. 5. Pour tous les composés, au dessous de  $T_C$ , les courbes d'aimantation isothermes  $M(H)$  sont caractéristiques d'un comportement ferromagnétique d'où une augmentation assez prononcée de l'aimantation. Pour les composés carburés et hydrurés, les

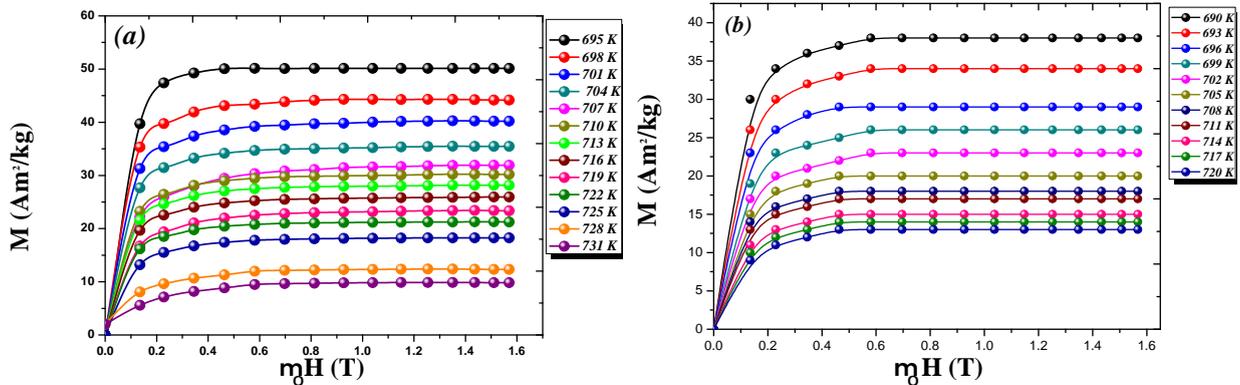


Fig. 5. 5. (a) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 675 et 731 K pour des champs magnétiques de 0 à 1.5 T du composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>C<sub>0.5</sub> (b) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 690 et 720 K pour des champs magnétiques de 0 à 1.5 T du composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>H<sub>0.15</sub>.

mesures des isothermes ont été effectuées aux alentours de  $T_C$ . À titre d'exemple, les mesures  $M(H)$  pour le système Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>C<sub>0.5</sub> ont été effectuées de 675 K jusqu'à 731 K dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 1.5 T (figure 5. 5-a). Pour le composé Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>H<sub>0.15</sub>, l'intervalle de température est de 690 K jusqu'à 720 K (figure 5. 5-b).

La figure 5.6 présente les tracés d'Arrott des composés  $Pr_5Co_{19}C_x$  et  $Pr_5Co_{19}H_x$  obtenus à partir des données des courbes  $M(H)$ . Elles présentent la variation isotherme du carré de l'aimantation  $M^2$  en fonction de  $\mu_0 H/M$ .

Les courbes d'Arrott pour les deux systèmes présentent une pente positive avec un seul point d'inflexion. On peut donc déduire que la transition de phase au voisinage de la température de Curie est de second ordre. L'effet de l'insertion du C et H n'a pas modifié la nature de la transition magnétique, les composés obtenus gardent toujours une transition ferro-paramagnétiques de type de second ordre.

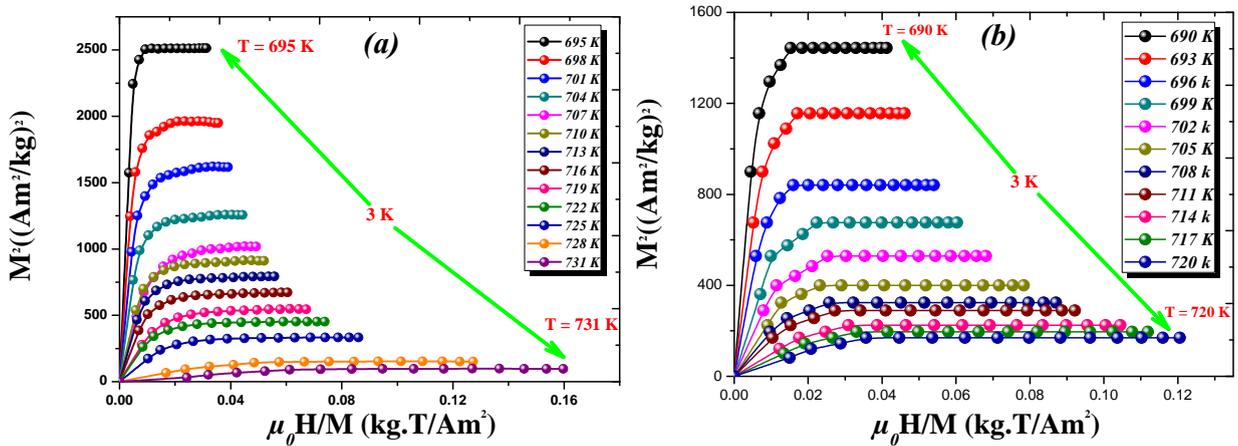


Fig. 5. 6. (a) Tracés d'Arrott au voisinage de la  $T_C$  pour le composé  $Pr_5Co_{19}C_{0.5}$  (b) Tracés d'Arrott au voisinage de la  $T_C$  pour le composé  $Pr_5Co_{19}H_{0.15}$ .

### 5.2.2 Calcul de l'effet magnétocalorique

Nous avons caractérisé l'effet magnétocalorique par la variation de l'entropie magnétique en fonction du champ. La figure 5.7 représente l'évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction du champ magnétique et de la température des composés carburés  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1$  et  $1.5$ ). On remarque que l'entropie magnétique dépend du champ appliqué, par exemple pour le composé  $Pr_5Co_{19}C_{0.5}$ ,  $-\Delta S_M^{max}$  passe de  $0.9$  à  $1.9$  J/(kg.K) respectivement, pour  $1$  et  $1.5$  T.

Après carburation, la valeur maximale de  $-\Delta S_M^{max}$  a diminué en fonction du taux de carbone. Pour  $x = 0$ , le système  $5/19$  non carburé présente une variation d'entropie magnétique de l'ordre de  $5.2$  J/(kg.K), alors que pour que  $x = 1.5$ ,  $-\Delta S_M^{max}$  diminue jusqu'à atteindre  $0.9$  J/(kg.K) soit une diminution de  $\frac{\Delta(-\Delta S_M^{max})}{-\Delta S_M^{max}} = 82\%$ . Le tableau 5.2 présente la température de Curie et la variation de l'entropie magnétique pour le composé  $Pr_5Co_{19}C_x$  à différents taux de carbone ( $x = 0, 0.5, 1$  et  $1.5$ ). Pour les applications magnétocaloriques, il est nécessaire de calculer la capacité de réfrigération (RCP) des nanomatériaux carburés. Elle dépend principalement de la variation d'entropie magnétique. Comme prévu, le RCP diminue au fur et à mesure que le taux de carbone augmente, soit de  $18.2$  à  $5$  J/kg, respectivement pour  $x=0$  et  $x = 1.5$ .

La figure 5.8 représente l'évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction du champ magnétique et de la température des composés hydrurés  $Pr_5Co_{19}H_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5$  et  $8$ ). On remarque que l'entropie magnétique suit le même comportement que celui obtenu pour les composés carburés. Par exemple,  $-\Delta S_M^{max}$  passe de  $5.2$  à  $0.95$  J/(kg.K) respectivement, pour  $x = 0$  et  $x = 1.5$ . On peut donc déduire que l'hydruration du système  $Pr_5Co_{19}$  a entraîné une diminution au niveau de l'entropie magnétique maximale,  $-\Delta S_M^{max}$  diminue en fonction du taux d'hydrogène

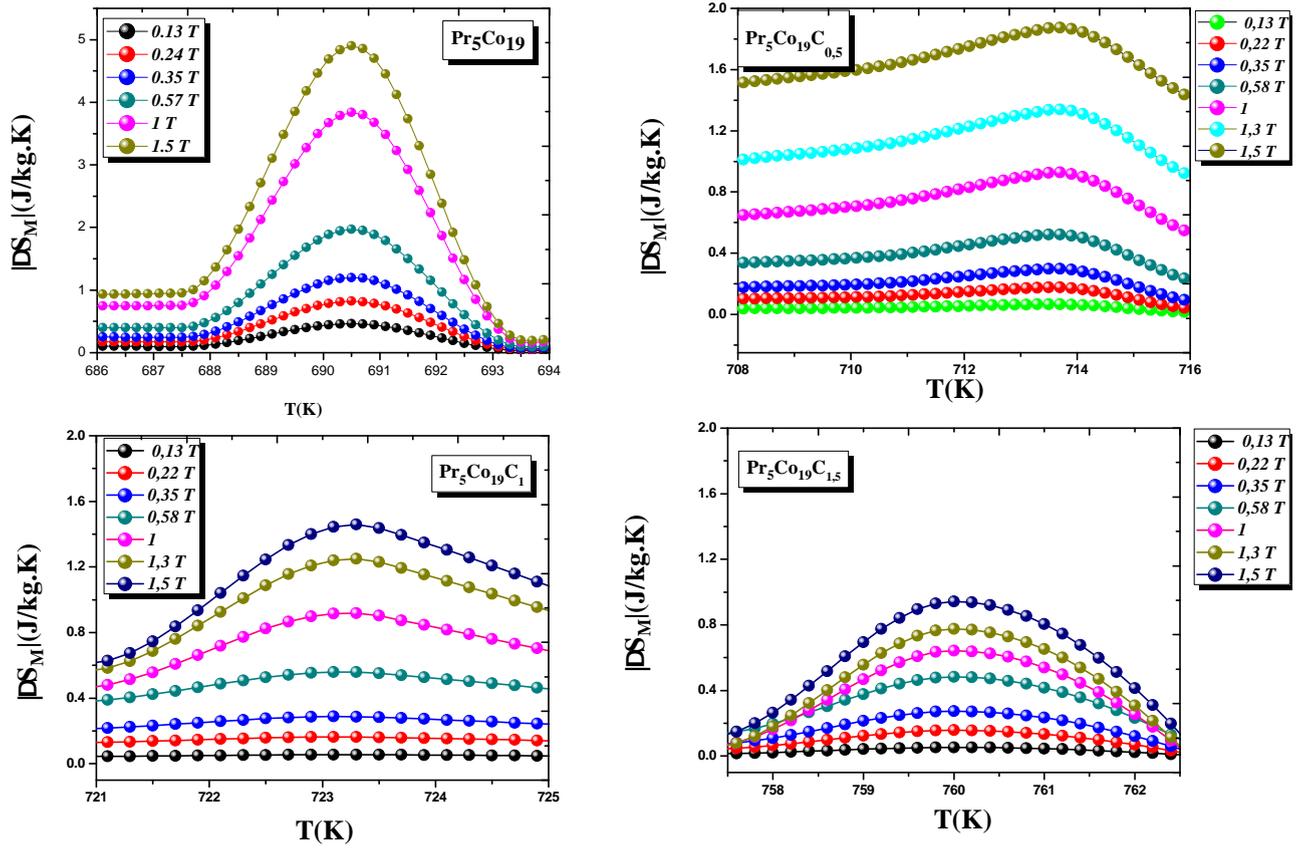


Fig. 5. 7. Variation de l'entropie magnétique en fonction du taux de carbone du composé  $Pr_5Co_{19}C_x$  ( $x = 0, 0.5, 1$  et  $0.5$ ).

TABLE 5. 2. Entropie magnétique  $-\Delta S_M^{max}$  pour les composés  $Pr_5Co_{19}C_x$ .

$x$	$\mu_0 H$ (T)	$T_c$ (K)	$-\Delta S_M^{max}$ J/(kg.K)	RCP (J/kg)
0	1.5	690	5.2	18.2
0.5	1.5	713	1.9	13.3
1	1.5	723	1.5	8.25
1.5	1.5	760	0.9	5

jusqu'à atteindre une valeur égale à  $0.8 \text{ J}/(\text{kg.K})$ . La capacité de réfrigération (RCP), sera donc influencée par cette diminution, elle passe de  $18.2$  à  $3.1 \text{ J}/\text{kg}$ , respectivement pour  $x = 0$  et  $x = 8$ . Le tableau 5. 3 présente la température de Curie et la variation de l'entropie magnétique pour  $Pr_5Co_{19}H_x$  à différents taux d'hydrogène.

La diminution de la variation d'entropie magnétique ainsi que la RCP, après carburation et hydruation du système  $Pr_5Co_{19}$  peut être expliqué par l'abaissement de l'aimantation. On aura donc une différence d'aimantation entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique qui n'est pas très importante, ce qui va réduire la variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S_M^{max}$ . Un autre facteur qui peut influencer la chute de l'entropie magnétique est la nature de la transition ferro-paramagnétique pour les systèmes  $Pr_5Co_{19}C_x$  et  $Pr_5Co_{19}H_x$ . En effet pour garantir une meilleure entropie magnétique maximale, la transition magnétique entre l'ordre et le désordre devrait être brutale. Ce qui n'est pas le cas pour les échantillons carburés et hydrurés, d'après les figures 4. 4 et 4. 17 on constate que les transitions sont plus atténuées par rapport au système 5/19 sans insertion de C et H. De ce fait, le système  $Pr_5Co_{19}$  pur autrement dit sans insertion de C ou H, présente une variation d'entropie magnétique maximale beaucoup plus importante par rapport à celle des

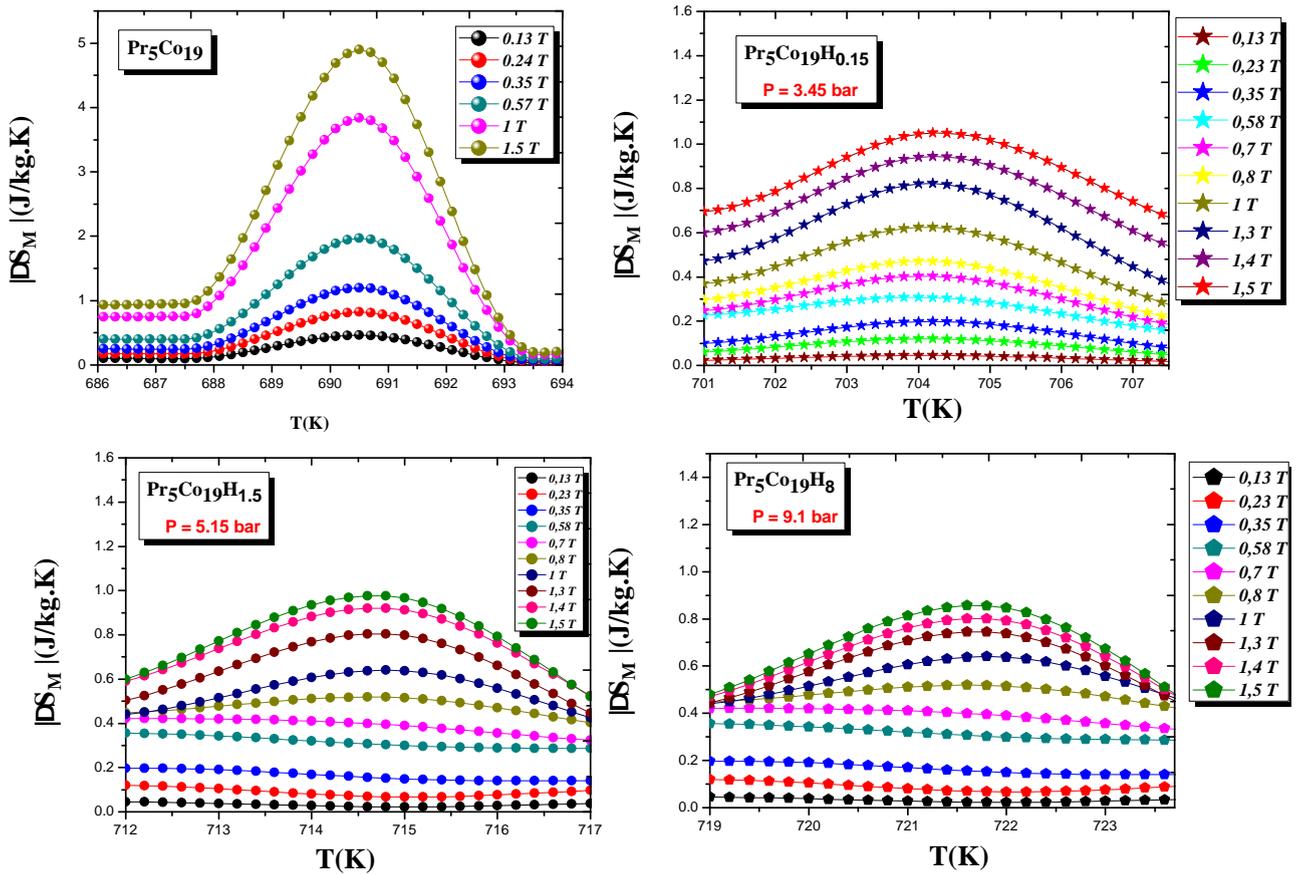


Fig. 5. 8. Variation de l'entropie magnétique en fonction du taux d'hydrogène du composé  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5$  et  $8$ ).

TABLE 5. 3. Entropie magnétique  $-\Delta S_M^{max}$  pour les composés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ .

$x$	$\mu_0 H$ (T)	$T_c$ (K)	$-\Delta S_M^{max}$ J/(kg.K)	RCP (J/kg)
0	1.5	690	5.2	18.2
0.15	1.5	705	1.1	4.4
1.5	1.5	715	0.95	3.8
8	1.5	722	0.8	2.9

phases carburées et hydrurées.

### 5.3 Étude du composé intermétallique $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ : propriétés magnéto-caloriques

D'après le diagramme de phase du système Pr-Co, la phase  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  possède une composition atomique en praséodyme comprise entre 22% et 25%. Celle-ci est engendrée par la phase  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  et la phase  $\text{PrCo}_3$ , et peut être obtenue dans la gamme des températures allant de 400 à 1065 °C.

Le système  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  présente des propriétés structurales et magnétiques intéressantes. La synthèse de ce composé a été faite par fusion en four à arc suivie d'un broyage mécanique à haute énergie. Vu que que le  $Pr$  est volatile, on doit donc tenir compte d'un certain excès pour obtenir la phase souhaité.

Le composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  peut adopter deux structures : une hexagonale notée 2/7 (H) de type  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$

et de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , stable à basse température ( $T < 750^\circ\text{C}$ ), avec des paramètres de mailles  $a = b = 5.068\text{\AA}$  et  $c = 24.463\text{\AA}$  [103]. La deuxième structure est rhomboédrique que l'on note  $2/7(R)$  de type  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , stable à haute température ( $T > 950^\circ\text{C}$ ). Dans cette structure, les paramètres de mailles sont  $a = b = 5.068\text{\AA}$  et  $c = 36.549\text{\AA}$  [103].

Le système intermétallique  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  présente un comportement ferromagnétique à température ambiante. La température de Curie est de 600 K pour la structure hexagonale et de l'ordre de 580 K pour la structure rhomboédrique 5.9 [103].

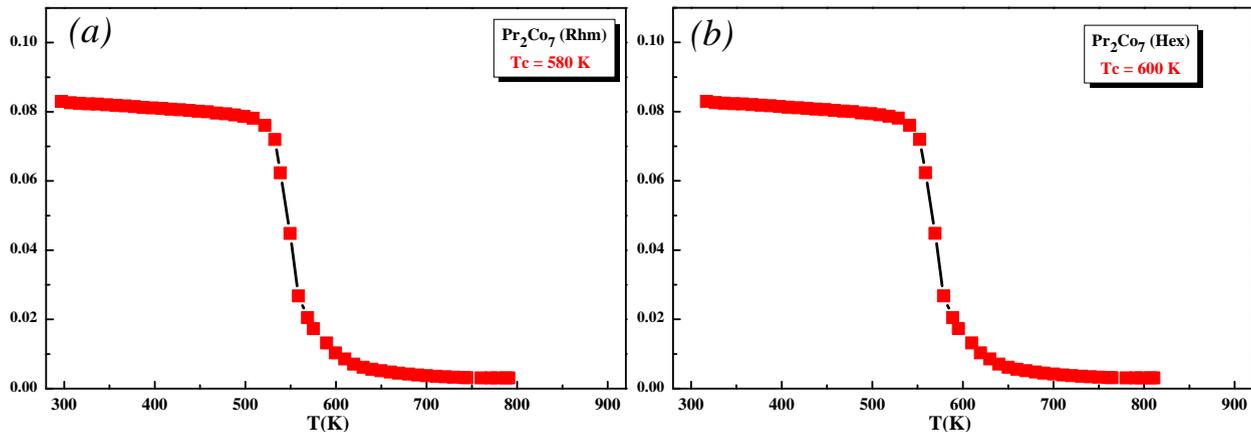


Fig. 5. 9. (a) Mesure thermomagnétique de l'aimantation pour l'échantillon  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure rhomboédrique (b) Mesure thermomagnétique de l'aimantation pour l'échantillon  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure hexagonale.

Nous exposerons dans cette partie les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du système  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  afin de remonter à la variation de l'entropie magnétique et voir l'effet de changement de structure sur les effets magnétocaloriques.

### 5.3.1 Aimantation en fonction du champ magnétique

Nous avons effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 1.5 T à différentes températures de part et d'autre de la température de Curie. On présente sur la figure 5.10 les isothermes  $M(H)$  pour le composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  de structure rhomboédrique et hexagonale. Les mesures des isothermes ont été effectuées aux alentours  $T_C$  allant de 562 K jusqu'à 598 K pour  $2/7$  (R) et de 585 K jusqu'à 615 K pour  $2/7$  (H). On peut constater le même type de comportement de l'aimantation que celui du  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . En effet pour  $T > T_C$ , le matériau est paramagnétique, son aimantation augmente donc lentement avec le champ appliqué. Contrairement, où ( $T < T_C$ ), l'aimantation augmente rapidement avec le champ appliqué jusqu'à atteindre une saturation. Il est à noter que la saturation pour le système rhomboédrique n'est pas atteinte en comparant avec la structure hexagonale, ceci est dû à la présence d'une forte anisotropie uniaxiale dans ce nanomatériau.

Dans le but d'étudier l'ordre de la transition magnétique de l'échantillon, nous avons tracé les courbes d'Arrott  $M^2 = f(\mu_0 H/M)$  pour le composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  dans ses structures (R) et (H) (figure 5.11) en se basant sur les isothermes  $M(H)$  obtenues. On peut remarquer que ces courbes montrent une pente positive, ceci confirme que le système  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  pour les deux structures possède une transition de phase de second ordre de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique. La nature de la transition de phase magnétique sera confirmée en utilisant le modèle de Landau que nous allons étudier par la suite.

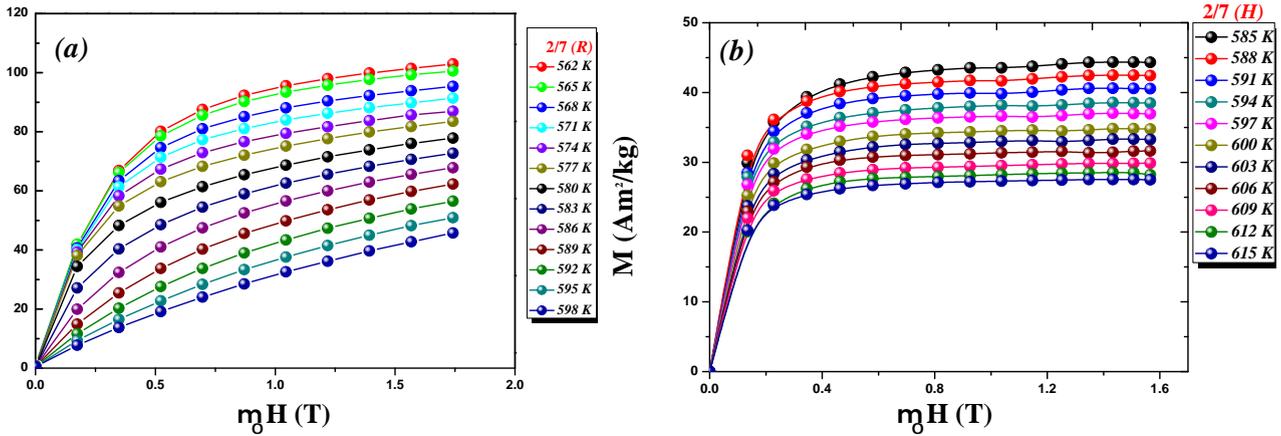


Fig. 5. 10. (a) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 562 et 568 K du composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure rhomboédrique (b) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 585 et 615 K du composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure hexagonale.

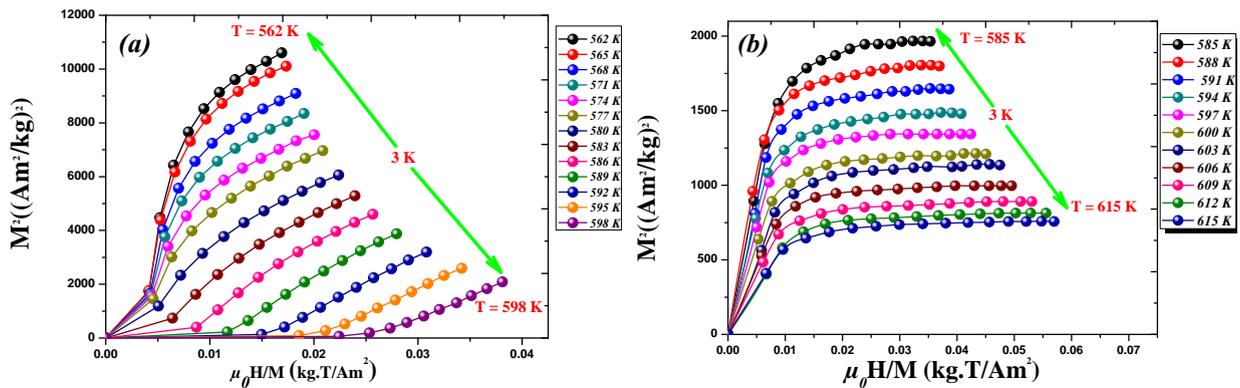


Fig. 5. 11. (a) Tracés d'Arrott au voisinage de la  $T_C$  du composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure rhomboédrique (b) Tracés d'Arrott au voisinage de la  $T_C$  du composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure hexagonale.

### 5.3.2 Étude de la transition de phase selon le modèle de Landau

Dans le but de déterminer la température de Curie et confirmer la nature de la transition magnétique déduite à partir des tracés d'Arrott, on a utilisé le modèle de Landau. En effet, dans ce modèle, l'ordre de la transition de phase magnétique peut être déterminé en développant l'énergie libre magnétique en fonction de la température, comme expliqué précédemment. La figure 5. 12 montre l'évolution des paramètres de Landau  $a(T)$  et  $b(T)$  en fonction de la température pour le composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ . On constate comme attendu que  $a(T)$  possède son minimum à la température de Curie  $T_C$ . Pour le paramètre de Landau  $b(T)$ , il devient positif une fois qu'on atteint  $T_C$ , ce qui signifie alors qu'il s'agit bien d'une transition de second ordre. Ce résultat confirme l'analyse déjà étudiée par les tracés d'Arrott, qui présente des courbes possédant un seul point d'inflexion avec une pente positive. C'est la signature d'une transition de second ordre.

### 5.3.3 Effet magnéto-calorique de la phase $\text{Pr}_2\text{Co}_7$

Pour étudier l'effet magnéto-calorique (EMC) de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  dans ses deux formes allotropiques, nous avons déterminé la variation de l'entropie magnétique  $|\Delta S_M|$ , grâce aux mesures des courbes d'aimantations isothermes autour de  $T_C$  sous champs magnétiques allant de 0 à 1.5 T. C'est une estimation indirecte de l'EMC à partir des mesures d'aimantation isothermes selon la formule numé-

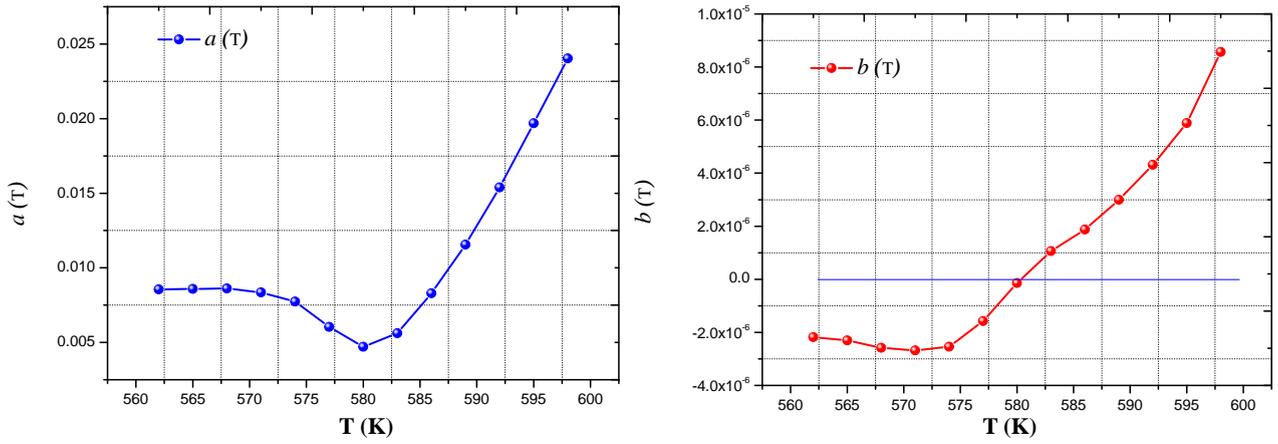


Fig. 5. 12. Paramètres de Landau en fonction de la température pour le composé le composé intermétallique  $Pr_2Co_7$ .

rique (Équation (5.1.4)).

On rappelle que l'EMC se manifeste par l'échauffement réversible des matériaux magnétiques qui se traduit par le processus de mise en ordre des moments magnétiques de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique. lors de la transition, une augmentation importante de la variation d'entropie magnétique est obtenue grâce au dégagement de chaleur.

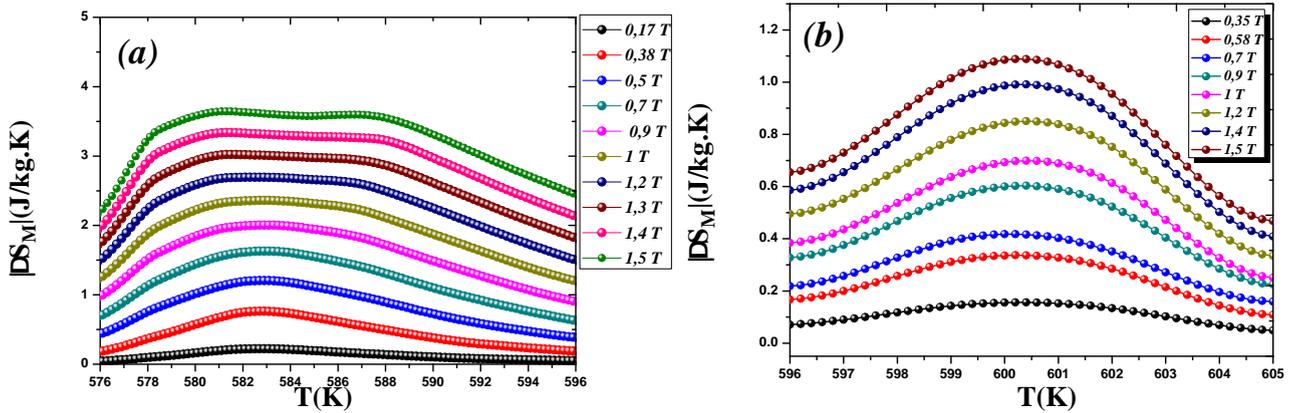


Fig. 5. 13. (a) Variation de l'entropie magnétique du composé  $Pr_2Co_7$  en structure rhomboédrique (b) Variation de l'entropie magnétique du composé  $Pr_2Co_7$  en structure hexagonale.

La figure 5.13 représente la variation de l'entropie magnétique  $|\Delta S_M|$  sous différents champs magnétiques allant de 0 jusqu'à  $\mu_0 H = 1.5$  T. Les courbes  $|\Delta S_M|$  présentent un maximum qui correspond parfaitement avec la température de Curie pour les deux structures du  $Pr_2Co_7$  (R) et (H). La valeur maximale du composé 2/7 en structure rhomboédrique est de l'ordre de 3.7 J/kg.K.  $|\Delta S_M^{max}|$  pour la structure hexagonale est plus faible et égale à 1.1 J/kg.K.

Il est à noter qu'il existe deux contributions majeures à la variation maximale de l'entropie magnétique  $|\Delta S_M|$  : l'aimantation à saturation  $M_S$  et  $\Delta M_T(H)$ , qui présente la différence entre deux isothermes consécutives à un champ magnétique donné autour de la température de transition.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.13, le pic qui correspond à un maximum d'entropie correspond à un plateau pour la structure rhomboédrique. Ce comportement est observé pour la première fois pour la transition magnétique du second ordre. Ce phénomène est similaire à ce qui a été rapporté récemment pour les transitions magnétiques de premier ordre pour les composés (Mn, Fe)As [104]. L'apparition d'un plateau pour l'entropie magnétique peut être associée à l'existence d'une phase mixte [104, 105]. Cependant, lorsque le plateau est formé par une va-

riation du champ magnétique, l'entropie magnétique diminue et l'intervalle de température  $\Delta T$  augmente [104]. La présence du plateau peut être également due à la réorientation de spin, qui peut changer la direction de l'axe facile de l'aimantation à un autre axe.

Il est important de noter que  $|\Delta S_M^{max}|$  de la phase rhomboédrique est significative par rapport à d'autres matériaux, tels que,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  ( $|\Delta S_M^{max}| = 2 \text{ J/kg.K}$  à  $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$ ) [98],  $\text{SmNi}_5$  ( $|\Delta S_M^{max}| = 1.2 \text{ J/kg.K}$  à  $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$ ) [99] et le  $\text{GdNi}_3\text{FeSi}$  ( $|\Delta S_M^{max}| = 0.5 \text{ J/kg.K}$  à  $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$ ) [101].

la capacité de réfrigération (RCP) du composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  est de l'ordre de  $102.7 \text{ J/kg}$  et  $8.5 \text{ J/kg}$ , respectivement, pour 2/7 (R) et (H). Il est à noter que la valeur de (RCP) dépend essentiellement de la variation de la température  $\Delta T$  et l'entropie magnétique maximale. D'où l'obtention d'un RCP élevée pour la structure rhomboédrique, en effet, l'intervalle de température  $\Delta T$  qui correspond à la largeur à mi hauteur et la valeur élevée de l'entropie magnétique maximale ont contribué à l'augmentation du RCP. Par ailleurs, cela pourrait être dû à l'anisotropie élevée et à l'aimantation à saturation du composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure rhomboédrique.

## 5.4 Conclusion

Nous avons étudié les transitions magnétiques ainsi que les propriétés magnétocaloriques de la phase nanostructurée  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ , synthétisée par broyage mécanique à haute énergie. La présente étude montre que le système 5/19 présente une transition magnétique de second ordre. Suite à la caractérisation magnétocalorique, on a pu montrer que ce composé présente un effet magnétocalorique géant de l'ordre de  $5.2 \text{ J/kg.K}$  pour un faible champ appliqué. Ce sont de bons candidats pour la réfrigération magnétique à haute température. Avec leur température de Curie élevée, on peut les utiliser pour les pompes à chaleurs.

Après insertion d'un élément léger, soit le carbone soit l'hydrogène, les systèmes  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$  et  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$  gardent toujours la transition magnétique de second ordre. Après carburation, la valeur maximale de  $-\Delta S_M^{max}$  a diminué en fonction du taux de carbone. Pour  $x = 1.5$ ,  $-\Delta S_M^{max}$  est égale à  $0.9 \text{ J/(kg.K)}$ . On constate le même comportement pour les composés hydrurés,  $-\Delta S_M^{max}$  passe de  $5.2$  à  $0.8 \text{ J/(kg.K)}$  respectivement, pour  $x = 0$  et  $x = 8$ . Ceci peut être expliqué par l'abaissement de l'aimantation. Autrement dit, la différence d'aimantation entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique n'est pas très importante, ce qui va réduire la variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S_M^{max}$ .

Dans la même famille de cet alliage, nous avons étudié les propriétés magnétiques du  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ , qui présente aussi une structure caractéristique des empilements de blocs hexagonaux de type 1/5 et cubiques de type 1/2. Les mesures magnétiques ont montré la présence d'une transition ferro-paramagnétique à  $T_C = 580 \text{ K}$  pour la structure rhomboédrique et  $600 \text{ K}$  pour l'hexagonale. La valeur maximale de  $-\Delta S_M^{max}$  est d'environ  $3,7 \text{ J/(kg.K)}$  sous un champ magnétique faible ( $1.5 \text{ T}$ ) avec une RCP égale à  $102.7 \text{ J/kg}$ .  $-\Delta S_M^{max}$  pour la structure hexagonale est plus faible et égale à  $1.1 \text{ J/kg.K}$ . Nous pouvons conclure que le composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure rhomboédrique pourrait être considérée comme un candidat potentiel pour la réfrigération magnétique.

Ces résultats indiquent que les composés à base de terre rare et métal de transition sont très intéressants en raison de leurs propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques, non seulement pour les applications d'aimants permanents, mais aussi, et principalement, pour la réfrigération magnétique à haute température (pompe à chaleur).



## **Conclusion et perspectives**

La principale motivation des travaux que nous avons entrepris dans le cadre de cette thèse était la recherche de nouveaux matériaux multifonctionnels à base de terres rares et de métaux de transition dont le domaine d'application concerne les aimants permanents, la réfrigération magnétique et le stockage de l'hydrogène.

Dans le but de rechercher de nouvelles phases qui présentent des caractéristiques magnétiques performantes, nous avons synthétisé et étudié pour la première fois l'alliage nanocristallin  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . Ce nanomatériau possède une température de Curie élevée, une anisotropie magnétocristalline uniaxiale importante ainsi que des propriétés magnétiques extrinsèques très intéressantes.

Nous avons mis en évidence lors de cette étude, qu'il est possible d'obtenir le composé nanocristallin  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  par broyage mécanique à haute énergie. Les conditions de cristallisation des nanomatériaux de  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  monophasés, ont été optimisées par un recuit de 30 min entre 600 et 1050 °C. De nombreux paramètres influent sur le produit final tels que la vitesse et la durée du broyage, le taux de praséodyme. Il est à noter que la stoechiométrie en Pr (22%at.) est la meilleure concentration en praséodyme pour l'obtention d'un alliage  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  pur. Le résultat obtenu à partir de l'affinement Rietveld confirme l'obtention d'une phase pure qui cristallise dans la structure rhomboédrique de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Les paramètres de maille sont :  $a = b = 5.0672(4)$  Å,  $c = 48.755(4)$  Å. Les atomes de Pr occupent deux sites cristallographiques  $6c$  et  $3a$  tandis que les atomes de cobalt occupent les sites  $18h$ ,  $6c$  et  $3b$ . L'étude par MET que nous avons entamée sur ce système a permis un accès direct à la morphologie et la taille des grains, en plus de la confirmation de la stoechiométrie à l'échelle locale.

La mesure thermomagnétique de l'aimantation nous a permis de déduire que la transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique s'effectue à 690 K. La valeur élevée de  $T_C$  de ce nanomatériau est due à la dominance des interactions d'échanges Co-Co, les interactions Pr-Co et Pr-Pr étant faibles. Ce résultat confirme qu'il s'agit bien de la phase pure  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . La forte anisotropie magnétocristalline des composés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  a été mise en évidence par l'absence de la saturation lors de la mesure de la première courbe d'aimantation en appliquant un champ extérieur de 9 T à température ambiante. Nous avons pu déterminer la valeur de l'aimantation à saturation  $M_S$  en se référant à la loi d'approche à la saturation  $M(H) = M_S + a/H^2$ . La valeur de  $M_S$  est  $83 \text{ Am}^2/\text{kg}$  soit  $27 \mu_B/f.u$  à  $T = 293 \text{ K}$  avec un champ d'anisotropie de l'ordre de 185 kOe. La diffraction des rayons X sur poudre orientée a montré que l'axe de facile aimantation pour le système  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  est l'axe  $c$ .

En ce qui concerne les propriétés magnétiques extrinsèques, nous avons effectué une optimisation de la microstructure en se basant sur la variation de la température de recuit. Cette étude a pour but d'obtenir les propriétés les plus performantes. La microstructure la plus favorable correspond donc à l'échantillon recuit à 775 °C pendant 30 min. Le nanomatériau  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  présente un champ coercitif à température ambiante de l'ordre de  $H_c = 1.5 \text{ T}$ , une aimantation rémanente élevée égale à  $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$  et une énergie maximale  $BH_{max} = 50 \text{ kJ}/\text{m}^3$ . Il est à noter que le rapport  $M_r/M_s$  est supérieur à 0.5, caractéristique de l'état nanocristallin de nos composés. Les différentes caractéristiques de ce nanomatériau intermétallique  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  s'avèrent très intéressantes, ce qui lui permet d'être un bon candidat pour les applications avec aimant permanent.

Par la suite nous avons étudié l'effet de l'insertion du carbone et l'hydrogène. La carburation des échantillons a été effectuée à 420 °C pendant 24 h. L'insertion de l'hydrogène a été effectuée sur des échantillons broyés et recuits à 800 °C pendant 30 min. La diffraction des rayons X de ces composés, montre que les systèmes  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) et  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$  ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ) gardent toujours la structure rhomboédrique de type  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , mais avec une augmentation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  et par conséquent du volume  $v$ . La variation du paramètre de maille  $a$  est de  $\frac{\Delta a}{a} = 0.27\%$  alors que  $c$  est de  $\frac{\Delta c}{c} = 1.57\%$ . Pour les systèmes hydrogénés, on observe le même type de phénomène d'expansion de la maille avec,  $\frac{\Delta a}{a} = 0.37\%$ , alors que  $\frac{\Delta c}{c} = 0.23\%$ . L'effet de la carburation sur les paramètres structuraux est beaucoup plus important

comparé à l'hydruration. En effet, le rayon atomique de l'atome de carbone (0.87Å) est plus grand donc il affecte plus l'environnement de l'atome de terre rare. Une fois l'absorption de l'hydrogène s'effectue, le système  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  peut stocker jusqu'à 12 H/fu, soit 0.5 hydrogène par métal.

Après insertion, une amélioration de  $T_c$  a été enregistrée, pour les carburés ; l'augmentation est de l'ordre de 10% alors que pour les hydrurés la variation était moins importante (égale à 5%) par rapport aux composés de départ. Ceci est expliqué par le renforcement des interactions d'échange qui deviennent plus importantes avec l'augmentation de la distance Co-Co. Contrairement à la température de Curie, l'étude des propriétés magnétiques extrinsèques des composés  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$  et  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ , a montré une chute au niveau du champ coercitif et du produit énergétique maximal en fonction du taux de carbone et d'hydrogène insérés. Ceci peut être expliqué par la modification de l'anisotropie, qui n'est plus après axiale après insertion. On montre donc que l'insertion d'éléments légers peut influencer fortement les propriétés magnétiques de ces composés.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons réalisé l'étude de l'effet magnéto-calorique des intermétalliques de type Pr-Co. On a pu montrer que le système  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  présente une transition magnétique du second ordre. Suite à la caractérisation magnéto-calorique, ce composé présente un effet magnéto-calorique géant de l'ordre de 5.2 J/kg.K pour un faible champ appliqué. La capacité de réfrigération (RCP) obtenue est égale à 18,2 J/kg. Ce qui leur permet d'être de bons candidats pour la réfrigération magnétique à haute température (pompes à chaleurs).

Par la suite, nous avons étudié l'effet de l'insertion du carbone et de l'hydrogène sur les propriétés magnéto-caloriques. En effet, après carburation, la valeur maximale de  $-\Delta S_M^{max}$  a diminué en fonction du taux de carbone. Pour  $x = 1.5$ , on atteint une valeur égale à 0.9 J/(kg.K). Le même comportement pour les systèmes hydrurés a été obtenu,  $-\Delta S_M^{max}$  passe de 5.2 à 0.8 J/(kg.K) respectivement, pour  $x = 0$  et  $x = 8$ . Ceci peut être expliqué par l'abaissement de l'aimantation, autrement dit la différence d'aimantation entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique n'est plus importante, ce qui va réduire la variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S_M^{max}$ .

Dans la même famille de cet alliage, nous avons étudié les propriétés magnéto-caloriques du  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ , qui présente une transition ferro-paramagnétique à  $T_C = 580$  K pour la structure rhomboédrique et 600 K pour l'hexagonale. La valeur maximale de  $-\Delta S_M^{max}$  est égale à 3,7 J/(kg.K) sous un champ magnétique faible (1.5 T) avec une RCP égale à 102.7 J/kg. La variation de l'entropie magnétique maximale pour la structure hexagonale est plus faible et égale à 1.1 J/kg.K. Nous pouvons donc déduire que le composé  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  en structure rhomboédrique pourrait être aussi considéré comme un candidat potentiel pour la réfrigération magnétique.

Suite à cette étude, on a pu mettre en évidence que les nanomatériaux intermétalliques de type  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  peuvent être des composés multifonctionnels. Grâce à leurs propriétés structurales, magnétiques et magnéto-caloriques, ils pourraient être de bons candidats dans le domaine des aimants permanents, mais aussi pour la réfrigération magnétique à haute température et pour le stockage de l'hydrogène vu le besoin croissant en énergie alternative et moins polluante.

Néanmoins, ce sujet reste un sujet très riche en perspectives, plusieurs voies d'études sont programmées. D'un point de vue de synthèse, nous envisageons d'élaborer ces systèmes en couches minces, et étudier l'anisotropie de ces composés afin d'augmenter leurs potentialités. Aussi il serait nécessaire d'effectuer la mise en forme de l'aimant 5/19 obtenu, en utilisant la technique SPS (Spark Plasma Sintering) et étudier bien évidemment la coercivité.

De plus, il serait intéressant d'étudier ces composés par diffraction des neutrons, pour évaluer la nature des interactions d'échange Co-Co, calculer les moments magnétiques et obtenir plus d'informations sur les empilements des briques élémentaires. Il est envisageable aussi de faire des cycles d'absorption et désorption de l'hydrogène et voir l'efficacité du système après plusieurs aller-retour.

Par ailleurs, une étude théorique basée sur des calculs DFT serait intéressante afin d'obtenir plus d'informations sur les interactions d'échanges présentes dans ces systèmes.

# Bibliographie

- [1] L. Bessais and C. Djega-Mariadassou. *Phys. Rev. B*, 63 :54412, 2001.
- [2] L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, A. Nandra, M. D. Appay, and E. Burzo. *Phys. Rev. B*, 69 :64402, 2004.
- [3] R. Fersi, N. Mliki, L. Bessais, R. Guetari, V. Russier, and M. Cabié. *J. Alloys Compd.*, 522 :14–18, 2012.
- [4] R. Tetean, E. Burzo, and L. Chioncel. *J. Alloys Compd.*, 19 :430, 2007.
- [5] J. F. Liu, P. Vora, M. H. Walmer, and E. Kottcamp. *J. Appl. Phys.*, 97 :1, 2005.
- [6] K. J. Strnat. *Cobalt*, 36 :133, 1967.
- [7] W. Bouzidi, N. Mliki, and L. Bessais. *J. Magn. Magn. Mater.*, 441 :566–571, 2017.
- [8] C. Cuia, J. Suna, Y. Lia, R. Wanga, Z. Lianga, Y. Shenaa, and A. L. Greer. *Physica B :Condensed Matter*, 351 :151, 2004.
- [9] J. X. Zhang, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, E. Leroy, A. Percheron-Guégan, and Y.Champion. *Appl. Phys. Lett*, 80 :1960, 2002.
- [10] Q. Qi, Y. P. Li, and J. M. D. Coey. *J. Phys. : Condens. Matter*, 4 :8209, 1992.
- [11] M. A. Ruderman and C.Kittel. *Phys. Rev*, 96 :99, 1954.
- [12] T. Kasuya. *Prog. Theor. Phys*, 16 :45, 1956.
- [13] J. J. M. Franse, F. E. Kayzel, and N. P. Thuy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 129 :26, 1994.
- [14] S. C. Tjiong and H. Chen. *Mater. Sci. Eng. R*, 45 :1, 2004.
- [15] S. S. Malhotra, Y. Liu, Z. S. Shan, S. H. Liou, D. C. Stafford, and D. J. Sellmyer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 161 :316, 1996.
- [16] R. Rani, H. Hegde, A. Navarathna, and F. J. Cadieu. *J. Appl. Phys.*, 79 :6023, 1993.
- [17] Y. Liu, A. Richard, S. Thomas, S. Malhotra, Z. Shan, S. H. Liou, and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 83 :6244, 1998.
- [18] J. P. Liu, Y. Liu, and D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.*, 83 :6608, 1998.
- [19] T. Miyazaki, M. Takahashi, X. Yang, H. Saito, and M. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, 64 :5974, 1988.
- [20] M. Katter, J. Wecker, and L. Schultz. *J. Appl. Phys.*, 70 :3188, 1991.
- [21] O. Gut eisch, N. M. Dempsey, A. Yan, K. H. Muller, and D. Givord. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272 :647, 2004.
- [22] J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono. *J. Magn. Magn. Mater.*, 310 :1, 2007.
- [23] P. G. McCormick, J. Ding, E. H. Feutrill, and R. Street. *J. Magn. Magn. Mater.*, 157 :7, 1996.
- [24] J. Zhang, S. Zhang, H. Zhang, and B. Shen. *J. Appl. Phys.*, 89 :5601, 2001.
- [25] L. Bessais, S. Sab, C. Djega-Mariadassou, N. H. Dan, and N. X. Phuc. *Phys. Rev. B*, 70 :134401, 2004.

- [26] C. Djega-Mariadassou and L. Bessais. *J. Magn. Magn. Mater.*, 210 :81, 2000.
- [27] Z. Chen, X. Meng-Burany, H. Okumura, and G. C. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.*, 87 :3409, 2000.
- [28] J. L. Sanchez Ll, J. T. Elizalde-Galindo, and J. A. Matutes-Aquino. *Solid State Comm*, 125 :527, 2003.
- [29] K. H. J. Buschow. *Rep. Prog. Phys.*, 40 :1179, 1977.
- [30] R. L. Johnston and R. Hoffmann. *Z. anorg. allg. Chem*, 616 :105–120, 1992.
- [31] Cuevas F et al. *J. Appl. Phys.*, 72 :225, 2001.
- [32] Y. Khan. *Acta Cryst*, B30 :1533, 1974.
- [33] Y.Khan. *Phys.stat.sol*, 23 :425, 1974.
- [34] K. Younsi, L. Bessais, J. Crivello, and V. Russier. *J. Magn. Magn. Mater.*, 340 :10–15, 2013.
- [35] M. I. Bartashevich, A. V. Andreev, E. N. Tarasov, T. Gotob, and M. Yamaguchi. *Physica B*, 183 :369, 1993.
- [36] G.I. Hoffer and A.E. Ray. *Proceedings of the Eighth Rare Earth Research Conference, Reno Nevada*, April 1970.
- [37] A.E. Ray. *Cobalt*, 1 :320, 1974.
- [38] M. Latroche and A. Percheron-Guégan. *J. Alloys Compd.*, 356-357 :41–468, 2003.
- [39] A. Zuttel. *Materials for hydrogen storage. Mater. Today*, pages 24–33, 2003.
- [40] X. Zhaoy, Z. Zhang, Q. Yao, J. Liu, W.Ren, W. Lui, and D.Geng. *J. Mater. Sci. Technol*, 22 :843, 2006.
- [41] Van Vucht J.H.N et al. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallics compounds. *Philips Res*, 25 :133, 1970.
- [42] E. Warburg. *Ann. Phys.*, 13 :141, 1881.
- [43] P. Weiss and A. Piccard. *C. R. Hebd. Acad*, 166 :352, 1918.
- [44] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200(1-3) :44, October 1999.
- [45] V. K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr. Advanced magnetocaloric materials : What does the future hold. *International Journal of Refrigeration*, 29 :1239, 2006.
- [46] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner. Magnetocaloric effect from indirect measurements : Magnetization and heat capacity. *J. Appl. Phys.*, 86 :565, 1999.
- [47] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*. Bristol, 2003.
- [48] M Foldeaki, R Chahine, and T.K. Bose. *Journal of Applied Physics*, 77 :3528, 1995.
- [49] J. S. Benjamin. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1 :2943, 1970.
- [50] S. C. Tjong and H. Chen. Nanocrystalline materials and coatings. *Mater. Sci. Eng. R*, 45 :1, 2004.
- [51] C. Suryanarayana. Nanocrystalline materials. *International Mater. Reviews*, 40 :41, 1995.
- [52] A Sievert. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 60 :129, 1907.
- [53] J. Rodríguez-Carvajal. *Physica B*, 55 :192, 1993.
- [54] J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, and J.L. Martinez. *J. Phys*, 81 :210, 2000.
- [55] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, and J. L. Martinez. *J. Phys. Condens. Matter*, 3 :3125, 1991.

- [56] Y.Khan. *Phys.stat.sol*, 23 :425, 1974.
- [57] Y. Khan. *Acta Cryst*, B30 :1533, 1974.
- [58] A.Ray, A.Biermannand R.Harmer, and J.Davison. *Kobalt*, 4 :90, 1973.
- [59] D. Givord and R. Lemaire. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-10 :109, 1974.
- [60] K. H. J. Buschow and F. R. Boer. *Physics of magnetism and magnetic materials*. Kluwer Academic Publishing, 2003.
- [61] Phase composition Spabekova R.S. and proprieties of Pr-Fe-Co alloys. Phase composition and proprieties of pr-co-fe alloys. *Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 47 :92, 1992.
- [62] L. Néel. *J. Phys. Radium*, 9 :193, 1948.
- [63] S. Sinnema, R. Radwanski, J. Franse, D. de Mooij, and K. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.*, 44 :333, 1984.
- [64] A. Pedziwatr, S. Jiang, W. Wallace, E. Burzo, and V. Pop. *J. Magn. Magn. Mater.*, 66 :69, 1987.
- [65] B. Cullity. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1972.
- [66] G. C. Hadjipanayis. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 :373, 1999.
- [67] S. Sab, L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, N. Dan, and N.Phuc. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :5615, 2003.
- [68] R. Fischer and H. Kronmuller. *Phys. Rev. B*, 54 :7284, 1996.
- [69] R. Fischer and H. Kronmuller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 191 :225, 1999.
- [70] Etienne Du Tremolet De Lacheisserie. *Matériaux et applications*. Magnétisme, Volume 2, 1999.
- [71] Lei Fang, Tianli Zhang Hui Wang, Chengbao Jiang, and Jinghua Liu. *J. Magn. Magn. Mater.*, 446 :200, 2018.
- [72] W. Bouzidi, N. Mliki, and L. Bessais. *J. Alloys Compd.*, 441 :566, 2017.
- [73] Chen Jing, Zhang Hong-Wei, Zhang Li-Gang, Dong Qiao-Yan, and Wang Ru-Wu. *Chinese Phys*, 15 :845, 2006.
- [74] X. B. Liu, Z. Altounian, and G. H. Tu. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 16 :8043, 2004.
- [75] F. Wang, Y. F. Chen, G. J. Wang, J. R. Sun, and B. G. Shen. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16 :2103, 2004.
- [76] Ye. V. Shcherbakova and G. V. Ivanova. *J. Magn. Magn. Mater.*, 279 :6975, 2004.
- [77] Ye. V. Shcherbakova, Yu. A. Dorofeev, A.N. Pirogov, Ye.G. Gerasimov, and N.V. Mushnikov. *J. Magn. Magn. Mater.*, 302 :165172, 2006.
- [78] R. Fersi, M. Cabié, N. Mliki, and L. Bessais. *J. Alloys Compd.*, 576 :415, 2013.
- [79] S. Khazzan, N. Mliki, L. Bessais, and C. Djega-Mariadassou. *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 :224, 2010.
- [80] L. Schultz, K. Schnitzke, J. Weker, M. Katter, and C. Kuhrt. *J. Appl. Phys.*, 70 :6339, 1991.
- [81] B. G. Shen, F. W. Wang, H. Y. Gong, Z. H. Cheng, B. Liang, and J. X. Zhang et S. Y. Zhang. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7 :883, 1995.
- [82] J. van Lier, M. Kubis, W. Grünberger, L. Schultz, and H. Kronmüller. *J. Appl. Phys.*, 83 :5549, 1998.
- [83] A. Handstein, M. Kubis, L. Cao, B. Gebel, and K. H. Muller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192 :281, 1999.

- [84] M. Kubis, D. Eckert, B. Gebel, K. H. Muller, and L. Schultz. *J. Magn. Magn. Mater.*, 217 :14, 2000.
- [85] K. Younsi, L. Bessais, J.-C. Crivello, and V. Russier. *J. Magn. Magn. Mater.*, 340 :10, 2013.
- [86] K. H. J. Buschow, P. C. P. Bouten, and A. R. Miedema. Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals : a special class of ternary alloys. *Reports on progress physics*, 45 :937, 1982.
- [87] V. Paul-Boncour. *J. Alloys Compd.*, 367 :185, 2004.
- [88] B. Chevalier, M. Pasturel, J. L. Bobet, R. Decourt, J. Etourneau, O. Isnard, J. Sanchez Marcos, and J. Rodriguez Fernandez. *J. Alloys Compd.*, 383 :4, 2004.
- [89] H. Fujii, M. Akayama, K. Nakao, and K. Tatami. *J. Alloys Compd.*, 219 :1015, 1995.
- [90] Kenji Iwase, Kouji Sakaki, Junko Matsuda, Yumiko Nakamura, Toru Ishigaki, and Etsuo Akiba. *Inorg. Chem*, 50 :4548, 2011.
- [91] H Senoh, Takeichi N, H. T Takeshita, H Tanaka, T Kiyobayashi, and N Kuriyama. *Mater. Sci. Eng. B*, 108 :96–99, 2004.
- [92] H Senoh, N Takeichi, T. H Takeshita, H Tanaka, T Kiyobayashi, and N Kuriyama. *Mater. Trans*, 44 :1663–1666, 2003.
- [93] A. Arrott and J. E. Noakes. *Phys. Rev. Lett*, 19 :786, 1967.
- [94] K.Nouri, T.Bartoli, A.Chrobak, J. Moscovici, and L.Bessais. *Journal of Electronic Materials*, 47 :3836, 2018.
- [95] A. M.Tishin, K. A. Gschneidner, and V. K. Pecharsky. *Phys. Rev. B*, 59 :503, 1999.
- [96] N. Bouchaala, M. Jemmali, T. Bartoli, K. Nouri, I. Hentech, S. Walha, L. Bessais, and A. Ben Salah. *Journal of Solid State Chemistry*, 258 :501, 2018.
- [97] Jun Shen, Jian-Feng Wu, and Ji-Rong Sun. *J. Appl. Phys.*, 106 :083902, 2009.
- [98] Karim Zehani, Rym Guetari, Najeh Mliki, and Lotfi Bessais. *International Conference on Magnetism*, 75 :1435–1441, 2015.
- [99] K. Nouri, M. Jemmali, S.Walha, K. Zehani, A. Ben Sala, and L. Bessais. *J. Alloys Compd.*, 672 :440–448, 2016.
- [100] H. Drulis, A.Hackemer, A.Zaleski, Yu.L.Yaropolov, S.A.Nikitin, and V.N.Verbetzky. *Solid State Commun*, 151 :1240, 2011.
- [101] A.V.Morozkin, A.V.Knotko, V.O.Yapaskurt, J.Yao, F.Yuan, Y.Mozharivskyj, R. Nirmala, S.Quezado, and S.K.Malik. *Journal of Solid State Chemistry*, 232 :150–156, 2015.
- [102] R. Rajivgandhi, J. Arout Chelvane, S. Quezado, S.K. Malik, and R. Nirmala. *J. Magn. Magn. Mater.*, 433 :169–177, 2017.
- [103] R. Rajivgandhi, J.AroutChelvane, A.K.Nigam, Je-GeunPark, S.K.Malik, and R.Nirmala. *J. Magn. Magn. Mater.*, 418 :9–13, 2016.
- [104] M. Bratko, K. Morrison, A. de Campos, S. Gam, L. F. Cohen, and K. G. Sandeman. *J. Appl.Phys. Lett*, 100 :252409, 2012.
- [105] M. H. Phan, M. B. Morales, N. S. Bingham, H. Srikanth, C. L. Zhang, and S. W. Cheong. *Phys. Rev. B*, 81 :094413, 2010.

# Table des figures

1. 1	Famille de matériaux magnétiques. . . . .	9
1. 2	(Orange)-Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur, (Rouge)-Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux. . . . .	10
1. 3	Mécanisme de couplage magnétique pour les composés intermétalliques $R - T$ . . . . .	12
1. 4	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. . . . .	14
1. 5	Condition pour obtenir un axe de facile aimantation : (a) : $A_2^0 > 0$ et $\alpha_j < 0$ (b) : $A_2^0 < 0$ et $\alpha_j > 0$ . . . . .	14
1. 6	Représentation de la structure $\text{PrCo}_5$ de groupe d'espace $P6/mmm$ . . . . .	16
1. 7	Représentation de la structure $\text{RT}_2$ type (a) $\text{MgZn}_2$ , (b) $\text{MgNi}_2$ et (c) $\text{MgCu}_2$ . . . . .	17
1. 8	Représentation des phases $\text{RT}_y$ dans les groupes d'espace $R\bar{3}m$ et $P6_3/mmc$ , où $n = 1, 2$ ou $3$ . . . . .	18
1. 9	Diagramme de phase de Pr-Co. . . . .	19
1. 10	Formation d l'hydrure métallique. . . . .	20
1. 11	Courbe isotherme de pression d'hydrogène en fonction du degré d'hydruration. . . . .	22
1. 12	Schéma explicatif de l'effet magnéto-calorique. . . . .	23
1. 13	Évolution de l'entropie totale. . . . .	23
1. 14	Principe d'équivalence de la réfrigération magnétique avec la réfrigération classique. . . . .	25
2. 1	Schéma du four à arc (gauche), photographie du four à arc (droite). . . . .	32
2. 2	Broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7. . . . .	33
2. 3	schéma de principe du broyage planétaire. . . . .	33
2. 4	Fours tubulaires à résistance. . . . .	34
2. 5	Schéma de principe de la carburation. . . . .	35
2. 6	Représentation schématique d'un banc d'hydrogénation. . . . .	36
2. 7	Représentation schématique du processus de diffraction. . . . .	38
2. 8	schéma du diffractomètre en géométrie $\theta - 2\theta$ . . . . .	38
2. 9	Principe de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique. . . . .	39
2. 10	Photographie du plaque de diffraction des rayons X orientés sous champ magnétique. . . . .	39
2. 11	Image du microscope électronique en transmission TITAN (gauche) et TECNAI (droite). . . . .	40
2. 12	Helios 600 Nanolab dual beam FIB. . . . .	43
2. 13	Images aux différents stades de préparation d'une lame coupée au FIB. . . . .	44
2. 14	Photographie du magnétomètre différentiel DSM8. . . . .	44
2. 15	Photographie du PPMS (Physical Property Measurement System). . . . .	45
3. 1	Représentation schématique de la phase $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ en structure rhomboédrique de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ avec les empilements de $\text{PrCo}_5$ de type $\text{CaCu}_5$ et $\text{PrCo}_2$ de type $\text{MgCu}_2$ . . . . .	50

3. 2	Structure cristallographique du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ en structure rhomboédrique de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ , groupe d'espace $R\bar{3}m$ . . . . .	50
3. 3	Diagrammes calculés de $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ rhomboédrique et diagrammes expérimentaux des composés Pr-Co élaborés à 21.16%, 21.48% <i>at.</i> en Pr, recuits à 800 °C. . . . .	51
3. 4	Diagrammes du composé élaborés à 21.16% <i>at.</i> en Pr, recuits à différentes températures entre 600 et 1050 °C pendant 30 min. . . . .	52
3. 5	Diagrammes du composé élaborés à 21.48% <i>at.</i> en Pr, recuits à différentes températures entre 600 et 1050 °C pendant 30 min. . . . .	52
3. 6	Diagrammes calculés de $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ rhomboédrique et diagrammes expérimentaux des composés Pr-Co élaborés à 22% <i>at.</i> en Pr, recuits à 800 °C. . . . .	53
3. 7	Affinement Rietveld des données du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ à 22% recuit à 800 °C pendant 30 min. . . . .	53
3. 8	Diffractogramme de DRX des échantillons $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ recuits à des températures comprises entre 550 et 1050 °C pendant 30 min. . . . .	54
3. 9	Exemple de spectre EDX obtenu sur l'alliage $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	55
3. 10	Micrographies en champ clair du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	56
3. 11	Distribution de taille des grains pour un composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ broyé. . . . .	57
3. 12	Microdiffractions électroniques expérimentales et simulées du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ recuit à 800 °C. . . . .	58
3. 13	(a) Image en haute résolution observée suivant la direction [101] (en insert sa transformée de Fourier), (b) Schéma de la maille $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ suivant la même direction [101] et (c) Diffraction simulée correspondante. . . . .	59
3. 14	(a) Image en haute résolution d'un grain observé suivant la direction [210], (b) Diffraction électronique simulée dans la même direction (les points relatifs à la zone 0 de Laue sont en rouge, ceux relatifs à la 1ère zone de Laue sont en vert). . . . .	60
3. 15	(a) : Images en haute résolution simulées suivant la direction [210] : (a) pour un microscope Tecnaï, (b) pour un microscope Titan corrigé en Cs, (c) image HAADF (Z contrast), les points les plus brillants correspondent aux atomes les plus lourds, (d) schéma de la structure projetée dans la direction [210] . . . . .	61
3. 16	Mesure thermomagnétique de l'aimantation pour l'échantillon recuit à 800 °C pendant 30 min. . . . .	62
3. 17	Structure cristalline du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ et distances Co-Co. . . . .	63
3. 18	Température de Curie en fonction du taux de Co pour les alliages Pr-Co. . . . .	64
3. 19	Courbe du première aimantation de composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ mesurée à 20 °C. . . . .	65
3. 20	Diffraction des RX sur poudre $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ libre et orientée mesurée à température ambiante. . . . .	66
3. 21	Cycles d'hystérésis mesurés à 20 °C du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ recuits à 765 °C, 775 °C, 785 °C et 800 °C pendant 30 min. . . . .	66
3. 22	Variation de champ coercitif et l'aimantation rémanente en fonction de la température de recuit du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	67
3. 23	Variation de $\text{BH}_{max}$ en fonction de la température de recuit du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	68
4. 1	Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) carburés à 420 °C pendant 24 h. . . . .	75
4. 2	Affinement Rietveld de DRX des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_{0.5}$ . . . . .	75
4. 3	Évolution des paramètres de maille de la phase $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ en fonction du taux d'insertion du carbone. . . . .	76
4. 4	Variation de l'aimantation en fonction de la température des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ). . . . .	77

4. 5	Évolution de la température de Curie en fonction du taux de carbone. . . . .	77
4. 6	Représentation schématique de la phase $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ en structure rhomboédrique de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ et de groupe d'espace $R\bar{3}m$ . . . . .	78
4. 7	Isothermes des courbes de première aimantation des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) mesurées à l'ambiante. . . . .	79
4. 8	(a) Cycles d'hystérésis des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) mesurés à l'ambiante, (b) Évolution du champ coercitif en fonction du taux de carbone. . . . .	80
4. 9	(a) Cycles d'hystérésis des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}$ ( $x = 1$ ) mesurés à l'ambiante, (b) Évolution du champ coercitif en fonction du taux de carbone et la température de recuit. . . . .	80
4. 10	Produit énergétique maximal $\text{BH}_{max}$ du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ). . . . .	81
4. 11	(a) Diffractogrammes des rayons X du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ après un cycle d'absorption et désorption, (b) Diffractogrammes des rayons X du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ). . . . .	82
4. 12	Affinement Rietveld de DRX des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ). . . . .	83
4. 13	Représentation schématique de la phase $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ en structure rhomboédrique de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ et de groupe d'espace $R\bar{3}m$ . . . . .	84
4. 14	Isotherme d'absorption et de désorption du $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ mesurée à 25 °C. . . . .	85
4. 15	(a) Isotherme d'absorption du $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ mesurée à 77 °C (b) Isotherme d'absorption du $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ mesurée à 127 °C. . . . .	86
4. 16	Courbe de Van't Hoff. . . . .	86
4. 17	Variation de l'aimantation en fonction de la température des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ . . . . .	87
4. 18	Evolution de la température de Curie en fonction du taux d'insertion d'hydrogène. . . . .	88
4. 19	Cycles d'hystérésis des composés $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ) mesurés à l'ambiante. . . . .	88
4. 20	Évolution du champ coercitif en fonction du taux d'hydrogène à la température ambiante. . . . .	88
4. 21	Produit énergétique maximal $\text{BH}_{max}$ du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ). . . . .	89
5. 1	Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 672 et 708 K pour des champs magnétiques de 0 à 1.5 T du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	94
5. 2	Tracés d'Arrott au voisinage de la $T_C$ pour le composé intermétallique $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	94
5. 3	Paramètres de Landau en fonction de la température pour le composé le composé intermétallique $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	96
5. 4	Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température à différents champs magnétiques pour le composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ . . . . .	97
5. 5	(a) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 675 et 731 K pour des champs magnétiques de 0 à 1.5 T du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_{0.5}$ (b) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 690 et 720 K pour des champs magnétiques de 0 à 1.5 T du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_{0.15}$ . . . . .	98
5. 6	(a) Tracés d'Arrott au voisinage de la $T_C$ pour le composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_{0.5}$ (b) Tracés d'Arrott au voisinage de la $T_C$ pour le composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_{0.15}$ . . . . .	99
5. 7	Variation de l'entropie magnétique en fonction du taux de carbone du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{C}_x$ ( $x = 0, 0.5, 1$ et $0.5$ ). . . . .	100
5. 8	Variation de l'entropie magnétique en fonction du taux d'hydrogène du composé $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}\text{H}_x$ ( $x = 0, 0.15, 1.5$ et $8$ ). . . . .	101
5. 9	(a) Mesure thermomagnétique de l'aimantation pour l'échantillon $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure rhomboédrique (b) Mesure thermomagnétique de l'aimantation pour l'échantillon $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure hexagonale. . . . .	102

5. 10	(a) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 562 et 568 K du composé $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure rhomboédrique (b) Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 585 et 615 K du composé $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure hexagonale. . . . .	103
5. 11	(a) Tracés d'Arrott au voisinage de la $T_C$ du composé $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure rhomboédrique (b) Tracés d'Arrott au voisinage de la $T_C$ du composé $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure hexagonale. . . . .	103
5. 12	Paramètres de Landau en fonction de la température pour le composé le composé intermétallique $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ . . . . .	104
5. 13	(a) Variation de l'entropie magnétique du composé $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure rhomboédrique (b) Variation de l'entropie magnétique du composé $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ en structure hexagonale. . . . .	104
C. 1	Schéma de la variation de la coercitivité avec la taille des grains. . . . .	127
D. 1	Méthode de détermination du produit énergétique maximal $\text{BH}_{max}$ dans les aimants. . . . .	130
E. 1	Méthode de détermination de la capacité de réfrigération RCP. . . . .	131

# Liste des tableaux

1. 1	Positions atomiques des éléments <i>Pr</i> et <i>Co</i> dans la maille $RT_5$ de groupe d'espace $P6/mmm$ . . . . .	15
1. 2	Positions atomiques des éléments <i>R</i> et <i>T</i> dans la maille $RT_2$ de type $MgZn_2$ , $MgCu_2$ et $MgNi_2$ . . . . .	17
1. 3	Propriétés structurales des composés intermétalliques du diagramme de phase <i>Pr-Co</i> . . . . .	20
2. 1	Description des composantes du microscopie électronique en transmission. . . . .	41
3. 1	Résultats structuraux et facteurs d'accord de l'affinement Rietveld pour le composé $Pr_5Co_{19}$ (22% <i>at.</i> en <i>Pr</i> ) recuit à 800 °C pendant 30 min. . . . .	54
3. 2	Distances interatomiques <i>Co-Co</i> entre premiers voisins (Å) dans le composé $Pr_5Co_{19}$ . . . . .	63
3. 3	Aimantation à saturation et le moment magnétique du cobalt du composé $Pr_5Co_{19}$ à 20 °C. . . . .	65
3. 4	Évolution du champ coercitif $H_c$ et l'aimantation rémanente $M_r$ en fonction de la température de recuit. . . . .	67
3. 5	Les différentes propriétés magnétiques obtenues pour le nanomatériau $Pr_5Co_{19}$ à $T = 20$ °C : $M_s$ , $M_r$ , $H_c$ , $BH_{max}$ , $M_r/M_s$ , $K$ et $H_a$ . . . . .	69
4. 1	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase $Pr_5Co_{19}C_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ). . . . .	76
4. 2	Température de Curie des composés $Pr_5Co_{19}C_x$ . . . . .	78
4. 3	Distances <i>Co-Co</i> en fonction du taux d'insertion du carbone pour les composés $Pr_5Co_{19}C_x$ ( $x = 0, 0.5$ ). . . . .	78
4. 4	Aimantation à saturation et champ d'anisotropie du $Pr_5Co_{19}C_x$ mesurée à 293 K. . . . .	79
4. 5	Propriétés magnétiques extrinsèques du composé $Pr_5Co_{19}C_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ). . . . .	81
4. 6	Résultats structuraux obtenus par affinement Rietveld de la phase $Pr_5Co_{19}H_x$ ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ). . . . .	85
4. 7	Valeurs de la capacité maximale de l'hydrogène et de pression du plateau en fonction de la température de mesure. . . . .	86
4. 8	Température de Curie des composés $Pr_5Co_{19}H_x$ . . . . .	87
4. 9	Propriétés magnétiques extrinsèques du composé $Pr_5Co_{19}H_x$ ( $x = 0, 0.15, 1.5, 8$ ). . . . .	89
5. 1	Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température à différents champs magnétiques pour différents composés intermétalliques. . . . .	98
5. 2	Entropie magnétique $-\Delta S_M^{max}$ pour les composés $Pr_5Co_{19}C_x$ . . . . .	100
5. 3	Entropie magnétique $-\Delta S_M^{max}$ pour les composés $Pr_5Co_{19}H_x$ . . . . .	101



## **Annexes**



# Annexe A

## Annexe

### A.1 Broyage mécanique à haute énergie

Le broyeur à haute énergie utilisé en laboratoire pour obtenir les poudres nanocristallines est un broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7. Le terme planétaire provient du mouvement de type planétaire des jarres. Il est composé d'un plateau tournant sur lequel il y a deux supports de jarre. Ces supports permettent la rotation des jarres autour de leur propre axe dans le sens contraire du plateau. Le broyage dépend de différents paramètres :

- La géométrie des jarres.
- La géométrie et le nombre des billes.
- Le rapport masse de billes/masse de poudre.
- La vitesse de rotation.

Il est à noter que les éléments de départ peuvent être massif, purs ou alliages préalablement préparés par fusion. Le pré-alliage est par la suite introduit dans des jarres hermétiquement fermées sous atmosphère d'argon de haute pureté et sont co-broyés dans un broyeur planétaire de type FRITSCH P7. Les jarres sont fixées sur un plateau mobile, l'ensemble (jarres + plateau) est en rotation. Le mouvement de rotation du plateau est opposé à celui des jarres.

Les billes se déplacent contre les parois jusqu'à ce que la force centrifuge prédomine et projette les billes contre les parois opposées. Les vitesses de rotation du plateau et des satellites varient d'une façon indépendante, de 0 à 800 tr/min, avec un diamètre du plateau égale à 244 mm.

La puissance injectée de choc ( $P_i$ ) peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$P_i = m_b \cdot R_J \cdot R_P \cdot \omega \cdot \Omega^2$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} m_b : \text{la masse des billes (g).} \\ R_J : \text{le rayon des jarres (mm).} \\ R_P : \text{le rayon du plateau tournant (mm).} \\ \omega : \text{la vitesse de rotation des jarres.} \\ \Omega : \text{la vitesse de rotation du plateau tournant.} \end{array} \right.$$

Le broyage est réalisé en deux étapes : un pré-broyage durant une demi-heure à basse énergie.

Ensuite, un autre à haute énergie durant 5 heures en utilisant cinq billes avec une masse bien déterminée. La vitesse de rotation des jarres est égale à 1320 trs/min et la vitesse du plateau est égale à 600 trs/min.

Les valeurs d'énergie de choc cinétique, de fréquence de chocs et de puissance de choc injectée sont respectivement égales à 0,81 J/hit, 62 Hz et 19,5Watt/g. Ces conditions ont été respectées à chaque synthèse pour assurer la reproductibilité de l'expérience.

# Annexe B

## Annexe

### B.1 Affinement Rietveld

L'affinement par la méthode de Rietveld est généralement utilisée pour affiner des structures cristallographiques. Cette méthode permet d'affiner, le diagramme de diffraction de rayons X obtenu, en connaissant approximativement les paramètres de maille et le modèle structural du composé étudié. La méthode d'affinement consiste à ajuster une fonction analytique sur le profil expérimental des raies de diffraction, en prenant en compte la contribution de tous les pics de chaque point  $i$  du diagramme mesuré.

La méthode de Rietveld est basée sur une méthode de minimisation des moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle théorique le diagramme expérimental. La fonction à minimiser s'écrit de la façon suivante :

$$S_y = \sum_j \omega_n (y_n - y_{cn})^2 \quad (\text{B.1.1})$$

Plusieurs paramètres sont ajustés :

- Les paramètres structuraux : position atomique, facteur de Debye-Waller et taux d'occupation.
- les paramètres de maille.
- le facteur d'échelle.
- les coefficients décrivant le bruit de fond.
- les paramètres décrivant la largeur.
- les paramètres décrivant la forme des raies de diffraction.

L'intensité calculée au point  $i$  du diagramme est calculée en ajoutant la contribution de tous les pics pour toutes les phases de l'échantillon, ainsi que la contribution du bruit de fond  $y_{ib}$  :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_K J_K \cdot L_K \cdot P_K \cdot A \cdot F^2 \cdot \phi_{nk} \quad (\text{B.1.2})$$

- $S_{\varphi}$  : facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de chaque phase  $\varphi$ .
- $J_K$  : facteur de multiplicité du pic  $K$  pour la phase  $\varphi$ .
- $L_K$  : facteur de Lorentz-polarisation.
- $P_K$  : facteur de correction décrivant les orientations préférentielles de la phase  $\varphi$ .
- $F_K$  : module du facteur de structure de la raie  $K$  de la phase  $\varphi$ .

•  $F$  : la fonction de profil des pics de la phase  $\varphi$ , et représente les effets de paramètres instrumentaux ainsi que l'élargissement des pics de l'échantillon.

La fonction Pseudo-Voigt est une fonction de type de type Thompson - Cox - Hastings. Elle est définie comme étant la contribution d'une Lorentzienne  $L(x)$  et d'une Gaussienne  $G(x)$  de largeurs à mi-hauteur respectivement égales à  $H_L$  et  $H_G$  :

$$H_n^2 = U \tan^2(\theta_n) + V \tan(\theta_n) + W \quad (\text{B.1.3})$$

$$H_L = \zeta U \tan \theta + \frac{\zeta}{\cos \theta} \quad (\text{B.1.4})$$

$U, V, W$  sont des paramètres qui prennent en compte l'élargissement des raies. Afin de d'avoir une idée sur la qualité de l'affinement, plusieurs facteurs ont été introduits qui permettent de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle expérimental tel que :

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K(o) - I_K(c)|}{\sum_K I_K(o)}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_K \omega_K (I_K(o) - I_K(c))^2}{\sum_K \omega_K I_K(o)^2} \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2}{N - P + C}$$

avec {

- $N$  : le nombre d'informations utilisées.
- $P$  : le nombre de paramètres affinés.
- $C$  : le nombre de contraintes entre ces paramètres.
- $R_B$  : le facteur de Bragg.
- $\chi^2$  : le facteur résiduel.

# Annexe C

## Annexe

### C.1 Influence de la taille des grains sur la coercitivité

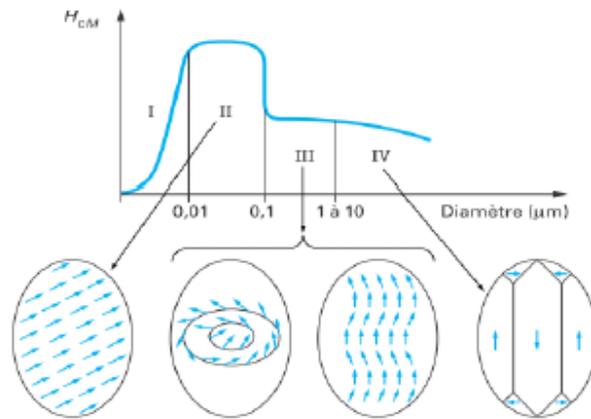


Fig. C. 1. Schéma de la variation de la coercitivité avec la taille des grains.

- avec
- I : Super-paramagnétisme.
  - II : Rotations cohérentes de J.
  - III : Rotations incohérentes : curling et buckling.
  - IV : Particules à plusieurs domaines séparés par des parois de Bloch.

Le passage du matériau massif à des particules de taille nanométrique modifie un certain nombre de propriétés magnétiques. Le diamètre des particules devient inférieur à la valeur critique en dessous de laquelle la création de parois devient défavorable.

Les parois de Bloch séparant les domaines magnétiques disparaissent, de manière à minimiser l'énergie magnétostatique. Les particules deviennent monodomaines. La taille d'un monodomaine pour un matériau donné peut être déterminée par la relation :

$$D_C = 4 \frac{\gamma}{\mu_0} N_C M_S^2$$

$N_C$  est le facteur démagnétisant pour un monodomaine et représente l'énergie de la paroi. À partir

d'une taille  $d < d_c$ , les nanoparticules ferromagnétiques possèdent des champs coercitifs élevés  $H_C = 2K_1 / \mu_0 M_S$ , où  $K_1$  représente l'anisotropie totale de la particule et  $M_S$  l'aimantation à saturation (Figure C. 1).

Pour des particules nanométriques, on peut avoir un champ coercitif beaucoup plus grand que celui des composés massifs. Ce comportement est lié à l'aimantation du matériau qui présente plusieurs domaines magnétiques. Dans ce cas, les champs nécessaires pour assurer les déplacements des parois sont relativement petits.

Par contre, dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments magnétiques hors de la direction de facile aimantation, exigeant ainsi des champs magnétiques beaucoup plus grands.

# Annexe D

## Annexe

### D.1 Produit énergétique maximale $BH_{max}$

Le produit énergétique maximal  $BH_{max}$  est une propriété qui permet de caractériser l'aimant permanent. Ce paramètre présente la qualité du matériau, il est proportionnel à l'énergie potentielle du champ d'induction généré par l'aimant. Il constitue une bonne mesure de la performance d'un aimant. Ce produit représente l'énergie maximum qui peut être emmagasinée dans un aimant. Le produit énergétique maximal est défini comme étant la surface du plus grand rectangle inscrit dans le cycle d'hystérésis du matériau. L'unité utilisée est le MGoe (Méga Gauss Oersted) ou le  $\text{kJ}/\text{m}^3$ .

Dans le cas d'un aimant idéal, la courbe de désaimantation est une droite décrite par l'équation suivante :

$$B = B_r + \mu_0 H$$

Le produit énergétique  $BH$  peut donc être décrit de la façon suivante :

$$BH = B_r H + \mu_0 H^2$$

le point de fonctionnement  $P_m$  (Figure D. 1), pour lequel  $BH = BH_{max}$ , correspond au milieu du segment c'est-à-dire à :

$$B = -\mu_0 H = \frac{B_r}{2}$$

La valeur du produit énergétique maximal idéal,  $BH_{max}^{idéal}$ , n'est fonction que de l'induction rémanente  $B_r$  et qui est l'aire du rectangle tracé à partir de  $P_m$  :

$$BH_{max}^{idéal} = |(B_r^2/4\mu_0) - (B_r^2/2\mu_0)| = B_r^2/4\mu_0$$

Pour un matériau caractéristique d'un aimant permanent, l'induction rémanente conduit à la valeur limite théorique d'un produit énergétique maximale d'un aimant réel :

$$BH_{max} \leq B_r^2/4\mu_0$$

On peut déduire que la valeur de l'induction (ou de l'aimantation) rémanente constitue un paramètre essentiel pour déterminer les performances d'un aimant. Dans le cas où un aimant vérifie

bien l'égalité  $\mu_0 H_c^B = B_r$ , il est considéré performant et peut être utilisé dans un circuit à entrefer de travail largement variable (régime dynamique). La condition pour qu'un aimant puisse fournir une énergie proche de l'énergie maximale est  $\mu_0 H > B_r/2$ .

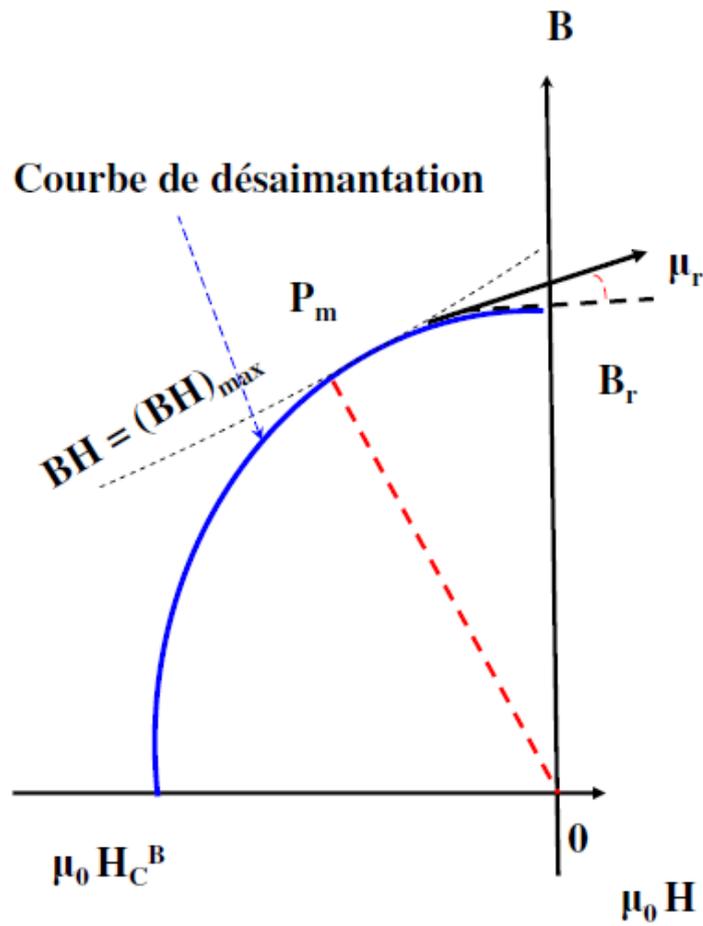


Fig. D. 1. Méthode de détermination du produit énergétique maximal  $BH_{max}$  dans les aimants.

# Annexe E

## Annexe

### E.1 la capacité de réfrigération (Puissance frigorifique) RCP

La valeur de  $\Delta S_M$  permet d'obtenir un critère très important pour la sélection des matériaux magnéto-caloriques : la capacité de réfrigération RCP (Relative Cooling Power). Ce paramètre 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 :

$$RCP = -\Delta S_M^{max} \delta T_{FWHM} \quad (E.1.1)$$

avec  $\left\{ \begin{array}{l} -\Delta S_M^{max} : \text{la valeur maximale de l'entropie magnétique.} \\ \delta T_{FWHM} : \text{la largeur à mi-hauteur.} \end{array} \right.$

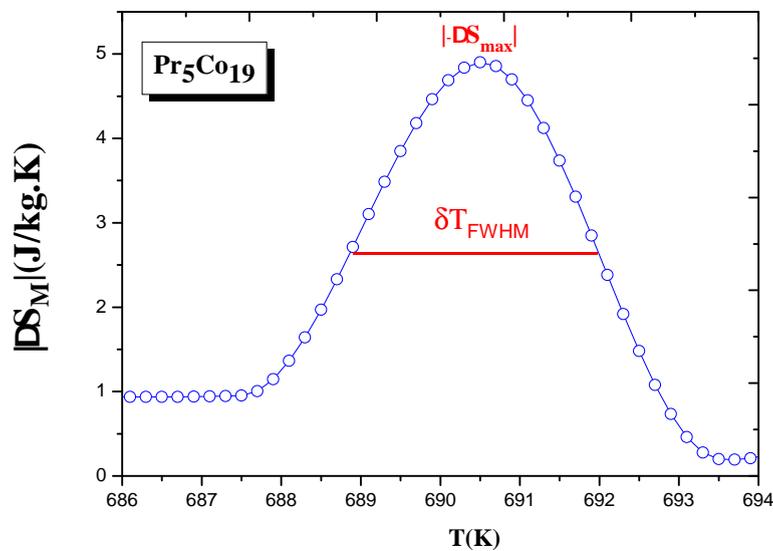


Fig. E. 1. Méthode de détermination de la capacité de réfrigération RCP.