



HAL
open science

Étude de composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Six}(\text{H,C})_y$ et $\text{Y}_{1-x}\text{RxFe}_2\text{D}_{4,2}$ ($\text{R} = \text{Er, Tb}$) pour la réfrigération magnétique à température ambiante

Mathieu Phejar

► **To cite this version:**

Mathieu Phejar. Étude de composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Six}(\text{H,C})_y$ et $\text{Y}_{1-x}\text{RxFe}_2\text{D}_{4,2}$ ($\text{R} = \text{Er, Tb}$) pour la réfrigération magnétique à température ambiante. Matériaux. Université Paris XII Val de Marne, 2010. Français. NNT: . tel-00575658v1

HAL Id: tel-00575658

<https://theses.hal.science/tel-00575658v1>

Submitted on 10 Mar 2011 (v1), last revised 16 Jun 2011 (v2)

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 DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST CRÉTEIL

Spécialité : Science des Matériaux

Par

MATHIEU PHEJAR

**Étude de composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x(\text{H,C})_y$ et
 $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{D}_{4,2}$ ($\text{R} = \text{Er, Tb}$) pour la
réfrigération magnétique à température ambiante**

Dirigée par le Dr. Valérie PAUL-BONCOUR et le Pr. Lotfi BESSAIS

Soutenue le 3 décembre 2010

Jury :

Mme Michèle GUPTA
M. Ivan GUILLOT
M. Bernard CHEVALIER
M. Olivier ISNARD
M. Lotfi BESSAIS
Mlle Valérie PAUL-BONCOUR

TPCHO, Orsay
ICMPE, Thiais
ICMCB, Bordeaux
Institut Néel, Grenoble
ICMPE, Thiais
ICMPE, Thiais

Examineur
Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Remerciements

Je tiens, dans un premier temps, à remercier M. Michel Latroche, directeur de l'équipe Chimie Métallurgie des Terres-Rares (CMTR) au sein de laquelle cette thèse a été préparée, de m'avoir accepté dans son laboratoire ainsi que M. Patrick Hémerly directeur de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE). Je remercie chaleureusement Mlle Valérie Paul-Boncour et M. Lotfi Bessais pour leur constante présence tout au long de ces trois années de thèse, pour leur précieux conseils qui m'ont permis d'avancer et de mener mes travaux à terme ainsi que pour leur convivialité.

Je remercie également mon collègue de bureau, M. Jean-Claude Crivello pour sa bonne humeur.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Ivan Guillot qui m'a fait découvrir la chimie inorganique grâce à ses enseignements en licence et à M. Jean-Marc Joubert qui m'a permis de découvrir les joies (et les peines) de la recherche, il y a six ans de cela, en m'acceptant pour un stage volontaire.

Je remercie tous les membres de l'université Paris-Est pour leur aide à la préparation des travaux dirigés et des travaux pratiques que j'ai eu à encadrer pour mon monitorat.

Je remercie également les membres de l'institut que j'ai côtoyés tout au long de cette vie de recherche et avec lesquels j'ai pu partager d'agréables moments :

Valérie Lalanne pour m'avoir renseigné sur diverses techniques et pour sa disponibilité tout au long de ces trois années de thèse,

Éric Leroy pour les analyses à la microsonde de mes nombreux échantillons,

Catherine Droniou et Marcelle Ammour pour la recherche d'articles,

Claude Godart, Judith Monnier, Éric Alleno, Cécile Georges, Fermin Cuevas, Stéphane Bastide pour leurs conseils et le temps qu'ils m'ont accordé lorsque j'en avais besoin,

Léon Preira pour la confection de pièces diverses,

Junxian Zhang et Aurélie Guégen pour leur précieuse assistance en anglais, spécialement pour la rédaction d'articles,

Claudia Zlotea pour toutes les bonnes blagues que l'on a pu partager,

Fabrice couturas, Benjamin Villeroy, Olivier Rouleau pour leur aide technique et leur bonne humeur,

Brigitte Llobel ancienne secrétaire du CMTR, et chaleureusement Dominique Alain pour sa joie de vivre et ses délicieux flans au coco.

Je remercie également tous les anciens thésards, Blaise Massicot, Julien Jourdan, Jocelyn Prigent, et également les thésards actuels, Lucille Lemort, Salwa Khazzan, Riadh

Fersi, Khedidja Younsi, Zineb Edfouf, Khurram Yaqoob, Hoda Emami, Aurore Mascaro pour leur bonne humeur et tous les bons moments partagés ensemble.

Mes plus sincères remerciements à mon amie Karène Urgan qui est à mes côtés depuis un certain nombre d'années et qui a su rester disponible et présente lors des bons et mauvais moments.

Je n'oublie pas toutes les autres personnes de passage au laboratoire que j'ai pu côtoyer, Gaëlle Delaizir, Remi Grodzki, Karim Zehani, les stagiaires ainsi que les connaissances acquises lors des séminaires et conférences auxquels j'ai participé.

Je remercie mes parents et toute ma famille. Ils ont su veiller sur moi et m'encourager quand il le fallait.

Résumé

La première partie des travaux réalisés durant cette thèse a été dédiée à l'élaboration de composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1,2 \leq x \leq 2,2$) par une méthode de synthèse qui, jusque là, n'avait pas encore été utilisée pour ce type de matériaux : la mécanosynthèse à haute énergie. Il a fallu déterminer les conditions de synthèse et de recuit optimales pour l'obtention d'échantillons monophasés. L'homogénéité de ces derniers a été systématiquement analysée par diffraction des rayons X et microsonde électronique. Les résultats ont montré qu'une microstructure plus fine favorise la formation de la phase désirée : un recuit de 30 minutes (au lieu de 30 jours pour les composés massifs) à 1373 K suffit à l'obtention d'un composé quasi-monophasé. Ceci représente un gain de temps non négligeable pour tous procédés industriels. D'après les mesures magnétiques effectuées, les composés synthétisés par broyage mécanique possèdent des propriétés magnétiques et magnétocaloriques similaires aux composés massifs. Ils présentent une transition métamagnétique des électrons itinérants induite par le champ ou la température. Leur température de Curie augmente avec le taux de Si, variant de 200 K à 235 K respectivement lorsque x varie de 1,4 à 2,0 alors que leur variation d'entropie magnétique diminue de 20 J/kg K à 4 J/kg K sous une variation de champ de 0-2 T.

La deuxième partie de l'étude a consisté à améliorer les propriétés magnétocaloriques des composés intermétalliques en procédant à l'insertion d'atomes interstitiels tels que l'hydrogène ou le carbone. Conformément à la littérature, les mesures magnétiques ont montré une nette augmentation de la température de transition (jusqu'à température ambiante) dans les deux cas par effet magnétovolumique tout en conservant un effet magnétocalorique important. Les analyses par diffraction des neutrons en température effectuées sur les composés deutérés ont permis de suivre l'évolution des données cristallographiques ainsi que des moments magnétiques par atomes de Fe indépendamment des sites cristallographiques qu'ils occupent.

Il ressort de cette étude que ces composés présentent un grand intérêt dans la recherche de futurs matériaux magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique à température ambiante. Dans le cadre de l'exploration de nouveaux systèmes magnétocaloriques, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{D}_{4,2}$ ($R = \text{Er}$ et Tb) ont également été étudiées en couplant les analyses magnétiques avec les mesures de diffraction des neutrons en fonction de la température et du champ appliqué. Ces travaux ont mis en évidence l'influence importante de la nature et du taux de terre-rare substitué à l'yttrium sur l'effet magnétocalorique.

Mots-clés : Matériaux magnétiques, broyage mécanique, phase NaZn_{13} , phase de Laves, propriété magnétique, propriété magnétocalorique, transition métamagnétique des électrons itinérants, effet magnétocalorique.

Abstract

The first part of this work was devoted to the elaboration of the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.2 \leq x \leq 2.2$) alloys using a synthesis method which had not been applied to these compounds until now : the high energy ball-milling. The synthesis and annealing conditions were defined in order to obtain single phase samples. Their homogeneity was checked by X ray diffraction and electron microprobe analysis. The results show that a finer microstructure is convenient for the formation of the NaZn_{13} phase and that only a 30 minutes heat treatment at 1373 K is sufficient to obtain almost single phase $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds. This means that this way of synthesis is cost-effective, and thus interesting for industrial production. According to the magnetic measurements, the annealed ball-milled compounds show similar magnetic and magnetocaloric properties than the bulk ones. They exhibit an itinerant electron metamagnetic transition induced by a magnetic field or a temperature change. Their Curie temperatures increase with the Si content from 200 K to 235 K when $x = 1.4$ and 2.0 respectively, while their magnetic entropy variation decreases from 20 J/kg K to 4 J/kg K under a magnetic field change of 0-2 T.

The second part of this study consisted to improve the magnetocaloric properties of the intermetallic compounds by the insertion of light elements such as hydrogen or carbon. According to the literature, the magnetic measurements show a clear increase of the transition temperature until room temperature in both cases. Moreover, the giant magnetocaloric effect is maintained. The evolution of the crystallographic data and the magnetic moment by Fe atom were analyzed by neutron powder diffraction *versus* temperature.

This work brings out how interesting are those compounds for their application in room temperature magnetic refrigeration devices. In the framework of new magnetocaloric systems investigation, the magnetic and magnetocaloric properties of the $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{D}_{4.2}$ ($R = \text{Er}$ et Tb) compounds were studied. Neutron powder diffraction measurements *versus* field and temperature were performed in complement to magnetic measurements. The large influence of the nature and rate of substituted rare earth has been evidenced.

Keywords : Magnetic materials, ball-milling, NaZn_{13} phase, Laves phase, magnetic property, magnetocaloric property, itinerant electron metamagnetic transition, magnetocaloric effect.

Table des matières

Introduction	1
1 Présentation de l'étude	5
1.1 La réfrigération magnétique	5
1.1.1 Historique	5
1.1.2 Cycle de réfrigération magnétique active à régénération	7
1.1.3 Critères de sélection	9
1.1.4 Quelques exemples	9
1.2 L'effet magnétocalorique	10
1.2.1 Les propriétés fondamentales	10
1.2.2 Effet magnétocalorique géant	12
1.2.3 Détermination de l'effet magnétocalorique	13
1.2.3.1 Mesure directe	13
1.2.3.2 Mesure calorimétrique	14
1.2.3.3 Mesure magnétique	15
1.3 Matériaux à effet magnétocalorique	15
1.3.1 Gadolinium et alliages à base de Gd	15
1.3.2 Alliages à base de manganèse	16
1.3.2.1 Composés de type MnAs	16
1.3.2.2 Composés de type $MnFeP_{1-x}As_x$	16
1.3.2.3 Composés d'Heusler	17
1.3.3 Les manganites	17
1.3.4 Composés de type YFe_2	17
1.3.5 Composés de type $La(Fe,Si)_{13}$	20
1.4 Les propriétés magnétiques	26
1.4.1 Interactions d'échange	26
1.4.2 Comportements magnétiques	28
1.4.2.1 Le diamagnétisme	28
1.4.2.2 Le paramagnétisme	28
1.4.2.3 L'antiferromagnétisme	29
1.4.2.4 Le ferromagnétisme	29
1.4.2.5 Le ferrimagnétisme	29
1.4.3 Alliages de terres-rares	30
1.4.4 Alliages de métaux de transition	31
1.4.5 Alliages métal de transition – terre-rare	32
1.4.6 Métamagnétisme des électrons itinérants	32
1.5 Propriétés d'hydrogénation	34

1.5.1	Affinité des éléments avec l'hydrogène	34
1.5.2	Propriétés thermodynamiques	35
1.5.2.1	Processus de formation des hydrures	35
1.5.2.2	Isothermes pression – composition	36
	Comportement théorique	36
	Comportement réel	38
1.6	Objectifs de l'étude	38
2	Procédés expérimentaux	41
2.1	Élaboration au four à arc	41
2.2	Élaboration au four à induction	42
2.3	Boîte à gants	42
2.4	Broyage à haute énergie	43
2.4.1	Préparation des poudres	44
2.4.2	Broyage planétaire	44
2.5	Traitement thermique	46
2.6	Synthèse des hydrures	47
2.6.1	Description du banc d'hydrogénation	47
2.6.2	Calcul de la capacité d'absorption	48
2.6.3	Processus d'hydrogénation	49
2.6.3.1	Préparation des échantillons	49
2.7	Synthèse des carbures	50
2.8	Méthodes de caractérisation	50
2.8.1	Diffraction des rayons X	50
2.8.1.1	Principe de la diffraction des rayons X	50
2.8.1.2	Préparation des échantillons	53
2.8.2	Diffraction des neutrons	53
2.8.2.1	Principe de la diffraction des neutrons	53
	Diffractomètre 2 axes à neutrons froids PYRRHIAS G4-1	54
	Diffractomètre haute résolution 3T-2	55
	Diffractomètre 2 axes D1B	56
	Diffractomètre E6	56
2.8.3	Utilisation de la méthode Rietveld	57
2.8.4	Microsonde électronique	58
2.8.4.1	Principe de l'analyse par microsonde électronique	58
2.8.4.2	Préparation des échantillons	59
2.9	Calorimétrie à balayage différentiel	60
2.10	Mesure des propriétés magnétiques	61
2.10.1	Principe de la mesure	61
2.10.2	Description des magnétomètres	62
3	Étude des composés intermétalliques LaFe_{13-x}Si_x	65
3.1	Étude des propriétés structurales et métallographiques	65
3.1.1	Composés synthétisés par voie classique de fusion	65
3.1.2	Composés synthétisés par broyage à haute énergie	72
3.1.2.1	Précurseurs intermétalliques	72
3.1.2.2	Composés intermétalliques	76

3.1.3	Discussion	84
3.2	Étude des propriétés magnétiques	87
3.2.1	Composés massifs de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$	87
3.2.2	Composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ synthétisés par broyage mécanique	94
3.2.2.1	Variation de la température de Curie	94
3.2.2.2	Phénomène d'hystérèse	96
3.2.2.3	Aimantation à saturation	97
3.2.2.4	Courbes d'aimantation isothermes	98
3.2.2.5	Calcul de l'effet magnétocalorique	99
3.2.2.6	Détermination de la puissance froide relative	103
3.2.2.7	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage	104
3.2.3	Discussion	106
4	Influence des éléments d'insertion sur les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$	109
4.1	Étude des composés hydrogénés	109
4.1.1	Propriétés d'hydrogénation de la phase cubique NaZn_{13}	109
4.1.1.1	Capacité maximale de la phase cubique NaZn_{13}	109
4.1.1.2	Courbes isothermes pression – compositions	110
4.1.2	Étude structurale et métallographique	113
4.1.2.1	Diffraction des rayons X	113
	Hydrogénations réalisées à 298 K	113
	Hydrogénations réalisées à $T \geq 423$ K	115
	Distances interatomiques et sites interstitiels	118
4.1.2.2	Diffraction des neutrons	119
4.1.2.3	Discussion	121
4.1.3	Propriétés magnétiques des composés hydrogénés	122
4.1.3.1	Variation de la température de Curie	123
4.1.3.2	Aimantation à saturation	125
4.1.3.3	Courbes d'aimantation isothermes	126
4.1.3.4	Calcul de l'effet magnétocalorique	128
4.1.3.5	Étude de la structure magnétique	130
4.1.3.6	Discussion	133
4.2	Étude des composés carburés	136
4.2.1	Étude structurale et métallographique	136
4.2.1.1	Diffraction des rayons X	136
	Influence de la température	136
	Influence du temps	137
	Évolution du paramètre de maille	138
	Distances interatomiques et sites interstitiels	142
4.2.1.2	Diffraction des neutrons	142
4.2.1.3	Discussion	143
4.2.2	Propriétés magnétiques des composés carburés	145
4.2.2.1	Température de Curie	145
4.2.2.2	Courbes d'aimantation à saturation	146
4.2.2.3	Aimantation isothermes et effet magnétocalorique	147
4.2.2.4	Étude de la structure magnétique	149
4.2.2.5	Discussion	151

4.3	Conclusion	152
5	Propriétés magnétocaloriques des composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$	153
5.1	Propriétés structurales	153
5.2	Propriétés magnétiques et magnétocaloriques	155
5.2.1	Aimantation en fonction de la température	155
5.2.2	Aimantation en fonction du champ magnétique	156
5.2.3	Calcul de l'effet magnétocalorique	159
5.2.4	Étude par diffraction des neutrons	161
5.3	Conclusion	167
	Conclusion et perspectives	169
	Annexes	175
	Bibliographie	185

Introduction

Durant la préhistoire, l'homme utilisait déjà les avantages du froid pour conserver, gelé, le gibier tout fraîchement chassé en l'entreposant dans des fosses creusées dans le pergélisol. Mais ce n'est que bien plus tard que la glace fut utilisée comme frigorigène. Au ^v^{ème} millénaire avant J.-C., les Mésopotamiens utilisaient des trous dans le sol remplis de glace comme garde-manger alors que les Grecs et les Romains conservaient leur viande, quelle que soit la période de l'année, dans des fosses remplies de glace et de neige recouvertes par de la paille. En Europe, au ^{xvi}^{ème} siècle, les bouteilles de vin sont plongées dans de l'eau contenant du salpêtre (nitrate de potassium) pour être rafraîchies. La cour du Roi Soleil profitait, quant à elle, des bienfaits rafraîchissants de l'évaporation de l'éther dès le ^{xvii}^{ème} siècle. Ce n'est qu'à cette époque que ces systèmes de fosses sont utilisés dans toute l'Europe. L'industrie de la glace naturelle est alors en pleine expansion, surtout avec le prélude de l'ère industrielle qui marque le début de l'amélioration des moyens de transport. Ainsi la glace est exportée depuis des lacs gelés en hiver pour approvisionner ces glaciers. Malheureusement la pollution des lacs pose un problème d'hygiène sanitaire qui provoque le déclin de cette industrie. Il a fallu opter pour la réfrigération mécanique.

La réfrigération artificielle a vu le jour en 1755 lorsque William Cullen, médecin écossais devenu chimiste, produit de la glace par évaporation d'eau à basse pression. En 1834, Jacob Perkins invente un système frigorifique à compression de vapeur utilisant de l'éther éthylique en circuit fermé. Ce dernier comprend les mêmes équipements que les réfrigérateurs actuels. Depuis, les recherches pour obtenir des systèmes réfrigérants toujours plus performants ne cessent de croître et continuent encore à notre époque. Dès le début du ^{xx}^{ème} siècle, la réfrigération s'impose comme moyen de confort : la climatisation entre d'abord dans les bâtiments industriels avant de s'étendre aux hôtels, cinémas, restaurants et appartements.

Cependant l'utilisation de toutes ces technologies de production du froid nécessite la mise en œuvre de fluides frigorigènes nocifs pour l'environnement mais aussi pour l'homme tels que l'ammoniac, le dioxyde de soufre (1876), le dioxyde de carbone (1881) et le chlorure de méthyle (1920) qui sont utilisés jusqu'en 1930. Ils sont ensuite remplacés par les chlorofluorocarbures (CFC), interdits quelques années plus tard (durant les années 2000) à cause de leur contribution à l'effet de serre et à l'endommagement de la couche d'ozone. L'hydrochlorofluorocarbure (HCFC), un de ses substituts, est actuellement usité de nos jours dans les systèmes de production du froid. Ces dernières substances provoquent, lorsqu'elles sont libérées dans l'atmosphère, les mêmes effets dévastateurs sur l'environnement que son prédécesseur mais à moins grande envergure.

Le grand public est désormais sensibilisé aux risques de changement climatique induit par l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère. En effet, de nombreux rapports font état que la température moyenne à la surface du globe ne cesse de croître depuis le début de l'ère industrielle.

Ainsi, diverses mesures sont prises pour minimiser l'impact de ces GES tels que les protocoles de Montréal (1987) et de Kyoto (1997). Ce dernier stipule que les pays les plus industrialisés et d'autres émergents ont pour engagement de réduire leurs émissions de GES d'ici à 2012.

Il est alors nécessaire de trouver une alternative plus écologique et énergétiquement efficace aux systèmes de réfrigération actuels à compression de gaz. C'est dans ce but que de nombreuses recherches se sont orientées vers d'autres principes tels que la réfrigération thermoélectrique, la réfrigération thermoacoustique et la réfrigération magnétique. Cette dernière utilise l'effet magnétocalorique (EMC) commun aux matériaux magnétiques et s'avère particulièrement intéressante pour son utilisation à température ambiante pour des applications de climatisation et de réfrigération industrielles et domestiques. En effet, l'utilisation de matériaux magnétocaloriques, plus efficaces pour la production du froid, permet de s'affranchir des fluides frigorigènes constitués de GES au profit de l'eau ou de l'alcool. De nombreux matériaux magnétiques font l'objet de recherche depuis les années 1900 comme le gadolinium ou les alliages $Gd_5(SiGe)_4$ qui sont actuellement les références en ce domaine.

Parmi les matériaux prometteurs, les alliages $La(Fe,Si)_{13}$ qui cristallisent dans une structure cubique de type $NaZn_{13}$, présentent un grand intérêt car en plus de posséder un effet magnétocalorique supérieur aux composés à base de gadolinium, ils possèdent de nombreux avantages : les matériaux qui les constituent sont peu chers (à l'inverse du Gd pur $> 3000 \text{ €/kg}$) et leurs propriétés magnétiques et magnétocaloriques peuvent être facilement ajustées en jouant sur la concentration en silicium, en substituant le fer par un autre métal de transition ou en procédant à l'insertion d'éléments légers tels que l'azote, l'hydrogène ou le carbone.

C'est donc sur les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ ($1,2 \leq x \leq 2,2$) que portent les travaux de cette thèse. Cette étude a essentiellement été consacrée à l'amélioration des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de ces alliages, lesquels ont été synthétisés par broyage mécanique à haute énergie, méthode de synthèse qui jusque là n'avait pas encore été utilisée pour ce type de composé. Dans le cadre de la recherche de matériaux magnétocaloriques innovants, une investigation a également été menée sur les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb).

Dans le chapitre 1, la réfrigération magnétique sera présentée, des principes magnétiques et magnétocaloriques qui la régissent jusqu'aux différents matériaux magnétocaloriques utilisés. Les propriétés magnétiques des alliages de terres-rares et de métaux de transition ainsi que leur comportement sous atmosphère d'hydrogène seront exposés. Ensuite, les propriétés structurales et magnétiques des composés intermétalliques $La(Fe,Si)_{13}$ et $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb) seront passées en revue.

Le chapitre 2 détaillera tous les moyens expérimentaux mis en œuvre pour la synthèse et les analyses structurales et magnétiques des composés intermétalliques, de leurs hydrures et de leurs carbures.

Le chapitre 3 fera état de la recherche des conditions adéquates de synthèse des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ ($1,2 \leq x \leq 2,2$) par broyage mécanique à haute énergie pour laquelle une importante partie de ces travaux a été consacrée. Les résultats issus des analyses structurales et magnétiques seront présentés et discutés.

Une autre grande partie de cette thèse a été dédiée à l'amélioration des propriétés magnétocaloriques des composés intermétalliques par l'insertion d'hydrogène et de carbone dont les résultats obtenus seront présentés et comparés à ceux des composés de départ

dans le chapitre 4.

Alors que l'effet isotopique des composés $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4,2}$ ($R =$ terre-rare) à large-ment été étudié dans la littérature, aucune investigation sur le potentiel magnéto-calorique des ces composés n'avaient été effectuées, à l'exception des hydrures et deuté-rures $YFe_2(H,D)_{4,2}$. Le chapitre 5 présentera une étude complète des propriétés magné-tocaloriques des deutérures $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R =$ Er et Tb).

Enfin, la synthèse des différents résultats obtenus permettra de conclure sur les travaux de cette étude et d'en dégager les perspectives.

Chapitre 1

Présentation de l'étude

1.1 La réfrigération magnétique

1.1.1 Historique

Les besoins en réfrigération et en climatisation ne cessent de croître, d'autant plus que la société se modernise. Et malheureusement, les épisodes caniculaires de 1998 et 2003, qui ont eu des conséquences désastreuses sur les bilans démographiques en France (selon l'Institut National de la Statistique et des Études Économiques, l'INSEE) correspondant à ces années n'a fait qu'accroître la demande en systèmes de production du froid. Or, comme il est indiqué dans l'introduction, ils mettent en œuvre des substances frigorigènes qui, une fois relâchées dans l'atmosphère, contribuent à l'augmentation des GES et à la destruction de la couche d'ozone et donc au réchauffement climatique !

La réfrigération magnétique possède un large domaine d'applications, de la réfrigération industrielle à la réfrigération domestique en passant par la climatisation de bâtiments, de véhicules et de toutes autres structures susceptibles d'être réfrigérées, sans oublier la liquéfaction de gaz. Ce type de réfrigération est basé sur la capacité qu'ont les matériaux magnétiques à dégager puis absorber de la chaleur lorsqu'ils sont respectivement soumis à un champ magnétique puis retirés de ce champ. C'est l'effet magnéto-calorique (EMC), découvert en 1881 par E. Warburg [1].

C'est au cours du milieu des années 1920 que P. Debye [2] et W. F. Giaque [3] proposent l'utilisation de sels paramagnétiques pour refroidir à des températures inférieures à 1 K. Pour parvenir à ce résultat, les sels étaient thermiquement isolés puis soumis à un champ magnétique, lequel était supprimé refroidissant ainsi les matériaux. Cette méthode de réfrigération est basée sur la technique du refroidissement magnétique en une étape. C'est la désaimantation adiabatique. Cependant, pour avoir une réfrigération magnétique effective, il est nécessaire de réaliser des cycles. Ces derniers comportent deux étapes [4] :

1. la chaleur générée par le matériau magnétique est expulsée lors de la suppression du champ magnétique (juste comme l'étape de compression d'un gaz dans les systèmes de réfrigération conventionnels),
2. puis lors de la désaimantation, après la suppression du champ, le matériau est mis en contact thermique avec une source froide (ce qui correspond à l'étape de décompression, ou détente, du gaz).

En répétant ces étapes de façon continue, on obtient un cycle de réfrigération magnétique dont les résultats sont plus intéressants que la méthode de désaimantation adiabatique.

tique. Cependant deux difficultés majeures font que l'application de ce type de cycle ne peut encore donner lieu à des réfrigérateurs magnétiques [5]. Dans un premier temps, les matériaux utilisés ne permettent pas de produire une variation d'entropie magnétique suffisante pour réfrigérer sous des champs magnétiques inférieurs à 3 T (le maximum que l'on puisse alors atteindre en laboratoire à cette époque) et deuxièmement, pour les températures de fonctionnement ≈ 10 K, leur importante capacité calorifique réchauffe le contenant, diminuant de ce fait la réfrigération lors de la désaimantation adiabatique. Il a fallu trouver des cycles plus performants ainsi que des matériaux plus adaptés.

En 1976, G. V. Brown [6] réussit à s'affranchir de ces problèmes en utilisant comme matériau réfrigérant une mole de gadolinium pur, sous forme de fines feuilles d'un millimètre d'épaisseur, ainsi qu'une solution composée à 80 % d'eau et 20 % d'alcool éthylique (éthanol) comme fluide calorifique sous un champ magnétique de 7 T. La différence de température atteinte entre la source froide ($T_{fr} = 272$ K) et la source chaude ($T_{ch} = 319$ K) après 50 cycles est de 47 K ce qui jusque là n'avait pas encore été possible. Ces résultats ont été obtenus grâce au gadolinium qui possède une température de Curie (voir partie 1.4.2) élevée ($T_C = 294$ K) mais également grâce à l'utilisation d'un nouveau type de cycle : le cycle de réfrigération magnétique active à régénération (*active magnetic regenerative refrigeration*, AMRR) qui est présenté partie 1.1.2.

Depuis, de nombreux travaux ont été effectués sur l'utilisation de la réfrigération magnétique pour la liquéfaction d'hydrogène gazeux notamment par C. B. Zimm *et al.* [7, 8, 9].

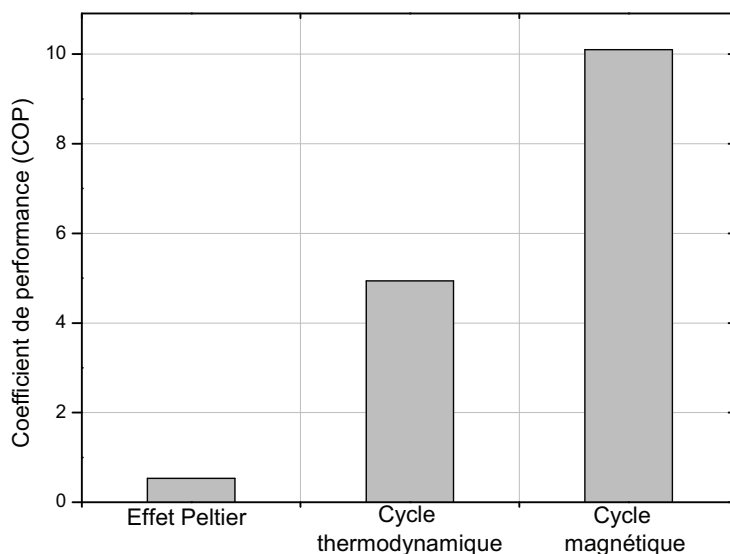


FIG. 1.1 – Coefficient de performance ($COP = \text{énergie utile}/\text{énergie fournie}$) des différentes techniques de production du froid [10]. Plus le COP est élevé et plus le système est performant.

Bien qu'il n'existe que des prototypes de réfrigérateurs magnétiques [11], de nombreuses recherches sont effectuées, encore à notre époque, sur ce sujet car ce type de réfrigération possède bien des avantages [4, 10] :

- un réfrigérateur magnétique est environ vingt fois plus petit qu'un réfrigérateur classique pour une puissance froide équivalente car le volume d'un gaz est ≈ 20 L/mol alors que celui d'un métal ou d'un intermétallique est de 0,02 L/mol. Donc, avec 5 kg ($\approx 0,8$ litre) de matériau magnétique il est possible de réaliser un réfrigéra-

teur d'une puissance de 13 kW (ce qui représente deux fois celle d'un climatiseur domestique),

- une absence de polluants atmosphériques tels que les HCFC, les fluides caloporteurs étant des mélanges d'eau et d'alcool,
- une absence de bruit et de vibration car il n'y a plus de compresseur,
- une grande efficacité thermodynamique car selon de nombreux scientifiques et ingénieurs, 60 % de l'énergie peut être conservée lors des cycles magnétiques par rapport à un cycle de Carnot (40 % pour le meilleur des systèmes à compression/décompression de gaz), d'où un rendement plus élevé (figure 1.1).

Néanmoins, il est important de garder en mémoire que cette étude se focalise sur la réfrigération magnétique à température ambiante et plus précisément sur les matériaux magnétiques présentant un effet magnétocalorique important aux alentours de la température ambiante (voir partie 1.3).

1.1.2 Cycle de réfrigération magnétique active à régénération

C'est grâce à l'utilisation de cycles de réfrigération magnétique active à régénération (AMRR) que la réfrigération magnétique semble plus aboutie qu'elle ne l'ait jamais été. En effet, elle permet d'exploiter au mieux l'EMC des composés pour obtenir des écarts de températures élevés entre la source chaude et la source froide d'un système de production de froid. Le premier cycle AMRR a été décrit par J. A. Barclay [12, 13, 14] et est identique à celui utilisé pour les machines à gaz [15]. Il est à noter qu'en dehors des cycles AMRR, il en existe d'autres types (le cycle magnétique de Carnot, le cycle magnétique de Stirling), néanmoins, seuls deux sont applicables à la réfrigération magnétique à température ambiante : le cycle Ericsson et le cycle Brayton [16], tous deux de type AMRR.

Le terme "active" signifie que le champ magnétique est appliqué puis supprimé, à l'inverse des réfrigérateurs passifs qui fonctionnent uniquement lors de la désaimantation du matériau magnétique à champ nul. Un récupérateur, ou régénérateur, est un dispositif thermique qui absorbe la chaleur du fluide calorifique puis, qui la lui restitue en fonction de l'étape du cycle. Dans ce type de cycle, le régénérateur est constitué par le matériau réfrigérant lui-même (ce dernier fait peut également justifier l'utilisation du terme active). Ainsi, la direction du fluide calorifique doit être synchronisée avec les variations du champ magnétique afin qu'il permette au matériau de garder un gradient de température stable pour assurer l'effet de régénération.

Le principe de fonctionnement d'un réfrigérateur qui utilise un cycle AMRR peut être décrit en quatre étapes [10, 16], lesquelles sont schématisées et comparées à celles des systèmes classiques à gaz figure 1.2 :

1. lors de l'augmentation adiabatique du champ magnétique de H_0 à H_1 , la température du matériau régénérateur augmente d'une certaine valeur ΔT ,
2. le champ est maintenu à H_1 et par un processus à champ constant (isochamp), la chaleur dégagée est évacuée par le fluide circulant de la source froide à la source chaude,
3. lorsque l'on supprime le champ (lors d'un processus adiabatique), de H_1 à H_0 , le matériau est désaimanté et sa température diminue de ΔT ,

4. la chaleur du fluide, circulant de la source chaude vers la source froide, est alors absorbée par le matériau.

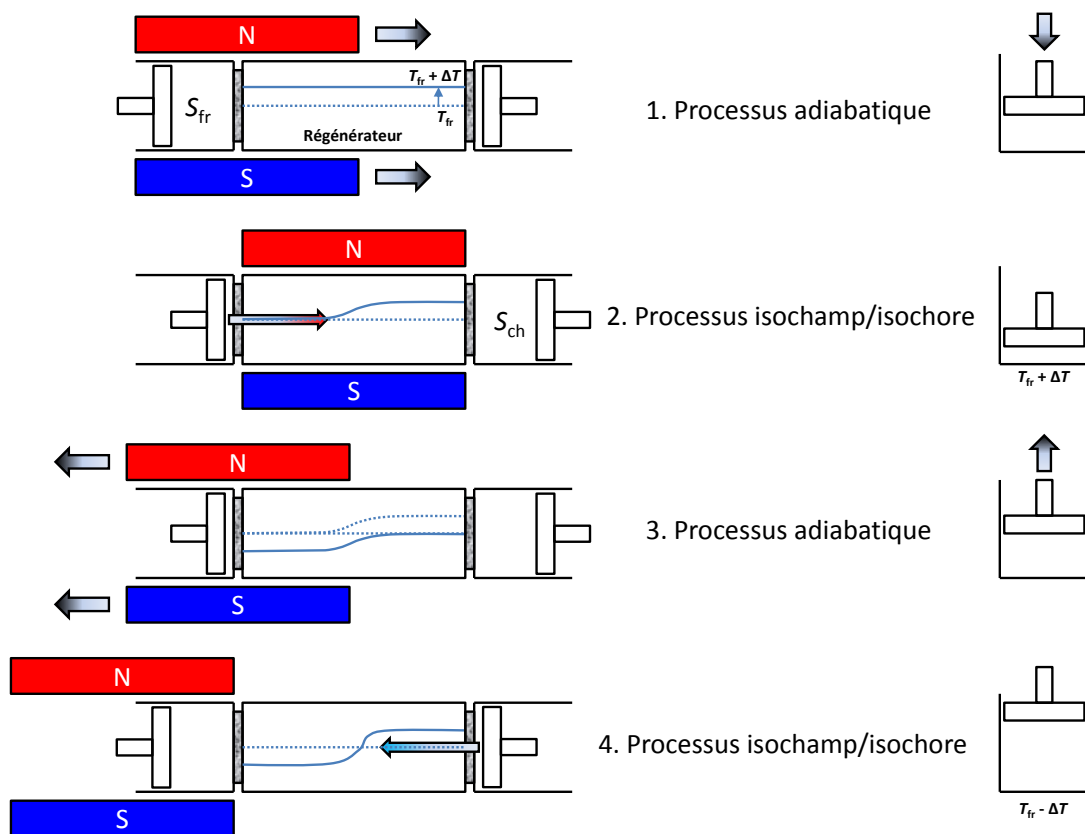


Fig. 1.2 – Schéma du cycle AMRR comparé au cycle à compression/décompression des machines à gaz. Le fluide caloporteur circule de la source chaude (S_{ch}) à la source froide (S_{fr}) et vice versa en fonction des étapes, permettant au matériau magnétique, qui est aussi le régénérateur, de garder un gradient de concentration constant entre sa température la plus froide (T_{fr}) et celle la plus chaude ($T_{ch} = T_{fr} + \Delta T$).

En fonction de l'écart de température que l'on souhaite obtenir entre les deux sources, plus d'un composé magnétique peut être nécessaire. Prenons comme exemple le cas du Gd. Pour avoir un EMC efficace, il faut se placer dans un domaine de température qui couvre environ 25 K avant et après la température de Curie à un champ donné (domaine qui varie en fonction du matériau considéré). Ce qui correspond à une gamme de températures allant de ≈ 270 K à 340 K pour une variation du champ magnétique de 0–5 T. Donc, pour refroidir à partir de la température ambiante jusqu'à 270 K (-3°C), il n'est pas nécessaire d'avoir un autre matériau réfrigérant, ce qui est tout à fait convenable pour des applications domestiques et automobiles. Mais pour des applications qui nécessitent des températures inférieures à 270 K, il est indispensable d'associer au Gd un autre matériau. Ainsi, en utilisant un alliage à base de Gd tel que le $\text{Gd}_{0,73}\text{Dy}_{0,27}$ qui possède une T_C inférieure à celle du Gd, il est possible d'atteindre des températures proches de 265 K (-8°C). Par conséquent, il est possible d'étendre le domaine de températures de fonctionnement d'un réfrigérateur magnétique [4]. Évidemment, l'ajout de matériaux réfrigérants supplémentaires entraîne un surcoût que ne méritent pas forcément les performances finales du réfrigérateur.

1.1.3 Critères de sélection

L'efficacité et la rentabilité d'un réfrigérateur magnétique dépendent subséquemment du matériau, du fluide, du type d'aimant et du cycle utilisés. Mais la prise en considération de certaines conditions importantes est inéluctable lors de la sélection du matériau. Quelques unes sont listées ci-dessous [10, 16, 17] :

- il doit posséder une importante variation d'entropie magnétique, par conséquent une importante variation de température adiabatique,
- une T_C comprise dans le domaine de températures de fonctionnement du réfrigérateur pour y garantir un EMC efficace,
- une faible chaleur spécifique et une conductivité thermique élevée pour améliorer les échanges de chaleur avec le fluide
- une faible rugosité pour réduire les pertes de charge,
- une faible porosité pour éviter le volume mort.

Ainsi, il existe des critères qui sont intrinsèques au matériau, lesquels sont influencés par le champ, et d'autres qui concernent sa géométrie ainsi que la nature du fluide caloporteur.

1.1.4 Quelques exemples

Afin de démontrer la faisabilité et la compétitivité des réfrigérateurs magnétiques pour une large gamme d'applications, des prototypes ont été réalisés. La plupart d'entre eux sont basés sur des cycles AMRR. Le premier démonstrateur de réfrigération magnétique à température ambiante a été mis au point en 1998, résultant d'un projet de trois ans, par les laboratoires Ames et Astronautics Corporation of America (ACA) [18]. Ce dernier fonctionne avec des champs magnétiques allant jusqu'à 5 T en utilisant un aimant supraconducteur. Le Gd pur est utilisé comme matériau réfrigérant et l'eau comme fluide caloporteur. Ce dispositif délivre une puissance de réfrigération de 600 W sous un champ magnétique de 5 T avec un COP approchant 10. Pour une gamme de températures de travail comprise entre 281 K et 291 K, il atteint 60 % de l'efficacité du cycle de Carnot pour cette même valeur de champ. Cette gamme de température peut être élargie mais entraîne la diminution de la puissance de réfrigération, du COP et de l'efficacité par rapport à celle du cycle de Carnot. Ce démonstrateur a fonctionné pendant 5000 heures durant 18 mois.

Suite au succès du précédent prototype, de nombreuses recherches ont été effectuées dans le but de l'améliorer. ACA orienta ses travaux vers des dispositifs plus pratiques et moins encombrants utilisant un aimant permanent comme source de champ. Ainsi, le second démonstrateur de réfrigérateur magnétique à température ambiante fut achevé en 2001, également après un projet de trois ans, par ACA [19]. Il se compose d'un disque sur lequel est disposé le matériau réfrigérant, constitué par un alliage de type GdEr, en rotation à travers un champ magnétique de 1,5 T fourni par un aimant permanent $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Le fluide caloporteur utilisé est de l'eau. La gamme de température de travail maximale atteinte est de 25 K pour une puissance réfrigérante maximale de 50 W. Ce dispositif fonctionna pendant 1500 heures entre 2001 et 2007. L'alliage $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}\text{H}_1$ fut ensuite testé comme matériau réfrigérant et présenta des performances similaires au composé à base de Gd [20].

Depuis, le nombre de réfrigérateurs magnétiques construits et testés augmentèrent graduellement chaque année jusqu'à atteindre 29 appareils en 2007 [11].

1.2 L'effet magnétocalorique

1.2.1 Les propriétés fondamentales

L'effet magnétocalorique (EMC), découvert par E. Warburg en 1881 lorsqu'il constata l'échauffement du fer métallique sous l'application d'un champ magnétique [1], est une propriété intrinsèque aux matériaux magnétiques. Il peut être simplement décrit comme correspondant à une variation réversible de la température d'un matériau lorsque ce dernier est soumis à une variation de champ magnétique [16] comme le montre la figure 1.3.

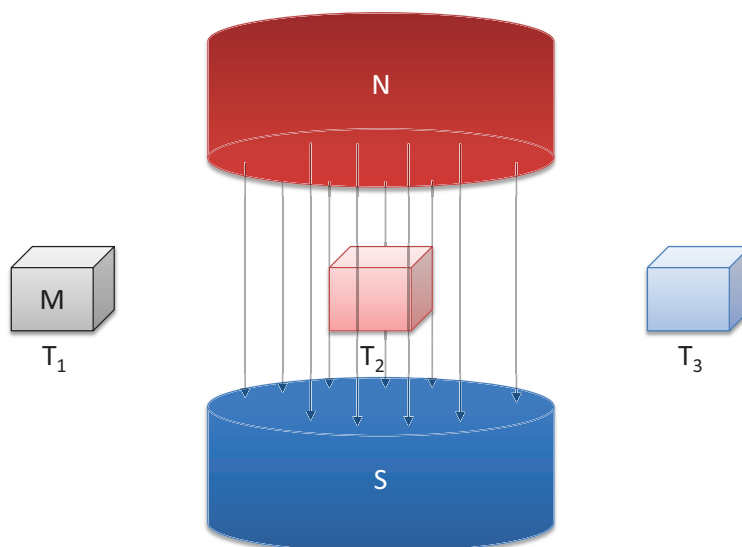


Fig. 1.3 – Schéma de principe de l'effet magnétocalorique. T_1 est la température initiale du matériau magnétique M , sa température augmente à T_2 sous l'effet du champ magnétique puis, lorsque celui-ci est supprimé, atteint la température T_3 tel que $T_3 < T_1 < T_2$.

Cet effet résulte du couplage entre les moments magnétiques des électrons localisés ou itinérants (voir partie 1.4) d'un composé avec un champ magnétique, lequel va altérer la partie magnétique ΔS_M de l'entropie totale ΔS (constituée également d'une contribution électronique ΔS_E et du réseau ΔS_R) du système [21, 22, 23, 24]. Lorsqu'une substance paramagnétique ou ferromagnétique aux alentours de sa température d'ordre (T_C) est exposée à une variation de champ magnétique ΔH telle que $\Delta H = H_1 - H_0 > 0$, où H_1 et H_0 sont respectivement le champ final et le champ initial, le désordre des spins électroniques diminue entraînant la chute de ΔS_M , au cours d'un processus réversible de désaimantation isotherme (ou adiabatique) de telle sorte que $\Delta H < 0$, l'entropie à champ nul est rétablie.

Lors des étapes d'aimantation ou de désaimantation adiabatiques, la somme de l'entropie électronique et de celle du réseau du système vont évoluer à l'inverse de la variation de l'entropie magnétique, occasionnant l'augmentation ou la diminution de la température et conduisant à une variation adiabatique de la température ΔT_{ad} .

Ainsi, ΔS_M et ΔT_{ad} sont les deux grandeurs quantitatives de l'EMC. Leurs évolutions en fonction d'une variation de champ magnétique est présentée figure 1.4. On peut constater qu'elles sont fonction de la température initiale et de la variation du champ magnétique.

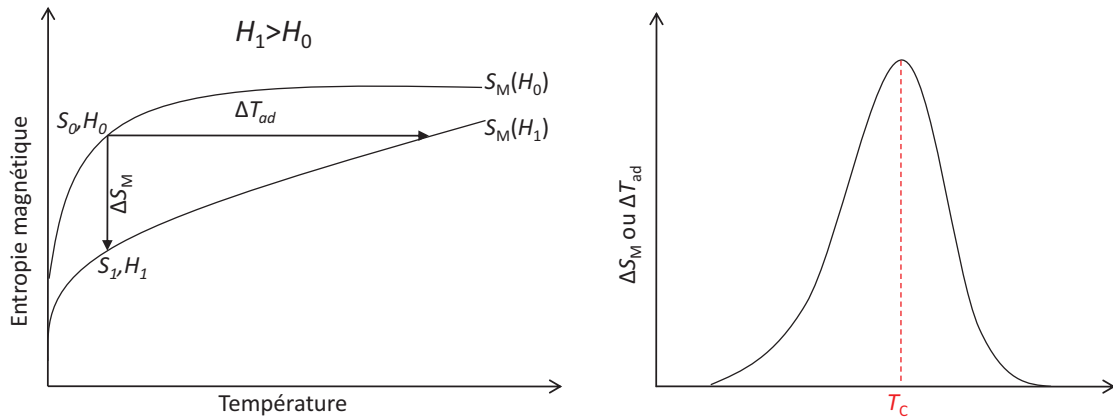


FIG. 1.4 – Évolution des grandeurs thermodynamiques ΔS_M et ΔT_{ad} relatives à l'EMC sous l'effet d'une variation d'un champ magnétique.

Afin de mieux comprendre le sens physique de ce phénomène, il n'est pas superflu de se remémorer les propriétés thermodynamiques d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique H . Dans ce cas, l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs, G , permet de décrire le système :

$$G = U - TS + PV - MB \quad (1.1)$$

où G : énergie de Gibbs

U : énergie interne

T : température

S : entropie

P : pression

V : volume

M : aimantation

B : induction magnétique ($B = \mu_0 H$).

Si l'on considère que le matériau ne subit aucune variation de volume et que les effets dus à la pression sont négligeables, on obtient donc la différentielle totale :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)dB = -MdB - SdT \quad (1.2)$$

avec :

$$\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right) \quad (1.3)$$

Les dérivées partielles secondes croisées d'une différentielle exacte étant identiques, on obtient la relation de Maxwell suivante :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (1.4)$$

d'où :

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \int_{B_{\min}}^{B_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (1.5)$$

L'équation 1.5 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 1.4 avec celle de $TdS = T(\partial S/\partial T)_B dT + T(\partial S/\partial B)_T dB$, on obtient que l'augmentation infinitésimale adiabatique de la température dans le cas d'un processus réversible adiabatique et isobar est :

$$dT = -\left(\frac{T}{C_B}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (1.6)$$

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_B) à champ constant. L'intégration de l'équation 1.6 donne alors l'expression de l'EMC :

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta B) = -\frac{T}{C_B} \int_{B_{\text{min}}}^{B_{\text{max}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (1.7)$$

La connaissance des équations 1.4 à 1.7 est essentielle pour comprendre le comportement des matériaux magnéto-caloriques et celles-ci servent également d'indicateurs dans la recherche de composés toujours plus performants. Ainsi, de nombreuses informations sont à y extraire :

- l'aimantation diminue lorsque la température augmente, $(\partial M/\partial T)_B < 0$, donc ΔS_M devrait être négatif et ΔT_{ad} positif,
- pour les composés ferromagnétiques, la valeur maximale de $|(\partial M/\partial T)_B|$ est atteinte à T_C , ce qui signifie que l'évolution de ΔS_M en fonction de la température décrit un pic dont le maximum est à T_C ,
- le comportement de ΔT_{ad} est similaire à celui de ΔS_M , c'est-à-dire qu'il diminue graduellement de part et d'autre de la température d'ordre (figure 1.4),
- pour une valeur de ΔS_M donnée, ΔT_{ad} sera plus important à une température plus élevée et pour une faible capacité calorifique.

De plus, la valeur de $|\Delta S_M|$ donne accès à un autre critère important pour la sélection de matériaux magnéto-caloriques : la capacité de réfrigération ou encore la puissance froide relative (que l'on notera RCP pour *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 et est définie, pour un champ magnétique donné, selon la relation :

$$RCP = -\Delta S_M^{\text{max}} \cdot \delta T^{\text{FWHM}}$$

où ΔS_M^{max} est la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique et δT^{FWHM} la largeur maximale à mi-hauteur du pic de ΔS_M correspondant.

1.2.2 Effet magnéto-calorique géant

Entre les années 1994 et 1997, V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, Jr. [11] firent une incontestable avancée dans le domaine des matériaux magnéto-caloriques. En effet, ils découvrirent que l'alliage de composition $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ présente un effet magnéto-calorique qui est supérieur à celui du Gd d'environ 50 % pour une température d'ordre égale à 270 K (inférieure de 24 K à celle du Gd) [25]. Ils le nommèrent l'effet magnéto-calorique géant.

Cet important EMC est dû au couplage entre une transition de phase magnétique de premier ordre et une variation structurale donc une discontinuité au niveau du volume. Ainsi, le terme $|(\partial M/\partial T)_B|$ (voir équations 1.5 et 1.7) est plus important que dans les cas des composés présentant une transition magnétique de second ordre, tel que le Gd, d'où un EMC notablement plus élevé (figure 1.5). Sa variation thermique en fonction de la température est similaire à celle d'un composé présentant une transition d'ordre deux, à quelques exceptions près : les pics présentent une asymétrie car la gamme de températures à laquelle a lieu l'EMC géant se décale vers les hautes températures lorsque le champ magnétique appliqué augmente et ils sont également plus fins.

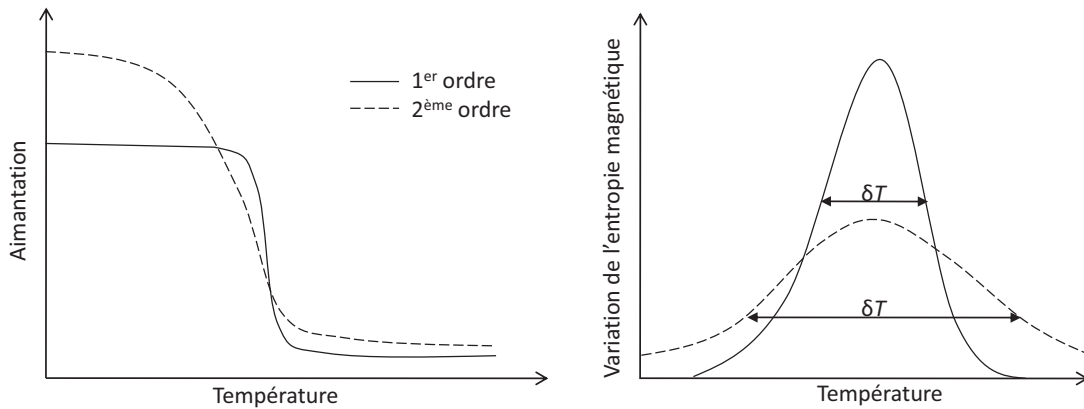


FIG. 1.5 – Évolution thermique de l'aimantation et de la variation d'entropie magnétique en fonction de l'ordre de transition de phase magnétique.

Néanmoins, comme les structures magnétique et nucléaire sont affectées par la variation du champ magnétique, cela implique que la variation d'entropie magnétique contient un terme en plus correspondant à la contribution due aux modifications structurales ΔS_{st} [23] :

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \int_{B_{\min}}^{B_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB + \Delta S_{st}$$

Cette contribution ne peut pas être séparée de $\Delta S_M(T, \Delta B)$ lors de la détermination de l'EMC car elle contribue, tout comme la structure magnétique, aux grandeurs physiques employées dans les équations 1.4 à 1.7. Ainsi, certains travaux démontrent que la valeur de l'EMC pour les composés présentant une transition de premier ordre est surestimée pour des variations de champ inférieures à 5 T [26].

1.2.3 Détermination de l'effet magnétocalorique

L'EMC peut être expérimentalement déterminé de manière directe ou indirecte par mesure calorimétrique ou mesure magnétique.

1.2.3.1 Mesure directe

Cette méthode consiste à mesurer les températures, initiale T_0 et finale T_1 , d'un échantillon, correspondant respectivement aux champs magnétiques H_0 et H_1 . Donc, la diffé-

rence entre ces températures telle que $\Delta T_{\text{ad}} = T_1 - T_0$ est une mesure de l'EMC à une température T_1 donnée.

La mesure se fait à l'aide de capteurs thermiques en contact ou non avec le matériau. Ce dernier peut être statique ou se déplacer à l'intérieur puis l'extérieur d'un champ magnétique uniforme engendré par un aimant permanent ou supraconducteur fixe. Cependant, l'utilisation de ce type de système limite le domaine de champ magnétique auquel on peut avoir accès de 0,1 T à 10 T. Des systèmes plus élaborés, mettant en œuvre l'utilisation de champs magnétiques pulsés, l'échantillon étant fixe, font état de mesure de l'EMC entre 1 T et 40 T.

La précision des techniques de mesures expérimentales dépendent des erreurs en thermométrie, du réglage du champ, de la qualité d'isolation de l'échantillon (ce qui peut être une source critique d'erreurs dans le cas où l'EMC est étendu troublant ainsi les conditions adiabatiques), de la qualité du système de compensation des effets du changement de champ sur la lecture de la température par le capteur. En prenant en considération tous ces facteurs, les erreurs de mesure sont estimées entre 5 à 10 % [10, 24].

1.2.3.2 Mesure calorimétrique

La capacité calorifique mesurée à pression constante en fonction de la température dans un champ magnétique constant, $C(T)_B$, constitue la caractérisation la plus complète d'un matériau magnétique par rapport à la détermination de son EMC [22]. En effet, elle donne accès à toutes les propriétés magnétocaloriques intervenant dans la réfrigération magnétique, à savoir, la capacité calorifique, les variations d'entropie magnétique $\Delta S_M(T, \Delta B)$ et adiabatique de la température ΔT_{ad} . Ces différents paramètres sont liés selon les équations :

$$S_M(T, B = 0) = \int_0^T \frac{C_0(T)}{T} dT + S_0$$

$$S_M(T, B \neq 0) = \int_0^T \frac{C_B(T)}{T} dT + S_{0,B}$$

où S_0 et $S_{0,B}$ sont les entropies à température nulle. Pour les systèmes condensés, ces deux termes sont égaux ($S_0 = S_{0,B}$) [27]. On peut alors définir les deux grandeurs quantitatives de l'effet magnétocalorique :

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = S_M(T, 0) - S_M(T, B)$$

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta B) = \frac{T}{C_B(T)} \Delta S_M(T, \Delta B)$$

La précision sur la détermination de l'EMC est dépendante des erreurs sur la mesure de la capacité calorifique ainsi que sur le procédé d'enregistrement des données. Cette erreur est d'autant plus importante que les valeurs de l'EMC sont basses. Ainsi, en supposant que la précision ne dépend pas du champ magnétique appliqué, l'erreur relative sur $\Delta S_M(T, \Delta B)$ et $\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta B)$ est moins importante pour de plus grandes variations de champ ΔB .

1.2.3.3 Mesure magnétique

Grâce aux mesures expérimentales de l'aimantation du matériau en fonction de la température et du champ magnétique, il est possible d'obtenir la valeur de ΔS_M , à différents champs et températures, après intégration numérique de l'équation 1.5 selon la formule :

$$\Delta S_M(T_i, \Delta B) = - \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B_j) - M_i(T_i, B_j)}{T_{i+1} - T_i} \delta B_j$$

C'est la méthode la plus commode et la plus utilisée pour obtenir rapidement les performances magnéto-caloriques du composé réfrigérant [28]. En général, quand ces mesures indiquent une importante variation de l'entropie magnétique, la variation adiabatique de température est attendue comme étant aussi importante. Ainsi, les matériaux qui possèdent une importante valeur de ΔS_M peuvent être considérés comme prometteurs quant à leur utilisation comme matériau réfrigérant. L'erreur sur le calcul de ΔS_M dépend de celle des mesures de l'aimantation, de la température, et du champ magnétique. Leur accumulation mène à une gamme d'erreurs relatives comprise entre 3 et 10 % [28], laquelle devient plus importante pour les faibles valeurs de ΔS_M .

1.3 Matériaux à effet magnéto-calorique

L'utilisation du Gd comme réfrigérant par G. V. Brown [6], a marqué le début des recherches dans le domaine des matériaux magnétiques pour leur application à la réfrigération magnétique. Depuis, les investigations se sont étendues à de nombreux composés, dont l'EMC est supérieur à celui du Gd. Les différentes familles de composés présentées ci-après, font partie des matériaux prometteurs au regard de leurs aspects chimiques et de leurs applicabilités industrielles.

1.3.1 Gadolinium et alliages à base de Gd

Depuis la première utilisation du Gd comme matériau réfrigérant, de nombreuses recherches ont été effectuées sur des matériaux magnéto-caloriques à base de ce métal ($Gd_{0,74}Tb_{0,26}$ et $Gd_{0,5}Dy_{0,5}$ entre autres) [16, 24]. Le Gd possède une transition de phase magnétique de second ordre de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique aux alentours de sa température de Curie, laquelle est proche de la température ambiante ($T_C = 294$ K). Il est utilisé dans la plupart des prototypes de réfrigérateur magnétique car il répond aux critères nécessaires pour son utilisation comme matériau réfrigérant et est actuellement le seul métal pur possédant un EMC.

Ses variations adiabatiques de température s'élèvent à 6, 12, 16 et 20 K, respectivement pour des variations de champ allant de 0–2, 5, 7,5 et 10 T [16].

Comme indiqué précédemment, la découverte par Pecharsky et K. A. Gschneidner Jr. de l'EMC géant dans les alliages de type $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ($\Delta S_M = 18,4$ J/kg K lorsque $\Delta \mu_0 H = 5$ T à $T_C = 276$ K pour $x = 0,5$), qui présentent une transition de phase magnétique de premier ordre à laquelle est associé un changement de structure cristallographique, marque une avancée sans précédent dans la recherche de matériaux magnéto-caloriques performants [11, 16, 24, 29]. Lorsque $0 \leq x \leq 0,5$ les valeurs de $|\Delta S_M|$ sont environ deux fois plus importantes que celles du gadolinium pour une même variation du champ magnétique. Cependant, ils s'ordonnent magnétiquement à des températures inférieures à celle

du Gd (entre ≈ 30 K et 275 K en fonction de la concentration en silicium et en germanium). Il est donc nécessaire d'augmenter ces températures pour des applications de réfrigération magnétique à température ambiante. Ainsi, en additionnant une certaine quantité de gallium lors de la synthèse de ces alliages, il est possible d'obtenir des températures de Curie proches de 290 K [30].

Mais malgré le fait que ces matériaux soient de bons candidats pour la réfrigération magnétique à l'échelle du laboratoire, il en est tout autre pour une commercialisation à grande échelle car ils présentent de nombreux problèmes d'oxydation, de préparation (aussi bien de synthèse que de mise en œuvre pour leur application à la réfrigération magnétique) et de coût.

1.3.2 Alliages à base de manganèse

1.3.2.1 Composés de type MnAs

Les composés de type MnAs possèdent une transition de phase du premier ordre de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique à 307 K, à laquelle est lié un changement de volume d'environ 2,2 % [31]. La transition inverse a lieu à la température de 317 K. Cela représente un large hystérèse thermique, néanmoins, ces composés présentent un EMC géant, supérieur à celui du $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ($|\Delta S_M| = 30$ J/kg K pour une variation du champ de 0–5 T, alors qu'il n'est que de 18,4 J/kg K pour le $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [32]).

La substitution de l'arsenic par de l'antimoine permet de réduire l'hystérèse thermique et également de modifier la température de Curie. Ainsi, les matériaux $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ tels que $0 \leq x \leq 0,3$ possèdent une variation d'entropie magnétique pouvant atteindre les valeurs de 25 à 30 J/kg K sous une variation de champ de 0–5 T. De plus, en fonction de la concentration en Sb, la T_C peut être ajustée à des valeurs comprises entre 220 K et 320 K sans trop affecter ΔS_M [33, 34].

L'élaboration de ces composés revient peu chère, cependant la forte toxicité de l'arsenic rend les choses un peu plus compliquées car bien que les alliages MnAs soient stables (où l'As ne présente plus d'activité biologique), ce n'est peut-être pas le cas pour les phases secondaires qui peuvent être formées lors de la synthèse de ce dernier.

1.3.2.2 Composés de type $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$

Les travaux réalisés par O. Tegus *et al.* [35] montrent que les composés de type $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ possèdent une importante variation d'entropie magnétique ($|\Delta S_M| = 18,2$ J/kg K pour une variation du champ magnétique de 0–5 T à $T_C = 307$ K) comparable à celle du $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. En jouant sur le rapport entre le phosphore et l'arsenic dans les alliages de type $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$, il est alors possible d'obtenir des températures d'ordre comprises entre 160 K et plus de 300 K. Les recherches menées par O. Tegus *et al.* ont montré que l'augmentation de la concentration en As provoque l'augmentation de T_C tout en diminuant la valeur de ΔS_M [36].

Ces composés présentent un hystérèse thermique uniforme de 4 K lorsque $0,25 \leq x \leq 0,65$. La substitution du fer par d'autres métaux de transition tels que le Cr, Co a également été étudiée dans le but d'améliorer les propriétés magnéto-caloriques de ces matériaux [37].

Tout comme les composés de type MnAs, le coût d'élaboration n'est pas excessif, mais la toxicité de l'arsenic reste toujours un obstacle quant à leur utilisation comme matériaux réfrigérants.

1.3.2.3 Composés d'Heusler

Les alliages d'Heusler sont idéalement de composition Ni_2MnGa bien que leur stœchiométrie puisse varier. Ils présentent également une importante variation de leur entropie magnétique, engendrée par une transition de premier ordre, de même envergure que celle du $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. Pour exemple, le composé $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{23,1}\text{Ga}_{24,3}$ possède un $\Delta S_M = 18 \text{ J/kg K}$ à 300 K pour $\Delta B = 5 \text{ T}$ [38]. Mais bien que ces matériaux soient relativement faciles à synthétiser, leur hystérèse thermique d'environ 6 K et la faible largeur à mi-hauteur des pics de ΔS_M limitent leur utilité.

1.3.3 Les manganites

Les manganites de terres-rares sont connues depuis plus de cinquante ans [39], pourtant ce n'est qu'en 1996 que leurs propriétés magnétocaloriques ont été révélées [40]. Depuis, beaucoup d'attention a été portée sur l'étude de ces manganites qui se composent de plusieurs familles de composés, dont certains possèdent un EMC comparable à celui de Gd. Leurs avantages sont qu'elles ne sont pas chères, qu'elles ne présentent pas de problème d'oxydation et de plus, qu'elles présentent un faible champ coercitif aussi bien qu'une importante résistance électrique.

Le famille de manganite la plus connue est constituée par les perovskites de composition $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Il a été démontré que de petits écarts à la stœchiométrie, tel qu'un déficit en lanthane, entraînent d'importantes variations sur les propriétés magnétiques de ces composés. Par exemple, les composés $\text{La}_{0,8-y}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ présentent une augmentation de leur température de Curie de 182 K à 260 K lorsque y passe de 0 à 0,05 puis reste constant ou bien diminue jusqu'à ce que $y = 0,1$. Concernant ΔS_M , elle augmente de 1,5 J/kg K à 3,8 J/kg K, respectivement lorsque $y = 0$ et 0,03 pour $\Delta B = 1 \text{ T}$ puis parvient à une valeur constante $\approx 2,7 \text{ J/kg K}$ pour $0,05 \leq y \leq 0,1$ [37].

D'autres travaux ont montré que T_C croît également lorsque la concentration en calcium est augmentée ou que d'autres éléments tels que le strontium ou le plomb sont ajoutés mais cela a pour conséquence une chute considérable de la valeur de ΔS_M .

Les grandeurs quantitatives de l'EMC ainsi que les températures d'ordre reportées dans la littérature diffèrent énormément d'un auteur à l'autre pour une même composition [37]. Cela peut être expliqué par le fait que le diagramme de phases des manganites est très complexe [39]. Pour la plupart des manganites de terres-rares, les valeurs de ΔS_M sont inférieures à celle du Gd et aucune corrélation n'a été observée entre l'EMC, les températures de transition et les compositions chimiques comme dans le cas des autres composés. De plus, leur conductivité thermique est très faible, ce qui limite leur utilisation comme matériau réfrigérant.

1.3.4 Composés de type YFe_2

Les phases de Laves sont connues depuis les années 1920 mais ce n'est qu'en 1939 que le terme "phase de Laves" fut utilisé pour décrire ces composés (du nom du chercheur qui, en premier, dévoila leurs caractéristiques et leurs propriétés structurales). Elles font partie des phases de Frank-Kasper possédant des structures topologiquement compactes [41]. Leur formule générale est de type AB_2 (avec A, l'atome qui a le plus grand rayon atomique et B le plus petit) et leur stabilité est fonction de facteurs géométriques (rapport entre

les rayons des atomes A et B) et électroniques (nombre d'électrons de valence). Ainsi, un des critères de stabilité est tel que le rapport des rayons entre les deux éléments est $r_A/r_B \approx 1,225$ [42]. Ils cristallisent dans trois types de structures différentes qui diffèrent uniquement par le type d'empilement des mêmes quatre couches d'atomes. Deux d'entre elles sont de structure hexagonale, respectivement de type $MgZn_2$ (C14) et $MgNi_2$ (C36) et une, de structure cubique de type $MgCu_2$ (C15).

Les intermétalliques de type RM_2 ($R =$ terre-rare et $M = Fe, Co$) cristallisent dans la structure cubique de type C15. Parmi eux, les composés RCO_2 avec $R = Dy, Ho$ et Er ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis qu'il a été découvert qu'ils sont proches de l'instabilité magnétique. Ces composés présentent, en effet, un métamagnétisme des électrons itinérants auquel est associé une transition magnétique de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique de premier ordre [43]. Juste en dessous de leur température de Curie, il a été observé une expansion volumique atypique, laquelle a été reportée et expliquée par R. Minakata *et al.* [44]. La gamme de leur température d'ordre s'étend de ≈ 20 K à 400 K [45] et ils possèdent une variation d'entropie magnétique importante du même ordre que celle de l'intermétallique $Gd_5Si_2Ge_2$, bien que leur variation adiabatique de température soit inférieure à la plupart des matériaux magnétocaloriques étudiés (voir figure 1.14) [37].

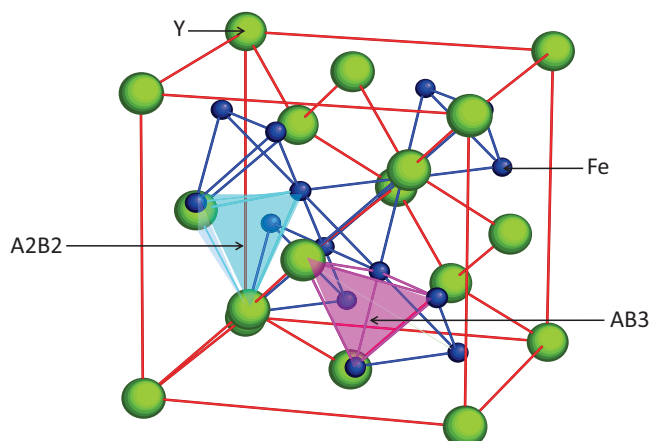


FIG. 1.6 – Structure cubique de type $MgCu_2$ (C15) de l'intermétallique YFe_2 . Les sites interstitiels A2B2 et AB3 occupés par les atomes d'hydrogène (deutérium) lorsque la capacité est inférieure à $3,5 H(D)/f.u.$ y sont indiqués.

Un grand intérêt a été porté au composé YFe_2 qui cristallise également dans une structure cubique de type C15 (figure 1.6). Il est capable de stocker de grandes quantités d'hydrogène. Il possède trois types de sites interstitiels de géométrie tétraédrique susceptibles d'accueillir les atomes d'hydrogène (deutérium) : les sites A2B2, AB3 et B4. Seuls les deux premiers, représentés sur la figure 1.6, sont occupés. D'abord uniquement les sites A2B2 jusqu'à ce que la concentration de $3,5 H(D)/f.u.$, puis les sites AB3 commencent à être remplis au-delà. Ainsi, cette phase peut absorber jusqu'à $5 H/f.u.$, en adoptant différentes structures cristallographiques à mesure que son volume augmente, comme le montre la figure 1.7. Ces structures proviennent de l'abaissement de symétrie de la phase C15 engendré par l'insertion des atomes interstitiels. Pour plus de détails concernant leurs propriétés cristallographiques, il est intéressant de se référer aux articles suivants [46, 47, 48].

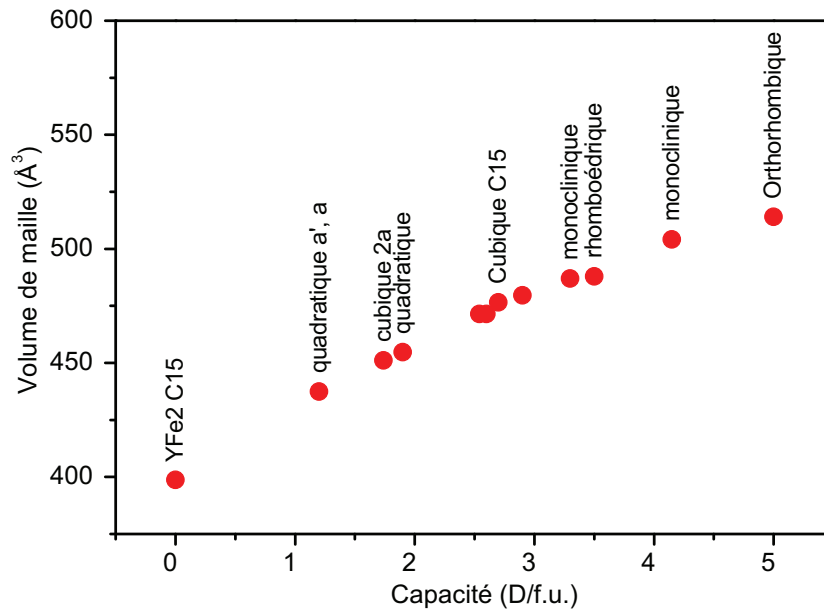


FIG. 1.7 – Évolution de la structure cristalline des composés YFe_2D_y en fonction de la concentration en atomes de deutérium (hydrogène) [46].

Cette importante capacité de stockage induit des propriétés magnétiques originales. Ainsi, depuis peu, un comportement magnétique similaire à celui des composés RCo_2 a été découvert dans les hydrures et deutérides $YFe_2(H,D)_y$ tel que $4,0 \leq y \leq 4,5$. En effet, les hydrures de structure monoclinique (ou phase γ) se trouvent proches de l'instabilité magnétique et de plus, présentent un effet isotopique important sur leurs propriétés structurales et magnétiques pour une concentration critique de 4,2 H(D)/f.u. [49, 50]. Cette valeur correspond à la limite au-delà de laquelle l'influence de l'effet volumique engendré par l'insertion d'atomes interstitiels devient moins importante que celle de l'effet chimique relatif à la création de nouvelles liaisons Fe–H sur les propriétés magnétiques.

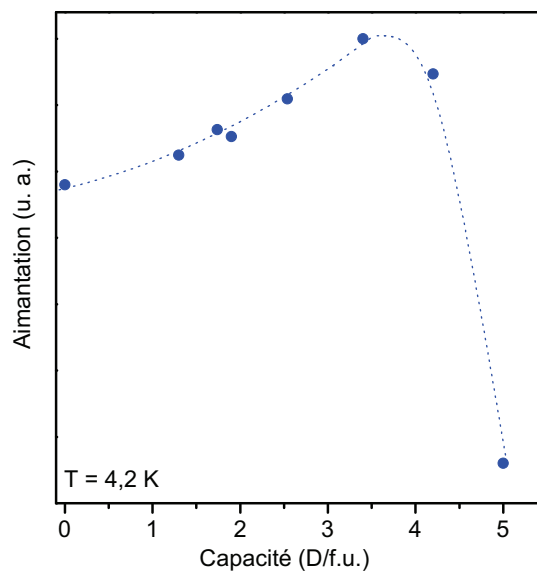


FIG. 1.8 – Évolution de l'aimantation en fonction de la concentration en atomes de deutérium (hydrogène) pour les composés $YFe_2D(H)_y$ [51].

Tous deux influent de façons différentes sur les propriétés magnétiques des composés. Le premier provoque l'augmentation de l'aimantation alors que le second la réduit, comme illustré figure 1.8 [51].

Les travaux réalisés par V. Paul-Boncour *et al.* sur les composés $YFe_2D_{4,2}$ et $YFe_2H_{4,2}$ montrent qu'ils possèdent une transition métamagnétique des électrons itinérants induite par la température ou par un champ magnétique appliqué. Cette transition de premier ordre d'un état antiferromagnétique vers un état ferromagnétique a lieu à 90,0 K pour $YFe_2D_{4,2}$ et à 140,1 K pour $YFe_2H_{4,2}$ (l'écart de température est dû à l'effet isotopique) sous un champ magnétique de 1,2 T comme le présente la figure 1.9.

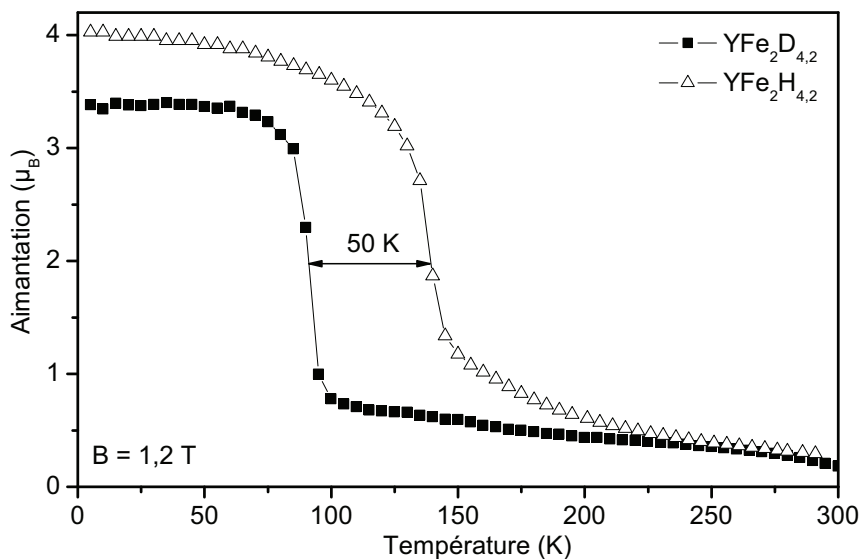


FIG. 1.9 – Évolution thermique de l'aimantation des composés $YFe_2D_{4,2}$ et $YFe_2H_{4,2}$ sous un champ magnétique de 1,2 T [49].

Un important EMC d'une valeur de $\Delta S_M = 10,83 \text{ J/kg K}$ pour le deutériure et $\Delta S_M = 7,11 \text{ J/kg K}$ pour l'hydrure a été observé sous une variation de champ magnétique de 5 T [52] proche de celle du Gd ($10,3 \text{ J/kg K}$ pour $\Delta B = 5 \text{ T}$). Cependant, leurs températures d'ordre, bien inférieures à la température ambiante, rendent impossible l'utilisation de ces matériaux pour la réfrigération magnétique à température ambiante. Il est alors nécessaire d'augmenter ces températures et d'améliorer ces propriétés magnétocaloriques. Dans ce but, la substitution de l'yttrium par une terre-rare a été étudiée dans le cadre de ces travaux de thèse. Les travaux réalisés sont reportés chapitre 5.

1.3.5 Composés de type $La(Fe,Si)_{13}$

C'est en 1937 que J. A. A. Ketelaar [53], E. Zintl et W. Hauke [54] décrivent la structure cristallographique de l'intermétallique $NaZn_{13}$ et de quelques composés homologues AB_{13} (KZn_{13} , KCd_{13} , $CaZn_{13}$, $SrZn_{13}$ et $BaZn_{13}$). Ces derniers cristallisent dans une structure basée sur un réseau cubique à faces centrées (cfc) qui dépend du groupe d'espace $O_h^6-Fm\bar{3}c$. Les différents atomes s'organisent sur trois sites cristallographiques $8a$, $8b$ et $96i$ selon la répartition présentée tableau 1.1. L'atome de sodium est entouré de vingt-quatre atomes de zinc en position $96i$ (Zn^{II}) alors que l'atome de zinc en position $8b$ (Zn^I) se retrouve au centre d'un icosaèdre formé par les douze atomes Zn^{II} dont il est

proche voisin. Cette disposition peut être appréciée figure 1.10 où est présentée la maille cubique de type NaZn_{13} .

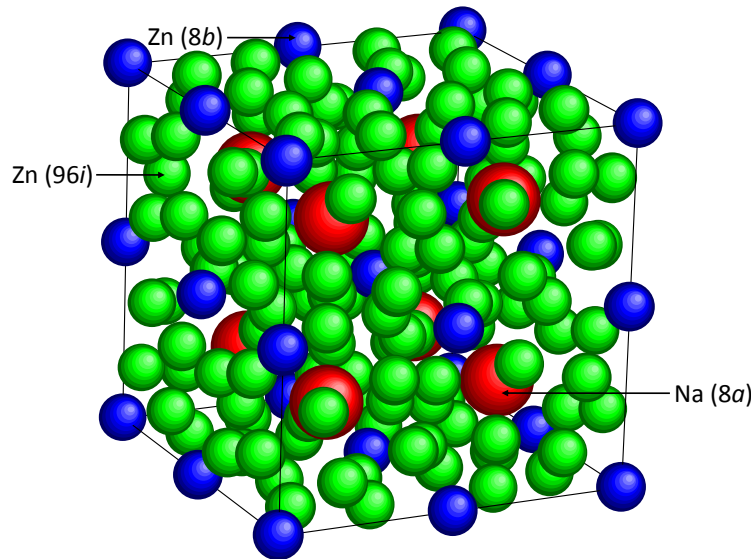


FIG. 1.10 – Structure cubique de type NaZn_{13} .

Groupe d'espace	$Fm\bar{3}c$				
Symbole de Pearson	$cF112$				
Paramètre de maille	$a = 12,2836(3) \text{ \AA}$				
Position de Wyckoff	Atome	x	y	z	
8a	Na	0,25	0,25	0,25	
8b	Zn^{I}	0	0	0	
96i	Zn^{II}	0	0,1192(3)	0,1806(3)	

TABLEAU 1.1 – Données cristallographiques de la phase NaZn_{13} selon [55].

Le composé LaCo_{13} est le seul intermétallique parmi les 45 systèmes binaires terre-rare (T) – métal de transition (M) (avec $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) qui cristallise dans la structure cubique de type NaZn_{13} [56] (phase 1:13). Il est ferromagnétique avec un moment magnétique à saturation de $1,6 \mu_B$ par atome de cobalt et une température de Curie de 1300 K. En dépit du fait que la structure cubique de type NaZn_{13} n'est stable dans aucun des autres alliages binaires T-M, la découverte des propriétés magnétiques de ce composé, dues à l'importante quantité en métal de transition, suggère qu'il n'est pas superflu d'y prêter attention.

Ainsi, depuis les années soixante, de nombreuses recherches portent sur les pseudo-binaires $\text{La}(\text{M}_x\text{Z}_{1-x})_{13}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni et $Z = \text{Al}$ ou Si) depuis que K. Kripyakevich *et al.* ont montré que la substitution d'au moins 10 % du métal de transition (dans le cas du Fe et du Ni) par un autre élément tel que le silicium ou l'aluminium permet de stabiliser la phase 1:13 dans ces alliages [57].

Il est reporté dans la littérature que les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $1,3 \leq x \leq 2,6$ cristallisent dans la structure cubique de type NaZn_{13} [58] avec un paramètre de maille $\approx 11,5 \text{ \AA}$. Au delà, une phase tétragonale apparaît. Toutefois, pour ces composés, la phase

1:13 est très difficile à obtenir, d'autant plus que le La et le Fe ne sont pas miscibles pour les fortes concentrations en Fe au delà de 1733 K. La phase en question est alors issue de la réaction péritectique suivante par mécanisme de germination et croissance :



Cependant, le composé résultant possède dans la majorité des cas une microstructure mixte composée du Fe- α , du La(Fe,Si)₁₃ et du LaFeSi qui est thermodynamiquement plus stable que la phase 1:13 [59, 60]. En général, les intermétalliques de type LaFe_{13-x}Si_x sont obtenus par des méthodes de synthèse classiques de fusion (four à arc ou four à induction) et nécessitent un temps de recuit de 10 à 30 jours entre 1173 K et 1323 K ce qui représente une perte de temps et d'énergie considérable en regard de la qualité des échantillons obtenus. Les travaux réalisés par X. B. Liu *et al.* [61] et A. Yan *et al.* [62] montrent qu'il est possible de réduire ce temps de recuit entre 20 minutes et 2 heures pour la même gamme de températures dans le cas des intermétalliques ayant subi une hypertrempe. Cette méthode de synthèse est nommée *melt-spinning*. T. Liu *et al.* [58] réussirent à obtenir des composés massifs quasi-monophasés en procédant à des recuits d'une heure à beaucoup plus haute température. Le tableau 1.2 montre la proportion de phases en présence dans les composés LaFe_{13-x}Si_x en fonction de la méthode de synthèse.

Méthode de synthèse	Traitement thermique	Phase en présence (% m.)		
		(Fe,Si)- α	LaFeSi	La(Fe,Si) ₁₃
Four à arc	brut	80	29	0
Four à arc	1423 K, 1 h	56	21	23
Four à arc	1473 K, 1 h	19	8	73
Four à arc	1573 K, 1 h	5	4	91
Melt-spinning	brut	59	19	22
Melt-spinning	1273 K, 20 min	4	0	96

TABLEAU 1.2 – Phases en présence dans les intermétalliques La(Fe,Si)₁₃ en fonction des conditions de synthèse [58, 61].

Dans les matériaux La(Fe,Si)₁₃, la disposition des atomes est identique à celle présentée figure 1.10. Le La occupe les sites 8a alors que les sites 96i sont aléatoirement partagés par le Fe et le Si. La plupart des auteurs s'accordent sur le fait que les sites 8b sont totalement occupés par le Fe [63, 64] à l'exception de F. Wang *et al.* [65] pour qui les atomes de Fe et de Si occupent aléatoirement ce site.

T. T. M. Palstra *et al.* mirent en évidence les propriétés magnétiques atypiques des intermétalliques LaFe_{13-x}Si_x [59] et La(Fe_{13-x}Al_x) [66]. Les premiers subissent une transition magnétique de premier ordre de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique (et vice versa) tout en gardant leur structure cubique de type NaZn₁₃. Leurs T_C augmentent de 198 K à 262 K respectivement lorsque $x = 1,5$ et $2,5$ alors que leurs moments magnétiques à saturation diminuent de $2,08 \mu_B$ à $1,85 \mu_B$. En 1999, A. Fujita *et al.* observèrent une importante variation volumique d'environ 1,5 % en dessous de leur température de Curie sous un champ magnétique d'1 T [67]. Cette expansion volumique anormale en dessous de leurs températures d'ordre est semblable à celle des alliages d'Invar ou encore des phases de Laves, tels que les composés RCo₂ et RMn₂ (R = terre-rare) [68] et laisse supposer que ces composés (pour $x \leq 1,7$) présentent une transition métamagnétique des électrons itinérants, suggérant d'intéressantes propriétés magnétocaloriques. Depuis, les

recherches visant à déterminer ces propriétés se sont multipliées et l'existence d'un EMC géant fut reportée. Effectivement, le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ présente une variation d'entropie magnétique, légèrement supérieure à celle du $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, de $\approx 19,4 \text{ J/kg K}$ sous une variation de champ magnétique de 0–5 T à $T_C = 208 \text{ K}$ [37]. Mais bien qu'il soit possible d'augmenter leur température d'ordre en augmentant la concentration en silicium, l'EMC s'en trouve largement réduit comme le montre la figure 1.11. Les alliages substitués à l'aluminium, présentant des propriétés magnétiques plus modestes, font l'objet de moins de travaux que les composés précédents.

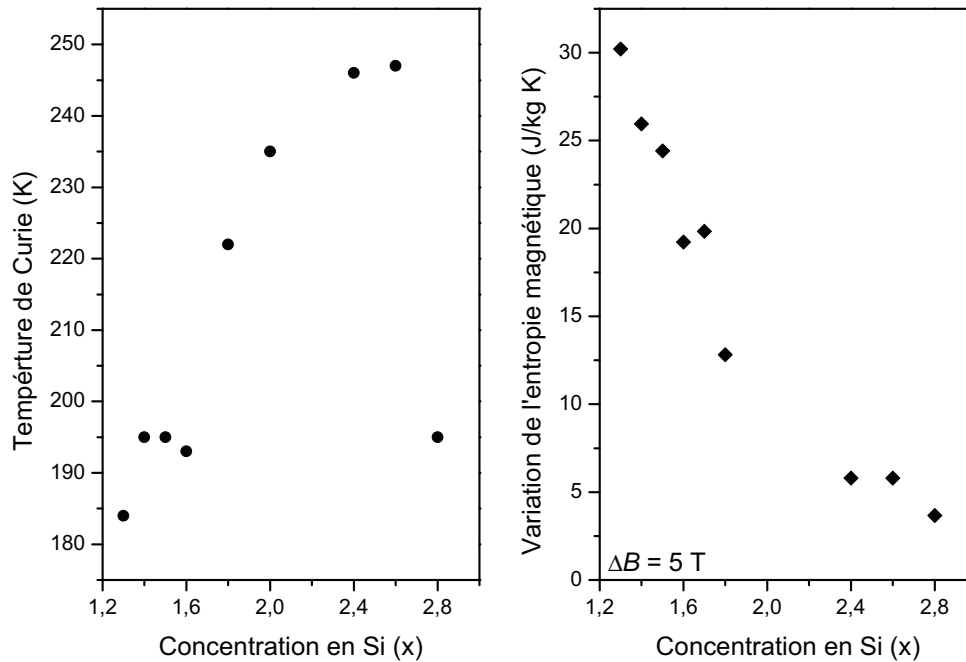


FIG. 1.11 – Évolution de la température de Curie (à gauche) et de la variation de l'entropie magnétique (à droite) en fonction de la concentration en silicium des composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $1,3 \leq x \leq 2,8$ selon [37].

Malgré leur EMC géant, la température d'ordre de ces matériaux reste basse (au maximum $T_C \approx 260 \text{ K}$). Il est alors nécessaire d'augmenter cette température pour des applications de l'EMC à température ambiante. Pour parvenir à cela la substitution de La par une autre terre-rare (Pr, Gd, Er, Nd) a été étudiée par certains auteurs [69, 70, 71, 72]. Cependant ces substitutions ont pour effet de diminuer la valeur de ΔS_M . D'autres recherches ont porté sur l'étude des effets de la substitution du Fe par un autre élément de transition (Co, V, Ni, Cu) sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de ces composés. Les résultats les plus intéressants sont obtenus avec le cobalt. Pour les séries de composés $\text{La}(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ ($0 \leq z \leq 0,10$) et $\text{La}(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ ($0 \leq z \leq 0,08$), la température de Curie augmente linéairement, dans les deux cas, de 210 K pour $z = 0$ à 330 K pour $z = 0,10$. Néanmoins, ΔS_M diminue de $\approx 20,3$ à $10,8 \text{ J/kg K}$ lorsque $z = 0,07$ pour la première série de composés [73] et de $\approx 12,6$ à $6,8 \text{ J/kg K}$ lorsque $z = 0,08$ dans le cas de $\text{La}(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ [74].

L'insertion d'atomes légers tels que l'hydrogène ou le carbone dans les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x(\text{H,C})_y$ est un moyen efficace d'augmenter la température d'ordre sans pour autant affaiblir de façon considérable l'EMC, en tout cas pour les hydrures. Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de ces derniers furent tout d'abord étudiées par Y. F.

Chen *et al.* [75], A. Fujita *et al.* [76] et S. Fujieta *et al.* [77]. Ils découvrirent que la température de Curie augmente linéairement lorsque la concentration en hydrogène augmente indépendamment du rapport Fe/Si. Alors que la valeur de ΔS_M n'est que modérément réduite (voir figure 1.12), celle de ΔT_{ad} augmente d'environ 50 % lorsque y passe de 0 à 1,5. D'après A. Fujita [76], cette différence de comportement entre les deux grandeurs quantitatives de l'EMC s'expliquerait par le fait que la capacité calorifique, C_B , reste constante lorsque y augmente alors que T_C croît, d'où la diminution du rapport C_B/T_C . Or, ΔT_{ad} est proportionnelle au rapport T/C_B (voir équation 1.6), d'où son augmentation rapide lorsque la concentration en atome H augmente. De plus, la nature de la transition n'est pas modifiée pour les composés hydrogénés par rapport aux intermétalliques de départ.

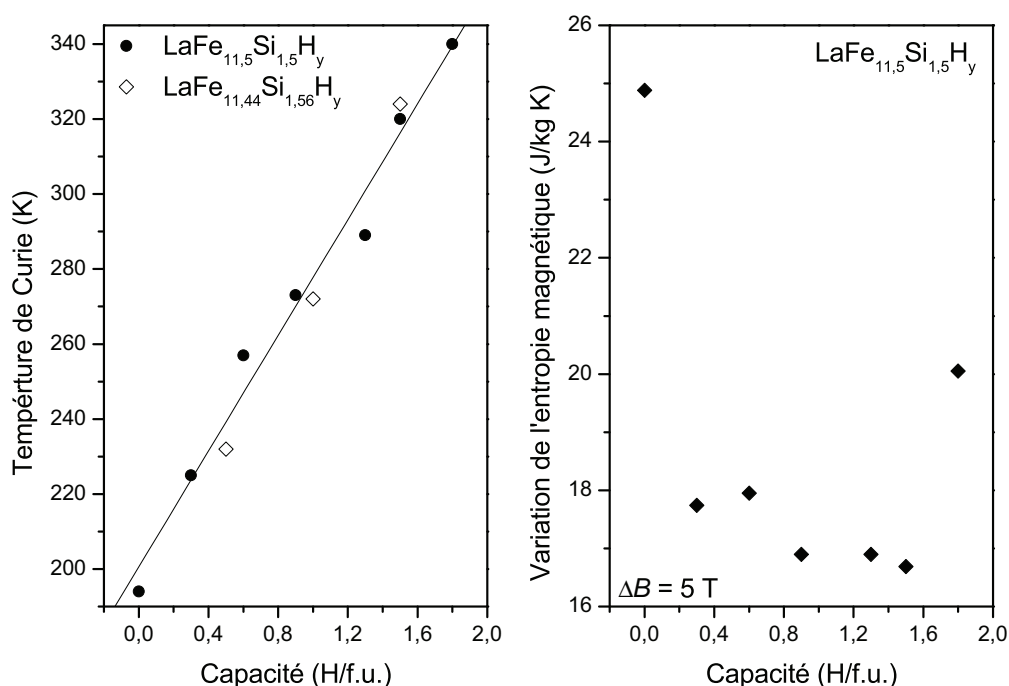


Fig. 1.12 – Évolution de la température de Curie (à gauche) et de la variation de l'entropie magnétique (à droite) en fonction de la capacité en hydrogène pour les composés $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ [37].

Du point de vue cristallographique, l'insertion d'atomes interstitiels ne modifie pas la structure de la phase 1:13 mais entraîne l'augmentation du paramètre de maille a . Les analyses structurales réalisées montrent que l'ajout de trois atomes d'hydrogène par formule unitaire (3 H/f.u.) produit une augmentation du volume de maille $\approx 4,5\%$ [29]. Les travaux effectués par A. Fujita [63] montrent que les positions occupées par ces atomes correspondent à celles des sites 24d de géométrie octaédrique. Ces résultats sont en accord avec ceux de K. Irisawa *et al.* [78], qui démontra que les distances entre atomes proches voisins les plus affectées lors de l'insertion d'atomes H sont les distances $\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{96i}$ jouxtant des sites 24d comme présenté figure 1.13.

Cependant en considérant l'agitation thermique des atomes d'hydrogène, M. Rosca *et al.* [64] démontrèrent qu'ils ne se placent pas exactement au centre du plan formé par les quatre atomes Fe^{96i} mais légèrement en-dessous (ou en-dessus), c'est-à-dire dans les sites 48f. Ce sont des sites octaédriques dont la base est formée par quatre atomes Fe^{96i} et chacun des sommets par un atome de La (figure 1.13). Ce qui signifie qu'ils sont tout à fait identiques aux sites 24d, à l'exception que l'hydrogène se déplace autour de sa position

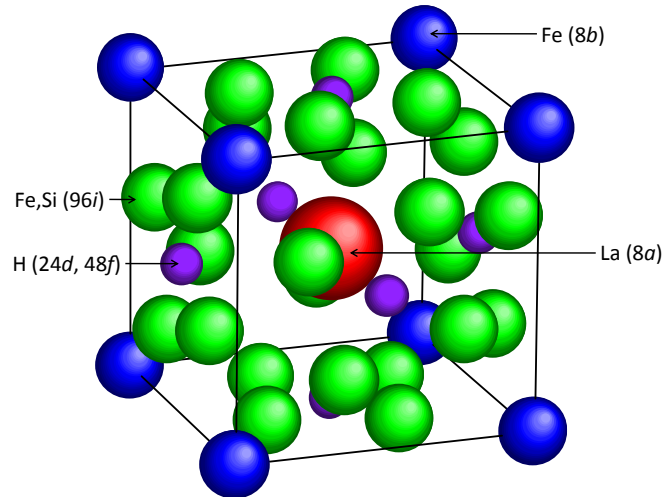


FIG. 1.13 – 1/8 de la maille cubique de type NaZn_{13} .

d'équilibre le long de l'axe La–La permettant ainsi des distances Fe–H acceptables.

À ce jour, seuls J. Wang *et al.* [79] ont étudié les propriétés thermodynamiques de la phase 1:13 en exposant l'intermétallique $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ à une atmosphère d'hydrogène. Ce composé possède une cinétique d'absorption rapide, seulement 20 minutes à 353 K suffisent pour atteindre la saturation. Les composés hydrogénés sont thermodynamiquement stables dans les conditions normales de pression et de température et peuvent être désorbés rapidement pour des températures supérieures à 448 K. Les courbes isothermes pression – composition (voir partie 1.5.2.2) montrent qu'il n'y a pas de plateau d'équilibre, ce qui signifie que l'on est en présence d'une solution solide métal – hydrogène. La capacité en atome d'hydrogène peut être ajustée en changeant soit la pression ou soit la température [80].

Peu de travaux ont été effectués sur les composés $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ carburés [81, 82, 83, 84]. Bien que la température de Curie augmente avec la concentration en atomes carbone, la variation d'entropie magnétique est fortement réduite. Les recherches réalisées par Y. F. Chen *et al.* sur les carbures de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_y$ révèlent que la température de Curie augmente telle que $T_C = 195$ K pour $y = 0$, 225 K pour $y = 0,2$ et 241 K pour $y = 0,5$. Cependant, ΔS_M diminue d'autant plus rapidement que y augmente. Ainsi, $\Delta S_M \approx 24,6$, $\approx 22,8$ et $\approx 12,7$ J/kg K respectivement pour $y = 0$, 0,2 et 0,5 aux températures d'ordre précédemment citées sous une variation de champ magnétique de 0–5 T [81]. La raison de cette diminution de l'EMC est que pour les concentrations en carbone supérieures à 0,4 C/f.u., la transition métamagnétique des électrons itinérants est remplacée par une transition de second ordre. Les mêmes constatations ont été faites par M. Balli *et al.* [85] lors de l'insertion d'azote dans l'intermétallique $\text{LaFe}_{11,7}\text{Si}_{1,3}$.

La figure 1.14 met en évidence les grandeurs quantitatives de l'EMC en fonction de la variation du champ magnétique de certains composés magnétocaloriques. On peut constater qu'il n'y a pas forcément un facteur de proportionnalité entre les valeurs de ΔS_M et de ΔT_{ad} . Une importante variation d'entropie magnétique n'est pas synonyme d'une importante variation adiabatique de température.

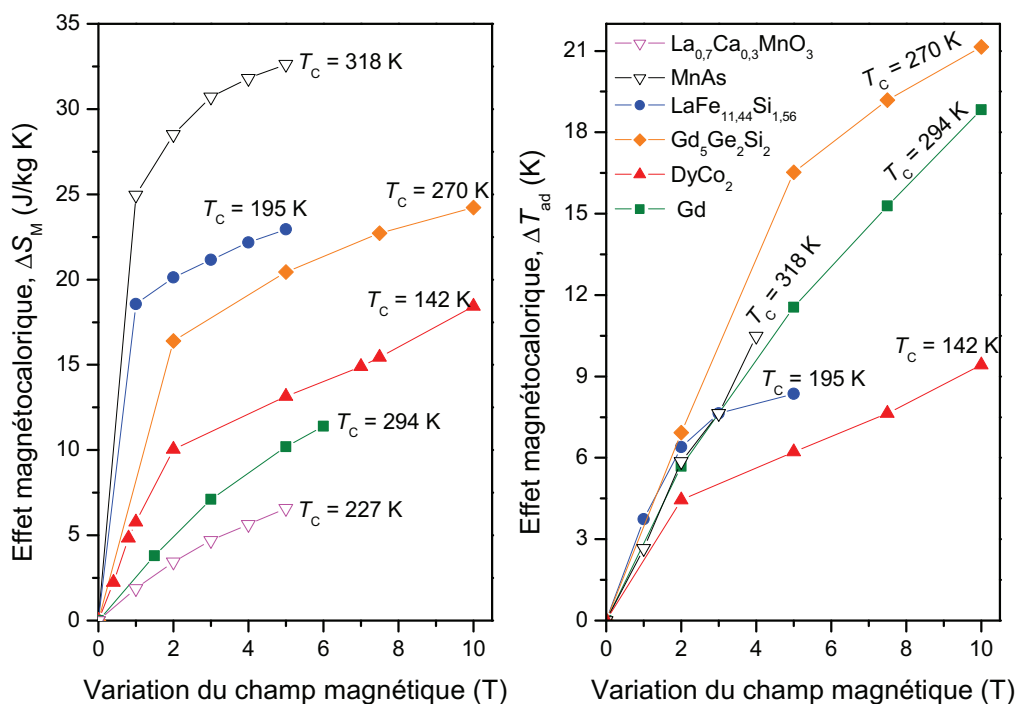


FIG. 1.14 – Variation de l'entropie magnétique (à gauche) et variation adiabatique de température (à droite) en fonction de la variation du champ magnétique pour certains composés magnéto-caloriques [37].

1.4 Les propriétés magnétiques

La détermination des propriétés magnétiques d'un matériau passe tout d'abord par la compréhension des différents mécanismes magnétiques se déroulant de l'échelle atomique jusqu'à l'échelle macroscopique. Il existe deux modèles dans lesquels peuvent être associés ces mécanismes qui sont le magnétisme localisé (description relativement simple des phénomènes magnétiques au sein d'un matériau) s'appliquant aux terres-rares et aux isolants et le magnétisme itinérant. Ce dernier modèle est attribué aux métaux et alliages à base d'éléments de transition $3d$, dans lesquels les électrons de valence se déplacent (ils sont délocalisés) dans tout le matériau induisant un comportement magnétique différent de celui des atomes isolés dont il est constitué. Néanmoins, quel que soit le modèle, la structure magnétique (au niveau microscopique) est régie par les interactions d'échange qui sont capables d'orienter parallèlement ou antiparallèlement les moments magnétiques.

1.4.1 Interactions d'échange

Dans un composé magnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et avec leur environnement. Ainsi, en dessous d'une certaine température critique, il en découle un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme ou l'antiferromagnétisme (voir partie 1.4.2). Si l'on considère deux moments magnétiques m_A et m_B appartenant à deux atomes voisins A et B, il y a interaction d'échange (notion introduite par Heisenberg en 1929) entre eux

dont l'énergie d'échange par unité de volume associée est :

$$E_{\text{éch}} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{A, B \neq A} n_{AB} \cdot \vec{m}_A \cdot \vec{m}_B \quad (1.8)$$

ou encore :

$$E_{\text{éch}} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_A \vec{m}_A \cdot \vec{H}_A$$

avec

$$\vec{H}_A = \sum_{B \neq A} n_{AB} \cdot \vec{m}_B$$

où $E_{\text{éch}}$: énergie d'échange

μ_0 : perméabilité du vide ($= 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m)

n_{AB} : coefficient qui peut être négatif ou positif

\vec{m}_A : moment magnétique de l'atome A

\vec{m}_B : moment magnétique de l'atome B

\vec{H}_A : champ local agissant sur A

facteur 1/2 : vient du fait que l'interaction entre paire de moments est comptée deux fois

Ces interactions d'échanges sont très intenses entre atomes premiers voisins et s'atténuent avec la distance. Lorsqu'elles sont positives, une aimantation uniforme est favorisée dans les systèmes ferromagnétiques. Cependant, leur influence est faible à grande distance où elles n'agissent que par effet de chaîne.

Il est à noter que l'équation 1.8 est une description phénoménologique des interactions d'échange entre une paire de moments magnétiques. Elle ne prend en considération que le champ local. En effet, afin d'expliquer le comportement magnétique des composés ferromagnétiques, il convient de prendre en compte le champ moléculaire, c'est-à-dire la valeur moyenne du champ local à une température donnée, modèle introduit par P. Weiss en 1906. Ainsi, l'énergie d'échange moyenne s'écrit :

$$\langle E_{\text{éch}} \rangle_T = -\mu_0 \sum_A \langle \vec{m}_A \rangle_T \cdot \vec{H}_M \quad (1.9)$$

où \vec{H}_M représente le champ moléculaire (ou champ d'échange) tel que :

$$\vec{H}_M = \sum_{B \neq A} n_{AB} \cdot \langle \vec{m}_B \rangle_T$$

Ainsi, il est possible de déterminer l'ordre magnétique des matériaux en fonction du signe des interactions d'échange (figure 1.15).

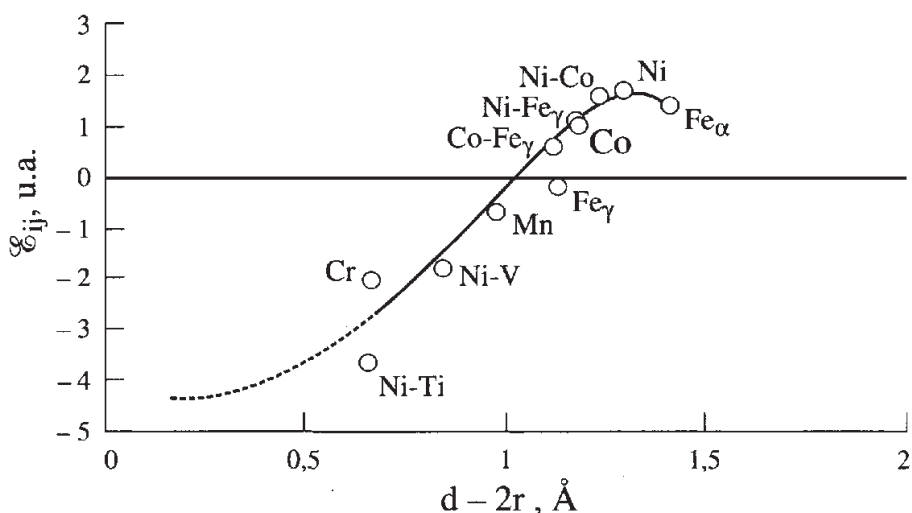


FIG. 1.15 – Courbe de Slater-Néel représentant l'énergie d'échange en fonction des distances entre couches magnétiques dans les métaux et alliage 3d d'après [86].

1.4.2 Comportements magnétiques

La plupart des éléments purs, à l'état atomique sont porteurs d'un moment magnétique permanent, lequel est représenté par un vecteur de module constant dont la direction et le module dépendent de l'environnement particulier de l'atome (nature et position d'atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués). Donc chaque atome magnétique est considéré comme un petit aimant élémentaire. Cependant, dès lors que les atomes s'assemblent pour former un édifice polyatomique, peu d'entre eux possèdent un moment magnétique (Mn, Fe, Co, Ni parmi les éléments de transition et quelques lanthanides Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Il existe cinq catégories de comportements magnétiques permettant de décrire ces matériaux, ainsi formés :

1.4.2.1 Le diamagnétisme

Caractérise les matériaux dont les atomes ne sont pas porteurs d'un moment magnétique et dont l'aimantation induite par le champ est très faible et opposée à ce dernier. Ils possèdent une susceptibilité magnétique négative qui est pratiquement indépendante de la température et du champ.

1.4.2.2 Le paramagnétisme

En l'absence d'un champ magnétique appliqué, les moments magnétiques portés par les atomes s'orientent aléatoirement et n'interagissent pas entre eux. Lors de l'application d'un champ, les moments magnétiques s'alignent le long des lignes de champ. L'aimantation induite est proportionnelle au champ appliqué :

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

où χ est la susceptibilité magnétique (sans dimension). Elle est infinie au zéro absolu (généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à température ambiante) et décroît à mesure que la température augmente, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante. Idéalement,

la susceptibilité obéit à la loi de Curie qui dit que l'inverse de la susceptibilité varie linéairement avec la température.

1.4.2.3 L'antiferromagnétisme

Les composés qui appartiennent à cette catégorie sont caractérisés par une certaine température appelée température de Néel (T_N). En-dessous de cette température, l'existence d'interactions d'échange négatives entre atomes proches voisins entraîne un arrangement antiparallèle des moments magnétiques, lesquels se séparent en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées (il existe des cas plus complexes dans lesquels les moments magnétiques des sous-réseaux ne sont pas colinéaires), si bien qu'en l'absence de champ appliqué l'aimantation totale est nulle. Contrairement au paramagnétisme, lorsque la température diminue, en-dessous de T_N , la susceptibilité décroît et l'ordre antiferromagnétique prévaut sur l'agitation thermique qui s'y oppose. Au-delà de T_N , la susceptibilité varie de façon identique à celles des composés paramagnétiques.

1.4.2.4 Le ferromagnétisme

Les composés appartenant à cette catégorie présentent une température au-delà de laquelle leur aimantation devient nulle, c'est la température de Curie (T_C). En-dessous de cette température, l'existence d'interactions d'échange positives entre atomes proches voisins tend à arranger parallèlement les moments magnétiques entre eux. Cela a pour conséquence l'apparition d'une aimantation spontanée (que l'on appellera $M_{\text{spont.}}$) qui apparaît en l'absence de champ appliqué. Lorsque la température augmente au-dessus de T_C , l'agitation thermique domine sur les interactions d'échange, l'aimantation s'annule.

Cela signifierait que tous les matériaux ferromagnétiques sont aimantés. Or, un matériau ferromagnétique présente une microstructure magnétique composée de domaines : les domaines de Weiss, introduits par le scientifique du même nom P. Weiss. Ces domaines sont séparés par des parois de Bloch. En l'absence de champ, l'orientation des moments magnétiques de chaque domaine est quelconque et le moment résultant est nul. C'est pour cela qu'un morceau de fer n'en attire pas un autre s'il n'a pas été préalablement aimanté.

L'application d'un champ magnétique, provoque l'orientation des moments de chaque domaine dans son sens. Il en résulte une forte aimantation. Si le champ est suffisamment élevé, l'aimantation atteint sa valeur maximale, c'est l'aimantation à saturation (M_S). Cependant, cela occasionne la modification des domaines, de sorte que ceux qui sont orientés dans le sens du champ s'agrandissent. Ces modifications deviennent rapidement irréversibles et lorsque l'on supprime le champ appliqué, le composé acquiert une aimantation résultante.

1.4.2.5 Le ferrimagnétisme

Relatif aux matériaux de type antiferromagnétique pour lesquels les moments respectifs des deux sous-réseaux magnétiques n'ont pas la même amplitude. Ainsi, dans le cas idéal, la compensation entre eux n'est plus possible et le comportement thermique de l'aimantation est presque identique à celui d'un ferromagnétique, où T_C correspond aussi au passage d'un état aimanté à un état non aimanté. La variation de l'aimantation en fonction de la température peut présenter un minimum en-dessous de T_C , dans le cas d'une compensation complète entre les deux sous-réseaux, à une température appelée température

de compensation (T_{comp}).

Les schémas figure 1.16 illustrent le réseau de spins magnétiques et la variation thermique de $1/\chi$ correspondant aux différents comportements magnétiques.

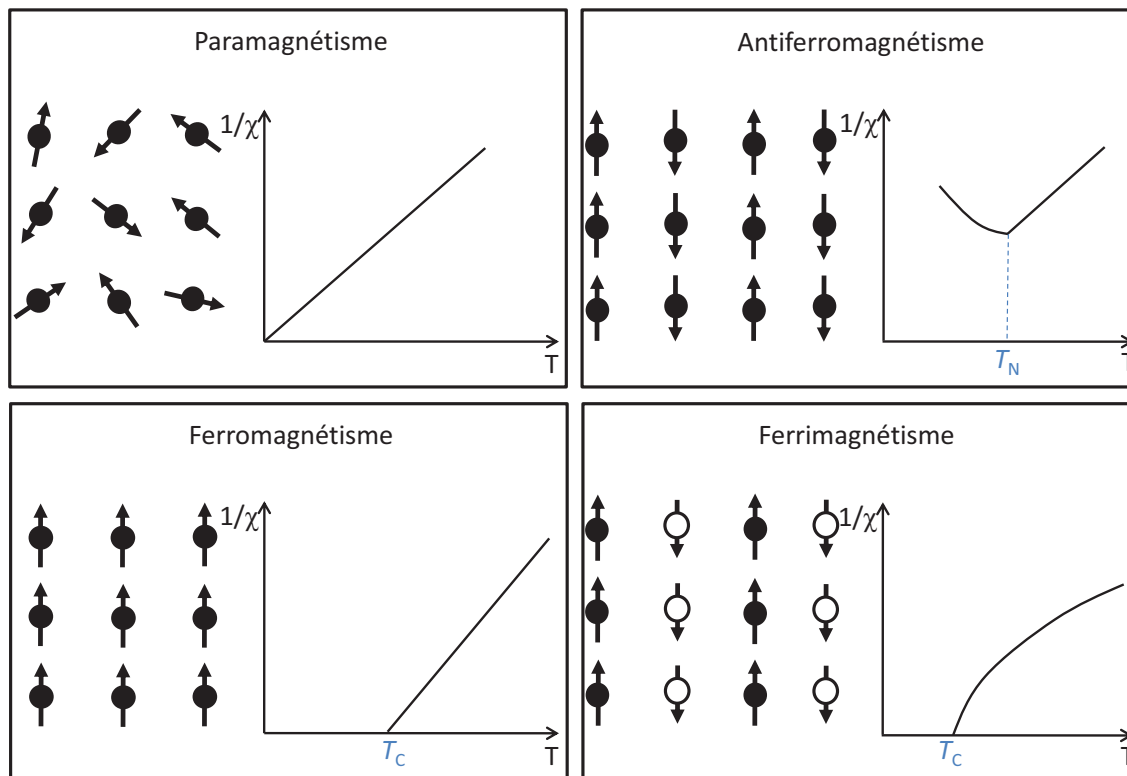


FIG. 1.16 – Réseau de spins et variation thermique de $1/\chi$ correspondant aux différents comportements magnétiques.

1.4.3 Alliages de terres-rares

Les composés de terres-rares possèdent des moments magnétiques qui proviennent des moments orbitaux et de spins des électrons $4f$. Les orbitales $4f$ présentent une faible extension spatiale (inférieure aux distances interatomiques) ce qui rend leurs électrons peu sensibles à l'environnement (figure 1.17). C'est pour cela que les composés de terres-rares possèdent un moment magnétique élevé.

Ce sont donc les électrons s ou d qui se délocalisent pour devenir des électrons de conduction et c'est par leur intermédiaire que les moments magnétiques des terres-rares sont couplés. Ainsi, lorsqu'un électron de conduction passe au voisinage d'un électron $4f$, il interagit avec ce dernier. Ces interactions indirectes entre moments $4f$, dont le signe dépend de la bande de conduction, sont appelées interactions RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) [87]. Elle peut s'écrire de la manière suivante :

$$E = - \sum_{R_i, r} J(R_i - r) S_i \sigma(r) \quad (1.10)$$

où E : énergie d'échange

R_i : position de l'électron $4f$
 r : position de l'électron de conduction
 J : interaction d'échange magnétique
 S_i : spin des électrons $4f$
 $\sigma(r)$: spin des électrons de conduction

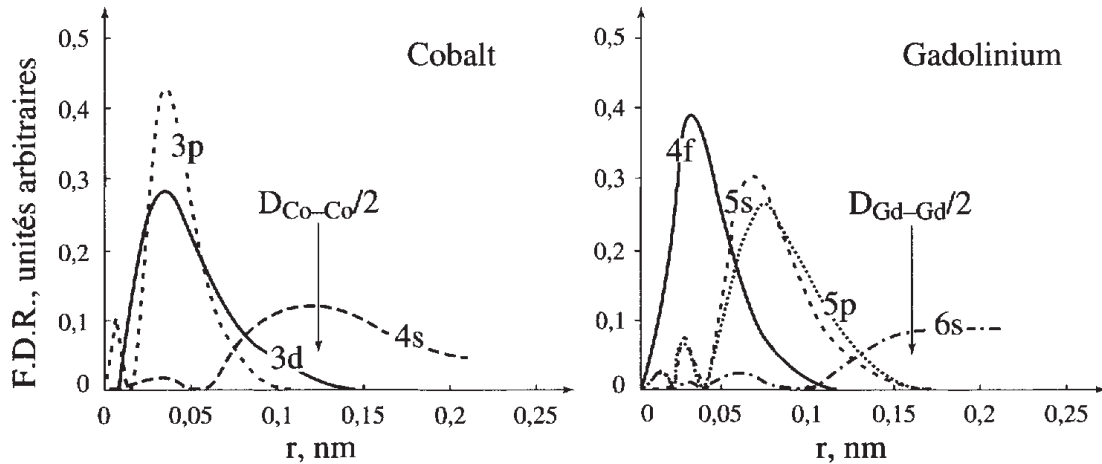


FIG. 1.17 – Fonction de distribution radiales (F.D.R.) des couches électroniques externes pour le cobalt et le gadolinium.

1.4.4 Alliages de métaux de transition

Dans les cas des alliages de métaux de transition, les électrons $3d$ sont délocalisés. Ils sont responsables du magnétisme et jouent aussi le rôle d'électrons de conduction. La densité d'état des électrons s étant très faible leur impact est négligeable sur les moments magnétiques ainsi que les interactions entre eux. Le recouvrement des orbitales $3d$ entre deux atomes de métaux de transition occasionne deux effets contradictoires. En effet, le matériau peut être magnétique ou non selon que le critère d'instabilité de Stoner est satisfait ou pas. Ce critère stipule que lorsque la différence entre l'énergie cinétique des électrons et l'énergie d'interaction entre eux est minimale, avec un nombre différent de spin up et de spin $down$ alors le matériau est magnétique. Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, ce critère est défini par [88] :

$$I \cdot N(\epsilon_F) > 1 \quad (1.11)$$

où I : paramètre de Stoner

$N(\epsilon_F)$: densité d'état au niveau de Fermi

De façon similaire aux terres-rares, le signe des interactions dépend du remplissage de la bande de conduction. En général, les métaux de transition ont une température de Curie plus élevée ($T_C = 1043$ K et 1388 K respectivement pour le Fe et le Co) que les terres-rares.

1.4.5 Alliages métal de transition – terre-rare

Les alliages métal de transition – terre-rare cumulent l'important moment magnétique des terres-rares et la température de Curie élevée des métaux de transition. Ces combinaisons sont utilisées pour de nombreux matériaux dont l'efficacité a largement été éprouvée, comme les alliages de type NdFeB ou de type SmCo qui forment des aimants permanents performants.

Dans la majorité des cas, pour un métal de transition donné, il existe une série de composés qui cristallisent dans la même structure cristallographique et qui ont donc la même structure de bande. Ils sont formés par l'association des orbitales $3d$ du métal de transition et $5d$ de la terre-rare. La différence d'électronégativité entre les deux éléments entraîne un transfert d'électrons de la bande $5d$ vers la bande $3d$. Il en résulte une hybridation $3d-5d$. De façon générale, l'augmentation de la concentration en terre-rare provoque la diminution de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, le magnétisme de l'intermétallique est dépendant de la concentration de cet élément. Ce type de composés présente certaines propriétés intrinsèques :

- les interactions ferromagnétiques de type $3d-3d$ sont à l'origine de leur importante température de Curie et sont dominantes par rapport aux autres interactions $3d-4f$ et $4f-4f$,
- le signe des interactions d'échanges entre les électrons $3d$ du métal de transition et les électrons $4f$ de la terre-rare régit le comportement magnétique du composé (ferromagnétique ou ferrimagnétique),
- il existe également des interactions d'échanges indirectes entre les électrons $4f$ qui sont de faibles amplitudes comparées aux deux précédentes,
- il est possible d'observer, pour certains composés, une réorientation des spins à cause de la compétition entre l'anisotropie cristalline des deux constituants.

Les interactions d'échanges $3d-4f$ sont décrites selon l'équation 1.10, d'après le modèle RKKY, de même que les celles $4f-4f$.

1.4.6 Métamagnétisme des électrons itinérants

Le métamagnétisme des électrons itinérants (*itinerant electron metamagnetism* ou *collective electron metamagnetism* en anglais) a été décrit selon le modèle de Wohlfarth et Rhodes, durant le cours de l'année 1962, comme une transition d'un état non magnétique vers un état magnétique quand le champ agissant sur un matériau est plus grand qu'un champ critique H_C [89]. Cette transition peut être décrite en utilisant l'expansion de type Landau de l'énergie libre des électrons d :

$$F = AM^2 + BM^4 + CM^6 + \dots - MH$$

où M est l'aimantation, H le champ appliqué et A , B , et C des coefficients reliés à la structure de bande du système considéré tel que :

$$A = \frac{1}{4n(\epsilon_F)S}$$

$$B = -\frac{1}{64n^3(\epsilon_F)} \left[\frac{n''(\epsilon_F)}{3n(\epsilon_F)} - \left(\frac{n'(\epsilon_F)}{n(\epsilon_F)} \right)^2 \right]$$

$S = (1 - Un(\epsilon_F))^{-1}$ est le critère de Stoner, n , n' et n'' sont les densités d'état et ses dérivées première et seconde au niveau de Fermi. Lorsque le coefficient A est faiblement positif, c'est-à-dire, lorsque que le critère de Stoner menant au ferromagnétisme est presque satisfait et que B est négatif, ce qui implique que n'' est positif et grand, alors, il y a métamagnétisme des électrons itinérants. Ce comportement se traduit par la dépendance de l'aimantation au champ telle qu'elle est illustrée figure 1.18 [89].

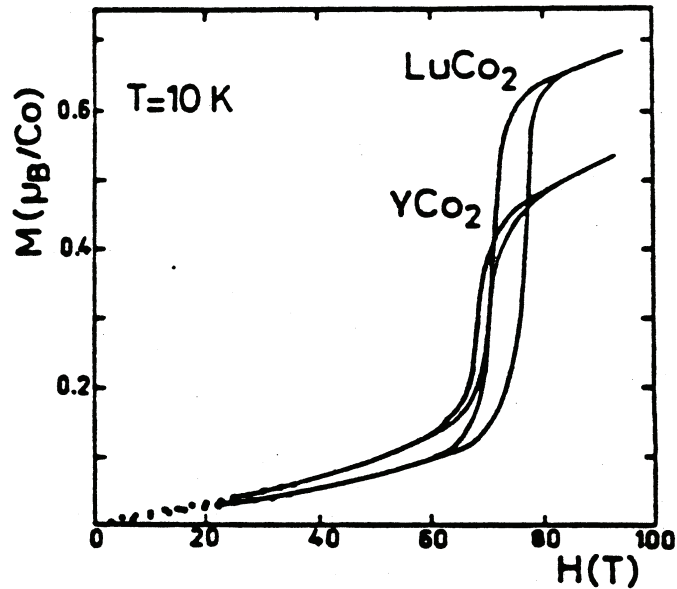


FIG. 1.18 – Courbes d'aimantation isothermes en fonction du champ magnétique mesurées à 10 K pour les composés LuCo_2 et YCo_2 montrant la transition métamagnétique des électrons itinérants [89].

Comme précisé précédemment, l'association d'un métal de transition et d'une terre-rare correspond à la mise en commun de la bande $3d$ du métal de transition et de la bande $5d$ de la terre-rare. La différence d'électronégativité entre elles, provoque un transfert d'électrons dans le sens $5d \rightarrow 3d$, il y a hybridation $3d-5d$ (ou $3d-4d$ dans le cas de l'Y).

Le magnétisme résultant est fonction de la concentration en terre-rare, car comme il a été vu dans la partie 1.4.3 les électrons $4f$, responsables du magnétisme, ne sont pas des électrons de conduction. Le critère de Stoner, décrit par l'équation 1.11, est vérifié dans une certaine gamme de concentration en terre-rare que l'on appelle concentration critique. Lorsque cette concentration est approchée ou dépassée, le métamagnétisme des électrons itinérants est observé. Cela correspond à une transition de phase magnétique de premier ordre induite par un champ appliqué $H > H_C$ à laquelle est associé un brusque changement d'aimantation pour une valeur de H_C . En outre, un important effet magnétovolumique a été observé dans les composés de type RCO_2 lors de cette transition (voir figure 1.19).

Ainsi, les composés de type $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ avec $0,095 \leq x \leq 0,12$ présentent une large expansion volumique engendrée par la transition métamagnétique de l'état non magnétique vers l'état magnétique proportionnelle au carré de l'aimantation des phases paramagnétique et ferromagnétique. Cette anomalie du volume peut être théoriquement interprétée de la façon suivante : il existe un couplage entre le paramètre d'ordre de spin des atomes A et B, que l'on note $\langle S_A \cdot S_B \rangle$, et les dimensions de la structure magnétique. En l'absence de corrélation entre les spins localisés sur les différents sites, le paramètre $\langle S_A \cdot S_B \rangle$ est nul, aucune magnétostriction n'est observée, c'est le cas d'un

composé paramagnétique. En diminuant la température jusqu'à atteindre la T_C , les interactions d'échange prédominent alors l'agitation thermique entraînant le parallélisme des spins magnétiques. Cela engendre l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons de la bande $3d$. Le paramètre $\langle S_A \cdot S_B \rangle$ croît en même temps qu'apparaît un ordre à courte distance et afin de minimiser l'énergie libérée dans le système cela entraîne ainsi une expansion du volume. Quand un champ magnétique est appliqué, le parallélisme des spins est renforcé donc la fonction de corrélation entre eux augmente autant que l'effet magnétovolumique.

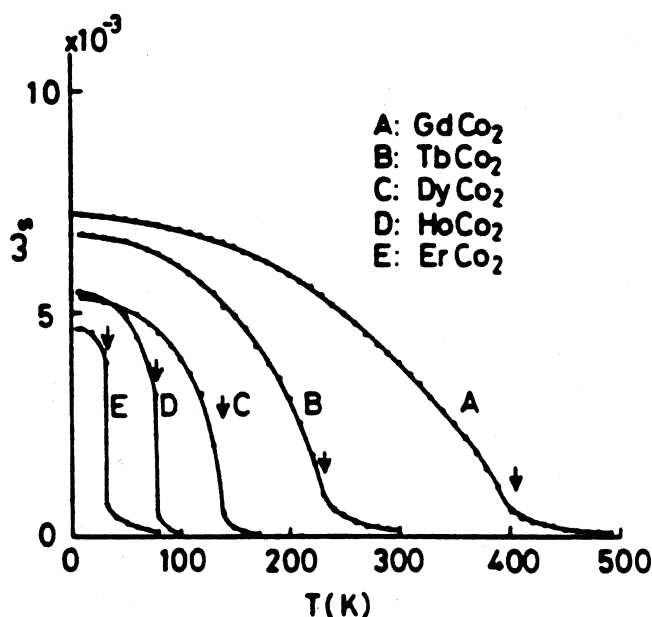


FIG. 1.19 – Occurrence de l'effet magnétovolumique pour les composés de type RCo_2 . ω qui représente la variation relative du volume $\Delta V/V$ est tracé en fonction de la température [89].

1.5 Propriétés d'hydrogénation

1.5.1 Affinité des éléments avec l'hydrogène

La stabilité d'un hydrure peut être déterminée en fonction de l'élément dont il est composé (figure 1.20). Ainsi, on distingue deux types d'éléments :

Les éléments dits de type A, représentés en rouge, correspondent aux terres-rares et aux métaux de transition de début de période. Ils forment des hydrures thermodynamiquement très stables à pression et température ambiantes, si bien que seule l'utilisation d'une température élevée permettrait de les désorber.

Les éléments dits de type B, en bleu, sont les métaux de transition de fin de période. Ces derniers nécessitent l'application de fortes pressions ou de températures éloignées de la température ambiante pour former des hydrures.

L'association de ces deux types d'éléments permet la formation d'hydrures de stabilité intermédiaire à pression et température ambiantes. Évidemment, la stabilité de ces derniers sera fonction de la stœchiométrie des éléments utilisés.

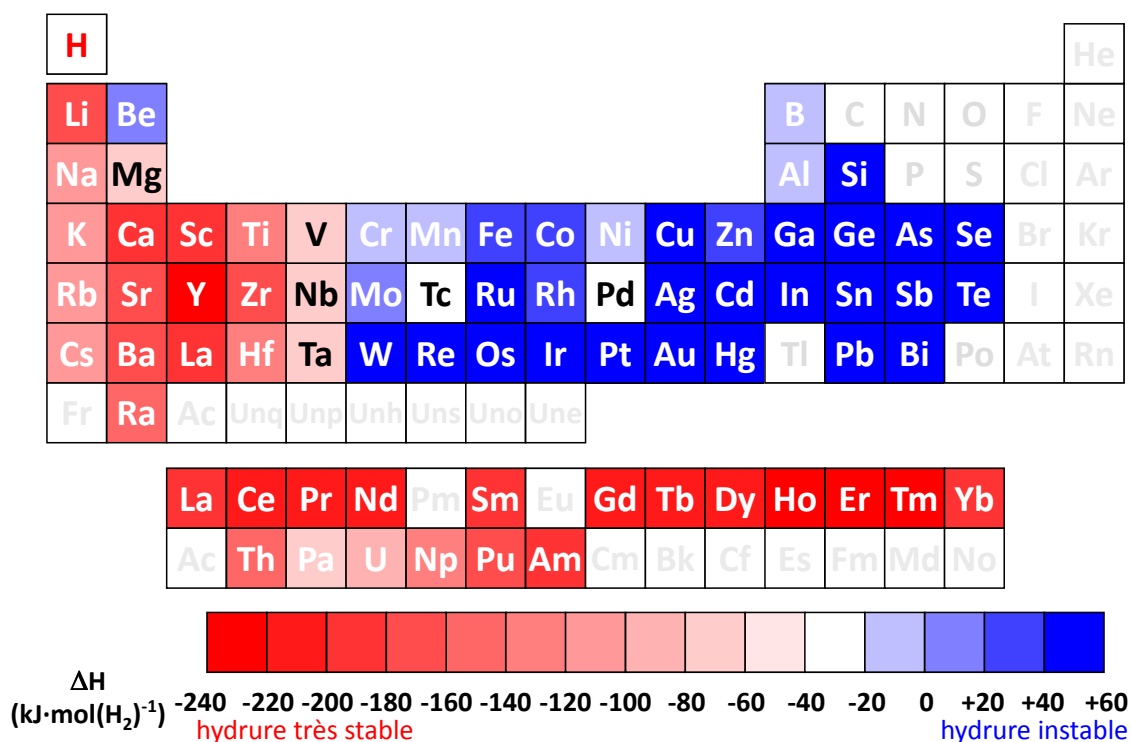
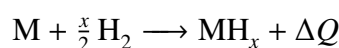


FIG. 1.20 – Tableau périodique des éléments représentant leur affinité avec l'hydrogène. La stabilité d'un hydrure formé à partir d'un élément pur est d'autant plus forte que son enthalpie de formation est négative.

1.5.2 Propriétés thermodynamiques

1.5.2.1 Processus de formation des hydrures

Certains métaux ou alliages ont la capacité de former des hydrures lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère d'hydrogène gazeux. Ce processus est exothermique et peut s'écrire sous la forme de la réaction globale suivante :



où ΔQ représente la chaleur dégagée lors de l'absorption.

L'absorption de l'hydrogène par un métal peut être décrite comme suit :

Lorsque l'hydrogène moléculaire arrive en contact avec la surface du métal, il y a mise en commun d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules du gaz. Il y a d'abord adsorption grâce aux interactions de type Van Der Waals.

Si l'énergie cinétique des molécules d'hydrogène, acquise lors de leur approche de la surface du métal, est suffisamment élevée, alors la barrière d'activation est franchie, les atomes d'hydrogène se séparent. C'est la chimisorption.

Les atomes d'hydrogène ainsi dissociés s'insèrent dans le métal.

Puis ils diffusent, graduellement, de la surface vers l'intérieur, occupant les sites interstitiels.

Ce processus d'absorption engendre une expansion du volume, d'autant plus importante que la concentration des atomes H occupant les sites interstitiels augmente (de l'ordre de 15 à 30 %), laquelle provoque la pulvérisation du matériau lorsqu'il est massif. C'est la

décrépitation. Lorsque cette concentration devient telle que le rapport atomes hydrogène par atome de métal (H/M) est supérieur à 0,1, il y a formation et croissance de la première phase hydrure [90].

1.5.2.2 Isothermes pression – composition

Comportement théorique Les isothermes pression – composition permettent d'avoir accès aux propriétés thermodynamiques des composés hydrogénés. Cela permet de pouvoir anticiper la réaction des intermétalliques sous pression d'hydrogène en regard de leur capacité de stockage. Ces courbes sont obtenues, à une température donnée, en mesurant la pression d'équilibre d'hydrogène gazeux en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée. Le comportement idéal de ces isothermes est illustré figure 1.21. Leur forme est régentée par la règle des phases de Gibbs. Elle permet de déterminer la variance d'un système, c'est-à-dire le nombre de variables intensives (paramètres indépendants de la quantité de matière) que l'on peut faire varier indépendamment les unes des autres sans provoquer la rupture de l'équilibre.

Si l'on considère un système formé de Φ phases composé de i constituants, il y a une variable de position (permet de fixer la concentration), $\Phi \cdot (i - 1)$, et deux variables d'action (la température et la pression). Ainsi, le nombre total de variables est $\Phi \cdot (i - 1) + 2$.

En considérant les conditions restrictives, il est possible d'accéder à la variance du système :

- à l'équilibre, le potentiel chimique d'un constituant est le même dans toutes les phases, ce qui ajoute les conditions suivantes : $i \cdot (\Phi - 1)$
- le nombre de relations chimiques, p , entre les constituants doit être pris en considération

La règle de Gibbs peut être notée :

$$v = \Phi \cdot (i - 1) + 2 - i \cdot (\Phi - 1) - p = (i - p) + 2 - \Phi$$

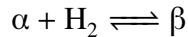
avec $n = i - p$, nombre de variables indépendantes, on obtient alors :

$$v = n + 2 - \Phi$$

Lorsqu'une faible concentration d'hydrogène est absorbée par un métal, les atomes d'hydrogène s'insèrent continûment dans les sites interstitiels sans préférence et sans influence sur la symétrie du composé de départ. La pression croît alors rapidement avec la capacité. Cette phase, nouvellement créée, est appelée phase α et correspond à une solution solide d'hydrogène inséré dans le réseau cristallin du matériau. Il y a deux constituants en présence (l'hydrogène et le métal), la pression et la température influent sur l'équilibre du système, il y a deux phases (gaz et solide) et aucune constante d'équilibre ne lie les phases entre elles. La variance est donc égale à 2. Cela indique que seules deux variables peuvent être modifiées. Ici, pour une température donnée, la concentration en hydrogène varie avec la pression.

Lorsque la concentration en hydrogène dissoute dans le métal croît jusqu'à atteindre la limite de solubilité, une transition de phase apparaît. Cela entraîne une importante variation du volume et dans certains cas, la modification de la symétrie du composé de départ à cause de l'accommodation de la structure dans le but de pouvoir accepter plus d'atomes

d'hydrogène. La phase α disparaît au profit d'une nouvelle phase, appelée phase β selon la réaction :



Il y a coexistence de deux constituants (α et β) liés par une équation chimique ($n = 1$) ainsi que trois phases en présence ($\Phi = 3$) donc la variance est égale à un. Autrement dit, il ne peut y avoir qu'une seule variable. La température étant fixée, tant que les deux phases α et β coexistent la pression ne peut varier d'où la pression de plateau. Dans ce domaine, le composé peut absorber une grande quantité d'hydrogène pour de faibles variations de pression. Lorsque la phase α disparaît, la phase hydrure continue à absorber de l'hydrogène. La variance du système est égale à deux, et de nouveau, la capacité en hydrogène varie avec la pression.

L'utilisation de la loi de Guldberg et Waage (qui s'inscrit dans la continuité des travaux de Van't Hoff), lorsque $\alpha \rightarrow \beta$, permet de corréler les pressions de plateau en fonction de la température selon l'équation :

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (1.12)$$

avec P_{H_2} : pression d'hydrogène

P° : pression standard (1 bar = 10^5 Pa)

$\Delta_r H^\circ$: enthalpie standard de la réaction

$\Delta_r S^\circ$: entropie standard de la réaction

R : constante des gaz parfaits ($\approx 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

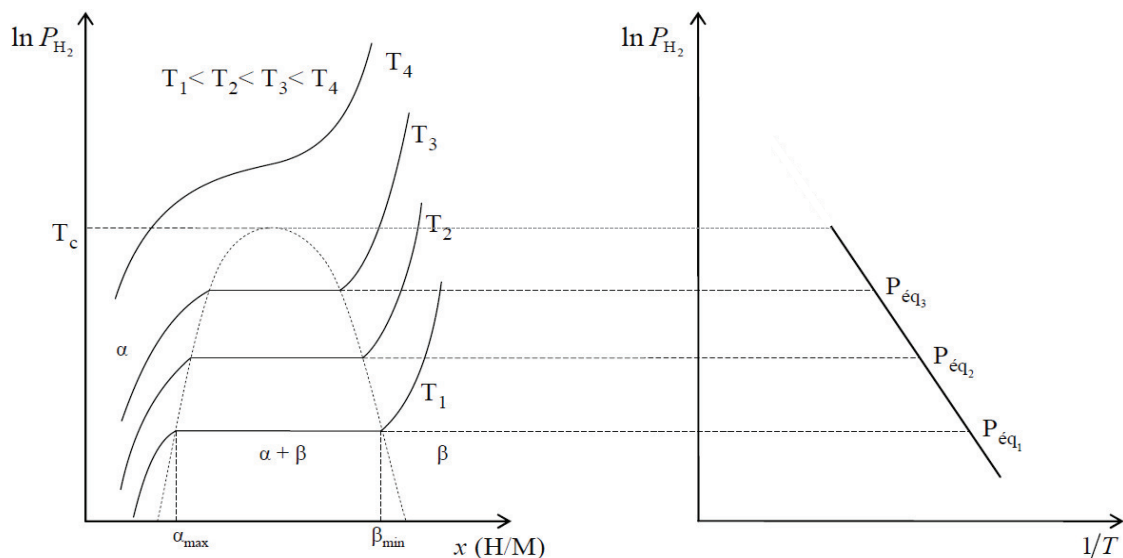


FIG. 1.21 – À gauche : isothermes pression – composition pour différentes températures tel que $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$. À droite : logarithme de la pression d'hydrogène des plateaux d'équilibre en fonction de l'inverse de la température selon la loi de Van't Hoff.

De ce fait, le graphe du logarithme de la pression d'hydrogène des plateaux en fonction de l'inverse de la température (figure 1.21), en considérant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne varient pas

en fonction de la température pour un composé donné, permet d'accéder à ces grandeurs thermodynamiques.

Comportement réel Cependant, dans la pratique, la forme des courbes est légèrement différente (figure 1.22). Il est à noter que les isothermes obtenus expérimentalement présentent deux différences par rapport à ceux présentés figure 1.21.

D'une part, le plateau de pression n'est pas tout à fait horizontal, ce qui est dû à un gradient de concentration dans le composé. Donc, pour un composé non traité thermiquement, l'inclinaison est plus importante que celle d'un composé ayant subi un traitement d'homogénéisation.

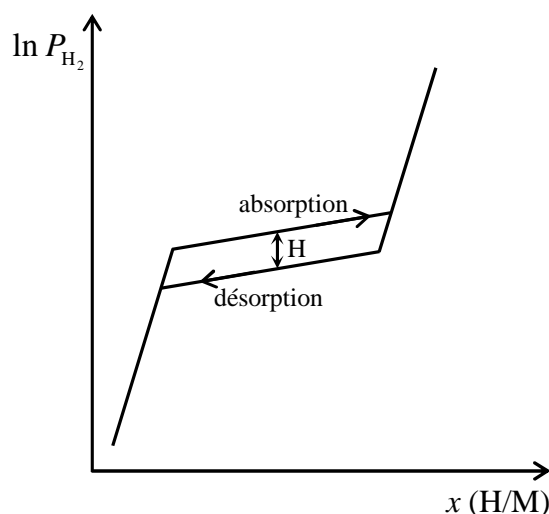


FIG. 1.22 – Schéma des isothermes pression – composition en absorption et en désorption.

D'autre part, il existe un phénomène d'hystérèse, c'est-à-dire qu'il y a un décalage entre les courbes d'absorption et de désorption, engendré par l'excès d'énergie nécessaire pour l'accommodation des contraintes créées par l'expansion volumique lors de l'hydrogénation. Ce phénomène est exprimé par la relation suivante :

$$H = \ln \left(\frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{dés}}} \right)$$

1.6 Objectifs de l'étude

Comme indiqué dans la partie 1.3.5, les intermétalliques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ de structure type NaZn_{13} synthétisés par méthodes classiques de fusion ont fait l'objet de nombreuses recherches en regard de leur utilisation comme matériaux réfrigérants. Cependant, l'utilisation de traitements d'homogénéisations très longs ou à très hautes températures est nécessaire pour l'obtention de ces composés.

L'objectif principal de ces travaux de thèse a été de trouver un moyen moins énergivore pour l'obtention de composés monophasés 1:13. Pour y parvenir, nous avons étudié la synthèse de ces alliages par broyage mécanique à haute énergie (ou mécanosynthèse). Cette méthode de synthèse, mise au point dans les années 1960 par J. Benjamin pour la

production de super alliage à base de nickel, permet de synthétiser à température ambiante une grande variété d'alliages à l'équilibre et hors équilibre à partir d'un mélange de métaux purs ou de précurseurs en poudre [91]. Les conditions d'élaboration (vitesse de rotation jarres, temps de broyage) et de recuit (température, temps) adéquates devaient être déterminées avant d'en étudier les effets sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques.

Nous avons vu dans la partie 1.3.5, qu'un seul article relate les propriétés de la phase 1:13 sous atmosphère d'hydrogène. Nous avons donc décidé de compléter ces données en étudiant le comportement thermodynamique des composés hydrogénés $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ issus des intermétalliques élaborés par mécanosynthèse. Nous avons également entrepris d'améliorer les propriétés magnétocaloriques de ces composés intermétalliques par l'insertion d'atomes d'hydrogène et de carbone.

De plus, nous avons mené une étude sur de nouveaux composés magnétocaloriques $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{D}_{4,2}$ (R = Er et Tb) afin de déterminer l'influence de la terre-rare sur leurs propriétés magnétiques et magnétocaloriques.

Chapitre 2

Procédés expérimentaux

2.1 Élaboration au four à arc

Le four à arc utilise l'énergie thermique de l'arc électrique établi entre l'électrode de tungstène (W) et les métaux disposés dans un creuset en cuivre pour obtenir une température suffisante pour les faire fondre (figure 2.1). L'électrode de tungstène ainsi que le socle en cuivre sont reliés à un générateur qui permet de délivrer un courant d'une forte intensité créant ainsi un arc électrique pouvant atteindre des température supérieures à 3273 K.

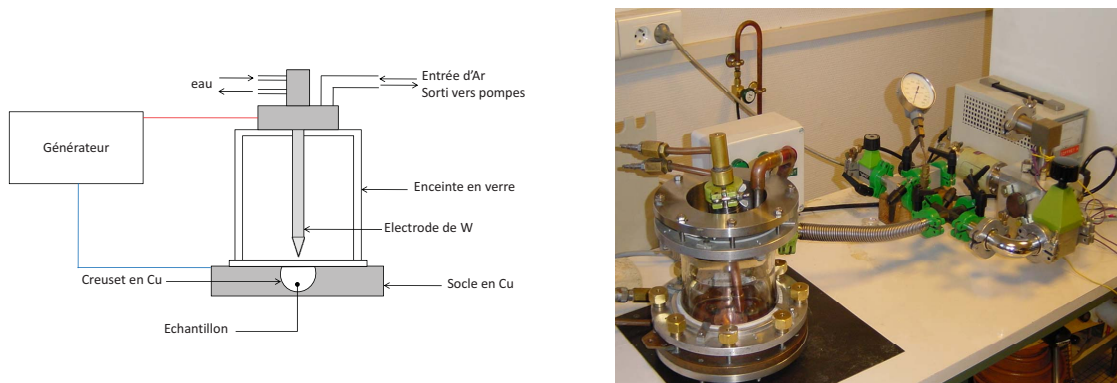


FIG. 2.1 – Schéma du four à arc (gauche), photographie du four à arc (droite)

Avant d'introduire les métaux dans le creuset, refroidi par circulation d'eau, ils sont préalablement limés pour enlever la couche d'oxyde superficielle. Un vide secondaire de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar est fait dans l'enceinte en verre pour s'affranchir de toutes les impuretés gazeuses. Une pression d'argon est introduite dans l'enceinte du four afin de pouvoir manipuler l'électrode et permettre la création de l'arc électrique. L'arc est amorcé par contact avec le bord du creuset puis est dirigé vers le centre pour faire fondre les métaux. Cinq fusions au total sont effectuées. L'alliage est retourné entre chacune d'entre elles pour assurer homogénéité de l'échantillon. Le processus de fusion y est rapide et les pertes massiques constatées après les fusions sont inférieures à 1 %.

Le four à arc utilisé peut contenir environ 5 g d'échantillon. Pour des masses plus importantes, l'utilisation d'un four à induction s'avère nécessaire.

2.2 Élaboration au four à induction

Le four à induction ou four haute fréquence (voir figure 2.2) est constitué d'une bobine externe à l'intérieur de laquelle un creuset non inductif en cuivre, divisé en secteurs et refroidi par circulation d'eau permet de supporter l'échantillon.

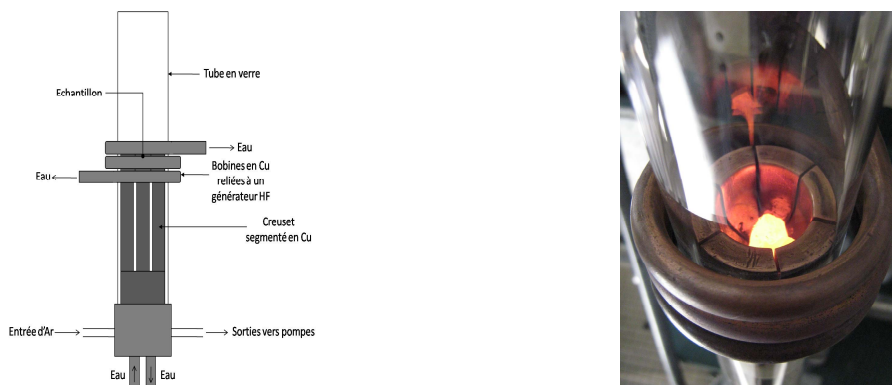


FIG. 2.2 – Schéma du four à induction (gauche), photographie du four à induction (droite)

Cette bobine est parcourue par un courant haute fréquence (de 10 à 100 kHz) qui génère une variation de champ magnétique. L'échantillon métallique, situé au centre de la bobine, est donc soumis à un courant induit ou courant de Foucault qui entraîne l'échauffement du métal par effet Joule.

La préparation des échantillons est identique à celle pour l'élaboration au four à arc. Les métaux purs sont disposés dans le creuset en cuivre. Au moment de l'augmentation de la température, chaque secteur de ce dernier étant refroidi à l'eau, toute contamination du métal par le creuset est évitée.

Le creuset est protégé de l'environnement extérieur par un tube de verre dans lequel un vide secondaire est réalisé avant de procéder à la fusion. Cela permet de s'affranchir de toutes espèces gazeuses adsorbées sur les parois internes du tube et à la surface de l'échantillon. On augmente alors progressivement la puissance du générateur de haute fréquence jusqu'à ce que tous les métaux aient fondu pour s'allier entre eux. L'évaporation des métaux est contrôlée grâce au manomètre indiquant l'état du vide. Dès lors qu'une augmentation importante de la pression est constatée, de l'argon est introduit dans le tube. Cinq fusions au total sont effectuées avec retournement successif de l'alliage entre chacune d'entre elles pour s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon.

Le four à induction utilisé permet de synthétiser jusqu'à 12 g de composés massifs. A l'inverse du four à arc, la fusion y est moins violente car la température y est contrôlable. Cependant, le temps d'élaboration au four à induction est plus long car pour retourner l'échantillon entre chaque fusion, il est nécessaire de démonter le tube de verre et donc de faire à nouveau le vide secondaire par la suite pour procéder à la fusion suivante.

2.3 Boîte à gants

Une boîte à gants de chez JACOMEX (voir figure 2.3) permet la manipulation des échantillons dans des conditions optimales (faible concentration en eau et en dioxygène in-

férieure à la dizaine de ppm) en travaillant en surpression d'argon purifié d'une pureté supérieure à $\geq 99,997\%$ (Arcal 1).



FIG. 2.3 – Boîte à gants

Ainsi, l'utilisation de la boîte à gants pour manipuler des échantillons en poudre permet d'une part, d'éviter l'oxydation de ces derniers par l'oxygène contenu dans l'atmosphère, et d'autre part, d'empêcher certaines poudres métalliques de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

La préparation des différents constituants pour l'élaboration des composés intermétalliques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, ainsi que le remplissage des porte-échantillons d'hydrogénation (voir partie 2.6), des ampoules de silice (SiO_2) pour la carburation (voir partie 2.7) et pour les recuits ont été réalisés sous atmosphère contrôlée, aussi bien que la récupération des produits finaux respectifs à chaque traitement précédemment cité.

Dans le cas de la préparation des composés intermétalliques, l'alliage précurseur et les métaux purs à l'état massif sont concassés puis réduits en poudre. Le fer utilisé est déjà sous forme de poudre (325 mesh). Le silicium ainsi que l'alliage précurseur sont facilement réduits en poudre à l'aide d'un mortier d'abiche. Le lanthane utilisé est également massif. De la poudre en a été obtenu en le limant. Toutes les poudres sont tamisées entre 100 et 125 μm . Le mélange stoechiométrique de poudres métalliques est introduit dans des jarres en acier trempé spécialement prévues pour être utilisées dans des broyeurs planétaires *Fritsch Pulverisette* (voir partie 2.4.2). Elles sont donc hermétiquement fermées sous argon avant d'être sorties à l'air pour y être introduites dans la machine. Après élaboration, les jarres sont à nouveau introduites en boîte à gants pour y récupérer le produit de synthèse.

2.4 Broyage à haute énergie

Le principe du broyage est utilisé depuis la préhistoire afin de réduire les matériaux en poudre. La mécanosynthèse est basée sur le même fonctionnement sauf qu'elle permet

la synthèse chimique par addition d'énergie à température ambiante. On distingue deux terminologies pour définir un broyage à haute énergie : la mécanosynthèse (*mechanical alloying*) quand les poudres initiales ont une composition différente de celles du produit final, et le broyage mécanique s'il ne s'agit que d'un broyage non réactif pour l'obtention d'un mélange intime des poudres. La mécanosynthèse est en général un processus utilisé pour l'élaboration de matériaux difficiles voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telle que la co-fusion de métaux. Cette méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années soixante pour la dispersion de très fines particules d'oxydes dans une matrice métallique pour l'amélioration des propriétés mécaniques [91]. Grâce à la mécanosynthèse, il est possible de synthétiser des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées à partir d'éléments non miscibles à l'équilibre thermodynamique, des composés quasi cristallins ainsi que des alliages métalliques désordonnés.

Il existe différents types de broyeurs qui sont le broyeur planétaire, l'attriteur et le broyeur à vibrations. Le broyeur utilisé lors de cette étude est basé sur le premier type et est décrit partie 2.4.2.

2.4.1 Préparation des poudres

Pour l'élaboration par mécanosynthèse, les éléments de départ doivent être sous forme de poudre. Cela pose un problème quant à leur sensibilité par rapport à l'oxydation. D'autant plus si les éléments utilisés sont des terres-rares, lesquelles sont très réactives à l'air. Dans le cadre de ces travaux, le lanthane a été utilisé. Le réduire directement en poudre augmenterait considérablement la formation d'oxyde en surface provoquant la passivation du métal. Pour palier à cette difficulté, il a fallu passer par la synthèse d'alliages précurseurs.

Nous avons réalisé deux catégories d'alliages précurseurs : un ternaire LaFeSi et un binaire LaSi, à partir de métaux purs La (99,9 %), Si (99,999 %) et Fe (99,9 %). La réalisation du binaire FeLa est impossible car comme en atteste le diagramme de phases Fe-La [92], ces deux éléments ne sont pas miscibles pour les fortes concentrations en Fe au delà de 1733 K. Les synthèses ont été réalisées par voies classiques (four à arc ou four à induction). Les métaux de départ se présentent sous forme de copeaux. Afin de s'affranchir de toutes traces d'oxyde résiduelles à la surface du lanthane, il a été préalablement limé en boîte à gants.

Pour la suite de l'étude, l'alliage précurseur LaSi a été retenu car il présente plusieurs avantages. Du point de vue de l'élaboration, il est plus simple à mettre en œuvre et pour la synthèse du produit final, de type La(Fe,Si)₁₃, l'ajustement des masses des autres éléments y est plus commode. Du point de vue métallurgique, la possibilité de formation de phases d'impuretés est moins importante. L'alliage LaSi est un composé défini jusqu'à basse température, obtenu par transformation congruente de la phase liquide à 1988 K [93]. Il n'a donc pas été nécessaire de procéder à un traitement thermique d'homogénéisation pour la mise en équilibre thermodynamique de celui-ci. Les composés LaSi obtenus sont plus friables que les composés LaFeSi, certainement à cause des propriétés mécaniques du Fe.

2.4.2 Broyage planétaire

Les broyeurs utilisés sont des broyeurs planétaires *Fritsch Pulverisette 5* et *Fritsch Pulverisette 7* (voir figure 2.4). Le terme "planétaire" provient du mouvement de type



FIG. 2.4 – Broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7

planétaire des jarres. En effet, ils se composent 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.

Une fois le mélange de poudres introduit dans les jarres, cinq billes de diamètre 1,5 cm, également en acier trempé, y sont disposées. Le rapport entre la masse des billes et celle des poudres est de 14:1. La proportion de chacun des éléments (La, Fe, Si et LaSi) a été calculée de façon à obtenir un mélange de poudre de ≈ 5 g. Les jarres hermétiquement fermées sous argon sont fixées sur le plateau. La force centrifuge résultant de la rotation des jarres autour de leur axe et celle produite par la rotation du plateau permet d'agiter plus ou moins violemment le contenu des jarres. Les billes s'entrechoquent entre elles provoquant le broyage des poudres comme schématisé sur figure 2.5. Il se produit un mélange de chocs et de frottement dont les proportions sont fixées pour le type de broyeur utilisé. Sous les chocs, les grains de poudres sont déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres entraînant le mélange des différents constituants menant à une structure nanocristalline. Lorsque l'énergie libérée par ces chocs est suffisante, il y a mécanosynthèse des composés. Les aspérités sur la surface des parois peuvent être la cause de piègeages préférentiels de l'un des éléments, entraînant un écart à la stœchiométrie. En fonction de la vitesse des billes, la température locale des jarres pouvant atteindre des valeurs de 573 K, il est possible de faire régulièrement des pauses (chaque heure) de quelques minutes (≈ 20 min) pour éviter leur réchauffement [94].

Les conditions de broyage utilisées lors de cette étude sont telles que le broyage dure 5 heures à une vitesse de 600 tr/min. Cela correspond à des valeurs d'énergie de choc cinétique, de fréquence de chocs et de puissance de choc injectées respectivement égales à 0,81 J/hit, 62 Hz et 19,5 Watt/g. Il est précédé d'un prébroyage de 30 minutes à basse énergie (200 tr/min). Des tests préalables ont montré que ces conditions sont optimales pour la préparation des intermétalliques. Elles ont donc été respectées à chaque synthèse

pour assurer la reproductibilité de l'expérience.

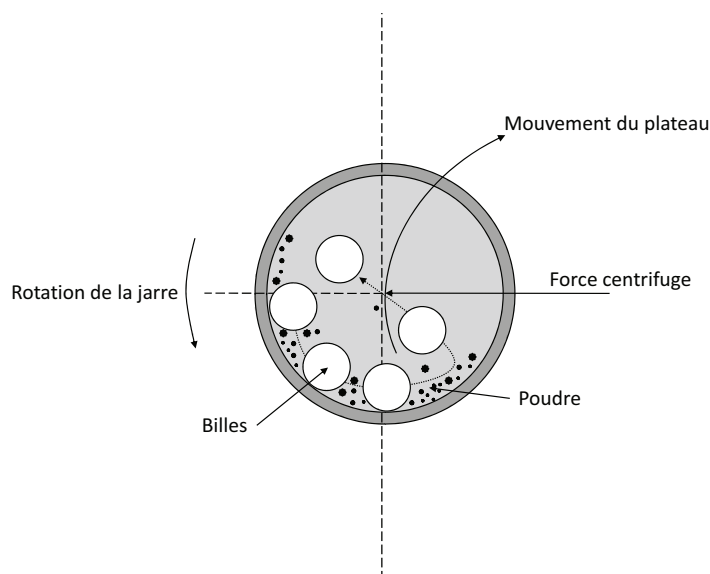


FIG. 2.5 – Schéma de principe du broyage planétaire

Il est à noter que le comportement d'un matériau sous broyage dépend de ses propriétés mécaniques. Ainsi, lorsqu'un matériau est fragile, les grains se fracturent plus facilement et la poudre devient plus fine. Pour les matériaux ductiles, les grains s'aplatissent pour adopter une structure lamellaire et la poudre reste grossière.

2.5 Traitement thermique

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

Les échantillons bruts de fusion ou bruts de broyage sont enveloppés dans une feuille de tantale et introduits dans une ampoule de silice (SiO_2). Le tantale est un métal réfractaire, c'est-à-dire à haut point de fusion (3290 K), et donne donc la possibilité de réaliser des traitements thermiques d'homogénéisation jusqu'à la température de 1473 K (limite de température imposée par les fours de recuit illustrés sur la figure 2.6) et d'éviter la pollution de l'échantillon par la silice SiO_2 . Pour les échantillons en poudre issus du broyage ainsi que pour les massifs, produits de fusion, un vide secondaire de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar est préalablement effectué dans l'ampoule de silice contenant l'enveloppe de tantale vide afin de désorber les espèces gazeuses sur les parois de l'ampoule et la surface de la feuille de tantale. L'ampoule est ensuite introduite en boîte à gants où l'échantillon métallique est disposé dans l'enveloppe de tantale.

L'ampoule de silice est alors montée à nouveau sur un système permettant de faire le vide à l'aide de pompes à palettes (vide primaire) et à diffusion (vide secondaire). Une fois la valeur de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar atteinte, l'ampoule est scellée sous une pression d'argon pour

éviter la distillation des éléments à faible tension de vapeur et de façon à ce que la pression finale soit égale à la pression atmosphérique à la température de recuit.

Pour les poudres métalliques, un temps de recuit de 30 minutes à une température comprise entre 1373 K et 1473 K est effectué. Pour les composés massifs des temps de recuit supérieurs à deux semaines sont effectués à haute température conformément aux études préliminaires menées sur ce type de matériaux [61, 17, 65]. Le traitement thermique est systématiquement suivi d'une trempe à l'eau pour figer la structure à la température de recuit. En effet, la trempe rapide empêche la diffusion lente des atomes à température ambiante qui provoquerait l'apparition de phases métastables.



FIG. 2.6 – Fours tubulaires à résistance

2.6 Synthèse des hydrures

Après avoir été caractérisées par diffraction des rayons X, les poudres sont chargées en dihydrogène en utilisant un banc d'hydrogénation (voir figure 2.7). Les atomes d'hydrogène ou de deutérium sont insérés dans les composés intermétalliques par réaction solide-gaz entre l'échantillon et le dihydrogène pur à 99,9999 % (Alphagaz). La méthode utilisée est celle de Sievert [95].

2.6.1 Description du banc d'hydrogénation

La figure 2.7 représente le schéma de principe d'un banc d'hydrogénation. Il est constitué de volumes étalonnés et de capillaires en cuivre, mettant en relation les différentes parties du banc, plongés dans un bain thermostaté à 298 K. Le porte-échantillon peut être également inséré dans le bain ou, en fonction des besoins de la mesure, être soumis à des températures pouvant s'élever à 873 K en utilisant un bain d'huile ou un four résistif. Différents capteurs de pression sont assignés au banc d'hydrogénation. Ainsi des pressions comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ bar et 100 bar peuvent être mesurées.

La quantité d'hydrogène absorbée est déterminée par la méthode dite volumétrique ou méthode de Sievert. Dans un premier temps, tous les volumes ainsi que le porte-échantillon sont mis sous vide primaire afin de s'affranchir de toutes espèces gazeuses parasites. Le porte-échantillon est ensuite isolé du banc à l'aide de la vanne papillon séparant V_{PE} du V_1 . On introduit une pression d'hydrogène dans le volume connu V_1 à une température donnée.

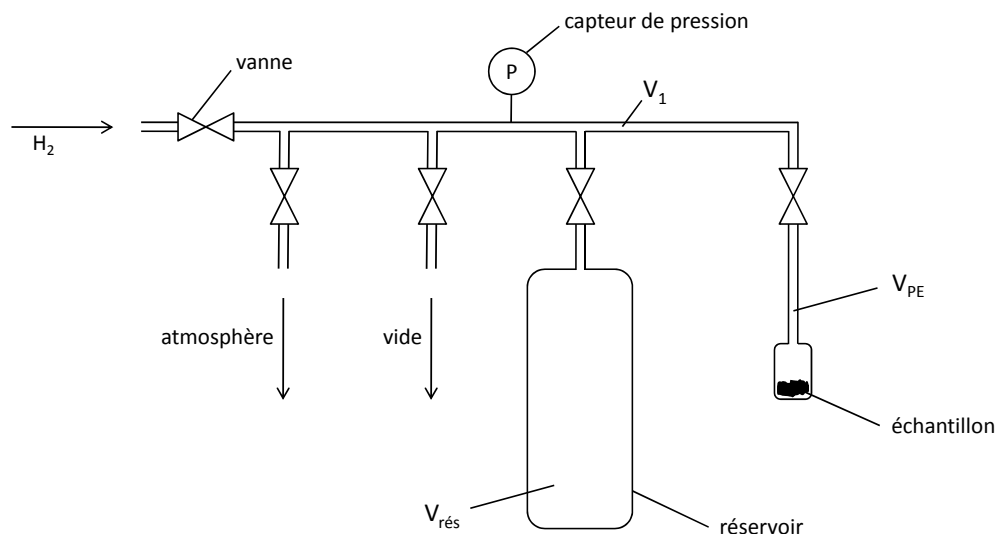


FIG. 2.7 – Schéma de principe du banc d'hydrogénation

Une fois que la pression initiale voulue est atteinte et en équilibre, la vanne du porte-échantillon est ouverte entraînant la chute de cette pression correspondant à la détente du gaz dans le volume V_{PE} . Dès lors, commence la réaction d'absorption d'hydrogène par l'échantillon qui est mesurée en fonction du temps par des capteurs de pressions et enregistrée sur une table traçante.

Lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire lorsque la pression ne varie plus, on détermine la pression d'équilibre. La quantité d'hydrogène absorbé peut être alors calculée en faisant la différence entre le nombre de moles initiales et finales en ayant connaissance des différents volumes utilisés.

Le volume du réservoir, $V_{rés}$, pourra être utilisé pour augmenter le nombre de moles d'hydrogène en absorption ou pour avoir un plus grand volume lors de mesure de désorption.

2.6.2 Calcul de la capacité d'absorption

Différents modèles permettent de calculer la quantité d'hydrogène absorbé par l'échantillon. Le modèle le plus simple est celui des gaz parfaits défini par l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

avec n : nombre de moles d'hydrogène (mol)

P : Pression d'hydrogène à l'équilibre (Pa)

V : Volume du banc d'hydrogénation (m^3)

T : Température du porte échantillon (K)

R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

Dans ce modèle on suppose que toutes les interactions entre les molécules sont négligeables à l'exception des chocs. Cette propriété s'explique par le fait que lorsque la pression est faible, les particules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres

pour pouvoir négliger les interactions d'ordre électrostatique qui dépendent, elles, de la nature physico-chimique du gaz. Cependant ce modèle ne permet pas une description correcte des gaz lorsque les pressions sont supérieures à 1 bar.

Le modèle de Van der Waals est une modification de la loi des gaz parfaits qui tient compte des interactions mutuelles d'attraction et de répulsion entre les molécules et de la nature non ponctuelle de ces molécules. C'est-à-dire que contrairement au modèle des gaz parfaits, on considère ici, que les molécules possèdent un volume propre :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

avec $a = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$: paramètre d'interaction

$b = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$: traduit le volume exclu des particules

Les valeurs des paramètres a et b , ci-dessous correspondant à l'hydrogène, dépendent de la nature du gaz. Bien que ce modèle soit plus proche de la réalité que la loi des gaz parfaits, il n'est plus valable pour les fortes pressions, car le volume propre supposé fixe n'autorise pas une compression à un volume molaire inférieur à b , ce qui ne correspond pas au comportement des gaz réels.

Hemmes a utilisé une forme modifiée de l'équation de Van der Waals qui tient compte de la pression et de la température [96]. Ce modèle est décrit par l'équation d'état :

$$\left(P + a(P) \frac{n^{\alpha(T)}}{V^{\alpha(T)}}\right)(V - nb(P)) = nRT$$

avec $a(P) = \exp(\alpha_1 + \alpha_2) - \exp(\alpha_3 + \alpha_4 \ln(P))$ pour $P > 1 \text{ bar}$

$b(P) = \sum_{i=0}^8 (\ln(P))^i$ pour $P > 100 \text{ bars}$

$b(P) = b(100)$ pour $P < 100 \text{ bar}$

$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2$

Il a été rapporté que les valeurs calculées par la loi de Hemmes reproduisent à 0,5 % près, la plupart des valeurs expérimentales. C'est donc ce modèle qui a été utilisé pour le calcul des capacités.

2.6.3 Processus d'hydrogénation

2.6.3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont sous forme de poudre. Néanmoins, avant de procéder à l'hydrogénation, ils sont tamisés à 63 μm afin d'homogénéiser la surface de réaction. Une masse de poudre comprise entre 0,5 et 1 g est introduite dans un porte-échantillon cylindrique en acier. Ce dernier est fermé hermétiquement grâce à des joints métalliques. La préparation s'effectue en boîte à gants sous atmosphère d'argon MHU. En fonction du type de brasure, ces porte-échantillons peuvent supporter des pressions allant jusqu'à 200 bars et des températures allant jusqu'à 873 K.

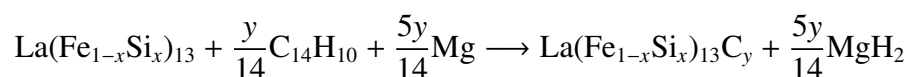
Le porte-échantillon est ensuite monté sur un banc d'hydrogénation où un dégazage prolongé (durant la nuit) sous vide primaire (10^{-2} mbar) est effectué pour éliminer toutes

les espèces gazeuses absorbées en surface du matériau ainsi que dans le porte-échantillon. Pendant le dégazage, le porte-échantillon est immergé dans un bain d'huile à 473 K.

Ce traitement permet d'activer les échantillons, c'est-à-dire de les rendre aptes à absorber l'hydrogène au maximum de leur capacité. Le porte-échantillon est ensuite stabilisé à la température voulue pour effectuer la mesure désirée.

2.7 Synthèse des carbures

La carburation est réalisée par réaction à l'état solide entre l'échantillon et un composé organique, l'anthracène ($C_{14}H_{10}$). La quantité d'anthracène est ajustée en fonction du nombre d'atomes de carbone que l'on veut insérer par formule unitaire du composé intermétallique et aussi en fonction de la masse de l'échantillon selon la réaction bilan ci-dessous :



La préparation s'effectue sous atmosphère contrôlée d'argon MHU dans la boîte à gants. La poudre d'intermétallique et l'anthracène sont préalablement mélangés dans un mortier en agate puis introduits dans un tube de silice, scellé par le bas. Il est à noter que ce dernier est d'abord dégazé sous vide secondaire à l'aide d'un montage adapté à cet effet avant d'être introduit en boîte à gants. Dans ce même tube, il est introduit en excès des copeaux de magnésium, séparés du mélange par de la laine de verre, qui servent à piéger l'hydrogène libéré lors de la réaction par le composé organique.

Le tube est ensuite scellé sous vide secondaire puis soumis à un traitement thermique dans un four tubulaire résistif à des températures comprises entre 923 K et 973 K pendant 24 heures.

2.8 Méthodes de caractérisation

2.8.1 Diffraction des rayons X

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

2.8.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Il est caractérisé par son réseau ainsi que par sa structure cristalline. Un faisceau de rayons X est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ comprise entre 0,2 et 2 Å ce qui correspond à des énergies comprises entre 60 keV et 6 keV respectivement. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il y a interaction élastique entre le rayonnement incident et le nuage électronique de chacun des atomes. Leur structure interne et donc l'énergie interne des atomes ne sont pas modifiées. Dans ce cas, le transfert d'énergie est nul ou très faible. C'est-à-dire que la longueur d'onde associée aux rayons diffusés est conservée par rapport à l'onde incidente.

L'appareil de diffraction utilisé est un diffractomètre à poudre D8 Advance-BRUKER AXS. Il possède une géométrie de type Bragg–Brentano et est constitué d'un goniomètre horizontal en configuration θ – θ (voir figure 2.8), d'un porte-échantillon tournant et d'un tube à rayons X de radiation $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre de longueurs d'ondes $\lambda_1 = 1,5406$ et $\lambda_2 = 1,5444$ Å. Un monochromateur arrière situé entre le détecteur et l'échantillon permet de s'affranchir du bruit de fond engendré par le rayonnement de fluorescence de certains éléments, tel que le fer.

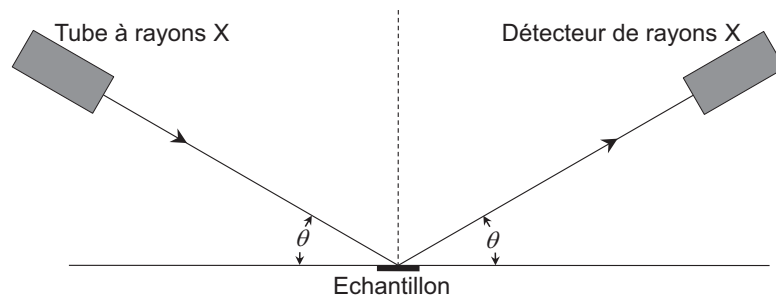


FIG. 2.8 – Schéma du diffractomètre en géométrie θ – θ .

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

Les atomes (ou molécules) d'un cristal appartiennent à des familles de plans réticulaires parallèles notés (hkl) . Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance inter-réticulaire d_{hkl} entre chacun d'entre eux. L'onde plane incidente de vecteur d'onde k_0 fait avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg (voir figure 2.9).

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

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.1)$$

avec n : ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

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

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

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

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

avec a : paramètre de la maille cubique.

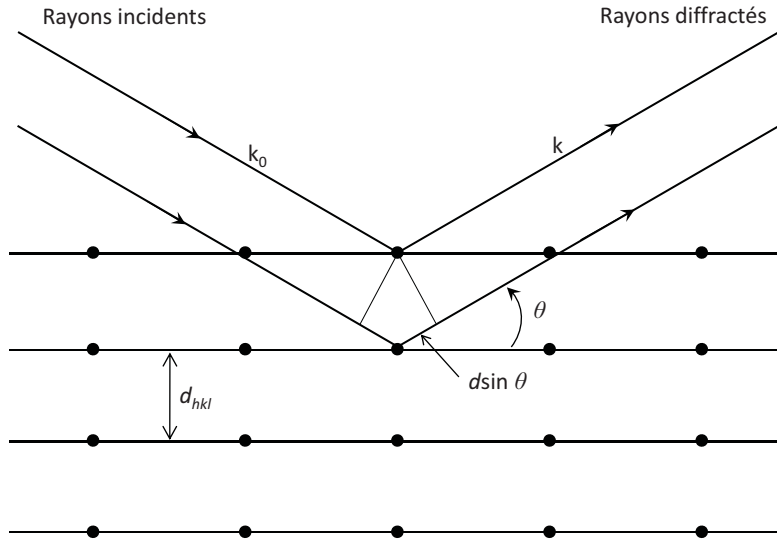


FIG. 2.9 – Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plan réticulaire (hkl).

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

$$I_{hkl} = I_0 r_e^2 \lambda^3 P_{hkl} L_{hkl} \frac{H_C}{8\pi R \sin\theta} D(1/v^2) M_{hkl} V F_{hkl}^2 \quad (2.3)$$

avec I_0 : Intensité du faisceau incident.

$r_e^2 = (e^2/mc^2) = 7,9 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$: carré du rayon classique d'un électron.

λ : longueur d'onde utilisée.

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

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

H_C : longueur de corde.

R : distance de l'échantillon au détecteur.

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

v : volume de la maille élémentaire.

M_{hkl} : facteur de multiplicité.

V : volume de l'échantillon.

F_{hkl} : facteur de structure.

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

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \left(\frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right) e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B(T) \left(\frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right)^2} \quad (2.4)$$

avec λ : longueur d'onde utilisée.

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

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

T : température.

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

2.8.1.2 Préparation des échantillons

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

2.8.2 Diffraction des neutrons

2.8.2.1 Principe de la diffraction des neutrons

Le neutron est une particule neutre de spin 1/2 qui interagit avec le noyau d'un atome (diffusion nucléaire) et avec son moment magnétique (diffusion magnétique). L'absence d'interaction à longue distance assure une forte pénétration du neutron dans la matière (de l'ordre de quelques centimètres), le neutron étant alors fortement absorbé. Comme indiqué précédemment, les rayons X interagissent uniquement avec le nuage électronique des atomes. Les neutrons permettent donc d'avoir des informations supplémentaires car ils interagissent avec le noyau des atomes. De plus, grâce à la diffraction de neutrons, il est possible de déterminer les positions atomiques d'atomes légers et de leurs isotopes tels que l'hydrogène, le deutérium ou le carbone, même en présence d'atomes plus lourds ainsi que la distinction entre deux atomes proches comme le fer et le cobalt dans le tableau périodique. Cela est possible car l'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente b_{coh} ou longueur de Fermi qui varie de façon non systématique d'un atome à l'autre (voir figure 2.10). Ainsi, il est possible d'identifier les phases en présence dans un échantillon, les données cristallographiques des phases avec précision telle que la position atomique d'éléments interstitiels. L'interaction magnétique est déterminée par les couplages dipôle-dipôle entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques des électrons non appariés existants dans l'enveloppe électronique d'un atome ou avec le moment magnétique du noyau atomique. Elle permet de déterminer la structure magnétique d'un échantillon.

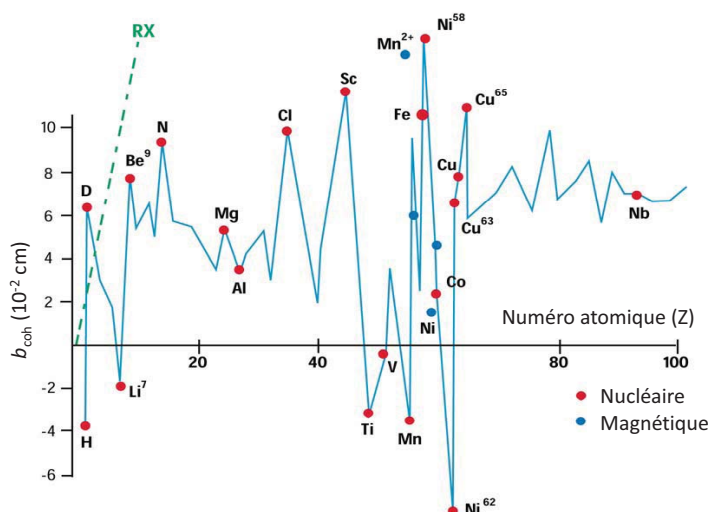


FIG. 2.10 – Longueur de diffusion cohérente en fonction du numéro atomique.

Comme dans le cas des rayons X, il y aura diffusion cohérente si les conditions de diffraction sont satisfaites. Les neutrons les plus utilisés pour la diffraction sont les neutrons thermiques sortant du modérateur d'une pile nucléaire qui sont obtenus après un nombre suffisant de collisions dans des substances adaptées aux gammes de longueur d'onde désirée. Ces neutrons sont intéressants car leur longueur d'onde est du même ordre de grandeur que celle des rayons X couramment utilisés et donc proche des distances interatomiques dans les cristaux. La condition de Bragg (voir équation 2.1) est satisfaite. Comme les neutrons voient deux "réseaux de diffraction", il existe deux jeux de maxima de diffraction, conformément à la loi de Bragg. Ainsi, lorsque la structure nucléaire est différente de la structure magnétique, cela engendre deux ensembles de pics de diffraction distincts correspondant respectivement à chacune des phases. Lorsque les deux réseaux correspondant aux phases nucléaire et magnétique sont identiques, les pics se superposent (cas des composés ferromagnétiques).

Dans le cas de la diffraction des neutrons sur poudre, il existe deux techniques de mesure souvent utilisées :

- un faisceau monochromatique, est envoyé sous un angle fixe, sur l'échantillon. La détection du faisceau diffusé est faite dans une plage angulaire, en déplaçant le détecteur par rapport à l'échantillon ou en utilisant un multi-détecteur,
- un faisceau incident est envoyé sous un angle fixe sur l'échantillon, la détection est faite dans une seule direction. Les maxima de diffraction donnés par les différents plans (hkl) sont obtenus en variant la longueur d'onde du faisceau incident.

Les mesures de diagrammes de diffraction de neutrons sur poudres ont été réalisées sur différents appareillages tels que les diffractomètres deux axes G4.1 et 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) ainsi que sur les diffractomètres D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL) et E6 de Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB).

Diffractomètre 2 axes à neutrons froids PYRRHIAS G4-1 G4-1 est un diffractomètre deux axes sur poudre qui utilise le guide G4 de neutrons froids (voir figure 2.11).

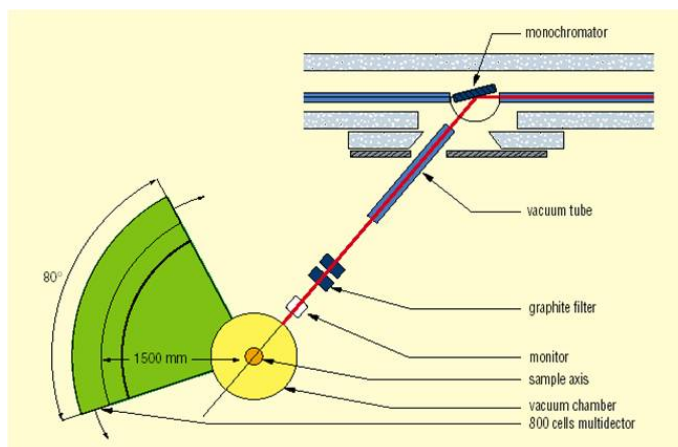


FIG. 2.11 – Schéma du diffractomètre deux axes G4-1 du LLB.

Il est équipé d'un monochromateur de graphite pyrolytique (réflexion (002)) à focalisation verticale et d'un multidétecteur constitué de 800 cellules couvrant un domaine angulaire de 2θ de 80° . Le flux maximal de neutrons est de $4 \cdot 10^6 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La longueur d'onde la plus couramment utilisée est $2,43 \text{ \AA}$ mais peut occasionnellement varier de $2,43$ à $5,5 \text{ \AA}$. Le domaine angulaire de diffusion est compris entre 3 et 105° mesuré par pas de $0,02^\circ$. À bas angle, la résolution du diffractomètre est minimale ce qui fait que cet instrument est surtout adapté pour la résolution de structures magnétiques. Un cryostat permet d'atteindre des températures variant de $1,5 \text{ K}$ à 300 K .

Diffractomètre haute résolution 3T-2 3T-2 est un diffractomètre deux axes haute résolution dédié à la diffraction de neutrons sur poudre.

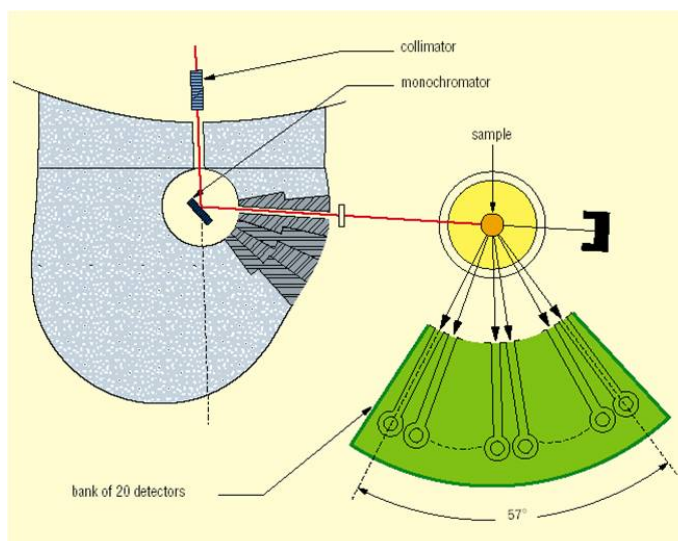


FIG. 2.12 – Schéma du diffractomètre deux axes 3T-2 du LLB.

Il utilise des neutrons thermiques et permet donc d'obtenir des affinements de structure nucléaire de haute résolution dans une gamme de température variant de 2 à 1300 K . Comme le montre la figure 2.12, le faisceau de neutrons passe dans un collimateur puis est dévié par un monochromateur vertical en germanium utilisant la réflexion (335) qui délivre

un flux de neutrons maximum de $10^6 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ sur l'échantillon. La longueur d'onde accessible est de $1,225 \text{ \AA}$. Un multidétecteur permet d'enregistrer des diffractogrammes sur une large couverture angulaire de 5 à 122° par pas de $0,05^\circ$.

Diffractomètre 2 axes D1B D1B est un diffractomètre à deux axes à haut flux de neutrons (voir figure 2.13).

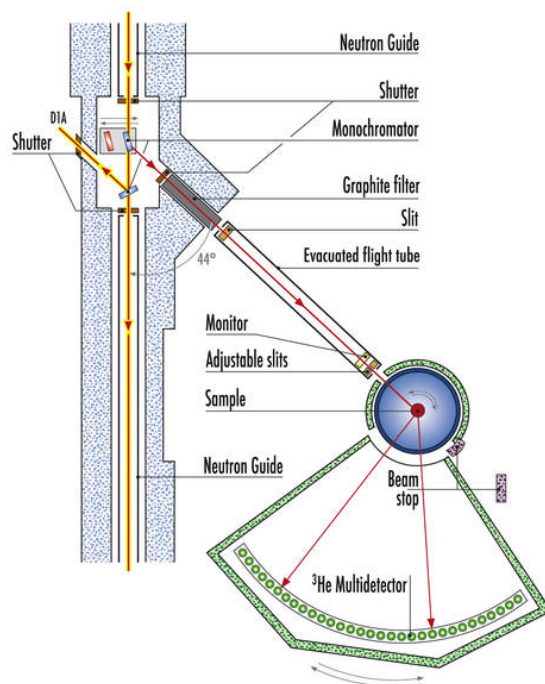


FIG. 2.13 – Schéma du diffractomètre deux axes D1B du ILL.

Il est essentiellement dédié à la résolution de structure magnétique. En effet, il possède une haute résolution spatiale à bas angles, là où en général apparaissent les raies magnétiques, la largeur à mi-hauteur pouvant atteindre $0,2^\circ$ pour les échantillons de 8 mm de diamètre. Le diffractomètre possède trois monochromateurs de graphite pyrolytique utilisant la réflexion $(0\ 0\ 2)$ délivrant un flux de neutrons de $6,5 \cdot 10^6 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. Une seconde longueur d'onde, $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$, peut être disponible en utilisant un monochromateur de germanium utilisant la réflexion $(3\ 1\ 1)$ qui délivre un flux de neutrons de $0,4 \cdot 10^6 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Le faisceau de neutrons est dévié de $44,22^\circ$ par les monochromateurs, puis envoyé vers l'échantillon. La collimation du faisceau est faite par un jeu de fentes horizontales et verticales, qui diminuent sa taille à $50 \times 20 \text{ mm}^2$. La détection est assurée par un détecteur circulaire composé d'un système multi-électrodes de 400 cellules (type $^3\text{He}/\text{Xe}$), espacées de $0,2^\circ$, couvrant un domaine angulaire de 80° . Le détecteur peut être déplacé de façon à couvrir une plage angulaire de 2° à 160° . Un cryostat à hélium et un four permettent d'effectuer des mesures en température.

Diffractomètre E6 Le diffractomètre à neutrons E6 peut aussi bien être utilisé pour des mesures sur des monocristaux que sur des échantillons en poudre. Il est équipé d'un monochromateur courbé composé de 105 cristaux de graphite pyrolytique ($20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$) délivrant un haut flux de neutrons de $5 \cdot 10^6 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à la surface de l'échantillon. La

longueur d'onde utilisée est $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$. Le détecteur dont il dispose permet de couvrir un large domaine angulaire de 5° à 110° . Un cryoaimant permet d'effectuer des mesures sous des champs magnétiques jusqu'à 14 T dans une gamme de température de 2 K à 300 K. Ainsi, cet instrument permet l'étude de matériaux magnétiques.

2.8.3 Utilisation de la méthode Rietveld

Les pics des diagrammes de diffraction obtenus sont comparés à ceux de diagrammes théoriques figurant dans des bases de données dans lesquelles sont répertoriées de nombreuses données cristallographiques. Il est ainsi possible de procéder à une identification approchée des paramètres de maille des différentes phases présentes dans l'échantillon.

L'analyse des données de diffraction des rayons X et des neutrons est effectuée par la méthode Rietveld qui permet l'affinement simultané de la structure cristallographique et magnétique (dans le cas de la diffraction de neutrons) [97]. Les différents paramètres structuraux, tels que les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique, les paramètres liés au profil des pics, le facteur d'échelle et le bruit de fond sont ajustés par la méthode des moindres carrés pour se rapprocher le plus possible du diagramme expérimental.

Afin de mettre en œuvre la méthode Rietveld, le programme FullProf [98] a été utilisé de façon à modifier par itérations successives les divers paramètres précédemment cités de manière à minimiser l'équation suivante :

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (y_{\text{obs},i} - y_{\text{calc},i})^2 \quad (2.5)$$

où $y_{\text{obs},i}$ est l'intensité observée et $y_{\text{calc},i}$ celle calculée au point i . ω_i est la pondération assignée à chaque intensité. Elle est égale à l'inverse de la variance de $y_{\text{obs},i}$, qui elle-même est égale au carré de l'écart type. Or la mesure de chaque point du diagramme de diffraction obéit à la statistique de Poisson. D'après cette loi, l'écart type sur chaque valeur $y_{\text{obs},i}$ mesurée vaut $\sqrt{y_{\text{obs},i}}$, donc lorsque la mesure a été effectuée en une seule fois, $\omega_i = 1/y_{\text{obs},i}$.

L'intensité calculée, $y_{\text{calc},i}$, est obtenue en additionnant les contributions des réflexions de Bragg et du fond continu à l'aide de la formule suivante :

$$y_{\text{calc},i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\mathbf{h}} L_{\phi,\mathbf{h}} A_{\phi,\mathbf{h}} P_{\phi,\mathbf{h}} |F_{\phi,\mathbf{h}}|^2 \Omega_{\phi,\mathbf{h}} (\theta_i - \theta_{\phi,\mathbf{h}}) + y_{\text{bi}} \quad (2.6)$$

- ϕ : indexe les différentes phases présentes et varie entre 1 et le nombre total de phases.
- S_{ϕ} : facteur d'échelle de la phase ϕ . Il permet notamment le calcul des proportions massiques des différentes phases.
- \mathbf{h} : indexe les réflexions hkl . h , k et l sont des entiers positifs ou nuls.
- $L_{\phi,\mathbf{h}}$: facteur de Lorentz. Il corrige la polarisation due au monochromateur.
- $A_{\phi,\mathbf{h}}$: paramètre prenant en compte la microabsorption de l'échantillon.
- $P_{\phi,\mathbf{h}}$: décrit l'orientation préférentielle, pouvant apparaître lorsqu'au cours de la préparation de l'échantillon, les particules de poudre ont pris une forme non symétrique, suivant une direction particulière du cristal.
- $F_{\phi,\mathbf{h}}$: facteur de structure. Il prend en compte en particulier la position des sites, leur taux d'occupation, et un facteur d'agitation thermique.

- θ_i : angle correspondant au point i .
- $\theta_{\phi,h}$: angle de la réflexion d'indice h de la phase ϕ .
- $\Omega_{\phi,h}(\theta_i - \theta_{\phi,h})$: il s'agit de la fonction de profil des réflexions, décrivant la forme des pics, et modélisant aussi bien des effets dus à l'instrument que provenant de l'échantillon.
- y_{bi} est l'intensité du bruit de fond. Celui-ci peut être modélisé soit sous forme d'un polynôme de degré six, soit sous forme d'une liste de points reliés par des segments.

La méthode Rietveld permet également une analyse quantitative des différentes phases susceptibles d'être présentes dans le composé analysé. En effet, l'intensité des pics de diffraction est proportionnelle à la quantité de matière respective de chaque phase.

2.8.4 Microsonde électronique

2.8.4.1 Principe de l'analyse par microsonde électronique

C'est entre 1948 et 1950 que R. Castaing supervisé par A. Guiner construisit la première microsonde électronique à l'Université de Paris. La microsonde électronique ou microsonde de Castaing (*electron probe microanalysis*, EPMA, en anglais) est une technique non destructive permettant de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de l'ordre du μm^3 .

Un faisceau d'électrons vient bombarder une petite partie, de l'ordre du micron, de la surface d'un échantillon préalablement poli générant un rayonnement X. Des électrons thermoïoniques de basse énergie sont produits à partir d'un filament de tungstène. Ils passent ensuite par une anode plate qui contient un trou en son centre avec une énergie cinétique typiquement comprise entre 10–30 keV. Ces derniers sont collimatés et focalisés par une série de lentilles magnétiques et d'ouvertures. Le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon et pénètre à une profondeur de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ s'étalant latéralement d'une distance du même ordre et produit un rayonnement X.

Les longueurs d'ondes des raies d'émission sont caractéristiques de l'élément considéré et leur intensité est d'autant plus importante que la concentration de l'élément est élevée. Le rayonnement X diffracté par l'échantillon est détecté. Lorsque les spectres sont enregistrés dans un domaine de longueurs d'onde connues où des pics pertinents devraient être présents, c'est une analyse qualitative. Pour une analyse quantitative, la composition chimique de l'échantillon est déterminée par comparaison des intensités des rayons X à celle de matériaux standards connus.

La composition analysée en un point est calculée à partir des intensités mesurées qui sont soumises à des corrections instrumentales incluant la soustraction du bruit de fond ainsi qu'à une correction concernant le numéro atomique, l'absorption ainsi que la fluorescence appelée correction ZAF [99].

L'analyse du spectre X peut se faire soit par dispersion de l'énergie (ou EDS pour *energy dispersive spectroscopy*), soit par dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour *wavelength dispersive spectroscopy*). Nous avons utilisé une microsonde de Castaing SX 100 de CAMECA (voir figure 2.14) qui possède des spectromètres de type WDS à cristal analyseur focalisant et compteurs proportionnels.

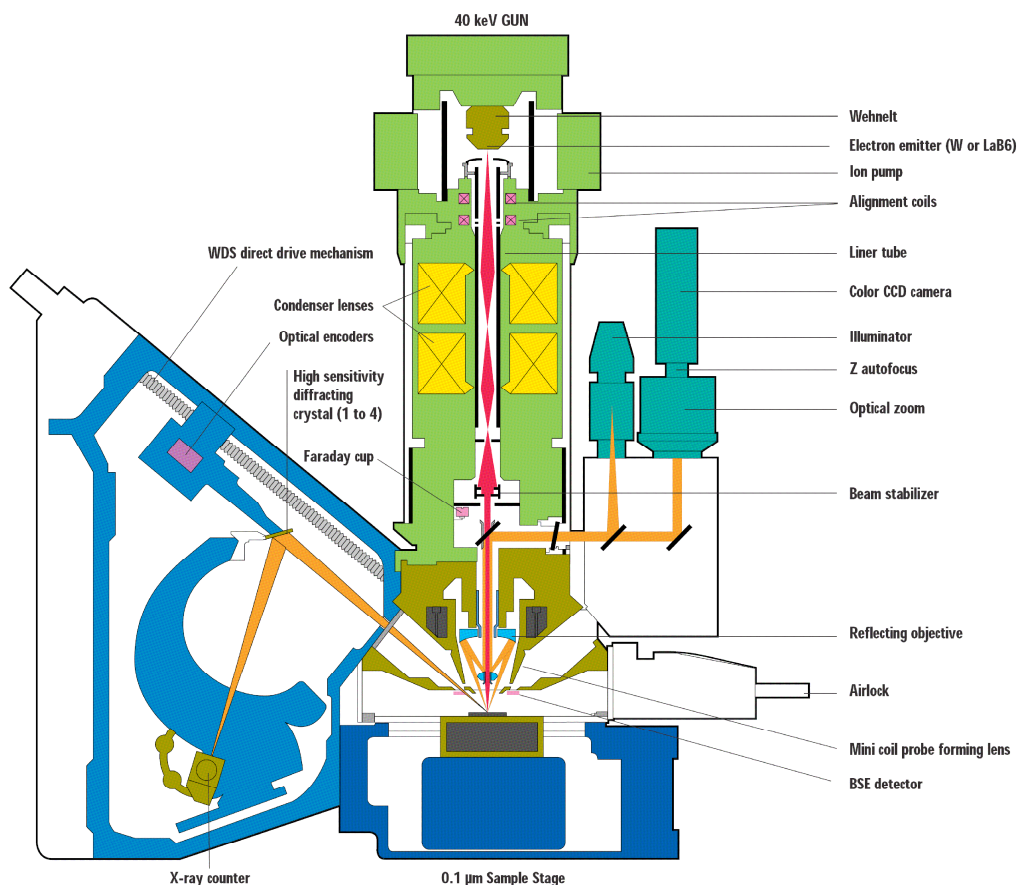


FIG. 2.14 – Schéma de principe de la microsonde de Castaing SX 100 de CAMECA

Ces spectromètres sélectionnent les rayonnements X intéressants pour l'analyse, par diffusion Rayleigh des rayons X par un cristal monochromateur situé entre l'échantillon et le détecteur de rayons X. Une intensité constructive est diffractée par le cristal uniquement s'il respecte la loi de Bragg (selon la relation 2.1) ainsi une seule longueur d'onde est envoyée vers le détecteur. En faisant varier l'angle d'incidence du cristal différentes longueurs d'onde peuvent être sélectionnées.

L'analyse par microsonde électronique permet de détecter des éléments légers (c'est-à-dire de faible numéro atomique) qui de ce fait émettent des photons X de faible énergie qui sont facilement absorbés par les autres atomes, et notamment par la fenêtre en béryllium qui protège le détecteur. De plus, les éléments légers ont tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un photon X. Ces deux faits font que les intensités des raies émises par les éléments légers sont de faible intensité, leur détection et leur quantification sont par conséquent très difficiles.

Un microscope électronique à balayage incorporé dans la microsonde permet de prendre des images en électrons rétrodiffusés de l'échantillon.

2.8.4.2 Préparation des échantillons

Concernant les massifs, un morceau de l'échantillon est prélevé. Ce dernier est introduit dans un porte échantillon cylindrique en dural, puis enrobé par un alliage de Wood, lequel a pour caractéristiques un bas point de fusion (≈ 343 K (70 °C)) et un refroidisse-

ment instantané au contact de l'air. Les échantillons en poudre ont été enrobés dans de la résine. Les deux types de porte échantillons sont polis sur du papier abrasif (SiC) de grains de plus en plus fins, sous eau, afin de supprimer un maximum de rayures. On termine le polissage sur des feutres imbibés de pâte diamantée (poudre de diamant en suspension dans un liquide organique) de $3\ \mu$ puis de $1/4\ \mu$, en arrosant continuellement le tissu avec de l'éthanol. La surface étant parfaitement lisse, les composés peuvent être observés au microscope optique.

2.9 Calorimétrie à balayage différentiel

La calorimétrie à balayage différentiel (*differential scanning calorimetry* (DSC) en anglais) ou analyse enthalpique différentielle est une technique servant à étudier les transitions thermiques d'un matériau qu'elles soient d'ordre magnétique ou structurale. Lorsqu'un échantillon possède une transition de phase d'ordre magnétique ou structurale, il a besoin d'une quantité de chaleur qui va dépendre de la nature endothermique ou exothermique de la transition. Cette technique mesure l'énergie nécessaire pour établir une différence de température quasi nulle entre l'échantillon et un creuset vide, servant de référence, qui sont tous les deux soumis aux mêmes régimes de température dans un environnement chauffé ou refroidi à une vitesse contrôlée.

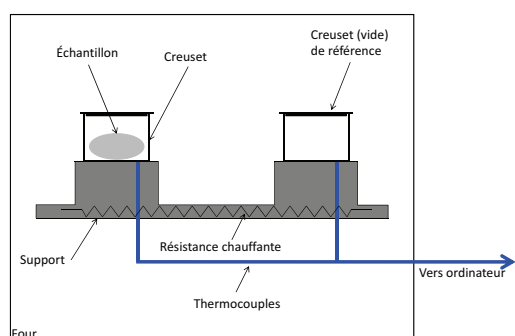


FIG. 2.15 – Schéma de principe de la DSC par flux de chaleur (gauche), photographie de la DSC (droite)

Il existe deux types de DSC communément utilisés [100]. Dans la méthode dite de compensation de puissance, les températures de l'échantillon et de la référence sont contrôlées indépendamment en utilisant des fours séparés et identiques. La puissance injectée dans les fours est variée de façon à ce que la température de l'échantillon et celle de la référence soient identiques. L'énergie requise pour cela correspond à la mesure du changement de l'enthalpie ou de la capacité calorifique de l'échantillon en fonction de la référence.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la méthode dite par flux de chaleur dont le schéma de principe est illustré dans la figure 2.15. Dans cette méthode, l'échantillon et la référence sont connectés par une résistance chauffante par flux correspondant à un disque métallique, le tout enfermé dans un four. La variation de l'enthalpie ou de la capacité calorifique du matériau entraîne une différence dans sa température relative à la référence. Toutefois, le flux de chaleur résultant est moins important que lors d'une analyse thermique différentielle (ATD) car l'échantillon et la référence sont en bon contact

thermique. La différence de température est enregistrée et rapportée au changement d'enthalpie du matériau déduite d'expériences de calibration préalablement effectuées.

La majeure partie du montage de la cellule DSC est enfermée dans une enceinte argentée cylindrique chauffante qui dissipe la chaleur des creusets via un disque de constantan (alliage métallique constitué de cuivre et de nickel) qui est rattaché au bloc argenté (voir figure 2.15). Le disque possède deux plateformes surélevées sur lesquelles on place le creuset contenant l'échantillon et celui de référence. Un disque de chromel (alliage métallique à base de chrome et de nickel) et des connections sont attachés en-dessous de chacune des plateformes. Les thermocouples chromel–constantan sont utilisés pour mesurer la différence de température. Les connections sont en alumel (un alliage constitué de nickel, de manganèse, d'aluminium et de silicium) et permettent de mesurer indépendamment la température de l'échantillon et de la référence. La cellule de DSC est parcourue par un flux constant de gaz inerte (argon) afin d'éviter l'oxydation des composés pendant les analyses et la solidification de l'eau condensée lors des mesures à basses températures.

2.10 Mesure des propriétés magnétiques

2.10.1 Principe de la mesure

Les mesures d'aimantation ont été réalisées en courant continu en utilisant une technique dite de magnétométrie d'extraction. Dans cette technique, la mesure est basée sur la détection du flux magnétique déterminé par un brusque déplacement de l'échantillon magnétique, à une fréquence donnée (de 10 Hz à 10 kHz), perpendiculaire à la surface des bobines supraconductrices de détection. Selon la loi de Faraday, la force électromotrice (ϵ) induite dans un bobinage fermé placé dans un champ magnétique est proportionnelle à la variation au court du temps du flux magnétique (ϕ) qui entre dans le circuit :

$$\epsilon = -\frac{d\phi}{dt} \quad (2.7)$$

Le courant électrique induit dans la boucle circule de telle façon que le champ créé par ce courant supplémentaire va être opposé au champ magnétique appliqué, conformément à la loi de Lenz.

Si l'on considère une bobine conductrice constituée de N spires on obtient l'expression suivante :

$$\epsilon = -N\frac{d\phi}{dt} = -\frac{d(N\phi)}{dt} \quad (2.8)$$

La force électromotrice est associée à un champ électrique dont la résultante est un courant induit dans les spires de la bobine conductrice. L'amplitude du signal obtenue est proportionnelle au moment magnétique et à la vitesse de l'échantillon durant l'extraction. Ces mesures peuvent être réalisées à champ constant en faisant varier la température pour obtenir la susceptibilité magnétique ($\chi(T)$). En maintenant la température fixe et faisant varier le champ on obtient des courbes d'aimantation ($M(H)$).

2.10.2 Description des magnétomètres

Pour les mesures d'aimantation à saturation qui nécessitent des basses températures ainsi que pour les échantillons qui présentent une température de transition de phase magnétique inférieure à 340 K, nous avons utilisé un magnétomètre *physical properties measurement system* (PPMS) model 6000 de Quantum Design (voir figure 2.16).



FIG. 2.16 – Photographie du PPMS

Il est constitué d'un dewar à l'intérieur duquel une sonde verticale, contenant une chambre hermétique pour accueillir l'échantillon et tout une gamme de capteurs, est entourée par un aimant supraconducteur surmonté d'une tête de contrôle, dans laquelle on insère l'échantillon. Autour de cette chambre, une bobine supraconductrice permet d'appliquer le champ magnétique et une sonde munie de divers capteurs permet de mesurer le champ magnétique, l'aimantation et la température. Une console permet de traiter et d'enregistrer les données issues des mesures effectuées. Cette dernière est équipée d'un logiciel de contrôle contenant toutes les fonctions essentielles pour chaque type d'expérience. Il est ainsi possible de réaliser des séquences de mesure où la température et/ou le champ magnétique peuvent varier automatiquement. La gamme de température accessible est de 1,9–350 K pour des champs magnétiques allant jusqu'à 9 T.

Grâce à différentes têtes de mesure, cet appareil permet de réaliser des mesures de chaleur spécifique, de résistivité électrique ainsi que des mesures d'aimantation en courant alternatif ou continu. Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé uniquement des mesures d'aimantation en courant continu.

Lorsque l'échantillon est en poudre, il est introduit dans un porte-échantillon cylindrique (environ 38 mm²) en téflon. Pour les matériaux massifs, une petite partie est prélevée de façon à pouvoir y être introduite. Dans les deux cas, ils sont enrobés dans de la résine afin d'être maintenus fixes dans le petit tube en téflon. Il est ensuite monté au bout d'une tige rigide prévue à cet effet, laquelle va être insérée dans la chambre de sorte que le composé soit placé au milieu de la bobine et que le haut de la tige se trouve au niveau de la tête de contrôle. Quelques dizaines de milligrammes sont suffisant pour avoir un bon signal magnétique.

Un magnétosusceptomètre DSM8 de Manics a également été utilisé pour les mesures d'aimantation à haute température. Il est composé d'un électroaimant Bruker pouvant at-

teindre un champ magnétique maximal de 1,8 T dans une gamme de température de 300 à 900 K. Les échantillons sont scellés sous vide secondaire dans une petite ampoule de silice d'environ 6 millimètres de long sur 3 millimètres de large. L'ampoule obtenue est ensuite montée au bout d'une tige rigide. Le matériau est soumis, dans le champ magnétique, à une force horizontale qui déplace la tige en dehors de sa position d'équilibre. Le système est alors ramené à sa position initiale automatiquement par un couple de rappel. L'intensité du courant nécessaire à cette force de rappel est une mesure de susceptibilité magnétique de l'échantillon.

Chapitre 3

Étude des composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

Comme le montre le chapitre 1, les composés intermétalliques de type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ cristallisant dans la structure cubique de type NaZn_{13} ont fait l'objet de nombreuses études depuis la découverte de l'effet magnéto-calorique géant dans les composés à base de gadolinium. Dans la littérature, de nombreux auteurs présentent leurs résultats sur les propriétés structurales et magnétiques des intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ synthétisés, dans la majorité des cas par des méthodes classiques de fusion, c'est-à-dire en four à arc ou en four à induction. Certains ont aussi étudié la synthèse par hypertrempe à la roue (*melt-spinning*) qui permet la réduction du temps de recuit des composés par rapport aux produits bruts de fusion. Cependant aucune recherche n'avait été effectuée sur l'élaboration de ce type de composé par broyage mécanique à partir des métaux purs ou d'alliages précurseurs.

Dans ce chapitre, il sera d'abord présenté une étude structurale et métallographique des composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ synthétisés par fusion classique. Nous étudierons ensuite les composés issus du broyage mécanique à haute énergie. Enfin nous comparerons les résultats obtenus en fonction de la méthode de synthèse et nous discuterons de l'évolution des propriétés magnétiques et magnéto-caloriques en fonction des conditions de traitement et de la composition des échantillons.

Il est à noter qu'une nomenclature arbitraire est utilisée pour référencer les différents échantillons synthétisés. Elle est de type LFS00-OR où la première série de chiffres désigne le numéro de l'échantillon et la deuxième, spécifie le recuit effectué sur ce même échantillon. Lorsqu'aucun traitement thermique n'est effectué, ils seront notés LFS00-NR.

3.1 Étude des propriétés structurales et métallographiques

3.1.1 Composés synthétisés par voie classique de fusion

Sachant que pour une concentration en atomes de silicium telle que $1,3 \leq x \leq 2,6$, les composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ cristallisent dans la structure cubique de type NaZn_{13} , nous avons dans un premier temps, élaboré par fusion, des échantillons dans cette gamme de concentration. Cela permettra par la suite de déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur la formation de la phase cubique en comparant les résultats obtenus avec ceux des échantillons synthétisés par broyage mécanique.

Les intermétalliques ont été synthétisés par co-fusion des éléments purs au four à arc ou au four à induction. Ils ont ensuite été soumis à un traitement d'homogénéisation de 15 à 30 jours à haute température suivi d'une trempe à l'eau. Dans le but de réaliser une étude cristallographique et métallographique complète, les composés obtenus sont systématiquement analysés par diffraction des rayons X et microsonde électronique de Castaing.

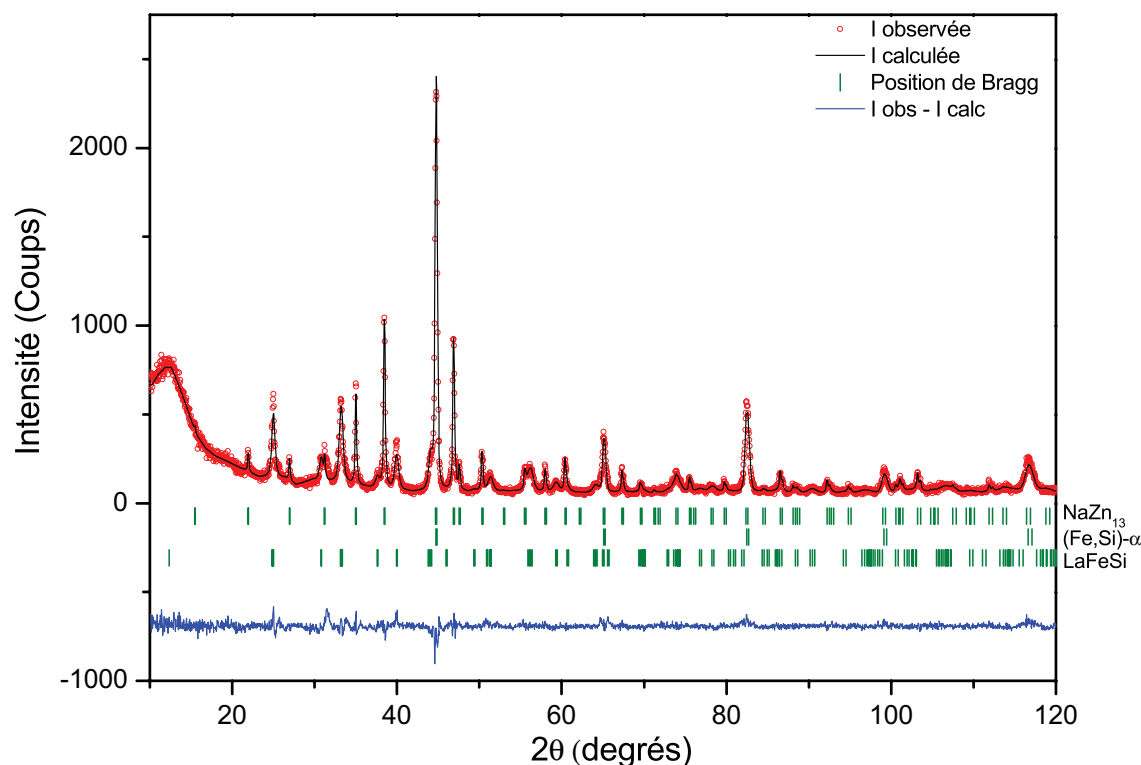


FIG. 3.1 – Diffractogramme des rayons X de l'intermétallique LFS41-NR de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ brut de fusion affiné par la méthode Rietveld.

Les résultats des analyses structurales obtenus par l'affinement des données de diffraction des rayons X sont référencés dans le tableau 3.1. Il est également indiqué la composition nominale des échantillons, la méthode de synthèse ainsi que les conditions de traitement thermique.

La figure 3.1 présente le diagramme de diffraction affiné du produit brut de fusion de l'échantillon LFS41-NR de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ synthétisé au four à arc. En rouge est représenté le diagramme expérimental, en noir, celui déduit de l'affinement par la méthode Rietveld. La courbe bleue, en bas, est témoin de la qualité de l'affinement réalisé : elle correspond à la différence entre l'intensité observée expérimentalement et celle calculée. Les traits verticaux verts symbolisent les positions de Bragg des phases cristallisées.

L'affinement de ce diagramme par la méthode de Rietveld permet de mettre en évidence la coexistence de trois phases. La solution solide $(Fe,Si)-\alpha$ est la phase majoritaire tandis que l'on retrouve en phases minoritaires le $LaFeSi$ et la structure cubique de type $NaZn_{13}$. La présence de la phase tétragonale $LaFeSi$ et de la phase $Fe-\alpha$ peut être attribuée au fait que la réaction péritectique entre le lanthane liquide et le $(Fe,Si)-\alpha$ n'a pas pu

arriver à son terme.

En effectuant un traitement thermique à 1403 K durant 30 jours sur ce produit brut de fusion, on observe la transformation des phases (Fe,Si)- α et LaFeSi en phase cubique 1:13. En effet, comme on peut le constater sur la figure 3.2 représentant le diagramme de diffraction du composé précédent après recuit, les pics de diffraction appartenant aux phases secondaires ont quasiment disparu. Cela souligne la nécessité d'effectuer un traitement d'homogénéisation afin d'obtenir un échantillon le plus homogène et monophasé possible.

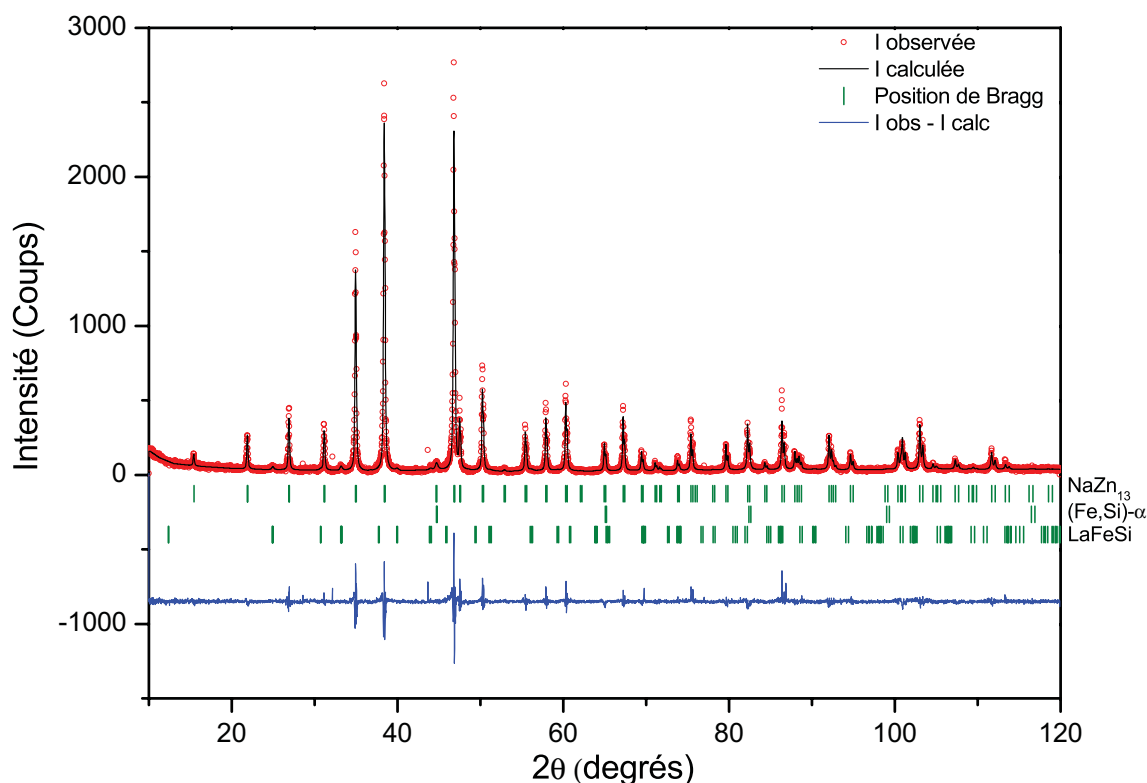


FIG. 3.2 – Diffractogramme des rayons X de l'intermétallique LFS41-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ recuit à 1403 K pendant 30 jours affiné par la méthode Rietveld.

Cependant, nous nous sommes aperçus que la température ainsi que le temps de recuit jouaient un rôle important dans la formation de la phase cubique 1:13. Comme le témoigne la figure 3.3, qui présente l'évolution des phases cristallines en présence dans les échantillons de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ en fonction de la température de recuit, un recuit à 1273 K durant 15 jours est suffisant pour que la phase de type NaZn_{13} devienne prépondérante par rapport au (Fe,Si)- α , contrairement à un échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique. Mais cela ne permet pas l'obtention d'un composé monophasé. En effet, les phases secondaires présentes dans le produit brut de fusion sont encore largement persistantes dans le composé recuit. En augmentant le temps du traitement thermique de 15 à 30 jours, on s'affranchit pour ainsi dire du LaFeSi. L'augmentation de la température améliore d'autant plus la formation de la phase désirée que la quantité en (Fe,Si)- α diminue. Ce n'est qu'après un traitement d'homogénéisation de 30 jours à 1403 K, comme présenté précédemment pour l'échantillon LFS41-1R, que l'on peut prétendre avoir un composé quasi monophasé 1:13 à $\approx 98\%$ massique. L'affinement Rietveld des données

de diffraction des rayons X révèle la présence des phases secondaires, (Fe,Si)- α ($\approx 1,5\%$ massique) et $LaFeSi$ ($\approx 1,0\%$ massique), sous forme de traces dans ce dernier cas.

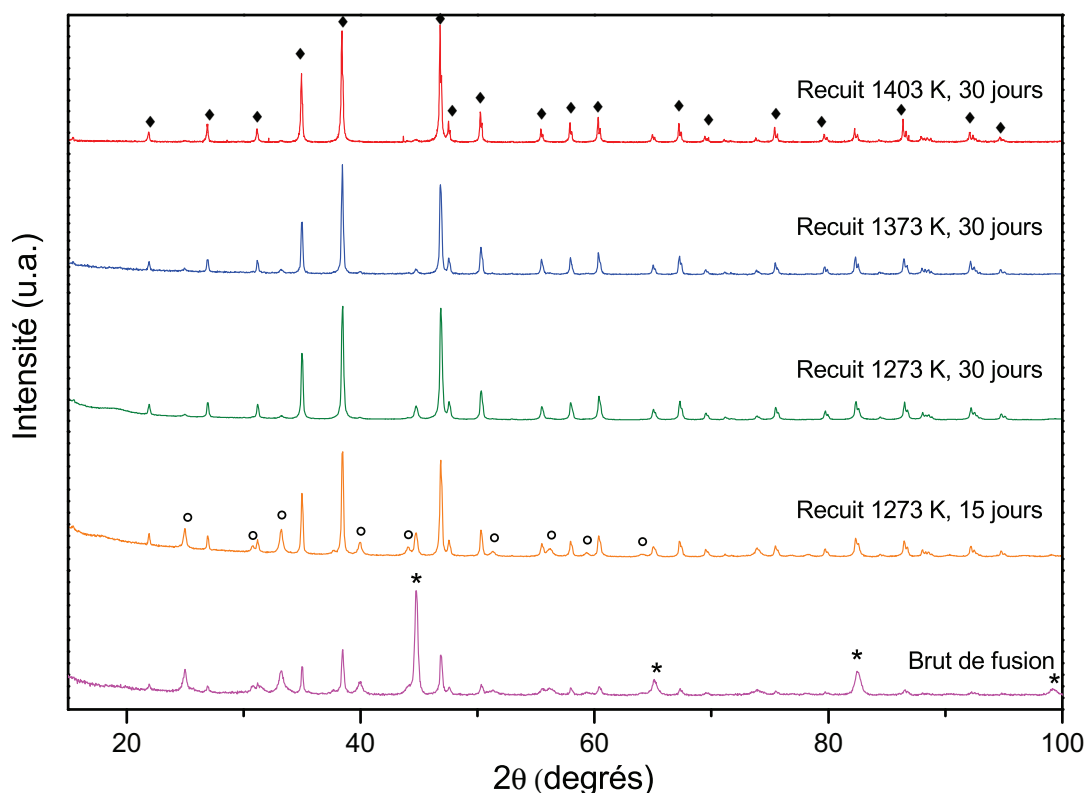


Fig. 3.3 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X pour les intermétalliques de composition $LaFe_{13-x}Si_x$ en fonction du temps et de la température du traitement thermique. Losanges noirs : phase $NaZn_{13}$; Ronds blancs : phase $LaFeSi$, Etoiles : phase (Fe,Si)- α .

En corrélant les données de diffraction fournies par l’affinement Rietveld avec ceux de la microsonde on est en mesure de caractériser plus précisément l’échantillon en terme de quantité de phases cristallisées et de composition de chacune d’entre elles. Les erreurs relatives aux deux mesures donnent une idée sur la composition en cas d’importantes disparités entre la composition nominale et celle analysée. En ce qui concerne la proportion des phases, la diffraction des rayons X est un outil très bien adapté contrairement à la microsonde électronique. En effet, la technique de mesure fait que si l’on est en présence d’un échantillon inhomogène et que les pointés sont réalisés sur une partie spécifique de l’échantillon où l’une des phases n’est pas présente, les résultats peuvent ne pas être quantitatifs.

La figure 3.4 présente les données traitées, obtenues par analyse à la microsonde électronique pour l’échantillon LFS23-1R de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ recuit à 1373 K pendant 30 jours. On peut observer la proportion des différents éléments en pourcentage atomique dans chacune des phases présentes dans l’échantillon. On peut ainsi constater la présence de trois compositions distinctes. La première, de composition $La_{0,46}Fe_{96,95}Si_{2,58}$, coïncide avec la phase (Fe,Si)- α , la seconde, avec la phase $NaZn_{13}$ dont la composition analysée est $La_{7,35}Fe_{82,69}Si_{9,96}$ et la troisième, au $LaFeSi$, $La_{32,65}Fe_{34,09}Si_{33,26}$.

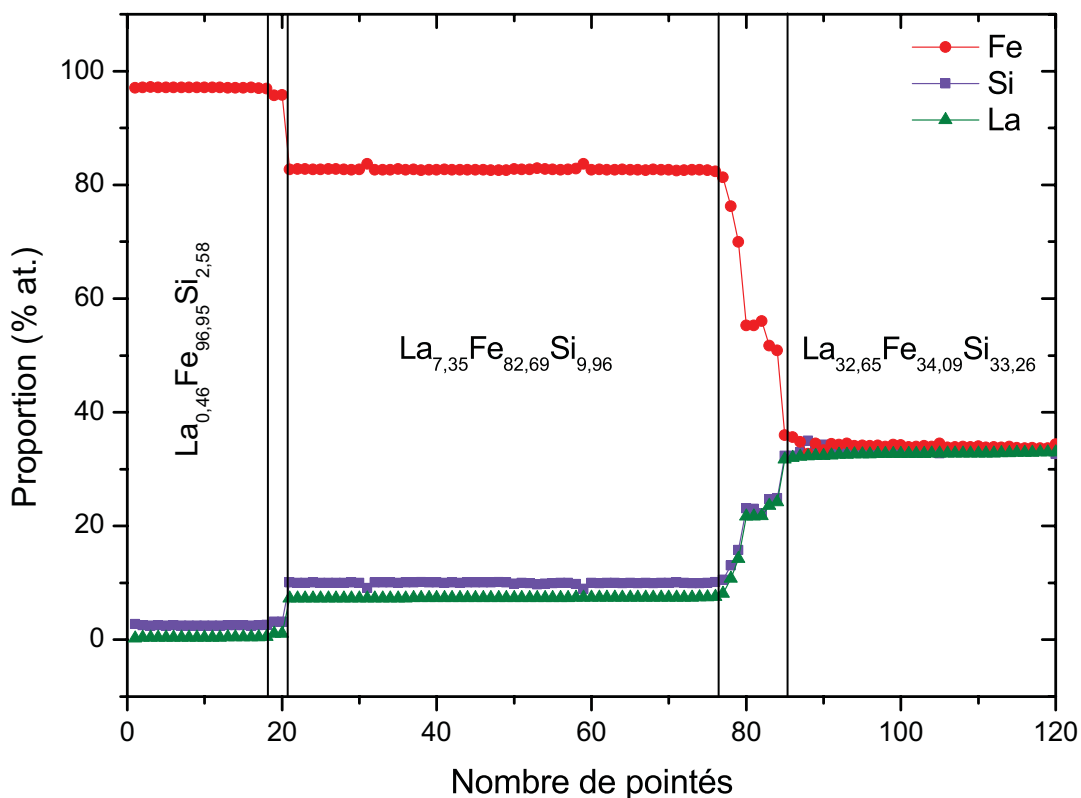


FIG. 3.4 – Données issues de l'analyse par microsonde électronique de Castaing pour l'échantillon $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ recuit à 1373 K pendant 30 jours. Chaque tranche verticale représente une phase présente dans l'intermétallique dont la composition est précisée en pourcentage atomique.

Les figures 3.5, 3.6 et 3.7 présentent les micrographies obtenues par électrons rétro-diffusés pour les intermétalliques de composition nominale $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ recuits respectivement à 1273 K pendant 15 jours (LFS6-1R), à 1273 K pendant 30 jours (LFS7-1R) et à 1373 K pendant 30 jours (LFS23-1R). Les deux premiers clichés montrent clairement la coexistence de trois phases bien distinctes en accord avec les diagrammes de diffraction illustrés dans la figure 3.3. On observe en gris la phase cubique de type NaZn_{13} , en noir le (Fe,Si)- α et en blanc la phase tétragonale LaFeSi . La topologie des micrographies atteste du phénomène rapide de germination et croissance des phases secondaires qui semblent bien insérées dans la matrice. En effet, comme le mentionne la littérature, la formation du LaFeSi est thermodynamiquement plus favorable que celle du $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ [58]. Elle a tendance à se former rapidement lors du refroidissement. Visuellement, on peut constater la diminution du LaFeSi , en blanc, sur les micrographies, lorsque l'on augmente le temps de recuit de 15 à 30 jours.

Le dernier cliché illustré figure 3.7 correspondant à la micrographie relative aux données microsonde de l'échantillon LFS23-1R montre que seulement deux phases peuvent être distinguées. La phase 1:13 en gris et la phase LaFeSi en blanc. Sur ce cliché, le (Fe,Si)- α n'apparaît pas mais reste présent dans l'échantillon avec 1,8 % massique selon les résultats de diffraction des rayons X (voir tableau 3.1). Même à cette température, il n'est pas aisé d'obtenir un échantillon monophasé et l'on constate toujours le caractère incomplet de la réaction péritectique entre le lanthane à l'état liquide et la solution solide de (Fe,Si)- α .

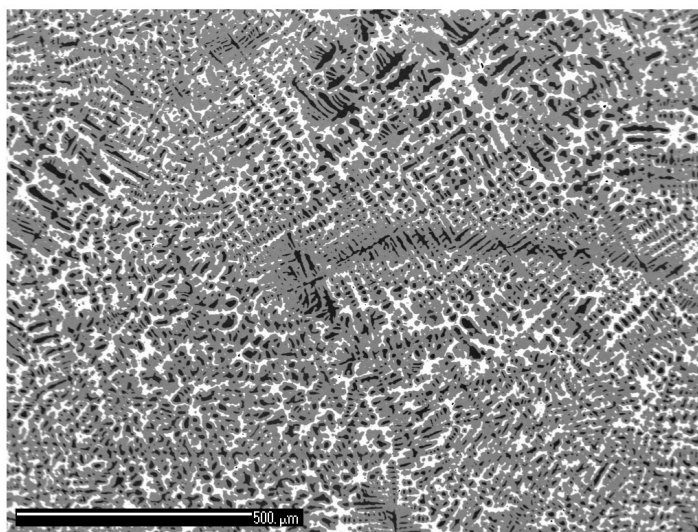


FIG. 3.5 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'échantillon LFS6-1R de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ recuit à 1273 K pendant 15 jours. La matrice en gris représente la phase 1:13, les taches blanches représentent une phase riche en Fe- α .

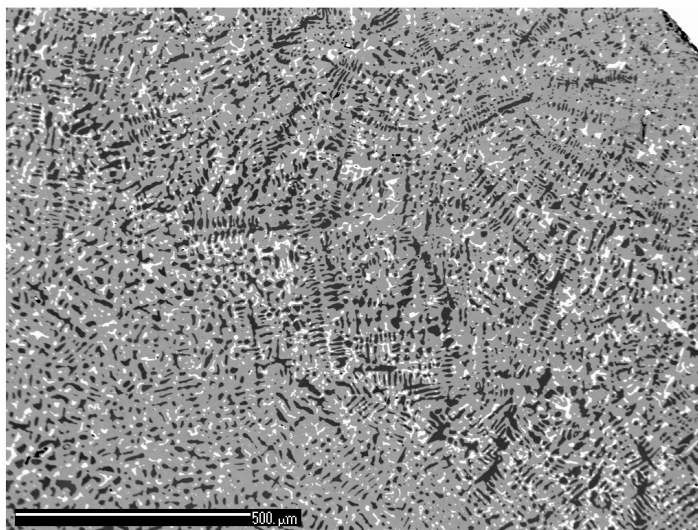


FIG. 3.6 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'échantillon LFS7-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ recuit à 1273 K pendant 30 jours. La matrice en gris représente la phase 1:13, les taches blanches représentent une phase riche en Fe- α .

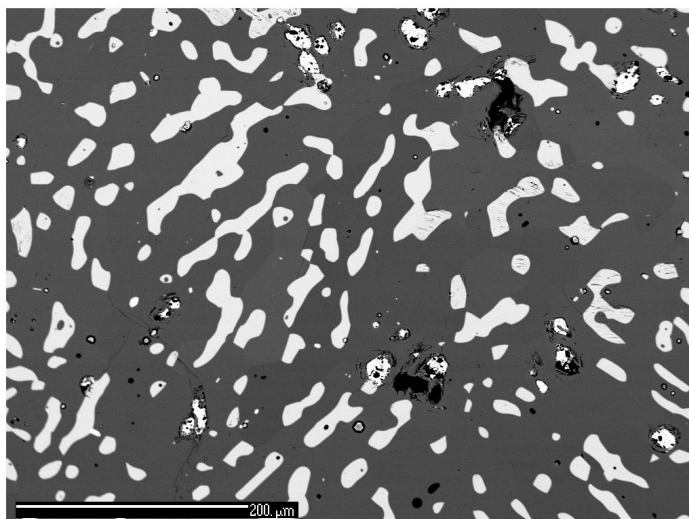


FIG. 3.7 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'échantillon LFS23-1R de composition $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ recuit à 1373 K pendant 30 jours. La matrice en gris représente la phase 1:13, les taches blanches représentent une phase riche en Fe- α .

Echantillon	Composition nominale	Élaboration/ Traitement thermique	Phase	Composition atomique affinée	Proportion	Paramètre de maille (Å)	
						<i>a</i>	<i>c</i>
LFS41	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	NR	NaZn ₁₃	$LaFe_{11,3(7)}Si_{1,7(7)}$	37(2)	11,4626(6)	-
			Fe- α	-	40(1)	2,8626(2)	-
			LaFeSi	-	23(1)	4,1056(8)	7,172(3)
LFS1-1R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	FA/1273 K, 3 j.	NaZn ₁₃	$LaFe_{11(6)}Si_{2(6)}$	69(4)	11,4685(6)	-
			Fe- α	-	21(2)	2,8647(2)	-
			LaFeSi	-	10(1)	4,1097(9)	7,1691(3)
LFS6-1R	$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$	FI/1273 K, 15 j.	NaZn ₁₃	$LaFe_{11,0(2)}Si_{2,0(2)}$	71(1)	11,4658(4)	-
			Fe- α	-	8,4(3)	2,8640(2)	-
			LaFeSi	-	20,3(5)	4,1096(4)	7,161(2)
LFS7-1R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	FA/1273 K, 30 j.	NaZn ₁₃	$LaFe_{11,6(2)}Si_{1,4(2)}$	91(2)	11,4643(3)	-
			Fe- α	-	6,2(5)	2,8633(4)	-
			LaFeSi	-	2,4(3)	4,110(3)	7,15(1)
LFS23-1R	$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$	FA/1373 K, 30 j.	NaZn ₁₃	$LaFe_{11,3(2)}Si_{1,7(2)}$	96(2)	11,4695(3)	-
			Fe- α	-	1,8(3)	2,8637(7)	-
			LaFeSi	-	2,7(3)	4,111(1))	7,159(5)
LFS41-1R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	FA/1403 K, 30 j.	NaZn ₁₃	$LaFe_{11,4(2)}Si_{1,6(2)}$	98(2)	11,4767(2)	-
			Fe- α	-	1,5(2)	2,8652(8)	-
			LaFeSi	-	1,0(2)	4,117(3)	7,15(1)

TABLEAU 3.1 – Récapitulatif des méthodes de synthèse (FA : four à arc, FI : four à induction), des traitements thermiques (température et temps de recuit ou NR : non recuit) ainsi que les résultats des affinements par méthode Rietveld des données de diffraction des rayons X pour les alliages $LaFe_{13-x}Si_x$ synthétisés par méthodes classiques de fusion. Les compositions issues des affinements ne sont données que pour la phase principale 1:13.

Le tableau 3.1 récapitule les méthodes de synthèse et les traitements thermiques auxquels ont été soumis les échantillons. Les proportions des phases en présence, leurs paramètres de maille et la composition atomique de la phase principale donnés par l'affinement des données de diffraction des rayons X y sont également présentés. On constate qu'il y a systématiquement deux types de phases secondaires dans les intermétalliques massifs, le (Fe,Si)- α ainsi que le LaFeSi. Cela souligne encore la difficulté d'obtenir un composé

monophasé, néanmoins pour des recuits de 30 jours à partir de 1373 K, la qualité des échantillons obtenus est suffisante pour une investigation structurale correcte.

On constate également que pour l'ensemble des échantillons, le paramètre de maille a de la phase (Fe,Si)- α est inférieur à ceux du Fe- α (2,866 Å [101]). Ce fait indique qu'une petite quantité d'atomes de silicium s'est dissoute dans la structure cubique du Fe- α . C'est pour cela que l'on considère la solution solide (Fe,Si)- α et non le Fe- α pur. Selon la littérature, ces paramètres de maille correspondraient à une gamme de concentrations en silicium de 2 à 6 % massique [102].

3.1.2 Composés synthétisés par broyage à haute énergie

3.1.2.1 Précurseurs intermétalliques

Pour élaborer les composés par mécanosynthèse, il a été nécessaire de synthétiser des alliages précurseurs. Comme indiqué dans le chapitre 2, les différents constituants utilisés lors du broyage sont sous forme de poudre. Le lanthane étant un élément très réactif, il suffit qu'il soit exposé à l'air pour être oxydé. Le réduire en poudre augmenterait considérablement la surface susceptible d'être oxydée, rendant ainsi cette dernière passive à toutes réactions chimiques. Dans le but d'éviter cela, nous avons donc décidé de synthétiser des précurseurs intermétalliques à base de lanthane qui, une fois alliés, seraient moins sensibles à l'oxydation. Dans un premier temps, nous avons réalisé deux catégories d'alliages précurseurs : un ternaire LaFeSi et un binaire LaSi.

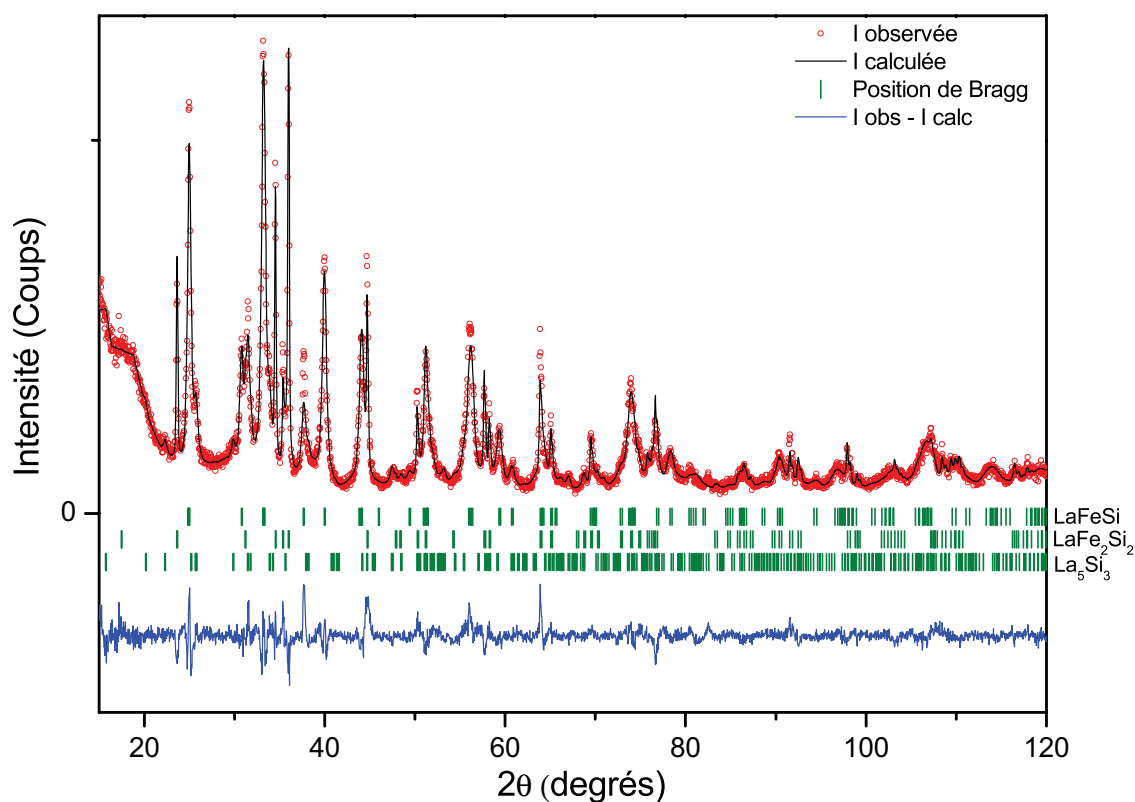


FIG. 3.8 – Diagramme de diffraction des rayons X du précurseur ternaire LaFeSi non recuit élaboré au four à arc

La réalisation du binaire FeLa n'est pas envisageable car, comme en atteste le diagramme de phase Fe-La, ces deux éléments ne sont pas miscibles [92]. Les alliages précurseurs sont synthétisés soit au four à arc, soit au four à induction à partir des métaux purs ($\geq 99,99\%$) sous forme de lingots. La procédure d'élaboration est détaillée chapitre 2, partie 2.4.1. La caractérisation par diffraction des rayons X et celle par microsonde électronique ont permis d'analyser les propriétés structurales de ces échantillons.

Les résultats obtenus à partir de ces analyses sont donnés dans le tableau 3.2. Sur la figure 3.8, on peut apprécier le diagramme de diffraction du précurseur LaFeSi. Trois phases distinctes cristallisent dans ce composé. En effet, en plus de la phase principale LaFeSi appartenant au groupe d'espace $P4/nmm$, l'affinement Rietveld révèle la présence du $LaFe_2Si_2$ et du La_5Si_3 . La phase LaFeSi bien qu'étant prépondérante, ne constitue que 60 % en masse de l'échantillon. Il faudrait procéder à un traitement thermique pour obtenir un alliage monophasé LaFeSi. Or cela ne nous intéresse pas car outre le temps de recuit nécessaire, il serait plus difficile par la suite de rompre les liaisons métalliques de l'intermétallique obtenu afin de former une nouvelle phase.

Selon la littérature le composé LaSi est stœchiométrique jusqu'à température ambiante et formé à 1898 K (1625 °C) par une transformation congruente [93]. Cette phase cristallise dans une structure type FeB qui dépend du groupe d'espace $Pnma$.

Le diffractogramme de la figure 3.9 est celui du composé précurseur LaSi. L'alliage binaire obtenu est quasiment monophasé. On décèle la présence de traces de $LaSi_2$ découlant de la réaction eutectique $La_{Liq} \rightarrow LaSi + LaSi_{2-x}$. Cette dernière occupe environ 1,6 % en masse de l'échantillon après élaboration (voir tableau 3.2). Les analyses qui ont suivi sur les autres binaires de composition nominale identique (non reportées ici) prouvent la faisabilité d'un précurseur binaire monophasé LaSi brut de fusion.

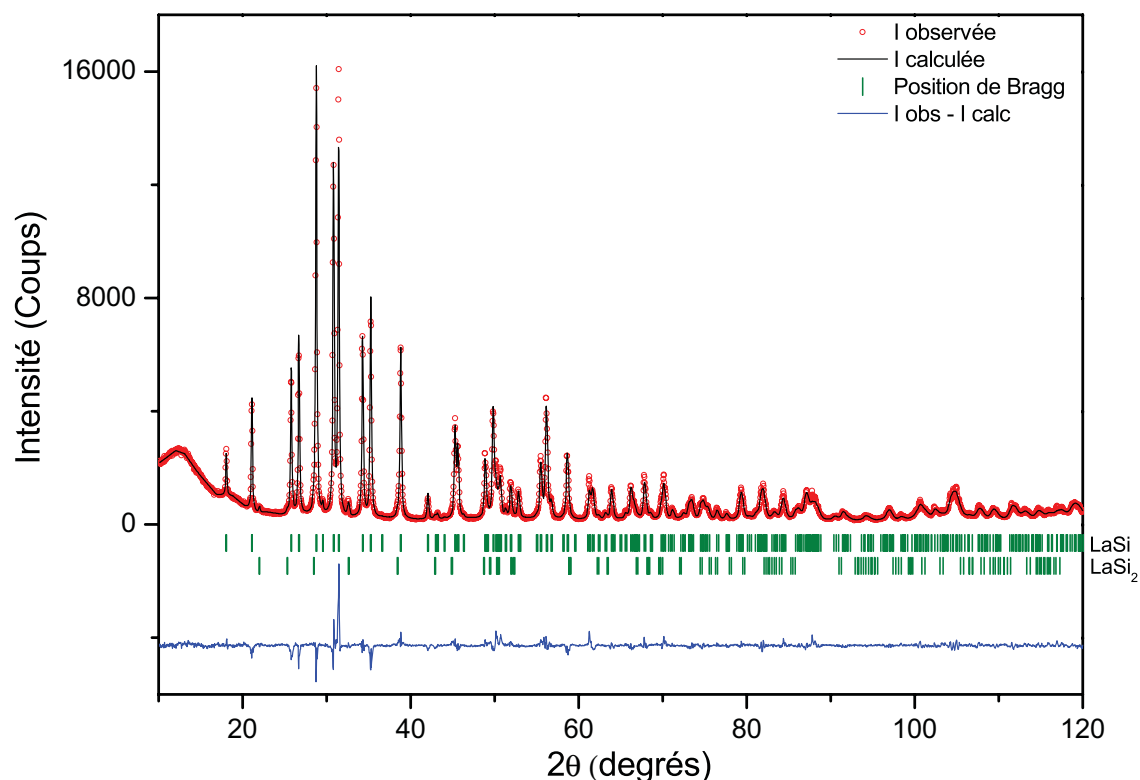


FIG. 3.9 – Diagramme de diffraction des rayons X du précurseur binaire $LaSi$ non recuit élaboré au four à arc

Composition nominale	Phase	Composition atomique	Pourcentage massique
$LaFeSi$	$LaFeSi$	$La_{33,2(7)}Fe_{33,5(4)}Si_{33,3(11)}$	60(2)
	$LaFe_2Si_2$	$La_{20,3(3)}Fe_{40,6(2)}Si_{39,1(5)}$	25,2(1)
	La_5Si_3	$La_{49(4)}Fe_{23(5)}Si_{27,0(7)}$	15(1)
$LaSi$	$LaSi$	$La_{50,5}Si_{49,5}$	98(1)
	$LaSi_2$	$La_{38}Si_{62}$	1,6(4)

TABLEAU 3.2 – Récapitulatif des phases en présences dans les alliages précurseurs, leurs proportions massiques issues de l'étude par diffraction des rayons X ainsi que leur composition donnée par l'analyse à la microsonde électronique. Les composés présentés dans ce tableau ont été synthétisés au four à arc et n'ont subi aucun traitement thermique.

L'analyse par diffraction des rayons X a permis, par le biais des affinements par la méthode Rietveld, de déterminer la structure des phases cristallisant dans chacun des échantillons. Avec celle réalisée à la microsonde électronique de Castaing, nous avons pu compléter l'analyse structurale par la composition atomique des différentes phases (voir tableau 3.2).

La figure 3.10 représente la micrographie de l'échantillon ternaire $LaFeSi$. On distingue une microstructure inhomogène avec la coexistence de trois phases. Le gris clair correspond à la phase $LaFeSi$, le gris foncé représente la phase $LaFe_2Si_2$ et la partie blanche à une phase riche en lanthane. La statistique de points ayant été effectuée dans cette zone blanche est très basse donc ne permet pas de conclure sur la composition. Celle

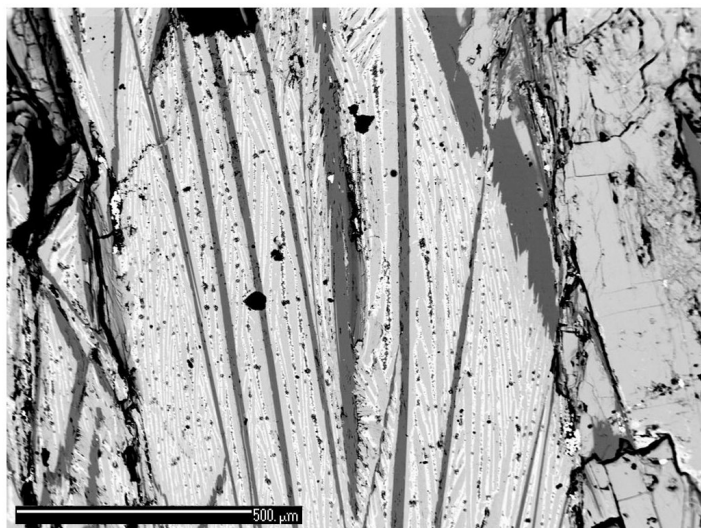


FIG. 3.10 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'intermétallique de composition LaFeSi brut de fusion synthétisé au four à arc. La partie gris clair représente la phase LaFeSi , la partie grise foncée représente la phase LaFe_2Si_2 et la partie blanche la phase La_5Si_3 . Les points noirs correspondent à des trous dans l'alliage.

trouvée par analyse microsonde ne fait référence à aucune des phases existantes dans le diagramme ternaire LaFeSi [103]. C'est pour cela que les pics de diffraction correspondant à cette troisième phase ont été indexés dans la structure du La_5Si_3 cristallisant dans le groupe d'espace $I4/mcm$.

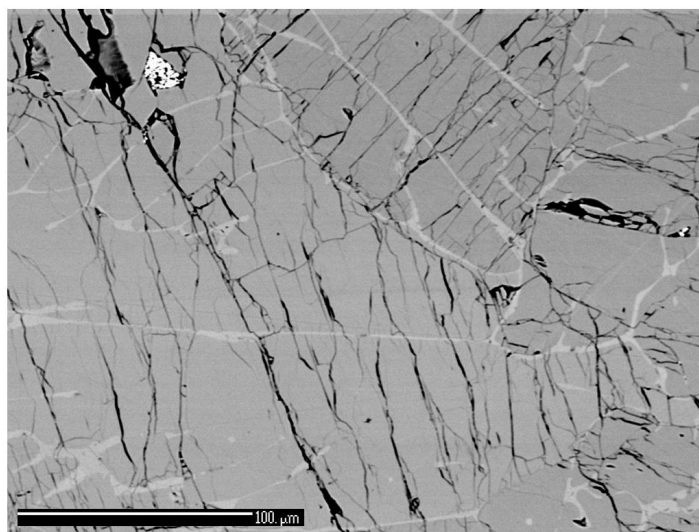


FIG. 3.11 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'intermétallique de composition LaSi brut de fusion synthétisé au four à arc. La matrice en gris clair représente la phase LaSi , les lanières un peu plus claires correspondent à la phase LaSi_2 . Les points noirs sont des trous dans l'alliage.

En revanche, pour le composé binaire LaSi , dont la micrographie est illustrée sur la figure 3.11, on remarque une répartition quasi-homogène de la phase LaSi . L'échantillon se compose en gris, de la phase LaSi , en gris clair, de la phase LaSi_2 qui a cristallisé aux joints de grain de la phase majoritaire et en noir, des trous causés par les craquelures à la

surface du composé qui est très friable.

Suite aux résultats de l'étude réalisée sur les précurseurs, nous avons choisi d'utiliser les alliages binaires LaSi comme précurseurs des composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

3.1.2.2 Composés intermétalliques

Pour élaborer les composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ à partir du précurseur LaSi, il a fallu mélanger à ce dernier les bonnes proportions en fer et en silicium de façon à obtenir la stœchiométrie désirée. Le lanthane étant le plus réactif des éléments utilisés, pour pallier aux pertes (écart à la stœchiométrie dans le précurseur, oxydation, passivation), un excès de 10 à 25 % en masse de lanthane a systématiquement été introduit dans le mélange de poudres. Ainsi, une fois que les masses adéquates de chaque constituant furent déterminées, il a été possible d'effectuer le broyage mécanique à haute énergie selon les conditions énoncées chapitre 2, partie 2.4.2. Afin de pouvoir obtenir des échantillons monophasés LaZn_{13} , divers paramètres de recuit ont été expérimentés. Nous nous sommes limités à des températures maximales de recuit aux alentours de 1423 K car au delà, la poudre reste collée sur les parois de la feuille de tantale et/ou l'ampoule de silice se casse. Le temps du traitement d'homogénéisation utilisé est de 30 minutes pour chacun des composés.

Les échantillons élaborés par broyage mécanique sont référencés dans les tableaux 3.3 et 3.4. Il y est indiqué leur composition nominale, la température de leur traitement d'homogénéisation et les résultats structuraux et métallurgiques donnés par l'affinement des données de diffraction des rayons X.

Le diffractogramme de l'échantillon LFS25-NR de composition nominale $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ brut de broyage affiné par la méthode Rietveld est présenté sur la figure 3.12. Le produit obtenu après broyage est une phase amorphe majoritaire où les quelques larges pics qui surgissent sont indexés dans la structure type W dépendant du groupe d'espace $Im\bar{3}m$ qui correspond au Fe- α . Le paramètre de maille a de cette phase, d'une valeur de 2,864 Å, est légèrement inférieur à celui du Fe- α pur indiquant que l'on se trouve en présence d'une solution solide (Fe,Si)- α . Quelle que soit la concentration en silicium x , le même constat peut être dressé concernant les intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ bruts de broyage.

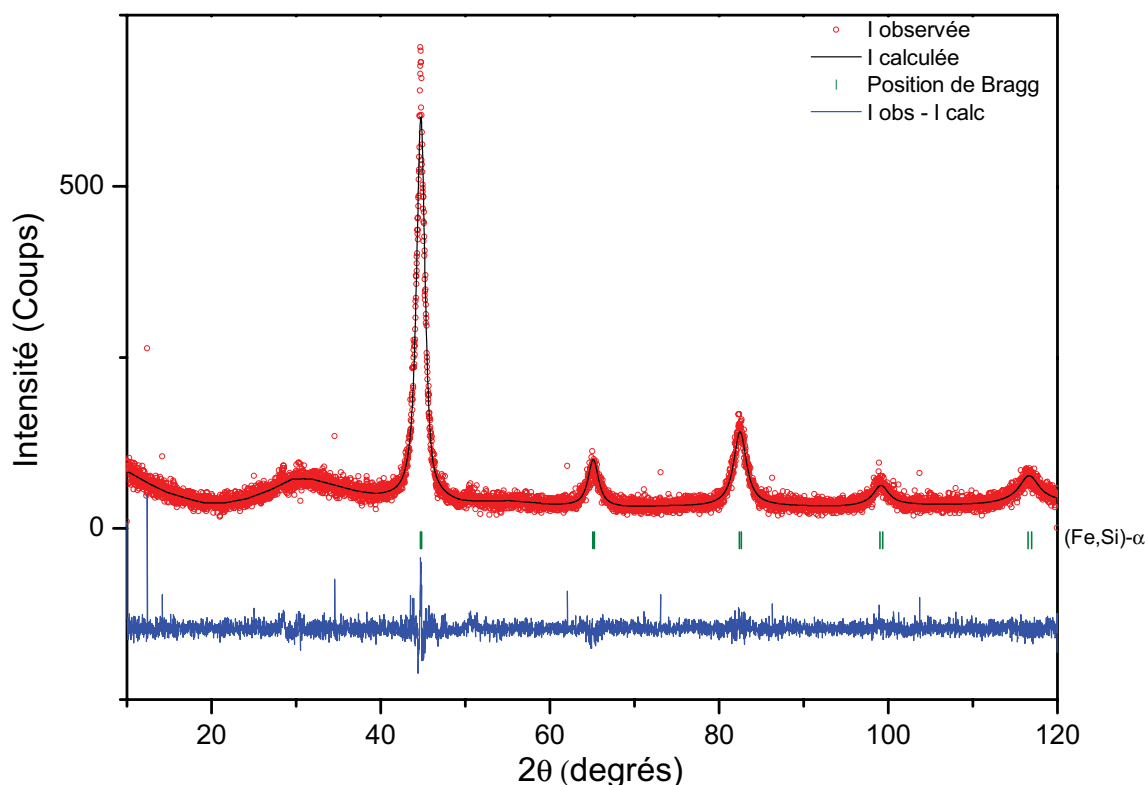


FIG. 3.12 – Diffractogramme des rayons X de l'échantillon LFS25-NR de composition nominale $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ brut de broyage affiné par la méthode Rietveld.

Sur la figure 3.13 sont présentés différents diagrammes de diffraction des rayons X pour un intermétallique de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$. Plusieurs recuits de 30 minutes ont été effectués à différentes températures dans le but d'étudier l'évolution de la formation de la phase 1:13. Pour les recuits réalisés à 873 K et 973 K, la phase (Fe,Si)- α est majoritaire. Quelques pics de diffraction semblant correspondre à ceux de la structure cubique de type NaZn_{13} apparaissent dès 973 K. A partir de 1223 K on distingue plus précisément les différentes phases présentes dans l'échantillon à savoir, en plus de la solution solide de (Fe,Si)- α , le La_2O_3 et la phase 1:13. Ce ne sont que pour les recuits à des températures supérieures à 1273 K que la phase désirée cristallise de façon prépondérante par rapport aux autres. Pour des traitements d'homogénéisation réalisés à température suffisamment élevée (> 1173 K) nous constatons l'existence systématique des secondes phases (Fe,Si)- α et La_2O_3 dans tous les échantillons synthétisés par broyage mécanique. Le taux de silicium influence également sur l'homogénéité des intermétalliques synthétisés par broyage mécanique.

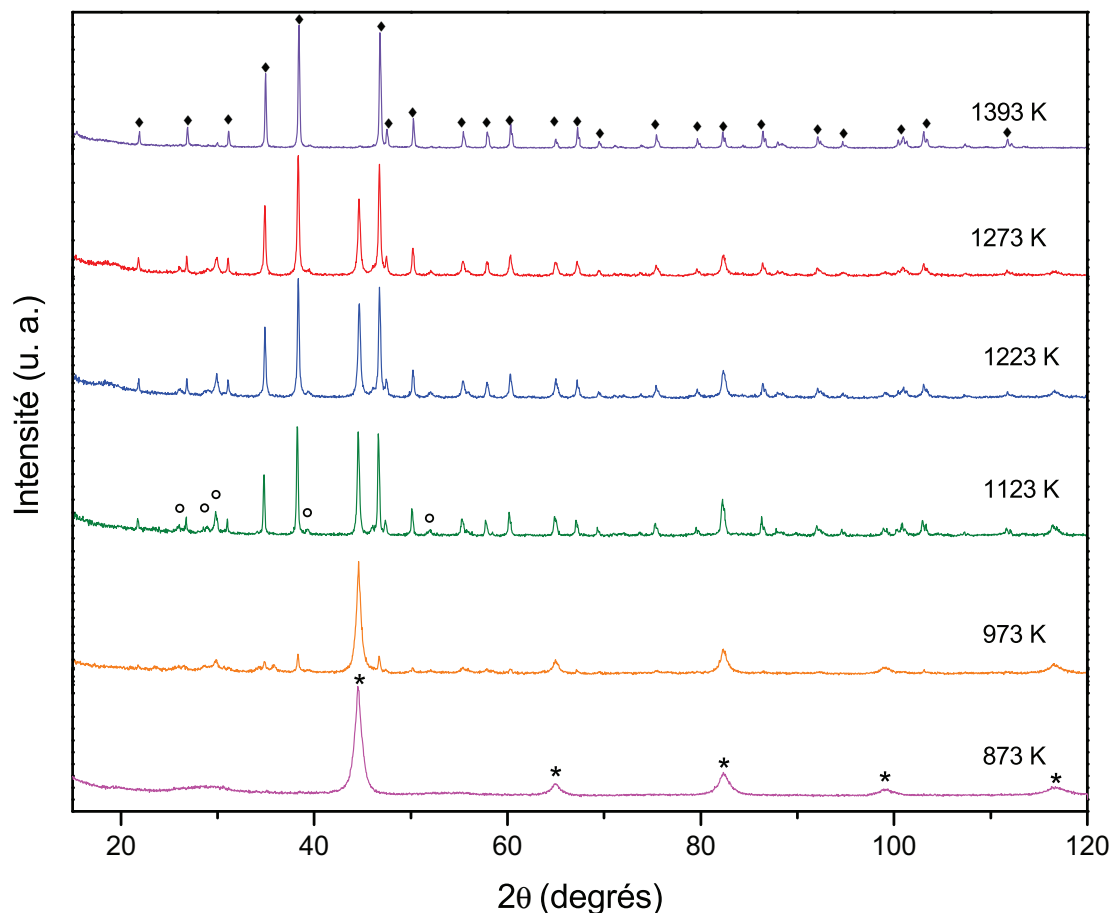


Fig. 3.13 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X des intermétalliques de composition $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ en fonction de la température du traitement thermique. Les échantillons ont été soumis à un recuit de 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau. Losanges noirs : phase $NaZn_{13}$; Ronds blancs : phase La_2O_3 , Étoiles : phase $(Fe,Si)-\alpha$.

Afin de mettre en valeur ce point, les diagrammes de diffraction de différents échantillons de composition $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x variant de $1,2 \leq x \leq 2,2$ ont été reportés ci-dessous, sur les figures 3.14 à 3.19. Nous constatons tout d'abord, que pour de faibles taux en silicium, tel que $x = 1,2$ et $1,3$, la proportion en Fe reste importante et atteint respectivement la valeur de 29(2) et 12,8(8) % massique. De façon générale, le pourcentage massique de la phase oxyde (La_2O_3) reste aux alentours de 2,0 % pour la majorité des échantillons. L'homogénéité des composés s'améliore d'autant plus que la concentration en silicium augmente. Cependant, lorsque cette dernière est supérieure à 2,0 atomes par formule unitaire, on remarque l'apparition de la phase tétragonale $LaFeSi$.

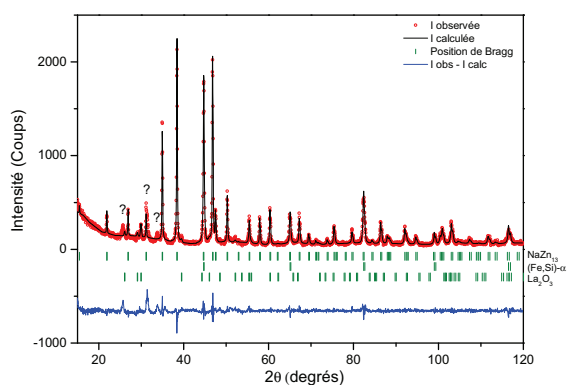


FIG. 3.14 – Diffractogramme des rayons X de l'échantillon LFS38-1R de composition nominale $LaFe_{11,8}Si_{1,2}$ recuit 30 minutes à 1403 K.

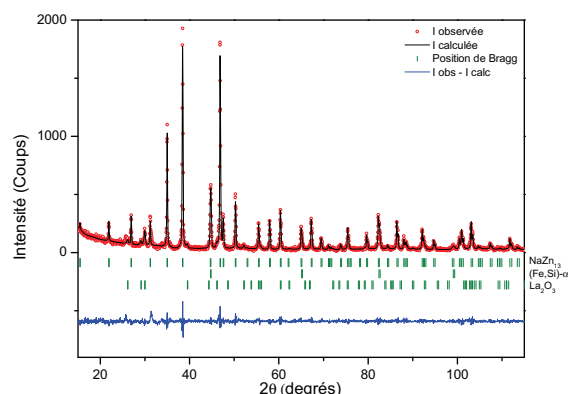


FIG. 3.15 – Diffractogramme des rayons X de l'échantillon LFS35-1R de composition nominale $LaFe_{11,7}Si_{1,3}$ recuit 30 minutes à 1403 K.

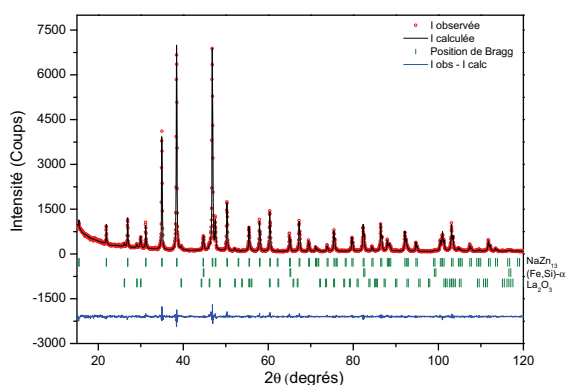


FIG. 3.16 – Diffractogramme des rayons X de l'échantillon LFS25-1R de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ recuit 30 minutes à 1393 K.

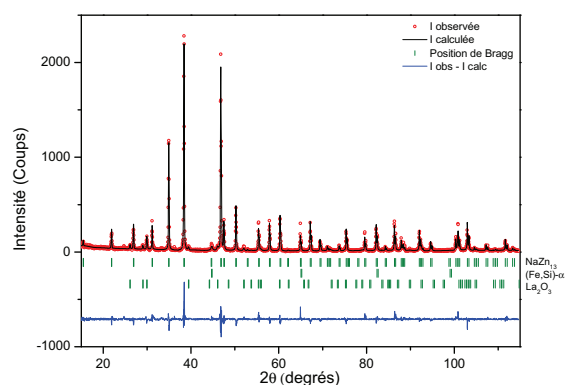


FIG. 3.17 – Diffractogramme des rayons X de l'échantillon LFS28-1R de composition nominale $LaFe_{11,2}Si_{1,8}$ recuit 30 minutes à 1423 K.

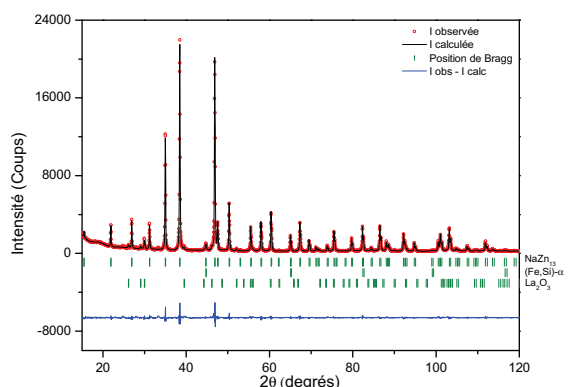


FIG. 3.18 – Diffractogramme des rayons X de l'échantillon LFS34-1R de composition nominale $LaFe_{11,0}Si_{2,0}$ recuit 30 minutes à 1403 K.

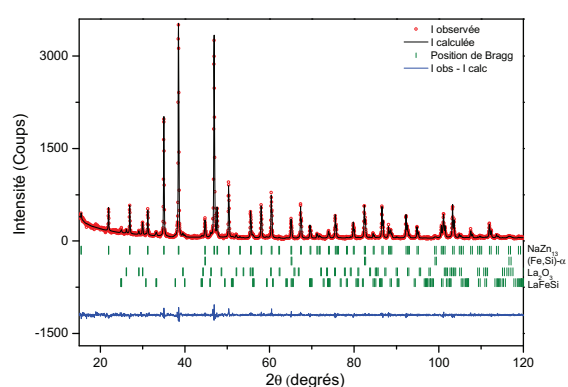


FIG. 3.19 – Diffractogramme des rayons X de l'échantillon LFS36-1R de composition nominale $LaFe_{10,8}Si_{2,2}$ recuit 30 minutes à 1403 K.

Les figures 3.20, 3.21 et 3.22 présentent les micrographies obtenues par électrons rétrodiffusés des échantillons LFS29-1R, LFS21-2R et LFS28-1R respectivement de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$, $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ et $LaFe_{11,2}Si_{1,8}$. La taille de grain obtenue

est de l'ordre du nanomètre après broyage. Cela complique les analyses à la microsonde d'autant plus que la poudre se répartit de façon inhomogène dans la résine du porte échantillon du microscope. Le nombre de pointés effectués est donc réduit ce qui amoindrit la qualité de l'analyse.

Pour l'ensemble des échantillons, la cartographie est quasiment identique avec la résine qui apparaît en noir, en gris clair la phase cubique de type $NaZn_{13}$, en gris foncé la phase $(Fe,Si)-\alpha$ et en blanc la phase oxyde. Les phases secondaires apparaissent sous forme d'inclusions dans la phase principale. Bien que la poudre soit dispersée, la microstructure semble homogène quant à la répartition des différentes phases entre elles.

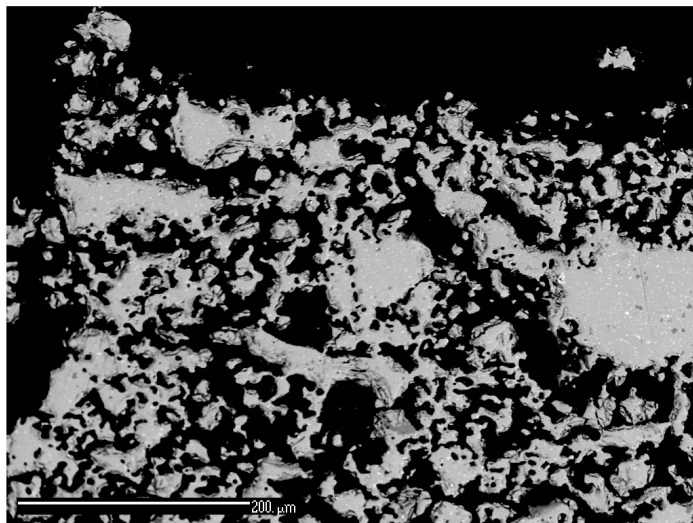


FIG. 3.20 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'intermétallique de composition $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ recuit 30 minutes à 1403 K. En noir : la résine, en gris clair la phase $NaZn_{13}$, en gris foncé la phase $(Fe,Si)-\alpha$ et en blanc la phase La_2O_3 .

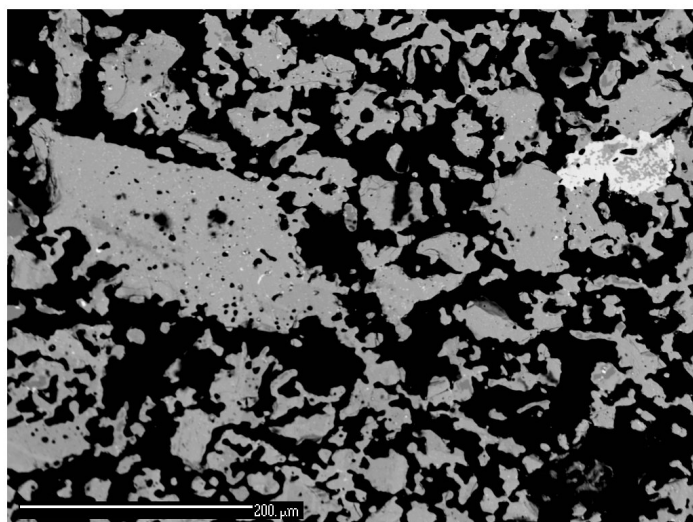


FIG. 3.21 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'intermétallique de composition $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ recuit 30 minutes à 1423 K. En noir : la résine, en gris clair la phase $NaZn_{13}$, en gris foncé la phase $(Fe,Si)-\alpha$ et en blanc la phase La_2O_3 .

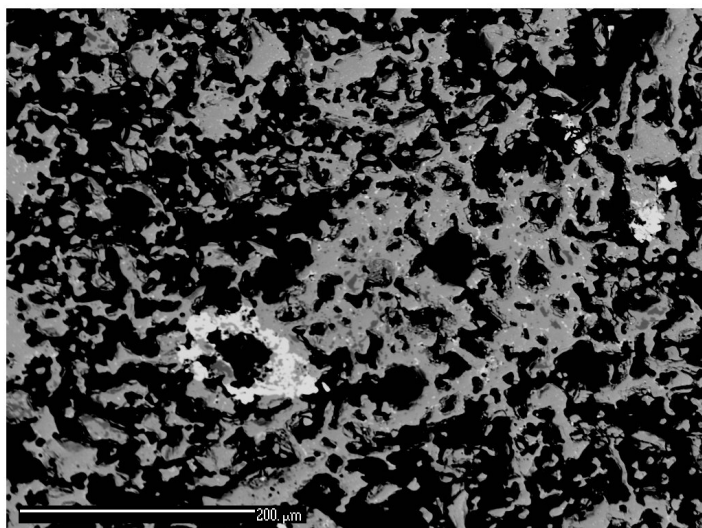


Fig. 3.22 – Micrographie obtenue par électrons rétrodiffusés de l'intermétallique de composition $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ recuit 30 minutes à 1423 K. En noir : la résine, en gris clair la phase NaZn_{13} , en grises la phase $(\text{Fe,Si})\text{-}\alpha$ et en blanc la phase La_2O_3 .

Les tableaux 3.3 et 3.4 récapitulent les traitements thermiques effectués, la composition atomique, la proportion des phases en présence ainsi que leurs paramètres de maille affinés par méthode Rietveld. Conformément aux données fournies par l'analyse à la microsonde électronique, dans la grande majorité des échantillons, trois phases cristallines se forment.

Les composés LFS12-1R, LFS13-1R et LFS14-1R, tous de composition nominale $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$, ont été broyés à une vitesse de rotation inférieure (400 tr/min) à celle des autres échantillons (600 tr/min). Réduire cette vitesse revient à diminuer la puissance de broyage. D'un point de vue métallurgique, nous avons remarqué l'apparition de phases secondaires contenant du fer, la phase tétragonale LaFeSi et l'oxyde de fer $\text{Fe}_{0,92}\text{O}$. Pour une même composition, et en suivant les paramètres de recuit similaires, les échantillons broyés avec une vitesse de rotation de 600 tr/min ne présentent pas ces phases. Ces données soulignent le fait que réduire la puissance de broyage entraîne l'existence de nouvelles phases secondaires et donc limite la formation de la phase de type NaZn_{13} .

Nous avons constaté, grâce aux données de diffraction des rayons X, que le taux de silicium influe sur la qualité du produit final. L'obtention d'un composé monophasé 1:13 est d'autant plus difficile que le taux de silicium est bas. Pour les composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec x égal à 1,3, la proportion en $(\text{Fe,Si})\text{-}\alpha$ est supérieure aux autres. Prenons comme exemple l'échantillon LFS35-1R de composition $\text{LaFe}_{11,7}\text{Si}_{1,3}$ recuit pendant 30 minutes à 1403 K. Dans ce dernier, la solution solide de fer est de 12,8 % en masse, l'oxyde de lanthane 4,2 % et la phase principale 83 %. Si l'on considère les intermétalliques ayant été soumis aux mêmes paramètres de traitement thermique et dont la concentration en silicium est telle que $x \geq 1,4$ la proportion massique en $(\text{Fe,Si})\text{-}\alpha$ et en La_2O_3 n'excèdent pas 5 et 3 % respectivement.

Pour les intermétalliques de composition nominale $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$, la quantité en solution solide $\text{Fe}\text{-}\alpha$ y est encore plus importante, environ 29 % massique. De plus, de larges pics, qui n'ont pas pu être indexés, apparaissent sur le diffractogramme aux alentours de $2\theta = 25,7^\circ, 31,3^\circ$ et $33,9^\circ$.

Echantillon	Composition nominale	Excès La (% m.)	Température de recuit	Phase	Composition	Fraction massique	Paramètre de maille (Å)	
					atomique affinée		<i>a</i>	<i>c</i>
LFS40-1R	LaFe _{11,8} Si _{1,2}	20	1413 K	NaZn ₁₃	LaFe _{10,9(5)} Si _{2,1(5)}	68(3)	11,4729(5)	-
				Fe- α	-	28(1)	2,8640(1)	-
				La ₂ O ₃	-	3,7(6)	3,939(2)	6,145(4)
LFS38-1R	LaFe _{11,8} Si _{1,2}	20	1403 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,5(6)} Si _{1,5(6)}	69(4)	11,4750(6)	-
				Fe- α	-	29(2)	2,8644(2)	-
				La ₂ O ₃	-	2,4(4)	3,941(2)	6,137(6)
LFS37-1R	LaFe _{11,7} Si _{1,3}	25	1403 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,4(3)} Si _{1,6(3)}	84(2)	11,4759(3)	-
				Fe- α	-	14,5(6)	2,8639(1)	-
				La ₂ O ₃	-	1,5(2)	3,928(1)	6,150(3)
LFS35-1R	LaFe _{11,7} Si _{1,3}	20	1403 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,4(4)} Si _{1,6(4)}	83(3)	11,4708(3)	-
				Fe- α	-	12,8(8)	2,8637(3)	-
				La ₂ O ₃	-	4,2(1)	3,936(1)	6,132(3)
LFS4-1R	LaFe _{11,54} Si _{1,46}	-	1173 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,1(2)} Si _{1,9(2)}	70,8(11)	11,4774(3)	-
				Fe- α	-	28,0(5)	2,8645(1)	-
				La ₂ O ₃	-	1,2(1)	3,935(1)	6,139(4)
LFS14-1R*	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	-	1173 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,5(2)} Si _{1,5(2)}	72(1)	11,4733(6)	-
				Fe- α	-	21,2(5)	2,8652(2)	-
				La ₂ O ₃	-	1,9(2)	3,934(3)	6,151(9)
				LaFeSi	-	4,5(2)	4,109(1)	7,202(7)
				Fe _{0,92} O	-	0,10(1)	4,315(8)	-
LFS13-1R*	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	-	1273 K	NaZn ₁₃	LaFe _{10,2(2)} Si _{2,8(2)}	90(2)	11,4736(3)	-
				Fe- α	-	6,7(6)	2,8642(2)	-
				La ₂ O ₃	-	0,7(1)	3,939(1)	6,149(4)
				LaFeSi	-	2,5(2)	4,109(1)	7,187(4)
LFS16-1R	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	13	1273 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,4(7)} Si _{1,6(7)}	92,3(6)	11,4705(2)	-
				Fe- α	-	5,4(1)	2,8647(1)	-
				La ₂ O ₃	-	2,3(1)	3,9341(7)	6,142(2)
LFS2-1R	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	-	1373 K	NaZn ₁₃	LaFe _{10,9(2)} Si _{2,1(2)}	64,6(11)	11,4700(3)	-
				Fe- α	-	32,4(6)	2,86305(8)	-
				La ₂ O ₃	-	3,0(2)	3,9344(7)	6,144(2)
LFS19-1R	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	20	1373 K, sans trempe	NaZn ₁₃	LaFe _{11,0(2)} Si _{2,0(2)}	95(1)	11,4644(1)	-
				Fe- α	-	2,4(2)	2,8628(2)	-
				La ₂ O ₃	-	2,3(1)	3,9354(3)	6,140(1)
LFS18-4R	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	20	1373 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,7(1)} Si _{1,3(1)}	96(1)	11,4687(2)	-
				Fe- α	-	1,3(1)	2,8631(4)	-
				La ₂ O ₃	-	2,6(3)	3,9336(9)	6,140(2)
LFS18-2R	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	20	1373 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,7(1)} Si _{1,3(1)}	98(2)	11,4766(2)	-
				La ₂ O ₃	-	1,9(1)	3,938(1)	6,145(3)
LFS18-3R	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	20	1393 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,6(1)} Si _{1,4(1)}	97(1)	11,4687(1)	-
				Fe- α	-	0,44(3)	2,865(2)	-
				La ₂ O ₃	-	2,6(1)	3,9337(7)	6,139(2)
LFS31-1R**	LaFe _{11,5} Si _{1,5}	20	1393 K	NaZn ₁₃	LaFe _{11,3(1)} Si _{1,7(1)}	93(2)	11,4743(2)	-
				Fe- α	-	3,3(2)	2,8684(3)	-
				La ₂ O ₃	-	2,8(2)	3,9361(7)	6,142(2)
				LaFeSi	-	1,8(2)	4,106(4)	7,17(1)

TABLEAU 3.3 – Récapitulatif des traitements thermiques ainsi que des résultats des affinements par méthode Rietveld des données de diffraction des rayons X pour les alliages $LaFe_{13-x}Si_x$ synthétisés par broyage mécanique à haute énergie. Les compositions issues des affinements ne sont données que pour la phase principale 1:13. Le temps de recuit est de 30 minutes sauf indiqué. Les synthèses ont été effectuées selon le protocole détaillé dans le chapitre 2 sauf pour les échantillons marqués (*) qui ont été broyés avec une vitesse de rotation de 400 tr/min et ceux marqués (**) obtenus en mélangeant le produit de deux jarres de broyage.

Echantillon	Composition nominale	Excès La (% m.)	Température de recuit	Composition		Fraction massique	Paramètre de maille (Å)	
				Phase	atomique affinée		<i>a</i>	<i>c</i>
LFS32-1R**	$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$	23	1393 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,2(2)}Si_{1,8(2)}$	95(2)	11,4744(3)	-
				Fe- α	-	2,0(4)	2,865(2)	-
				La_2O_3	-	2,4(2)	3,937(1)	6,142(3)
				LaFeSi	-	0,9(5)	4,109(2)	7,158(7)
LFS33-1R**	$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$	22	1393 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,5(3)}Si_{1,5(3)}$	98(2)	11,4749(1)	-
				Fe- α	-	0,6(2)	2,8624(11)	-
				La_2O_3	-	1,2(1)	3,9355(7)	6,142(2)
LFS25-1R	$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$	20	1393 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,8(2)}Si_{1,2(2)}$	94(1)	11,4695(2)	-
				Fe- α	-	3,2(3)	2,8631(4)	-
				La_2O_3	-	2,6(2)	3,934(1)	6,138(3)
LFS29-1R	$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$	20	1403 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,6(3)}Si_{1,4(3)}$	95(3)	11,4806(3)	-
				Fe- α	-	1,5(5)	2,8626(2)	-
				La_2O_3	-	3,5(5)	3,937(1)	6,142(3)
LFS12-1R*	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	-	1273 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{10,5(2)}Si_{2,5(2)}$	93(2)	11,4719(3)	-
				Fe- α	-	4,6(5)	2,8637(4)	-
				La_2O_3	-	1,4(1)	3,937(2)	6,150(4)
				LaFeSi	-	0,7(3)	4,103(4)	7,18(1)
LFS21-1R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	20,4	1373 K, 75 mn	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,2(2)}Si_{1,8(2)}$	92(2)	11,4718(2)	-
				Fe- α	-	3,4(3)	2,8635(3)	-
				La_2O_3	-	2,2(2)	3,935(1)	6,142(2)
				LaFeSi	-	2,0(4)	4,12(1)	7,13(3)
LFS26-2R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	21	1393 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,4(2)}Si_{1,6(2)}$	93(2)	11,4751(2)	-
				Fe- α	-	3,3(3)	2,8626(2)	-
				La_2O_3	-	3,4(2)	3,9360(6)	6,144(2)
LFS21-2R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	20,4	1423 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,4(2)}Si_{1,6(2)}$	97(2)	11,4695(1)	-
				Fe- α	-	1,0(2)	2,862(1)	-
				La_2O_3	-	2,4(2)	3,935(1)	6,144(3)
LFS26-1R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	21	1423 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,2(2)}Si_{1,8(2)}$	96(2)	11,4727(2)	-
				Fe- α	-	1,8(4)	2,8629(6)	-
				La_2O_3	-	2,5(2)	3,937(1)	6,143(3)
LFS21-3R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	20,4	1453 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,4(2)}Si_{1,6(2)}$	96(2)	11,4736(2)	-
				Fe- α	-	1,2(2)	2,8625(2)	-
				La_2O_3	-	2,2(2)	3,936(1)	6,144(3)
LFS28-1R	$LaFe_{11,2}Si_{1,8}$	20	1423 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,2(3)}Si_{1,8(3)}$	96(3)	11,4796(2)	-
				Fe- α	-	1,9(5)	2,8646(6)	-
				La_2O_3	-	2,6(2)	3,940(6)	6,150(2)
LFS34-1R	$LaFe_{11,0}Si_{2,0}$	20	1403 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,0(2)}Si_{2,0(2)}$	95(2)	11,4635(2)	-
				Fe- α	-	2,3(4)	2,863(1)	-
				La_2O_3	-	2,5(2)	3,934(1)	6,141(2)
LFS39-1R	$LaFe_{10,8}Si_{2,2}$	20	1403 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{11,0(1)}Si_{2,0(1)}$	92(1)	11,4589(1)	-
				Fe- α	-	3,9(2)	2,8631(3)	-
				La_2O_3	-	2,3(1)	3,9349(3)	6,1403(8)
				LaFeSi	-	1,6(1)	4,1117(9)	7,147(3)
LFS36-1R	$LaFe_{10,8}Si_{2,2}$	25	1403 K	$NaZn_{13}$	$LaFe_{10,9(2)}Si_{2,1(2)}$	92(2)	11,4569(1)	-
				Fe- α	-	3,7(3)	2,8627(3)	-
				La_2O_3	-	2,4(1)	3,9341(4)	6,139(1)
				LaFeSi	-	1,9(3)	4,111(2)	7,16(1)

TABLEAU 3.4 – Récapitulatif des traitements thermiques ainsi que des résultats des affinements par méthode Rietveld des données de diffraction des rayons X pour les alliages $LaFe_{13-x}Si_x$ synthétisés par broyage mécanique à haute énergie. Les compositions issues des affinements ne sont données que pour la phase principale 1:13. Le temps de recuit est de 30 minutes sauf indiqué. Les synthèses ont été effectuées selon le protocole détaillé dans le chapitre 2 sauf pour les échantillons marqués (*) qui ont été broyés avec une vitesse de rotation de 400 tr/min et ceux marqués (**) obtenus en mélangeant le produit de deux jarres de broyage.

Le volume de la phase principale ne dépend pas du nombre d'atomes de Si insérés dans la maille cubique comme en attestent les résultats présentés dans les tableaux 3.3 et 3.4. On pourrait s'attendre à ce que le paramètre de maille a augmente avec le taux de silicium dont le rayon atomique de 1,322 Å est supérieur à celui du Fe- α qui est de 1,274 Å. Pourtant aucune relation de linéarité entre la substitution du Fe par le Si et le paramètre de maille n'a pu être établie.

Les positions atomiques ainsi que le taux d'occupation du Si sur les différents sites cristallographiques de la structure type NaZn_{13} sont donnés dans le tableau 3.5. Les positions atomiques restent quasi inchangées en fonction de la concentration en silicium. Nous avons également constaté que le site $8b$ n'est occupé que par des atomes de Fe selon les affinements réalisés. Tous les atomes de Si s'ordonnent dans le site de plus haute multiplicité, le site $96i$, qui sont les plus proches voisins des atomes de La.

Échantillon	Composition affinée par DRX	Paramètre de maille a		Taux d'occupation			R_B (%)
		y_{96i}	z_{96i}	$96i$	$8b$	$96i$	
LFS36-1R	$\text{LaFe}_{10,9(2)}\text{Si}_{2,1(2)}$	11,4569(1)	0,1173(1)	0,1791(1)	2,1(2)	2,5	
LFS34-1R	$\text{LaFe}_{11,0(2)}\text{Si}_{2,0(2)}$	11,4635(2)	0,1173(2)	0,1794(2)	2,0(2)	1,7	
LFS39-1R	$\text{LaFe}_{11,0(1)}\text{Si}_{2,0(1)}$	11,4589(1)	0,1172(1)	0,1792(1)	2,0(1)	2,4	
LFS28-1R	$\text{LaFe}_{11,2(3)}\text{Si}_{1,8(3)}$	11,4796(2)	0,1178(3)	0,1795(3)	1,8(3)	6,9	
LFS26-1R	$\text{LaFe}_{11,2(2)}\text{Si}_{1,8(2)}$	11,4727(2)	0,1166(1)	0,1791(1)	1,8(2)	3,2	
LFS21-2R	$\text{LaFe}_{11,4(2)}\text{Si}_{1,6(2)}$	11,4695(1)	0,1167(2)	0,1790(2)	1,6(2)	4,2	
LFS33-1R	$\text{LaFe}_{11,5(3)}\text{Si}_{1,5(3)}$	11,4749(1)	0,1172(2)	0,1793(2)	1,5(3)	3,5	
LFS29-1R	$\text{LaFe}_{11,6(3)}\text{Si}_{1,4(3)}$	11,4806(3)	0,1171(3)	0,1799(3)	1,4(3)	9,8	
LFS18-3R	$\text{LaFe}_{11,6(1)}\text{Si}_{1,4(1)}$	11,4687(1)	0,1171(1)	0,1791(1)	1,4(1)	2,0	

TABLEAU 3.5 – Résultat de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X. La composition atomique par maille unitaire, les positions variables, le taux d'occupation du Si sur le site $96i$ et le facteur de fiabilité R -Bragg (R_B) de l'affinement Rietveld sont indiqués. Le taux d'occupation du Si sur le site $8b$ est fixé à 0. Les déviations standards relatives au dernier chiffre sont indiquées entre parenthèses.

Quelques écarts entre les compositions nominales et affinées sont observés. Dans la plupart des cas, la composition de départ est comprise dans l'intervalle d'incertitude dû, entre autre, à la méthode d'analyse utilisée. Ce décalage de concentration s'explique aussi par l'existence de phases secondaires. Ces dernières contiennent des atomes de fer, de silicium ou de lanthane provoquant l'écart à la stœchiométrie initiale de la phase principale.

3.1.3 Discussion

Nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des composés presque monophasés NaZn_{13} par broyage mécanique à haute énergie. De nombreux paramètres influent sur le produit final tels que le taux de silicium, les conditions du traitement thermique et du broyage dans le cas des échantillons en poudre. L'affinement des données de diffraction des rayons X, par la méthode Rietveld, nous a permis de mettre en évidence la présence des phases cristallines au sein des composés. On remarque que pour la majorité des échantillons obtenus par mécanosynthèse, les phases secondaires (Fe,Si)- α et La_2O_3 cristallisent systématiquement, alors que pour les échantillons massifs, on observe l'existence du (Fe,Si)- α et du LaFeSi . Dans ce dernier cas, les composés sont issus de la co-fusion des éléments purs massifs, réalisés sous atmosphère contrôlée, ce qui explique qu'il n'y

a pas d'oxyde. Pour les échantillons broyés puis recuits, la présence d'oxyde peut s'expliquer d'une part, par le fait que ces derniers ont pu être exposés (en petite quantité) à un environnement "contaminé" (pollution de la boîte à gants, exposition à quelques ppm d'oxygène lors du transport des jarres et/ou oxydation lors du broyage à haute énergie à cause de l'échauffement des jarres) et d'autre part, au fait qu'une importante quantité de produit ($\approx 24\%$), probablement en majorité du fer, reste collée sur les parois des jarres. Toujours est-il que dans les deux cas, la réaction péritectique qui forme la phase 1:13 n'arrive pas à terme, d'où la présence de la phase (Fe,Si)- α . La substitution du fer par le silicium améliore la formation de la phase cubique de type NaZn_{13} . Cela permet de diminuer l'enthalpie de formation de cette dernière. Pour les intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, lorsque la concentration en silicium est telle que $x < 1,4$ (soit une proportion massique en silicium inférieure à $\approx 11\%$), la fraction massique de la phase 1:13 reste aux alentours de $\approx 83\%$. Ainsi pour de meilleurs résultats, il convient d'avoir plus de 11 % en masse de silicium.

La température favorise également l'homogénéité des échantillons. La comparaison des diffractogrammes en fonction de la température de recuit d'un intermétallique de composition nominale $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$, figure 3.13, montre que la phase de type NaZn_{13} commence à cristalliser entre 973 et 1123 K mais reste minoritaire par rapport au Fe- α . Ce n'est qu'à partir de températures supérieures à 1373 K que les fractions volumiques des phases secondaires sont réduites de façon significative et que la quantité en phase cubique de type NaZn_{13} atteint un pourcentage massique compris entre 92 et 98 %. Selon P. I. Kripyakevich, elle existe dès 873 K [57], or nous l'observons que 100 K au-dessus. Il est donc possible que la phase amorphe et l'importante quantité de Fe- α l'aient dissimulé.

La cinétique de diffusion de la phase de type NaZn_{13} lors du recuit semble très rapide pour les composés élaborés par broyage mécanique. Alors qu'un recuit de 30 minutes à haute température ($> 1373\text{ K}$) est suffisant pour la cristallisation de la phase 1:13, il faut compter 30 jours à température équivalente pour avoir un composé massif quasi-monophasé. Cela est sans doute dû à la taille des grains qui est de l'ordre du nanomètre après mécanosynthèse, ce qui favorise la formation de la phase cubique 1:13, grâce à une meilleure diffusion thermique.

Même en réunissant toutes les conditions techniques, expérimentales et de protections nécessaires à la formation d'un échantillon homogène et monophasé, les phases secondaires persistent toujours. Les résultats métallurgiques donnés tableaux 3.3 et 3.4 tendent à confirmer que la formation de la phase cubique de type NaZn_{13} des intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ n'est pas favorable thermodynamiquement.

D'un point de vue cristallographique, on aurait pu s'attendre à une variation croissante du paramètre de maille lors de l'augmentation du silicium, d'autant plus que son rayon atomique ($1,322\text{ \AA}$) est supérieur à celui du fer ($1,274\text{ \AA}$). Or, on n'observe aucune linéarité du paramètre de maille en fonction de la substitution du fer par le silicium dans les intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Néanmoins on peut constater, figure 3.23, que le volume de maille a tendance à diminuer lorsque le taux de Si augmente. Le même effet se produit pour la solution solide (Fe,Si)- α où le paramètre de maille décroît en fonction de l'augmentation du soluté. En effet, le paramètre de maille de la solution solide varie de $\approx 2,862\text{ \AA}$ à un peu plus de $2,866\text{ \AA}$ qui correspond au paramètre de maille du Fe- α . En appliquant la loi de Vegard, on en déduit qu'une petite quantité de silicium (jusqu'à 6,6 % massique) s'est dissoute dans le fer, conformément à la littérature [102].

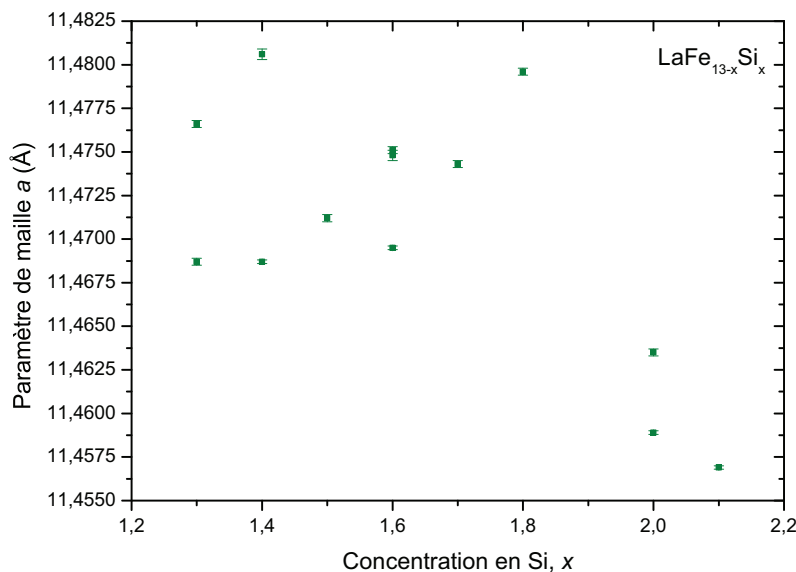


FIG. 3.23 – Évolution du paramètre de maille en fonction de la substitution du fer par le silicium dans les intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

Nous avons également observé que la modification du rapport Fe/Si par l'augmentation du nombre d'atomes de silicium n'a aucune incidence significative sur les distances interatomiques et sur les positions atomiques. La figure 3.24 montre l'évolution des distances interatomiques entre premiers voisins en fonction du taux de Si et permet de vérifier ce dernier fait.

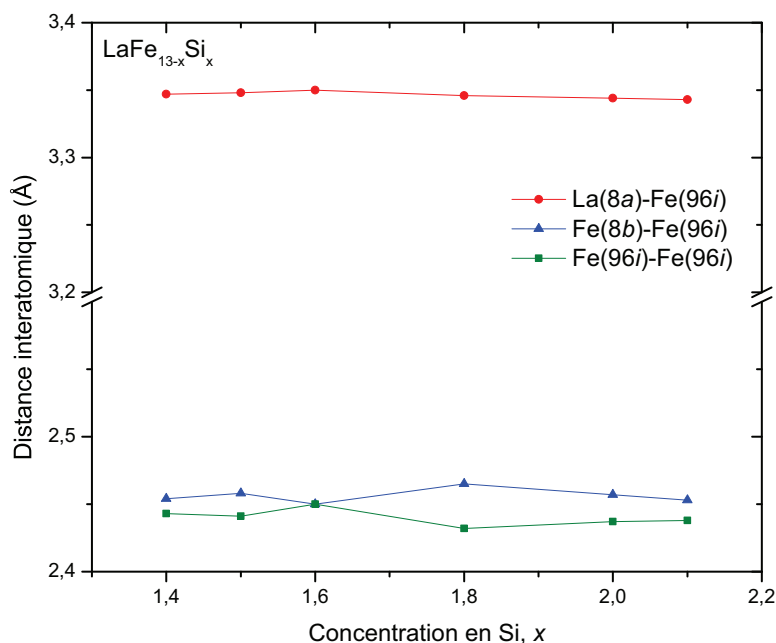


FIG. 3.24 – Évolution des distances interatomiques entre premiers voisins en fonction de la substitution du fer par le silicium dans les intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

Le tableau 3.6 montre les phases cristallines en présence, en fonction de la méthode de synthèse utilisée, pour quelques composés issus de la littérature et pour certains de ceux élaborés dans cette étude. On peut constater que pour une même composition, les

composés broyés puis recuits présentent une fraction volumique de la phase NaZn_{13} plus importante que pour les intermétalliques synthétisés par d'autres méthodes.

Échantillon	Composition nominale	Méthode de synthèse/ traitement thermique	Phase	Proportion (% massique)
	$\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ [58]	FA/1573 K, 1 h	NaZn_{13} Fe- α LaFeSi	91,4 4,5 4,1
LFS18-3R	$\text{LaFe}_{11,6(1)}\text{Si}_{1,4(1)}$	BM/1393 K, 30 min	NaZn_{13} Fe- α La_2O_3	97(1) 0,44(3) 2,6(1)
	$\text{LaFe}_{11,57}\text{Si}_{1,43}$ [104]	MS/1273 K, 1 h	NaZn_{13} Fe- α LaFeSi	93,0(4) 5,7(1) 1,3(1)
	$\text{LaFe}_{11,57}\text{Si}_{1,43}$ [105]	FA/1323 K, 10 j	NaZn_{13} Fe- α	≈ 93 ≈ 7
	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ [61]	FA/-	NaZn_{13} (Fe,Si)- α LaFeSi	95 3,6 1,4
LFS41-1R	$\text{LaFe}_{11,4(2)}\text{Si}_{1,6(2)}$	FA/1371 K, 30 j	NaZn_{13} (Fe,Si)- α LaFeSi	98(2) 1,5(2) 1,0(2)
LFS21-2R	$\text{LaFe}_{11,4(2)}\text{Si}_{1,6(2)}$	BM/1423 K, 30 min	NaZn_{13} (Fe,Si)- α La_2O_3	97(2) 1,0(2) 2,4(2)
	$\text{LaFe}_{10,6}\text{Si}_{2,4}$ [17]	FA/1273 K, 30 j	NaZn_{13} Fe- α	- -

TABLEAU 3.6 – Comparaison des fractions massiques des différentes phases en présence dans quelques composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ de cette étude et de la littérature en fonction de la méthode de synthèse (FA : Four à Arc ; MS : Melt-Spinning ; BM : Broyage Mécanique) et du traitement thermique.

3.2 Étude des propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques présentées dans cette partie ont été effectuées avec un magnétomètre *Physical Properties Measurement System* (PPMS) dont les caractéristiques et le mode de préparation des échantillons sont donnés dans le chapitre 2, partie 2.10.2. Les courbes d'aimantation en fonction de la température ($M(T)$) et en fonction du champ magnétique ($M(H)$) ainsi que l'aimantation à saturation (M_S) à 2 K ont été systématiquement mesurées pour chaque composé.

3.2.1 Composés massifs de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

Les composés massifs appartenant à la structure type NaZn_{13} ont fait l'objet de nombreuses investigations concernant leurs propriétés magnétiques. Bien que notre étude porte sur les composés intermétalliques de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ élaborés par mécanosynthèse, nous avons décidé, dans le but de comparer nos résultats à ceux existants, de réaliser l'étude des propriétés magnétiques des échantillons massifs LFS7-1R, LFS23-1R et LFS41-1R (référéncés dans le tableau 3.1).

Les figures 3.25, 3.26 et 3.27 présentent les courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T respectivement des échantillons LFS41-

1R, LFS7-1R et LFS23-1R. On remarque une transition discontinue d'un état dont l'aimantation est quasi nulle vers un état fortement aimanté à la température de Curie (T_C). Cette température est déterminée par la dérivée de l'aimantation par rapport à la température comme indiqué dans l'encadré de la figure 3.25 selon la formule numérique suivante :

$$\frac{dM_i}{dT_i} = \frac{M_{i-1} - M_{i+1}}{T_{i-1} - T_{i+1}} \quad (3.1)$$

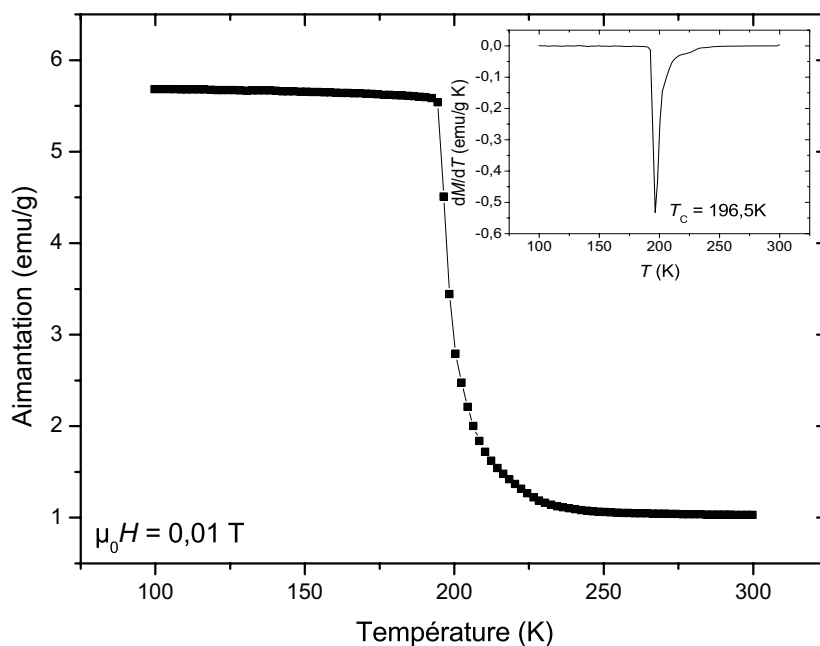


FIG. 3.25 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T au chauffage pour l'échantillon LFS41-1R de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$. L'encadré représente la dérivée de l'aimantation utilisée pour la détermination de la température de Curie.

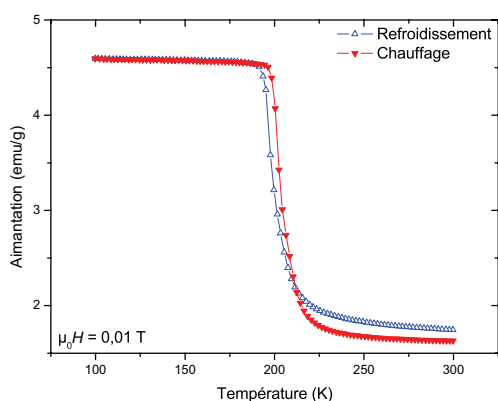


FIG. 3.26 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T au chauffage et au refroidissement pour l'échantillon LFS7-1R de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$.

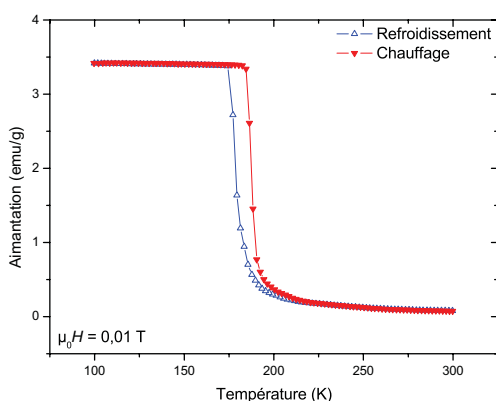


FIG. 3.27 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T au chauffage et au refroidissement pour l'échantillon LFS23-1R de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$.

L'évolution de l'aimantation en fonction de la température est caractéristique d'une transition d'un état paramagnétique vers un état ferromagnétique conformément à la littérature. On peut également constater que ce changement de phase magnétique est réversible en température. Néanmoins ces composés présentent un phénomène d'hystérèse thermique variant de 4,8 K pour l'échantillon LFS7-1R de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ à 7,0 K pour le LFS23-1R de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$. Ces valeurs sont relativement élevées compte tenu de celles publiées qui sont de l'ordre de 1 K pour un intermétallique de composition $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ [106, 107]. L'allure de ces courbes laisse supposer que ces matériaux présentent une transition de phase magnétique du premier ordre.

Nous pouvons constater sur la figure 3.28 que la température critique à laquelle a lieu la transition magnétique augmente avec le champ. Même à fort champ, le comportement magnétique de l'échantillon reste inchangé. Il présente toujours une transition du premier ordre entre l'état paramagnétique et ferromagnétique. Toujours est-il que la température d'ordre reste inférieure à la température ambiante.

Dans l'état paramagnétique, lorsque l'on applique un champ, les atomes magnétiques s'orientent parallèlement à celui-ci, mais l'aimantation totale du matériau reste faible car l'agitation thermique s'oppose à ce parallélisme. Cet état n'est pas dépendant de la température mais est proportionnel au nombre d'électrons dont le moment magnétique se sera orienté dans le sens du champ appliqué. Ces matériaux présentent donc un paramagnétisme de Pauli.

La variation thermique de l'aimantation lors de la transition entre la phase paramagnétique et ferromagnétique est discontinue à faible champ comme à fort champ. Aucune température de compensation, caractérisant un matériau ferrimagnétique, n'est présente.

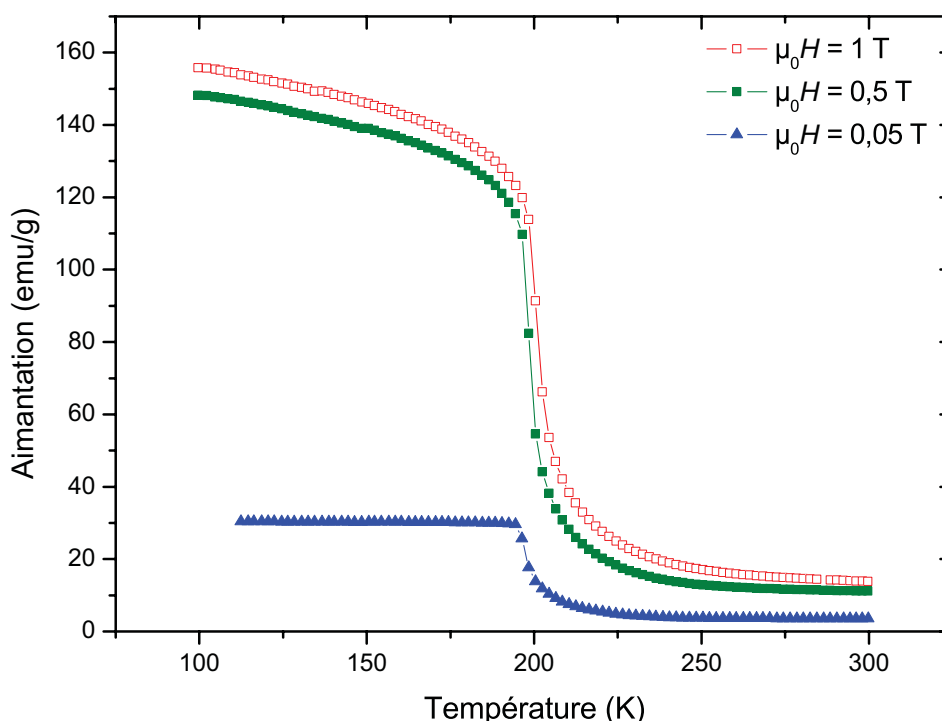


FIG. 3.28 – Courbes d'aimantation en fonction de la température sous champs magnétiques de 0,05 T, 0,5 T et 1 T au chauffage pour l'échantillon LFS41-1R de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$.

À basse température, le système acquiert une forte aimantation car plus rien ne vient

s'opposer à l'alignement des moments magnétiques avec le champ appliqué. Les composés atteignent leur aimantation à saturation, M_S , très rapidement ce qui confirme leur comportement ferromagnétique.

M_S est obtenue en extrapolant à champ nul, la valeur de l'aimantation lorsque celle-ci ne varie plus. Comme on peut le remarquer sur la courbe d'aimantation de l'intermétallique LFS41-1R illustrée figure 3.29, pour une température de 2 K il atteint sa saturation magnétique aux alentours de 2 T pour une valeur de 153,3 emu/g.

La figure 3.30 présente les courbes d'aimantation isothermes mesurées pour des températures allant de 169 K à 250 K par pas de 3 K sous champs magnétiques de 0 à 5 T par pas de 0,2 T pour l'échantillon LFS41-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ recuit à 1403 K durant 30 jours. On remarque que lorsque le champ magnétique appliqué augmente, le matériau passe d'un état faiblement aimanté à un état fortement aimanté. Cet effet est d'autant plus important que la température est basse. Il existe un champ critique H_C correspondant au point d'inflexion de chaque courbe lors du changement de phase magnétique. Ce champ critique augmente avec la température. De plus, la forme en "S" de ces courbes confirme que les matériaux présentent un métamagnétisme des électrons itinérants lequel induit une transition magnétique de premier ordre [43]. Cet effet est d'autant plus remarquable que la température est basse. À partir de 220 K, le métamagnétisme est moins apparent dans la gamme de champ appliqué.

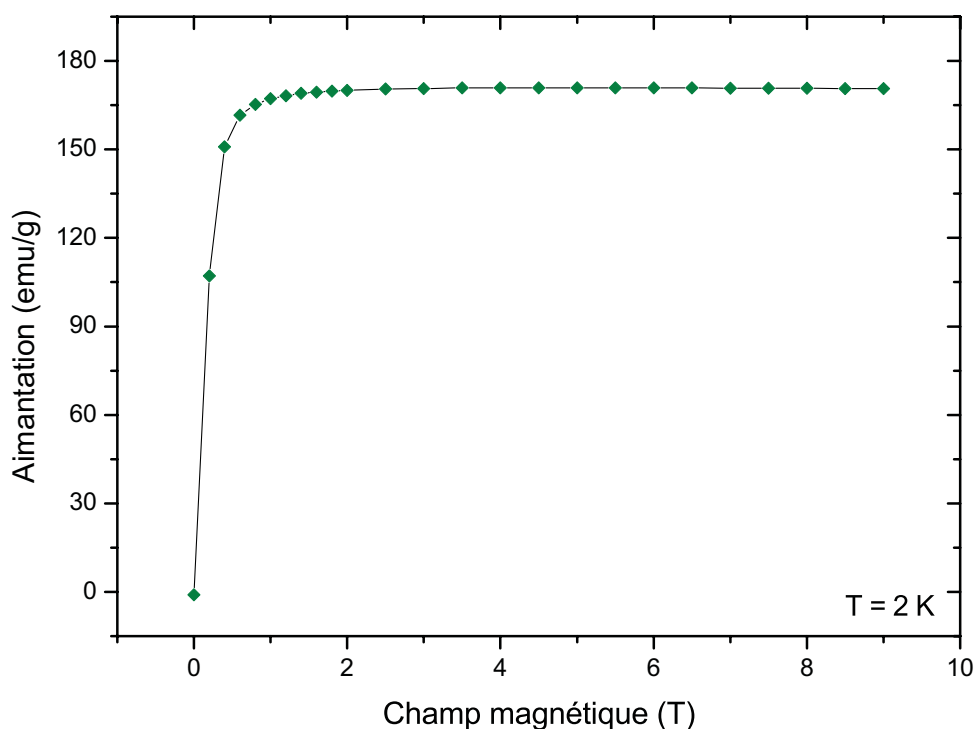


Fig. 3.29 – Courbe d'aimantation à saturation à 2 K de 0 à 9 T pour l'échantillon LFS41-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ recuit à 1403 K durant 30 jours.

Contrairement à l'augmentation de la température, l'augmentation du champ magnétique réduit le désordre des moments magnétiques. Cependant, plus on augmente la température et plus l'agitation thermique va s'opposer à cet ordre magnétique diminuant l'aimantation du matériau. De ce fait, le passage de la phase paramagnétique vers la phase

ferromagnétique nécessite un champ plus intense. Ce qui signifie que H_C croît.

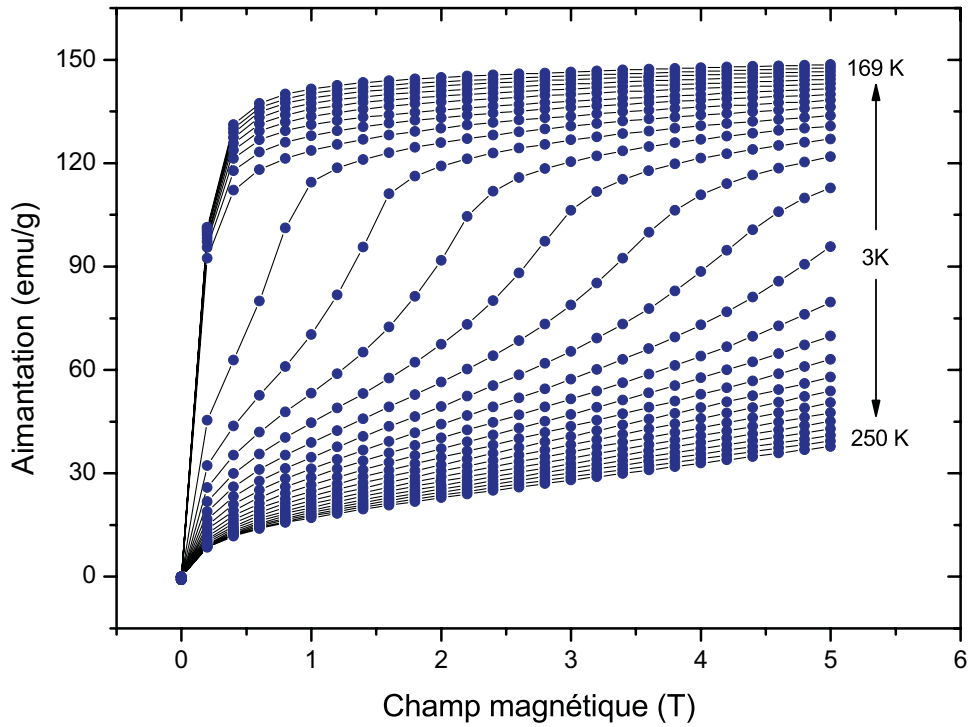


Fig. 3.30 – Courbes d'aimantation isothermes mesurées de 250 à 169 K et de 0 à 5 T pour l'échantillon LFS41-1R de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ recuit à 1403 K durant 30 jours.

Pour évaluer l'effet magnétocalorique de ces composés, nous avons déterminé la variation d'entropie magnétique, ΔS_M , grâce aux mesures des courbes d'aimantation isothermes. Afin de calculer cette variation d'entropie, nous avons utilisé l'une des relations de Maxwell [108] :

$$\Delta S_M(T, \Delta H)_{\Delta H} = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.2)$$

Cela correspond à une estimation indirecte de l'effet magnétocalorique à partir des données des mesures d'aimantation isothermes selon la formule numérique 3.3 suivante :

$$\Delta S_M(T_i, \Delta H) = -\mu_0 \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_j) - M_i(T_i, H_j)}{T_{i+1} - T_i} \delta H_j \quad (3.3)$$

où M_i et M_{i+1} sont, respectivement, les valeurs de l'aimantation mesurées aux températures T_i et T_{i+1} sous un champ magnétique H [108].

L'erreur relative sur la valeur de ΔS_M en utilisant cette méthode est comprise entre 3 et 10 % [109].

L'effet magnétocalorique correspond à l'échauffement réversible des matériaux magnétiques accompagnant le processus de mise en ordre des moments magnétiques de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique. Lors de la transition le dégagement de chaleur se traduit par une augmentation importante de la variation d'entropie magnétique aux alentours de la température de Curie.

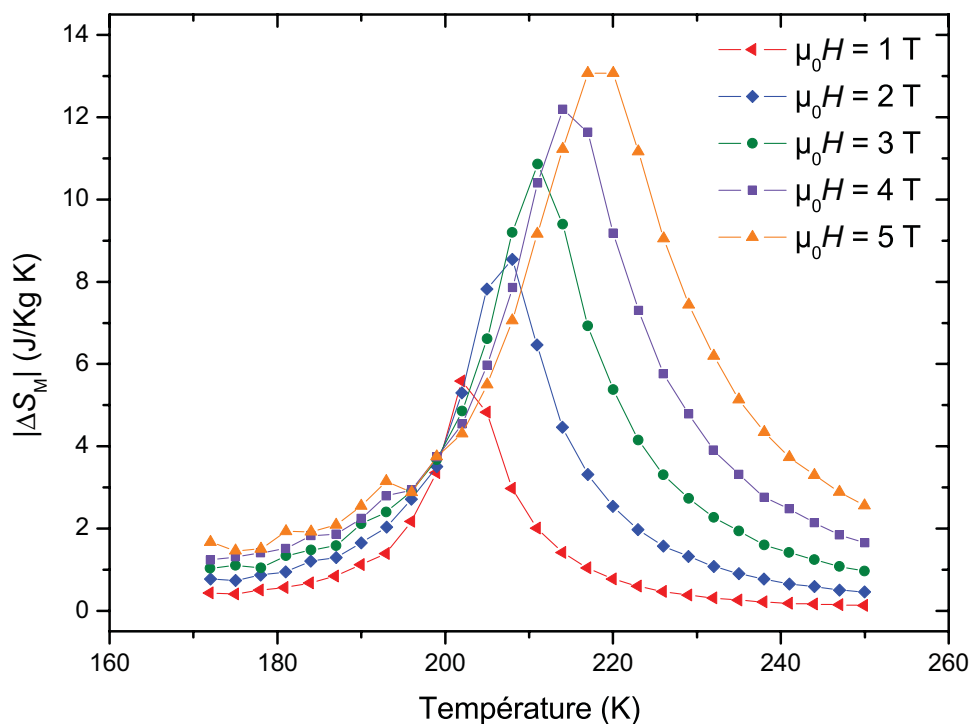


Fig. 3.31 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique pour l'échantillon LFS7R-1R de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ recuit à 1373 K durant 30 jours.

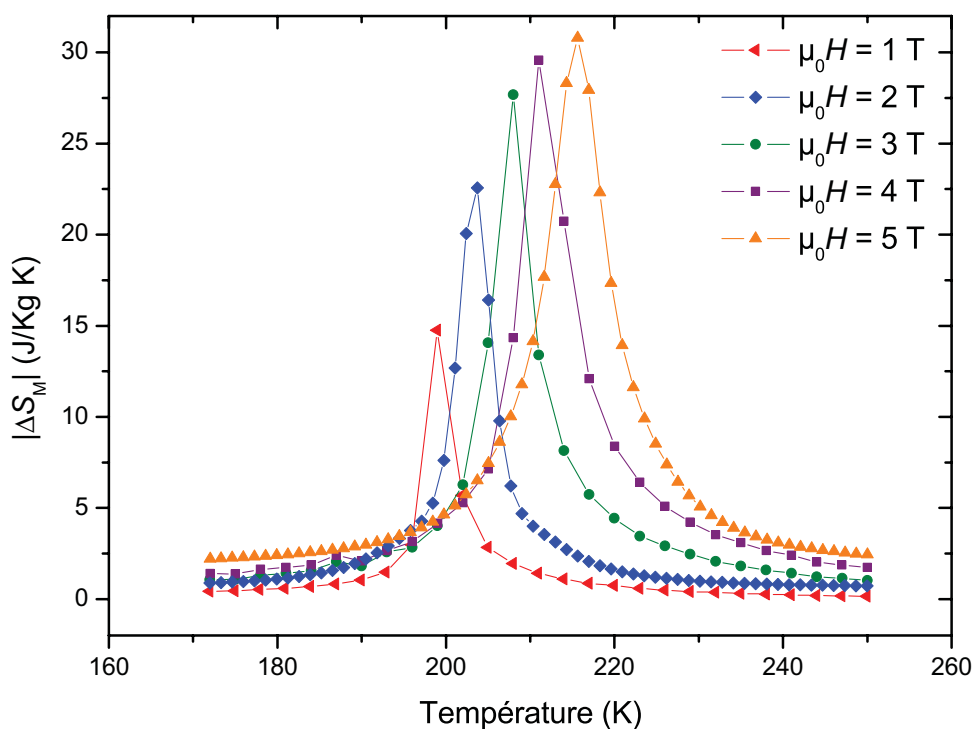


Fig. 3.32 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique pour l'échantillon LFS41R-1R de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ recuit à 1403 K durant 30 jours.

Les figures 3.31 et 3.32 représentent la variation thermique de ΔS_M sous différentes variations du champ magnétique allant de 0 jusqu'à $\mu_0 H = 1, 2, 3, 4$ et 5 T. La température d'ordre à laquelle a lieu le dégagement de chaleur ainsi que la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique, ΔS_M^{\max} , croissent avec l'augmentation du champ magnétique. La mise en ordre des moments magnétiques contribue à l'amplification de l'aimantation globale du composé, et donc à celle de ΔS_M^{\max} . De part et d'autre de T_C , la variation d'entropie diminue jusqu'à s'estomper.

On s'aperçoit que l'allure des courbes de ΔS_M en fonction de la température est sensiblement différente pour les deux composés présentés. Les pics de l'échantillon LFS41-1R sont plus fins, la largeur à mi-hauteur, notée δT^{FWHM} , de ces derniers est plus étroite que pour le composé LFS7-1R. Sous une variation de champ de 0 à 5 T, on obtient $\delta T^{\text{FWHM}} = 8,7$ K pour l'échantillon LFS41-1R contre 21,3 K pour l'échantillon LFS7-1R. Cela signifie physiquement un dégagement de chaleur sur une gamme de température plus large pour ce dernier. Cependant, la valeur de ΔS_M^{\max} pour un champ magnétique $\mu_0 H$ donné est presque deux fois inférieure pour l'intermétallique dont les pics sont plus larges. Elle atteint 13,1 et 30,7 J/kg K respectivement pour les échantillons LFS7-1R et LFS41-1R.

La puissance froide relative (notée RCP pour *Relative Cooling Power*), indique la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur. Afin de la calculer pour les différents composés nous avons fait le produit de la valeur maximale de la variation de l'entropie magnétique, ΔS_M^{\max} , avec la largeur à mi-hauteur, δT^{FWHM} , du pic correspondant selon l'équation 3.4 suivante :

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \cdot \delta T^{\text{FWHM}} \quad (3.4)$$

Les résultats des mesures magnétiques effectuées sont résumés dans le tableau 3.7 et comparés avec quelques composés magnétiques issus de la littérature. La large gamme de température des pics de ΔS_M du composé LFS7-1R compense les faibles valeurs de ΔS_M et permet d'obtenir des RCP proches, voire supérieures, en fonction du champ, à celles de l'échantillon LFS41-1R.

Échantillon	Composition affinée par DRX	T_C (K)	ΔT (K)	M_S (emu/g)	M_S (μ_B /u.f.)	$-\Delta S_M$ (J/kg K)		RCP (J/kg)	
						2 T	5 T	2 T	5 T
LFS7-1R	$LaFe_{11,6(2)}Si_{1,4(2)}$	202,5	4,9	166,2	24,6	8,54	13,1	109,7	276,4
LFS41-1R	$LaFe_{11,4(2)}Si_{1,6(2)}$	196,5	4,8	171,0	25,1	22,6	30,7	119,6	267,7
LFS23-1R	$LaFe_{11,3(2)}Si_{1,7(2)}$	186,4	7,0	158,5	23,2	–	–	–	–
$LaFe_{11,6}Si_{1,4}$ [58]	–	190	–	–	–	13,2	17,6	–	–
$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ [81]	–	195	–	–	–	21,9	24,6	–	–
$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ [110]	–	195	–	–	–	18	22,8	167	467
$LaFe_{10,6}Si_{2,4}$ [17]	–	245	–	–	–	3,2	–	–	–
Gd[25]	–	295	–	–	–	5,1	9,6	–	687
$Gd_5Ge_2Si_2$ [25]	–	278	–	–	–	14,1	20,4	–	–
$DyCo_2$ [37, 111]	–	142	–	–	–	10,1	12,8	–	331
$MnAs$ [37]	–	318	–	–	–	28,5	32,6	–	–

TABLEAU 3.7 – Récapitulatif des résultats sur les mesures magnétiques des composés massifs comparés avec d'autres composés issus de la littérature. Il est présenté la température de Curie T_C au chauffage pour un champ de 0,01 T ainsi que l'hystérèse thermique ΔT , l'aimantation à saturation M_S à 2 K, la variation d'entropie magnétique ΔS_M ainsi que le RCP pour un champ de 2 et 5 T.

3.2.2 Composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ synthétisés par broyage mécanique

3.2.2.1 Variation de la température de Curie

Il a été observé dans des études antérieures que l'évolution de T_C est fonction de la concentration en silicium pour les composés massifs [37, 104, 112]. Les échantillons élaborés par broyage mécanique ne dérogent pas à cette règle. La figure 3.33 présente les courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T pour les composés intermétalliques de composition $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $x = 1,5, 1,6, 1,8, 2,0$ et 2,2. La mesure a été effectuée en température croissante. On peut observer que l'évolution thermique de l'aimantation entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique possède une discontinuité. Cela laisse supposer une transition de phase magnétique de premier ordre. Cependant afin de s'en assurer, il convient d'examiner les courbes d'aimantation isothermes, ce que nous ferons dans la suite de cette étude. On constate que T_C croît avec l'augmentation du taux de Si dans la maille cubique de type NaZn_{13} . Effectivement, elle varie de 200,2 K pour $x = 1,5$ à 242,4 K lorsque $x = 2,2$. Les valeurs de T_C obtenues ont été déterminées de façon similaire aux échantillons massifs en utilisant la dérivée de l'aimantation en fonction de la température selon l'équation 3.1.

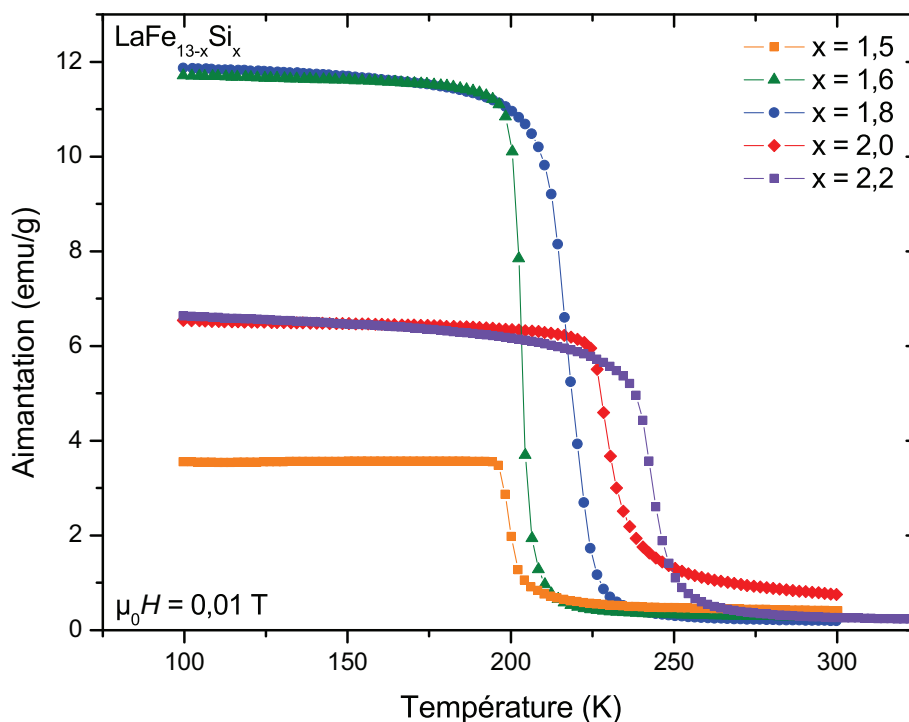


FIG. 3.33 – Courbes d'aimantations en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T pour différentes concentration en Si. La mesure a été effectuée en température croissante.

La figure 3.34 permet de mieux suivre l'évolution de la température de Curie en fonction du taux de Si. Les données issues de cette étude y sont comparées avec quelques unes tirées de la littérature [37]. Les valeurs des températures d'ordre obtenues sont en accord avec celles publiées pour une même composition en dépit des incertitudes dues à l'expérimentation et aux paramètres de mesures magnétiques qui ne sont pas toujours précisés dans la littérature.

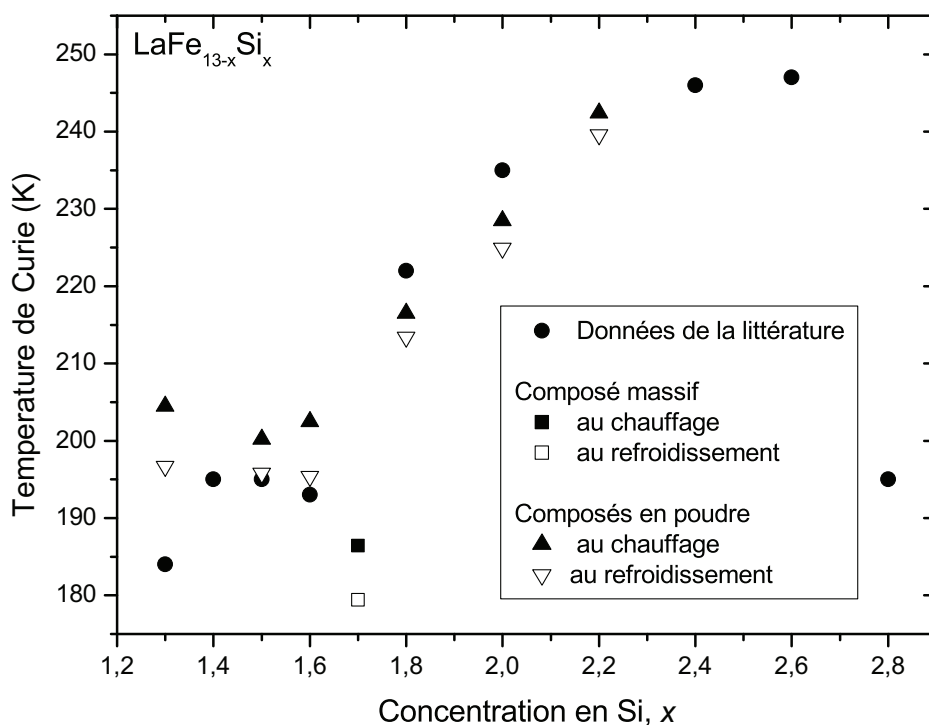


Fig. 3.34 – Évolution de la température de Curie en fonction du taux en Si pour un champ de 0.01 T, pour les composés élaborés lors de cette étude, comparée aux données issues de la littérature pour des échantillons massifs [37].

Cette évolution de la température d'ordre en fonction de l'augmentation du taux de silicium ne correspond pas à un effet volumique car comme nous l'avons précisé dans la partie précédente, il n'y pas de relation linéaire entre le volume de maille et l'augmentation de la concentration en silicium (voir tableaux 3.3 et 3.4). Ce phénomène est dû à la modification des distances interatomiques Fe–Fe engendrée par la création de nouvelles liaisons Fe–Si. Trois tendances peuvent être dégagées des données présentées figure 3.34. La première : les composés pour lesquels $x < 1,7$, la température de Curie semble constante en fonction de la concentration en atomes de silicium. La deuxième : lorsque cette concentration devient telle que $x > 1,7$, la température d'ordre augmente linéairement avec le taux de silicium. La troisième : T_C chute brutalement quand $x > 2,6$ à cause du changement de structure cristallographique, de cubique à tétragonale, qui induit également la modification des propriétés magnétiques des composés.

La température d'ordre est aussi fonction du champ magnétique. Sur la figure 3.35 qui présente la variation thermique de l'aimantation sous différents champs magnétiques, pour l'échantillon LFS18-3R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$, on passe de $T_C = 195,8$ K sous un champ de 0,03 T à $T_C = 199,6$ K sous un champ de 1 T. Dans la phase paramagnétique, l'aimantation totale s'accroît modérément avec le champ $\mu_0 H$ appliqué alors qu'elle augmente de façon plus remarquable dans la phase ferromagnétique, surtout entre 0,03 T et 0,5 T.

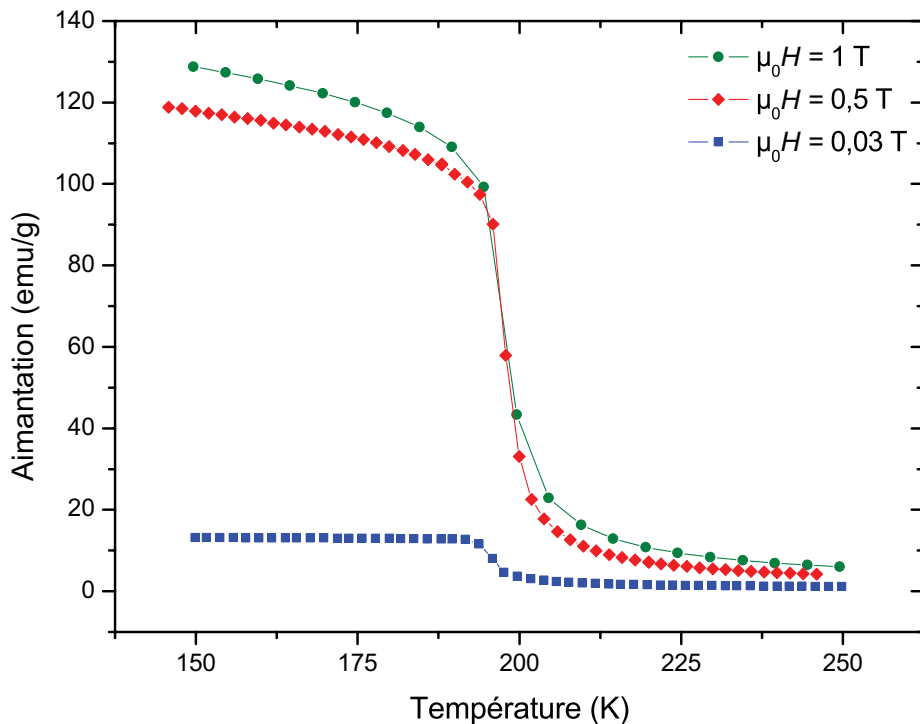


Fig. 3.35 – Courbes d'aimantation en fonction de la température sous champs magnétiques de 0,03, 0,5 et 1 T pour l'échantillon LFS18-3R de composition $LaFe_{11,6}Si_{1,4}$.

3.2.2.2 Phénomène d'hystérèse

Les figures 3.36 et 3.37 montrent la variation thermique de l'aimantation, respectivement pour les échantillons LFS18-3R et LFS21-2R de composition nominale $LaFe_{11,6}Si_{1,4}$ et $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ mesurée à 0,01 T. Ces échantillons présentent un phénomène d'hystérèse thermique important, de l'ordre de 5 K en moyenne, qui se rapproche de celui des échantillons massifs étudiés.

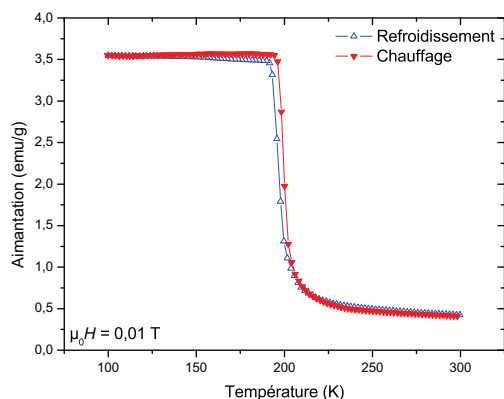


Fig. 3.36 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T pour l'échantillon LFS18-3R de composition nominale $LaFe_{11,6}Si_{1,4}$.

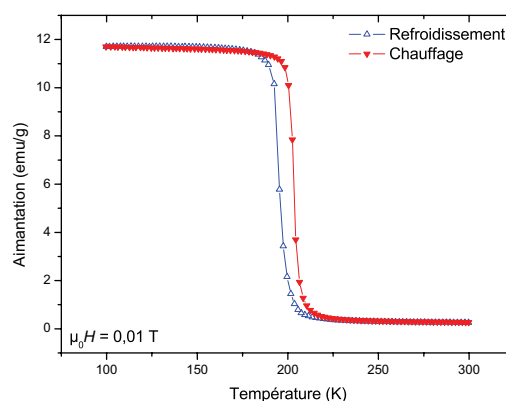


Fig. 3.37 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T pour l'échantillon LFS21-2R de composition nominale $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$.

Cependant, cette valeur est élevée par rapport à celle de la littérature qui est d'environ

1 K pour les échantillons élaborés par des méthodes classiques de fusion. L'occurrence de ce phénomène fait partie des caractéristiques des composés présentant une transition de premier ordre. Les valeurs des hystérèses thermiques des composés obtenus par broyage sont données dans le tableau 3.8.

3.2.2.3 Aimantation à saturation

Les interactions d'échanges Fe–Fe et Fe–Si sont favorisées lors de la diminution de la température. Cela induit l'alignement des spins magnétiques et donc, le ferromagnétisme des composés. Il est alors possible de déterminer, à basses températures, l'aimantation à saturation M_S d'un matériau magnétique. M_S est atteinte lorsque le champ appliqué est supérieur à une certaine valeur telle que l'aimantation de chaque domaine lui soit parallèle.

La figure 3.38 présente les courbes d'aimantation isothermes mesurées à 2 K de 0 à 9 T pour les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $x = 1,5, 1,6, 1,8, 2,0$ et $2,2$. Leur aimantation atteint sa valeur maximale dès 1,5 T. Cette dernière diminue de 172,5 à 118,0 emu/g lorsque x passe de 1,5 à 2,2. Ainsi, le rapport Fe/Si influe sur la valeur de l'aimantation à saturation (voir encadré figure 3.38). Cela peut s'expliquer par le fait que l'on remplace le fer, qui est un métal ferromagnétique, par le silicium qui est diamagnétique. Il se crée un phénomène de dilution magnétique.

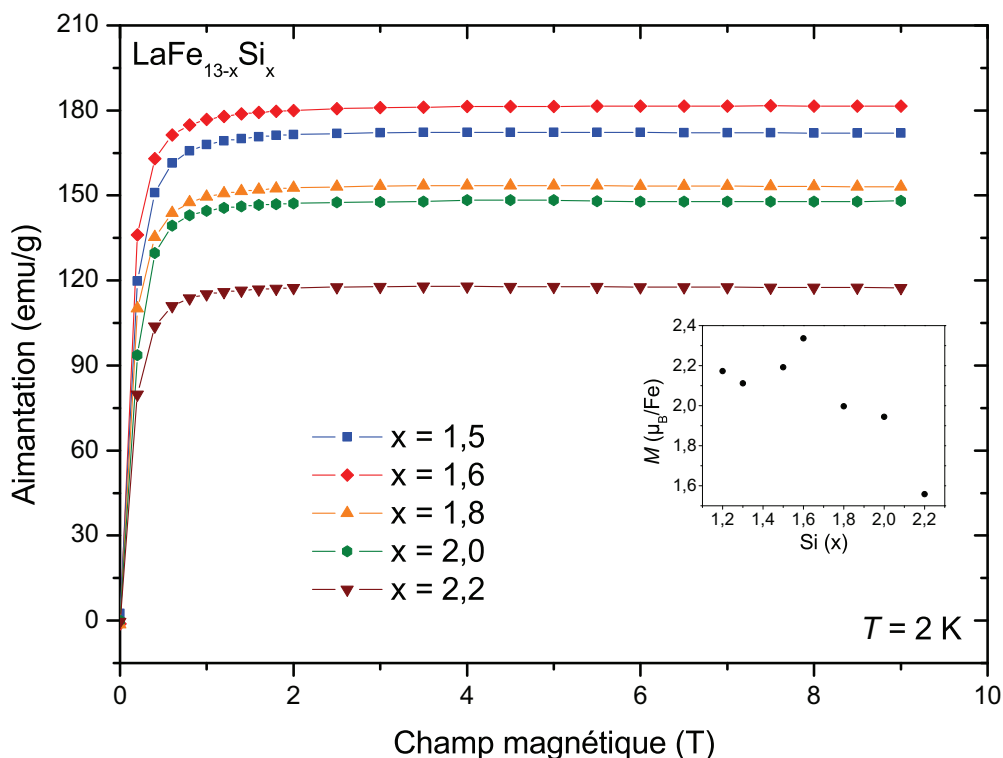


Fig. 3.38 – Courbes d'aimantation isothermes mesurées à 2 K de 0 à 9 T pour les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $x = 1,5, 1,6, 1,8, 2,0$ et $2,2$.

L'intermétallique de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ présente une valeur $M_S = 181,3$ emu/g qui est supérieure à toutes les autres. Cette concentration en silicium correspond probablement à une valeur limite où le moment magnétique par atome de Fe atteindrait un maximum.

3.2.2.4 Courbes d'aimantation isothermes

Nous avons effectué des mesures d'aimantation isothermes en fonction d'un champ magnétique variant de 0 à 5 T. Les courbes d'aimantation isotherme pour les échantillons LFS38-1R, LFS18-2R, LFS21-2R, LFS28-1R, LFS34-1R et LFS36-1R respectivement de composition nominale $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $x = 1,2; 1,5; 1,6; 1,8; 2,0$ et $2,2$ sont illustrées figure 3.39. Tout d'abord, en regardant l'allure générale des courbes, on s'aperçoit qu'il y a deux tendances distinctes en fonction de la concentration en silicium dans le matériau.

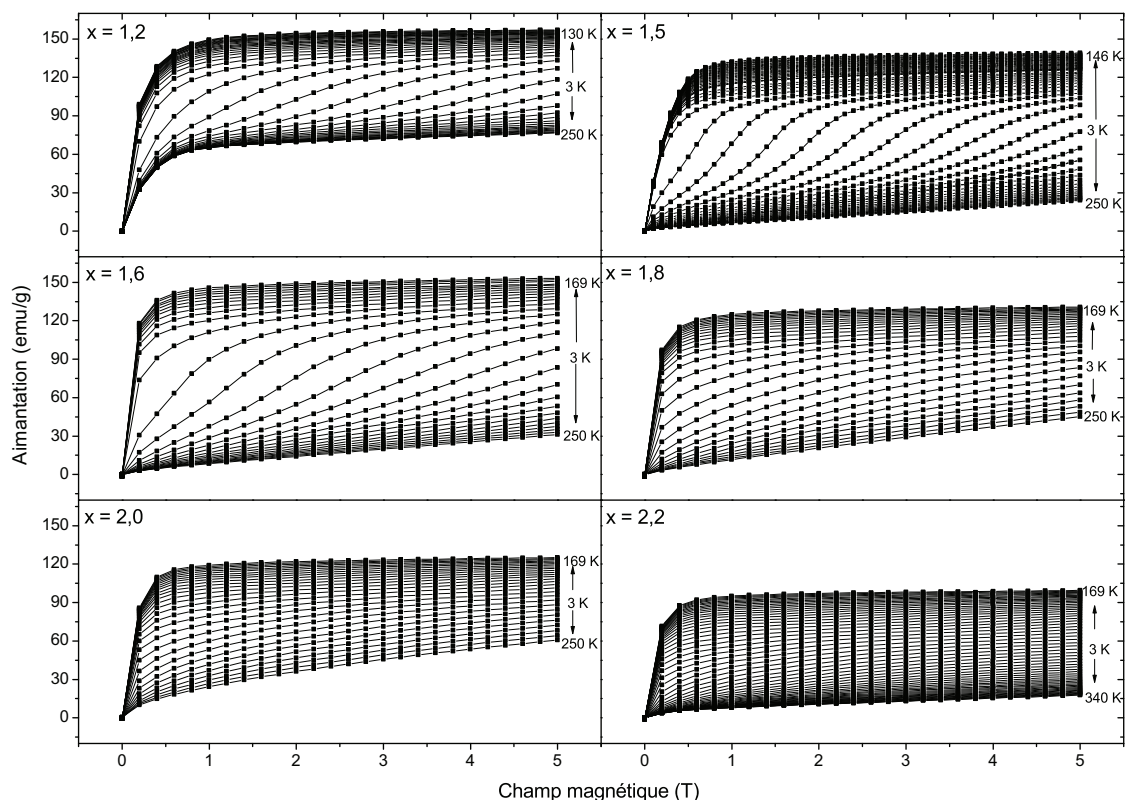


FIG. 3.39 – Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 130 et 340 K pour des champs magnétiques de 0 à 5 T pour les échantillons LFS38-1R, LFS18-2R, LFS21-2R, LFS28-1R, LFS34-1R et LFS36-1R respectivement de composition nominale $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $x = 1,2; 1,5; 1,6; 1,8; 2,0$ et $2,2$.

Pour un taux en atomes de silicium inférieur ou égal à 1,6 atomes par maille élémentaire, on passe d'un état non-magnétique (ou faiblement magnétique) vers un état fortement magnétique sous l'effet du champ de façon discontinue. Au-delà du champ critique H_C , qui correspond au point d'inflexion des courbes $M(H)$, il y a une augmentation brutale de l'aimantation totale des composés. Comme pour les échantillons massifs, la forme en "S" des courbes et l'augmentation de H_C avec la température confirment que ces composés présentent une transition magnétique de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique du premier ordre, associée au métamagnétisme des électrons itinérants. On constate également que l'aimantation totale s'affaiblit lorsque l'on augmente la concentration en silicium. Conformément aux observations précédentes sur l'évolution de l'aimantation à saturation, pour une température et un champ donnés, l'échantillon LFS21-2R possède une aimantation supérieure aux autres composés.

On peut observer, figure 3.40, l'hystérèse magnétique de l'aimantation pour l'échantillon LFS21-2R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$. Il est vraiment de faible amplitude

comparé à celle l'hystérèse thermique.

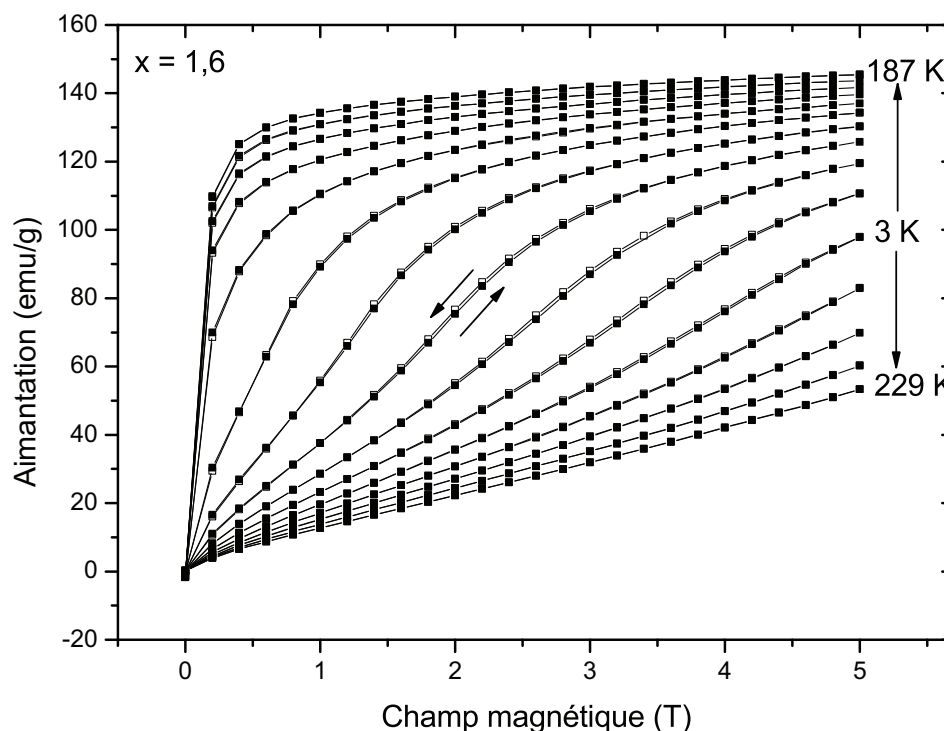


FIG. 3.40 – Courbes d'aimantation isotherme mesurées entre 187 et 229 K pour des champs magnétiques croissants et décroissants de 0 à 5 T pour l'échantillon LFS21-2R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$.

Lorsque la proportion en atomes de Si est supérieure à 1,6 atomes par maille élémentaire, le caractère discontinu de la transition est de moins en moins prononcé. La transition magnétique se fait de façon continue. Nous avons vu que la substitution du Fe par le Si provoque la diminution de la valeur du moment total par atome de fer à cause des interactions *pd*. Cela affecte les bandes 3*d* du fer, qui sont responsables du magnétisme. Mais l'augmentation de la concentration en silicium entraîne la modification du rapport entre la terre-rare et le métal de transition, s'écartant du domaine de concentrations critiques pour lesquelles les conditions de l'instabilité magnétique sont satisfaites, d'où l'abaissement du métamagnétisme.

3.2.2.5 Calcul de l'effet magnétocalorique

Nous avons caractérisé l'effet magnétocalorique par la variation de l'entropie magnétique, ΔS_M en fonction de la variation du champ magnétique $\mu_0 H$. Afin de calculer cette variation d'entropie, nous avons utilisé l'une des relations de Maxwell citée précédemment (voir équation 3.2). Ainsi une estimation indirecte de l'effet magnétocalorique a été effectuée à partir des données des mesures d'aimantation isothermes selon la formule numérique de l'équation 3.3.

La figure 3.41 compare l'évolution de ΔS_M en fonction de la température et du champ magnétique pour l'intermétallique LFS18-3R de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$. La forme des pics, très étroite, caractérise la nature de la transition magnétique du premier ordre. On constate que le champ appliqué a une influence double sur l'effet magnétocalorique. D'une part, la valeur maximale de ΔS_M passe de 16,2 à 32,8 J/kg K, respectivement, sous des variations de champs magnétiques de 0–1 T et 0–5 T et, d'autre part, la température critique

aux alentours de laquelle l'effet magnétocalorique est le plus important augmente respectivement de 198 à 216 K.

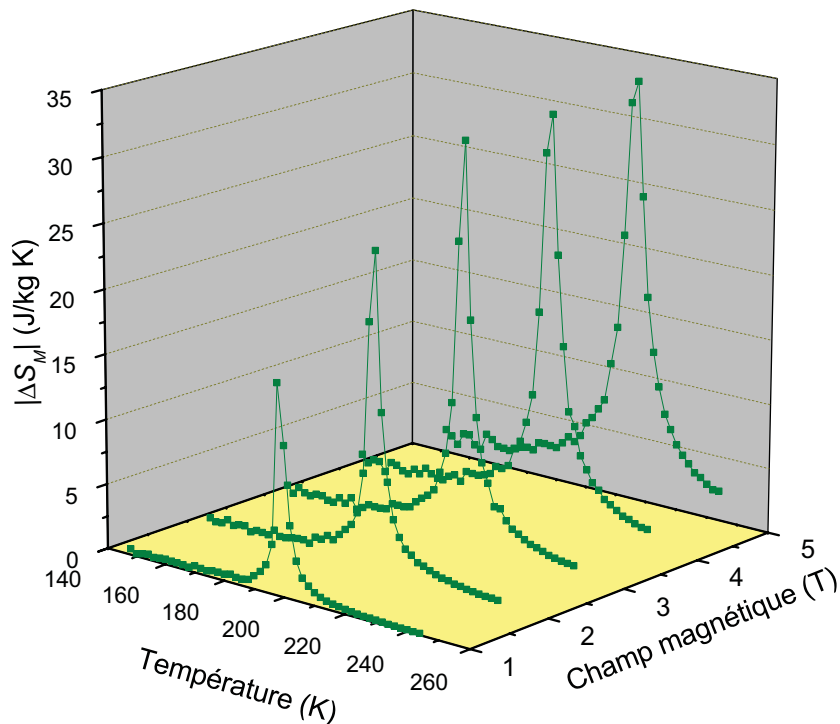


Fig. 3.41 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique pour l'intermétallique LFS18-3R de composition $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$.

Le changement de l'allure de la transition en fonction de la concentration en silicium que nous avons remarqué par l'intermédiaire des courbes d'aimantation isothermes se manifeste également sur les courbes de ΔS_M .

La figure 3.42 présente l'évolution de la variation d'entropie magnétique pour les composés intermétalliques $LaFe_{13-x}Si_x$ sous des variations de champ magnétique de 0–2 T et 0–5 T.

Tout d'abord, nous avons constaté que la valeur de ΔS_M^{\max} diminue lorsque le taux de silicium augmente. En augmentant ce taux de 1,5 à 2,2, ΔS_M^{\max} passe de 24,4 à 2,3 J/kg K sous $\Delta\mu_0 H = 2$ T. Ce qui est en accord avec les observations réalisées précédemment quant à la diminution du moment magnétique par atome de fer et de la relation qui existe entre ΔS_M et l'aimantation (voir l'équation 3.3).

D'autre part, la forme des pics est progressivement modifiée en fonction de x . Les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ tels que $x \leq 1,6$ possèdent des pics fins de type lorentzien, la plage de température de la variation d'entropie magnétique est étroite (20 K pour l'intermétallique $LaFe_{11,6}Si_{1,4}$ sous une variation du champ magnétique de 2 T) à l'inverse des composés pour lesquels $x > 1,6$ qui possèdent des pics très larges de type gaussien. De ce fait, ces derniers possèdent un EMC qui s'étend sur un large domaine de température (50 K pour l'intermétallique $LaFe_{11,0}Si_{2,0}$ sous un champ magnétique de 2 T) mais de faible amplitude.

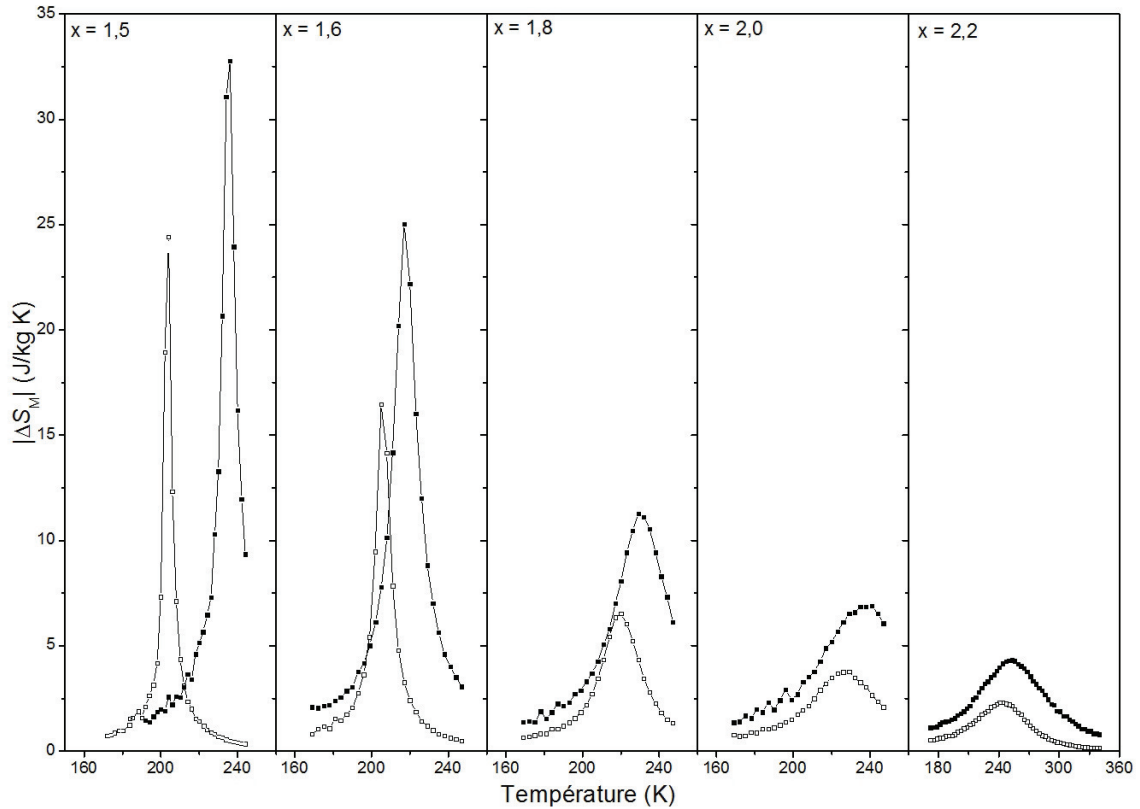


FIG. 3.42 – Évolution de la variation d'entropie magnétique pour les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $x = 1,5$; $1,6$; $1,8$; $2,0$ et $2,2$ sous des champs magnétiques variant de $0-2\text{ T}$ et de $0-5\text{ T}$. Les carrés blancs : $\Delta\mu_0H = 2\text{ T}$; Les carrés noirs : $\Delta\mu_0H = 5\text{ T}$.

Sur la figure 3.43 sont présentées les variations d'entropies magnétiques des échantillons LFS18-3R ($\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$) et LFS21-2R ($\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$) comparées à celle du gadolinium pur et du $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ tirées de la littérature [25]. Avec $\Delta S_M = 16,4\text{ J/kg K}$, l'intermétallique $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ possède un effet magnétocalorique trois fois supérieur à celui du Gd pur et 1,2 fois supérieur au $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$.

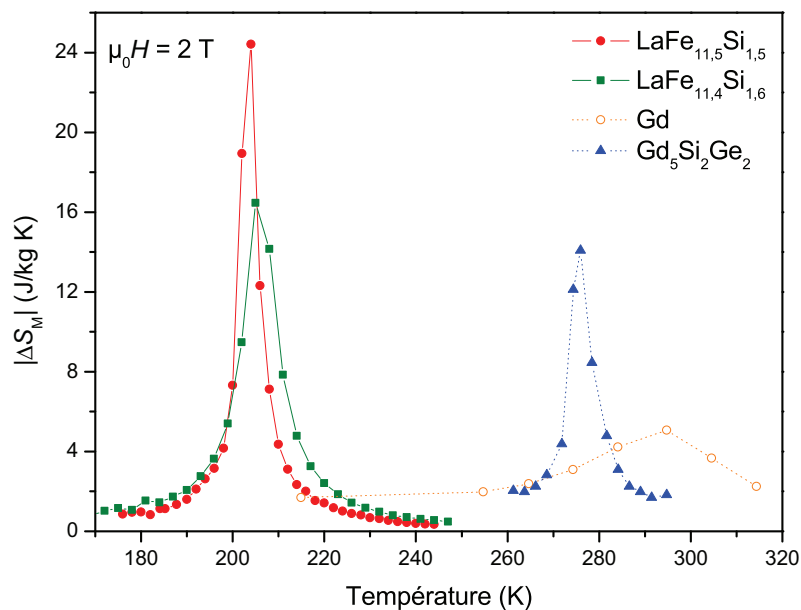


FIG. 3.43 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température sous une variation de champ magnétique de 0 à 2 T pour les échantillons LFS18-3R et LFS21-2R respectivement de composition $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ et $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ comparées à celle du gadolinium pur et d'un alliage à base de Gd de composition $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ tirées de la littérature [25].

La figure 3.44 représente l'évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction du champ magnétique et de la proportion en silicium par maille élémentaire pour les composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Ces courbes illustrent l'effet du Si combiné à celui du champ magnétique sur la variation de l'entropie magnétique.

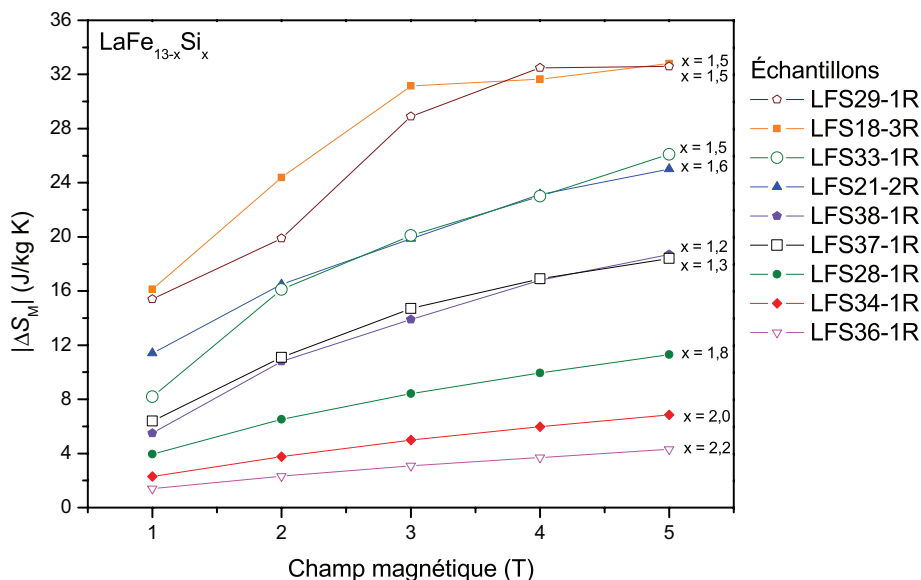


FIG. 3.44 – Évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction du champ magnétique et de la proportion en silicium par maille élémentaire pour les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. La composition nominale en silicium est indiquée.

3.2.2.6 Détermination de la puissance froide relative

Pour les applications magnétocaloriques, il est intéressant de déterminer la puissance froide relative des matériaux. Ce paramètre est lié à la variation d'entropie magnétique selon la relation 3.4 utilisée précédemment. La figure 3.45 montre le RCP des composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ sous une variation du champ magnétique de 0–2 T en fonction de la température de Curie. Au regard de ces données, il paraît difficile d'en dégager une tendance. Les valeurs de RCP sont comprises entre 124 et 156 J/kg pour l'ensemble des composés à l'exception de celle du $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$ qui est de 99,7 J/kg.

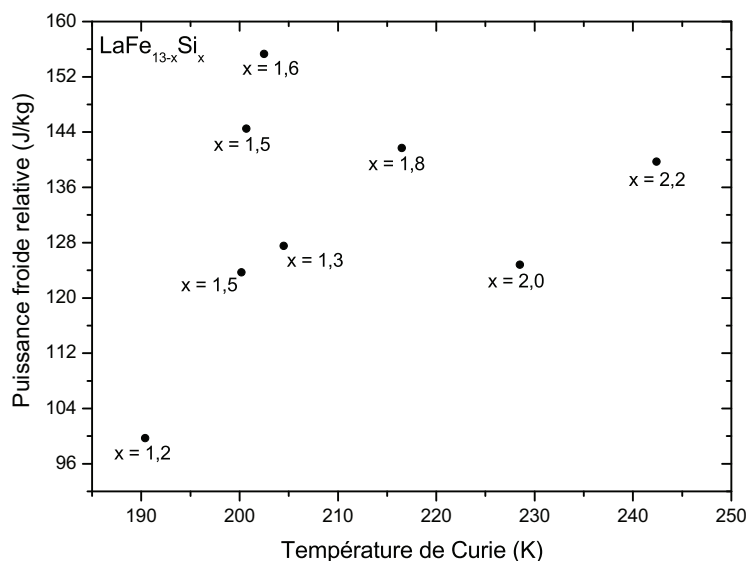


FIG. 3.45 – Puissance de refroidissement relative en fonction de la température de Curie pour les échantillons de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ sous un champ magnétique de 2 T. La composition nominale en silicium est indiquée.

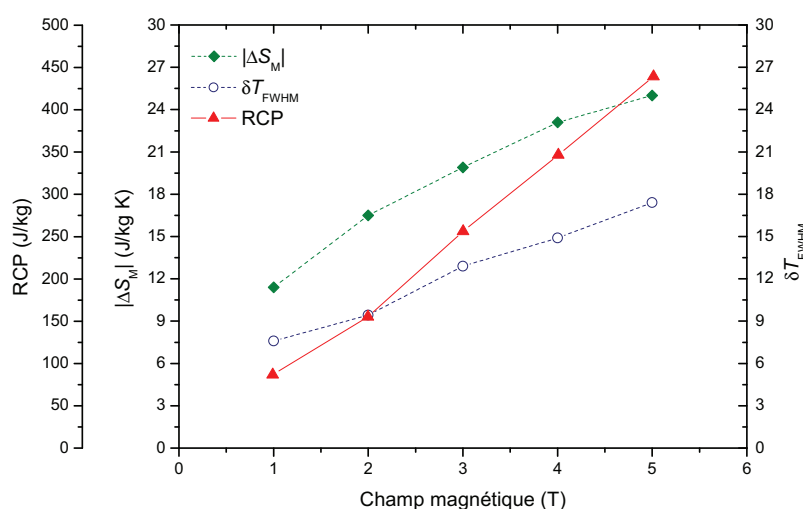


FIG. 3.46 – Variation de l'entropie magnétique et la valeur de la largeur à mi-hauteur des pics de la courbe ΔS_M en fonction de T pour l'échantillon LFS21-2R de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$.

La figure 3.46 présente l'évolution de RCP, ΔS_M^{\max} et δT^{FWHM} en fonction du champ magnétique pour l'échantillon LFS21-2R de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$. ΔS_M^{\max} et δT^{FWHM} augmentent linéairement avec le champ magnétique appliqué. Il en résulte une évolution linéaire de la puissance froide relative. Nous avons constaté le même comportement pour l'ensemble des composés.

Les résultats des mesures magnétiques sont donnés dans le tableau 3.8 pour des certains échantillons élaborés par broyage mécanique.

Échantillon	Composition nominale	T_C (K)	ΔT (K)	M_S (emu/g)	$-\Delta S_M$ (J/kg K)		RCP (J/kg)	
					2 T	5 T	2 T	5 T
LFS36-1R	$\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}$	242,4	2,8	118,0	2,32	4,3	139,7	305,4
LFS34-1R	$\text{LaFe}_{11,0}\text{Si}_{2,0}$	228,5	3,6	147,6	3,8	6,9	124,8	–
LFS28-1R	$\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$	216,5	3,2	153,3	6,5	11,3	141,7	350,1
LFS26-1R	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$	202,8	7,9	–	16,4	22,9	129,4	296,6
LFS21-2R	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$	202,5	7,1	181,3	16,5	25,0	155,3	439,4
LFS29-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	200,7	5,5	172,5	19,9	32,6	144,5	300,3
LFS33-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	196,6	3,4	161,3	16,1	26,1	141,7	296,4
LFS31-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	196,9	3,9	161,3	18,1	26,6	117,0	391,0
LFS18-3R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	200,2	4,4	–	24,4	32,8	123,7	279,5
LFS37-1R	$\text{LaFe}_{11,7}\text{Si}_{1,3}$	204,5	7,8	162,2	11,1	18,4	127,5	287,6
LFS38-1R	$\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$	190,4	6,7	167,8	10,8	18,7	99,7	230,0

TABLEAU 3.8 – Récapitulatif des résultats sur les mesures magnétiques des composés élaborés par broyage mécanique à haute énergie. Il est présenté la température de Curie au chauffage sous un champ de 0,01 T ainsi que la valeur de l'hystérèse thermique, l'aimantation à saturation à 2 K, la variation d'entropie magnétique ainsi que le RCP pour un champ de 2 T et 5 T.

3.2.2.7 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage a été effectuée à basse température pour les intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. La figure 3.47 présente les courbes d'analyse de l'échantillon LFS33-1R de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$.

On peut constater sur la figure, un pic exothermique à 197,1 K de 0,14 W/g lors du refroidissement. Lors du chauffage, un pic endothermique surgit à 198,9 K de -0,15 w/g. Ces pics correspondent avec la transition de phase magnétique de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique aux alentours de T_C . L'hystérèse thermique est d'environ de 2 K, légèrement inférieur à celui recensé lors de la mesure de la courbe $M(T)$ pour ce même échantillon qui est de 3,2 K. Aucune transformation n'est observée en dehors de cette dernière.

Conformément à l'évolution thermique des courbes d'aimantation, plus l'on substitue le fer par le silicium et plus la température d'ordre croît. Ainsi, l'échantillon LFS29-1R de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ présente un pic exothermique et un pic endothermique respectivement à 201,5 et 202,4 K alors que pour l'échantillon LFS34-R de composition $\text{LaFe}_{11,0}\text{Si}_{2,0}$ les transitions ont lieu à 219,3 et 223,6 K.

L'aire sous les pics ainsi que leur forme sont liées au taux de silicium. Ces modifications sont corrélées à la modification de l'allure de la transition en fonction du taux de silicium. Les composés pour lesquels $x \leq 1,6$ présentent deux pics, un endothermique et l'autre exothermique, bien définis qui émergent de la ligne de base lors de la transition. Cette transition métamagnétique des électrons itinérants induite thermiquement produit un échange de chaleur avec le milieu environnant le matériau.

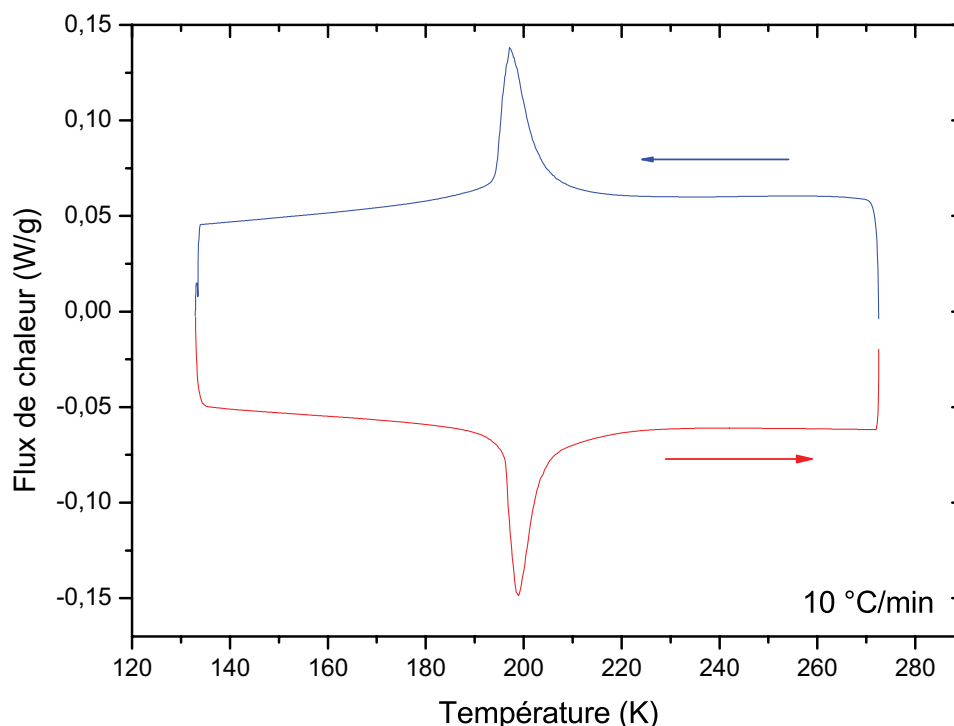


FIG. 3.47 – Analyses par calorimétrie différentielle à balayage de l'échantillon LFS33-1R de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$.

Comme on peut le remarquer sur les figures 3.48 et 3.49 qui présentent les courbes d'analyse respectives des échantillons LFS28-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ et LFS34-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,0}\text{Si}_{2,0}$, pour les intermétalliques tels que $x > 1,6$, les pics s'affaissent peu à peu caractérisant la continuité lors du changement de phase magnétique et la diminution de la chaleur dégagée lors de la transition. En augmentant encore le nombre d'atomes de silicium, il en résulte une disparition graduelle des pics qui laisse place à une augmentation progressive du flux de chaleur jusqu'au point critique de transformation de phase, puis à une décroissance tout aussi lente (voir figure 3.49). Cela coïncide avec les mesures des courbes de ΔS_M en fonction de la température présentées précédemment figure 3.42.

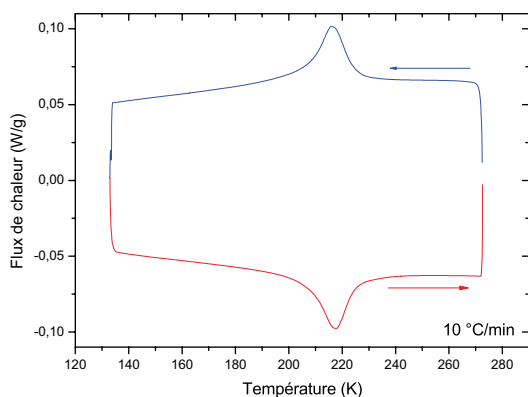


FIG. 3.48 – Analyses par calorimétrie différentielle à balayage de l'échantillon LFS28-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$.

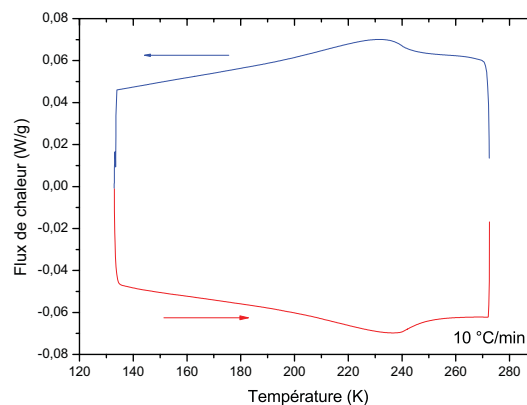


FIG. 3.49 – Analyses par calorimétrie différentielle à balayage de l'échantillon LFS34-1R de composition nominale $\text{LaFe}_{11,0}\text{Si}_{2,0}$.

3.2.3 Discussion

Nous avons montré que les composés broyés et recuits présentent un comportement magnétique équivalent aux composés étudiés dans la littérature. Ils possèdent une transition magnétique d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique de premier ordre. Cette transition est induite par la température et a lieu aux alentours de T_C . Cette température d'ordre est fonction de la concentration en silicium. Plus cette dernière augmente et plus T_C croît. Ainsi, $T_C = 190,4$ K lorsque $x = 1,2$, puis atteint $242,4$ K pour $x = 2,2$. Comme on peut le voir sur la figure 3.34, les valeurs des T_C obtenues sont en accord avec celles publiées. Il est à noter que l'évolution de cette température change de pente à partir d'un taux en silicium $x > 1,6$. L'augmentation de T_C n'est pas due à un effet volumique, car comme il a été démontré précédemment il n'y a pas de relation de linéarité entre le nombre d'atomes de silicium par maille et le volume. De plus, les distances interatomiques entre proches voisins restent constantes (voir figure 3.24). Nous en avons déduit que ce comportement serait dû à un effet électronique correspondant à la modification de la structure électronique de la bande $3d$ du fer par hybridation pd lors de la création de nouvelles liaisons Fe–Si. De la modélisation de structures électroniques permettrait d'avoir plus amples informations sur ce fait. Les échantillons intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ obtenus par broyage mécanique ainsi que ceux obtenus par fusion présentent un phénomène d'hystérèse important en température (constaté lors des mesures magnétiques) qui est, en moyenne, de l'ordre de 6 K pour les composés tels que $x \leq 1,6$ et d'environ 3 K pour les autres. Ces valeurs sont bien supérieures au 1 K reporté dans la littérature pour l'intermétallique massif de composition $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ [106, 107]. Les valeurs d'hystérèse thermique obtenus lors des analyses calorimétriques différentielles à balayage sont moins importantes (≈ 2 K). On en déduit que la différence d'amplitude du phénomène d'hystérèse des échantillons de cette étude par rapport à ceux de la littérature n'est pas dû à la méthode de synthèse utilisée mais plutôt à la façon à laquelle ont été réalisées les mesures magnétiques.

Les courbes d'aimantation isothermes sont caractéristiques d'un métamagnétisme des électrons itinérants, selon les raisons évoquées partie 3.2.2.4, auquel est liée la transition magnétique de premier ordre. Ce métamagnétisme s'affaiblit considérablement lorsque $x > 1,6$ car, à cause de l'augmentation de la concentration en silicium, le rapport La/Fe est modifié, s'écartant du domaine de concentrations critiques pour lesquelles les conditions de l'instabilité magnétique sont satisfaites. Cela a également une influence sur la variation d'entropie magnétique. En effet, ΔS_M^{\max} diminue avec l'augmentation de la concentration en silicium et les pics de ΔS_M s'aplatissent à mesure que le rapport Fe/Si diminue. Ainsi, la valeur de RCP, étant fonction de ΔS_M^{\max} et de la largeur à mi-hauteur du pic de ΔS_M à un champ donné, stagne entre 124 et 156 J/kg pour une variation de champ magnétique de 0 – 2 T. Mais plus le champ magnétique est intense et plus les écarts entre les valeurs de RCP sont grands (voir tableau 3.8).

Les tracés d'Arrott de la figure 3.50 présentent la variation isotherme du carré de l'aimantation, M^2 , en fonction de $\mu_0 H/M$. Ces courbes permettent de déterminer le type de la transition de phase magnétique. Les courbes des composés dont le taux de Si est tel que $x \leq 1,6$ présentent deux points d'inflexion et/ou une pente négative. Cela confirme que ces matériaux possèdent une transition de phase de premier ordre de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique induite par le champ [113]. Les courbes des composés $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ et $\text{LaFe}_{11,0}\text{Si}_{2,0}$ présentent une légère courbure à peine perceptible, mais

l'hystérèse thermique que présente leur aimantation laisse supposer qu'ils possèdent également une transition magnétique de premier ordre, bien que leur métamagnétisme soit très diminué.

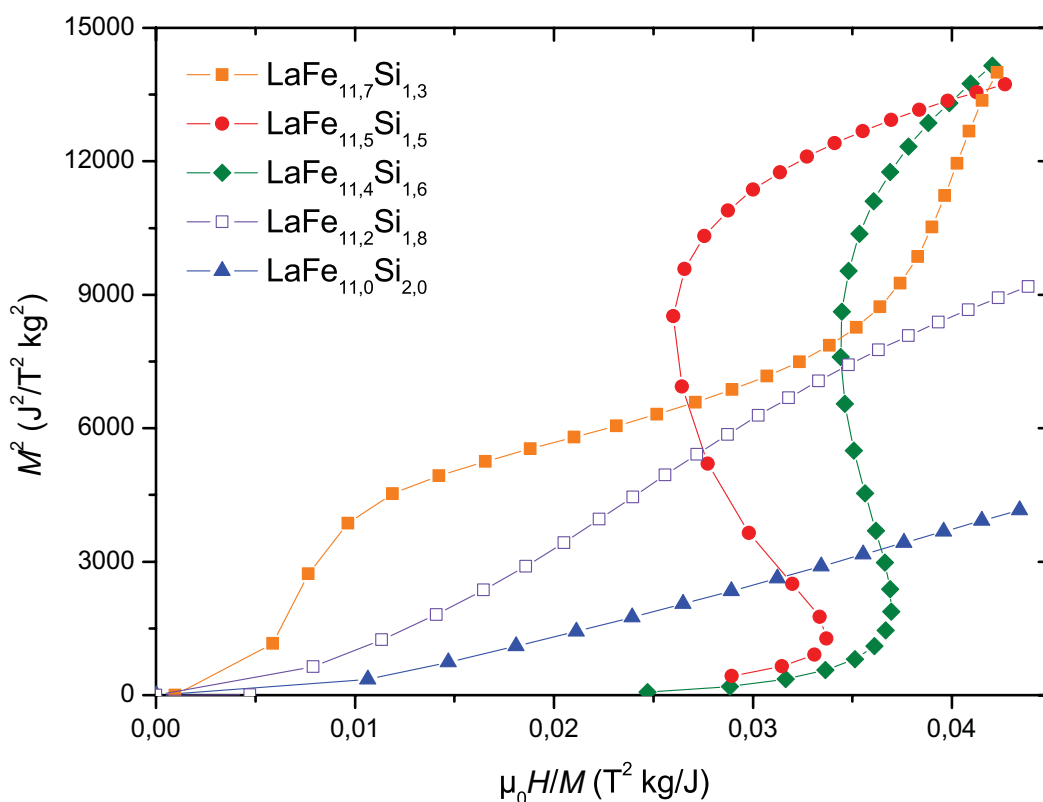


Fig. 3.50 – Tracés d'Arrott au voisinage de la T_C pour les composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ synthétisés par broyage mécanique.

Nous avons remarqué le comportement particulier des échantillons de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$. Prenons l'exemple de l'échantillon LFS21-2R. Son aimantation à saturation est plus élevée que celle des autres composés ($M_S = 181,3 \text{ emu/g}$). Il possède le RCP le plus important parmi les composés étudiés. Il contient une concentration en silicium critique au-delà de laquelle l'évolution de T_C (voir figure 3.34) et des courbes d'aimantations isothermes (voir figure 3.39) changent d'allure. Ceci signifie que lorsque $x > 1,6$, il y a une modification de la structure électronique de telle sorte que les propriétés magnéto-caloriques (comportement métamagnétique et variation de l'entropie magnétique) s'atténuent.

Chapitre 4

Influence des éléments d'insertion sur les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

L'étude menée dans le chapitre précédent, nous a permis d'obtenir les données structurales des composés intermétalliques, en fonction du taux de substitution du fer par le silicium et de différents paramètres de synthèse et de traitement thermique. La dépendance en champ magnétique et en température de leurs propriétés magnétiques a été déterminée. Dans ce chapitre, seront présentées les propriétés structurales et thermodynamiques des composés hydrogénés et des carbures des composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, ainsi que leurs propriétés magnétiques. Cela nous permettra ensuite, d'exposer l'évolution de ces propriétés par rapport aux intermétalliques et de les comparer en fonction du type d'atome (H,C) inséré.

4.1 Étude des composés hydrogénés

4.1.1 Propriétés d'hydrogénation de la phase cubique NaZn_{13}

Afin de déterminer les propriétés d'hydrogénation de la phase cubique NaZn_{13} des composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, nous avons choisi des échantillons de compositions en silicium différentes. Ils ont été sélectionnés de telle sorte qu'ils présentent un minimum de phase secondaire pour que celle-ci n'interfère pas dans la mesure des propriétés d'hydrogénation de la phase cubique principale. Les mesures ont été effectuées entre 298 K et 473 K, principalement sur des bancs d'hydrogénation pouvant atteindre une pression maximale de 10 bar.

4.1.1.1 Capacité maximale de la phase cubique NaZn_{13}

Les composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ont une cinétique d'absorption rapide qui diminue lorsque le taux de Si augmente. En effet, il faut environ une trentaine de minutes pour qu'un échantillon avec $x = 1,6$ atteigne sa capacité maximale en hydrogène sous une pression de 10 bar, à température ambiante, alors qu'il faut attendre plus d'une heure lorsque $x = 2,0$. Cette cinétique d'absorption est d'autant plus rapide que la température est élevée car cela favorise la diffusion des atomes d'hydrogène dans le réseau cubique. La capacité maximale atteinte par la phase cubique NaZn_{13} sous une pression initiale de 10 bar d'hydrogène à température ambiante ne dépasse pas 2 H/u.f. Même en

réitérant la procédure d'activation plusieurs fois afin de s'assurer que la décrépitation des grains soit suffisante pour faciliter l'insertion des atomes d'hydrogène, nous n'avons pas pu charger les échantillons à des concentrations supérieures. Le tableau 4.1 reporte les capacités maximales atteintes à 298 K sous une pression initiale de 10 bar pour quelques échantillons.

Échantillon	Composition nominale	Capacité maximale		
		(H/u.f.)	(H/M)	P_f
LFS29-1R	$LaFe_{11,5}Si_{1,5}$	1,58	0,11	7,51
LFS26-1R	$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	1,35	0,10	8,30
LFS34-1R	$LaFe_{11,0}Si_{2,0}$	1,22	0,09	8,03

TABLEAU 4.1 – Capacités maximales des composés intermétalliques $LaFe_{13-x}Si_x$ à 298 K sous une pression initiale de 10 bar d'hydrogène.

La capacité maximale d'hydrogène absorbée par les composés intermétalliques de type $LaFe_{13-x}Si_x$ augmente lorsque le nombre d'atomes de silicium par maille élémentaire diminue. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, il n'y a pas de corrélation entre l'augmentation du taux de silicium, le paramètre de maille et les distances interatomiques. Ce phénomène ne correspond donc pas à une modification de la géométrie des sites intersitiels. Une interprétation plus détaillée de ce fait sera présentée dans la partie discussion.

4.1.1.2 Courbes isothermes pression – compositions

Les isothermes pression – compositions ont été réalisées entre 298 K et 473 K, sous une pression d'hydrogène maximale de 10 bar. Les courbes isothermes du composé LFS29-1R sont présentées figures 4.1, 4.2 et 4.3. Les mesures ont été effectuées respectivement à 298 K, 363 K et 413 K avec le même échantillon qui a été désorbé sous vide primaire à 573 K, entre chacune d'entre elles.

On constate que les courbes semblent commencer directement par un plateau d'équilibre à très basse pression. Il est probable que l'on soit à la limite de détection des capteurs, ce qui empêche de suivre l'évolution exacte des propriétés d'absorption à ce niveau. En absorption, la largeur du plateau est d'environ 1,5 H/u.f. à 298 K et diminue légèrement avec l'augmentation de la température jusqu'à 1,4 H/u.f. à 413 K. Dans la deuxième partie de la courbe, on observe une augmentation rapide et linéaire de la pression d'équilibre. La capacité d'absorption maximale en hydrogène est de 1,72, 1,81 et 1,76 H/u.f. respectivement à 298 K, 363 K et 413 K. Ceci correspond à moins de 0,13 H/M pour l'ensemble de ces composés.

Le phénomène d'hystérèse important entre les courbes d'absorption et de désorption laisse supposer la présence de contraintes élastiques dans les matériaux.

La désorption n'est pas totale, en effet, on peut voir que la concentration en hydrogène, à l'issue des mesures, est de 1,55, 1,46 et 0,68 H/u.f. respectivement à 298 K, 363 K et 413 K (figure 4.4), ce qui signifie que ces composés sont très stables à basse température. Ainsi, à 413 K, le composé a désorbé 61 % d'atomes H par rapport à sa capacité maximale à la fin de la mesure, alors qu'à 298 K, il ne désorbe que de 10 %.

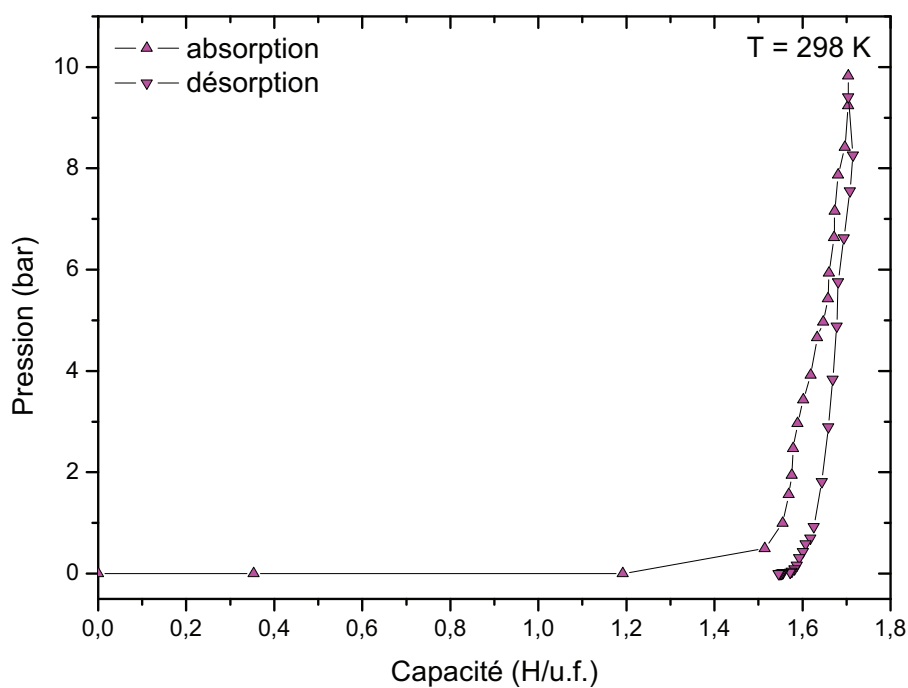


FIG. 4.1 – Isotherme d'absorption et de désorption de l'échantillon LFS29-1R de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ à 298 K.

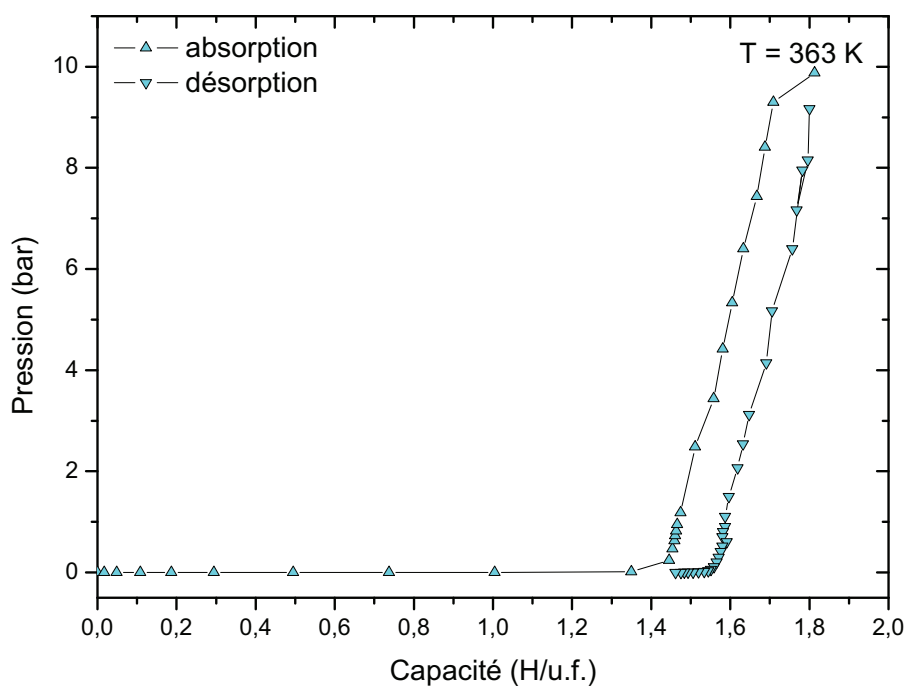


FIG. 4.2 – Isotherme d'absorption et de désorption de l'échantillon LFS29-1R de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ à 363 K.

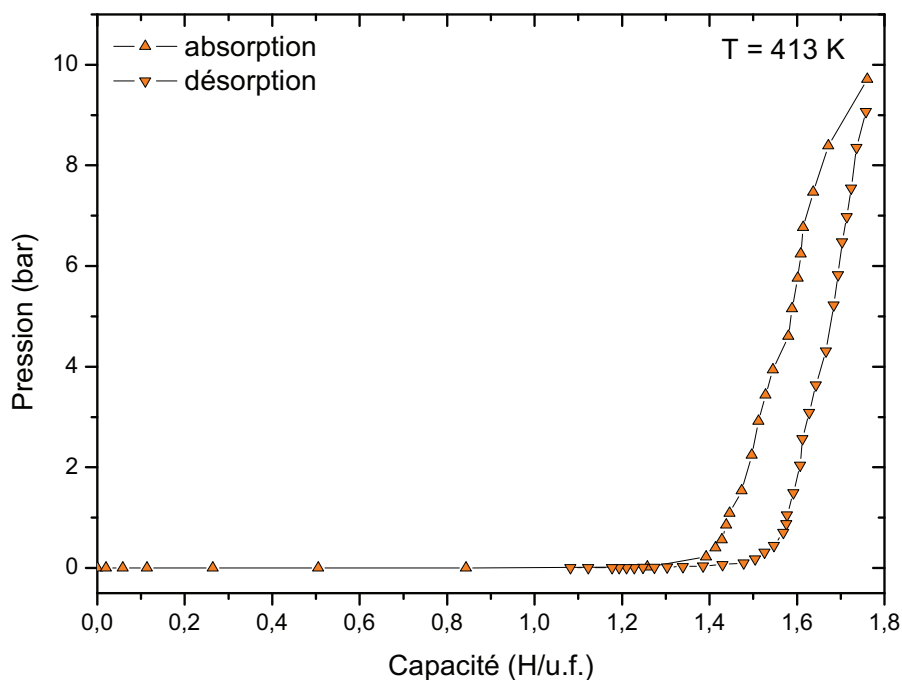


FIG. 4.3 – Isotherme d'absorption et de désorption de l'échantillon LFS29-1R de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ à 413 K.

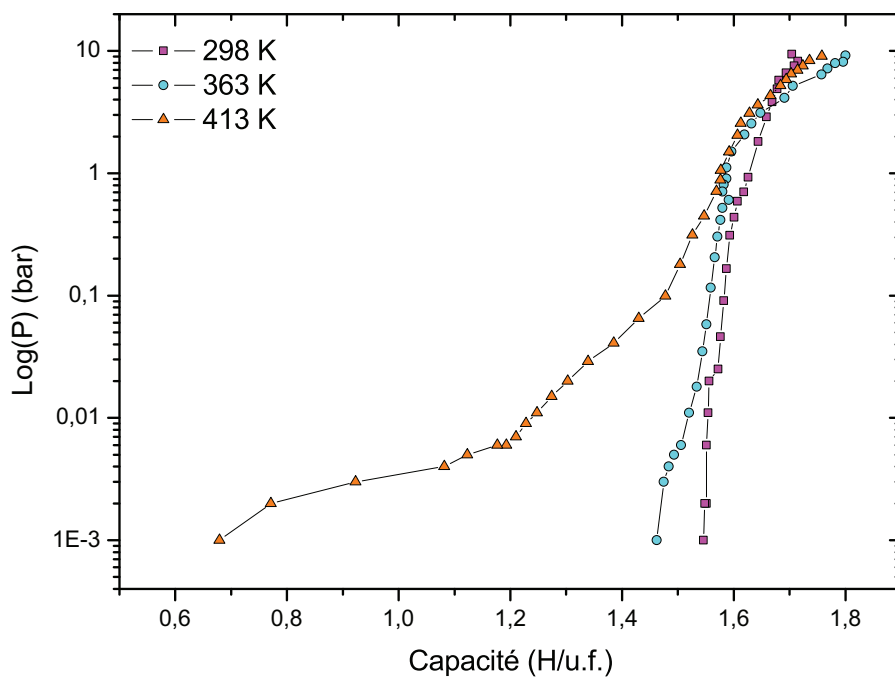


FIG. 4.4 – Courbes isothermes de désorption de l'échantillon LFS29-1R de composition nominale $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ à 298 K, 363 K et 413 K.

Au-delà des pressions inférieures à 3 bar, l'isotherme réalisée à 298 K montre un comportement anormal. Elle se place au-dessus des deux autres courbes, dérogeant à la règle selon laquelle la capacité diminue avec l'augmentation de la température. Il est probable que l'équilibre n'avait pas été atteint lors de l'enregistrement de la pression finale pour cette partie de la courbe.

4.1.2 Étude structurale et métallographique

4.1.2.1 Diffraction des rayons X

Nous avons vu dans la partie précédente que les isothermes pression – composition commencent par un plateau d'équilibre jusqu'à la capacité de 1,5 H/u.f., ce qui implique la coexistence de deux phases dans la gamme de températures étudiée. L'étude par diffraction des rayons X a été effectuée pour déterminer l'évolution de la structure cristalline de la phase NaZn_{13} en fonction de la concentration en hydrogène mais aussi en fonction de la température d'hydrogénation. Ainsi, plusieurs échantillons ont été chargés avec différents taux d'hydrogène à partir des composés intermétalliques présentés dans le chapitre 3. Les hydrures des composés intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ sont stables dans le temps et conservés dans des conditions normales de pression atmosphérique et de température ; les mesures de diffraction des rayons X ont donc été réalisées sous air.

Hydrogénations réalisées à 298 K Les échantillons LFS18-2R et LFS18-4R, tous les deux de composition nominale $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ ont été chargés respectivement à 0,61 H/u.f. et 1,16 H/u.f. à 298 K. Les diagrammes de diffraction sont présentés figure 4.5.

Lorsqu'on augmente la concentration en hydrogène, on remarque l'apparition de nouveaux pics. Ces derniers correspondent à un dédoublement des pics de la phase NaZn_{13} et présentent un décalage vers les valeurs de 2θ plus basses. Les pics relatifs à la phase intermétallique sont de plus faibles intensités que ceux de la nouvelle phase. On s'attend donc, à une différence de fraction massique non négligeable de ces phases l'une par rapport à l'autre, ainsi qu'à une variation du paramètre de maille.

La figure 4.6 montre le diagramme de diffraction des rayons X affiné du composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_{0,61}$. L'affinement de ces données de diffraction a révélé la coexistence de deux phases NaZn_{13} dont les paramètres de maille sont 11,4765(3) Å et 11,5962(2) Å et d'une phase oxyde La_2O_3 . La première valeur coïncide avec celle de l'intermétallique de départ dont le paramètre de maille est 11,4766(2) Å (voir tableau 3.3 du chapitre 3) alors que la seconde correspond à celui de la phase hydrogénée. On peut constater que le paramètre de maille a augmenté de 1 % après hydrogénation tout en conservant la structure du composé de départ. Les résultats structuraux issus de l'affinement, à savoir, les phases en présence, leurs pourcentages massiques, leurs paramètres de maille ainsi que la variation volumique relative des échantillons après hydrogénation sont donnés dans le tableau 4.2. Pour l'ensemble des hydrogénations réalisées à 298 K, la phase hydrogénée $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ est majoritaire.

Les pics de diffraction de cette phase sont relativement fins, ce qui souligne le fait qu'il n'y a pas, ou peu, de gradient de concentration. Cependant, il est évident qu'à 298 K, la mobilité des atomes d'hydrogène n'est pas assez importante pour diffuser dans l'ensemble du volume des grains de l'intermétallique.

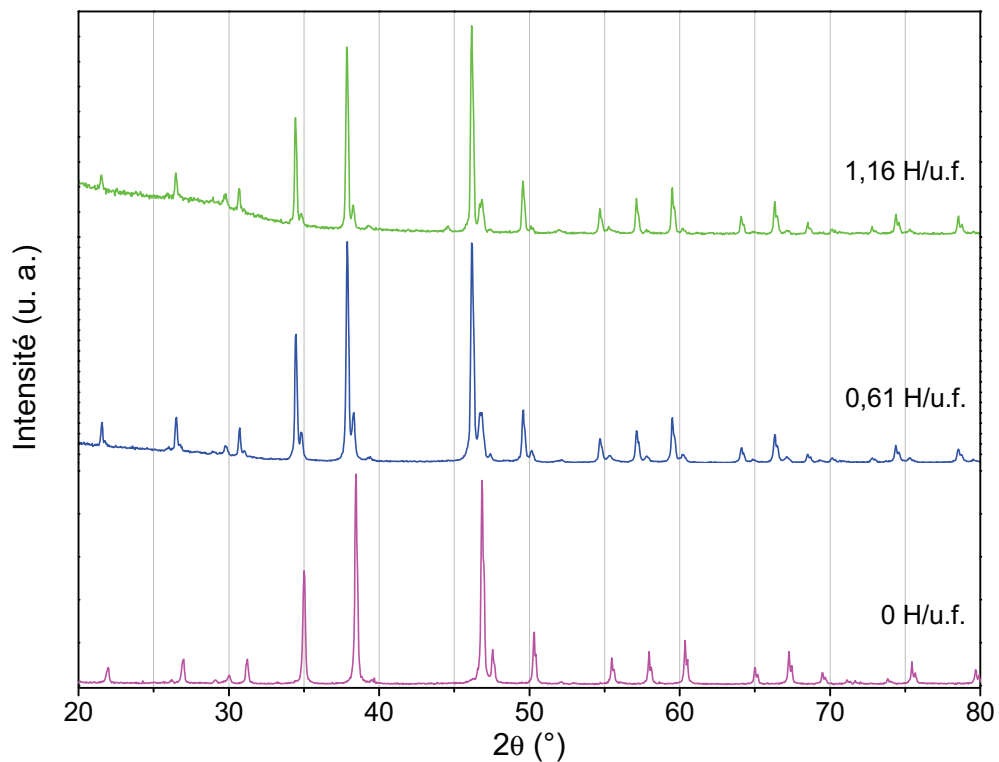


FIG. 4.5 – Diffractogrammes des rayons X du composé $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ chargé à différentes concentrations en hydrogène. Les échantillons chargés à 0,61 et 1,16 H/u.f. ont été obtenus respectivement, à partir des composés LFS18-2R et LFS18-4R.

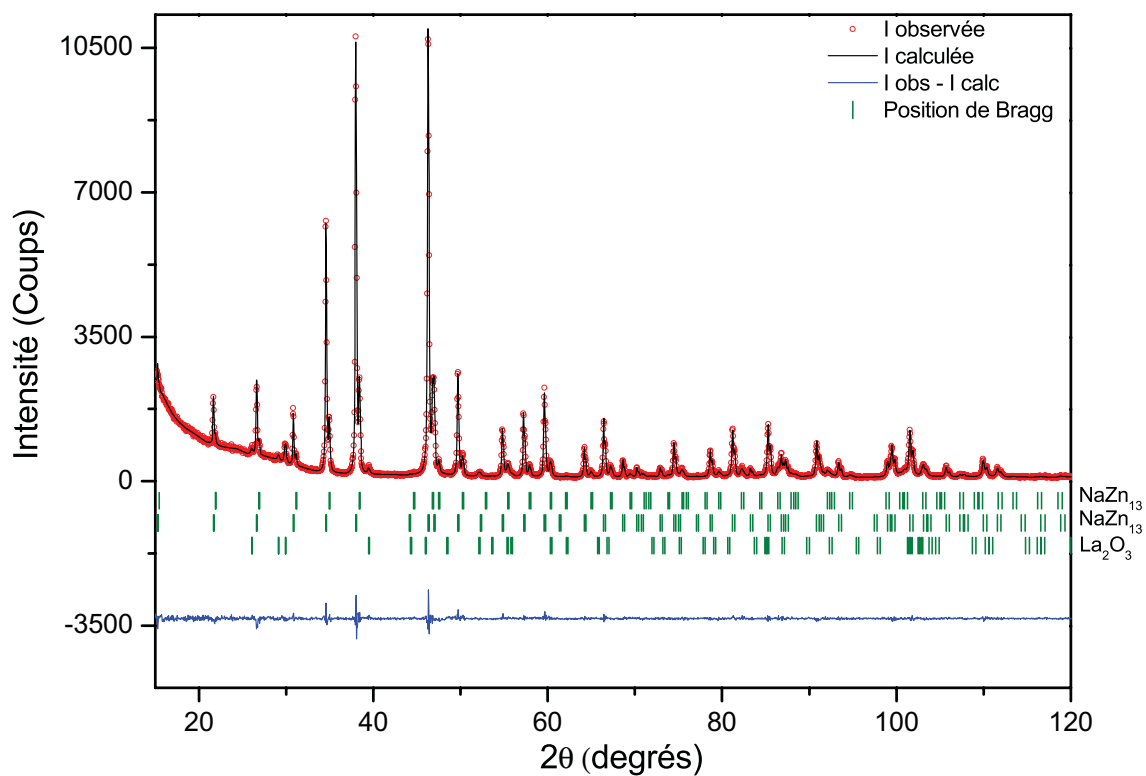


FIG. 4.6 – Diffractogramme affiné des rayons X du composé $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{0.64}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS18-2R hydrogéné à 298 K.

Hydrogénations réalisées à $T \geq 423$ K La figure 4.7 présente les diagrammes de diffraction des composés $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_y$, avec $y = 0; 0,61, 0,86$ et $1,19$, hydrogénés à 423 K, obtenus à partir de l'échantillon LFS28-1R.

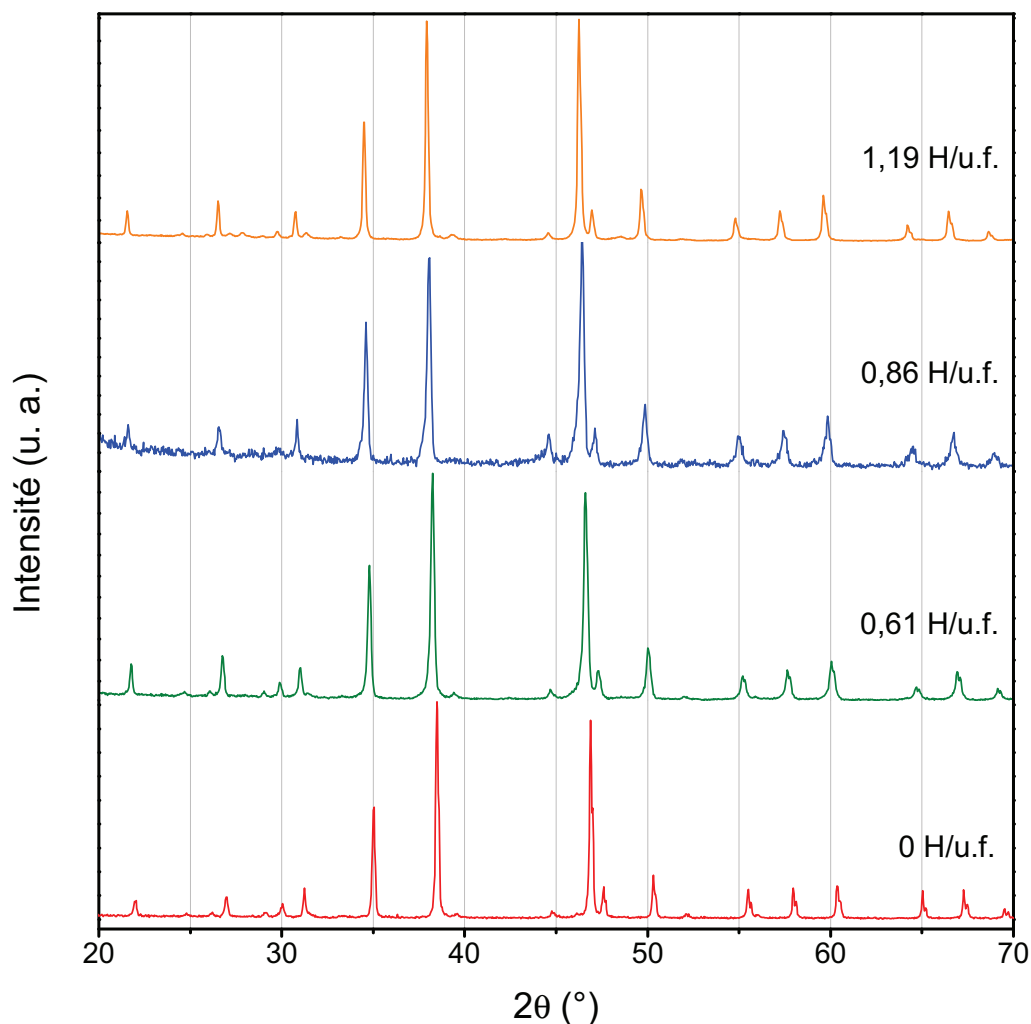


Fig. 4.7 – Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_y$ avec $y = 0, 0,61, 0,86$ et $1,19$ obtenus à partir de l'échantillon LFS28-1R hydrogéné à 423 K

Contrairement aux composés hydrogénés à 298 K, les pics ne sont pas dédoublés. Lorsque l'on augmente la concentration en hydrogène, les pics de diffraction de la phase cubique NaZn_{13} se décalent vers les petits angles, témoignant de l'augmentation du paramètre de maille. Nous sommes en présence d'une solution solide d'hydrogène dans la phase métallique qui s'enrichit progressivement en atomes H. Or, d'après les courbes isothermes, on devrait être sur un plateau d'équilibre et avoir deux phases en présence (phase intermétallique et phase hydrogénée). Il est possible qu'à cette température, on ait une solution solide d'hydrogène métastable qui lors du refroidissement devrait se décomposer en ces deux phases. Cependant, nous n'avons pas observé cette décomposition. Les composés hydrogénés sont très stables, une analyse par diffraction des rayons X, plus d'un an après sur l'un des échantillons, montre qu'il n'a pas désorbé. Les pics des composés hydrogénés possèdent une faible asymétrie qui peut s'expliquer par un gradient de concentration en hydrogène dans les échantillons, qui dans certains cas, ont du être affinés avec deux

phases hydrures. Un constat identique est réalisé pour les composés $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_y$, avec $y = 0, 0,21, 0,41$ et $0,86$, hydrogénés à 473 K à partir de l'échantillon LFS26-1R, dont les diagrammes de diffraction sont présentés figure 4.8.

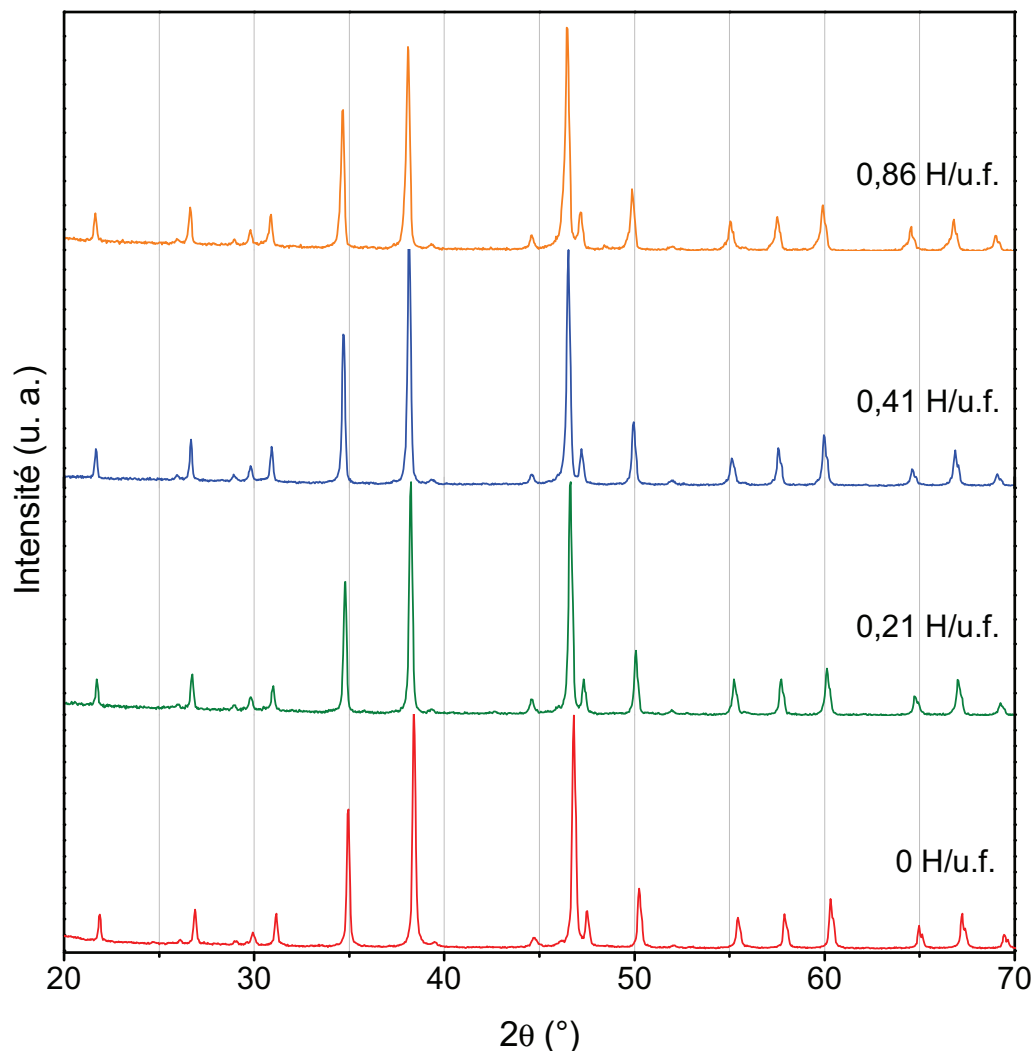


FIG. 4.8 – Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_y$ avec $y = 0, 0,21, 0,41$ et $0,86$ H/u.f. obtenus à partir de l'échantillon LFS26-1R hydrogéné à 473 K

Le diagramme affiné par la méthode Rietveld du composé $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,61}$ est présenté figure 4.9. L'analyse par diffraction des rayons X confirme que la phase cubique NaZn_{13} est conservée après hydrogénation. Le paramètre de maille a des composés $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_y$ a pour valeur $11,4796(2)$ Å, $11,5143(4)$ Å, $11,5375(14)$ Å et $11,5682(1)$ Å lorsque $y = 0, 0,61, 0,86$ et $1,19$ respectivement. Cela correspond à une augmentation de 0,3 %, 0,5 % et de 0,7 % par rapport au composé intermétallique de départ soit une expansion du volume de 0,9 %, 1,5 % et 2,3 % respectivement (tableau 4.2).

Pour l'ensemble des composés hydrogénés, la solution solide d'hydrogène est majoritaire par rapport aux phases secondaires ((Fe,Si)- α et La_2O_3). La proportion massique de ces dernières restant quasi-inchangée par rapport au composé de départ dans la majorité des cas.

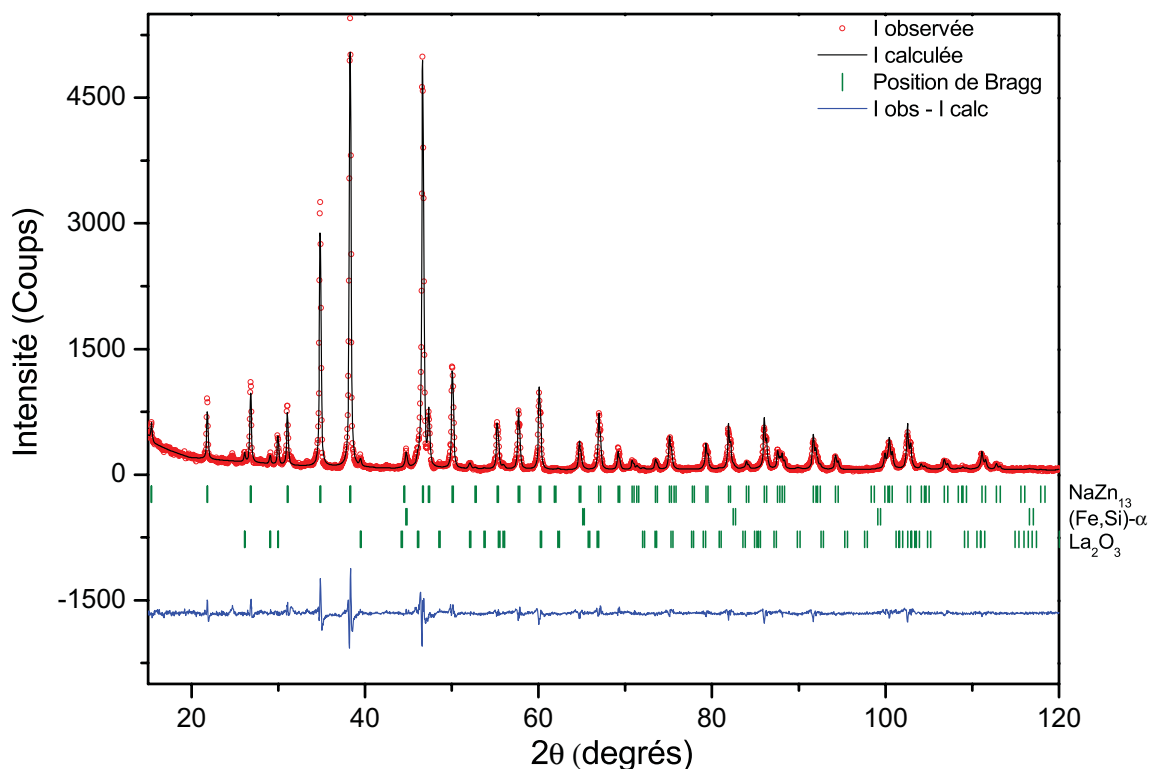


FIG. 4.9 – Diffractogramme des rayons X affiné pour le composé $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,61}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS28-1R hydrogéné à 463 K.

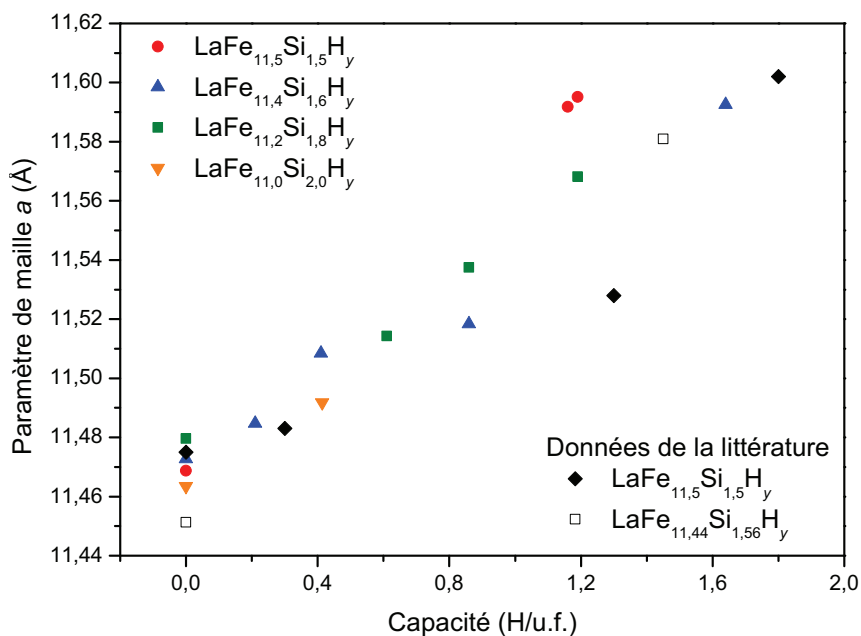


FIG. 4.10 – Évolution du paramètre de maille a des composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ en fonction de la capacité en hydrogène comparée à celle de quelques composés de la littérature [64, 81].

L'évolution du paramètre de maille a en fonction de la capacité en hydrogène est présentée figure 4.10 pour les composés hydrogénés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ issus de cette étude et

de la littérature. On peut constater qu'indépendamment de la composition de l'intermétallique, l'insertion d'hydrogène entraîne une augmentation linéaire du paramètre de maille a conformément à la littérature [64, 81].

Échantillon de départ	Composition de l'hydrure	Temp. (K) d'hydrogénation	Phase	fraction massique	Paramètre de maille (Å)		$\Delta V/V$ (%)
					a	c	
LFS26-1R	LaFe _{11,4} Si _{1,6} H _{1,64}	473	NaZn ₁₃	91,7(32)	11,5925(61)	–	3,16
			Fe- α	8,1(10)	2,8663(16)	–	–
			La ₂ O ₃	0,2(1)	3,852(8)	6,137(20)	–
LFS26-1R	LaFe _{11,4} Si _{1,6} H _{0,41}	473	NaZn ₁₃	96(2)	11,5084(4)	–	0,94
			Fe- α	1,3(4)	2,8623(8)	–	–
			La ₂ O ₃	2,7(4)	3,936(1)	6,137(4)	–
LFS26-1R	LaFe _{11,4} Si _{1,6} H _{0,21}	473	NaZn ₁₃	95(1)	11,4847(4)	–	0,31
			Fe- α	2,2(2)	2,8632(6)	–	–
			La ₂ O ₃	2,9(3)	3,937(1)	6,139(3)	–
LFS26-1R	LaFe _{11,4} Si _{1,6} H _{0,86}	463	NaZn ₁₃	70(3)	11,5183(5)	–	1,20
			NaZn ₁₃	24(2)	11,558(2)	–	2,25
			Fe- α	3(1)	2,8625(8)	–	–
			La ₂ O ₃	2,9(4)	3,941(2)	6,133(5)	–
LFS31-1R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} D _{1,49}	423	NaZn ₁₃	94(2)	11,5988(4)	–	3,29
			Fe- α	3,5(5)	2,8662(4)	–	–
			La ₂ O ₃	2,6(3)	3,9439(9)	6,144(5)	–
LFS28-1R	LaFe _{11,2} Si _{1,8} H _{1,19}	423	NaZn ₁₃	97,3(13)	11,5682(10)	–	2,33
			Fe- α	1,2(2)	2,8644(3)	–	–
			La ₂ O ₃	1,5(1)	3,941(1)	6,138(3)	–
LFS18-3R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} H _{1,19}	423	NaZn ₁₃	97(2)	11,5951(3)	–	3,34
			Fe- α	0,5(3)	2,864(3)	–	–
			La ₂ O ₃	2,4(3)	3,947(2)	6,137(5)	–
LFS28-1R	LaFe _{11,2} Si _{1,8} H _{0,86}	423	NaZn ₁₃	91,2(24)	11,5375(14)	–	1,52
			Fe- α	6,0(13)	2,8629(8)	–	–
			La ₂ O ₃	2,8(5)	3,940(3)	6,115(11)	–
LFS32-1R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} D _{0,71}	423	NaZn ₁₃	95,2(1)	11,5097(2)	–	0,92
			Fe- α	2,5(2)	2,865(2)	–	–
			La ₂ O ₃	2,4(2)	3,937(1)	6,142(3)	–
LFS28-1R	LaFe _{11,2} Si _{1,8} H _{0,61}	423	NaZn ₁₃	96,4(24)	11,5143(4)	–	0,91
			Fe- α	1,6(5)	2,8629(8)	–	–
			La ₂ O ₃	2,0(2)	3,937(1)	6,143(3)	–
LFS18-4R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} H _{1,16}	298	NaZn ₁₃	88(1)	11,5918(2)	–	3,25
			NaZn ₁₃	7,4(5)	11,4708(5)	–	0,06
			Fe- α	1,1(4)	2,8667(8)	–	–
			La ₂ O ₃	3,9(4)	3,945(1)	6,135(4)	–
LFS18-2R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} H _{0,64}	298	NaZn ₁₃	80,9(8)	11,5962(2)	–	3,16
			NaZn ₁₃	17,0(4)	11,4765(3)	–	0
			La ₂ O ₃	2,1(2)	3,946(1)	6,132(3)	–

TABLEAU 4.2 – Récapitulatif des pourcentages massiques des phases en présence, de leurs paramètres de maille déduit de l'affinement des données de diffraction X et de la variation relative du volume des composés hydrogénés en fonction de leur concentration en hydrogène et de leur température d'hydrogénation.

Distances interatomiques et sites interstitiels Les données cristallographiques obtenues par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X (groupe d'espace, paramètre de maille, position atomique) ont été utilisées pour calculer les distances interatomiques entre premiers voisins. Ces résultats sont présentés dans le tableau 4.3. Les distances interatomiques les plus affectées par l'insertion d'hydrogène sont celles qui

mettent en jeu les atomes qui forment les sites cristallographiques $24d$ et $48f$ de géométrie octaédrique (figure 4.11).

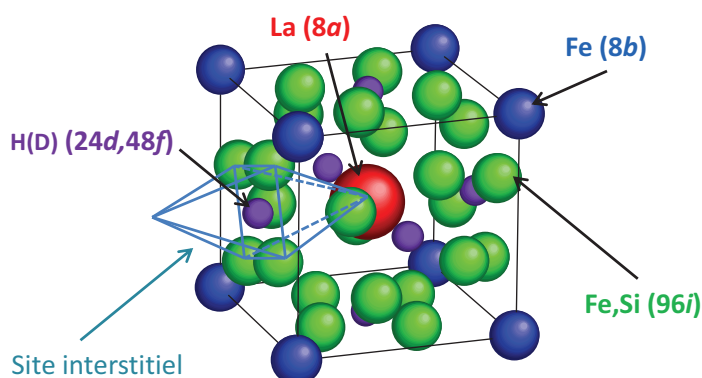


FIG. 4.11 – Huitième de la structure cubique de type NaZn_{13} mettant en valeur les sites interstitiels $24d$ et $48f$.

On remarque les distances $\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{96i}$ (côté de la base carré de l'octaèdre) et $\text{Fe}^{96i}-\text{La}^{8a}$ (arête reliant un sommet de la pyramide à un sommet de la base) augmentent lorsque la concentration en hydrogène croît. Les distances $\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{8b}$ ne sont quasiment pas affectées pour des concentrations en hydrogène inférieures à 1 H/u.f. Une étude plus approfondie, par diffraction des neutrons, nous permettra de déterminer le site cristallographique occupé par les atomes interstitiels.

Échantillon	Composition nominale	Capacité (H/u.f.)	Position atomique		Distance interatomique (Å)		$\text{Fe}^{96i}-\text{La}^{8a}$
			y_{96i}	z_{96i}	$\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{96i}$	$\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{8b}$	
LFS18-3R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	0	0,1170(1)	0,1791(1)	2,44	2,45	3,35
		1,19	0,1154(2)	0,1788(2)	2,50	2,47	3,39
LFS32-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	0	0,1173(2)	0,1798(2)	2,44	2,46	3,35
		0,71	0,1164(2)	0,1787(2)	2,46	2,45	3,36
LFS31-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	0	0,1170(1)	0,1793(1)	2,44	2,46	3,35
		1,49	0,1148(2)	0,1795(2)	2,50	2,47	3,40
LFS26-1R	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$	0	0,1166(1)	0,1791(1)	2,45	2,45	3,35
		0,21	0,1162(2)	0,1788(2)	2,46	2,46	3,36
		0,41	0,1166(1)	0,1791(1)	2,46	2,46	3,36
LFS28-1R	$\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$	0	0,1178(2)	0,1795(2)	2,43	2,46	3,35
		0,61	0,1155(3)	0,1792(3)	2,47	2,45	3,37
		1,19	0,1151(2)	0,1794(2)	2,49	2,47	3,39

TABLEAU 4.3 – Évolution des positions atomiques et des distances interatomiques entre premiers voisins modifiées lors de l'insertion des atomes d'hydrogène.

4.1.2.2 Diffraction des neutrons

Pour l'analyse par diffraction des neutrons, nous avons élaboré deux échantillons deutérés de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_y$ avec $y = 0,71$ et $1,49$, respectivement, à partir des échantillons LFS32-1R et LFS31-1R (tableau 3.4 chapitre 3). Leurs structures nucléaires ont été étudiées grâce au diffractomètre 3T-2, à 400 K (dans le domaine paramagnétique).

La figure 4.12 présente le diffractogramme affiné du composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_{1,49}$. La phase secondaire La_2O_3 n'est pas observée, à l'inverse de l'analyse par diffraction des

rayons X sur le même échantillon. On peut faire le même constat pour le composé deutéré $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_{0,71}$. Ceci montre que l'oxyde de lanthane se forme qu'en surface (les neutrons permettent une analyse des matériaux en volume contrairement aux rayons X, qui sont plus sensibles à la surface).

Dans la référence [78], les auteurs proposent une insertion des atomes d'hydrogène dans les sites $24d$, mais plus récemment M. Rosca *et al.* [64] ont proposé que ce soit les sites $48f$ qui soient occupés. Afin de pouvoir déterminer avec exactitude le type de site occupé par les atomes de deutérium (hydrogène), l'analyse par la méthode de Rietveld a été menée selon l'une et l'autre des hypothèses précédentes (D occupe le site $24d$ – D occupe le site $48f$). Les données issues des affinements sont présentées tableau 4.4. Les paramètres de maille, les positions atomiques (y_{96i} et z_{96i}) sont quasi-identiques, la seule différence notable se situe au niveau du facteur de fiabilité, R -Bragg, qui vaut 3,32 % lorsque les atomes D occupent le site $24d$ et 1,49 % pour le site $48f$. Cela s'explique par le fait que lorsque l'affinement est réalisé en considérant le site $48f$, un degré de liberté supplémentaire permet le déplacement des atomes interstitiels selon l'axe La–La. La réalité est ainsi mieux retranscrite. Nous en avons déduit que les atomes interstitiels occupent les sites de multiplicité $48f$, avec un léger décalage selon l'axe La–La, avec $x = \pm 0,0221(8)$, en accord avec les travaux de M. Rosca *et al.* [64].

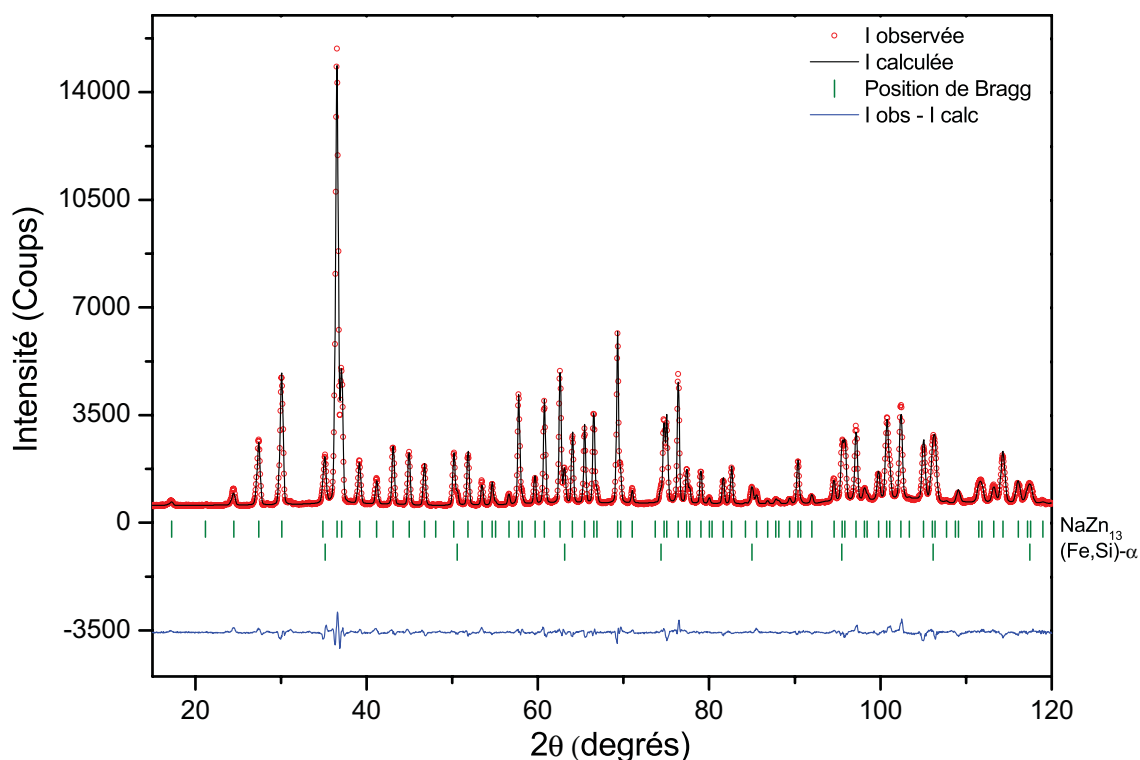


Fig. 4.12 – Diffractogramme des neutrons réalisé à 400 K sur 3T-2 du composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_{1,49}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS31-1R.

Hypothèse	a (Å)	Position atomique			Occupation		R_B (%)	χ^2	Dist. interatomique (Å)	
		y_{96i}	z_{96i}	x_{48f}	48f	24d			$\text{Fe}^{96i}\text{-D}$	D-D
D sur site 24d	11,5560(1)	0,1151(1)	0,1783(1)	–	0	1,40(7)	3,32	7,88	1,766	4,086
D sur site 48f	11,5562(2)	0,1150(1)	0,1783(0,7)	0,0221(8)	1,33(5)	0	1,49	6,14	1,785	0,511

TABLEAU 4.4 – Résultat de la caractérisation structurale par diffraction des neutrons de l'échantillon LFS31-1R chargé à 1,49 D/u.f. Le paramètre de maille a , les positions atomiques variables des atomes métalliques et de deutérium, le taux d'occupation des atomes D, les facteurs de fiabilité R-Bragg (R_B) et χ^2 de l'affinement Rietveld ainsi que les distances $\text{Fe}^{96i}\text{-D}$ et D-D les plus proches sont indiqués.

4.1.2.3 Discussion

Nous avons vu que la capacité maximale d'absorption en hydrogène des composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ diminue lorsque x augmente (tableau 4.1). Ces résultats sont conformes aux travaux de S. Rundqvist *et al.* [114], qui montrent qu'il existe des interactions répulsives entre les éléments p et les atomes d'hydrogène (deutérium). Ainsi, ces derniers ont plus de difficulté à s'insérer et la cinétique d'absorption est plus lente lorsque la concentration en Si augmente. Néanmoins, la capacité d'absorption de ces intermétalliques est très faible ($\approx 0,13$ H/M). L'importante proportion en atomes de fer lesquels ne possèdent pas une affinité forte avec l'hydrogène explique cette dernière observation (voir figure 4.13).

Les informations fournies par les courbes isothermes (figures 4.1 à 4.4) montrent que les propriétés thermodynamiques de ces composés sont atypiques. En effet, les courbes semblent commencer directement par un plateau de pression qui correspond à la coexistence du composé intermétallique et d'une phase hydrure. Cependant, il est probable que la pression d'équilibre soit si faible qu'à cause de la limite des capteurs on ne puisse l'observer. Ainsi, il est également impossible d'observer la branche correspondant à la formation de la solution solide d'hydrogène dans le réseau métallique précédent ce plateau. Dans cette première branche, l'insertion des atomes d'hydrogène s'effectue de façon discontinue jusqu'à ce que ces derniers atteignent leur limite de solubilité dans le composé. Le plateau de pression correspond alors à l'apparition de la phase hydrure comme le confirment les mesures réalisées par diffraction des rayons X des échantillons hydrogénés à 298 K qui montrent l'existence de deux phases cubiques de type NaZn_{13} contenant des taux différents en atomes d'hydrogène.

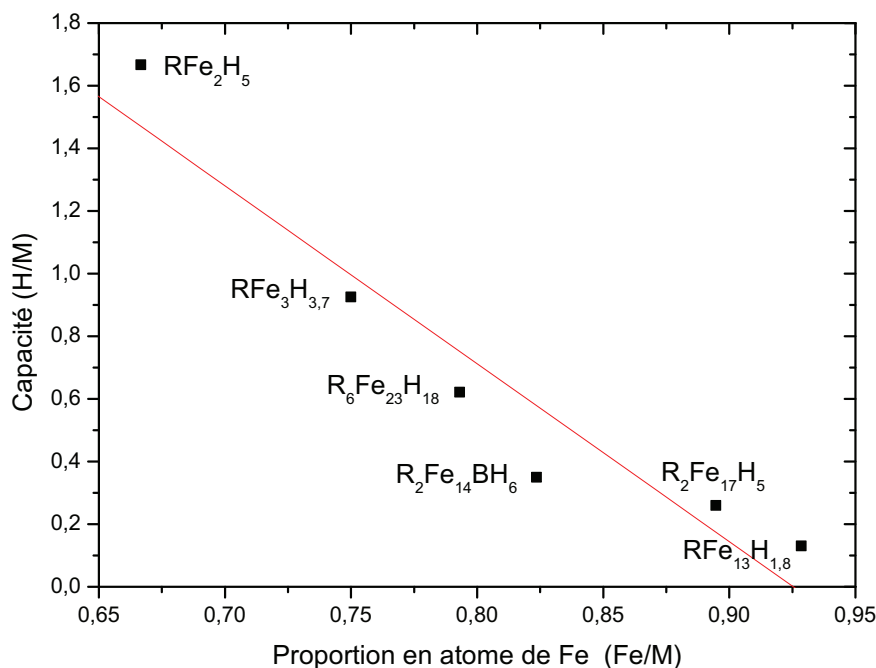


FIG. 4.13 – Évolution de la capacité maximale en atome d'hydrogène pour différents types de composés intermétalliques en fonction de leur proportion en atomes de fer.

Nous avons vérifié, grâce à la diffraction des neutrons, que les atomes de deutérium (hydrogène) occupent les sites $48f$. La multiplicité de ce site indique que l'on pourrait insérer jusqu'à 6 atomes par unité formulaire, or les résultats montrent que les composés absorbent au maximum ≈ 2 H/u.f. L'affinement des données de diffraction des neutrons a révélé que la distance la plus courte entre deux atomes de deutérium (hydrogène) est de $\approx 0,511$ Å. La règle d'exclusion énoncée par A. C. Switendick [115] indique que deux atomes H(D) sont toujours distants d'au moins 2 Å à cause des effets de répulsion électronique. Cela réduit de moitié le nombre d'atomes d'hydrogène (deutérium) susceptibles d'occuper les sites interstitiels (3 H(D)/u.f.). De plus, les travaux menés par S. Rundqvist *et al.* [114] montrent que l'une des caractéristiques cristallographiques des composés métal de transition- p -hydrogène est que les atomes d'hydrogène (deutérium) occupent préférentiellement les sites les plus distants des éléments p , donc du Si, dans le cas ci-présent. Ce qui signifie que le nombre maximale d'atomes d'hydrogène qui peuvent être insérés par maille est inférieur à 3.

4.1.3 Propriétés magnétiques des composés hydrogénés

Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés hydrogénés seront présentées dans cette partie. Le magnétomètre PPMS a été utilisé pour déterminer la température de transition magnétique et pour mesurer les courbes d'aimantations isotherme et isochope ainsi que l'aimantation à saturation. Les campagnes de mesures magnétiques, au PPMS, ayant lieu en nombre limité de deux sessions par an, l'étude a été menée sur quelques-uns des échantillons hydrogénés. La structure magnétique a également été déterminée grâce à l'analyse par diffraction des neutrons.

4.1.3.1 Variation de la température de Curie

La figure 4.14 présente la variation thermique de l'aimantation du composé $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_{0,41}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R, sous un champ magnétique de 0,01 T. La valeur de l'aimantation change brutalement à 266,6 K qui correspond à la température de Curie du composé. Cette dernière a été déterminée par le maximum de la dérivée dM/dT , comme indiqué dans l'insert de la figure 4.14.

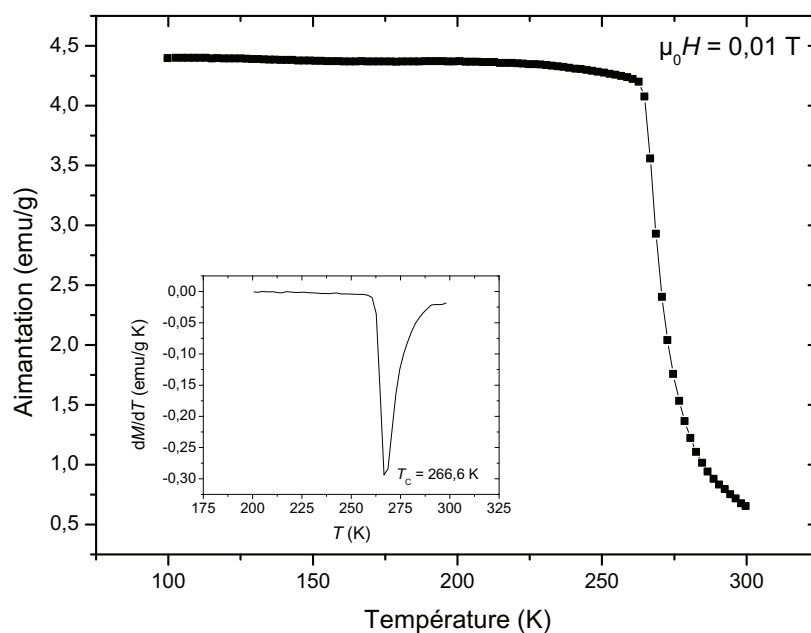


FIG. 4.14 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T au chauffage pour le composé $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_{0,41}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R.

Les courbes d'aimantation des composés $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_y$ réalisées à 0,01 T, présentées figure 4.15, montrent que T_C augmente lorsque la concentration en H augmente. Ainsi, les températures de transition sont de 202,8 K, 234,5 K, 266,6 K et 281,7 K respectivement pour $y = 0; 0,21; 0,41$ et 0,86. Ces résultats sont cohérents avec les précédentes études menées sur ce type de phase [81, 116, 106, 110, 105]. Comme pour les échantillons intermétalliques, les composés hydrogénés présentent une transition de phase magnétique de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique. Le changement de phase moins abrupt peut être attribué à une distribution de concentration en hydrogène dans les composés.

Une autre caractéristique de ces composés, est qu'ils présentent un hystérèse en température au moment de la transition, comme illustré sur les figures 4.16 et 4.17 qui montrent l'évolution thermique de l'aimantation du composé $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_{0,21}$, respectivement à 0,01 T et 1 T. Il est de 5 K à faible champ et augmente à 6,4 K pour $\mu_0 H = 1$ T. Néanmoins, nous considérons que ce changement de phase magnétique est réversible.

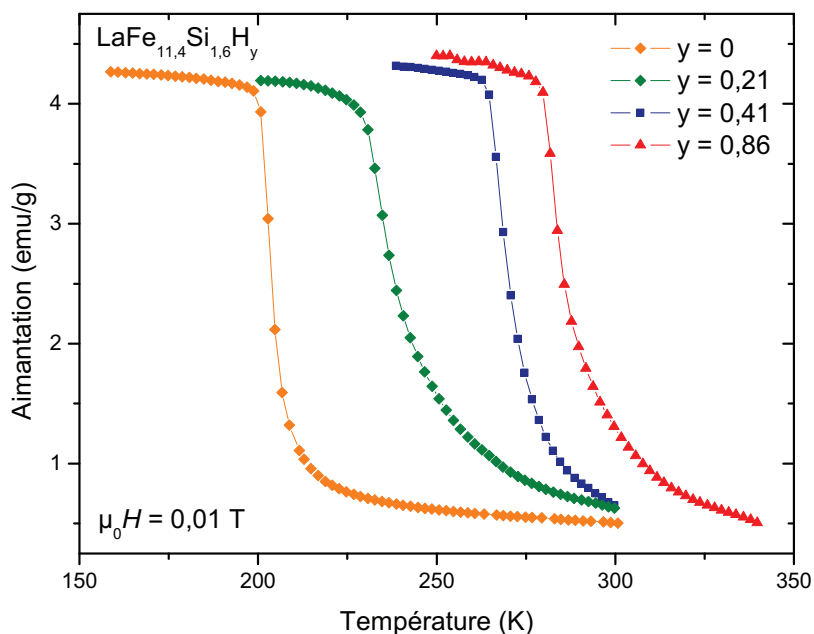


FIG. 4.15 – Courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T au chauffage pour les composés $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_y$ avec $y = 0; 0,21; 0,41$ et 0,86 obtenus à partir de l'échantillon LFS26-1R.

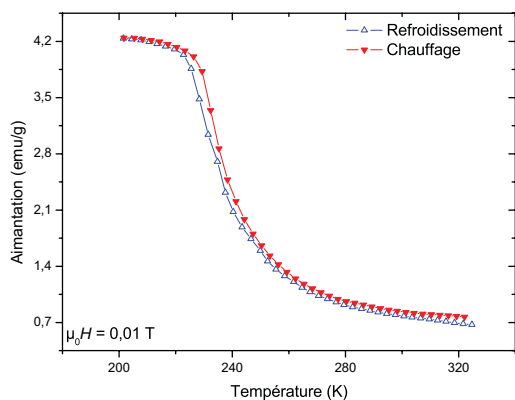


FIG. 4.16 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous champ magnétique de 0,01 T pour le composé $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_{0,21}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R.

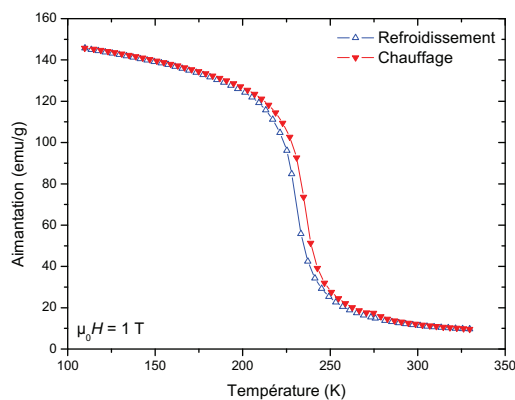


FIG. 4.17 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous champ magnétique de 1 T pour le composé $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_{0,21}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R.

Outre le fait que la température de transition (229,4 K et 231,3 K respectivement sous un champ magnétique de 0,01 T et 0,03 T) et l'aimantation maximale augmentent avec le champ appliqué, le caractère abrupt de la transition demeure inchangé comme le montrent les courbes d'aimantation figure 4.18. Les deux premiers points précédemment cités s'expliquent par le comportement collectif des moments magnétiques, résultant des interactions d'échange entre atomes premiers voisins qui sont proportionnelles à la somme des moments magnétiques et au champ magnétique appliqué agissant sur chacun des moments.

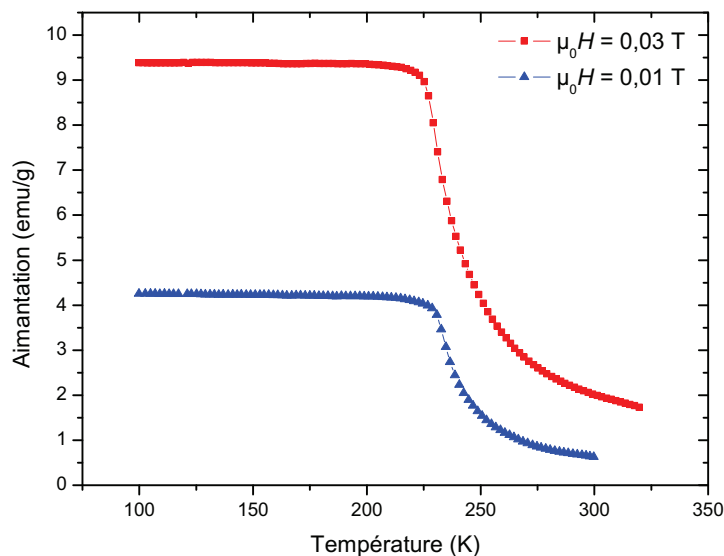


FIG. 4.18 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous champs magnétiques de 0,01 T et de 0,03 T au refroidissement pour le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,21}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R.

4.1.3.2 Aimantation à saturation

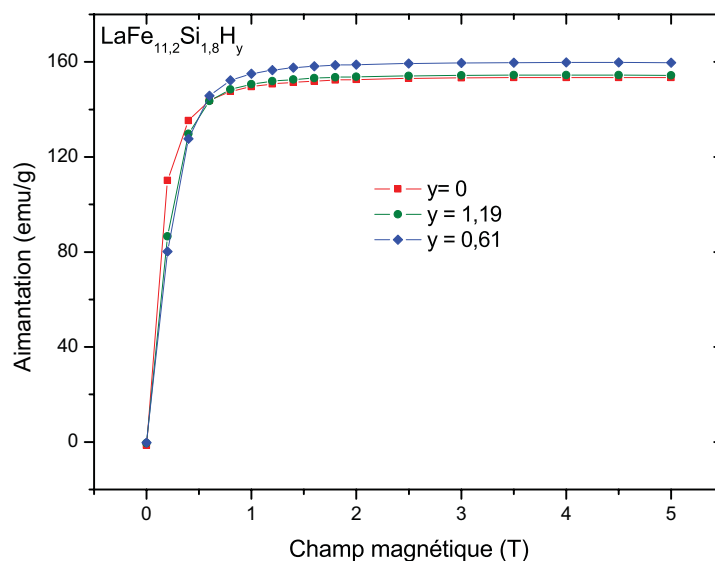


FIG. 4.19 – Courbes d'aimantation à saturation mesurées à 2 K pour les composés $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_y$ avec $y = 0, 0,61$ et $1,19$, obtenus à partir de l'échantillon LFS28-1R.

La figure 4.19 présente les courbes d'aimantation mesurées à 2 K pour les composés hydrogénés de composition $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_y$ avec $y = 0,61$ et $1,19$ comparées à celle de l'échantillon de départ LFS28-1R.

Tout comme l'intermétallique, les composés hydrogénés atteignent leurs aimantations à saturation dès $\mu_0 H = 2$ T. L'ajout d'atomes d'hydrogène interstitiels entraîne l'augmentation de M_S (tableau 4.5), cependant, ces résultats laissent paraître qu'à partir d'une certaine concentration en hydrogène, l'aimantation à saturation s'atténue.

4.1.3.3 Courbes d'aimantation isothermes

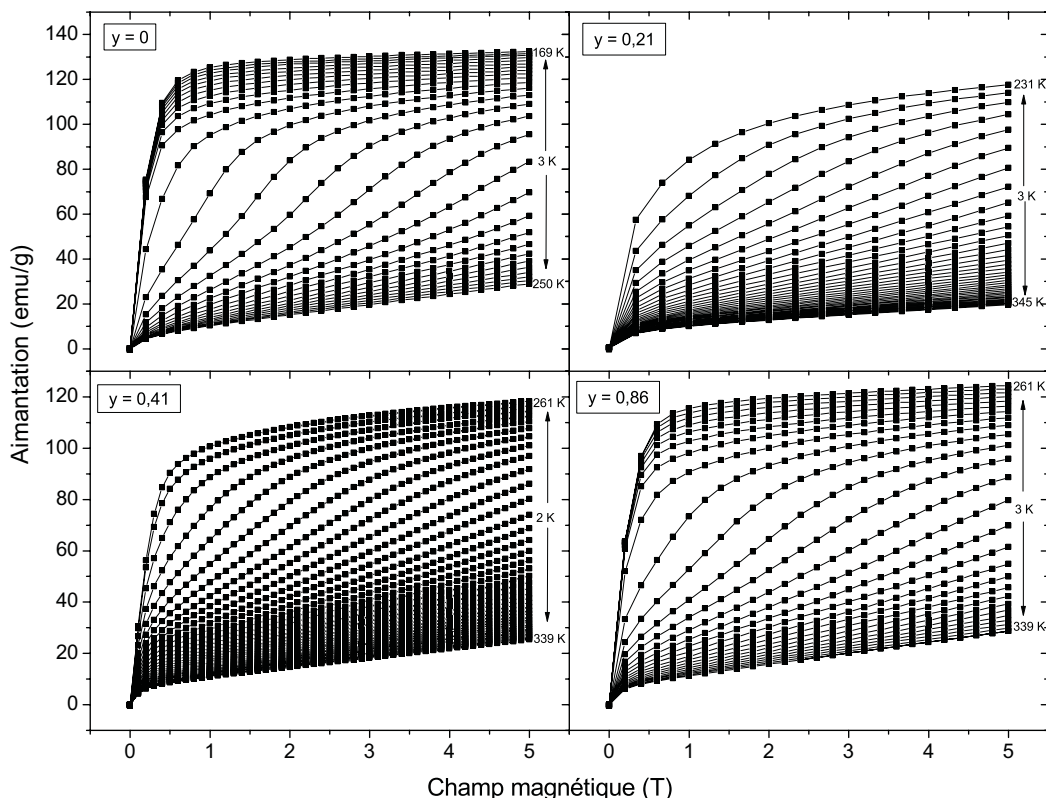


FIG. 4.20 – Courbes d'aimantation isothermes des composés $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_y$ avec $y = 0; 0,21; 0,41$ et $0,86$, obtenues à partir de l'échantillon LFS26-1R.

La figure 4.20 présente les courbes d'aimantation isothermes dans la gamme de température de 169 K à 345 K, sous une variation de champ magnétique de 0–5 T, pour les composés $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_y$ avec $y = 0, 0,21, 0,41$ et $0,86$, obtenus à partir de l'échantillon LFS26-1R.

Les courbes présentent une forme en "S", moins prononcée pour les hydrures que pour les intermétalliques correspondants. Pour l'ensemble des échantillons, la variation du champ magnétique provoque la transition d'un état faiblement aimanté vers un état fortement aimanté dont le champ critique augmente avec la température. La discontinuité entre les valeurs de l'aimantation correspondant aux phases paramagnétique et ferromagnétique est accentuée pour les basses températures. Cette caractéristique, propre au métamagnétisme des électrons itinérants [43], s'atténue pour les composés hydrogénés, qui présentent une aimantation inférieure à l'intermétallique pour une température donnée. Nous n'avons pas remarqué de différences notables entre une même famille d'échantillons contenant différentes concentrations en hydrogène. La figure 4.21 montre les mesures de cycles d'hystérèse pour le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,86}$. On peut alors constater, que les courbes d'aimantation présentent un faible hystérèse magnétique aux alentours de la transition métamagnétique. En dépit de cela, le processus d'aimantation/désaimantation peut être considéré comme étant réversible.

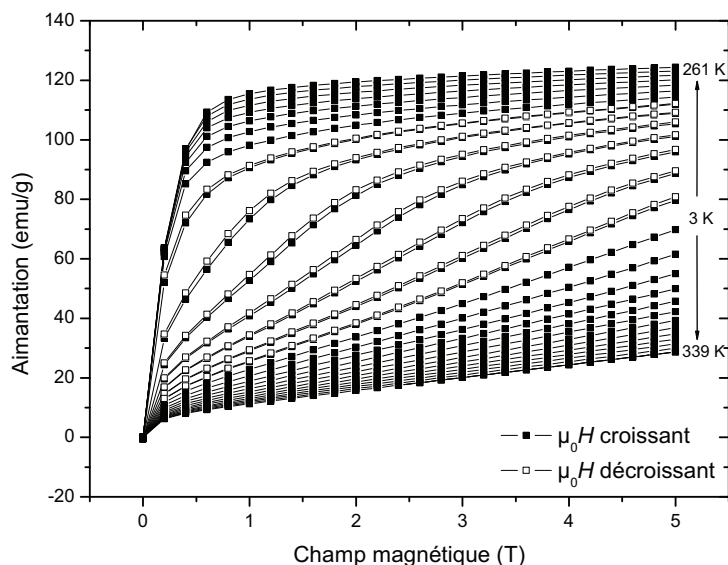


FIG. 4.21 – Courbes d'aimantation isothermes mesurées de 261 à 339 K et de 0 à 5 T pour le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,86}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R.

Pour les composés hydrogénés dont la concentration en silicium est supérieure à 1,6 atomes par unité formulaire, les courbes d'aimantation isothermes arborent une forme légèrement différente. La figure 4.22 montre les courbes d'aimantation isothermes du composé $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,61}$ obtenues à partir de l'échantillon LFS28-1R.

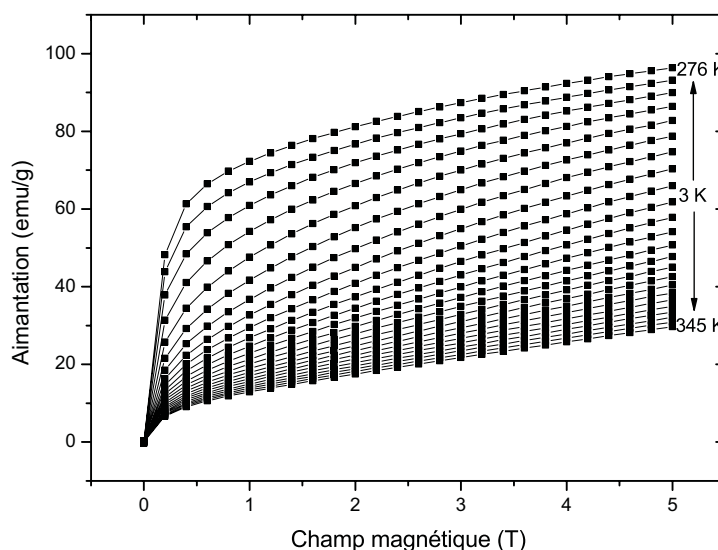


FIG. 4.22 – Courbes d'aimantation isothermes mesurées de 276 à 345 K et de 0 à 5 T pour le composé $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,61}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS28-1R.

L'aimantation s'amplifie avec le champ magnétique de façon quasi-continue, à l'inverse des composés précédents. Cela laisse supposer que l'on tend vers une transition de phase magnétique du second ordre.

4.1.3.4 Calcul de l'effet magnétocalorique

Nous avons procédé à la détermination de l'effet magnétocalorique, en utilisant la méthode indirecte de calcul de la variation d'entropie magnétique, ΔS_M , à partir des courbes $M-H$. La relation de Maxwell 3.2 indiquée dans le chapitre 3 a été utilisée. Les résultats de ces calculs, pour les composés $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_y$ et $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_y$ sont présentés figures 4.23 à 4.26.

Les pics de ΔS_M sont symétriques de part et d'autre de la valeur maximale ΔS_M^{\max} . Ils sont aussi dépendants de la température ainsi que de la variation du champ magnétique allant de 0 à $\mu_0 H_{\max}$ (pour le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,41}$, $\Delta S_M^{\max} = 6,2, 9,8, 11,8, 13,6$ et $15,1$ J/kg K, respectivement pour $\Delta\mu_0 H = 1, 2, 3, 4$ et 5 T). Sur les figures 4.23 et 4.24, qui montrent l'évolution de l'effet magnétocalorique en fonction de la température sous différentes variations de champ magnétique, la valeur de ΔS_M^{\max} pour $\Delta\mu_0 H = 2$ T est de $9,8$ et $11,1$ J/kg K, respectivement pour les composés $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,41}$ et $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,81}$.

Sur la figure 4.25, l'intermétallique de composition $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ possède un maximum de variation d'entropie magnétique de $22,9$ J/kg K à 220 K sous $\mu_0 H = 5$ T, alors que pour les hydrures il est de $15,0$; $15,1$ et $16,5$ J/kg K, respectivement pour $y = 0,21$; $0,41$ et $0,86$ à $248,9$; $282,9$ et $300,0$ K. Ces derniers ont également des pics légèrement plus larges. Bien que la température de transition soit augmentée par l'insertion des atomes d'hydrogène, l'effet magnétocalorique est atténué pour les composés hydrogénés par rapport à l'échantillon de départ. Néanmoins, la valeur de ΔS_M^{\max} des hydrures est deux fois supérieure à celle du Gd pur ($9,6$ J/kg K) dans la même gamme de températures.

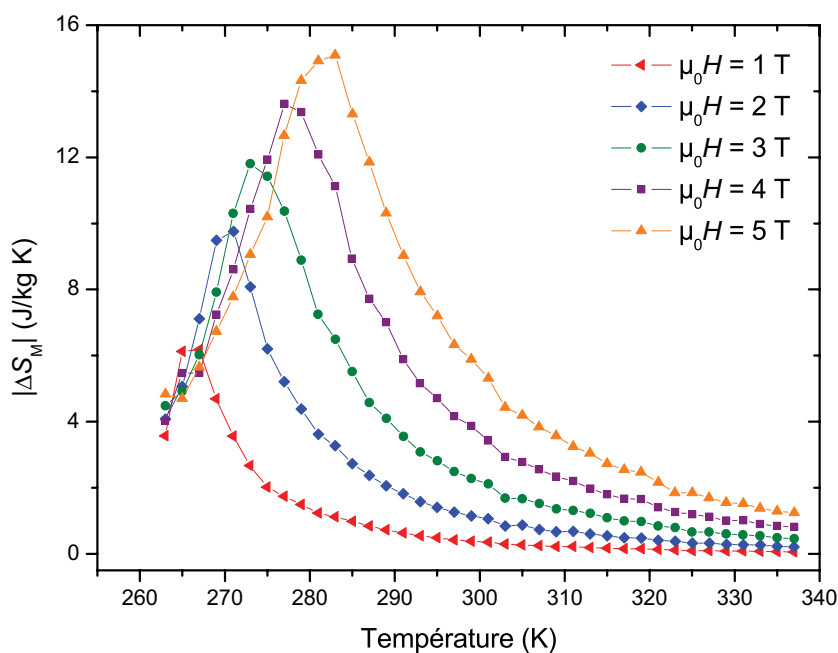


FIG. 4.23 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température sous une variation de champ magnétique de 0 à 5 T pour le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,41}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R.

Le composé $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,61}$ présente un effet magnétocalorique très diminué par rapport aux échantillons précédents ($\Delta S_M^{\max} = 7,3$ J/kg K à $298,0$ K pour $\mu_0 H = 5$ T) comme le montre la figure 4.26. Les pics de ΔS_M couvrent une large gamme de températures, ils sont très larges et aplatis. Comme le suggèrent les courbes $M-H$ (figure 4.22) ainsi que

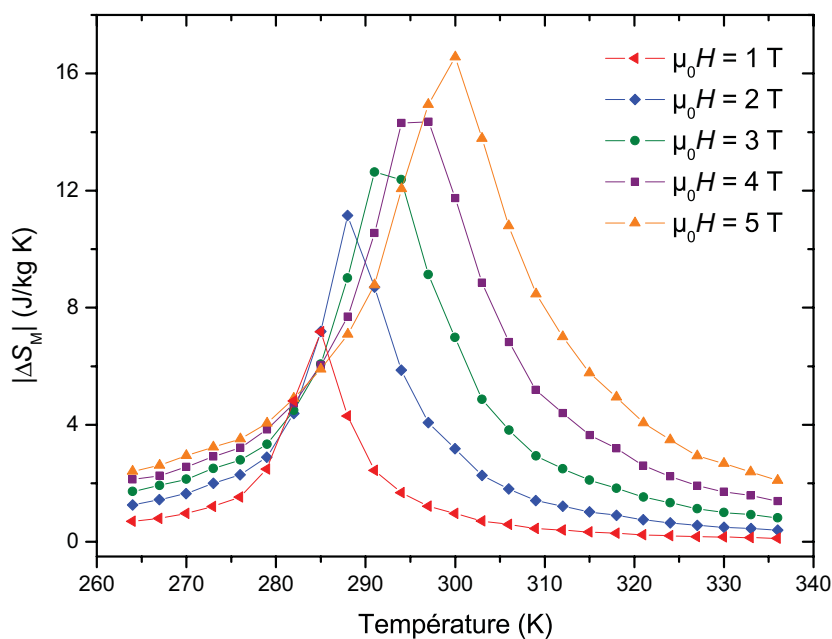


FIG. 4.24 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température sous une variation de champ magnétique de 0 à 5 T pour $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,86}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS26-1R.

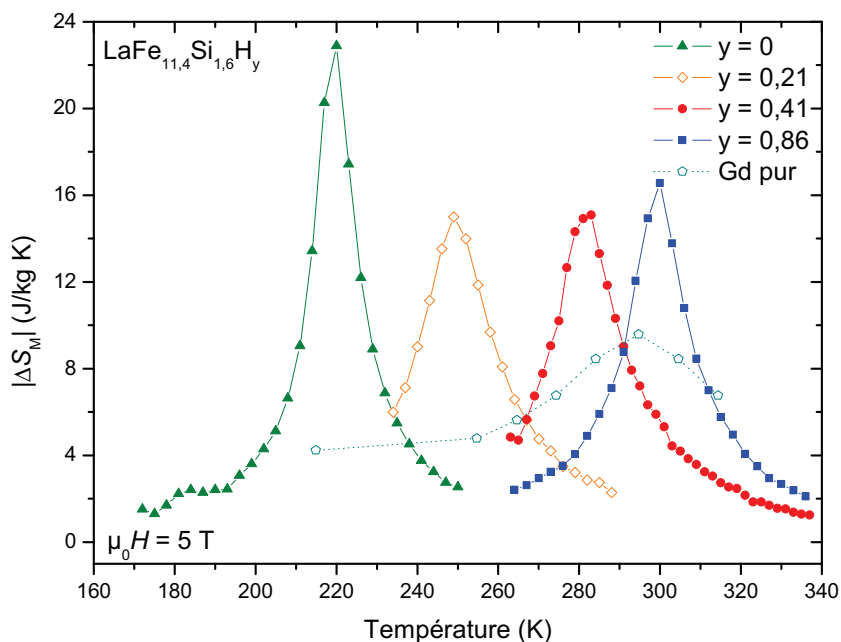


FIG. 4.25 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température sous une variation de champ magnétique de 0 à 5 T pour les composés $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_y$ avec $y = 0,41$ et $0,86$ en comparaison avec l'intermétallique LFS26-1R de départ et du gadolinium pur [25].

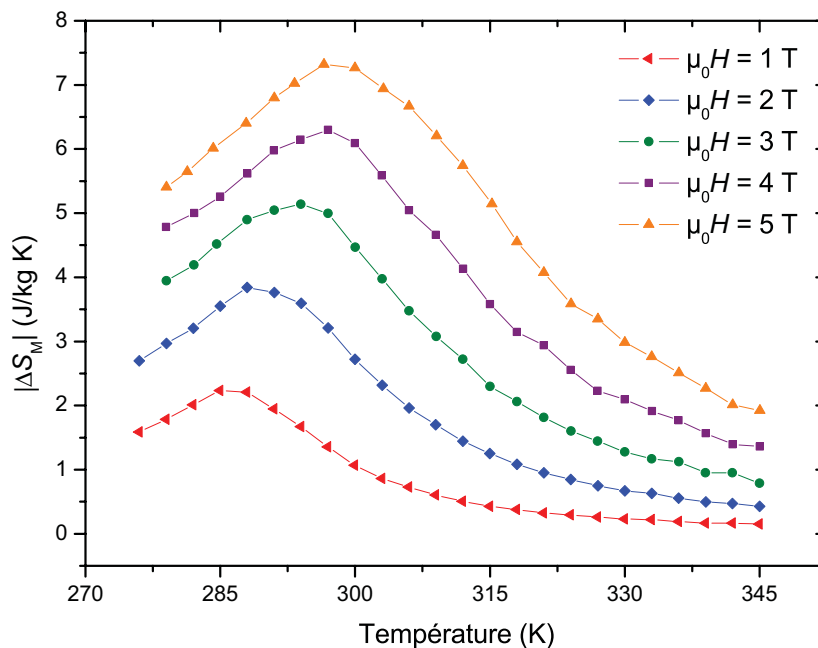


FIG. 4.26 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température sous une variation de champ magnétique de 0 à 5 T pour $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,61}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS28-1R.

la forme de ces pics, le composé présente une transition de phase magnétique qui semble tendre vers un second ordre.

Les calculs de ΔS_M , nous ont permis d'obtenir les puissances réfrigérantes relatives (RCP). Pour une même famille de composés, la RCP diminue avec l'augmentation de la concentration en atome H. Le tableau 4.5 récapitule les données issues des mesures magnétiques.

Échantillon de départ	Composition de l'hydrure	T_C (K)	M_S (emu/g)	$-\Delta S_M$ (J/kg K)		RCP (J/kg)	
				2 T	5 T	2 T	5 T
LFS32-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_{0,71}$	264,3	160,9	–	–	–	–
LFS18-3R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_{1,19}$	329,8	–	–	–	–	–
LFS31-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_{1,49}$	321,0	–	–	–	–	–
LFS26-1R	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,21}$	234,5	164,2	8,6	15,0	130,8	351,7
LFS26-1R	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,41}$	266,6	–	9,8	15,1	123,5	317,1
LFS26-1R	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_{0,86}$	281,7	–	11,1	16,5	119,1	273,4
LFS28-1R	$\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,61}$	287,4	159,4	3,9	7,3	220,9	389,7
LFS28-1R	$\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{0,86}$	300,4	–	–	–	–	–
LFS28-1R	$\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{1,19}$	326,4	153,9	–	–	–	–
LFS34-1R	$\text{LaFe}_{11,0}\text{Si}_{2,0}\text{H}_{0,41}$	275,7	140,4	2,7	5,15	131,2	323,7

TABLEAU 4.5 – Récapitulatif des résultats sur les mesures magnétiques des composés hydrogénés. La température de Curie T_C a été mesurée sous un champ de 0,01 T, l'aimantation à saturation M_S à 2 K, la variation d'entropie magnétique ΔS_M ainsi que le RCP pour des variations de champ de 0–2 et 0–5 T.

4.1.3.5 Étude de la structure magnétique

Afin de vérifier la structure magnétique des composés hydrogénés, nous avons effectué des analyses de diffraction des neutrons. Les diagrammes présentés figure 4.27 correspondent au composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_{0,71}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS32-1R, mesurés à 1,5 K (phase ferromagnétique) et 298 K (phase paramagnétique) sur G4-1. Aucun nouveau pic n'est observé dans la phase magnétique.

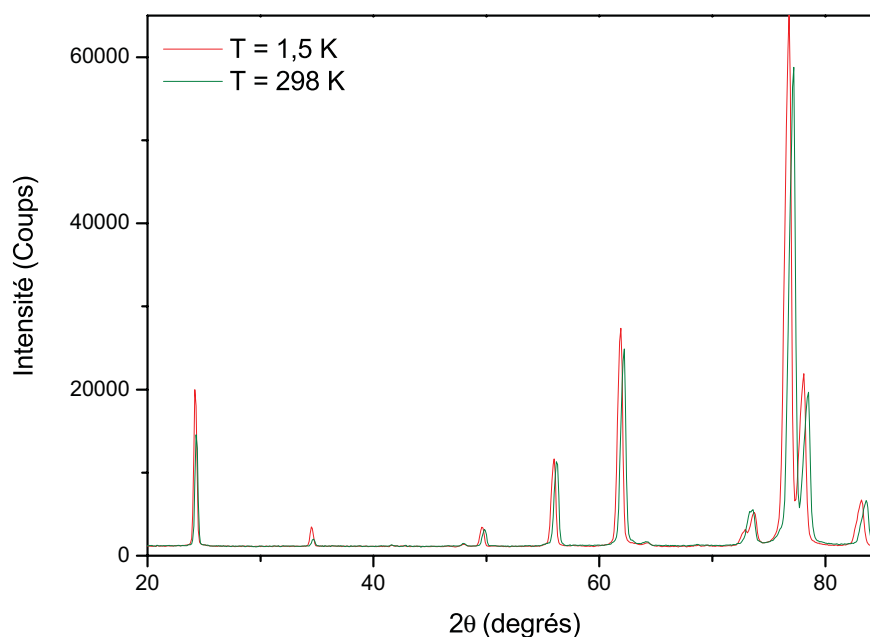


Fig. 4.27 – Comparaison des diagrammes de diffraction de neutrons réalisés sur G4-1 à 1,5 K et 298 K du composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_{0,71}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS32-1R.

Le diagramme de cette dernière présente un décalage (vers les petits angles) ainsi qu'une augmentation de l'intensité des pics par rapport à la phase paramagnétique. Cette différence entre les deux diffractogrammes provient de la contribution magnétique.

Le diagramme affiné de la phase magnétique est présenté figure 4.28. Les données obtenues ont été complétées par la mesure de plusieurs diagrammes entre 1,5 K et 288 K.

L'évolution du paramètre de maille a ainsi que celle du moment magnétique par atome de fer en fonction de la température ont été affinées.

Comme l'indique la figure 4.29, le composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_{0,71}$ montre une expansion thermique anormale en dessous de sa température de Curie, semblable à celle des alliages d'Invar ou encore des phases de Laves, telles que les composés RCO_2 et RMn_2 où R est une terre rare [68].

On observe une contraction volumique, à la transition de phase dans le sens ferromagnétique vers paramagnétique, de $\Delta V/V = -1,12\%$. L'effet magnétovolumique, engendré par la transition métamagnétique des électrons itinérants à la température de Curie, est clairement mis en évidence.

Généralement, un corps solide se dilate lorsqu'il s'échauffe, tel est le cas de la solution solide (Fe,Si)- α (figure 4.29). La variation du paramètre de maille pour des températures supérieures à l'ambiante n'a pas pu être mesurée mais on peut supposer qu'elle aurait suivi une loi de dilatation thermique classique comme pour le (Fe,Si)- α .

L'affinement des données de diffraction indique une différence entre les moments magnétiques des atomes de Fe en fonction des sites occupés, comme le montre la figure 4.30. Leurs valeurs sont maximales à basse température et chutent brutalement à T_C . Les atomes de Fe qui occupent les sites $96i$ présentent un moment magnétique plus élevé ($2,25 \mu_B$ à 1,5 K) que ceux sur les sites $8b$ ($1,50 \mu_B$ à 1,5 K). Une évolution similaire des moments magnétiques pour le composé $\text{LaFe}_{11,31}\text{Si}_{1,69}$ a été constatée par M. Rosca *et al.* [64].

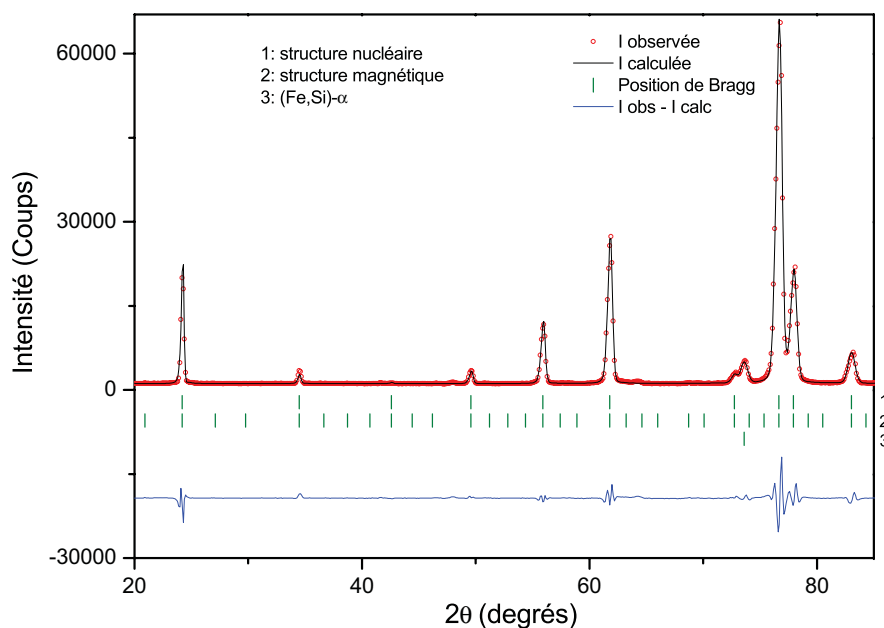


FIG. 4.28 – Diagramme de diffraction des neutrons réalisée sur G4-1 à 1,5 K du composé $LaFe_{11,5}Si_{1,5}D_{0,71}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS32-1R.

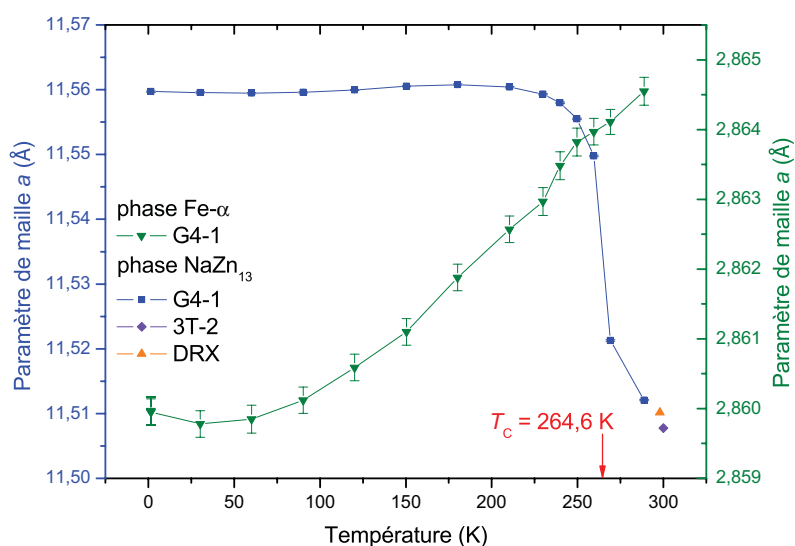


FIG. 4.29 – Évolution du paramètre de maille a du composé $LaFe_{11,5}Si_{1,5}D_{0,71}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS32-1R et de la solution solide $(Fe,Si)-\alpha$ en fonction de la température. Les paramètres de maille issus des données de l'analyse sur G4-1, 3T-2 et de la diffraction des rayons X ont été reportés.

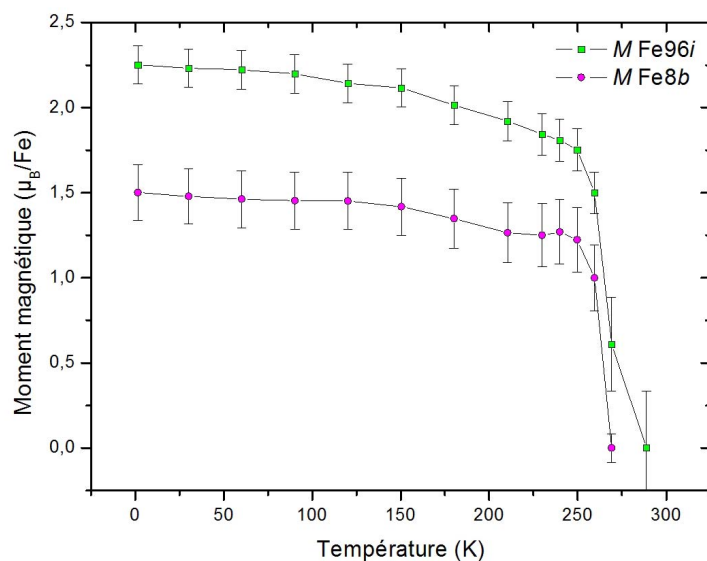


Fig. 4.30 – Évolution thermique du moment magnétique par atome de Fe sur les sites 96i et 8b pour le composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{D}_{0,71}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS32-1R.

4.1.3.6 Discussion

Nous avons observé, conformément à la littérature [81, 105, 110], que les composés hydrogénés ont une transition de premier ordre de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique. L'aimantation présente un hystérèse thermique de l'ordre de 5 K aux alentours de la transition. T_C augmente avec la concentration en hydrogène et atteint 326,4 K pour le composé $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}\text{H}_{1,19}$ issu de l'intermétallique $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ ($T_C = 216,5$ K). La figure 4.31 présente l'évolution de T_C en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène pour les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$. Ces résultats sont en accord avec la littérature : on remarque l'augmentation continue de la température d'ordre avec la concentration en hydrogène indépendamment de la composition de l'intermétallique, exception faite que les températures d'ordre des composés hydrogénés synthétisés lors de cette étude sont décalées par rapport à celles publiées (voir figure 4.31). Cela peut s'expliquer par le fait que les mesures de capacité n'ont pas été effectuées de la même façon. En effet, l'augmentation de T_C en fonction du paramètre de maille suit la même loi quelle que soit l'origine des échantillons (voir figure 4.32). L'insertion des atomes d'hydrogène engendre un effet volumique qui va induire l'augmentation des distances Fe–Fe et Fe–Si, comme en atteste le tableau 4.3. Cela a pour conséquence l'augmentation des énergies d'échange correspondantes d'où l'augmentation de la température de Curie. L'augmentation de T_C correspond à un comportement qui est communément observé pour les hydrures des composés de type $R\text{-Fe}$ ($R = \text{terre-rare}$) [117].

Nous avons pu constater que l'aimantation à saturation augmente avec la concentration en atome d'hydrogène puis chute pour un certain taux d'insertion (voir figure 4.19). Cela s'explique par la réduction de l'état d'hybridation entre les bandes $3d$ du fer et $5d$ du lanthane, engendré par l'expansion volumique, qui entraîne une diminution de la densité d'état au niveau de Fermi. Les bandes $3d$ du métal de transition deviennent plus étroites et donc, plus localisées. Ainsi, le moment magnétique par atome de fer s'accroît avec l'insertion d'atomes d'hydrogène dans un premier temps. Il s'en suit la création de nouvelles liaisons Fe–H qui entraîne la diminution de l'aimantation du matériau.

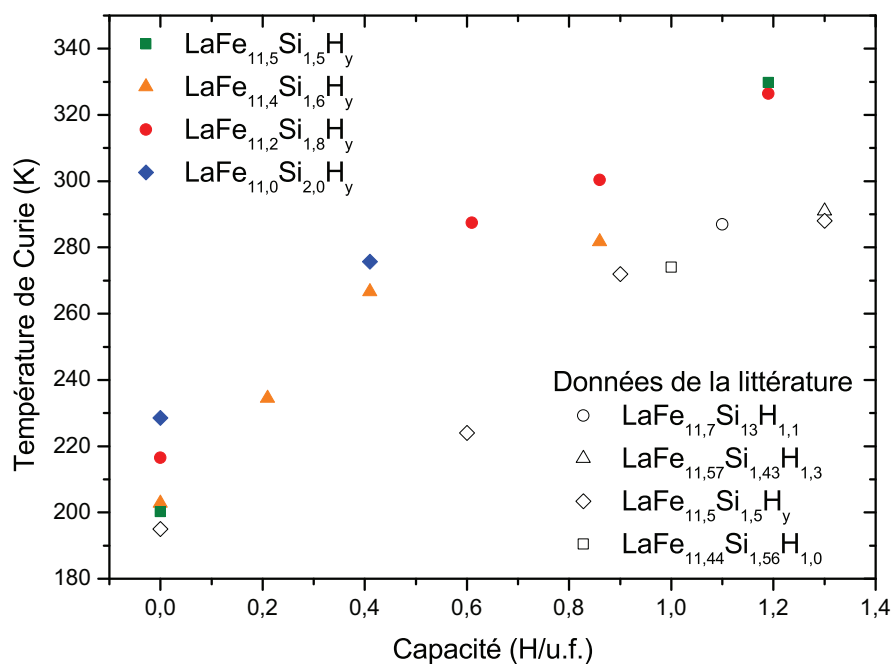


Fig. 4.31 – Évolution de la température de Curie sous un champ magnétique de 0,01 T en fonction de la capacité en hydrogène pour les composés $LaFe_{13-x}Si_xH_y$ comparée à quelques données de la littérature [37, 81].

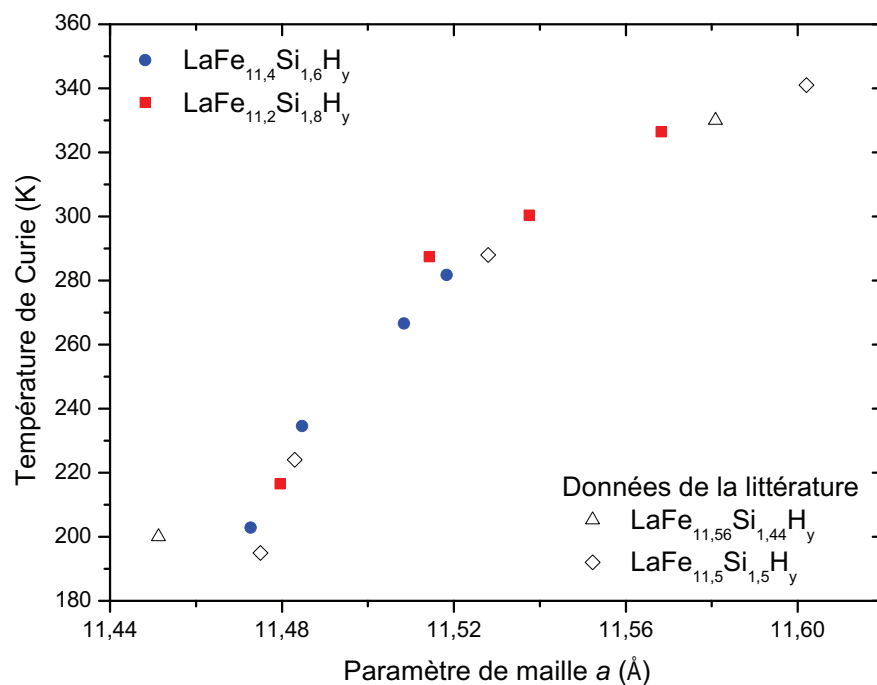


Fig. 4.32 – Évolution de la température de Curie sous un champ magnétique de 0,01 T en fonction du paramètre de maille pour les composés $LaFe_{13-x}Si_xH_y$ comparée à quelques données de la littérature [64, 75].

Les courbes d'aimantation isothermes des composés hydrogénés présentent les mêmes caractéristiques que les composés intermétalliques : une forme en "S", le champ critique qui augmente avec la température et la présence d'un hystérèse magnétique aux alentours de la transition. Cela confirme qu'ils présentent également une transition métamagnétique des électrons itinérants. La figure 4.33 présente les tracés d'Arrott des composés $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_y$ obtenus à partir des données des courbes $M-H$ figure 4.20. On peut constater que les courbes possèdent un point d'inflexion et/ou une pente négative, ce qui confirme l'occurrence d'une transition magnétique de premier ordre. La modulation est moins marquée pour les composés hydrogénés, ce qui indique l'atténuation du caractère métamagnétique des électrons itinérants par rapport à l'intermétallique. L'insertion d'atomes d'hydrogène, bien qu'agissant sur la transition, ne modifie pas l'ordre de cette dernière.

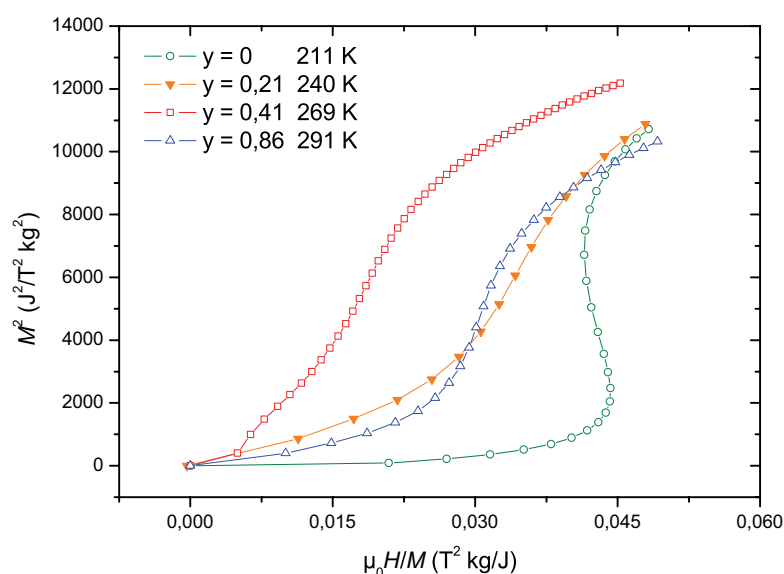


FIG. 4.33 – Tracés d'Arrott pour les composés $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_y$ avec $y = 0$; $0,21$; $0,41$ et $0,81$ au dessus de leurs températures de Curie respectives.

L'amplitude de l'EMC semble légèrement diminuer pour les composés hydrogénés par rapport aux intermétalliques, tout en restant importante, et possède la même dépendance au champ magnétique et à la température que ces derniers. Cependant, en comparant les valeurs de ΔS_M obtenues avec celles reportées dans la littérature, on remarque qu'elles sont environ de moitié plus basses (voir figure 4.34). Nous avons observé dans la partie 4.1.3.1, que la transition magnétique des composés hydrogénés est moins abrupte que dans le cas des intermétalliques. Elle semble même tendre vers le second ordre. La cause de ceci est la distribution de concentration d'hydrogène.

Nous avons pu confirmer la structure magnétique des composés hydrogénés de type $La(Fe,Si)_{13}H_y$ grâce à l'analyse par diffraction des neutrons. L'effet magnétostrictif ($\Delta V/V = -1,12\%$ pour le composé $LaFe_{11,5}Si_{1,5}D_{0,71}$), propre à la transition de phase métamagnétique des électrons itinérants a été mis en évidence. Cet effet a été présenté et expliqué par Y. Nakamura pour les phases de Laves intermétalliques [68]. Ces résultats ont été exposés de nouveau par D. Gignoux et D. Schmitt pour les composés RCo_2 [43]. D'après ces auteurs, cela peut être interprété comme une conséquence du coût en énergie cinétique émanant du partage de la bande $3d$ lorsque le Co passe de l'état non magnétique vers l'état

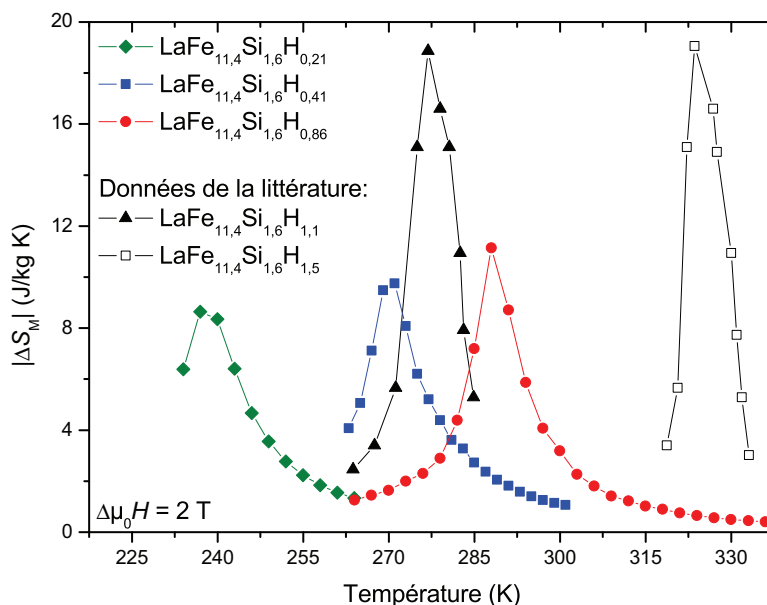


Fig. 4.34 – Évolution de la variation d'entropie magnétique sous une variation du champ magnétique de 0–2 T pour les composés $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_y$ comparée à quelques données de la littérature [29].

magnétique, ce coût énergétique est alors minimisé par une expansion volumique. Similairement aux échantillons élaborés pour cette étude, les alliages RCO_2 sont formés par l'association de la bande 3d du métal de transition et la bande 5d de la terre-rare, de plus ils présentent une transition métamagnétique des électrons itinérants. Par analogie, nous en avons conclu que cette interprétation est valable pour nos composés.

4.2 Étude des composés carburés

Les carbures ont été élaborés par réaction à l'état solide entre un intermétallique et de l'anthracène (voir chapitre 2 partie 2.7). Cette méthode n'étant pas décrite dans la littérature, il a fallu trouver les conditions adéquates, c'est-à-dire, le temps et la température de recuit nécessaires pour l'obtention d'échantillons carburés homogènes. Une grande partie de la synthèse des composés carburés fut donc, destinée à atteindre cet objectif.

4.2.1 Étude structurale et métallographique

4.2.1.1 Diffraction des rayons X

Afin d'étudier l'influence des paramètres extérieurs, tels que la température et le temps de recuit ainsi que la quantité d'atomes de carbone sur la formation de la phase $NaZn_{13}$, plusieurs échantillons ont été carburés à partir des intermétalliques présentés chapitre 3. Les résultats des analyses par diffraction des rayons X sont présentés ci-dessous.

Influence de la température Les diagrammes de diffraction des composés carburés $LaFe_{13-x}Si_xC_y$ pendant 24 ou 48 heures sont présentés en fonction de la température de carburation figure 4.35. Il est évident que la température joue un rôle très important pour l'obtention d'un échantillon homogène. Lorsqu'elle est inférieure à 693 K, on observe de

larges pics de diffraction et le dédoublement de ces derniers, indiquant une carburation partielle de l'échantillon. Quand on augmente la température jusqu'à 823 K, le dédoublement disparaît peu à peu et laisse place à une asymétrie importante, preuve d'une large distribution de concentration en carbone. Ce n'est qu'à partir de 923 K (650 °C) que l'insertion des atomes de carbone dans la maille cubique de type NaZn_{13} est effective.

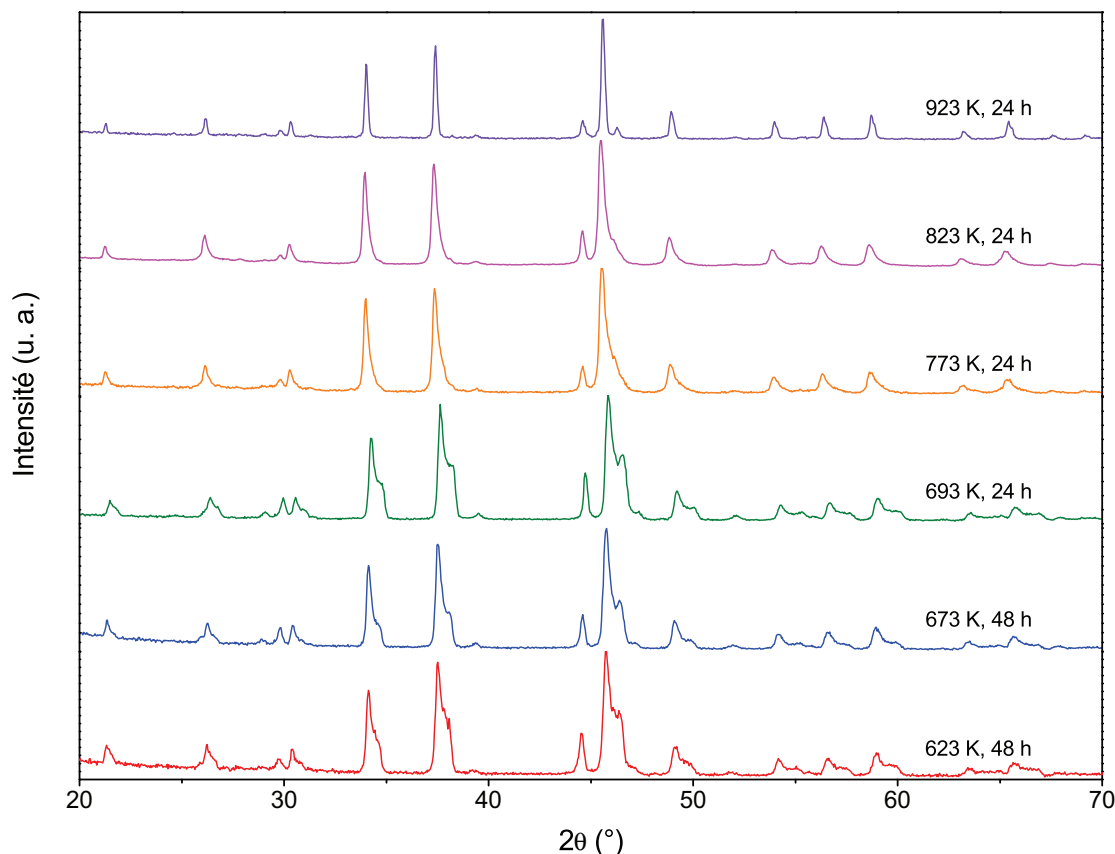


Fig. 4.35 – Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{C}_y$ carburés à différentes températures durant une période comprise entre 24 et 48 heures.

Influence du temps La figure 4.36 montre les diffractogrammes des intermétalliques de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,7}$ carburés pour différentes durées à 923 K, comparés à celui de l'échantillon de départ LFS25-2R. Les pics de diffraction des carbures sont plus larges par rapport à ceux de l'intermétallique et présentent une asymétrie importante lorsque le temps de recuit est inférieur à 24 heures. Les données fournies par les affinements par la méthode Rietveld de ces diagrammes sont présentées tableau 4.6. L'augmentation du temps de recuit favorise la diffusion des atomes de carbone dans la maille de l'intermétallique et améliore l'homogénéité des échantillons. Pour les composés dont la carburation a été effectuée durant moins de 15 heures, les pics de diffraction sont si larges qu'il a fallu prendre en compte deux phases carburées lors des affinements. On observe une carburation plus effective pour les recuits effectués entre 15 et 24 heures, où la proportion en phase carburée est respectivement, 54,4(50) % et 63,9(61) % en masse.

Néanmoins, l'insertion des atomes de carbone provoque la précipitation d'une certaine quantité de la solution solide (Fe,Si)- α (12,6(28) %, 9,9(23) %, 44,2(60) % et 29,1(58) %

massique, respectivement pour 3, 6, 15 et 24 heures de recuit), comme l'indique l'amplification de l'intensité du pic principal ($2\theta \approx 44,7^\circ$) de cette phase.

Ces résultats nous ont permis d'établir les conditions de carburation afin d'avoir des échantillons exploitables pour le reste de l'étude : recuit à 923 K pendant 24 heures.

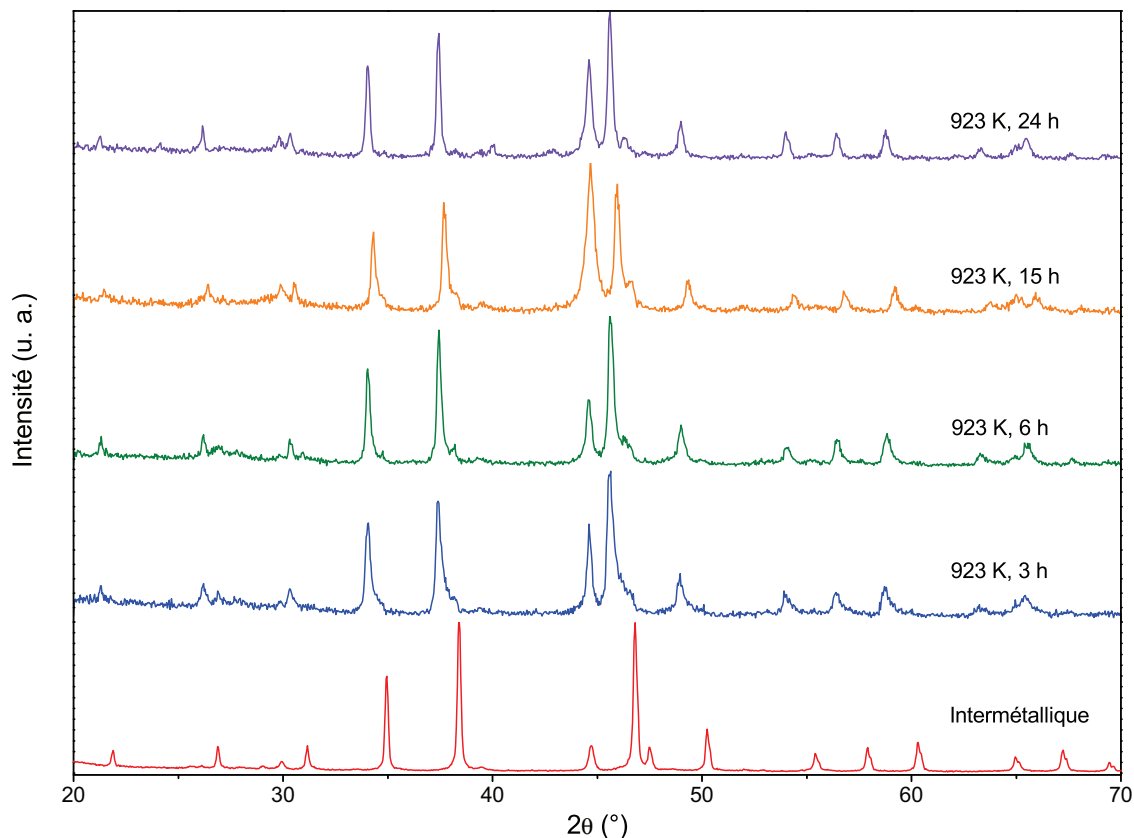


FIG. 4.36 – Diffractogrammes des rayons X des composés $LaFe_{11,5}Si_{1,5}C_{1,7}$ carburés à 923 K pendant différents temps d'homogénéisation à partir de l'échantillon LFS25-2R.

Évolution du paramètre de maille La figure 4.37 présente les diagrammes de diffraction des carbures de composition $LaFe_{10,8}Si_{2,2}C_y$ ($y = 0,5$ et 1) et de l'échantillon de départ LFS39-1R. L'insertion des atomes de carbone n'entraîne pas l'apparition de nouvelles phases, ni la disparition des phases déjà existantes dans l'intermétallique. Les pics de diffraction de la phase principale se décalent vers les petits angles à mesure que la proportion en atome de carbone augmente indiquant l'augmentation du paramètre de maille. L'affinement de ces diagrammes de diffraction confirme que l'insertion des atomes de carbone a un impact important sur la proportion de la solution solide (Fe,Si)- α . La figure 4.38 montre le diffractogramme affiné du carbure $LaFe_{10,8}Si_{2,2}C_{0,5}$.

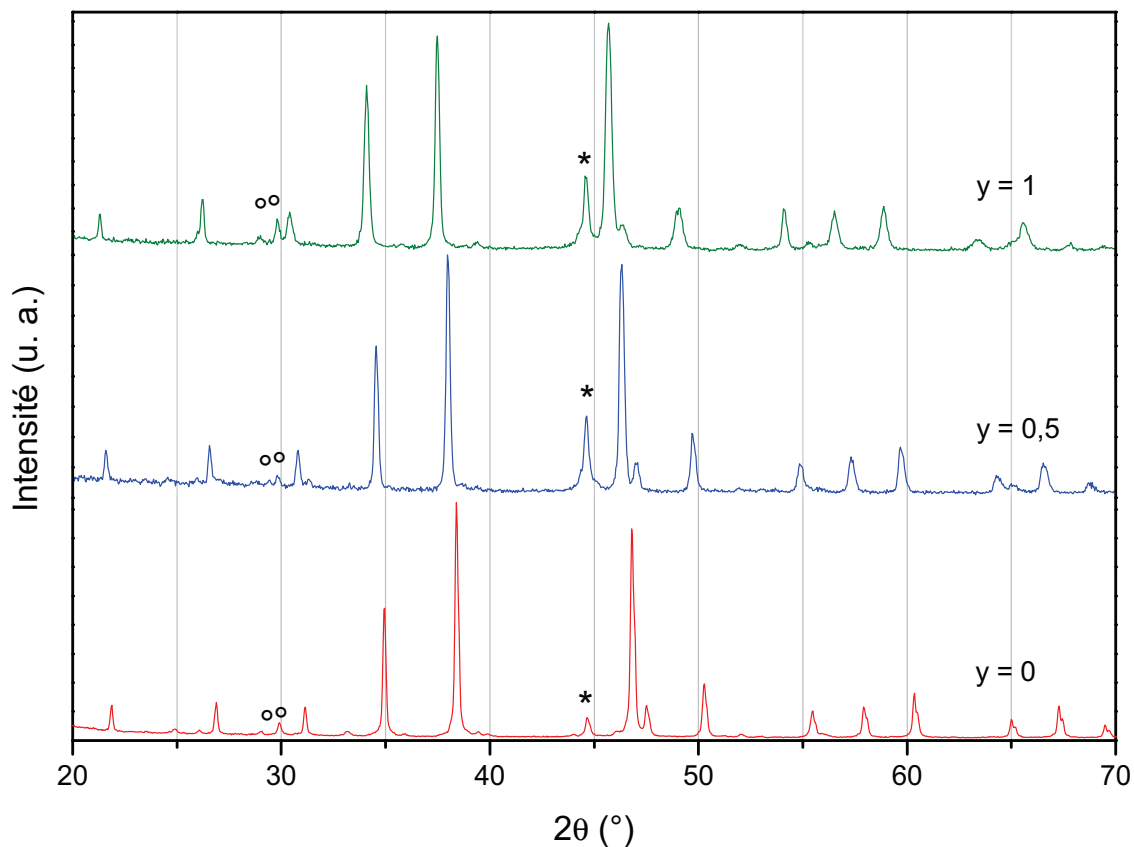


FIG. 4.37 – Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ avec $y = 0, 0,5$ et 1 , obtenus à partir de l'échantillon LFS39-1R. Les cercles blancs représentent la phase La_2O_3 , les étoiles noires la phase $(\text{Fe,Si})-\alpha$, le reste des pics correspond à la phase 1 :13.

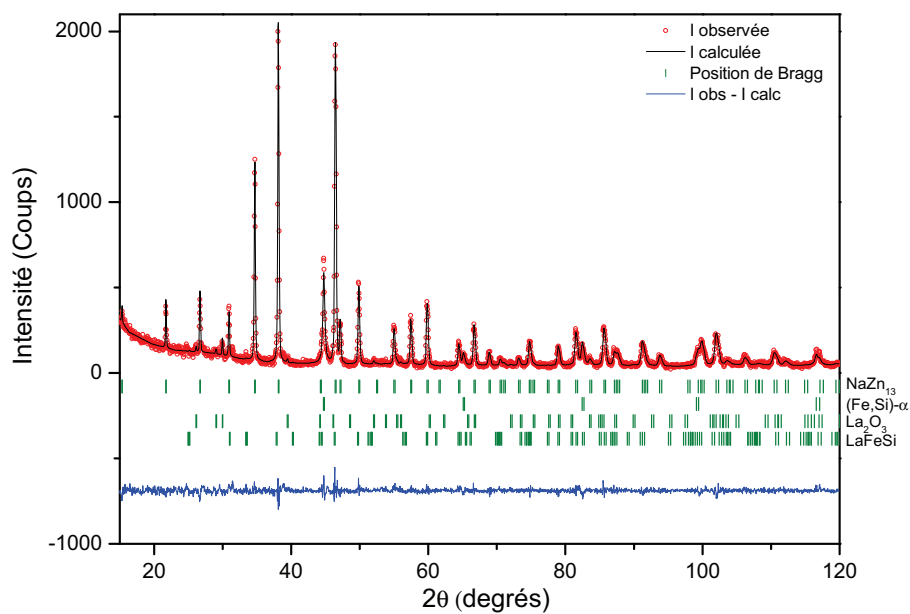


FIG. 4.38 – Diffractogramme des rayons X affiné du composé $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS39-1RR.

Les résultats de l'affinement (tableau 4.6) indiquent que l'insertion des atomes de carbone ne modifie pas la structure cubique de type NaZn_{13} du composé de départ, mais a une influence sur son homogénéité. Pour les composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$, la fraction massique de la solution solide de (Fe,Si)- α augmente (3,9(2) %, 14,3(6) % et 13,3(10) %, respectivement pour $y = 0, 0,5$ et 1) au dépend de celle de la phase principale qui diminue (92(1) %, 84,3(17) % et 83,7(27) % respectivement). Ces résultats sont cohérents avec la littérature [81, 82, 84]. La proportion des autres phases secondaires ne varie pas de façon significative, bien que pour la famille de composés obtenus à partir de l'échantillon LFS39-1R, la phase LaFeSi semble disparaître. Cela est dû au bruit de fond important sur les diffractogrammes des carbures qui rend difficile l'affinement de cette phase, largement minoritaire.

Nous observons l'augmentation monotone du paramètre de maille de la phase cubique 1:13 lors de l'insertion des atomes de carbone, illustrée figure 4.39. Pour les carbures de composition $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ et $\text{La}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_1$, le paramètre de maille est de 11,5602(3) Å et 11,7123(7) Å, ce qui correspond, respectivement, à une variation volumique de 2,7 % et 6,8 % par rapport à l'échantillon parent (11,4589(1) Å). Les paramètres de maille des phases secondaires ne sont pas modifiés lors de la carburation, ce qui indique que les atomes de carbone s'insèrent uniquement dans la phase NaZn_{13} . Il y a donc formation d'une solution solide de carbone dans la phase cubique de l'intermétallique, dans laquelle les atomes de carbone occupent progressivement les sites interstitiels.

Deux autres carbures de composition $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ avec $y = 1,6$ et $2,0$, ont été élaborés à partir de l'échantillon LFS39-1R. Les résultats des affinements réalisés (tableau 4.6) montrent que le paramètre de maille de la phase principale ne varie quasiment plus au-delà d'une concentration en atomes de carbone telle que $1 < y \leq 1,6$. Il en a été conclu que la capacité maximale en atome de carbone est comprise dans ce domaine de concentration.

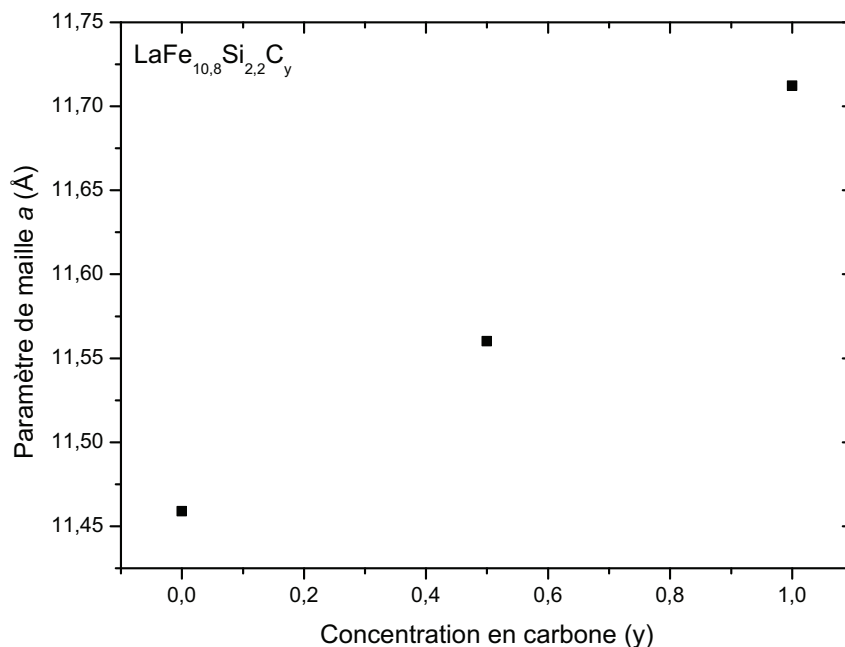


Fig. 4.39 – Évolution du paramètre de maille de la phase NaZn_{13} pour les composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ avec $y = 0, 0,5$ et 1 , obtenus à partir de l'échantillon LFS39-1R.

Échantillon de départ	Composition du carbure	Conditions de carburation	Phase	fraction massique	Paramètre de maille (Å)		$\Delta V/V$ (%)
					a	c	
LFS33-1R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} C _{0,7}	923 K, 24 h	NaZn ₁₃	67,1(29)	11,6292(11)	–	4,08
			Fe- α	32,9(19)	2,8645(35)	–	–
LFS25-2R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} C _{1,7}	923 K, 3 h	NaZn ₁₃	47,1(77)	11,7488(18)	–	7,40
			NaZn ₁₃	39,8(99)	11,6761(48)	–	5,42
			Fe- α	12,6(28)	2,8662(5)	–	–
			La ₂ O ₃	0,4(2)	3,9529(31)	6,1143(72)	–
LFS25-2R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} C _{1,6}	923 K, 6 h	NaZn ₁₃	55,2(10)	11,7232(14)	–	6,70
			NaZn ₁₃	34,5(18)	11,5139(38)	–	1,08
			Fe- α	9,9(23)	2,8653(4)	–	–
			La ₂ O ₃	0,4(2)	3,9385(23)	6,1416(56)	–
LFS25-2R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} C _{1,7}	923 K, 15 h	NaZn ₁₃	54,4(50)	11,6791(26)	–	5,50
			Fe- α	44,2(60)	2,8690(9)	–	–
			La ₂ O ₃	1,4(2)	3,9495(18)	6,1449(30)	–
LFS25-2R	LaFe _{11,5} Si _{1,5} C _{1,7}	923 K, 24 h	NaZn ₁₃	69,3(61)	11,7325(25)	–	6,95
			Fe- α	29,1(58)	2,8651(8)	–	–
			La ₂ O ₃	1,6(3)	3,9407(18)	6,1501(32)	–
LFS28-1R	LaFe _{11,2} Si _{1,8} C _{2,9}	923 K, 24 h	NaZn ₁₃	89,9(25)	11,7341(3)	–	6,80
			Fe- α	7,9(11)	2,8630(2)	–	–
			La ₂ O ₃	2,2(3)	3,9412(12)	6,1211(32)	–
LFS39-1R	LaFe _{10,8} Si _{2,2} C _{0,5}	923 K, 24 h	NaZn ₁₃	84,3(17)	11,5602(3)	–	2,67
			Fe- α	14,3(6)	2,8627(1)	–	–
			La ₂ O ₃	1,2(1)	3,9353(10)	6,1483(29)	–
			LaFeSi	0,1(1)	4,0760(32)	7,1238(94)	–
LFS39-1R	LaFe _{10,8} Si _{2,2} C _{1,0}	923 K, 24 h	NaZn ₁₃	83,7(27)	11,7123(7)	–	6,78
			Fe- α	13,3(10)	2,8639(2)	–	–
			La ₂ O ₃	2,7(2)	3,9385(12)	6,1358(29)	–
			LaFeSi	0,2(2)	4,0821(30)	7,1483(85)	–
LFS39-1R	LaFe _{10,8} Si _{2,2} C _{1,6}	923 K, 24 h	NaZn ₁₃	89,6(29)	11,6827(8)	–	5,97
			Fe- α	7,3(6)	2,8623(2)	–	–
			La ₂ O ₃	2,9(3)	3,9371(12)	6,1429(28)	–
			LaFeSi	0,2(2)	4,0839(30)	7,1256(100)	–
LFS39-1R	LaFe _{10,8} Si _{2,2} C _{2,0}	923 K, 24 h	NaZn ₁₃	86,8(34)	11,6950(9)	–	6,31
			Fe- α	10,5(10)	2,8629(2)	–	–
			La ₂ O ₃	2,5(3)	3,9389(14)	6,1445(36)	–
			LaFeSi	0,2(3)	4,0723(51)	7,1694(15)	–

TABEAU 4.6 – Récapitulatif des pourcentages massiques des phases en présence, de leurs paramètres de maille déduits de l'affinement des données de diffraction X et de la variation relative du volume des composés carburés en fonction de leur concentration en carbone et de leurs conditions de carburation.

Distances interatomiques et sites interstitiels Les travaux de X. B. Liu [83], sur la carburation de la phase NaZn_{13} des composés $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12})_{13}\text{C}_y$, démontrent que les atomes de carbone occupent les sites interstitiels $24d$ qui, comme précisé dans la partie 4.1.2 sur les composés hydrogénés, sont de géométrie identique aux sites $48f$. En effet, ils forment un octaèdre composé de 4 atomes de Fe^{96i} et de 2 atomes de La^{8a} . Les distances interatomiques entre premiers voisins en fonction de la concentration en atome de carbone, obtenues à partir des données des affinements sont présentées tableau 4.7. Les distances interatomiques $\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{96i}$ et $\text{Fe}^{96i}-\text{La}^{8a}$ augmentent avec l'ajout d'atomes de carbone interstitiels alors que les distances $\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{8b}$ ne sont pas affectées. On constate aussi que les positions atomiques y_{96i} et z_{96i} diminuent légèrement avec la concentration en atomes de carbone. Pour une concentration d'atomes interstitiels équivalente, la modification des paramètres cristallographiques dans les échantillons carburés est plus importante que pour les composés hydrogénés. Certainement à cause du rayon atomique des atomes de carbone ($0,876 \text{ \AA}$) qui représentent 1,12 fois celui d'un atome d'hydrogène ($0,779 \text{ \AA}$).

Échantillon	Composition nominale	Capacité (C/u.f.)	Position atomique		Distance interatomique (Å)		
			y_{96i}	z_{96i}	$\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{96i}$	$\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{8b}$	$\text{Fe}^{96i}-\text{La}^{8a}$
LFS33-1R	$\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$	0	0,1172(1)	0,1793(1)	2,44	2,46	3,35
		0,7(1,2)*	0,1134(5)	0,1786(5)	2,53	2,46	3,41
LFS28-1R	$\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$	0	0,1178(2)	0,1795(2)	2,43	2,46	3,35
		2,9(3,3)*	0,1124(3)	0,1777(3)	2,58	2,47	3,45
LFS39-1R	$\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}$	0	0,1172(1)	0,1792(1)	2,44	2,45	3,34
		0,5(0,61)*	0,1155(3)	0,1789(3)	2,49	2,46	3,38
		1,0(1,2)*	0,1135(4)	0,1775(4)	2,56	2,47	3,44

TABLEAU 4.7 – Évolution des positions atomiques et des distances interatomiques entre premiers voisins en fonction du taux de carbone inséré. *correspond à la capacité corrigée en fonction de la fraction massique de la phase NaZn_{13} affinée par diffraction des rayons X.

4.2.1.2 Diffraction des neutrons

Afin de compléter nos informations sur l'étude structurale des composés carburés des analyses par diffraction des neutrons, dans le domaine paramagnétique, ont été réalisées sur le carbure $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$, synthétisé à partir de l'échantillon LFS33-1R. Le diagramme affiné de ce carbure est présenté figure 4.40.

Les pics observés s'indexent dans les structures des phases de type NaZn_{13} et $\text{Fe}\alpha$. L'analyse par la méthode Rietveld a été menée en tenant compte des deux hypothèses selon lesquelles les atomes de carbone peuvent occuper les sites $24d$, ou bien les sites $48f$. Les résultats sont présentés tableau 4.8. Le paramètre de maille, les positions atomiques variables ainsi que le taux d'occupation des atomes de carbone concordent, quelle que soit l'hypothèse.

La légère différence entre la valeur des paramètres de maille obtenue par diffraction neutronique avec celle obtenue par diffraction des rayons X s'explique parce que les analyses neutroniques sont souvent moins précises, mais surtout à cause de l'effet de la température entre celle de l'analyse neutronique (400 K) et la température ambiante ($\approx 298 \text{ K}$) à laquelle ont été réalisées les analyses par diffraction des rayons X.

Le taux d'occupation affiné des atomes de carbone ($\approx 1 \text{ C/u.f.}$) est supérieur à celui initialement attendu ($0,7 \text{ C/u.f.}$). Cela correspond bien à la capacité corrigée en fonction de la fraction massique de phase 1:13 analysée par diffraction des rayons X après carburation

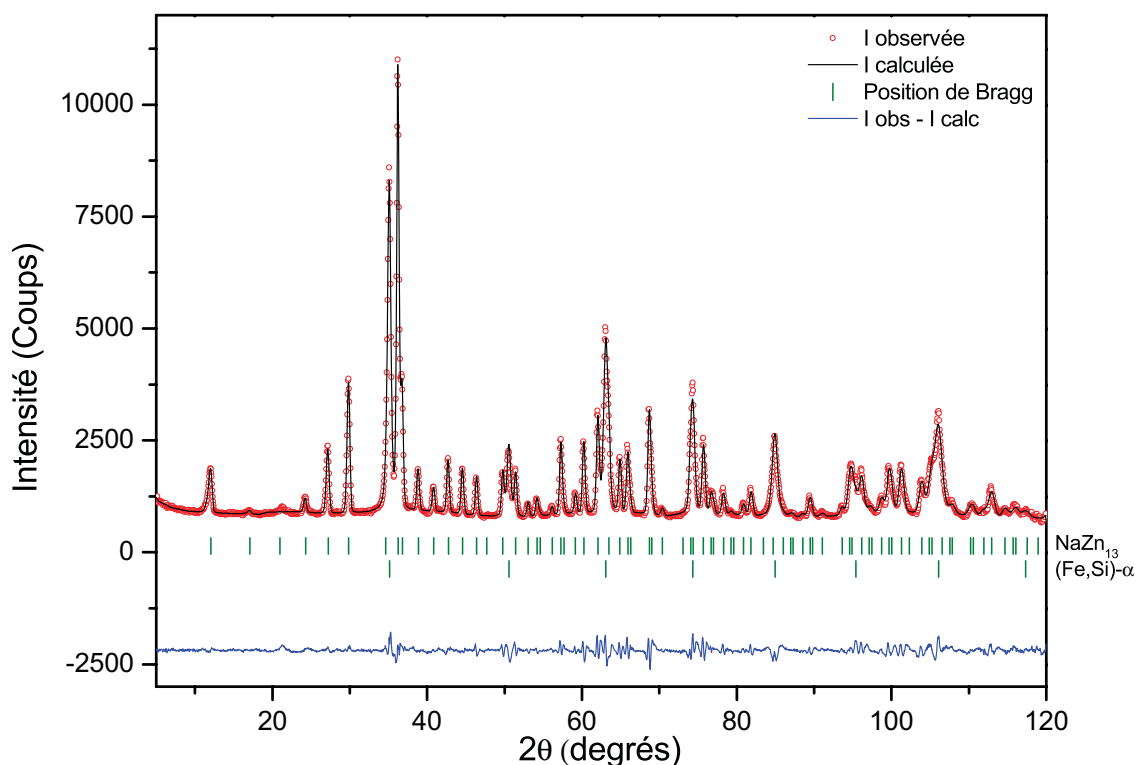


FIG. 4.40 – Diffractogramme de neutrons réalisé à 400 K sur 3T2 du composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS33-1R.

(voir tableau 4.7). Bien que les facteurs de fiabilité soient meilleurs lorsque l'on considère les carbones sur les sites $48f$, aucune différence notable ne se dégage de ces affinements. Toutefois, par analogie aux composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène interstitiel oscille de manière centro-symétrique le long de l'axe La–La des sites octaédriques $48f$, cela doit être le cas pour les atomes de carbone, d'autant plus qu'ils ont un rayon atomique plus grand.

Hypothèse	a (Å)	Position atomique			Occupation		R_B (%)	χ^2	Dist. interatomique (Å)	
		y_{96i}	z_{96i}	x_{48f}	$48f$	$24d$			$\text{Fe}^{96i}\text{-C}$	C-C
C sur site $24d$	11,6452(5)	0,1138(2)	0,1780(3)	–	0	1,01(9)	4,29	13,15	1,795	> 4
C sur site $48f$	11,6455(5)	0,1137(2)	0,1780(2)	0,0148(3)	0,99(8)	0	4,07	12,94	1,803	0,346

TABLEAU 4.8 – Résultat de la caractérisation structurale par diffraction des neutrons du composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$ obtenu à partir de l'échantillon LFS33-1R. Le paramètre de maille a , les positions atomiques variables des atomes métalliques et de deutérium, le taux d'occupation des atomes D, les facteurs de fiabilité R -Bragg (R_B) et $\text{Chi}2$ (χ^2) de l'affinement Rietveld ainsi que les distances $\text{Fe}^{96i}\text{-C}$ et C-C les plus proches sont indiqués.

4.2.1.3 Discussion

Nous avons pu constater que l'insertion des atomes de carbone entraîne l'augmentation de la proportion du (Fe,Si)- α provoquée par la déstabilisation de la phase 1:13. Les données des affinements, tableau 4.6, nous ont servi pour l'obtention de la courbe figure

4.41, où est présentée la fraction massique de la solution solide de silicium dans le fer en fonction du nombre d'atomes de carbone par maille pour les composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$.

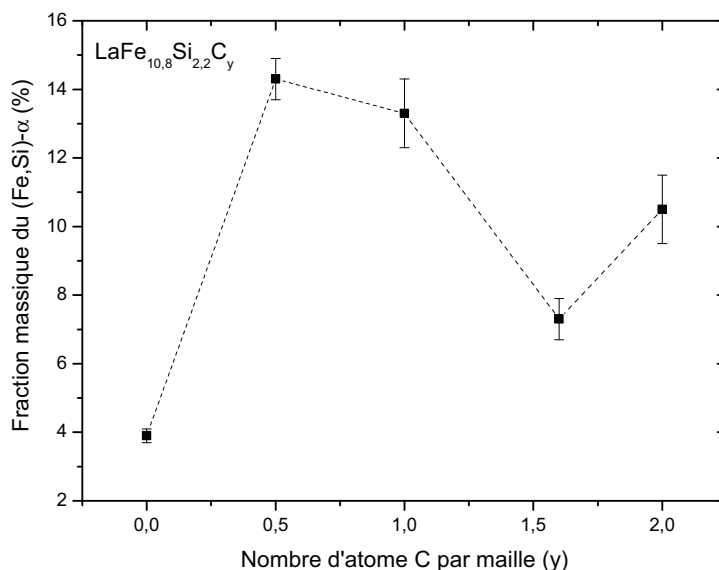


FIG. 4.41 – Fraction massique de la solution solide (Fe,Si)- α en fonction du nombre d'atomes de carbone par maille pour les composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$, obtenus à partir de l'échantillon LFS39-1R.

Une faible proportion en carbone ($y = 0,5$) multiplie par 3,7 le pourcentage massique de la phase secondaire par rapport à l'échantillon de départ. La proportion de cette dernière tend à légèrement diminuer lorsque le nombre d'atomes interstitiels augmente. Néanmoins, les conditions de carburation correspondant à un recuit de 923 K pendant 24 heures ont été déterminées comme permettant la diffusion optimale des atomes de carbone. À cette température la solubilité du carbone dans le Fe- α est très faible (0,022 % massique) ce qui confirme que les atomes interstitiels ne s'insèrent pas, ou peu, dans la phase (Fe,Si)- α . Procéder à des recuits avec des températures supérieures à 996 K (723 °C) pourrait entraîner la précipitation d'une phase secondaire supplémentaire Fe_3C selon le diagramme de phase FeC [118].

D'un point de vue structural, les positions atomiques variables et les distances interatomiques sont affectées lors de l'ajout d'atomes de carbone comme en attestent les données reportées tableau 4.7. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés pour les composés hydrogénés et montrent que la variation de ces paramètres cristallographiques est plus importante dans le cas des carbures. Deux raisons justifient ceci : l'encombrement stérique des atomes de carbone est plus important que celui des atomes d'hydrogène et le volume des atomes de carbone vaut 1,12 fois celui de ces derniers. Cela conforte l'hypothèse selon laquelle les atomes interstitiels, dans le cas des carbures, occupent les sites $48f$ ce qui permet leur déplacement le long de l'axe La-La permettant ainsi une meilleure mise en ordre des atomes.

Nous avons observé que le paramètre de maille de la phase 1:13 ne croît plus au delà d'un certain domaine de concentration en atomes de carbone. La figure 4.42 montre l'évolution de $\Delta V/V$ en fonction du nombre d'atomes de carbone par maille.

L'expansion volumique est linéaire jusqu'à une concentration en carbone aux alentours de 1 C/u.f., puis elle sature entre 6 % et 7 % lorsque l'on continue à augmenter le nombre d'atomes de carbone. Cela implique que l'on ne peut insérer qu'un certain nombre, y ,

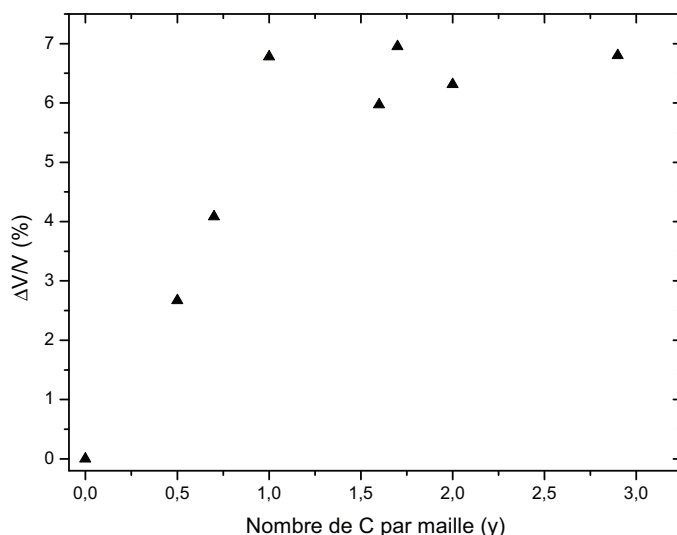


FIG. 4.42 – Variation relative du volume de la maille cubique NaZn_{13} en fonction du nombre d'atomes de carbone par maille pour les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{C}_y$, obtenus à partir de l'échantillon LFS39-1R.

d'atomes de carbone compris entre 1 et 1,6. Ce qui est en accord avec la capacité maximale en hydrogène estimée ($\approx 2 \text{ H/u.f.}$) de la phase 1:13 des intermétalliques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Dans la littérature, le nombre maximal reporté est 0,6 C/u.f. pour le composé $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ [82] et 0,8 C/u.f. pour le $\text{LaFe}_{11,44}\text{Al}_{1,56}$ [61].

4.2.2 Propriétés magnétiques des composés carburés

L'étude présentée ci-après, constitue un travail préliminaire sur les propriétés magnétiques des carbures en raison des limites des magnétomètres utilisés (PPMS : $T_{max} = 350 \text{ K}$, Manics : $H_{max} = 1,5 \text{ T}$ de 300 à 900 K). Deux compositions ont été choisies : $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$ et $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$.

4.2.2.1 Température de Curie

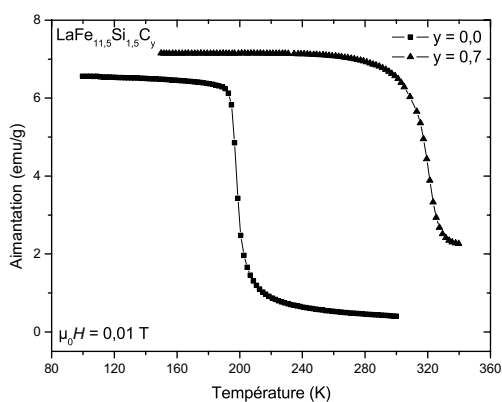


FIG. 4.43 – Aimantation en fonction de la température sous 0,01 T pour les composés $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_y$ avec $y = 0$ et 0,7, obtenus à partir de l'échantillon LFS33-1R.

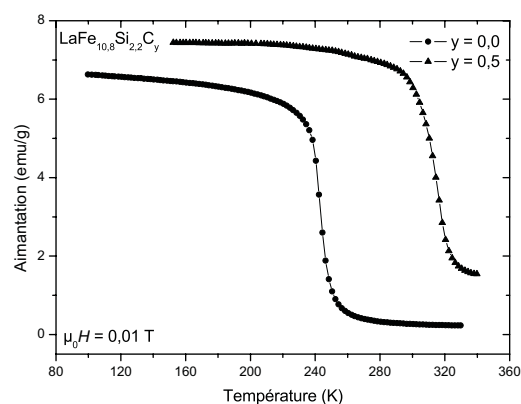


FIG. 4.44 – Aimantation en fonction de la température sous 0,01 T pour les composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ avec $y = 0$ et 0,5, obtenus respectivement à partir de LFS36-1R et LFS39-1R.

L'insertion d'atomes de carbone dans la maille cubique de type NaZn_{13} entraîne l'augmentation systématique de la température de Curie du composé de départ. Les figures 4.43 et 4.44 montrent les courbes d'aimantation en fonction de la température, respectivement pour les composés $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_y$ ($y = 0$ et $0,7$) et $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ ($y = 0$ et $0,5$). Sur celle de gauche, le changement d'aimantation à la transition, dans le cas de l'échantillon carburé, est légèrement moins brutal que pour l'intermétallique mais reste discontinu.

Les résultats discutés chapitre 3 montrent que les composés pour lesquels la concentration en silicium est supérieure à 1,6 atomes par maille présentent un métamagnétisme moins prononcé d'où une transition moins pentue. Les carbures synthétisés à partir de ces derniers arborent le même comportement (figure 4.44). Nonobstant, on constate une nette augmentation de la température de transition après carburation de 63 % et 26 % respectivement pour les composés $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$ ($T_C = 321,3$ K) et $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ ($T_C = 316,4$ K) par rapport à leurs échantillons de départ. Dans la phase paramagnétique, les carbures possèdent une aimantation non nulle, probablement à cause de la quantité importante de (Fe,Si)- α présente dans les composés.

La figure 4.45 présente la variation thermique de l'aimantation au chauffage et au refroidissement, pour le composé $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS39-1R. Un hystérèse thermique de 5,1 K est observé à la transition.

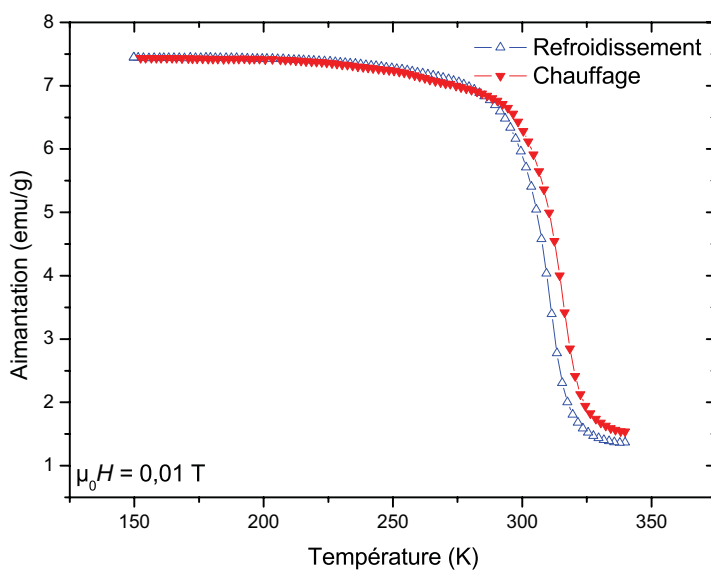


Fig. 4.45 – Hystérèse thermique de l'aimantation mesuré au chauffage et au refroidissement sous 0,01 T, pour le composé $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS39-1R.

4.2.2.2 Courbes d'aimantation à saturation

Les aimantations à saturation mesurées à 2 K pour le carbure $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ et l'intermétallique de départ sont présentées figure 4.46. Il paraît évident que l'insertion d'une faible quantité de carbone provoque l'augmentation de l'aimantation du matériau ($M_S = 118,1$ et $138,0$ emu/g, respectivement pour $y = 0$ et $0,5$, soit une plus-value de 17 %). Les résultats publiés par F. Wang *et al.*, sur les propriétés magnétiques de la phase NaZn_{13} des composés $\text{LaFe}_{11,5}\text{Al}_{1,5}\text{C}_y$, montrent que M_S croît progressivement avec l'insertion d'atomes de carbone et ils remarquèrent une augmentation de 11 % de l'aimantation (mesurée à 5 K) lorsque y passe de 0 à 0,5 [119].

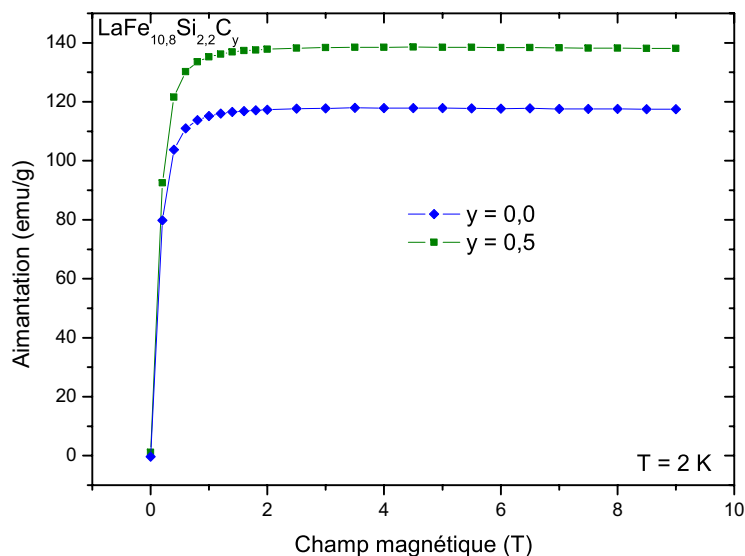


FIG. 4.46 – Courbes d'aimantation à saturation réalisées à 2 K pour les composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ avec $y = 0$ et $0,5$, obtenus respectivement à partir de LFS36-1R et LFS39-1R.

4.2.2.3 Aimantation isothermes et effet magnétocalorique

La figure 4.47 présente les courbes d'aimantation isothermes mesurées de 200 à 349 K et de 0 à 5 T pour le composé $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ synthétisé à partir de l'échantillon LFS39-1R. Le passage de l'état non magnétique vers l'état magnétique se fait de façon continue laissant supposer un faible métamagnétisme à la transition. L'allure des courbes est identique à celle de l'intermétallique $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}$ (voir figure 3.39 chapitre 3).

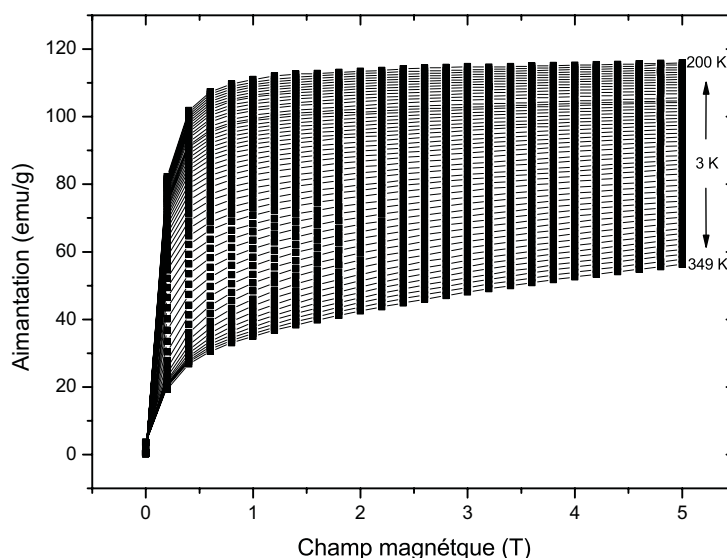


FIG. 4.47 – Courbes d'aimantation isothermes en fonction du champ magnétique mesurées de 200 K à 349 K pour le composé $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS39-1R.

Les données issues de la figure 4.47 ont été utilisées pour le calcul, par méthode indirecte, de la variation de l'entropie magnétique. Bien que la qualité des points obtenus n'est pas impeccable, nous avons pu obtenir un ordre de grandeur de l'effet magnétocalorique (figure 4.48). De façon analogue aux composés intermétalliques et aux composés

hydrogénés, ΔS_M^{\max} augmente avec la température et le champ magnétique appliqué. Ainsi, $\Delta S_M^{\max} = 0,8, 1,4, 1,9, 2,3$ et $2,6 \text{ J/kg K}$, respectivement pour $\Delta\mu_0 H = 1, 2, 3, 4$ et 5 T .

La figure 4.49 permet d'évaluer l'impact de l'insertion du carbone sur l'effet magnéto-calorique des composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ ($y = 0$ et $0,5$) sous une variation du champ de $0-2 \text{ T}$. La température de transition est supérieure pour le $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ par rapport à l'intermétallique, ce qui corrobore les résultats sur l'évolution de T_C (partie 4.2.2.1). On observe, également, que les pics de ΔS_M de la phase carburée s'étendent sur un large domaine de températures, excédant celui de l'intermétallique, mais surtout, une déperdition de 40% de ΔS_M^{\max} .

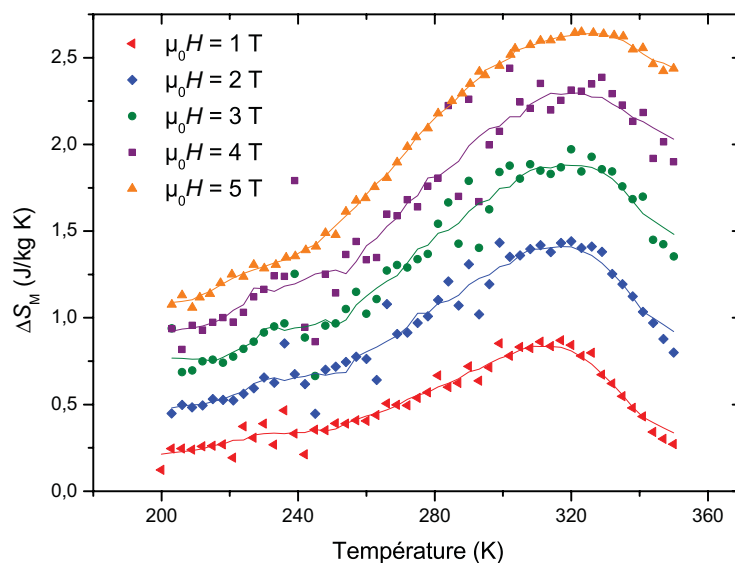


FIG. 4.48 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température sous différentes variations du champ magnétique pour le composé $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS39-1R.

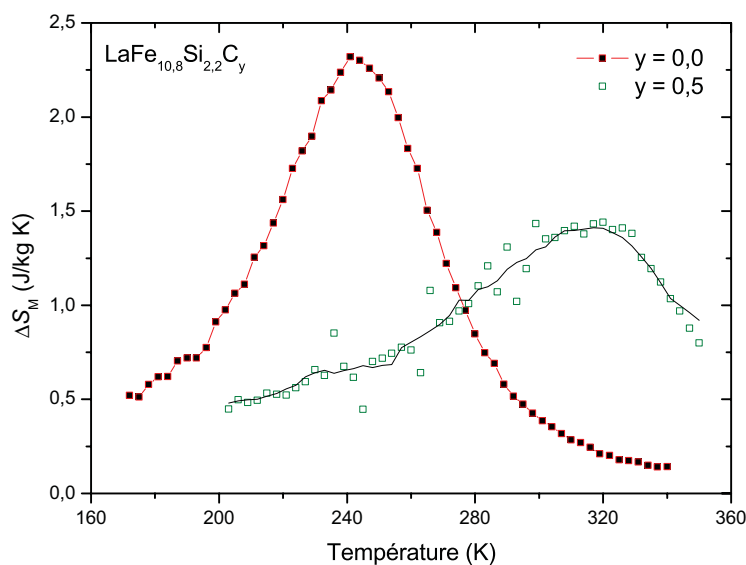


FIG. 4.49 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température sous une variation du champ magnétique de $0-2 \text{ T}$ pour les composés $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_y$ ($y = 0$ et $0,5$), obtenus respectivement à partir de LFS36-1R et LFS39-1R.

4.2.2.4 Étude de la structure magnétique

Deux séries d'analyses par diffraction des neutrons ont été réalisées sur le carbure de composition $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$ (issu de l'échantillon LFS33-1R), sur G4-1. La première a été effectuée dans un intervalle de températures compris entre 1,6 K et 313 K, et la deuxième, entre 313 K et 334 K en utilisant un four adapté à ces mesures.

La figure 4.50 montre les diffractogrammes de l'échantillon carburé réalisés à 1,6 K et 313 K. Aucun pic supplémentaire n'est observé quelle que soit la température. Les raies de diffraction du diagramme réalisé à basse température sont plus intenses (dû à la contribution magnétique) et elles sont très légèrement décalées (de façon à peine visible sur la figure) vers les valeurs de 2θ plus faibles. À l'inverse, le déplacement angulaire du pic principale de la phase Fe- α , vers $2\theta \approx 73,6^\circ$, en fonction de la température est plus clairement remarqué.

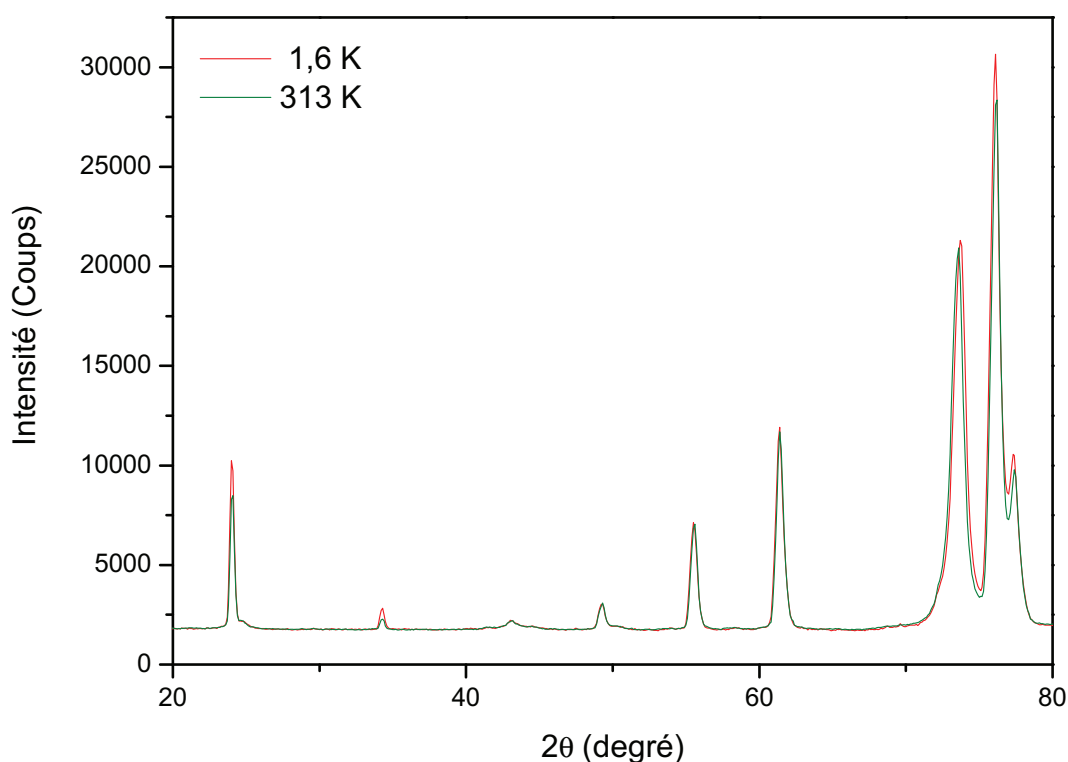


Fig. 4.50 – Diffractogrammes réalisés à 1,6 K et 313 K sur G4-1 pour le composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS33-1R.

La figure 4.51 présente le diagramme obtenu à 1,6 K affiné par la méthode Rietveld. De façon similaire aux composés hydrogénés, les pics des phases paramagnétique et ferromagnétique s'indexent dans le même groupe d'espace ($Fm\bar{3}c$). La phase d'impureté correspondant au pic à $2\theta = 43,0^\circ$ n'a pas pu être déterminée. Elle n'est pas magnétique, car son intensité ne varie pas en fonction de la température (figure 4.50).

L'évolution thermique des paramètres de maille a des phases NaZn_{13} et (Fe,Si)- α pour le composé carburé est présentée figure 4.52. Pour la phase principale, ils ont pour valeurs 11,6495(8) Å et 11,6421(4) Å, respectivement à 1,6 K et 334 K, ce qui correspond à une variation du volume de $-0,19\%$. Les mêmes observations faites pour les composés hydrogénés sont valables pour les échantillons carburés :

- expansion thermique anormale du paramètre de maille de la phase $NaZn_{13}$ à T_C ,
- occurrence de l'effet magnétovolumique induit par la transition métamagnétique,
- expansion continue du paramètre de maille de la phase $(Fe,Si)-\alpha$ avec la température selon une loi de Debye.

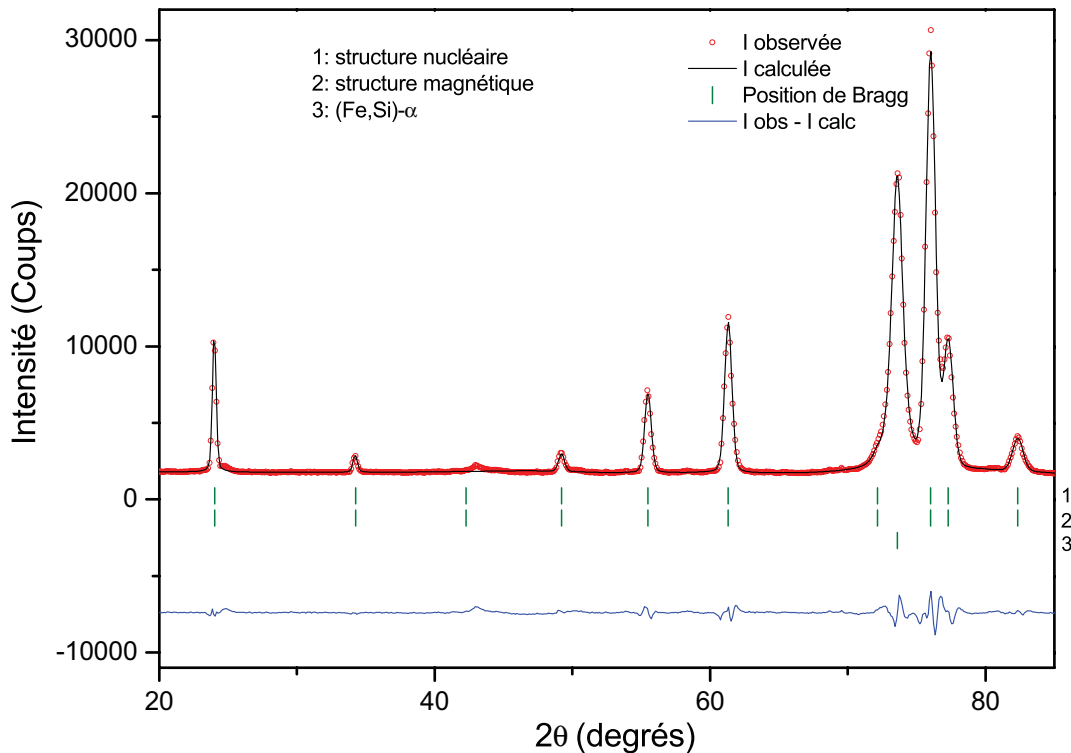


FIG. 4.51 – Diffractogramme réalisé à 1,6 K affiné par la méthode Rietveld pour le composé $LaFe_{11,5}Si_{1,5}C_{0,7}$, obtenu à partir de l'échantillon LFS33-1R.

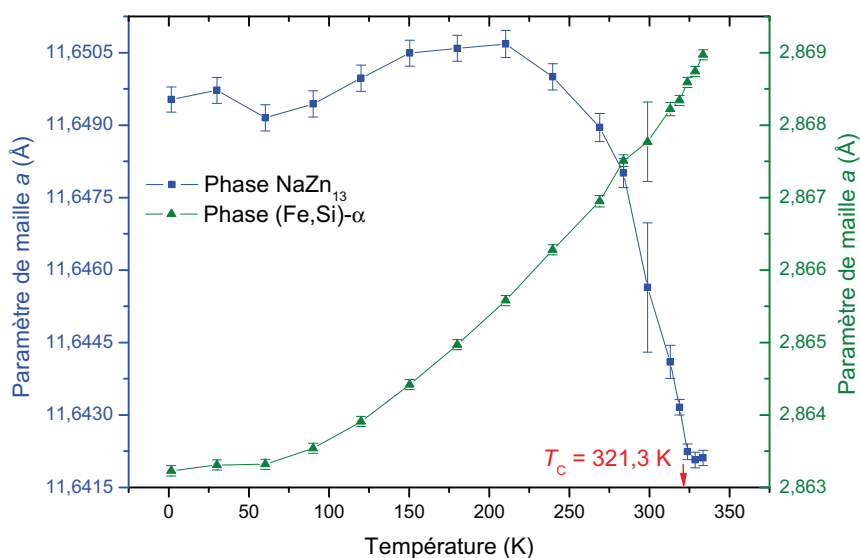


FIG. 4.52 – Évolution thermique des paramètres de maille a des phases $NaZn_{13}$ et $(Fe,Si)-\alpha$ pour le composé carburé, $LaFe_{11,5}Si_{1,5}C_{0,7}$, à partir de l'échantillon LFS33-1R.

Les moments magnétiques par atomes de fer sur les sites $8b$ et $96i$ en fonction de la température sont présentés figure 4.53. Ils sont légèrement plus grands que dans le cas des hydrures mais décrivent un comportement similaire. Ils atteignent leurs valeurs maximales à basse température ($2,52(6)$ et $1,91(8) \mu_B$ respectivement pour les atomes Fe^{96i} et Fe^{8b} à $1,5 \text{ K}$), laquelle commence à chuter juste avant T_C . Comme on peut le constater, la diminution de l'aimantation n'est pas aussi brutale comparé au composé hydrogéné (voir figure 4.30). Cela confirme l'affaiblissement de caractère de premier ordre de la transition. Dans la phase paramagnétique, à la température de $333,5 \text{ K}$, on observe une aimantation non nulle des atomes magnétiques ($M_{\text{Fe}^{96i}} = 1,04(25) \mu_B$ et $M_{\text{Fe}^{8b}} = 0,99(40) \mu_B$). Si les mesures avaient pu être effectuées à plus hautes températures on aurait observé l'annulation de cette dernière.

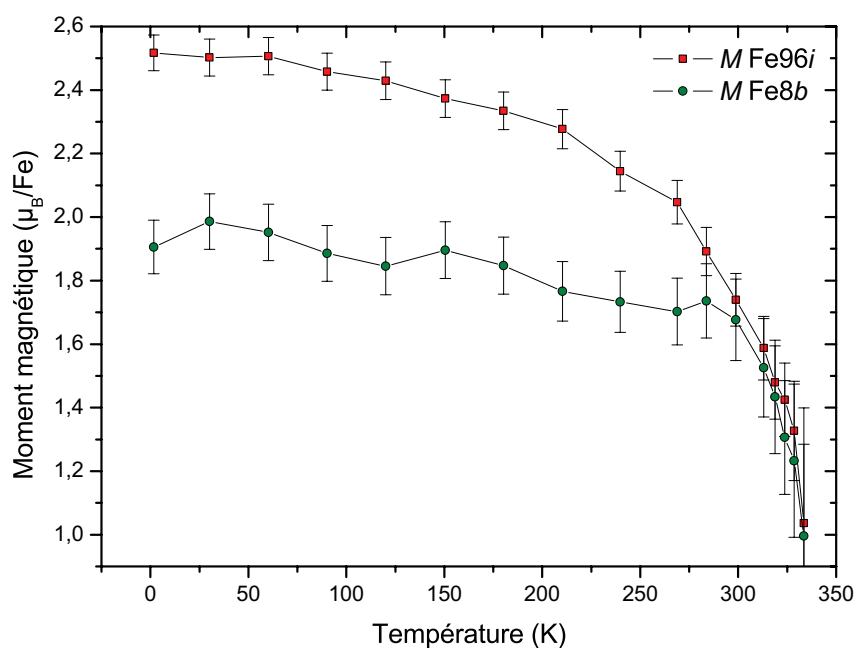


FIG. 4.53 – Évolution thermique du moment magnétique par atome de fer sur les sites $8b$ et $96i$ pour le composé $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$.

4.2.2.5 Discussion

Nous avons constaté que T_C augmente avec l'insertion d'atomes de carbone dans la maille cubique NaZn_{13} . Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés sur ce type de composés [81, 83, 84]. Si l'on compare les données présentées tableaux 4.3 et 4.7, on remarque que les distances interatomiques $\text{Fe}^{96i}-\text{Fe}^{96i}$ et $\text{Fe}^{96i}-\text{La}^{8a}$ sont plus affectées par l'insertion d'atomes de carbone qui possèdent un rayon atomique plus grand que celui des atomes d'hydrogène. D'où une variation du paramètre de maille plus importante que celle entraînée par les atomes d'hydrogène pour un taux d'insertion donné ($\Delta a = 0,31 \%$ et $1,34 \%$, respectivement pour les composés $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_{0,71}$ et $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$). Ainsi, les interactions d'échange des composés carburés sont plus fortes, d'où l'importante augmentation de la température de transition par rapport aux hydrures. Pour un même nombre d'atomes interstitiels, les échantillons carburés possèdent une aimantation à saturation plus importante que celle des hydrures dû à leur importante expansion volumique. Comme dans le cas des composés hydrogénés, cette augmentation par rapport aux intermétalliques s'ex-

plique par le fait que les bandes de conduction du métal de transition deviennent plus étroites et plus localisées à cause de l'insertion des atomes interstitiels ce qui tend à accroître le moment magnétique par atomes de fer. L'affinité chimique entre le fer et le carbone étant plus forte que celle entre le fer et l'hydrogène [120], l'effet escompté est plus important pour les carbures.

Nous avons vu dans la partie 4.2.1 que l'insertion des atomes de carbone entraîne la déstabilisation de la phase principale et la précipitation de la solution solide (Fe,Si)- α sans pour autant modifier la proportion des autres phases secondaires présentes dans les intermétalliques. Ainsi la phase 1:13 se retrouve avec un défaut en atomes de fer d'où la modification du rapport de concentration Fe/La. Cela implique que les composés s'écartent des conditions nécessaires pour l'instabilité magnétique. Les transitions magnétiques semblent tendre vers le second ordre, par conséquent les amplitudes des variations d'entropies magnétiques sont réduites.

Les analyses réalisées par diffraction des neutrons montre que l'effet magnétostrictif est moins important pour les carbures que pour les composés hydrogénés lors de la transition de phase magnétique induite par la température. Ceci confirme que l'insertion des atomes de carbone entraîne la diminution du caractère métamagnétique des électrons itinérants aux alentours de T_C d'où la diminution importante de la variation d'entropie magnétique par rapport aux composés intermétalliques.

4.3 Conclusion

Les effets de l'insertion d'atomes interstitiels (H,C) sur la structure cristallographique ainsi que sur les propriétés magnétiques ont été étudiés.

Nous avons déterminé les propriétés d'hydrogénation des composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ en fonction de x et de la température. Le comportement atypique des hydrures a été mis en évidence. Nous avons également remarqué qu'à cause de l'importante quantité d'atome de fer, la capacité d'absorption maximale des composés hydrogénés est très faible (inférieure à 2 H/u.f. sous 10 bar).

Nous avons observé que l'insertion d'atomes d'hydrogène est un moyen efficace permettant d'augmenter la température d'ordre par effet magnétovolumique (augmentation des distances Fe-Fe et Fe-Si) à des valeurs proches de l'ambiante, sans changer la nature de la transition du matériau de départ. Le rayon des atomes de carbone étant plus grand que celui des atomes d'hydrogène, l'expansion volumique des échantillons carburés par rapport aux intermétalliques y est plus importante d'où des T_C plus élevées pour un taux d'atomes interstitiels donné. Cependant l'insertion d'atomes de carbone entraîne la déstabilisation de la phase principale, diminuant ainsi le caractère métamagnétique de cette dernière et par conséquent une importante diminution de l'effet magnétocalorique.

Nous avons pu confirmer et estimer l'effet magnétostrictif créé par le métamagnétisme des électrons itinérants lors de la transition grâce aux analyses par diffraction des neutrons. Nous avons observé que la variation du volume induite par le changement de phase magnétique est moins importante pour les carbures que pour les hydrures.

Ainsi, les composés de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ correspondent à des matériaux intéressants pour leur application à la réfrigération magnétique à température ambiante contrairement aux composés carburés pour lesquels l'effet magnétocalorique est très diminué.

Chapitre 5

Propriétés magnétocaloriques des composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$

Dans ce chapitre, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés de type $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb) sont présentées. L'élaboration des intermétalliques et des composés deutérés, ainsi que leurs caractérisations par diffraction des rayons X ont été effectuées par T. Leblond [121]. Nous avons réalisé des analyses par diffraction des neutrons, à différentes températures (entre 2 K et 300 K) et sous champ magnétique (jusqu'à 14 T) afin d'étudier l'évolution des propriétés structurales des deutères et leurs différentes phases magnétiques. Dans le but d'étudier l'influence de la substitution de l'yttrium par R sur le comportement métamagnétique des électrons itinérants, des mesures magnétiques ont été effectuées. Ainsi, les températures de transition aussi bien que la variation de l'entropie magnétique ont été déterminées. Nous commencerons par présenter les propriétés structurales avant de détailler les résultats relatifs aux propriétés magnétiques et magnétocaloriques.

5.1 Propriétés structurales

Les composés intermétalliques $Y_{1-x}R_xFe_2$ ont été synthétisés au four à induction et recuits à 1100 K pendant trois semaines. Leur caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X et microsonde électronique lors des travaux de thèse de T. Leblond [121]. L'absorption de deutérium a été effectuée à 298 K par réaction solide-gaz en utilisant la méthode Sievert décrite dans le chapitre 2.

Les propriétés thermodynamiques des composés deutérés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ sont décrites dans les travaux de T. Leblond *et al.* [122]. Ils cristallisent dans une structure monoclinique ($C2/m$) dérivée de la structure cubique $C15$ des échantillons de départ. Un certain pourcentage de phase cubique est observé pour ces échantillons. Les données structurales issues des affinements par la méthode Rietveld sont présentées tableau 5.1. La substitution de l'yttrium par l'erbium entraîne la diminution du volume de maille contrairement au terbium qui provoque l'augmentation de ce dernier. Ce qui est cohérent, au regard des rayons atomiques de l'élément de transition et des terres-rares ($R_{at.} = 1,773, 1,758$ et $1,783$ Å respectivement pour l'yttrium, l'erbium et le terbium). La modification du paramètre β est négligeable lors de la substitution de l'yttrium, ce qui indique que ces composés présentent

une distorsion monoclinique identique.

Composition nominale	Phase en présence	Fraction massique (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$YFe_2D_{4,2}$	monoclinique	100	9,4318	5,7391	5,5072	122,374	251,769
$Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$	monoclinique	96(1)	9,4110	5,7253	5,4923	122,354	249,987
	cubique	4(1)	7,9473				501,948
$Y_{0,5}Er_{0,5}Fe_2D_{4,2}$	monoclinique	83(1)	9,3943	5,7063	5,4875	122,429	248,293
	cubique	17(1)	7,9030				493,601
$Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$	monoclinique	84(1)	9,4429	5,7414	5,5122	122,401	252,323
	cubique	16(1)	7,9721				506,662
$Y_{0,5}Tb_{0,5}Fe_2D_{4,2}$	monoclinique	87(1)	9,4371	5,7461	5,5140	122,333	252,647
	cubique	13(1)	7,9567				503,713

TABLEAU 5.1 – Données structurales des composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb) issues des affinements par la méthode Rietveld des diagrammes de diffraction X.

La figure 5.1 montre le diagramme de diffraction des neutrons affiné du composé $Y_{0,5}Tb_{0,5}Fe_2D_{4,2}$ mesuré à température ambiante.

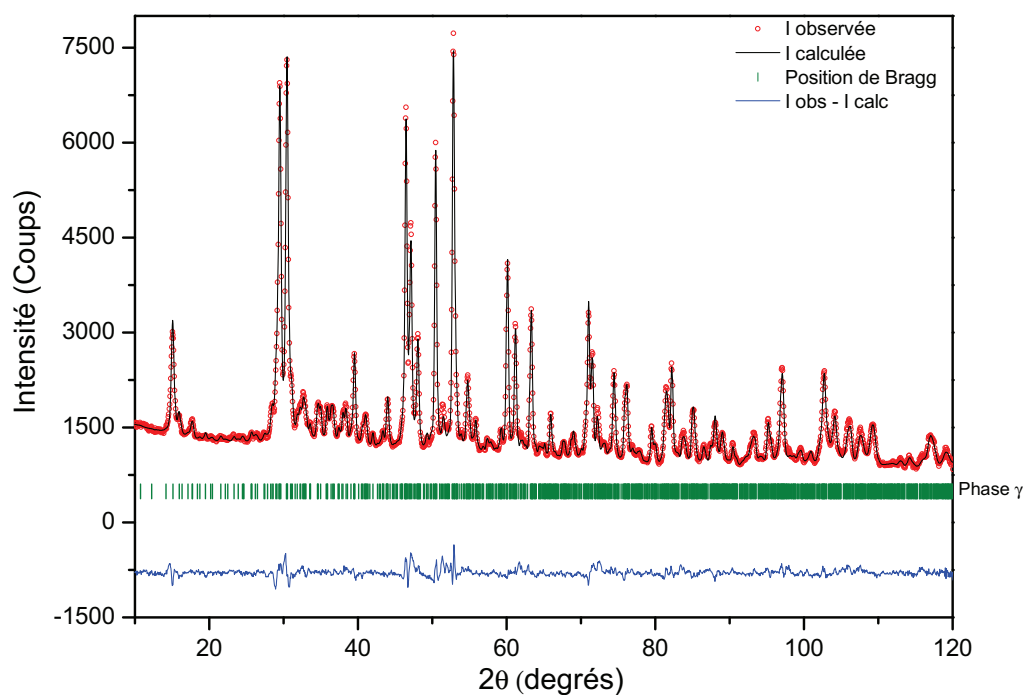


FIG. 5.1 – Diagrammes de diffraction des neutrons affiné pour l'échantillon $Y_{0,5}Tb_{0,5}Fe_2D_{4,2}$ mesuré à température ambiante sur 3T2.

Les données cristallographiques obtenus par cette analyse sont présentées tableau 5.2. Les raies de diffraction ont été indexées dans le groupe d'espace $P1c$ à cause du doublement de la maille selon l'axe b . Le terbium se substitue à l'yttrium de façon équivalente sur chacun des quatre sites de l'élément de transition. Les résultats montrent que la capacité en atomes de deutérium est de 4,004 D/u.f. et que ces derniers se répartissent sur dix-huit des soixante-quatre sites interstitiels comme pour le composé $YFe_2D_{4,2}$ [123]. Ainsi, la

substitution de l'yttrium par une terre-rare ne modifie ni la structure cristallographique (monoclinique) du deutéride, ni l'organisation des atomes de deutérium dans le réseau métallique.

Groupe d'espace : $P1c$				
Paramètre de maille : $a = 5,5093(3) \text{ \AA}$, $b = 11,4918(6) \text{ \AA}$, $c = 9,4296(4) \text{ \AA}$, $\beta = 122,3092(30)^\circ$				
Atome	x	y	z	Occupation
Y1	0,13180(0)	0,11880(0)	0,86830(0)	0,500(0)
Y2	0,87980(0)	0,37100(0)	0,63610(0)	0,500(0)
Y3	0,13840(0)	0,37530(0)	0,36940(0)	0,500(0)
Y4	0,87080(0)	0,12530(0)	0,13340(0)	0,500(0)
TB1	0,13180(0)	0,11880(0)	0,86830(0)	0,500(0)
TB2	0,87980(0)	0,37100(0)	0,63610(0)	0,500(0)
TB3	0,13840(0)	0,37530(0)	0,36940(0)	0,500(0)
TB4	0,87080(0)	0,12530(0)	0,13340(0)	0,500(0)
Fe1	0,49733(192)	0,12321(136)	0,49025(170)	1,000(0)
Fe2	0,01354(193)	0,12848(139)	0,51074(181)	1,000(0)
Fe3	0,50873(188)	0,24341(117)	0,25774(164)	1,000(0)
Fe4	0,49765(184)	0,24197(123)	0,74310(182)	1,000(0)
Fe5	-0,01066(188)	0,37761(138)	-0,00418(192)	1,000(0)
Fe6	0,50184(338)	0,50260(149)	0,25524(218)	1,000(0)
Fe7	0,48727(329)	0,99619(143)	0,74107(223)	1,000(0)
Fe8	0,49448(366)	0,37741(137)	-0,00063(229)	1,000(0)
D1	0,55830(580)	0,62628(283)	0,85424(331)	0,796(68)
D2	0,48393(543)	0,63493(192)	0,13835(136)	0,847(61)
D3	0,44795(170)	0,12564(193)	0,13814(139)	0,950(66)
D4	0,84984(181)	0,28423(188)	0,81844(117)	0,873(51)
D5	0,14024(164)	0,00455(184)	0,64769(123)	1,000(53)
D6	0,15270(182)	0,27834(188)	0,17121(138)	1,000(61)
D7	0,14710(0)	0,78550(237)	0,17286(327)	0,874(62)
D8	0,86085(652)	0,48155(216)	0,83833(338)	0,909(63)
D9	0,87573(588)	0,97395(233)	0,85390(333)	0,833(68)
D10	0,28659(556)	0,44931(215)	0,81682(328)	0,951(57)
D11	0,64884(468)	0,13003(226)	0,70861(300)	0,941(54)
D12	0,72637(572)	0,71314(190)	0,69451(317)	1,000(54)
D13	0,58817(571)	0,24972(188)	0,93956(339)	0,912(51)
D14	0,16445(671)	0,81763(227)	0,90319(347)	0,838(56)
D15	0,83009(728)	0,58075(244)	0,59892(399)	0,734(61)
D16	0,52338(512)	0,98305(194)	0,43662(279)	0,946(48)
D17	0,32326(750)	0,52980(287)	0,54606(445)	0,682(47)
D18	0,73914(477)	0,20854(197)	0,46436(309)	0,930(5)

TABLEAU 5.2 – Données cristallographiques de la phase monoclinique du composé $Y_{0,5}Tb_{0,5}Fe_2D_{4,2}$ issues de l'affinement par la méthode Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons mesuré à température ambiante sur 3T2.

5.2 Propriétés magnétiques et magnéto-caloriques

5.2.1 Aimantation en fonction de la température

La figure 5.2 présente les courbes d'aimantation en fonction de la température des composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb) comparées à celle du $YFe_2D_{4,2}$.

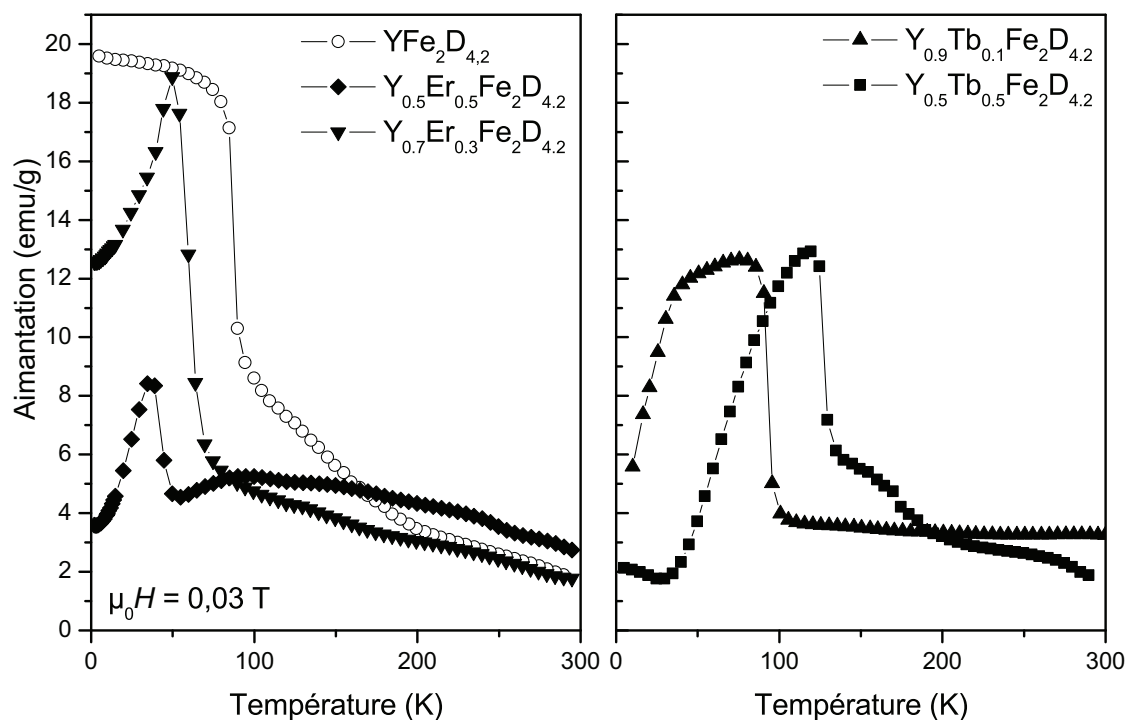


FIG. 5.2 – Aimantation en fonction de la température pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb).

À basse température, l'aimantation des matériaux substitués présente un minimum. En effet, les moments de la terre-rare et du fer sont couplés antiparallèlement et leur évolution en fonction de la température est différente : les moments de la terre-rare diminuent plus rapidement que ceux du fer. Ce minimum correspond à la température T_{comp} à laquelle il y a compensation entre les moments magnétiques des deux types d'éléments. $T_{comp} = 30$ K pour le composé $Y_{0,5}Tb_{0,5}Fe_2D_{4,2}$ cependant, celles des autres deutères n'ont pas pu être mesurées car elles sont inférieures ou proches de 0 K. Tous les composés étudiés présentent une chute brutale de leur aimantation à T_{M0} lors de l'augmentation de la température. Ce changement d'aimantation est lié au passage de l'état ferromagnétique vers l'état antiferromagnétique au cours d'une transition de premier ordre. On constate, sur la figure de gauche, que la substitution de l'yttrium par l'erbium entraîne la diminution de la température de transition, T_{M0} , par rapport au $YFe_2D_{4,2}$ et qu'elle diminue avec l'augmentation du taux de substitution par la terre-rare. Dans le cas des autres composés, présentés sur la figure de droite, T_{M0} augmente avec la quantité de terbium.

5.2.2 Aimantation en fonction du champ magnétique

Afin de déterminer le comportement à basse température des composés des mesures d'aimantation à 2 K, en fonction du champ magnétique ont été effectuées. Les courbes isothermes obtenues sont comparées à celles de $YFe_2D_{4,2}$ figure 5.3.

La substitution de l'yttrium par l'une ou l'autre des terre-rares réduit l'aimantation des composés à bas champ par effet de compensation. Ainsi, pour $\mu_0 H = 2$ T, l'aimantation passe de 104,7 emu/g ($3,9 \mu_B$), pour $YFe_2D_{4,2}$, à 49,7 emu/g ($2,1 \mu_B$) et 23,8 emu/g ($1,1 \mu_B$), respectivement lorsque $x = 0,3$ et $0,5$ dans le cas des échantillons substitués à l'erbium.

La forme des courbes est typique d'une transition métamagnétique. Alors que le com-

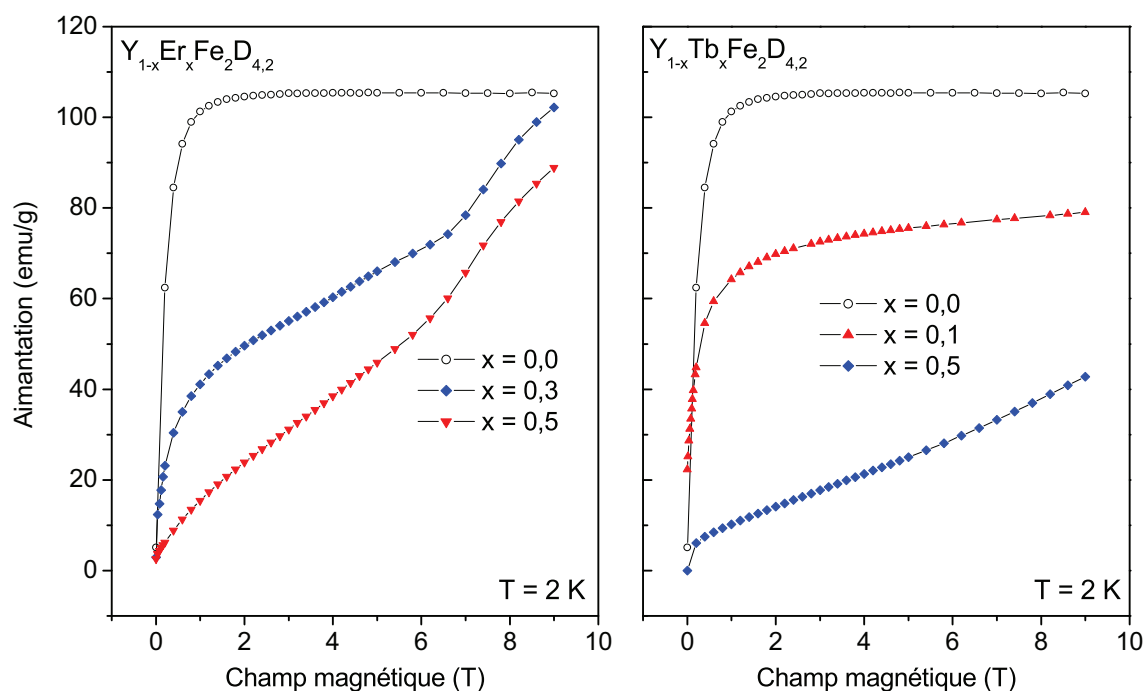


FIG. 5.3 – Courbes d'aimantation isothermes réalisées à 2 K en fonction du champ magnétique pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ avec $R = Er$ et Tb .

posé $YFe_2D_{4,2}$ atteint son aimantation à saturation aux alentours de 1,5 T, l'aimantation des composés substitués continue à croître progressivement, avec le champ magnétique, au-delà de 9 T (qui est le champ maximal que peut atteindre le magnétomètre PPMS utilisé). Dans le cas des composés contenant de l'erbium, un changement de pente apparaît vers 7 T. Cela correspond au retournement des spins magnétiques de la terre-rare de telle sorte qu'ils soient orientés dans la même direction que ceux des atomes de fer. Une étude réalisée sous champ intense a montré qu'à basse température, ce comportement s'explique par une réorientation des moments de l'erbium parallèlement à ceux du fer [124]. Comme on peut le constater sur la figure 5.4 qui montre l'évolution isotherme de l'aimantation sous champs magnétiques intenses pour le composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$, cette dernière continue à croître au-delà de 35 T. Ce qui montre que la saturation n'est toujours pas atteinte.

Des mesures d'aimantation sous champ magnétique ont été réalisées dans une large gamme de températures. Les isothermes obtenus pour les composés $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$ et $Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$ sont présentés respectivement, figures 5.5 et 5.6.

Les courbes possèdent une forme en "S" à la transition et le champ critique H_C augmente avec la température. Ces caractéristiques confirment le caractère métamagnétique de la transition de phase de l'état ferromagnétique à l'état antiferromagnétique. En traçant l'évolution de H_C en fonction de la température grâce à ces courbes on en déduit T_{M0} en extrapolant la température à champ nul (voir figure 5.7).

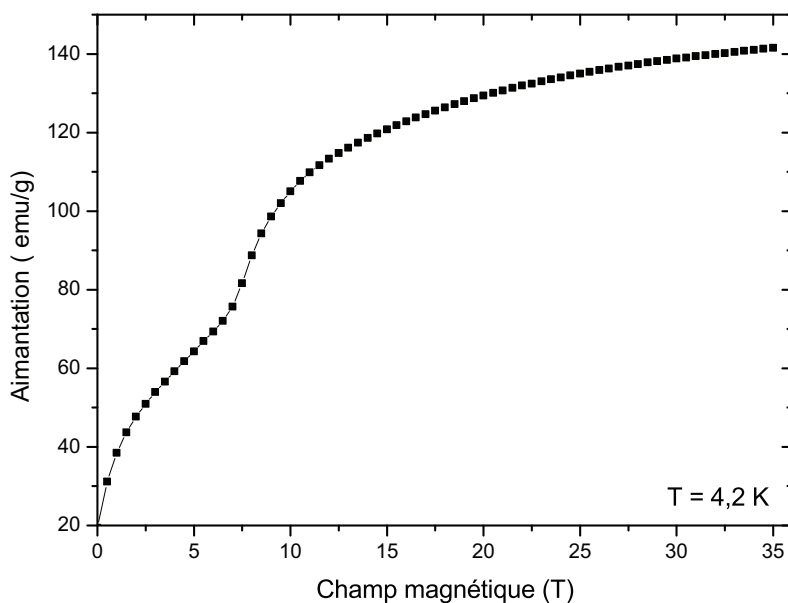


FIG. 5.4 – Courbes d'aimantation isothermes réalisées à 4,2 K en fonction du champ magnétique pour le composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$.

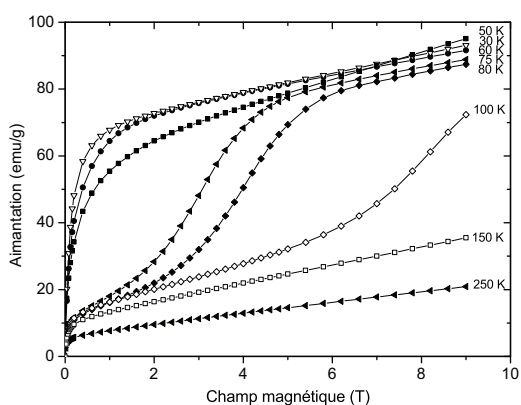


FIG. 5.5 – Courbes d'aimantation isothermes en fonction du champ magnétique pour le composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$.

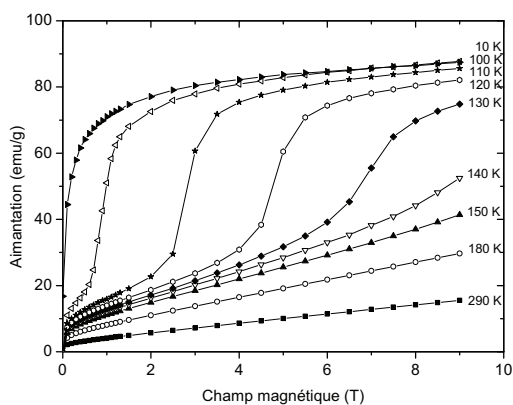


FIG. 5.6 – Courbes d'aimantation isothermes en fonction du champ magnétique pour le composé $Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$.

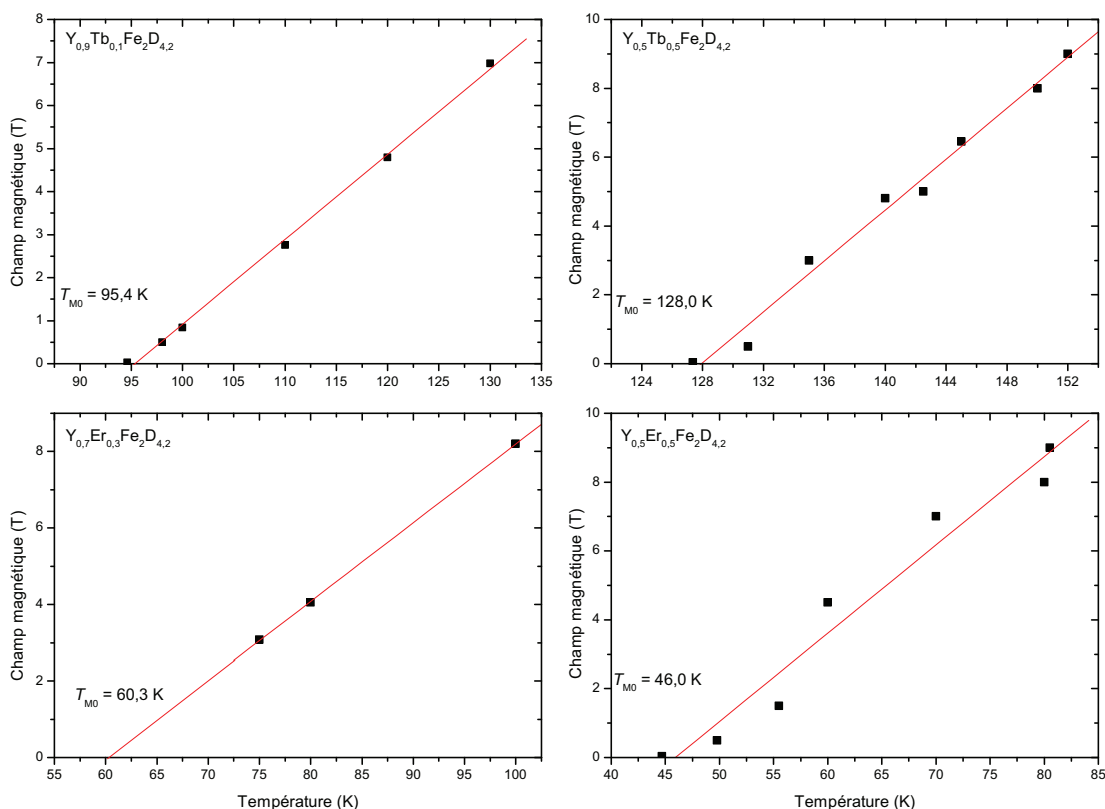


FIG. 5.7 – Champ critique en fonction de la température pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ avec $R = Er$ et Tb . La température de transition T_{M0} est déterminé par l'extrapolation de la température à champ nul.

5.2.3 Calcul de l'effet magnétocalorique

Comme pour les composés précédents, l'effet magnétocalorique a été déterminé par méthode indirecte à partir des courbes d'aimantation isothermes pour chacun des composés substitués. Les résultats que nous avons obtenus sont reportés figure 5.8. Il y sont présentées les variations d'entropie magnétique, ΔS_M en fonction de la température pour des variations de champ allant de 0 à 1 T, 3 T et 5 T pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ avec $R = Er$ et Tb .

Les valeurs de ΔS_M^{\max} des composés substitués sont de l'ordre de celle du gadolinium pur (9,6 J/kg K sous $\Delta\mu_0 H = 5$ T). Les courbes présentent une asymétrie et couvrent une large gamme de températures de 10 K à 30 K. Pour les composés substitués à l'erbium, ΔS_M change de signe à basse températures. Cet effet est d'autant plus grand que le champ magnétique appliqué est important. Cela provient du couplage antiparallèle des sous-réseaux magnétiques du fer et de l'erbium.

La substitution de l'yttrium par l'une ou l'autre des terres-rares tend à diminuer l'effet magnétocalorique (ΔS_M^{\max} diminue de moitié lorsque $x = 0,5$ avec $R = Er$ ou Tb) ainsi que la puissance réfrigérante (RCP) des matériaux (voir tableau 5.3). Cependant cette réduction n'est pas proportionnelle à la quantité d'élément substitué, en effet, la diminution de la valeur de ΔS_M^{\max} et du RCP, quoique faible par rapport au $YFe_2D_{4,2}$, est plus importante pour le $Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$ que pour le $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$.

Le tableau 5.3 récapitule les données obtenues par les mesures magnétiques (ΔS_M^{\max} et RCP) et les analyses par diffraction des neutrons (températures caractéristiques).

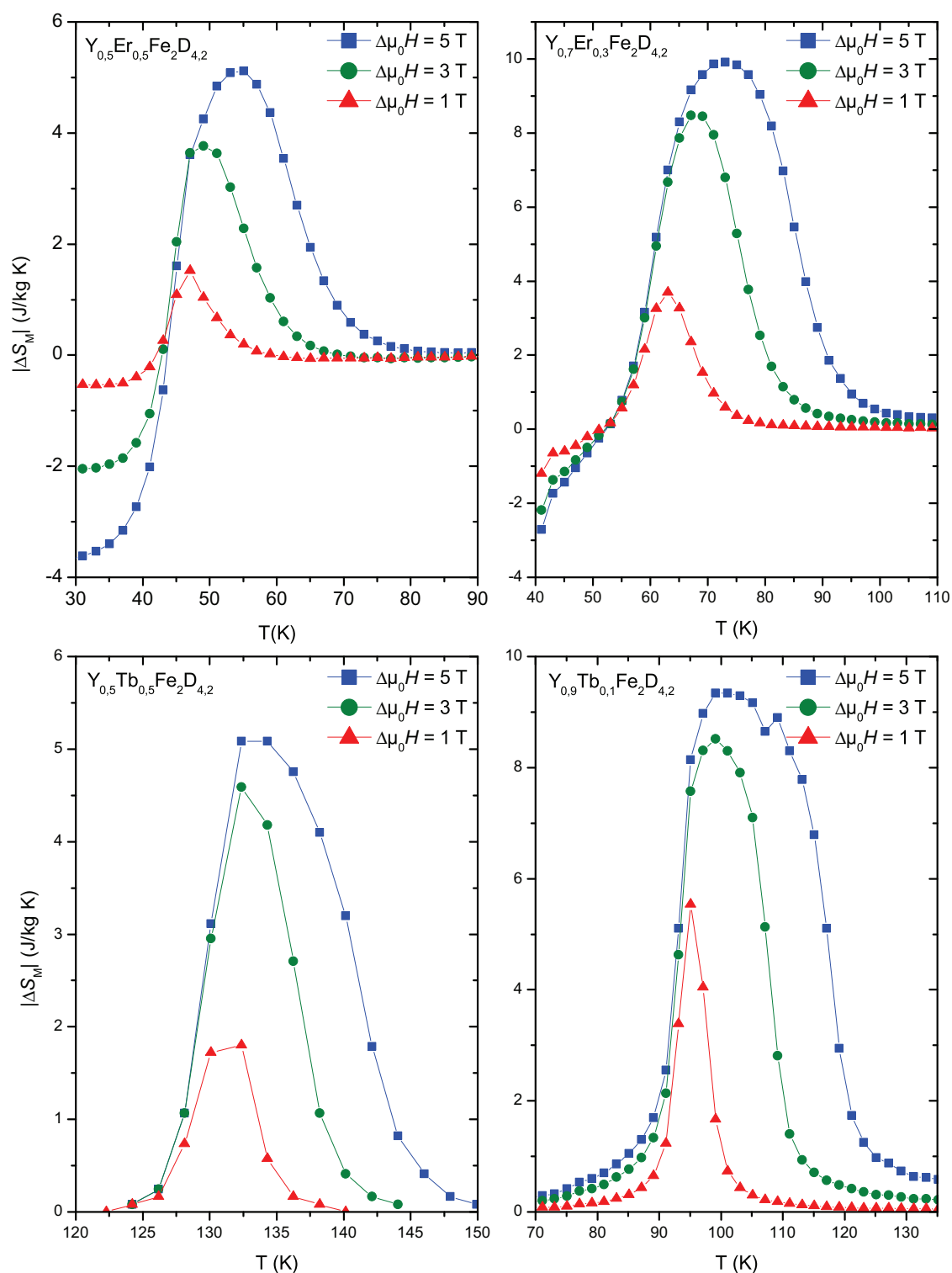


FIG. 5.8 – Variation de l'entropie magnétique, sous des variations de champ magnétique de 0-1 T, 0-3 T et 0-5 T, en fonction de la température pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ avec $R = Er$ et Tb .

Échantillon	T_{M0}^* (K)	T_{M0}^{**} (K)	$-\Delta S_M^{\max}$ (J/kg K)	RCP (J/kg)
$YFe_2D_{4,2}$	84	–	10,8	292
$Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$	63	60	9,9	248
$Y_{0,5}Er_{0,5}Fe_2D_{4,2}$	46	46	5,1	92
$Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$	94	95	9,3	224
$Y_{0,5}Tb_{0,5}Fe_2D_{4,2}$	130	128	5,1	61

TABLEAU 5.3 – Récapitulatif des données magnétiques ($*T_{M0}$ sous $H = 0,03$ T, $**T_{M0}$ extrapolée à $H_C = 0$, ΔS_M^{\max} et RCP pour $\Delta\mu_0H = 0-5$ T) pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb) comparé au $YFe_2D_{4,2}$.

5.2.4 Étude par diffraction des neutrons

Les données présentées dans cette partie proviennent des analyses par diffraction des neutrons réalisées sur D1B. Les figures 5.9 et 5.10 montrent la superposition des diagrammes de diffraction mesurés entre $\approx 1,5$ K et ≈ 300 K respectivement pour les composés $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$ et $Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$.

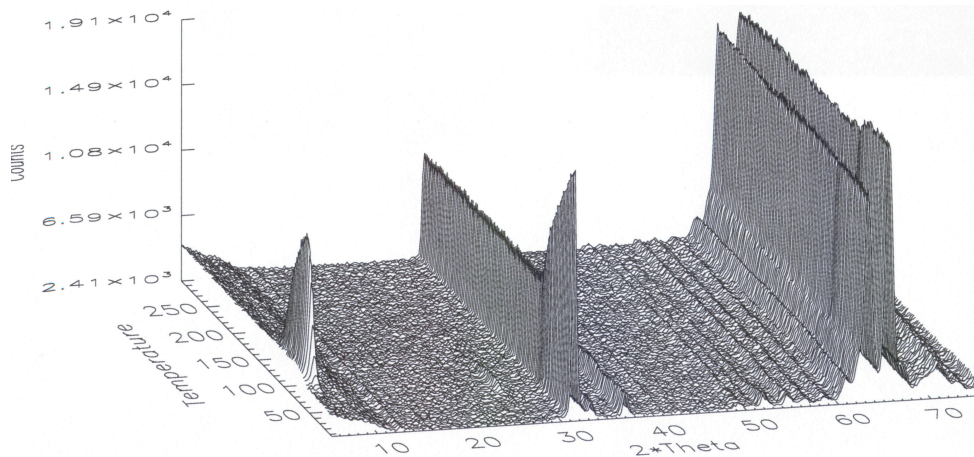


FIG. 5.9 – Diagrammes de diffraction des neutrons en 3D de l'échantillon $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$ mesurés entre 2 K et 300 K sur D1B.

On remarque le comportement général de ces diagrammes en fonction de la température est quasiment identique pour les deux deutérures. Nous prendrons comme exemple l'échantillon substitué à l'erbium de composition $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$.

La figure 5.11 montre l'évolution des paramètres de maille (a, b, c, β) de la structure monoclinique en fonction de la température.

On observe une variation brutale des paramètres de maille aux environs de T_{M0} lorsque la température diminue. La diminution de ces paramètres correspond à l'effet magnétostrictif engendré par la transition métamagnétique (de façon similaire aux composés $LaFe_{13-x}Si_x$ étudiés précédemment) lors du passage de l'état antiferromagnétique vers l'état ferromagnétique.

L'intensité des raies ferromagnétique (100),(041) et de l'erbium (141),(080) s'atténue avec la température jusqu'à s'annuler peu avant T_{M0} tandis que la raie antiferromagnétique (010) commence à apparaître. Après avoir atteint un maximum d'intensité, la raie antifer-

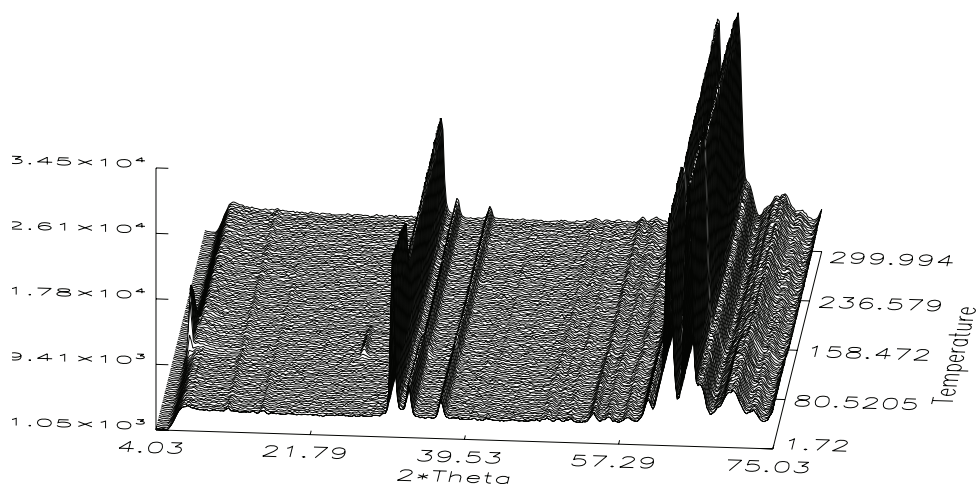


FIG. 5.10 – Diagrammes de diffraction des neutrons en 3D de l'échantillon $Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$ mesurés entre 2 K et 300 K sur D1B.

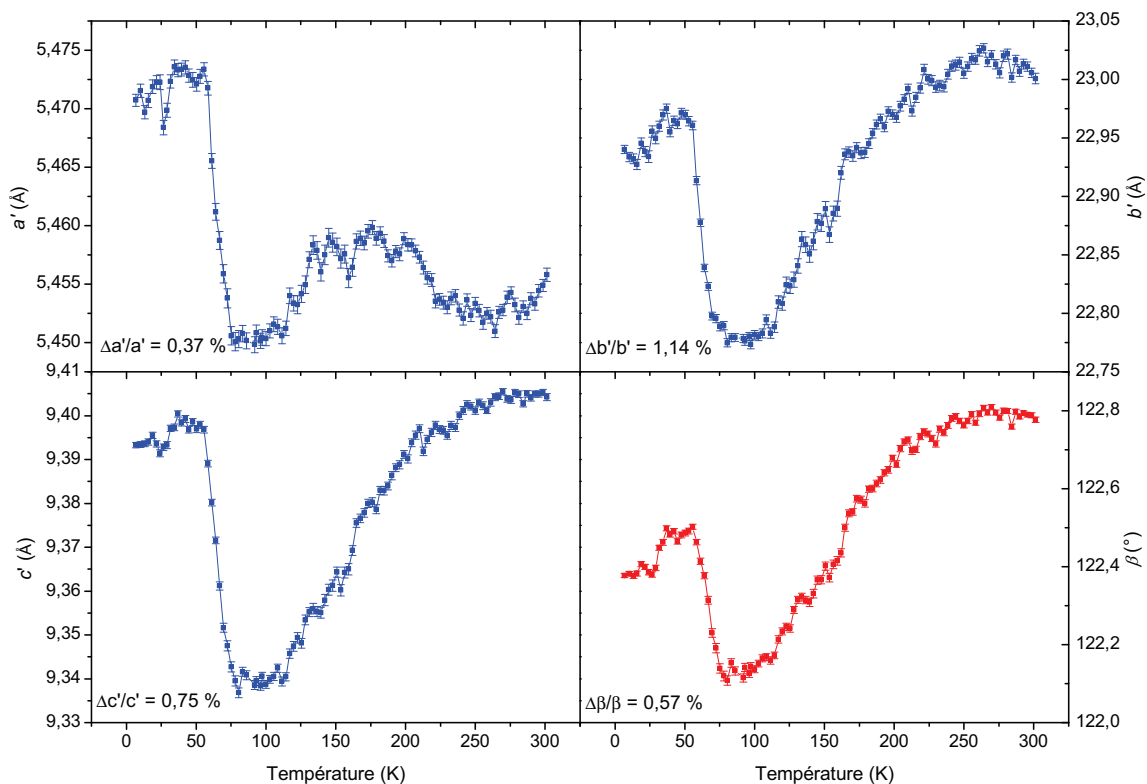


FIG. 5.11 – Évolution des paramètres de maille a , b , c et β du composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$ en fonction de la température.

romagnétique disparaît à son tour à T_N qui correspond à la température au-delà de laquelle le matériau devient paramagnétique. L'expansion volumique brutale ($\Delta V/V = -1,5\%$) qui a lieu exactement lors de la transition de l'état ferromagnétique vers l'état antiferromagnétique est mise en évidence. Ces données permettent d'établir le domaine d'existence en température pour chacun des comportements magnétiques (voir tableau 5.4).

La figure 5.12 présente trois diagrammes mesurés à trois températures distinctes, 301 K, 70 K et 7 K, caractéristiques des trois comportements magnétiques précédemment cités.

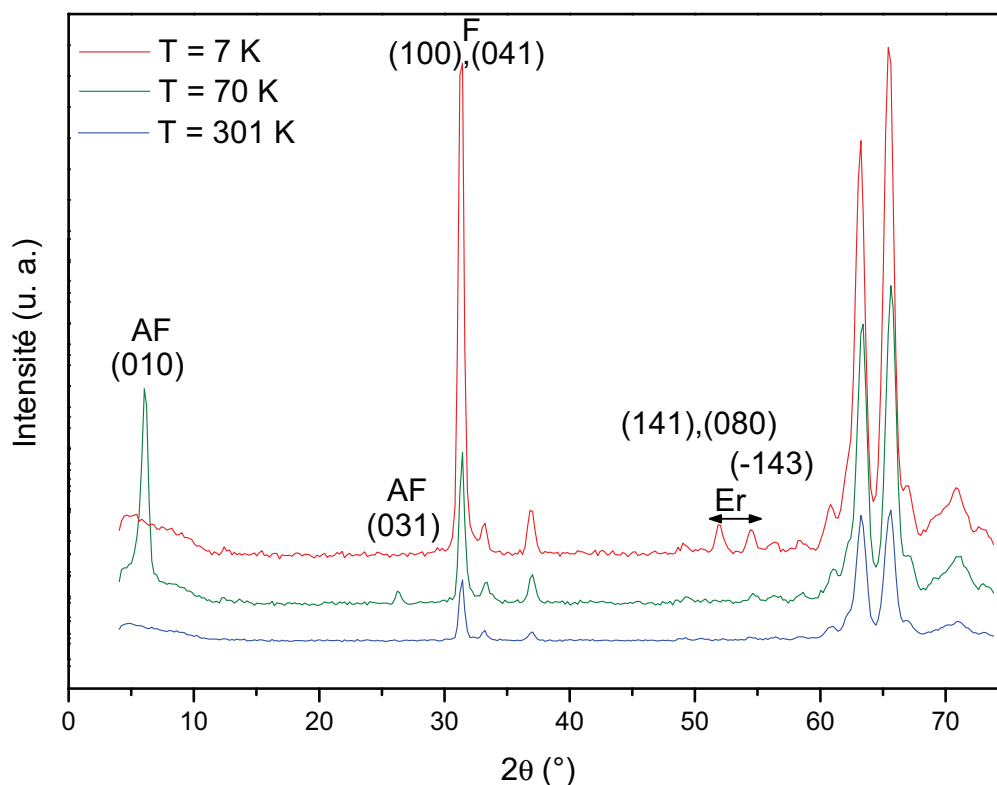


FIG. 5.12 – Diagrammes de diffraction des neutrons pour l'échantillon $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$ réalisés à 301 K, 70 K et 7 K sur D1B.

Les raies du diagramme mesuré à plus haute température (301 K) s'indexent dans une maille monoclinique avec un doublement de la maille selon l'axe b qui est lié à la mise en ordre des atomes de deutérium [123]. Aucune raie supplémentaire n'est observée par rapport au composé deutéré non substitué, l'état est paramagnétique. Le second, à température intermédiaire (70 K), révèle l'apparition de deux raies vers $2\theta = 6,0^\circ$ et $26,3^\circ$ relatives à la phase antiferromagnétique (AF) qui atteignent leur maximum d'intensité à 73 K. En diminuant encore la température, ces raies disparaissent totalement aux alentours de 63 K. Sur le diffractogramme mesuré à basse température (7 K), on observe l'augmentation de l'intensité de certains pics, dont le plus intense est celui situé à $2\theta = 32^\circ$ correspondant à la contribution des moments des atomes de fer et d'erbium (en addition à la contribution nucléaire). Quelques pics apparaissent dans l'intervalle angulaire $50^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. À l'exception de ces derniers pics supplémentaires, ceux existants s'indexent dans la même structure que la phase nucléaire. N'étant pas observé pour le composé $YFe_2D_{4,2}$, l'ensemble des nouvelles raies est attribué à la mise en ordre magnétique de l'erbium. Le matériau est dans sa phase ferrimagnétique (F).

La figure 5.13 met en relation la variation du volume ainsi que celle des principales

raies magnétiques en fonction de la température pour le composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$.

Les différentes températures de transition caractérisant l'apparition et la disparition des phases magnétiques et le rapport des intensités des principaux pics pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb) étudiés sont données tableau 5.4. La température de transition, T_{M0} , a été déterminée par mesures magnétiques (son évolution en fonction de R est discutée partie 5.2) et correspond à la diminution de la raie F et à l'augmentation de la raie AF. T_R est la température à laquelle les moments des atomes de terres-rares s'ordonnent.

Elle correspond à la disparition de la raie (141)(080). Elle est inférieure à T_{M0} pour les composés $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$, $Y_{0,5}Er_{0,5}Fe_2D_{4,2}$ et $Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$ mais largement supérieure dans le cas du $Y_{0,5}Er_{0,5}Fe_2D_{4,2}$. La raie AF atteint son maximum d'intensité à T_{max} . La température T_N correspond à la disparition de la raie AF indiquant le passage vers l'état paramagnétique.

La substitution de l'yttrium par une terre-rare entraîne la diminution de l'intensité relative du pic antiferromagnétique (010) et l'augmentation du pic ferrimagnétique (ou ferromagnétique) (100)(041) (voir tableau 5.4). Cela s'explique par le fait que le dernier contient la contribution magnétique du Fe ainsi que celle de la terre-rare alors que le premier est uniquement lié au sous-réseau du Fe.

Échantillon	T_R (K)	T_{M0} (K)	T_{max} AF (K)	T_N (K)	I_F/I_{Nucl}	I_{AF}/I_{Nucl}
$YFe_2D_{4,2}$		84	90	136	0,6	2,2
$Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$	40	63	73	123	1,8	1,8
$Y_{0,5}Er_{0,5}Fe_2D_{4,2}$	45	46	74	118	2,6	0,5
$Y_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2D_{4,2}$	88	94	104	147	0,5	0,5
$Y_{0,5}Tb_{0,5}Fe_2D_{4,2}$	210	130	135	160	1,4	0,6

TABLEAU 5.4 – Différentes températures caractéristiques (T_R : apparition des pics magnétique de l'Er, T_{M0} : température de transition entre les deux phases magnétiques AF et F, T_{max} : maximum d'intensité du pic AF, T_N : température de transition entre la phase AF et la phase non magnétique) et rapport des intensités pour les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb).

Afin de compléter les résultats obtenus, des analyses complémentaires par diffraction des neutrons sous champ magnétique ont été effectuées sur le diffractomètre E6 pour les échantillons $YFe_2D_{4,2}$ et $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$. Les figures 5.14 et 5.15 montrent l'évolution des pics antiferromagnétique (010) ferromagnétique (ou ferrimagnétique pour le composé contenant de l'erbium) (100)(041) ainsi que la variation angulaire de ce dernier en fonction du champ magnétique à 75 K.

L'étude de l'aimantation sous champ (voir figure 5.5) à 75 K montre que la transition de phase de l'état AF à F a lieu pour $H_C = 3$ T. Ce champ correspond à l'intersection entre l'intensité des raies AF et F et également à une diminution en 2θ (de $0,07^\circ$) de la position du pic F témoignant de l'expansion volumique liée à la transition métamagnétique des électrons itinérants. Comme on peut le constater, l'intensité des raies magnétiques du composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$ suit une évolution comparable à celle du $YFe_2D_{4,2}$:

- transition AF-F induite par l'augmentation de H ,
- la valeur de H_C correspond à l'intersection entre les raies AF et F,
- la transition métamagnétique est accompagnée d'une expansion volumique.

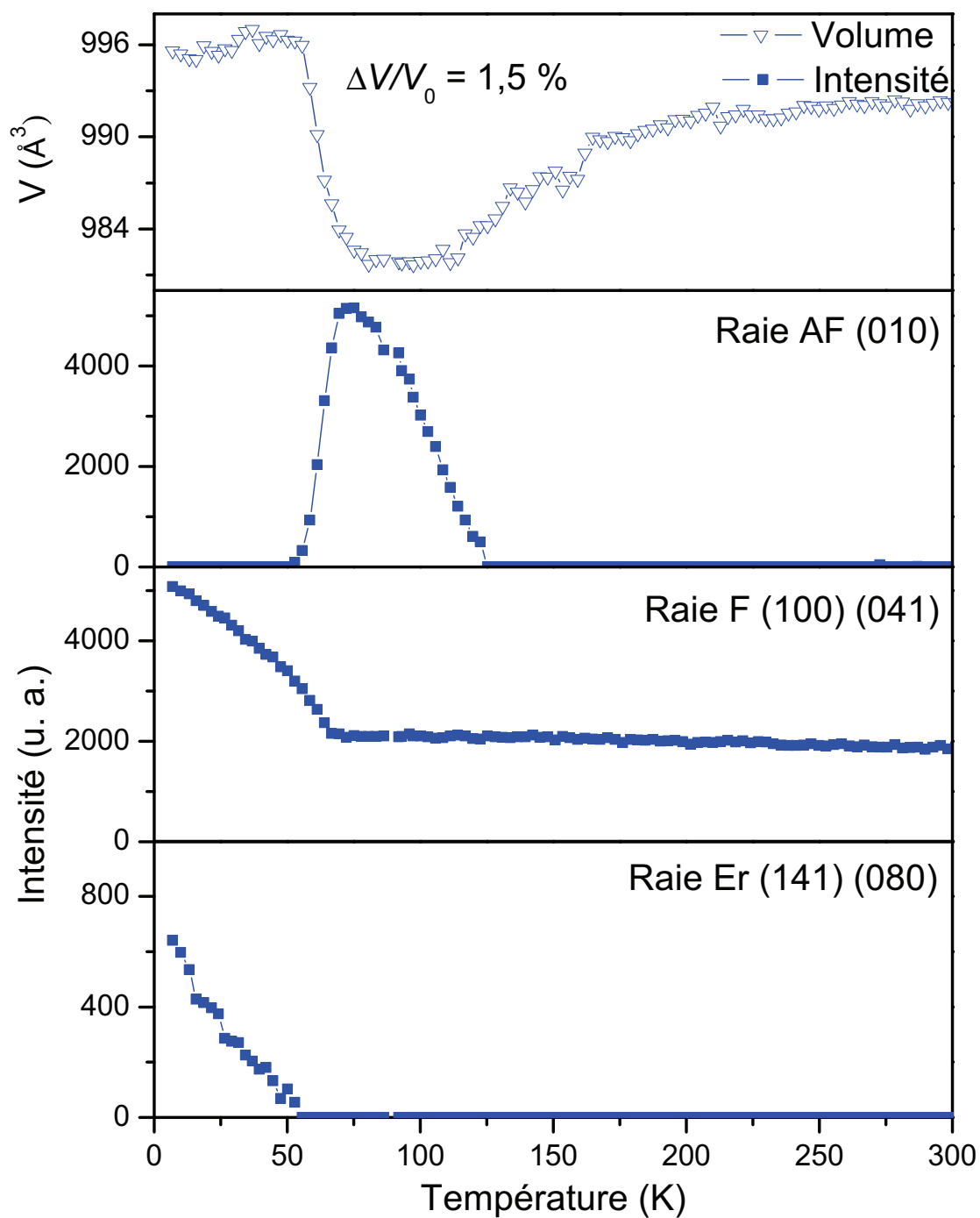


FIG. 5.13 – Évolution des principales raies magnétiques comparée à la variation du volume en fonction de la température pour le composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$.

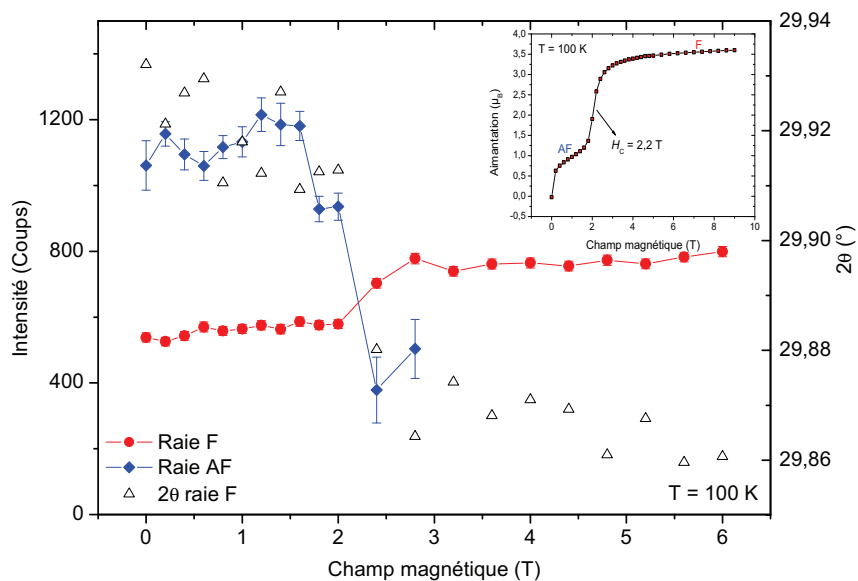


FIG. 5.14 – Évolution des principales raies magnétiques (AF et F) et variation angulaire de la raie F en fonction du champ magnétique à 100 K pour le composé $YFe_2D_{4,2}$.

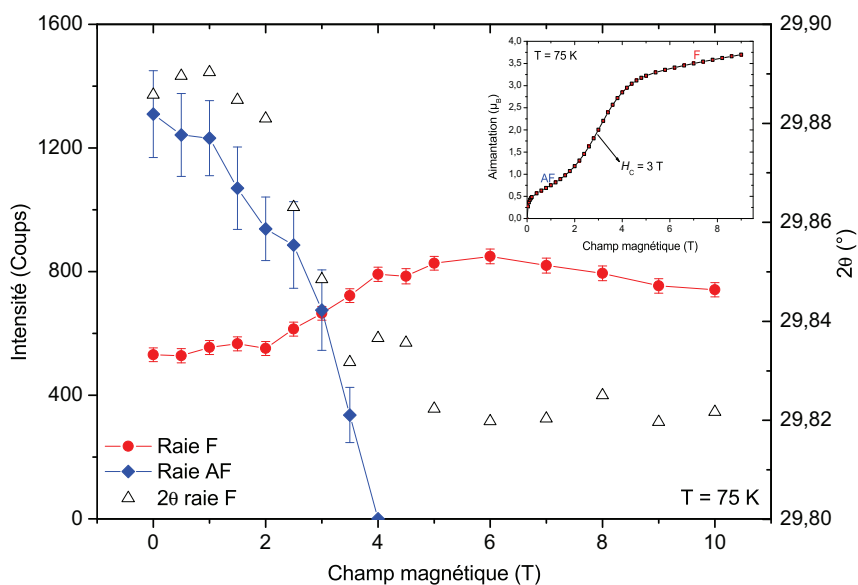


FIG. 5.15 – Évolution des principales raies magnétiques (AF et F) et variation angulaire de la raie F en fonction du champ magnétique à 75 K pour le composé $Y_{0,7}Er_{0,3}Fe_2D_{4,2}$.

Cela implique que la transition de phase de l'état AF à F est due aux atomes de fer, les atomes d'erbium n'y jouent aucun rôle direct.

5.3 Conclusion

Nous avons montré l'influence de la substitution de l'yttrium par une terre-rare dans les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb). Les données obtenues lors des mesures magnétiques permettent de conclure que la substitution de l'yttrium par une terre-rare entraîne soit la diminution (dans le cas de l'erbium), soit l'augmentation (dans le cas du terbium) de la température de transition T_{M0} . Ainsi on constate que pour augmenter T_{M0} , il est nécessaire de substituer l'yttrium par une terre-rare qui entraîne une augmentation de volume de maille, comme pour le cas du terbium (voir figure 5.16). De plus, nous avons déduit de cette figure que le changement de pente pour $x \geq 0,3$ indique que le champ moléculaire du terbium influence également la température de transition.

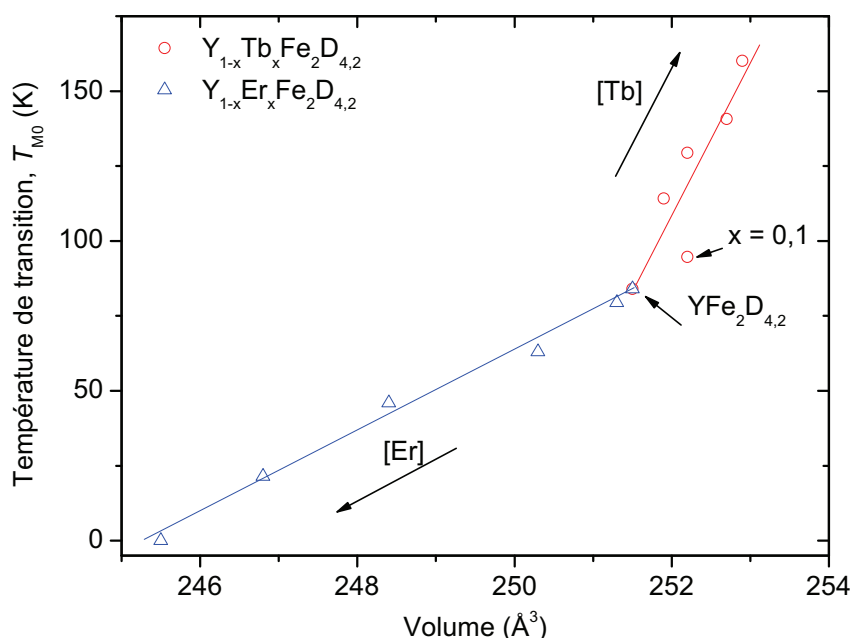


FIG. 5.16 – Évolution de T_{M0} en fonction du volume pour les composés $Y_{1-x}Er_xFe_2D_{4,2}$ et $Y_{1-x}Tb_xFe_2D_{4,2}$.

Nous avons constaté que lorsque le taux de substitution de l'yttrium par une terre-rare augmente l'EMC décroît rapidement. Pour le terbium cette diminution s'explique par l'interaction d'échange importante entre les sous-réseaux fer et terbium au dessus de T_{M0} . Dans le cas de l'erbium, cela peut se justifier par l'anisotropie induite par la terre-rare qui pourrait aussi influencer la variation d'entropie magnétique comme le montre la contribution positive de ΔS_M à basse température.

Un compromis doit donc être trouvé entre les effets magnétovolumiques qui augmentent T_{M0} et la contribution de la terre-rare qui influence le comportement du sous-réseau du fer responsable de la transition magnéto-calorique.

Conclusion et perspectives

Nous nous sommes intéressés aux composés de type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ car ils présentent un effet magnétocalorique géant, supérieur à celui des matériaux de références à base de gadolinium utilisés dans la plupart des démonstrateurs de réfrigérateur magnétique. Leurs propriétés magnétiques et magnétocaloriques sont facilement ajustables en modifiant le rapport Fe/Si, en substituant le fer par un autre métal de transition ou en procédant à l'insertion d'éléments légers. De plus, les matériaux qui les constituent sont peu chers et abondants, ce qui en font de bons candidats comme matériaux réfrigérants pour l'application à la réfrigération magnétique. Nous avons également élargi notre étude à la détermination des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de nouveaux matériaux magnétocaloriques : les deutérides $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{D}_{4,2}$ ($R = \text{Er}$ et Tb).

Notre premier objectif était de trouver un moyen moins énergivore pour l'obtention des composés monophasés $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ de structure cubique de type NaZn_{13} . En effet, les travaux reportés sur ces composés montrent que pour parvenir à ce résultat, l'utilisation de traitements d'homogénéisation très longs ou à très haute température est nécessaire lorsque ces derniers sont synthétisés par méthodes classiques de fusion. Nous avons donc décidé d'élaborer ces composés par broyage mécanique à haute énergie, ce qui jusqu'à ce jour, n'avait pas encore été fait. Grâce aux analyses structurales réalisées par diffraction des rayons X, nous avons constaté que le produit brut de broyage est composé d'une phase amorphe et de la solution solide Fe- α . Il a été alors nécessaire de procéder à un recuit pour obtenir la phase 1:13. Les résultats des affinements Rietveld des données de diffraction montrent que la phase de type NaZn_{13} commence à cristalliser entre 973 K et 1123 K, mais reste minoritaire par rapport au Fe- α . Ce n'est qu'à partir de 1373 K que les fractions volumiques des phases secondaires sont réduites de façon significative et que la quantité de la phase cubique de type NaZn_{13} atteint un pourcentage massique compris entre 92 et 98 %.

Nous avons pu déterminer qu'un recuit de 30 minutes à 1373 K est suffisant pour l'obtention d'un composé quasi-monophasé 1:13, alors qu'il faut compter 30 jours à la même température dans le cas des composés massifs. Nous en avons conclu que la taille nanométrique des grains engendrés par la mécanosynthèse favorise la formation de la phase cubique 1:13 en augmentant sa cinétique de diffusion lors du traitement thermique.

Cependant, nous avons observé la présence systématique de phases secondaires telles que l'oxyde de lanthane La_2O_3 et la solution solide (Fe,Si)- α dans l'ensemble des échantillons réalisés, certainement dû au fait que la formation de la phase cubique 1:13 n'est pas thermodynamiquement favorable. Néanmoins, le broyage mécanique à haute énergie permet de s'affranchir de la phase LaFeSi qui cristallise dans le cas des échantillons massifs.

Les résultats sur les propriétés magnétiques, présentés chapitre 3, montrent que les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ avec $1,2 \leq x \leq 2,2$ broyés et recuits présentent un comportement

magnétique équivalent aux composés massifs étudiés dans la littérature. Ils possèdent une transition métamagnétique des électrons itinérants induite par le champ ou par la température aux alentours de leur température de Curie. Nous avons pu vérifier que la température d'ordre est fonction du rapport Fe/Si. Ainsi, plus il diminue, c'est-à-dire plus la concentration en silicium augmente, plus T_C augmente (T_C augmente de 190,4 K à 242,4 K lorsque x varie de 1,2 à 2,2). Le calcul des distances interatomiques nous a permis de constater que cette augmentation ne correspond pas à un effet volumique car elles restent constantes pour la gamme de composition étudiée. Nous en avons déduit que ce phénomène est dû à la modification de la structure électronique du fer par la création de nouvelles liaisons Fe–Si.

Cependant, alors que la littérature présente un phénomène d'hystérèse thermique sur l'aimantation d'environ 1 K, celui des échantillons intermétalliques est, en moyenne, de l'ordre de 6 K pour les composés tels que $x < 1,7$ et d'environ 3 K pour ceux plus riches en silicium. Nous avons également calculé l'effet magnétocalorique des composés intermétalliques *via* les courbes d'aimantation isothermes. Ils présentent un EMC géant qui diminue avec la concentration en silicium, conformément à la littérature, variant de 24,4 J/kg K à 2,3 J/kg K lorsque x varie de 1,5 à 2,2 pour une variation de champ magnétique de 0–2 T. La substitution du fer par le silicium, qui est diamagnétique, a pour conséquence d'atténuer progressivement le moment magnétique total par atome de fer, d'où l'affaiblissement de la valeur de ΔS_M . D'autre part, l'évolution de la forme des pics qui deviennent plus larges et aplatis lorsque $x > 1,6$, montre une diminution du métamagnétisme au fur et à mesure que la concentration en silicium augmente et par conséquent la diminution de l'EMC.

Ainsi, nous avons pu démontrer que la mécanosynthèse représente une méthode de synthèse énergétiquement économique par rapport aux méthodes de fusion classiques car il est possible d'obtenir des échantillons quasi-monophasés à moindre température pour des temps de recuit plus courts (30 min au lieu de 30 jours) possédant des propriétés magnétiques équivalentes aux composés massifs. Ce qui peut s'avérer intéressant pour une production industrielle.

Notre deuxième objectif était d'améliorer les propriétés magnétocaloriques des composés intermétalliques obtenus. Pour cela, nous avons procédé d'une part à l'insertion d'atomes d'hydrogène en utilisant la méthode de Sievert et d'autre part, à l'insertion d'atomes de carbone par réaction à l'état solide. Ces procédés se sont avérés comme étant des moyens efficaces pour augmenter la température d'ordre à des valeurs proches de l'ambiante. Les analyses par diffraction des rayons X effectuées sur les échantillons hydrogénés et carburés confirment que la structure cubique de type NaZn_{13} est conservée après insertion. Le volume de maille dépend d'une part de la concentration et d'autre part de la nature des éléments insérés, en particulier de leur rayon atomique. Pour un taux d'insertion donné, le volume de maille et par conséquent T_C augmentent davantage avec le carbone qu'avec l'hydrogène, mais en contrepartie la concentration maximale de carbone insérée est plus faible que celle de l'hydrogène.

Dans le cas des composés hydrogénés, la température de Curie atteint 281,7 K lorsque $y = 0,86$ sous un champ magnétique de 0,01 T pour le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}\text{H}_y$ soit une augmentation de ≈ 79 K par rapport à l'intermétallique. Cette augmentation de T_C s'explique par l'accroissement des distances Fe–Fe. Mais bien que la nature de la transition métamagnétique des électrons itinérants ne soit pas modifiée lors de l'ajout d'hydrogène,

les hydrures présentent une légère diminution de leur variation d'entropie magnétique par rapport au composé de départ. Ainsi, celle de l'intermétallique $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ ($\Delta S_M = 16,5 \text{ J/kg K}$) varie à 8,6, 9,8 et 11,1 J/kg K, sous une variation de champ magnétique de 0–2 T, quand sa capacité en atomes d'hydrogène atteint respectivement 0,21, 0,41 et 0,86 H/f.u. Malgré cette diminution de l'effet magnéto-calorique, qui reste quand même supérieur à celui des alliages à base de gadolinium utilisés comme matériaux réfrigérants, l'augmentation de la température de Curie aux alentours de la température ambiante fait que les hydrures de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ constituent de bons candidats pour la réfrigération magnétique à température ambiante.

Cependant, l'insertion d'atomes de carbone, bien qu'augmentant de façon considérable la température de Curie, entraîne la déstabilisation de la phase 1:13 et donc la précipitation de phases secondaires. Ceci pourrait expliquer la réduction du métamagnétisme à la transition et par conséquent, la diminution de l'effet magnéto-calorique. Les mesures magnétiques effectuées ont montré une nette augmentation de la température de transition après carburation de 63 % et 26 % respectivement pour les composés $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{0,7}$ ($T_C = 321,3 \text{ K}$) et $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ ($T_C = 316,4 \text{ K}$) par rapport à celles de leurs échantillons de départ respectifs ($T_C = 196,6 \text{ K}$ et $242,4 \text{ K}$). D'après le calcul des distances interatomiques, nous en avons déduit que la cause de l'augmentation de la température de Curie est identique à celle des composés hydrogénés. Pour une variation de champ magnétique donnée, les mesures magnétiques montrent une réduction de 40 % de la valeur de ΔS_M pour le carbure $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}\text{C}_{0,5}$ ($\Delta S_M = 1,4 \text{ J/kg K}$ pour $\Delta\mu_0 H = 2 \text{ T}$) par rapport à l'intermétallique de départ ($\Delta S_M = 2,3 \text{ J/kg K}$). Selon la littérature, le caractère métamagnétique des électrons itinérants diminue jusqu'à disparaître avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone ; les valeurs de ΔS_M calculées le confirme. Par conséquent, l'insertion uniquement d'atomes de carbone dans les intermétalliques $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ne pourrait mener à la réalisation de matériaux magnétiques pour l'application de la réfrigération magnétique à température ambiante.

Outre le fait de répondre à l'objectif qui était d'améliorer les propriétés magnéto-caloriques des composés intermétalliques, les analyses par diffraction des neutrons réalisées sur certains composés deutérés et carburés, nous ont permis de déterminer l'évolution thermique des paramètres cristallographiques (paramètre de maille, distances interatomiques, taux d'occupation, positions atomiques) et des moments magnétiques par atome de fer. Dans la littérature, une légère ambiguïté existait quant aux sites ($24d$ ou $48f$) occupés par les atomes interstitiels. En calculant les distances interatomiques à partir des données obtenues par les analyses de diffraction des neutrons et en prenant en considération l'agitation thermique des atomes lors des affinements, nous avons pu déterminer avec précision que les atomes interstitiels (H,C) occupent les sites $48f$. Les diagrammes de diffraction obtenus de part et d'autre de T_C permettent de confirmer que la transition a lieu d'un état paramagnétique vers un état ferromagnétique. L'affinement Rietveld de ces données montre que les matériaux présentent une expansion volumique anormale juste en dessous de leur température d'ordre. Cet effet magnétovolumique, commun aux composés de type Invar, permet à nouveau de confirmer l'occurrence d'une transition métamagnétique des électrons itinérants.

Nous avons également été en mesure de compléter les données de la littérature concernant les propriétés d'hydrogénation des composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ sous pression d'hydrogène comprise entre 0–10 bar. Les composés hydrogénés réalisés se sont avérés très stables.

Le comportement atypique des hydrures a été mis en évidence. Les courbes isothermes pression – compositions semblent présenter un plateau d'équilibre à très basse pression lequel est indétectable car la limite de mesure des capteurs est alors atteinte. Nous avons montré que la phase 1:13 forme des hydrures stables à basse température. Leur cinétique d'absorption est relativement rapide, il faut moins d'une heure pour atteindre leur capacité d'absorption maximale (inférieure à 2 H/u.f. soit 0,14 H/M sous $P_{H_2} = 10$ bar). Nous avons pu constater que cette cinétique d'absorption diminue avec la concentration en atomes de silicium. Les travaux menés par S. Rundqvist ont permis de fournir une explication à ce phénomène. En effet, l'une des caractéristiques cristallographiques des systèmes métal de transition – élément p – hydrogène est que les atomes d'hydrogène occupent préférentiellement les sites les plus distants des éléments p , donc du Si.

Les composés $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4,2}$ ($R = Er$ et Tb) ont été étudiés. Ils cristallisent dans une structure monoclinique dérivée de l'abaissement de symétrie de la structure cubique C15 de l'intermétallique provoqué par l'insertion d'atomes d'hydrogène (deutérium) et présentent un métamagnétisme des électrons itinérants. Nous avons observé l'influence de la substitution de l'yttrium par une terre-rare. La substitution de l'yttrium par l'erbium dont le rayon atomique est inférieur, entraîne la diminution du volume de maille. Au contraire, lorsque l'on utilise le terbium qui possède un rayon atomique plus grand que celui de l'yttrium, le volume de maille augmente. Nous avons remarqué que ces deux effets antagonistes jouent un rôle dans l'évolution de la température de transition métamagnétique T_{M0} . En effet, cette dernière diminue avec la substitution par l'erbium alors qu'elle augmente avec le taux de substitution du terbium. Dans les deux cas, lorsque le composé est faiblement substitué, la valeur de ΔS_M reste quasiment inchangée par rapport au composé non substitué ($\Delta S_M = 10,8$ J/kg K pour $\Delta\mu_0H = 5$ T). Cette dernière diminue de moitié quand la moitié de l'yttrium est substitué par l'erbium ou le terbium ($\Delta S_M = 5,1$ J/kg K pour $\Delta\mu_0H = 5$ T dans les deux cas). Grâce aux analyses par diffraction des neutrons, nous avons pu estimer l'effet magnétostrictif induit lors de la transition métamagnétique de l'état antiferromagnétique à l'état ferro ou ferrimagnétique. Nous sommes parvenus à décrire l'évolution des différentes phases magnétiques en fonction de la température (ce que ne permet pas la seule réalisation de mesures magnétiques).

La température d'ordre de ces composés reste très en dessous de la température ambiante même après substitution, et le fait que leur variation d'entropie magnétique diminue considérablement pour d'importants taux de substitution font que l'utilisation de ces matériaux comme matériaux réfrigérants à température ambiante n'est pas envisageable. Cependant, il est intéressant d'en étudier les propriétés magnétiques et magnétocaloriques d'un point de vue fondamental pour la compréhension des différents phénomènes régissant le comportement de ce type de composé.

Plusieurs aspects restent à être abordés. D'un point de vue synthèse des composés intermétalliques, il serait intéressant de procéder au compactage des produits de broyage avant de procéder au traitement de recuit. Du fait de l'intime contact des grains, cela augmenterait la cohésion entre eux. Ainsi, il serait peut être possible de réduire les temps et même la température de recuit. La méthode de carburation utilisée ne permet pas de s'assurer de la concentration exacte en atomes de carbone inséré. Il serait alors utile de pouvoir déterminer les propriétés de carburation de la phase 1:13. Une analyse chimique pourrait y contribuer.

Concernant les propriétés magnétiques et magnétocaloriques, il serait utile de compléter ces travaux en procédant à des analyses par spectroscopie Mössbauer. Cela permettrait d'avoir accès à des renseignements locaux sur les noyaux des atomes magnétiques tels que leur moment magnétique effectif qu'il serait possible de comparer avec les résultats obtenus par diffraction des neutrons et mesures magnétiques. Dans l'optique d'accroître nos connaissances sur les comportements magnétiques des matériaux de type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ élaborés par broyage mécanique à haute énergie, il serait intéressant de procéder à des mesures directes des grandeurs quantitatives de l'EMC. L'écart type entre les deux méthodes de mesure de cet effet pourrait en être déduit. De plus, un coefficient de proportionnalité entre la variation d'entropie magnétique et de température adiabatique pourrait être obtenu.

D'autre part, l'étude de l'influence de la substitution du fer par un autre élément de transition pour les composés obtenus par mécanosynthèse permettrait d'étoffer nos connaissances. Pour pouvoir être utilisé comme matériau réfrigérant, l'effet magnétocalorique doit être important sur une large gamme de température. Il serait intéressant d'élargir cette étude à la réalisation d'un matériau possédant ces caractéristiques. Cela peut être accompli en combinant la substitution du fer par un élément de transition et de l'insertion combinée ou non de carbone et d'hydrogène. Ainsi, il serait possible de mettre au point un prototype afin d'étudier la faisabilité d'un réfrigérateur magnétique utilisant ce type de matériau. Pour cela, il faudrait trouver le moyen de compacter les poudres de façon à avoir des matériaux mécaniquement résistants pour cette application.

Les propriétés d'hydrogénation restent à être complétées. De ce fait, procéder à des mesures d'isothermes pression – composition à très basse et haute pressions et à basses températures ne serait pas sans intérêt. De plus, une étude de thermodésorption permettrait d'apprécier de façon plus précise la désorption des composés hydrogénés en fonction de la température. En effet, il est important de connaître avec précision la stabilité thermique de ces composés pour leur utilisation comme matériaux réfrigérants, même si les températures de fonctionnement sont proches de l'ambiante, la libération d'hydrogène dans des conditions accidentelles pourrait être lourde de conséquence.

Il serait également digne d'intérêt, d'un point de vue plus fondamental, de poursuivre l'étude sur les composés de type $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2$. L'influence d'autres terres-rares sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques pourrait être étudiée. L'insertion de d'autres types d'atomes interstitiels pourrait également être envisagée pour en étudier les effets sur les propriétés structurales et magnétiques. Même si ces composés ne paraissent pas être de bons candidats pour leur utilisation dans des réfrigérateurs magnétiques à température ambiante, ils peuvent tout de même être utilisés comme matériaux réfrigérants pour basse température car ils possèdent également un EMC géant. Ainsi, comme pour les autres composés, la réalisation de prototypes est à prendre en considération.

Cette étude fournit, une fois de plus, la preuve que la réfrigération magnétique n'est pas qu'une vue de l'esprit. L'intérêt accru pour la réalisation de dispositifs de réfrigération magnétique nous permet d'espérer que sa mise au point pour une application industrielle puisse prochainement aboutir.

Annexes

Publications

Structural and magnetic properties of magnetocaloric $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds synthesized by high energy ball-milling

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais
Intermetallics, 18, (2010), 2301–2307

Propriétés magnétocaloriques des composés $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2(\text{H,D})_{4,2}$ ($\text{R} = \text{Gd, Tb, Er}$)

V. Paul-Boncour, M. Phejar, T. Mazet, O. Isnard, C. V. Colin
Proceeding de Matériaux 2010, (2010), Nantes, France

Magnetocaloric properties of $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2(\text{H,D})_{4,2}$ compounds ($\text{R} = \text{Gd, Tb, Er}$)

V. Paul-Boncour, T. Mazet, M. Phejar, O. Isnard, C. V. Colin
Proceeding of Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, (2010), Baotou, China

Communication orale

Giant isotope effect on the metamagnetic properties of $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2(\text{H,D})_{4,2}$ ($\text{R} = \text{Er, Tb}$) compounds

M. Phejar, V. Paul-Boncour
First Joint BER II and BESSY II Users Meeting, 12-13th november 2009, Helmholtz-Zentrum Berlin, Germany (conférence invitée)

Étude de matériaux de type $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ pour la réfrigération magnétique

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais
Journée des doctorants, 11 février 2010, ICMPE, Thiais, France

Étude de matériaux de type $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ pour la réfrigération magnétique

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais
Doctoriales de l'Université Paris-Sud Orsay, 9–13 février 2009, Dourdan, France (Prix de la meilleure présentation)

Communications par affiches

Étude des propriétés magnétocaloriques des composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ synthétisés par broyage mécanique, de leurs hydrures et carbures

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais

Materiaux 2010, 18-22nd october 2010, Nantes, France

Metallurgical and magnetocaloric study of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ compounds synthesized by high energy ball-milling

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais

Solid Compounds of Transition Elements 2010, 5-10th september 2010, Annecy, France

Magnetocaloric properties of $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2(\text{H,D})_{4.2}$ compounds ($R = \text{Gd, Tb, Er}$)

V. Paul-Boncour, T. Mazet, M. Phejar, O. Isnard, C. Colin

Gordon Research Conferences, 12-17th july 2009, Lucca (Barga), Italy

Propriétés magnétocaloriques des composés de type $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}(\text{H,C})_y$

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais

Contribution of Symmetries in Condensed, 11-18th may 2009, Presqu'île de Giens, France

Étude de nouveaux matériaux de type $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}(\text{H,C})_y$ pour la réfrigération magnétique à température ambiante

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais

École de cristallographie, SOLEIL, 3-7th november 2008, Gif-sur-Yvette, France

Étude de nouveaux matériaux de type $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ pour la réfrigération magnétique

M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais

3rd edition of School Energy Research, 9-14th march 2007, Frejus, France



Contents lists available at ScienceDirect

Intermetallics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/intermet

Structural and magnetic properties of magnetocaloric $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds synthesized by high energy ball-milling

M. Phejar*, V. Paul-Boncour, L. Bessais

CMTR, ICMPE, UMR7182, CNRS – Université Paris-Est Créteil, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 February 2010

Received in revised form

26 July 2010

Accepted 28 July 2010

Available online 21 August 2010

Keywords:

A. Magnetic intermetallics

B. Crystallography, magnetic properties

C. Mechanical alloying and milling

G. Magnetic applications

ABSTRACT

The structural and magnetic properties of the $\text{LaFe}_{11.3}\text{Si}_{1.7}$ alloy synthesized by arc-melting and the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$) series synthesized by high energy ball-milling (BM) have been investigated. The X-ray diffraction (XRD) results show that an almost single 1:13 phase is obtained by BM. No secondary LaFeSi phase was observed for ball-milled samples, which is not the case for the arc-melting synthesis. Moreover, only 30 min of heat treatment are needed for ball-milled $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alloys in order to obtain single phase compounds (30 days in the case of arc-melted compounds). The study of the magnetic properties revealed that the Curie temperature increases with the Si content whereas the magnetic entropy variation decreases. The latter are respectively associated with a change of the Fe–Fe exchange energy and a magnetic dilution caused by the substitution of a ferromagnetic element by a diamagnetic one. It is shown in this paper that BM compounds display similar magnetic behavior as the corresponding bulk alloys. This means that this way to prepare $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds with giant magnetocaloric effect is cost-effective.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

One of the environmental issues today is the depletion of the ozone layer. Although several protocols (Kyoto, Montreal) have been adopted, no efficient solution has been found to decrease the amount of greenhouse gas released in the atmosphere by human activities. The chemicals used as refrigerant in conventional vapor compression refrigeration could escape into the environment causing the depletion of the ozone layer and enhancing the greenhouse effect. Room temperature magnetic refrigeration based on the magnetocaloric effect (MCE) is an alternative to the conventional cooling. This technology presents many advantages such as high refrigeration efficiency, reliability, low noise and environment-friendly [1]. The MCE is an intrinsic property of magnetic materials which was originally discovered in iron by Warburg [2]. This effect can be used in many magnetocaloric devices like magnetic heat pumps, magnetic energy conversion machines or magnetic refrigerators [3]. In the latter, the MCE is related to an isothermal magnetic entropy change as well as an adiabatic temperature change of a magnetic material upon application of a magnetic field. Much interest has been carried on $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds with cubic NaZn_{13} type structure since the

discovery of their giant magnetocaloric effect associated with low cost [4]. For a Si content in the range of $1.3 \leq x \leq 2.2$, these materials exhibit a large entropy magnetic variation around 200 K which is caused by an itinerant electron metamagnetic (IEM) transition [5,6]. Many studies have been carried out in order to increase the Curie temperature of these materials by substituting La and Fe respectively by another rare-earth or transition metal such as Co or by the insertion of interstitial atoms like hydrogen or carbon [5]. Several synthesis methods have been explored such as arc-melting or induction-melting for which a prolonged heat treatment of about one month is needed to obtain an almost single phase NaZn_{13} structure in the samples [7,8]. Recently several studies on the synthesis of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds by melt-spinning have been reported [9–12]. Shorter heat treatment are required for melt-spinning compounds compared to bulk alloys. Ball-milling is an important solid-state method of elaboration. A wide variety of equilibrium and non-equilibrium alloys have been prepared by this way of synthesis starting from blended elemental or pre-alloyed powders [13]. But until now, this method has not applied to the synthesis of $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ compounds starting from raw powder metals. In this work, the influence of ball-milling on the annealing time and the magnetic properties of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds is examined. The impact of Si content on the magnetocaloric effect is also studied. A complete structural study of the compounds is carried out and the magnetocaloric properties are reported.

* Corresponding author.

E-mail address: phejar@icmpe.cnrs.fr (M. Phejar).

2. Experimental procedures

A bulk $\text{LaFe}_{1.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}$ alloy was synthesized by arc-melting followed by a 30 days annealing treatment at different temperatures (1273 K and 1373 K). Other $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$) compounds were synthesized by high energy ball-milling by using LaSi as a precursor to prevent oxidation of lanthanum. The precursor was prepared by arc-melting in a water-cooling copper hearth with an unconsumable tungsten electrode under purified argon atmosphere. The sample was turned over and remelted five times to ensure a good homogeneity. The weight losses did not exceed 1%. The as-cast ingot was ground to powder in an agate mortar. Fe and Si powders were added to the precursor in order to reach the appropriate composition. The starting materials were pure elements ($\geq 99.9\%$). To prevent any loss of lanthanum caused by the large amount of powder stuck on the vial wall and its possible oxidation, an excess of 20 wt.% of La was systematically added. All powders were mixed in an agate mortar and loaded into a stainless steel vial under high-purity Ar atmosphere inside a glove box. Before sealing the vial, five stainless steel balls of 15 mm diameter were added. The powder to ball weight ratio was 1:14. The ball-milling was performed in a planetary crushing Fritsch Pulverisette 7. A low energy 30 min ball-milling at 200 rpm was done before the high energy ball-milling at 600 rpm during 5 h. These milling conditions correspond to a kinetic shock energy, a shock frequency and an injected shock power values respectively equal to 0.81 J/hit, 62 Hz and 19.5 Watt/g. The as-milled alloys were sealed under argon in a silica tube and annealed at 1423 K for 30 min followed by a quenching in water. The composition and homogeneity of the alloys were investigated by X-ray diffraction (XRD) and electron microprobe analysis (EPMA). The XRD measurements were carried out using a Bruker D8 diffractometer ($\text{Cu K}\alpha$ radiation). The XRD patterns were refined using the Fullprof code with the assumption of a peak–line profile of Thompson-Cox-Hasting allowing multiple-phase refinement of each of the coexisting phases [14]. The magnetic and magnetocaloric properties were determined using a physical property measurement system (PPMS) magnetometer from Quantum Design operating up to 9 T and from 1.9–350 K.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

According to the standard deviations, the sample compositions determined by EPMA and XRD measurements are consistent. Therefore, in the following of this paper, the XRD refined composition will be used to refer the sample.

3.1.1. The arc-melted $\text{LaFe}_{1.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}$ alloy

The experimental conditions and structural results from XRD data for the $\text{LaFe}_{1.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}$ arc-melted alloy are shown in Table 1. The results indicate that a one month annealing treatment at 1373 K is necessary to obtain an almost single 1:13 phase. Moreover, it can be seen that when the annealing temperature was increased from 1273 K to 1373 K, the amount of the 1:13 phase increased. In the case of the bulk $\text{LaFe}_{1.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}$ compound, a small amount of impurities (α -(Fe,Si) (1.8(3) wt %) and tetragonal LaFeSi (2.7(3) wt %) phases) was observed among the main 1:13 phase (95.5(20) wt %)(Fig. 1). LaFeSi inclusions (white areas) embedded in the 1:13 phase (gray part) are visible by backscattered electrons (BSE) microscopy (Fig. 2). The amount of the tetragonal phase seems to be larger than that established by XRD refinements. Actually, the small area represented on the BSE micrograph is not representative of the sample, whereas the XRD measurement shows an average of the phase composition. The third α -(Fe,Si) phase was not observed on the micrograph. The presence of this microstructure can be understood as arising from the solidification process of the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alloys. According to the literature, the 1:13 phase is formed by the peritectic transformation from α -(Fe,Si) and La-rich liquid phases [15]. In as-cast alloys, the resulting phases are α -(Fe,Si), LaFeSi and a small amount of the 1:13 phase due to non-equilibrium solidification behavior. During the annealing treatment, a large amount of primary Fe–Si dendrites formed in the as-cast alloy can react with the La-rich phase to form the desired $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compound, as a result of the solid-state diffusion process [16]. Therefore, in order to avoid the recrystallization of α -(Fe,Si) and LaFeSi phases after annealing, the sample was rapidly quenched in water. As reported by other authors, it was difficult to

Table 1

Synthesis conditions (arc-melting (AM) or ball-milling (BM), heat treatment (annealing in silica tube)) and results of the structural characterization (phases observed, analyzed compositions and lattice parameters of the 1:13 and α -(Fe,Si) phases) from XRD are indicated.

Nominal composition	Synthesis method, heat treatment (T(K)/t)	Phases	Wt %	Refined composition	<i>a</i> (Å)
$\text{LaFe}_{1.5}\text{Si}_{1.5}$	AM, (1273/30 d)	NaZn_{13} α -(Fe,Si) LaFeSi	91.4(17) 6.2(5) 2.4(3)	$\text{LaFe}_{11.5(2)}\text{Si}_{1.5(2)}$	11.4643(3) 2.8633(4)
$\text{LaFe}_{1.5}\text{Si}_{1.5}$	AM, (1373/30 d)	NaZn_{13} α -(Fe,Si) LaFeSi	95.5(10) 1.8(3) 2.7(3)	$\text{LaFe}_{11.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}$	11.4694(2) 2.8636(3)
$\text{LaFe}_{1.5}\text{Si}_{1.5}$	BM, (1273/30 min)	NaZn_{13} α -Fe La_2O_3 LaFeSi	95.0(15) 2.1(2) 1.9(2) 1.0(3)	$\text{LaFe}_{11.2(1)}\text{Si}_{1.8(1)}$	11.4780(2) 2.8662(4)
$\text{LaFe}_{1.5}\text{Si}_{1.5}$	BM, (1393/30 min)	NaZn_{13} α -(Fe,Si) La_2O_3	96.9(11) 0.5(29) 2.6(1)	$\text{LaFe}_{11.6(1)}\text{Si}_{1.4(1)}$	11.4687(1) 2.8617(11)
$\text{LaFe}_{1.4}\text{Si}_{1.6}$	BM, (1423/30 min)	NaZn_{13} α -(Fe,Si) La_2O_3	96.6(17) 1.0(2) 2.4(2)	$\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$	11.4695(1) 2.8616(5)
$\text{LaFe}_{1.2}\text{Si}_{1.8}$	BM, (1423/30 min)	NaZn_{13} α -(Fe,Si) La_2O_3	95.5(26) 1.8(6) 2.7(2)	$\text{LaFe}_{11.2(3)}\text{Si}_{1.8(3)}$	11.4796(2) 2.8646(8)
$\text{LaFe}_{1.0}\text{Si}_{2.0}$	BM, (1403/30 min)	NaZn_{13} α -(Fe,Si) La_2O_3	95.3(20) 2.2(4) 2.5(2)	$\text{LaFe}_{11.0(2)}\text{Si}_{2.0(2)}$	11.4635(2) 2.8631(10)

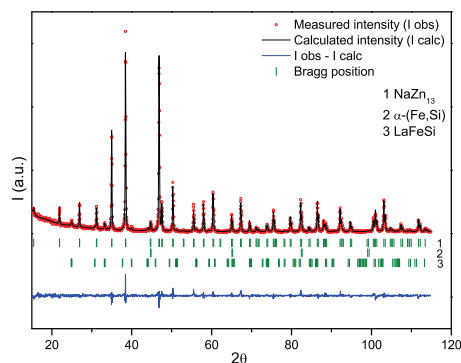


Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of annealed $\text{LaFe}_{11.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}$.

get a single phase sample by bulk synthesis methods because of the low cooling rate of the solidification process, which leads to an inhomogeneous sample.

3.1.2. The ball-milled $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alloys

The LaSi alloy was used as a precursor for the formation of the 1:13 phase. LaSi melts congruently at 1898 K according to reference [17]. The as-cast LaSi compound was almost single phase. Besides the main phase LaSi (98.4(10) wt %), some inclusions of LaSi_2 (1.6(4) wt %) were observed. The presence of LaSi_2 secondary phase was confirmed by BSE. The matrix consists of LaSi phase whereas few inclusions have a composition related to the LaSi_2 phase. The alloys were used as-cast.

The experimental conditions and structural characterization for $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds are summarized in Table 1. The high energy ball-milling leads to the formation of an amorphous phase in which a significant amount of α -(Fe,Si) is present. A very short annealing treatment of 30 min at high temperature is sufficient to reduce the α -(Fe,Si) content and yield to a well crystallized 1:13 phase in all $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds. The XRD pattern of the annealed $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ alloy (Fig. 3) confirms the fact that the sample crystallized with the cubic NaZn_{13} type structure. The influence of the temperature on the homogeneity of the samples is not negligible.

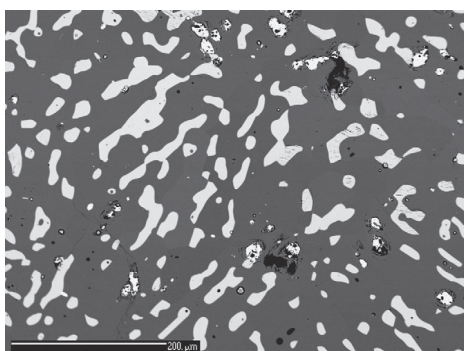


Fig. 2. Backscattered electron microscopy image of annealed $\text{LaFe}_{11.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}$. The white phase corresponds to LaFeSi and the gray phase to the NaZn_{13} type structure.

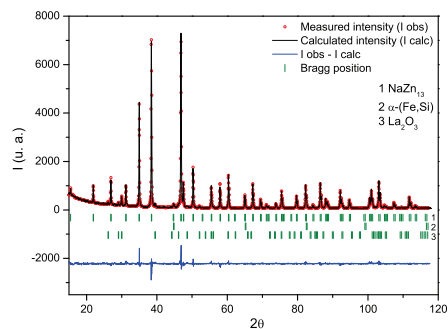


Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern of annealed $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$.

In the case of compounds annealed at temperatures ≥ 1373 K, a small amount of α -(Fe,Si) ($\leq 2.3\%$) and La_2O_3 ($\leq 2.6\%$) phases was observed in addition to the main 1:13. For the compound annealed at 1273 K, a small amount of LaFeSi was also present in the sample. Moreover, for the latter, the refined composition is different from the nominal one. Therefore, annealing treatments at temperatures above or equal to 1373 K are more efficient to obtain an almost single 1:13 phase. The BSE microscopy image of the annealed $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ is shown in Fig. 4. Ball-milled $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ samples have a finer grain size than bulk alloys. This finer microstructure allows the crystallization of the 1:13 phase in a very short time and avoids the formation of secondary phases. The reduction of annealing time (30 min instead of 30 days) by using ball-milling is a significant advantage of that process.

According to the XRD data refinement, the cell parameter of the α -(Fe,Si), which varies from 2.8616(5) to 2.8646(8) Å is smaller than that of α -Fe (2.866 Å [18]). It indicates that some silicon atoms, from 3 to about 7 at%, are dissolved in the α -Fe phase in agreement with the literature [19] and the Vegard's law [20]. The lattice parameter a of the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alloys should increase with Si content since the Si atomic radius (1.322 Å) is larger than that of Fe (1.274 Å). However, the XRD results show that the cell parameter do not change linearly with the Si content. Indeed, the distribution of the cell parameter versus Si content is rather random.

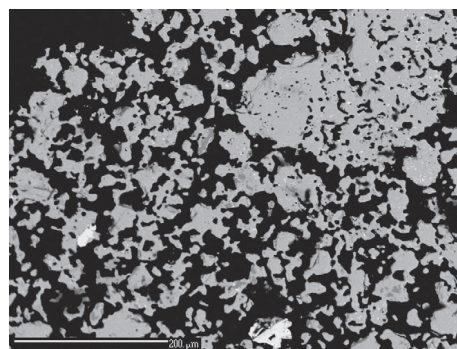


Fig. 4. Backscattered electron microscopy image of annealed $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$.

Table 2

Refinement results of the different $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ samples described in the present work. The variable atomic positions, the Si site fraction on the 96i site and the Bragg reliability factor of the Rietveld refinement (R_B) are indicated. The occupancy parameter on the 8b was fixed at 0. The * corresponds to the arc-melted alloy.

Refined compositions	y_{96i}	z_{96i}	96i	R_B (%)
$\text{LaFe}_{11.0(2)}\text{Si}_{2.0(2)}$	0.1173(2)	0.1794(2)	2.0(2)	1.74
$\text{LaFe}_{11.2(3)}\text{Si}_{1.8(3)}$	0.1178(3)	0.1795(3)	1.8(3)	6.94
$\text{LaFe}_{11.3(2)}\text{Si}_{1.7(2)}^*$	0.1169(2)	0.1794(2)	1.7(2)	5.01
$\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$	0.1167(2)	0.1790(2)	1.6(2)	4.21
$\text{LaFe}_{11.6(1)}\text{Si}_{1.4(1)}$	0.1171(1)	0.1791(1)	1.4(1)	2.04

The atomic positions and the Si occupancy parameters determined from XRD refinement are reported in Table 2. From the lattice parameter (Table 1) and the atomic positions (Table 2), the interatomic distances were calculated. The latter do not change too much with the composition (Fig. 5). In agreement with previous works [21,22], the refinements show that Si atoms preferentially order in the higher multiplicity site (96i) which are the nearest neighbors of La atoms.

3.2. Magnetic measurements

All the magnetic measurements were performed on the annealed samples. The temperature dependence of the magnetization of the $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ compound was studied during the cooling and heating process, with a rate of 4 K/min, under a field of $\mu_0 H = 0.01$ T (Fig. 6). As shown in the inset of the figure, the transition temperature was determined as the maximum of the dM/dT curve. The compound presents a reversible temperature dependence of the magnetization around T_C . Nevertheless, a thermal hysteresis of 7.5 K can be observed, indicating a first-order magnetic transition. The sharp drop of the magnetization at the transition shows that the impurity phases do not affect the Curie temperature of the compound. This sharp change in magnetization can also be observed in a high magnetic field of 1 T. This behavior is an evidence that the compound exhibits a first-order magnetic transition induced by a magnetic field change. This behavior is related to the occurrence of a itinerant electron metamagnetic (IEM) transition [23–26].

$\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ reaches a magnetic saturation value $M_S = 181.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ at 2 T under 2 K (Fig. 7). No change was observed when the magnetic field was increased from 2 to 9 T.

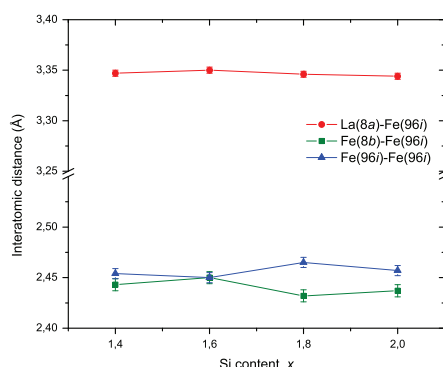


Fig. 5. Calculated interatomic distances of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ intermetallic compounds between first neighbors versus Si content.

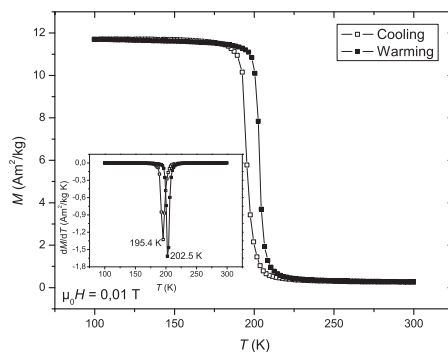


Fig. 6. Temperature dependence of magnetization of $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ measured in a field of 0.01 T.

Fig. 8 shows the variation of the Curie temperature as a function of Si content. The transition temperature of the annealed ball-milled compounds increases from 200.2 K to 228.5 K when x is shifted from 1.4 to 2.0. The Curie temperature remains constant until $x = 1.6$, then it increases linearly. Those data are consistent with the work of Fujita et al. [23]. The small difference between the values can be explained by the way the transition temperature was determined and also by a small composition variation in the intermetallic samples. As mentioned before, the substitution of Fe by Si affects neither the atomic positions nor the interatomic distances. Two reasons may explain this trend: the amount of Si remains small compared to Fe content, or the Fe–Si bond is not a simple sum of both atomic radii. Therefore, the cell volume is not the parameter influencing T_C . The Si atoms are located on the 96i site, thus all Fe atoms will have Si atoms as first neighbors at an interatomic distance of $\approx 2.457(6) \text{ \AA}$. It involves the hybridization of the atomic orbital between Fe and Si. This leads to a change of the short range magnetic interactions and therefore of the Curie temperature.

Fig. 9 displays the magnetization curves as a function of the magnetic field of the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds for various temperatures. The measurements were performed over a wide range of

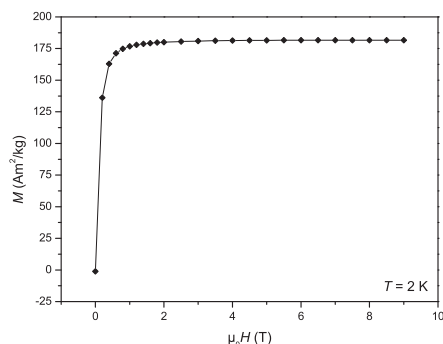


Fig. 7. The magnetization versus magnetic field at 2 K for the $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ compound.

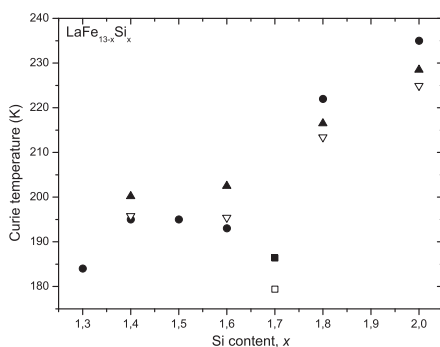


Fig. 8. Curie temperatures of the samples synthesized in this study during cooling (white triangles) and warming process (black triangles) in comparison with those of the literature (8) (black circles) as a function of Si content. The black and white squares corresponds to the arc-melted compound respectively during warming and cooling process. The error bars are not inserted in the figure because they are smaller than the symbols used.

temperature from 169 K to 250 K with a temperature step of 3 K in order to include the Curie temperature. The magnetization of the compounds with $x = 1.4$ and 1.6 exhibits a clear metamagnetic behavior above T_C . The critical field increases with the temperature, which is related to a field-induced first-order transition from the non-magnetic (paramagnetic) to the high magnetic state (ferromagnetic). Moreover, as shown in Fig. 10, which presents the magnetization isotherm curves of the $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compound, a small magnetic hysteresis effect appears upon decreasing and increasing the magnetic field. For $x > 1.6$, the magnetization curves decrease more smoothly. The transition is less abrupt and suggests that the magnetic transition changes from first to second-order.

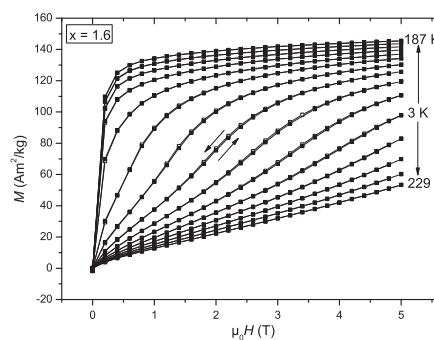


Fig. 10. Magnetization isotherms of the $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compound. The curves were measured by increasing and decreasing the magnetic field in the vicinity of T_C . The white squares are related to the decrease of the field while the black squares correspond to the increase of the field.

The magnetic entropy variation is given by the following Maxwell relation [27]:

$$\Delta S_M(T, \Delta H)_{\Delta H} = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

The magnetocaloric effect can be calculated indirectly from the magnetization isotherm data using the numerical formula:

$$\Delta S_M(T_i, \Delta H) = \mu_0 \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i, \quad (2)$$

where μ_0 is the vacuum permeability, M_i and M_{i+1} are the magnetization values measured at temperatures T_i and T_{i+1} in a field change ΔH_i [27]. The accuracy of the calculated ΔS_M depends

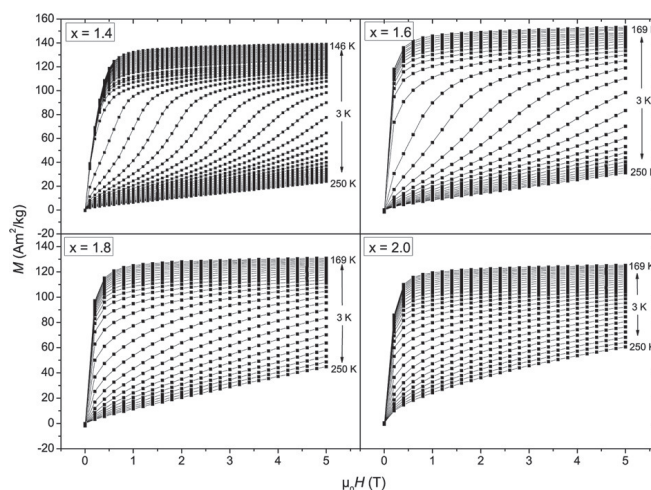


Fig. 9. Magnetization isotherms of the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds. The curves were measured by decreasing the temperature and increasing the magnetic field in the vicinity of T_C .

on the accuracy of the measurements of magnetic moment, temperature, and magnetic field. According to the literature, the estimated accuracy of ΔS_M using this technique is about 20–30% above the T_C [28]. Nevertheless, the Maxwell relation [1] must be used carefully since the adjacent isotherms reflect the temperature dependence of the isofield magnetization [29]. In materials showing a second-order phase transition, the latter condition is always fulfilled, independently of the field and the temperature history, which is not the case for compounds with a first-order phase transition. Thus, the use of this relation may lead to over-estimated values of ΔS_M . Fig. 11 shows the magnetic entropy variation of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds as a function of temperature in magnetic field change of 0–2 T and 0–5 T. The maximum peak values of ΔS_M for the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds with $x = 1.4$ and 1.6 are respectively 32.6 and 25.0 J/kg K under a magnetic field change of 0–5 T. These values are higher than that reported for the corresponding bulk compound under the same magnetic field change (respectively 24 [30] and 18 J/kg K [31]).

The maximum value of ΔS_M decreases with the Si content. By decreasing the Si content from 2.0 to 1.4, the maximum magnetic entropy variation increases from 3.8 to 24.4 J/kg K in a magnetic field change of 0–2 T. This decrease of ΔS_M is due to the change from the first-order transition toward the second-order when increasing Si content. This decrease of ΔS_M versus the Curie temperature has also been observed in compounds prepared by arc-melting [8].

For magnetocaloric application it is interesting to determine the relative cooling power (RCP). This parameter is related to the magnetic entropy variation according to the following formula [32–34]:

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \delta T^{\text{FWHM}} \quad (3)$$

where ΔS_M^{\max} and δT^{FWHM} are the maximum of the entropy variation and the full-width at half-maximum in the temperature dependence of the magnetic entropy change ΔS_M . A summary of the magnetic characterizations of the annealed ball-milled $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds is given in Table 3. The value of the maximum magnetization was improved by decreasing the Si content. This leads to an increase in the magnetic entropy variation when the amount of Si is shifted from 2.0 to 1.4. The RCP increases when the magnetic field is

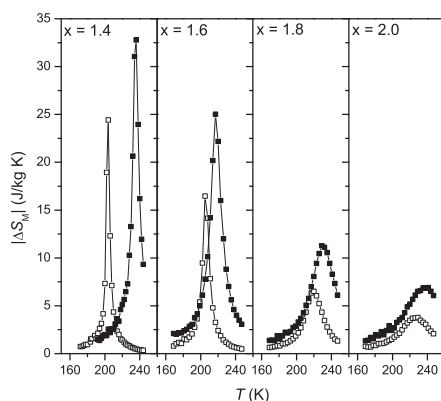


Fig. 11. Temperature dependence of the magnetic entropy change of the ball-milled $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds under a magnetic field change of 0–2 T (open symbols) and 0–5 T (closed symbols).

Table 3

Results of the magnetic characterization of the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds. The Curie temperature is given for a magnetic field of 0.03 T, the magnetic saturation is given at 2 K, the magnetic entropy change and the relative cooling power are given for a field of 2 T.

Refined compositions	T_C (K)	M_S (emu/g)	$-\Delta S_M$ (J/kg K)	RCP (J/kg)
$\text{LaFe}_{11.0(2)}\text{Si}_{2.0(2)}$	228.5	147.6	3.8	125
$\text{LaFe}_{11.2(3)}\text{Si}_{1.8(3)}$	216.5	153.3	6.5	142
$\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$	202.5	181.0	16.5	155
$\text{LaFe}_{11.6(1)}\text{Si}_{1.4(1)}$	200.2	—	24.4	124

increased. For the intermetallic compound $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ RCP values are 155 J/kg and 439 J/kg in magnetic field change of 0–2 T and 0–5 T, respectively. The latter value of RCP in $\Delta\mu_0H = 5$ T is close to that of the bulk compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ (467 J/kg [35]) but less than that of pure Gd (687 J/kg [36]) and the ball-milled $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ (573 J/kg [37]).

4. Conclusion

Structural and magnetic characterization have been performed for $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds. An almost single 1:13 phase was obtained after only a 30 min heat treatment at 1393 K for ball-milled samples. This means a gain of time, therefore a gain in energy which is very interesting for industrial application. The Curie temperature of annealed ball-milled samples is consistent with that of bulk alloys and increases with the Si content. Ball-milled $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds have the same magnetocaloric behavior as bulk ones. The $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds with $x \leq 1.6$ exhibit a field-induced first-order magnetic transition. A large magnetic entropy variation of 16.5 J/kg K in a magnetic field change of 0–2 T was observed for the ball-milled $\text{LaFe}_{11.4(2)}\text{Si}_{1.6(2)}$ compound, which is higher than that of the bulk $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alloy [31]. This can be explained by the finer microstructure which induces a more effective cooling of the grains. Thus, the composition is more homogeneous and the magnetic transition is clearer. The latter leads to a higher value of ΔS_M^{\max} . The magnetization of ball-milled samples presents a reversible dependence on the temperature and on the magnetic field, which is useful for magnetocaloric applications. Nevertheless, their Curie temperature has to be shifted to higher values by insertion of light elements in order to be used in magnetocaloric systems operating at room temperature.

Acknowledgement

We are thankful to E. Leroy (LCMTR, France) for EPMA.

References

- [1] Lebouc A, Allab F, Fournier J-M, Yonnet J-P. Tech Ing RE 2005;28:1–16.
- [2] Warburg E. Ann Phys 1881;13:141.
- [3] Kitanovski A, Egolf PW. Int J Refrig 2010;33:449–64.
- [4] Bruck E, Tegus O, Thanh D, Buschow K J Magn Magn Mater 2007;310:2793–9.
- [5] Mandal K, Pal D, Gutfleisch O, Kersch P, Muller K-H. J Appl Phys 2007;102:1–5.
- [6] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K. Sci. Technol. Adv. Mater 2003;4:339–46.
- [7] Zhang X, Wen G, Wang F, Wang W, Yu C, Wu G. Appl Phys Lett 2000;77:3072–4.
- [8] Gschneidner Jr K, Pecharsky V, Tsokol A. Rep Prog Phys 2005;68:1479–539.
- [9] Liu XB, Altounian Z, Tu GH. J Phys. Condens Matter 2004;16:8043–51.
- [10] Yan A. Rare Metals 2006;25:544.
- [11] Gutfleisch O, Yan A, Muller K. J Appl Phys 2005;97:10M305.
- [12] Yan A, Muller K, Gutfleisch O. J Alloys Comp 2008;450:18–21.
- [13] Suryanarayana C. Prog Mater Sci 2001;46:1–184.
- [14] McCusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, Louër D, Scardi P. J Appl Cryst 1999;32:36–50.
- [15] Liu T, Chen Y, Tang Y, Xiao S, Zhang E, Wang J. J Alloys Comp 2009;475:672–5.
- [16] Hirose S, Tomizawa H, Bekki K. IEEE Trans Magn 2006;42:3608–10.
- [17] Bulanova MV, Zheltov PN, Meleshevich KA, Saltykov PA, Effenberg G, Tedenac J-C. J Alloys Comp 2001;329:214–23.

- [18] Matkovic P, Matkovic T, Vickovic I. *Metalurgija* 1990;29:3–6.
- [19] Palcarova M, Godwok K, Bak Misiuk J, Bradler J. *Phys Status Solidi A* 1988;106:17–23.
- [20] Vegard L. *Z Phys* 1921;5:17.
- [21] Moze O, Kockelmann W, Liu JP, de Boer FR, Buschow KHJ. *J Appl Phys* 2000;87.
- [22] Helmholtz RB, Palstra T, Nieuwenhuys G, Mydosh J, Van der Kraan AM, Buschow K. *Phys Rev B* 1986;34:169–73.
- [23] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K. *Phys Rev B* 2001;65:1–6.
- [24] Lyubina J, Gutfleisch O, Kuz'min MD, Richter M. *J Magn Magn Mater* 2009;321:3571–7.
- [25] Hu FX, Gao J, Qian XL, Llyn M, Tishin AM, Sun JR, et al. *J Appl Phys* 2005;97:1–3.
- [26] Xu C, Li G, Li X, Wang L. *Chin Sci Bull* 2006;51:2046–9.
- [27] Hu FX, Shen BG, Sun JR, Cheng ZH, Zhang XX. *J Phys. Condens Matter* 2000;12:L691–6.
- [28] Pecharsky V, Gschneidner Jr K. *J Alloys Comp* 1999;86:565–75.
- [29] Caron L, Ou Z, Nguyen T, CamThanh D, Tegus O, Brück E. *J Magn Magn Mater* 2009;321:3559–66.
- [30] Sun Y, Arnold Z, Kamarad J, Wang GJ, Shen BG, Cheng ZH. *Appl Phys Lett* 2006;89:1–3.
- [31] Passamani EC, Takeuchi AY, Alves AL, Demuner AS, Favre-Nicolin E, Larica C, et al. *J Appl Phys* 2007;102:093906.
- [32] Kim Anh DT, Thuy NP, Duc NH, Nhien TT, Nong NV. *J Magn Magn Mater* 2003;262:427–31.
- [33] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K. *J Magn Magn Mater* 2007;310:e1006–7.
- [34] Balli M, Rosca M, Fruchart D, Gignoux D. *J Magn Magn Mater* 2009;321:123–5.
- [35] Fujita A, Fukamichi K. *J Alloys Comp* 2005;404–406:554–8.
- [36] Zhang J, Luo J, Li J, Liang J, Wang Y, Ji L, et al. *Solid State Commun* 2007;143:541–4.
- [37] Gorria P, Llamazares JL, Alvarez P, Pérez MJ, Marcos JS, A Blanco J. *J Phys D App Phys* 2008;41:1–5.

Bibliographie

- [1] Warburg, E., *Annalen der Physik und chemie*, 1881, **13**, 141 – 146.
- [2] Debye, P., *Annalen der Physik*, 1926, **81**, 1154 – 1160.
- [3] Giaque, W. F., *Journal of the American Chemical Society*, 1927, **49**, 1864 – 1870.
- [4] Gschneidner Jr, K. ; Vitalij, K. and Pecharsky, V., *Minerals, Metals and Materials Society*, 1997, pages 209–221.
- [5] Hashimoto, T. ; Numasawa, T. ; Shino, M. and Okada, T., *Cryogenics*, 1981, pages 647–653.
- [6] Brown, , *Journal of Applied Physics*, 1976, **47**, 3673–3680.
- [7] Zimm, C. B., *Advances in Cryogenic Engineering*, 1992, **37B**, 883 – 890.
- [8] DeGregoria, A. J., *Advances in Cryogenic Engineering*, 1992, **37B**, 875 – 882.
- [9] Wang, A. A., *Cryocoolers*, 1995, **8**, 665 – 676.
- [10] Lebouc, A. ; Allab, F. ; Fournier, J.-M. and Yonnet, J.-P., *Techniques de l'ingénieur*, 2005, **RE 28**, 1–16.
- [11] Gschneidner Jr, K. and Pecharsky, V., *International Journal of Refrigeration*, 2008, **31**, 945 – 961.
- [12] Barclay, J. A., *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, **207**, 355 – 361.
- [13] Barclay, J. A. and Steyert, W. A., *US patent*, 1982, (4332), 135.
- [14] DeGregoria, A. J., *Advances in Cryogenic Engineering*, 1992, **37**, 867.
- [15] Brown, G. V., *IEEE transactions on magnetics*, 1997, **13**(5), 1146 – 1148.
- [16] Yu, B. ; Gao, Q. ; Zhang, B. ; Meng, X. and Chen, Z., *International Journal of Refrigeration*, 2003, **26**, 622 – 636.
- [17] Zhang, X. ; Wen, G. ; Wang, F. ; Wang, W. ; Yu, C. and Wu, G., *Applied physics letters*, 2000, **77**, 3072–3074.
- [18] Zimm, C. ; Jastrab, A. ; Sternberg, A. ; Pecharsky, V. ; Gschneidner Jr, K. ; Osborne, M. and Anderson, I., *Advances in Cryogenic Engineering*, 1998, **43**, 1759–1766.
- [19] Zimm, C. In *American Physical Society Meeting*, 2003.
- [20] Zimm, C. B. ; Sternberg, A. ; Jastrab, A. ; Boeder, A. M. ; Lawton, L. M. and Chell, J. J., *U. S. Patent*, 2003, **6**, 526.
- [21] Tishin, A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **316**, 351–357.
- [22] Pecharsky, V. and Gschneidner Jr, K., *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**, 565–575.

- [23] Pecharsky, V. and Gschneidner Jr, K., *International Journal of Refrigeration*, 2006, **29**, 1239–1249.
- [24] Pecharsky, V. K. and Gschneidner Jr., K. A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **200**(1-3), 44–56.
- [25] Pecharsky, V. and Gschneidner Jr, K., *Physical Review Letters*, 1997, **78**(23), 4494 – 4497.
- [26] Pecharsky, V. and Gschneidner Jr, K., *Magnetocaloric effect associated with magneto-structural transitions*, Springer, 2005.
- [27] Zemansky, M. W., *Heat and thermodynamics*, 1968.
- [28] Foldeaki, M. ; Chahine, R. and Bose, T., *Journal of Applied Physics*, 1995, **77**, 3528.
- [29] Brück, E. ; Tegus, O. ; Thanh, D. and Buschow, K., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**, 2793–2799.
- [30] Pecharsky, V. and Gschneidner Jr, K., *Advances in Cryogenic Engineering*, 1998, **43**, 1729.
- [31] Fjellvag, H., *Acta Chemica Scandinavica*, 1984, **A38**, 1.
- [32] Pecharsky, V. and Gschneidner Jr, K., *Applied Physics Letters*, 1997, **70**, 3299 – 3301.
- [33] Wada, H. and Asano, T., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **290**, 703.
- [34] Morikawa, T. ; Wada, H. ; Kogure, R. and Hirosawa, S., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **283**, 322.
- [35] Tegus, O. ; Brück, E. ; Buschow, K. H. J. and de Boer, F. R., *Nature*, 2002, **415**, 150.
- [36] Tegus, O. ; Brück, E. ; Zhang, L. ; Dagula, W. ; Buschow, K. H. J. and de Boer, F. R., *Physica B*, 2002, **319**, 174.
- [37] Gschneidner Jr, K. ; Pecharsky, V. and Tsokol, A., *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**, 1479–1539.
- [38] Hu, F. X. ; Shen, B. G. ; Sun, J. R. and Wu, G., *Physical Review B*, 2001, **64**, 132412.
- [39] Goodenough, J. B., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Elsevier, 2003.
- [40] Gschneidner Jr, K. and Pecharsky, V., *Annual Review of Materials Science*, 2000, **30**, 387.
- [41] Sinha, A. K., *Progress in Materials Science*, 1972, **15**, 79–185.
- [42] Stein, F. ; Palm, M. and Sauthoff, G., *Intermetallics*, 2004, **12**, 713 – 720.
- [43] Gignoux, D. and Schmitt, D., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Vol. 20, Elsevier, 1995.
- [44] Minakata, R. ; Shiga, M. and Nakamura, Y., *Journal of the Physical Society of Japan*, 1976, **41**, 1435.
- [45] Singh, N. K. ; Suresh, K. G. ; Nigam, A. K. ; Malik, S. K. ; Coelho, A. A. and Gama, S., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **317**, 68–79.
- [46] Paul-Boncour, V. ; Latroche, M. ; Guénée, L. and Percheron-Guégan, A., *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **255**, 195.

- [47] Paul-Boncour, V. and Percheron-Guégan, A., *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, **293–295**, 237.
- [48] Paul-Boncour, V.; Filipek, S. M.; Percheron-Guégan, A.; Marchuk, I. and Pielaszek, J., *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **317–318**, 83.
- [49] Paul-Boncour, V.; André, G.; Bourér, F.; Guillot, M.; Wiesinger, G. and Percheron-Guégan, A., *Physica B*, 2004, **350**, e27–e30.
- [50] Paul-Boncour, V. and Guillot, M., *Physical Review B*, 2005, **72**, 174430.
- [51] Paul-Boncour, V. and Matar, S., *Physical Review B*, 2004, **70**.
- [52] Paul-Boncour, V. and Mazet, T., *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**, 1–5.
- [53] Ketelaar, J. A. A., *Journal of Chemical Physics*, 1937, **5**, 668.
- [54] Zintl, E. and Hauke, W., *Nature*, 1937, **25**, 717.
- [55] Shoemaker, D. P.; Marsh, R. E.; Ewin, F. J. and Pauling, L., *Acta Crystallographica*, 1952, **5**, 637–644.
- [56] Buschow, K. H. J., *Reports on Progress in Physics*, 1977, **40**, 1179.
- [57] Kripyakevich, P.; Zarechnyuk, O. S.; Gladyshevskii, E. and Bodak, O. I., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1968, **358**, 90–96.
- [58] Liu, T.; Chen, Y.; Tang, Y.; Xiao, S.; Zhang, E. and Wang, J., *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **475**, 672–675.
- [59] Palstra, T.; Mydosh, J.; Nieuwenhuys, G.; van der Kraan, A. M. and Buschow, K. H. J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1983, **36**, 290–296.
- [60] Raghavan, V., *Journal of Phase Equilibria*, 2001, **450**, 158–159.
- [61] Liu, X. B.; Altounian, Z. and Tu, G. H., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2004, **16**(45), 8043–8051.
- [62] Yan, A.; Müller, K. H. and Gutfleisch, O., *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**, 36102.
- [63] Fujita, A.; Fujieda, S. and Fukamichi, K., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 3553–3558.
- [64] Rosca, M.; Balli, M.; Fruchart, D.; Gignoux, D.; Hill, E. K.; Miraglia, S.; Oulad-diaf, B. and Wolfers, P., *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **490**, 50–55.
- [65] Wang, F. W.; Wang, G. J.; Hu, F. X.; Kurbakov, A.; Shen, B. G. and Cheng, Z. H., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003, **15**(30), 5269–5278.
- [66] Palstra, T.; Werij, H. G. C.; Nieuwenhuys, G.; Mydosh, J.; de Boer, F. R. and Buschow, K. H. J., *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1984, **14**, 1961.
- [67] Fujita, A.; Akamatsu, K. and Fukamichi, K., *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**, 4756.
- [68] Nakamura, Y., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1983, **31–34**, 829–834.
- [69] Demuner, A.; Takeuchi, A.; Passamani, E.; Proveti, J. and Larica, C., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 1809–1813.
- [70] Shen, J.; Li, Y.-X.; Dong, Q.-Y. and Sun, J. R., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 2336–2339.

- [71] Kim Anh, D. T. ; Thuy, N. P. ; Duc, N. H. ; Nhien, T. T. and Nong, N. V., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **262**(3), 427–431.
- [72] Balli, M. ; Fruchart, D. ; Gignoux, D. ; Rosca, M. and Miraglia, S., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **313**(1), 43–46.
- [73] Liu, X. B. and Altounian, Z., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **264**, 209.
- [74] Hu, F. X. ; Qian, X. L. ; Sun, J. R. ; Wang, G. J. ; Zhang, X. X. ; Chen, Z. H. and Shen, B. G., *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**, 3620.
- [75] Chen, Y. F. ; Wang, F. ; shen, B. G. ; Hu, F. X. ; Sun, J. R. ; Wang, G. J. and Chen, Z., *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2003, **15**, L161–L167.
- [76] Fujita, A. ; Fujieda, S. ; Hasegawa, Y. and Fukamichi, K., *Physical Review B*, 2003, **67**, 1–12.
- [77] Fujieda, S. ; Fujita, A. ; Fukamichi, K. ; Yamazaki, Y. and Iijima, Y., *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 653.
- [78] Irisawa, K. ; Fujita, A. ; Fukamichi, K. ; Yamazaki, Y. ; Iijima, Y. and Matsubara, E., *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **316**(1-2), 70–74.
- [79] Wang, G. ; Wang, Z. and Zhang, L., *Materials Science and Engineering B*, 2006, **116**, 183–188.
- [80] Wang, J. ; Chen, Y. ; Tang, Y. ; Xiao, T. L. ; Liu, T. and Zhang, E., *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **485**, 313–315.
- [81] Chen, Y. ; Wang, F. ; Shen, B. ; Sun, J. ; Wang, G. ; Hu, F. ; Cheng, Z. and Zhu, T., *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**, 6981–6983.
- [82] Chen, Y. F. ; Wang, F. ; Shen, B. G. ; Wang, G. J. and Sun, J. R., *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**, 1323–1325.
- [83] Liu, X. B. ; Altounian, Z. and Beath, A. D., *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**, 7067–7069.
- [84] Li, J. ; Liu, F. ; Ao, W. ; Zhuang, Y. and Zhou, K., *Rare Metals*, 2006, **25**(5), 556–561.
- [85] Balli, M. ; Rosca, M. ; Fruchart, D. and Gignoux, D., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 123–125.
- [86] Néel, L., *Oeuvres scientifiques*, CNRS, 1978.
- [87] Coqblin, B., *The Electronic Structure of Metals and Alloys*, Academic Press, New York, 1964.
- [88] Stoner, E. C., *Journal de Physique et le Radium*, 1951, **12**, 372 – 388.
- [89] Gschneidner Jr, K. and Pecharsky, V., *Journal of Rare Earths*, 2006, **24**, 641–647.
- [90] Pundt, A. and Kirchheim, R., *Annual Review of Materials Research*, 2006, **36**, 555 – 608.
- [91] Benjamin, J. S., *Metallurgical and Materials Transactions*, 1970, **1**, 2943–2951.
- [92] Massalski, T. B., *Fe-La Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2 ed., 1990.
- [93] Bulanova, M. V. ; Zheltov, P. N. ; Meleshevich, K. A. ; Saltykov, P. A. ; Effenberg, G. and Tedenac, J.-C., *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **329**, 214–223.

- [94] Degmova, J. ; Thoth, I. ; Bednarcik, J. and Kollar, P., *Czechoslovak Journal of Physics*, 2005, **55**(7), 791–801.
- [95] Sievert, A., *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 1907, **60**, 129–201.
- [96] Hemmes, H. ; Driessen, A. and Griessen, R., *Physica 139 and 140B*, 1986, pages 116–118.
- [97] Rietveld, H., *Journal of Applied Crystallography*, 1969, **2**, 65–71.
- [98] Rodríguez-Carvajal, J., *Physica B*, 1993, **55**, 192.
- [99] Reed, S. J. B., *Electron Microprobe Analysis*, University of Cambridge, 1993.
- [100] Höhne, G. ; Hemminger, W. and Flammersheim, H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*, Spinger, 2003.
- [101] Matkovic, P. ; Matkovic, T. and Vickovic, I., *Metalurgija*, 1990, **29**, 3–6.
- [102] Palcarova, M. ; Godwok, K. ; Bak Misiuk, J. and Bradler, J., *Phys. Statutus Solidi A*, 1988, **106**, 17–23.
- [103] Bodak, O. I. and Gladyshevsky, E., *Visnik L'vivs'kogo derzhavnogo universitetu, Seriya Khimichna*, 1972, **14**, 27–33.
- [104] Lyubina, J. ; Gutfleisch, O. ; Kuz'min, M. D. and Richter, M., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**(18), 3571–3577.
- [105] Mandal, K. ; Pal, D. ; Gutfleisch, O. ; Kersch, P. and Muller, K.-H., *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**(053906), 1–5.
- [106] Fujieda, S. ; Fujita, A. and Fukamichi, K., *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, **4**(4), 339–346.
- [107] Fukamichi, K. ; Fujita, A. and Fujieda, S., *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **408–412**, 307–312.
- [108] Hu, F. X. ; Shen, B. G. ; Sun, J. R. ; Cheng, Z. H. and Zhang, X. X., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2000, **12**(46), L691–L696.
- [109] Pecharsky, V. and Gschneidner Jr, K., *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(9), 4614–4622.
- [110] Fujita, A. and Fukamichi, K., *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **404–406**, 554–558.
- [111] Zhang, J. ; Luo, J. ; Li, J. ; Liang, J. ; Wang, Y. ; Ji, L. ; Liu, Y. and Rao, G., *Solid State Communications*, 2007, **143**, 541–544.
- [112] Fujita, A. ; Fujieda, S. and Fukamichi, K., *Physical Review B*, 2001, **65**, 1–6.
- [113] Yamada, H., *Physical Review B*, 1993, **47**, 11211–11219.
- [114] Rundvist, S. ; Tellgren, R. and Andersson, Y., *Journal of the Less-Common Metals*, 1984, **101**, 145–168.
- [115] Switendick, A. C., *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Fol.*, 1979, **117**, 89–112.
- [116] De Medeiros, J. L. G. and De Oliveira, N. A., *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **424**(1-2), 41–45.
- [117] Wiesinger, G. and Hilscher, G., *Handbook of Magnetic Materials*, North-Holland, 2008.

- [118] Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams*, number 1, ASM International, 1990.
- [119] Wang, F. ; Chen, Y. F. ; Wang, G. J. ; Sun, J. R. and Shen, B. G., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2004, **16**(12), 2103–2108.
- [120] Miedema, A. R. ; Boom, F. R. and de Boer, R., *Physica B*, 1992, **182**, 1.
- [121] Leblond, T. *Etude des propriétés structurales et magnétique des composés $Y_{1-y}R_yFe_2H(D)_{x(\gamma)}$ ($R = Tb, Er, Lu$) : effet isotopique sur la transition magnéto-volumique, transition ordre-désordre et thermodésorption* PhD thesis, Université Paris XII, 2006.
- [122] Leblond, T. ; Paul-Boncour, V. and Percheron-Guégan, A., *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **446–447**, 419–422.
- [123] Ropka, J. ; Cerny, R. ; Paul-Boncour, V. and Proffen, T., *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**, 1907–1912.
- [124] Guillot, M. ; Paul-Boncour, V. and Leblond, T., *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**, 09E144.