

THÈSE
présentée par
Olivier ISNARD

INGÉNIEUR

de l'École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble
(Institut National Polytechnique de Grenoble)

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

(Spécialité : Sciences des matériaux)

**RÔLE DES ÉLÉMENTS INTERSTITIELS SUR LES ALLIAGES
POUR AIMANTS PERMANENTS À BASE D'ÉLÉMENTS DE
TERRE RARE ET DE FER**

**Synthèse, étude structurale, analyse spectroscopique en relation avec
les propriétés magnétiques.**

Soutenue le 8 décembre 1993 devant la commission d'examen

Mr. B. CASTAING	Président
Mr. K.H.J. BUSCHOW	Rapporteur
Mr. G. KRILL	Rapporteur
Mr. J. CHARVOLIN	Examineur
Mr. G. CHOUTEAU	Examineur
Mr. D. FRUCHART	Examineur
Mr. D. GIVORD	Examineur
Mr. D. RAOUX	Examineur

Thèse préparée à l'Institut Laue Langevin
et au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S.



TABLES DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Méthodes expérimentales	5
I. Méthodes d'élaboration	5
II. Techniques de caractérisation	9
Références.....	35
PARTIE A : LES COMPOSÉS DU TYPE $R_2Fe_{17}Z_x$ (Z=H, C, N)	39
.....	39
Introduction	40
Chapitre II : Présentation des composés R_2Fe_{17}	43
I. Introduction :.....	43
II. Caractéristiques structurales.....	43
III. Caractéristiques magnétiques.....	46
Références.....	49
Chapitre III : Etudes des composés $R_2Fe_{17}H_x$	51
I. Introduction	51
II. Conditions de synthèse	51
III. Caractérisation structurale	53
IV. Caractérisation magnétique.....	77
V. Conclusion	98
Références	
Chapitre IV : Les composés $R_2Fe_{17}N_x$	103
I. Introduction	103
II. Conditions de synthèse	103
III. Caractérisation structurale	108
IV. Etude de réactions chimiques par diffraction neutronique	121
V. Caractérisation magnétique.....	132
V. Conclusion	145
Références	
Chapitre V : Les composés $R_2Fe_{17}C_x$	151
I. Introduction	151
II. Techniques d'élaboration.....	152
III. Caractérisation structurale	156
IV. Étude de l'insertion du carbone par diffraction neutronique.....	171
V. Microscopie électronique à balayage	176

VI. Caractérisation magnétique	178
VII. Conclusion	185
Références	
Chapitre VI : Comparaison de l'effet des interstitiels et étude des composés mixtes $R_2Fe_{17}C_xZ_y$ ($Z = H$ et N)	191
I. Introduction	191
II. Comparaison de l'effet de H, C et N sur les propriétés physiques des composés R_2Fe_{17}	191
III. Les carbonitrures $R_2Fe_{17}C_xN_{3-x}$	197
IV. Les carbohydrures $R_2Fe_{17}C_xH_y$	206
Références	
Conclusion de l'étude des phases $R_2Fe_{17}Z_x$	215
 PARTIE B : ETUDES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X	217
Introduction	218
Chapitre VII : Etude de l'effet de l'élément interstitiel sur la valence du cérium dans les composés $R_2Fe_{17}Z_x$ ($Z=H, N$)	219
I. Spectroscopie d'absorption de rayons X	219
II. Techniques instrumentales.....	224
III. Etude des seuils L_{III} des éléments de terre rare.....	226
IV. Etude de la valence du cérium dans les hydrures de Ce_2Fe_{17}	229
V. Etude de la valence du cérium dans le nitrure $Ce_2Fe_{17}N_3$	234
VI. Conclusion	235
Références	
Chapitre VIII : Étude des composés $R_2Fe_{17}Z_x$ ($Z = H$ ou N) par analyse du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X.	239
I. Présentation	239
II. Bases du dichroïsme	243
III. Étude expérimentale	246
IV. E.X.A.F.S. magnétique	266
Références.....	267
Conclusion	269
 PARTIE C : COMPARAISON DES EFFETS DES ELEMENTS INTERSTITIELS SUR D'AUTRES COMPOSÉS DE TERRE RARE ET DE FER	271
Introduction	272

Chapitre IX : Le système $Nd_2Fe_{14}BH_x$	273
I. Introduction	273
II. Synthèse de l'alliage et des hydrures.....	274
III. Description de la structure $R_2Fe_{14}B$	274
IV. Propriétés structurales.....	280
V. Caractérisation magnétique.....	292
VI. Conclusion	301
Références.....	303
Chapitre X : Les composés de type $ThFe_{11}C_x$	305
I. Introduction	305
II. Synthèse.....	305
III. Microscopie électronique	306
IV. Résultats structuraux	310
V. Analyse magnétique	318
VI. Conclusion	342
Références.....	344
Chapitre XI : Étude structurale et magnétique des composés type $RFe_{12-x}M_x$, insertion et localisation d'interstitiels (N, H)	347
I. Introduction	347
II. Synthèse et analyse par rayons X.....	349
III. Etude des hydrures $R(FeTi)_{12}H_y$	351
IV. Étude des nitrures $R(FeMo)_{12}N_x$	355
V. Conclusion	359
Références	
Conclusion	363
 PARTIE D : RELATIONS ENTRE ENVIRONNEMENT LOCAL ET MOMENT MAGNÉTIQUE LOCAL DANS LES COMPOSÉS A BASE DE FER	 365
Introduction	366
Chapitre XII : Influence de la symétrie de l'environnement sur le magnétisme local du fer	367
I. Introduction	367
II. Rappel sur les polyèdres de Voronoï (environnement atomique local).....	368
III. Carbures, nitrures et hydrures de phases R_2Fe_{17}	369
IV. Composés de type $ThFe_{11}C_x$	371
V. Structure type $ThMn_{12}$	371
VI. Discussion.....	372

Références	
Chapitre XIII : Liaison fer-métalloïde et magnétisme local du fer	377
I. Introduction	377
II. Analyse des nitrures de fer	377
III. Analyse des carbures de fer	383
IV. Analyse des borures de fer	387
V. Discussion.....	389
Références	
Chapitre XIV : Volume des cellules atomiques et magnétisme local	395
I. Introduction	395
II. Composés binaires fer-métalloïde	395
III. Composés binaires et pseudo-binaires R-Fe	396
IV. Composés ternaires.....	400
V. Discussion.....	402
Références	
Conclusion	405
Références	
CONCLUSION.....	409

INTRODUCTION

L'avènement des composés de la famille $R_2Fe_{14}B$ (1983) a constitué un grand défi pour la communauté scientifique attachée à l'étude des alliages magnétiques. L'apparition d'une large famille structurale originale a eu plusieurs conséquences dont :

- la stimulation de la recherche sur les composés intermétalliques,
- la recherche de nouveaux matériaux magnétiques orientée vers des composés à base de fer,
- la prise de conscience qu'un élément non magnétique comme le bore pouvait jouer un rôle déterminant pour stabiliser une nouvelle structure cristalline et atteindre de très hautes performances magnétiques.

Cependant, les composés de type $R_2Fe_{14}B$ présentent d'un point de vue technologique deux inconvénients majeurs : une température de Curie relativement modeste et une large sensibilité à la corrosion. Or, il est apparu que l'hydrogène interstitiel entraînant la dilatation du réseau $R_2Fe_{14}B$, provoque une forte augmentation de la température de Curie (plus de 100K) et renforce l'aimantation de près de 10%. La sensibilité des propriétés fondamentales de la série $R_2Fe_{14}B$ à l'hydrogène interstitiel, et la recherche de performances accrues à partir d'autres familles structurales a progressivement conduit à l'étude de composés intermétalliques comportant un élément interstitiel tel que H, C, N. Alors, une partie restreinte de la communauté scientifique s'est tournée vers la recherche de nouveaux matériaux magnétiques durs, à base de fer, de terres rares et d'un élément léger en interstitiel. Cela a donné un second souffle aux recherches sur les matériaux magnétiques qui, en Europe, ont été stimulées et coordonnées par le biais de programmes communautaires :

- Action Européenne Concertée sur les Aimants (C.E.A.M.)
- Programme Européen de Recherche sur les Matériaux Avancés (EURAM)
- Programmes BRITE-EURAM.

C'est dans ce cadre que se situe notre travail, destiné à développer les connaissances fondamentales de nouveaux composés magnétiques susceptibles d'applications comme aimants permanents. La maîtrise de ces nouveaux matériaux et de leurs propriétés repose sur une meilleure définition de leur structure cristalline et des mécanismes régissant le magnétisme de ces composés ternaires ou quaternaires. En effet,

avec le fer, c'est toute la sensibilité du magnétisme à l'environnement structural qui a été remise à l'ordre du jour.

Nous étudions principalement ici l'effet d'éléments légers (H,C,N...) sur les propriétés magnétiques d'alliages à base d'éléments de terre rare et de fer, dérivés de la structure CaCu_5 . Nous avons pour cela élaboré de nouveaux composés ternaires riches en fer en cherchant à optimiser à la fois leur mode de synthèse et leurs propriétés physiques. Notre contribution se situe donc au carrefour de l'exploration de nouveaux matériaux magnétiques et des propriétés fondamentales qu'ils recèlent.

Le chapitre I comprend une description des techniques et méthodes expérimentales mises en oeuvre dans ce travail.

La partie A est consacrée à l'analyse des effets des interstitiels sur les propriétés des composés de type R_2Fe_{17} . Après un rappel au chapitre II des principales caractéristiques des alliages R_2Fe_{17} , nous analysons successivement l'influence de l'hydrogène (chapitre III), de l'azote (chapitre IV) et du carbone (chapitre V) sur ces alliages. Cette étude comprend pour chaque interstitiel :

- la discussion des procédés d'élaboration de ces composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ ($Z = \text{H}, \text{C}$ ou N)
- l'identification des sites interstitiels,
- l'analyse de l'effet de l'atome interstitiel sur la structure cristallographique,
- la mesure des propriétés magnétiques puis la discussion réalisée à la lumière des résultats structuraux.

Au cours du chapitre VI, nous présentons une analyse comparative de l'effet de chaque élément interstitiel sur les phases R_2Fe_{17} et discutons les propriétés de quelques composés comportant simultanément deux éléments interstitiels.

La partie B est consacrée à l'analyse par spectroscopie d'absorption X du cas particulier des composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ comportant l'hydrogène ou l'azote comme élément interstitiel. Cette partie se divise en deux volets :

- l'étude de l'effet des éléments interstitiels sur l'état électronique (la valence) du cérium (chapitre VII) par mesure du seuil d'absorption X,
- l'étude du magnétisme de ces composés par mesure du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X observé aux seuils d'absorption L_{II} et L_{III} du cérium et au seuil K du fer (chapitre VIII).

Au cours de la partie C, nous présentons l'étude de l'effet des éléments interstitiels sur d'autres structures de composés intermétalliques magnétiques durs, en comparant avec les résultats obtenus pour les phases R_2Fe_{17} .

Nous testons dans le chapitre IX l'effet de l'hydrogène sur les propriétés physiques du composé $Nd_2Fe_{14}B$ après localisation de l'atome interstitiel par diffraction neutronique, nous analysons les propriétés magnétiques de ces matériaux et étudions leur évolution avec la concentration en hydrogène.

Le chapitre X est consacré à l'étude d'un nouveau carbure de fer de formule $ThFe_{11}C_x$. L'influence du carbone sur la stabilité du composé sera analysée. Après avoir déterminé la structure cristalline de ce composé, nous discutons en détail ses propriétés magnétiques.

Au chapitre XI, nous analysons les caractéristiques magnétiques des composés $RFe_{12}M_xZ_x$ (où $M = Ti$ ou Mo) avant et après insertion d'azote ou d'hydrogène. La localisation des éléments interstitiels (H ou N) permet de comparer leurs effets sur les phases $RFe_{12-x}M_x$ à ceux observés sur les composés R_2Fe_{17} .

Dans la partie D, l'importance de l'environnement atomique sur les moments magnétiques locaux du fer est analysée en termes de symétrie de l'environnement local (chapitre XII), de liaisons fortes entre atome de fer et métalloïde (chapitre XIII) et de volume des cellules atomiques ou polyèdres de Voronoï (chapitre XIV). Nous en tirons des relations générales qui permettent de prévoir la hiérarchie des moments magnétiques du fer dans nombre de composés intermétalliques.

En conclusion, après une mise au point sur les progrès réalisés en matière de propriétés fondamentales des séries étudiées -notamment grâce à l'optimisation des préparations- nous insistons sur l'effet des éléments interstitiels sur les propriétés magnétiques (échange, anisotropie, aimantation...) des alliages riches en fer.

Chapitre I : Méthodes expérimentales

I. Méthodes d'élaboration

Nous avons synthétisé les matériaux étudiés lors de ce travail à partir des installations du Laboratoire de Cristallographie du CNRS. Quelques composés nous ont été aussi fournis dans le cadre de programmes de recherche concertée, cela sera alors précisé dans le texte.

I.a. Synthèse des composés intermétalliques

I.a.1. Fusion

Les alliages sont préparés par co-fusion selon la technique d'induction haute fréquence, dite de lévitation en creuset froid. L'appareillage utilisé est décrit schématiquement dans la figure I-1. Les constituants de l'alliage sont placés en quantités stoechiométriques dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau.

Un solénoïde en cuivre refroidi à l'eau est alimenté par le courant haute fréquence ($v_{\max} = 120$ kHz) que délivre un générateur apériodique de 50 kW de puissance maximale.

Les courants surfaciques induits (effets de peau) qui parcourent les constituants métalliques, conduisent par effet Joule à l'échauffement puis à la fusion de l'échantillon.

La forme des secteurs du creuset froid est telle que les forces électromagnétiques résultant de l'interaction entre champ exciteur et courants induits contrebalancent en partie l'action de la pesanteur. L'échantillon entre en lévitation, minimisant ainsi les problèmes de contact avec le creuset et donc les effets de pollution éventuels.

Les forces électromagnétiques agissant sur l'échantillon conduisent aussi à un brassage énergétique favorisant l'homogénéisation de l'alliage liquide.

Des échantillons polycristallins de l'ordre de quelques cm^3 ont été synthétisés à partir d'éléments de haute pureté, 99,99% pour le fer et au moins 99,95% pour les autres constituants (éléments de terre rare, bore, titane, chrome...).

Les synthèses ont été réalisées sous gaz inerte, argon de pureté 99,995%. La purification de l'atmosphère est obtenue par piégeage sur un "getter" en titane. Une fois tous les éléments incorporés, on retourne et refond l'alliage à plusieurs reprises afin d'obtenir une bonne homogénéité. A chaque fusion, on coupe le courant d'induction ; l'alliage subit alors une trempe brutale au contact du creuset froid.

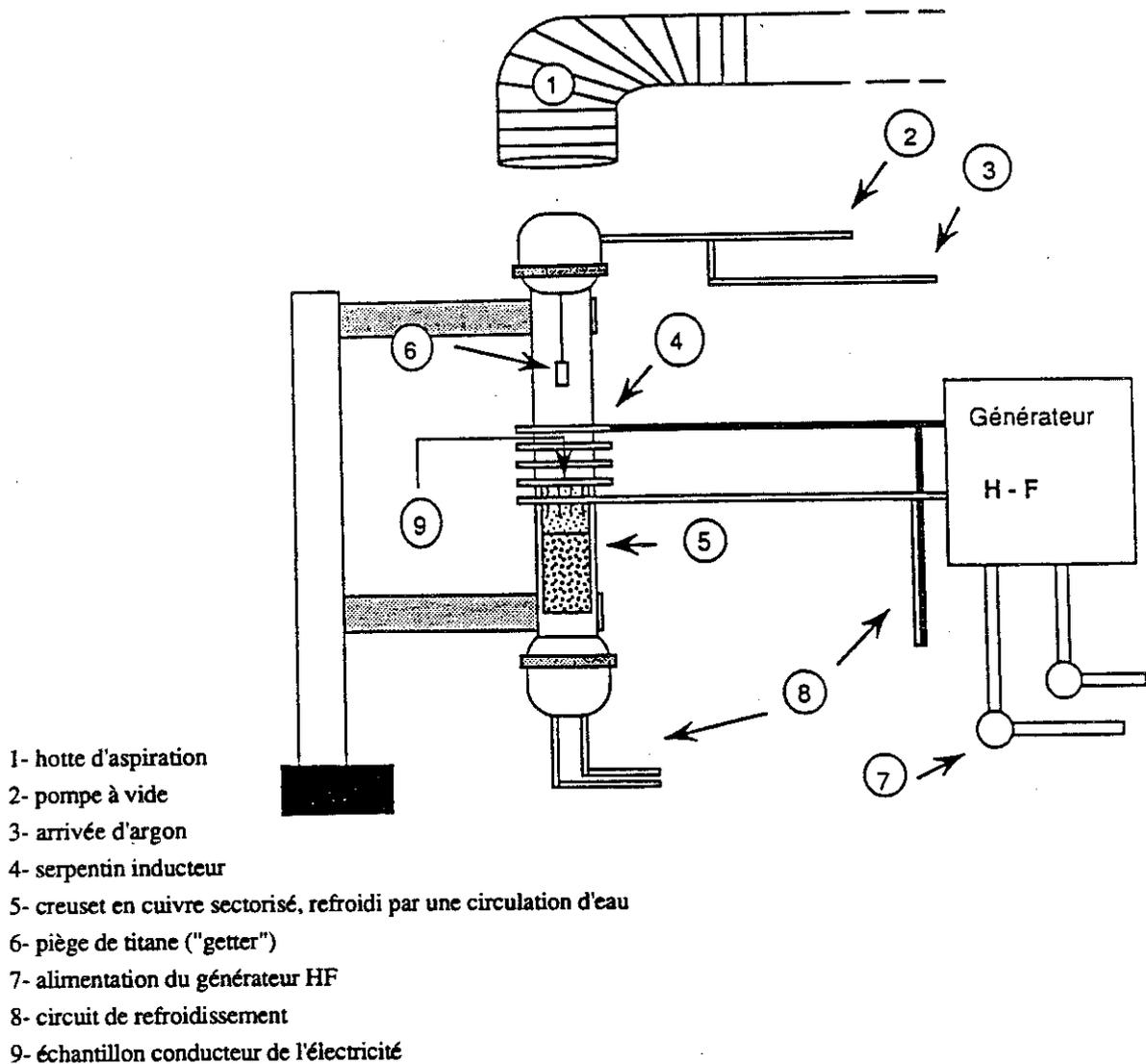


Figure I-1 : Eléments constitutifs d'une installation de fusion en creuset froid

I.a.2. Traitements thermiques, recuits

Chaque échantillon élaboré par fusion H.F. a été l'objet de recuits d'homogénéisation à l'état solide, recuits qui non seulement suppriment les tensions

internes dues à la solidification rapide mais aussi favorisent le développement d'une phase cristallographique unique. Pour les recuits, l'alliage est enveloppé dans une feuille de tantale et placé dans une ampoule de silice scellée sous vide primaire. Les températures des traitements thermiques sont notablement différentes suivant les composés et leurs diagrammes de phases, variant de 800 à 1150°C. Les fours de recuit sont équipés de thermocouple (platine, platine rhodié) et de régulateur CORECI Microcor II, permettant un contrôle de la température avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$.

Les conditions de synthèse (température, durée de recuit) que nous avons définies pour chaque composé seront précisées dans les chapitres correspondants.

I.a.3. Trempes

Lorsqu'il était nécessaire de favoriser une phase cristalline présente à haute température, nous avons procédé à des trempes post-recuits. Elles étaient réalisées à l'eau afin d'améliorer les échanges thermiques, l'ampoule de silice contenant l'échantillon était alors scellée sous argon.

I.b. Hydruration des matériaux

Les alliages, dont la pureté a été vérifiée par diffraction des rayons X, sont ensuite hydrurés par action directe de l'hydrogène gazeux sur les composés selon les procédés décrits ci-dessous.

I.b.1. Hydrure à composition maximale

L'échantillon, sous forme de lingotin, est placé dans un autoclave de faible volume interne (29 cm^3), lui-même inséré dans un four. Le vide est réalisé dans l'autoclave, puis on procède à plusieurs balayages sous de faibles pressions d'hydrogène (typiquement 10^3Pa) afin de purifier l'atmosphère de la chambre échantillon. Après avoir établi un vide de l'ordre de 10^{-4}atm autour de l'échantillon, l'hydrogène (ou le deutérium) de pureté spectroscopique 99,999% est introduit dans l'autoclave. Les pressions d'hydrogène utilisées sont de quelques atmosphères (0,5 à 50 atmosphères).

Suivant les matériaux étudiés, la réaction d'absorption d'hydrogène peut soit être immédiate soit nécessiter une activation thermique du processus. Les conditions de réaction, qui varient d'un alliage à l'autre, seront précisées dans les chapitres correspondants.

Chambre à focalisation

La détermination précise des paramètres de maille a été effectuée sur les échantillons monophasés, à l'aide d'une caméra Guinier-Hägg [2]. Nous avons utilisé la radiation $K\alpha_1$ ($\lambda_{Fe} = 1,9373\text{\AA}$). L'utilisation de cette chambre à focalisation et de la radiation $K\alpha$ du fer offre :

- une bonne résolution des lignes de diffraction,
- un faible fond continu (pas de fluorescence).

Les diagrammes de diffraction obtenus ont été enregistrés sur film photographique puis analysés par un densitomètre (Line Scanner 20, KEJ) [3,4]. Le densitomètre mesure l'intensité transmise à travers le film photographique. Le pas de balayage est de 0,04 millimètre. Du silicium en poudre a systématiquement été ajouté à nos échantillons, comme standard interne. La position des pics de Bragg est déterminée avec précision par rapport aux raies de silicium. Les paramètres de maille sont ensuite calculés à l'aide de programmes utilisant la méthode des moindres carrés.

II.a.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

La morphologie et la granulométrie des poudres synthétisées ont été observées au microscope électronique à balayage. Ces examens ont été réalisés sur le microscope JEOL 840 A du Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S..

Analyse à la microsonde électronique

Pour l'analyse de la composition des phases, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage JEOL 840 A, équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Le système est couplé avec une microsonde analysant la dispersion en énergie des rayons X (Energy Dispersive Analysis of X-rays), à l'aide d'un détecteur en Si (Li) relié à un système informatique de traitement. Après déconvolution et intégration des raies caractéristiques du spectre mesuré, les concentrations des différents constituants sont estimées à partir des intensités intégrées. Un programme informatique permet de tenir compte des corrections dites "Z.A.F." [5,6] c'est à dire de :

- l'effet de numéro atomique (correction Z),
- l'effet d'absorption (correction A),
- l'effet de fluorescence (correction F).

Cette microsonde nous a permis de caractériser nos échantillons afin :

- de déterminer les concentrations des éléments constituant les différentes phases présentes dans l'échantillon,
- de nous guider vers la synthèse d'échantillons monophasés,

-de nous aider dans l'affinement de la structure cristalline.

Notons que dans ces mesures, n'ayant utilisé que des standards internes, la précision absolue des rapports des métaux est de l'ordre de 3 à 4% atomiques.

II.a.3. Microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

Nous avons utilisé ponctuellement un microscope électronique en transmission Philips E.M.400 afin de faire des études de diffraction électronique. Cet appareil est aussi équipé d'une microanalyse X permettant l'étude de la composition chimique de la phase diffractante. Notons que nos échantillons, poudres fortement magnétiques, avaient tendance à bouger sous l'action du faisceau électronique et du champ magnétique des lentilles, compliquant singulièrement l'analyse par diffraction électronique.

II.b. Caractérisations magnétiques

Parallèlement à la caractérisation microstructurale, nous avons analysé les propriétés magnétiques des phases synthétisées. Nous décrivons brièvement ici les différentes techniques utilisées.

II.b.1. Analyse thermomagnétique

Pour mesurer les points d'ordre magnétique, nous avons utilisé la balance de torsion du Laboratoire de Matériaux et de Génie Physique, URA 1109 C.N.R.S.. Pour un champ magnétique appliqué constant, un capteur mesure la force appliquée sur l'échantillon en fonction de la température.

Un four entourant l'échantillon permet l'analyse jusqu'à 1400K, tandis qu'un régulateur contrôle la vitesse de variation de la température. Les rampes utilisées pour nos études sont typiquement de 5 à 10°/mn. Afin d'éviter tout risque d'oxydation, les échantillons sont scellés dans une ampoule de silice sous vide. Pour prévenir la désorption de l'hydrogène lors du chauffage, les hydrures sont scellés dans une ampoule dont le volume mort est minimisé. Chaque mesure est effectuée deux fois, l'une en chauffant, l'autre lors du refroidissement. La valeur retenue est la moyenne des deux, le résultat est reproductible à $\pm 3^\circ\text{C}$.

II.b.2. Mesures d'aimantation

Nous avons effectué la plupart des mesures d'aimantation au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. de Grenoble, sous un champ allant jusqu'à 8T. Les mesures

nécessitant un champ plus intense ont été réalisées jusqu'à 20T au Service National des Champs Intenses (S.N.C.I.).

Les courbes d'aimantation ont été mesurées par la méthode d'extraction, en général sur poudre libre. Certaines études ont cependant été faites à partir de poudres orientées sous champ magnétique de $\approx 1\text{T}$ puis figées dans cet état par de la colle époxy.

Principe de l'extraction

L'échantillon est placé dans un couple de bobines B_1 et B_2 montées en série-opposition. La mesure consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique entre les bobines de mesure.

La variation de flux induit une force électromotrice $e = -\frac{\partial\phi}{\partial t}$ qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. Si on assimile l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation de flux obtenue $\Delta\phi$ est proportionnelle à son moment magnétique.

Installation du Laboratoire Louis Néel

L'appareillage que nous avons utilisé est schématisé figure I-2. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice en fil de Nb-Ti. Un anticryostat à circulation d'hélium permet d'effectuer des mesures entre 1,5 et 300K. La sensibilité de cet appareil est de quelques 10^{-7}Am^2 soit de l'ordre de 10^{-3}uem . Une installation similaire est équipée d'un four pouvant atteindre 800K [7].

Installation du S.N.C.I.

Les magnétomètres que nous avons utilisés au S.N.C.I. sont formés de bobines résistives de type Bitter [8,9], constituées d'un empilement de disques en cuivre. Le champ continu maximal de 20T est obtenu grâce à l'assemblage de deux aimants coaxiaux. L'enroulement externe, alimenté sous une tension de 330V, est parcouru par un courant de 13000A, produit par un champ de 6T dans un diamètre de 300mm. L'enroulement interne, soumis aux mêmes conditions d'alimentation, produit un champ de 14T dans un diamètre utile de 50mm. La forte puissance dissipée dans les bobines ($\approx 10\text{MW}$) est évacuée par une circulation d'eau. Un anticryostat permet d'effectuer des mesures entre 4,2 et 300K. La sensibilité sur le voltmètre intégrateur est de 1 digit soit $2,65 \cdot 10^{-6}\text{Am}^2$.

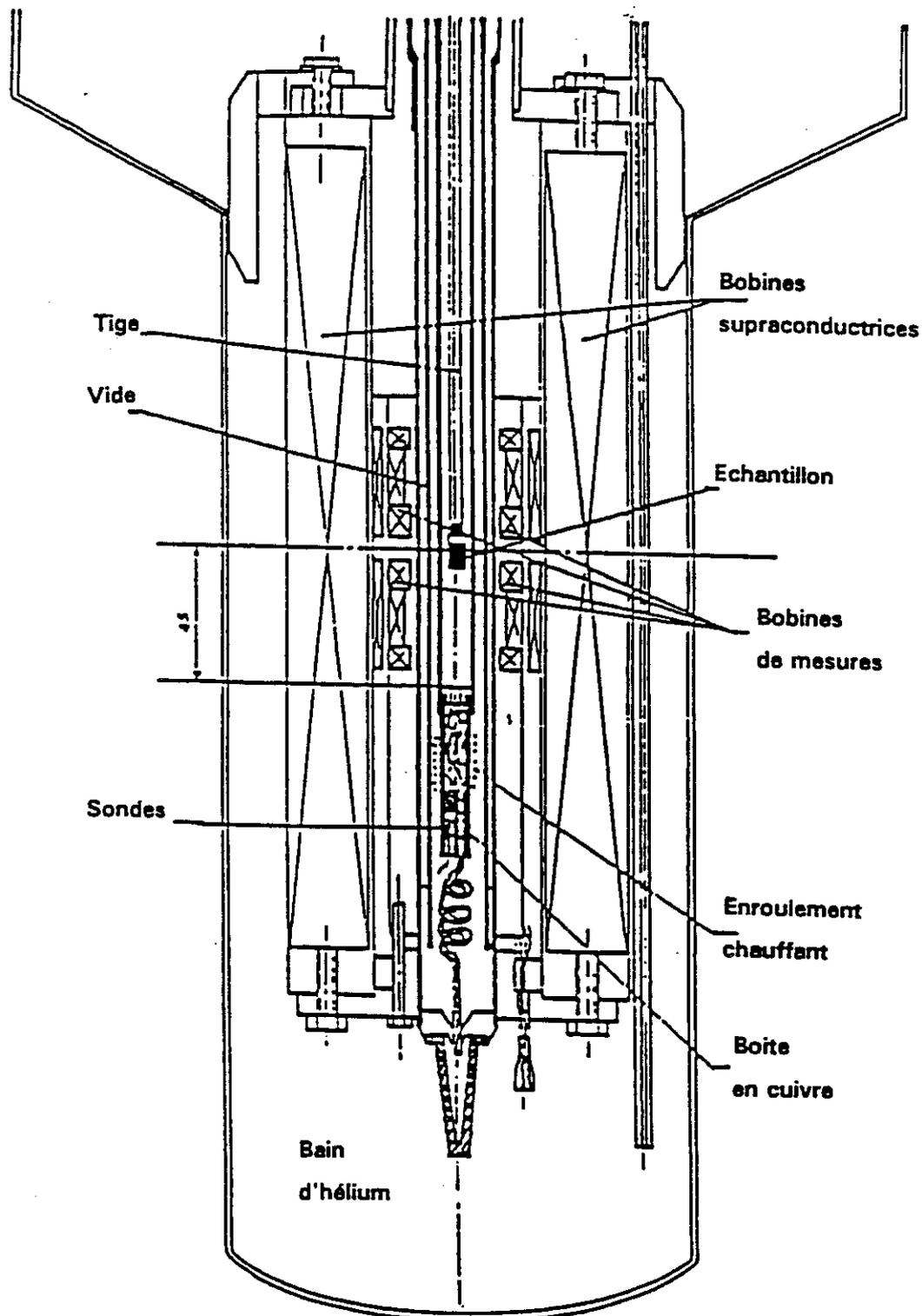


Figure I-2 : Schéma de l'installation de mesure d'aimantation par extraction axiale en champ fixe dans une bobine supraconductrice

II.b.3. Mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif

Nous avons utilisé le susceptomètre alternatif du Laboratoire de Cristallographie du CNRS. L'appareil se compose d'un enroulement primaire [10,11] qui excite l'échantillon par un champ magnétique alternatif, et de deux bobines de mesures B1 et B2, dites secondaires. La bobine primaire, parcourue par un courant de 2mA à une fréquence de 120Hz, crée un champ magnétique :

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_1 \cos(\omega t) \quad (\text{I-1})$$

Il en résulte une aimantation :

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}_0 + \mathbf{M}_1 (\cos \omega t \cdot \cos \varphi + \sin \omega t \cdot \sin \varphi) \quad (\text{I-2})$$

On définit alors la susceptibilité magnétique en courant alternatif comme :

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (\text{I-3})$$

où χ' est la composante en phase et χ'' celle en quadrature. On aura donc :

$$\chi' = \frac{\mathbf{M}_1}{\mathbf{H}_1} \cos \varphi \quad \text{et} \quad \chi'' = \frac{\mathbf{M}_1}{\mathbf{H}_1} \sin \varphi \quad (\text{I-4})$$

$$\mathbf{M}(t) = \chi_0 \mathbf{H}_0 + \chi' \mathbf{H}_1 \cos(\omega t) + \chi'' \mathbf{H}_2 \sin(\omega t) \quad (\text{I-5})$$

Le flux magnétique traversant la bobine secondaire sera :

$$\Phi(t) = f \cdot \mathbf{M}(t) + \Phi(t)_{\text{primaire}} \quad (\text{I-6})$$

où $\Phi(t)_{\text{primaire}}$ est le flux produit directement par la bobine primaire et f est un facteur géométrique. Les forces électromotrices induites par la variation de flux sont respectivement $\varepsilon_1(t)$ et $\varepsilon_2(t)$ pour les bobines B1 et B2 :

$$\varepsilon_1(t) = -f \frac{\partial \mathbf{M}(t)}{\partial t} + \frac{\partial \Phi(t)_{\text{primaire}}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(t) = f \frac{\partial \mathbf{M}(t)}{\partial t} + \frac{\partial \Phi(t)_{\text{primaire}}}{\partial t} \quad (\text{I-7})$$

A partir de la différence sur les deux positions :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(t) - \varepsilon_2(t) &= -2f \frac{\partial \mathbf{M}(t)}{\partial t} \\ &= 2f \mathbf{H}_1 \omega \chi' \sin(\omega t) - 2f \mathbf{H}_1 \omega \chi'' \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (\text{I-8})$$

on extrait par détection synchrone les deux composantes χ' et χ'' de la susceptibilité.

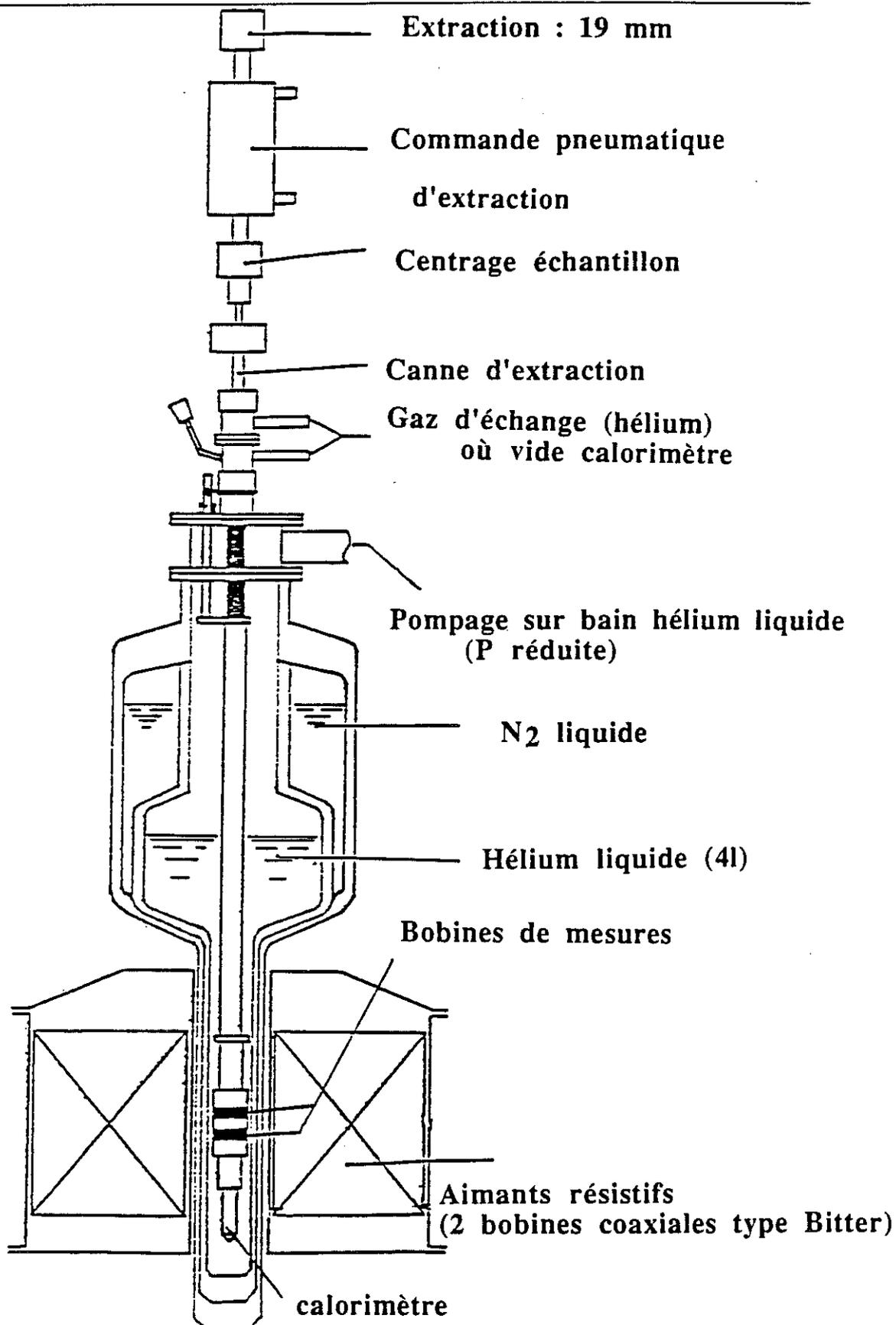


Figure I-3 : Schéma de l'installation de mesure d'aimantation du S.N.C.I.

II.c. Caractérisation par effet Mössbauer

Nous avons ponctuellement fait appel à la spectroscopie Mössbauer qui est une technique complémentaire des autres analyses que nous avons pratiquées (diffraction neutronique et mesures d'aimantation).

II.c.1. Spectroscopie Mössbauer du noyau ^{57}Fe

Ces études ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy. Cette technique nous a fourni de précieuses informations sur les propriétés magnétiques à l'échelle microscopique. Le principe de cette spectroscopie est décrit dans divers ouvrages [12-15].

II.c.2. Spectroscopie Mössbauer du noyau ^{155}Gd

L'influence de l'hydrogène sur les interactions hyperfines au niveau de l'élément de terre rare a été étudiée sur les hydrures de composé $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$, par analyse de l'effet Mössbauer sur le noyau ^{155}Gd . Cette étude a été réalisée au Département de Recherches Fondamentales du C.E.N.G. dans le cadre d'une collaboration.

Nous ne décrivons pas ici le principe de cette spectroscopie qui peut être trouvé dans divers ouvrages [16-19]. Les notions de base seront, quant à elles, rappelées au cours de la discussion de ces mesures.

II.d. Techniques neutroniques

La diffusion de neutrons est un outil très puissant pour l'étude de la matière condensée. C'est un des outils essentiels de notre étude, car il nous renseigne sur la structure cristallographique mais aussi magnétique de nos matériaux. Nous allons montrer que cet outil est très bien adapté à nos études.

II.d.1. Production des neutrons

Produit dans un réacteur nucléaire, le neutron est émis au cours d'une réaction de fission nucléaire de noyaux tels que l'Uranium 235. Sa vitesse est alors très grande et son énergie cinétique très élevée. Comme à toute particule en mouvement, on peut lui associer une onde dont la longueur est régie par l'équation de De Broglie : $\lambda = \frac{h}{mv}$ (I-9)

où h est la constante de Plank ($h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$), v la vitesse du neutron et m sa masse. Au cours de son passage dans un modérateur (graphite ou eau lourde), le neutron

subit un grand nombre de chocs induisant une diminution de son énergie cinétique. En assimilant ce flux neutronique à un gaz parfait, la vitesse quadratique moyenne du neutron peut être liée à la température T (K) du milieu ralentisseur par la relation:

$$E = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (I-10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

La longueur d'onde associée à un tel faisceau neutronique est alors :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \quad (I-11)$$

Ainsi à l'I.L.L., dont la piscine d'eau lourde entourant le réacteur est à 300K, λ est voisine de 1,78Å. Toutefois, la distribution des vitesses suit une loi de Maxwell et le spectre des neutrons émis est par conséquent polychromatique. Cette source fournit donc un flux de **neutrons thermiques** dont le maximum est situé au voisinage de 1,2Å. En complément de cette gamme de longueurs d'onde, le réacteur à haut flux de l'I.L.L. dispose d'une source chaude, constituée d'un cylindre de 10dm³ de graphite à 2400°C, fournissant un flux de **neutrons chauds** dont le maximum se situe vers 0,5Å. D'autre part, une source froide constituée d'un réservoir de deutérium liquide à 25K produit des **neutrons froids** de longueurs d'onde comprises entre 4 et 20Å. Grâce à ces différentes sources, l'I.L.L. dispose de faisceaux neutroniques dont les longueurs d'onde et les énergies correspondantes sont comparables respectivement aux distances interatomiques et aux excitations élémentaires (vibrations, sauts d'atomes...) dans la matière condensée. On peut alors accéder simultanément à des informations aussi bien structurales que dynamiques.

II.d.2. Diffusion des neutrons

L'interaction neutron-noyau est ponctuelle, elle produit une diffusion isotrope du neutron dont l'amplitude est déterminée par une longueur de diffusion b . Cette interaction est en fait une interaction spin du neutron-spin nucléaire du diffuseur.

Lorsque l'interaction neutron-noyau s'effectue sans ou avec transfert d'énergie E à la matière, on parle respectivement de contribution **élastique** et **inélastique** à la diffusion.

La longueur de diffusion b caractérise l'intensité de l'interaction neutron-noyau. Pour une distribution aléatoire des différents isotopes, la longueur de diffusion moyenne

$\langle b \rangle$ (moyenne sur tous les isotopes et sur tous les états de spin possibles) donne lieu à une **diffusion cohérente** résultant des phénomènes d'interférences entre les différents noyaux. En revanche, la dispersion des longueurs de diffusion par rapport à cette moyenne $\langle b \rangle$ est la source d'une **diffusion incohérente**. Ce terme incohérent rend compte des effets non coopératifs.

La section efficace de diffusion, $d^2\sigma/d\Omega d\omega$, est définie comme étant le nombre de particules par unité de temps diffusées par unité d'angle solide par unité de flux incident. Elle est calculée dans le cadre de l'approximation de Born [20,21] qui suppose que le potentiel d'interaction est faible par rapport à l'énergie totale du système. La section efficace peut s'écrire sous la forme d'une somme de quatre termes :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh.}}^{\text{él.}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh.}}^{\text{inél.}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{incoh.}}^{\text{él.}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{incoh.}}^{\text{inél.}} \quad (\text{I-12})$$

Quatre types d'expériences peuvent donc être effectuées :

- La diffusion cohérente élastique ou diffraction de Bragg. Elle permet la détermination de structures cristallographiques. Cette technique peut être très complémentaire de la diffraction des rayons X, en particulier pour localiser des atomes légers.

- La diffusion cohérente inélastique qui mesure les transferts d'énergie neutron-noyau et permet entre autres d'établir des courbes de dispersion de phonons.

- La diffusion inélastique et plutôt quasiélastique permet de remonter à la dynamique individuelle de centres diffuseurs (mouvements de translation et/ou de rotation lente de molécules ou de groupes d'atomes).

- La diffusion incohérente inélastique qui mesure la distribution en fréquence de l'énergie des excitations dans la matière.

C'est le premier type de mesure évoqué que nous utiliserons au cours de cette étude. Nous tirerons aussi parti des interactions magnétiques de spin électronique, non évoquées ici, entre l'atome diffuseur et le neutron.

II.d.3. Le neutron et ses spécificités

L'intérêt des techniques de diffusion neutronique réside dans les caractéristiques mêmes du neutron. Le neutron est une particule de masse $m=1,675 \cdot 10^{-27}$ kg et de charge nulle. Il porte un spin 1/2 et un moment magnétique $M_n = -\gamma \mu_{BN} = -1,913 \mu_{BN}$ (magnéton de Bohr nucléaire).

L'absence de charge électrique fait que ces interactions avec la matière sont très faibles, le neutron peut donc pénétrer profondément dans la matière. Les neutrons, moins absorbés que les rayons X permettent d'explorer le volume de l'échantillon (plusieurs cm^3) alors que les rayons X ne sondent, surtout pour les sources classiques, qu'une faible épaisseur de matériau ($\leq 1\mu\text{m}$). Cette propriété est particulièrement utile lorsqu'une expérience nécessite un environnement complexe. Les divers éléments constituant l'environnement de l'échantillon (cryostat, four...) peuvent alors être construits avec des parois faiblement absorbantes. En particulier, cela nous a permis de mener des études de réaction chimique *in situ* dans des fours ou dans des cellules de réaction que nous avons développés.

De par son moment magnétique, le neutron peut interagir avec les électrons non appariés et ainsi permettre une détermination à l'échelle microscopique des propriétés magnétiques.

Les rayons X qui sont diffusés par le nuage électronique de la cible et non par le noyau, comme c'est le cas pour les neutrons, voient l'amplitude de leur onde diffusée décroître avec l'angle de diffusion. Dans le cas des rayons X, il en résulte une anisotropie angulaire du facteur de diffusion atomique. A l'inverse, pour les neutrons, le diffuseur (noyau) est ponctuel, la longueur de diffusion cohérente est donc invariante et les pics de diffraction sont accessibles même aux grands angles.

Contrairement à l'amplitude de diffusion pour les rayons X, qui est proportionnelle au nombre d'électrons de l'élément diffuseur, la longueur de diffusion cohérente pour les neutrons varie de manière "erratique" d'un élément à l'autre. Les valeurs des longueurs de diffusion ainsi que les sections efficaces cohérentes et incohérentes sont rassemblées dans le tableau I-1 pour quelques éléments chimiques.

Tableau I-1 : Longueur de diffusion cohérente b_c , incohérente b_i et section efficace d'absorption σ_a de quelques isotopes d'après [22].

	Z	A	b_c (fm)	b_i (fm)	σ_a (barn)
H	1	1	-3,74	25,27	0,3326
D		2	6,67	4,04	0,000519
B	5	10	0,1-1i	-4,7	3835
		11	6,65	-1,3	0,0055
C	6	12	6,651	0	0,00353
N	7	14	9,36	2	1,9
Ti	22	<A>	-3,438	-	6,90
Mn	25	55	-3,73	1,79	13,3
Fe	26	56	9,94	0	2,59
Co	27	59	2,49	-6,2	37,18
Pr	59	141	4,58	-0,35	11,5
Gd	64	<A>	6,5	-	49700
Ho	67	165	8,01	-1,70	64,7
Er	68	<A>	7,79	-	159
Th	90	232	10,31	0	7,37

Les valeurs regroupées dans le tableau montrent en particulier que les atomes légers peuvent avoir des longueurs de diffusion comparables à celles d'atomes lourds. Ainsi la diffraction neutronique permet de mettre en évidence les éléments interstitiels légers tels le carbone ou l'azote lorsqu'ils sont combinés avec des atomes lourds, comme dans nos alliages. Dans ce cas, l'utilisation de la diffraction neutronique est indispensable.

Alors que les rayons X ne permettent pas de distinguer deux éléments de numéros atomiques voisins comme le fer et le manganèse, pour les neutrons ces deux éléments sont très différents puisqu'ils ont des longueurs de Fermi $\langle b \rangle$ de signes opposés.

Pour l'hydrogène, la section efficace de diffusion incohérente est beaucoup plus grande que celles des autres atomes. Sa contribution lors d'une expérience de diffraction sera donc essentiellement dans le bruit de fond du spectre. Dans le cas du bore, c'est la

section efficace d'absorption qui est trop forte. Pour pallier ces inconvénients, nous avons remplacé ces éléments par leur isotope ^{2}D et ^{11}B .

II.d.4. Informations contenues dans un spectre de diffraction neutronique

Lors d'une expérience de diffraction neutronique, on mesure le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée. La diffusion totale est la somme d'une diffusion nucléaire et d'une diffusion magnétique sans qu'il y ait interférence entre les deux lorsque les neutrons ne sont pas polarisés. Il est donc possible de déterminer la structure nucléaire et la structure magnétique simultanément.

Diffusion nucléaire

Pour la diffusion nucléaire, l'intensité intégrée d'une raie de Bragg (hkl) est donnée par la relation classique :

$$I_{hkl} = \frac{C J_{hkl} V \left(\frac{F_{N_{hkl}}}{V_c} \right)^2}{\sin \theta \sin 2\theta} \quad (\text{I-13})$$

où le premier terme est le facteur d'échelle, V est le volume de l'échantillon dans le faisceau, V_c celui de la maille cristalline, J_{hkl} la multiplicité de la raie (hkl). F_{hkl} est le facteur de structure cristallographique, il représente l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille par la relation :

$$F_{N_{hkl}} = \sum_j \langle b_j \rangle \exp(-W_j) \exp(i Q_{hkl} \cdot r_j) \quad (\text{I-14})$$

où $\langle b_j \rangle$ représente la longueur de diffusion cohérente de l'atome j (moyenne de la longueur de diffusion sur tous les isotopes), Q_{hkl} est un vecteur de l'espace réciproque et r_j la position de l'atome diffuseur j . Le terme $\exp(-W_j)$ est le facteur de Debye-Waller, il caractérise le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre (effet dynamique) et peut rendre compte du désordre statique. La sommation porte sur tous les atomes de la maille cristalline.

Diffusion magnétique

En dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique.

Le facteur de structure magnétique s'écrit dans un modèle de densité localisée sur les atome magnétiques :

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(Q)}{2} \sum_j M_j^\perp \exp(i Q_{hkl} \cdot r_j) \quad (I-15)$$

M_j est la mesure du moment magnétique relatif à l'atome j résultant des électrons non appariés (en magnéton de Bohr électronique), r_0 est le rayon classique de l'électron $r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2}$ où e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron. $\gamma = 1,913$ représente la valeur du moment magnétique du neutron (en magnéton de Bohr nucléaire).

$f_j(Q)$ est le facteur de forme magnétique (transformée de Fourier de la densité électronique magnétique) qui traduit le fait que l'amplitude de l'interaction entre les neutrons et les spins des électrons est une fonction variable de Q . Ce terme f_j est calculé de manière théorique et tabulé pour les différents éléments [23].

Comme l'indiquent la formule I-15 et la figure I-4, c'est en fait de M_j^\perp , la projection de M_j sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion Q , que dépend le facteur de structure magnétique.

Dans les composés uniaxiaux, Shirane a montré [24] que la diffraction neutronique sur poudre ne permet pas de déterminer l'orientation de l'aimantation à l'intérieur du plan de base de la structure. La diffraction neutronique sur monocristal permet, en principe, une détermination complète de l'orientation de l'aimantation dans la maille cristallographique.

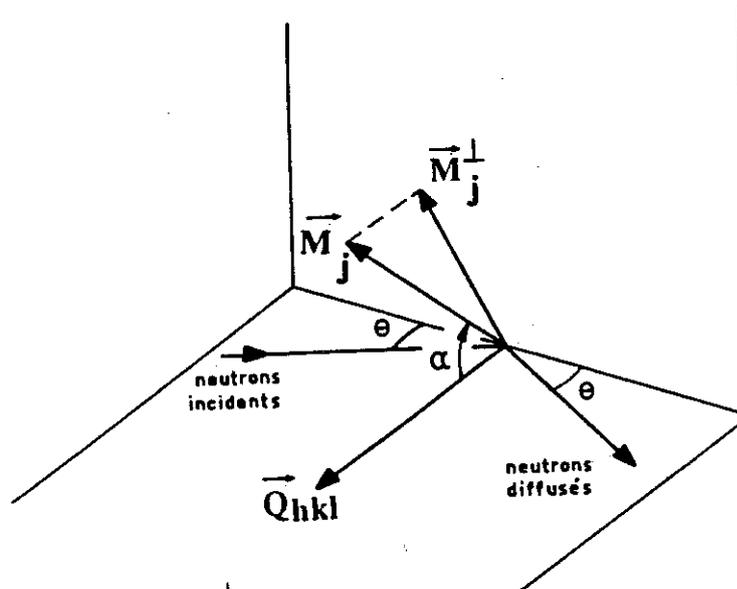


Figure I-4 : Définition de M_j^\perp

Les diffusions nucléaire et magnétique étant indépendantes, l'intensité diffractée par un faisceau de neutrons non polarisés est la somme des deux contributions :

$$I(Q) \propto |F_N|^2 + |F_M|^2 \quad (I-16)$$

II.d.5. Méthodes d'analyse des données :

Avant de procéder à la résolution structurale, les spectres doivent être corrigés de l'efficacité des cellules du multidétecteur. Cette correction est obtenue à partir des intensités mesurées pour un échantillon standard de vanadium. Concernant les études de réactions chimiques *in situ*, il faut aussi corriger le spectre observé du bruit de fond provenant de l'environnement de l'échantillon (four, porte échantillon...). Cette correction est effectuée en soustrayant le spectre du porte échantillon vide, mesuré dans les mêmes conditions que le spectre de l'échantillon.

La calibration du diffractomètre est obtenue avec un échantillon référence d' Al_2O_3 qui permet la détermination précise du décalage de zéro et de la longueur d'onde du faisceau neutronique. Cette calibration donne aussi une estimation de la résolution angulaire du diffractomètre. Pour la diffraction neutronique dont les pics sont en première approximation gaussiens, la résolution instrumentale est décrite par la relation de Cagliotti, Paoletti et Ricci [25]:

$$H_i^2 = U \tan^2(\theta_i) + V \tan(\theta_i) + W. \quad (I-17)$$

où U , V , W sont des paramètres dépendant de la géométrie du diffractomètre (optique neutronique et mosaïque du monochromateur), θ_i est la position angulaire de la $i^{\text{ème}}$ raie du diffractogramme et H_i est la largeur à mi-hauteur de la raie gaussienne i .

La correction instrumentale réalisée, l'analyse d'un diagramme de diffraction peut commencer. Il y a essentiellement trois méthodes :

-La "**déconvolution mathématique**" individuelle des raies du diagramme aussi nommée **méthode des intensités intégrées**. Dans cette méthode, après soustraction du bruit de fond, les intensités des pics de diffraction sont ajustées avec une fonction mathématique (Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-Voigt...). Le programme ABFFit [26], développé à l'I.L.L., permet d'effectuer ce type de traitement. On utilise cette technique lorsqu'aucune information n'est connue a priori sur le matériau ou lorsque l'échantillon ne peut être décrit par une approche cristallographique conventionnelle. A partir de la liste des intensités intégrées, pour chaque raie de Bragg indépendante il est alors possible de déterminer les paramètres structuraux. Ceci s'effectue à l'aide d'un programme de moindres carrés qui permet de comparer les intensités mesurées I_i pour la raie i avec celles calculées I_{ci} et minimise la quantité :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i I_i} \quad (I-18)$$

Cette technique est très efficace lorsque les raies de Bragg sont bien résolues, mais moins bien adaptée dès que les raies trop voisines, se chevauchent les unes les autres.

-L'**analyse de profil avec contrainte de maille** [27,28]. Cette approche, dite aussi "pattern matching", permet l'affinement des paramètres de la maille cristalline et la mesure des intensités intégrées des pics à partir des diagrammes de diffraction de poudre. Il est cependant nécessaire de fournir au programme diverses informations:

- la symétrie cristalline (groupe de Laue),
- les paramètres de maille approximatifs,
- les paramètres instrumentaux (la fonction mathématique traduisant la forme des pics de Bragg, fonction de résolution instrumentale, la longueur d'onde...).

-L'**analyse de profil avec contraintes structurales**. C'est une technique globale d'affinement mise au point par Rietveld [29,30] pour la diffraction de neutrons sur poudre. En chaque point du diagramme on considère que l'intensité est la somme des intensités de toutes les raies individuelles avoisinantes. Cette méthode est particulièrement utile lorsqu'il y a recouvrement des raies de diffraction.

De nombreux programmes permettent de mener ce genre d'analyse. Nous avons utilisé essentiellement le programme FULLPROF [31], qui est une version améliorée par Rodriguez-Carvajal (I.L.L.) du programme original de Young et Wiles [32]. Ce programme est d'une grande souplesse d'utilisation, ses caractéristiques détaillées peuvent être trouvées dans le manuel STRAP [33].

Les variables employées sont :

- les paramètres instrumentaux (la fonction mathématique qui traduit la forme des pics de Bragg, la fonction de résolution instrumentale, la longueur d'onde...),
- les paramètres structuraux de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres thermiques, moments magnétiques éventuels).

Les méthodes d'estimation sont basées sur les principes statistiques des moindres carrés ou du maximum de vraisemblance. Le programme modifie les paramètres du modèle et le facteur d'échelle de façon à minimiser la quantité : $M = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})$

où w_i est le poids affecté à chaque observation : $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i}$

et y_i est l'ordonnée du point du profil expérimental y_{ic} est la somme en ce même point de toutes les contributions des raies de Bragg avoisinantes.

L'accord entre le profil calculé et le spectre mesuré est donné par les résidus suivants :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ic}|}{\sum_i |y_i|} \quad (I-19)$$

Le résidu pondéré :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ic}|^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (I-20)$$

L'accord sur les intensités intégrées est donné par le facteur d'agrément :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i - I_{ic}|}{\sum_i |I_i|} \quad (I-21)$$

La valeur minimale de ce facteur est calculée en tenant compte du nombre de degrés de liberté de l'affinement :

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (\text{I-22})$$

où N est le nombre d'observations statistiquement indépendantes, P le nombre des paramètres de l'affinement et C le nombre de relations imposant des contraintes entre les paramètres affinés.

Le critère statistique pertinent est en fait le $\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}}\right)^2$ dont la valeur attendue doit s'approcher de l'unité.

Signalons que pour la diffraction d'origine magnétique, l'accord sur les intensités intégrées est caractérisé par le résidu R_M dont le mode de calcul est semblable à celui de R_B (equation I-21).

II.d.6. Instruments utilisés

Les hydrures ou nitrures des composés que nous avons étudiés ne sont synthétisés que sous forme de poudre. C'est donc la diffraction neutronique sur poudre qui fut la technique principale de nos études structurales.

A l'I.L.L., nous avons utilisé les diffractomètres de poudre D1B, D20, D1A et D2B. Ce sont des diffractomètres 2-axes. Les échantillons sont placés dans un porte échantillon en vanadium (dont le diamètre typique est de quelques millimètres) et introduits soit dans un cryostat soit dans un four, ce qui permet l'enregistrement des spectres entre 1,5 et 800K.

L'arrêt du réacteur de l'I.L.L. nous a conduit à utiliser de nombreux spectromètres, au C.E.N.G., au Laboratoire Léon Brillouin (C.E.N.Saclay) ou aux Etats-Unis (Columbia, Missouri). Nous ne décrivons en détail que les instruments de l'I.L.L. et nous comparerons brièvement leurs caractéristiques à celles des autres instruments utilisés.

Le diffractomètre D1B

D1B est un diffractomètre deux axes (monochromateur et échantillon) à haut flux situé sur le guide de neutrons thermiques H22 (voir figure I-5). Nous avons travaillé à la longueur d'onde de $\lambda = 2,52\text{\AA}$, sélectionnée par un monochromateur de graphite pyrolitique. La réflexion de Bragg sur le monochromateur se fait à un angle (take off) de $44,2^\circ$. La taille du faisceau est d'environ $2 \times 5 \text{ cm}^2$. La détection est assurée par un

multidécteur linéaire courbe, de rayon voisin de 1,5m. Le multidécteur, contenant un mélange $^3\text{He}/\text{Xe}$, comprend 400 cellules actives, qui couvrent un domaine angulaire $2\theta = 80^\circ$.

Les avantages de cet instrument sont :

- un faible bruit de fond ambiant, dû à ce que ce diffractomètre est situé loin du réacteur au bout d'un guide neutron (environ 5 coups par cellule et par heure),
- un flux de neutrons important ($6,5 \cdot 10^6 \text{n/cm}^2\text{s}$ à $2,52\text{Å}$) qui, couplé avec le multidécteur à localisation, permet l'enregistrement d'un diagramme de diffraction exploitable chaque minute environ. La modeste résolution de ce diffractomètre (voir figure I-8) est en revanche une gêne à la détermination précise de structures complexes.

Les temps d'acquisition sont suffisamment courts pour rendre possible l'observation en temps réel de changements de phases ou des réactions chimiques. [34,35]. Nous avons principalement utilisé cet appareil pour réaliser des études cinétiques de transformation à l'état solide. Ainsi les études *in situ* d'insertion de carbone, d'azote ou de désorption d'hydrogène ont été réalisées sur l'instrument D1B.

Le diffractomètre D2B

Le diffractomètre de poudre à haute résolution D2B est installé sur le conduit de neutron H11. Sa situation près du réacteur conduit à un bruit de fond plus important que sur D1B. Equipé d'un monochromateur focalisant au germanium, les longueurs d'onde accessibles vont de $1,051$ à $3,152\text{Å}$. Nous avons essentiellement travaillé à $\lambda = 1,594\text{Å}$ sélectionnée par la raie (335) du monochromateur. Cette longueur d'onde relativement courte permet d'explorer l'espace réciproque jusqu'à $Q \approx 7\text{Å}^{-1}$. Le monochromateur focalisant permet la densification du faisceau de 300 à 50mm . La détection se fait par 64 détecteurs distants de $2,5^\circ$, l'ensemble pouvant se déplacer avec un pas minimum de $0,025^\circ$. La résolution optimale de cet instrument (voir figure I-8) est comparable à celle de D1B, mais contrairement à ce dernier, D2B conserve une bonne résolution à grand angle grâce à un take off de 135° .

Nous avons essentiellement utilisé ce diffractomètre pour résoudre des structures cristallographiques complexes. L'acquisition d'un spectre de haute résolution se fait typiquement en trois heures.

Le diffractomètre D20

Cet instrument est situé sur le même canal de neutrons (H11) que D2B. Il possède un flux maximum de neutrons voisin de $2 \cdot 10^7 \text{n/cm}^2\text{s}$ à $\lambda = 2,41\text{Å}$, longueur d'onde que

nous avons utilisée. Il possède un multidétecteur de localisation composé de 126 cellules et couvrant un domaine angulaire de $12,6^\circ$ (2θ). La résolution est supérieure à celle de D1B, voir figure I-8, pour un pas d'acquisition de $0,1^\circ$ en 2θ . Le déplacement du multidétecteur pour balayer tout le domaine angulaire conduit à des temps d'acquisition de l'ordre de quelques heures. Une vue schématique de D20 est présente figure I-7. Les multiples configurations (longueur d'onde, résolution, take off) que peut adopter cet instrument en font un diffractomètre polyvalent.

Le diffractomètre D1A

Il est situé sur le même guide que D1B, son monochromateur est placé en arrière de celui de D1B. L'appareil est équipé de 10 compteurs à ^3He avec un pas de déplacement minimum de $0,025^\circ$ en 2θ . Nous avons travaillé avec un monochromateur en germanium sélectionnant une longueur d'onde de $1,91\text{\AA}$ (raie (115)).

Cet appareil offre une bonne résolution (voir figure I-8), mais une durée d'acquisition de spectre relativement longue et proche de 12 heures. Ce spectromètre permet le même genre d'étude que D2B et convient particulièrement pour l'analyse de structures cristallographiques complexes.

Nous avons aussi utilisé cet instrument après son transfert au Laboratoire Léon Brillouin (C.E.A. Saclay). Dans ce cas, les longueurs d'onde utilisées étaient: $2,58\text{\AA}$ et $3,11\text{\AA}$ correspondant respectivement aux réflexions (004) et (113) du germanium.

Concernant les spectromètres D1B, D2B, D1A et D20, des renseignements complémentaires peuvent être trouvés dans le "livre jaune" de l'I.L.L. [36].

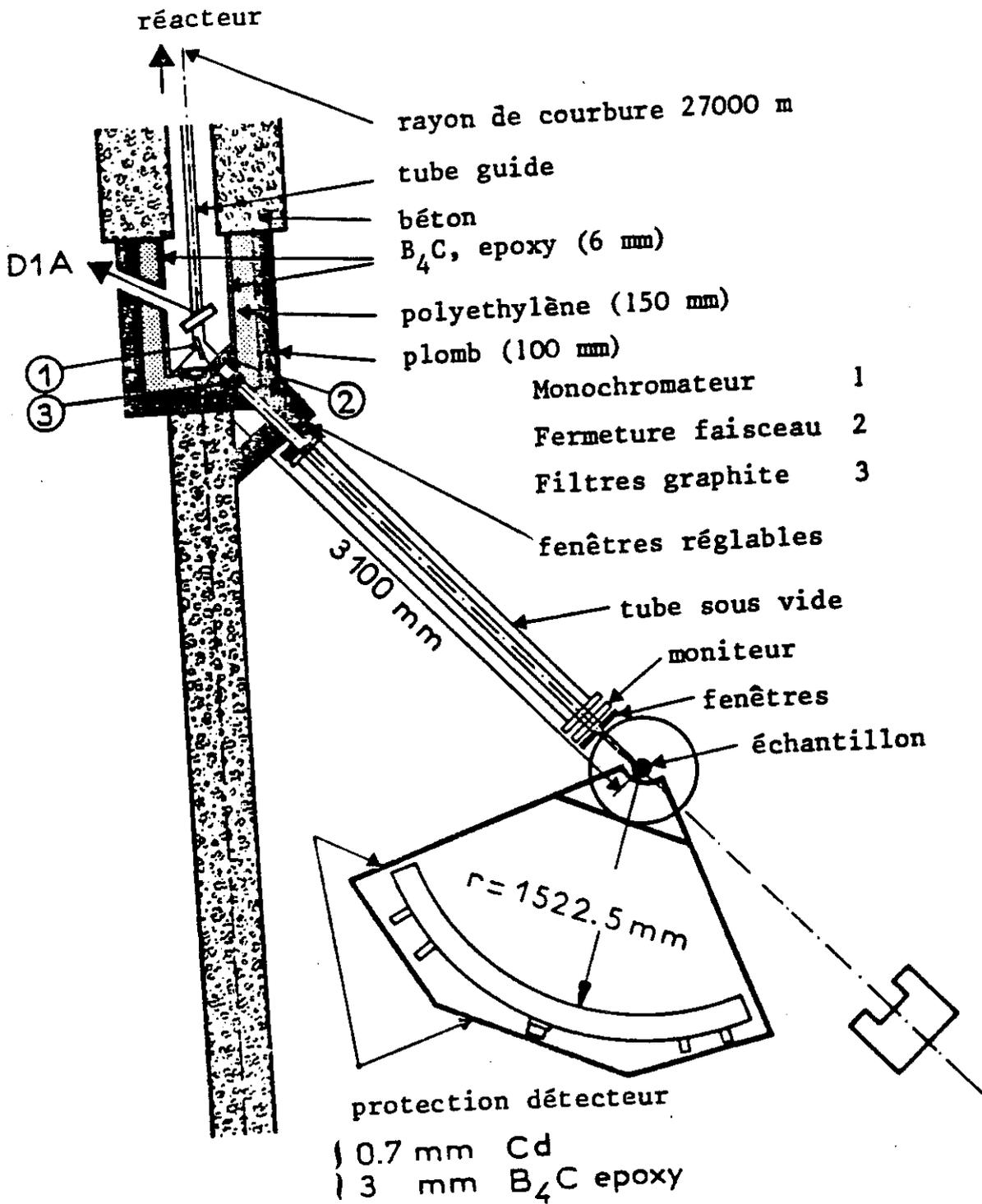


Figure I-5 : Vue schématique de l'instrument D1B

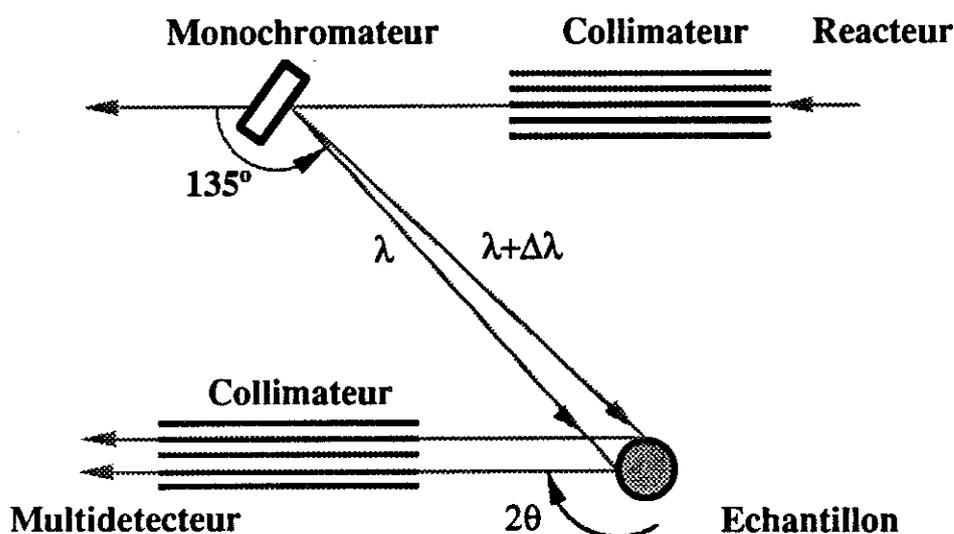


Figure I-6 : Représentation schématique de l'instrument D2B

Le diffractomètre DN5 (C.E.N.G.)

Cet appareil, situé sur le réacteur Siloé du C.E.N.G., est similaire à D1B ; cependant son détecteur comporte 800 cellules et le flux disponible est plus faible. L'environnement informatique et technique (cryostat et fours) est actuellement similaire à celui existant à l'I.L.L.. Sur cet instrument, nous avons travaillé aux longueurs d'onde $2,48\text{\AA}$ (monochromateur de graphite raie 002) pour les études cinétiques, à $1,34\text{\AA}$ (monochromateur de cuivre raie 220) pour les analyses structurales. La résolution obtenue à $2,48\text{\AA}$ est légèrement meilleure que celle de D1B.

Diffractomètre G4-1 (C.E.N.Saclay -Laboratoire Léon Brillouin)

Cet appareil est monté sur un guide de neutrons froids du réacteur Orphée du Centre d'Etudes Nucléaires Saclay. Nous avons utilisé la longueur d'onde de $2,43\text{\AA}$. Dans ces conditions, cet instrument est similaire à D1B, à la fois de par sa résolution et son utilisation. Le flux disponible, $10^6 \text{ n/cm}^2\text{s}$, conduit cependant à un temps d'acquisition plus long que sur D1B. Son multidétecteur comprend 800 cellules contenant du BF_3 , il est semblable à celui en place sur DN5.

Le diffractomètre à poudre du réacteur M.U.R.R. (U.S.A.)

Le réacteur M.U.R.R. de l'Université du Missouri (10MW) à Columbia est équipé d'un diffractomètre de poudre haute résolution. Cet instrument ne bénéficie pas d'un haut flux, mais il offre une excellente résolution, voir figure I-8, comparable à celle

d'instruments comme D1A ou D2B. Il est donc tout indiqué pour les études structurales complexes. Un schéma de cet instrument est proposé à la figure I-9.

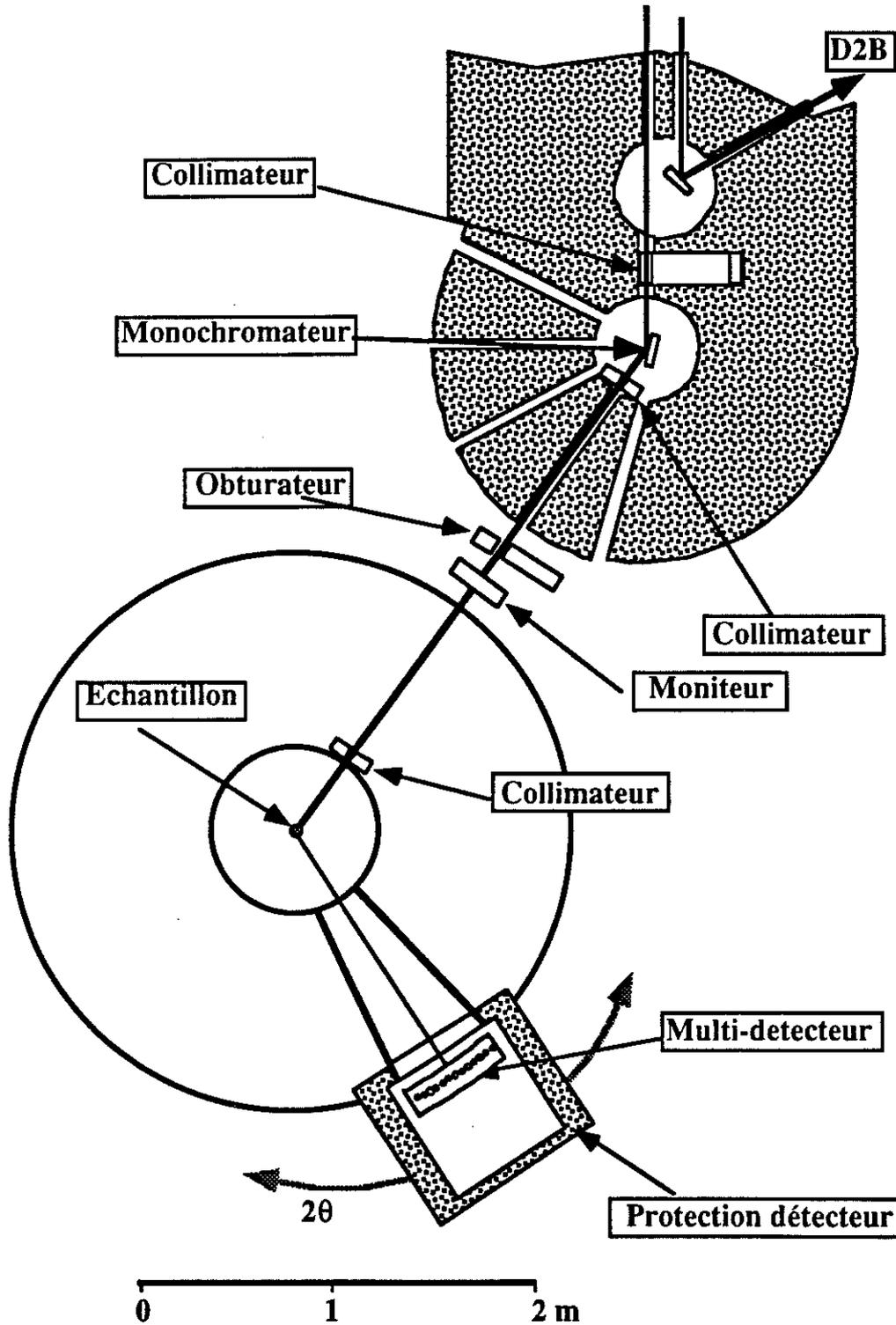


Figure I-7 : Vue schématique de l'instrument D20

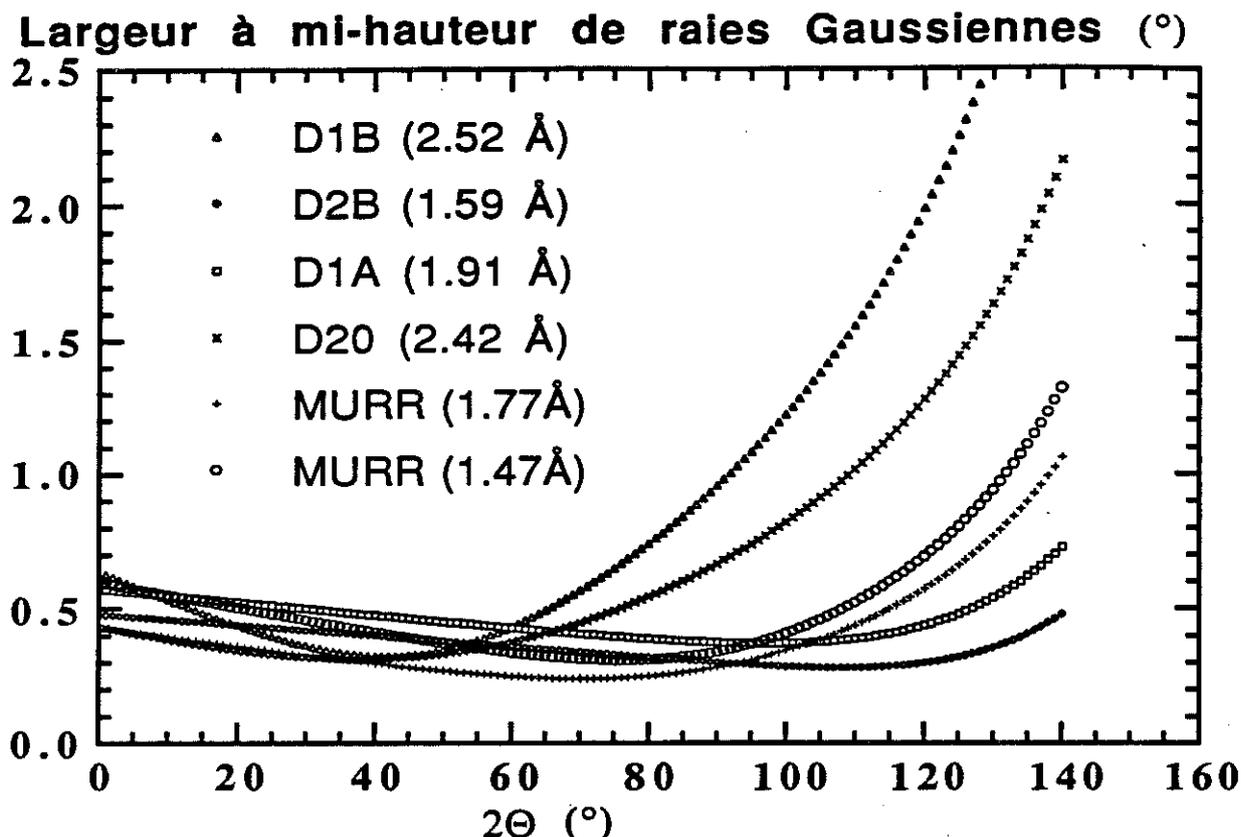


Figure I-8 : Courbes de résolution des différents diffractomètres utilisés dans ce travail

Le domaine angulaire accessible s'étend de 5 à 105° en 2θ . La détection est réalisée par cinq détecteurs linéaires proportionnels à ^3He , disposés les uns au dessus des autres, et dont le fonctionnement est décrit dans la référence [37]. Signalons que ce type de détecteur est peu coûteux en regard des multidétecteurs conventionnels (multidétecteurs type P.S.D). Outre le système de détection, la particularité de cet instrument réside dans son monochromateur en silicium courbé de manière sphérique par action pneumatique qui procure une excellente résolution. Nous avons utilisé les longueurs d'onde de 1,77Å et 1,48Å correspondant respectivement aux raies (311) et (511) du silicium. Le monochromateur est un cristal parfait de silicium utilisé en réflexion asymétrique (effet "Van Kuchén") pour obtenir une condensation du faisceau d'un facteur 4 environ. Le rayon de courbure typique est environ de 14m pour la plaquette de 6mm d'épaisseur. Il est possible de modifier le rayon de courbure du monochromateur en changeant la pression appliquée. Cela permet pour un angle de réflexion donné (take off), de déplacer le minimum de résolution dans le domaine angulaire souhaité. Les caractéristiques détaillées de ce type de monochromateur sont explicitées dans les références [38-41].

La durée d'acquisition d'un spectre sur cet instrument avec une bonne statistique nécessite environ une journée (24h).

II.e. Techniques utilisant le rayonnement synchrotron

La description de ces techniques et méthodes ne sera présentée qu'au début des chapitres VII et VIII pour les mesures faites au seuil d'absorption.

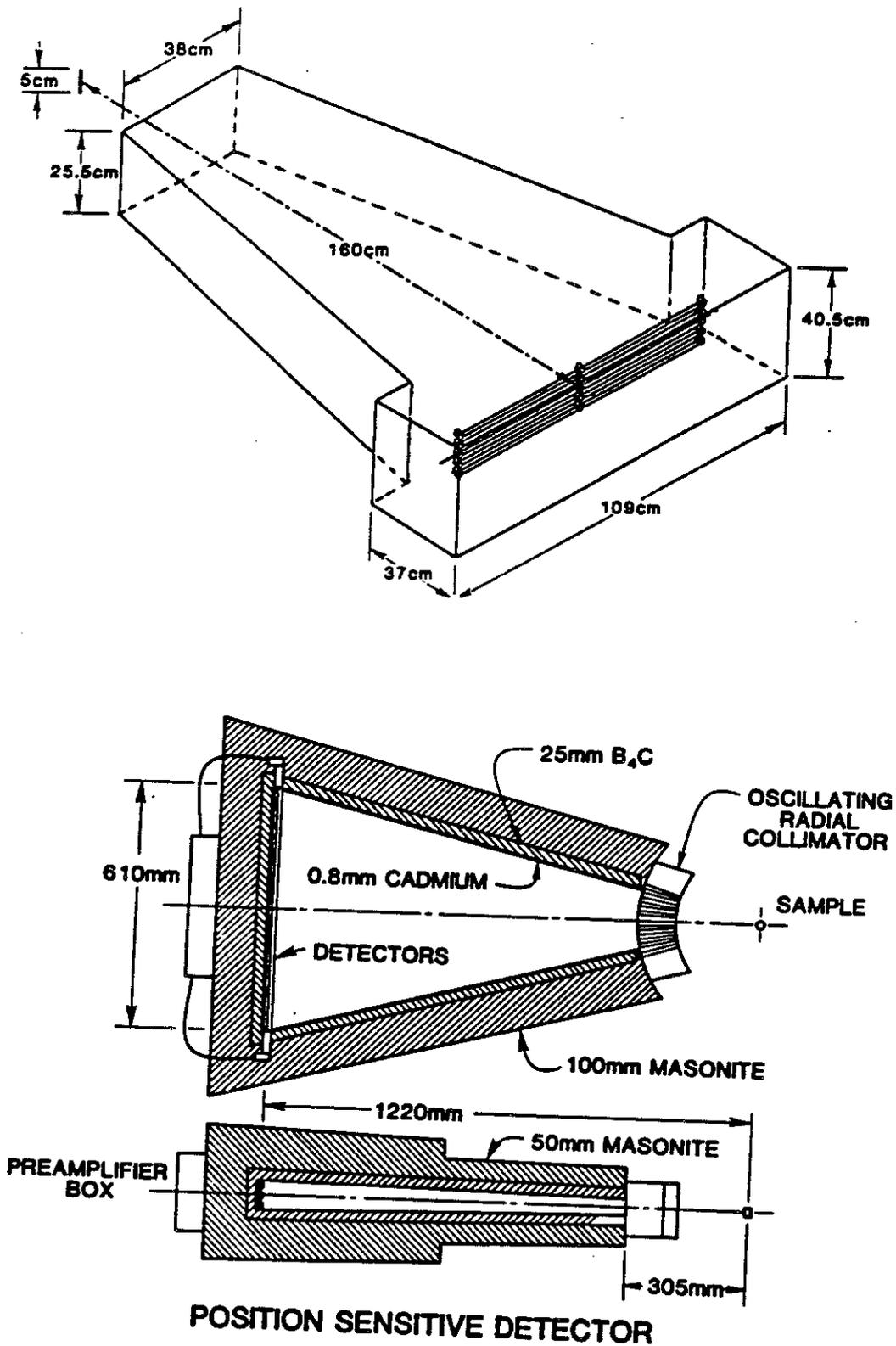


Figure I-9 : Représentation schématique du diffractomètre du réacteur M.U.R.R.

Références

- 1: International center for diffraction data, N.I.S.T. crystal data center.J.C.P.D.S. copyright 1993 U.S.A. (1993) .
- 2: A. GUINIER, Théorie et techniques de la radiocristallographie, (1956), Dunod, Paris .
- 3: K. E. JOHANSSON, T. PALM et P. E. WERNER, J. Phys. E: Sci. Instrum., 13, (1980) 1289-1291 .
- 4: E. J. SONNEVELD et J. W. VISSER, J. Appl. Cryst. 8, (1975) 1-7 .
- 5: F. MAURICE, L. MENY et R. TEXIER, Microanalyse et microscopie électronique à balayage, Ecole d'été de St Martin-d'Hères 11-16 sept. (1978), Editions de physique, Orsay 1979 .
- 6: J. P. EBERHART, Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides, (1976), Doin Editeurs, Paris .
- 7: A. BARLET, J. C. GENNA et P. LETHUILLIER, Cryogenic. 31, (1991) 801-805 .
- 8: J. C. PICOCHÉ, M. GUILLOT et A. MARCHAND, Physica B. 155, (1989) 407-410 .
- 9: H. W. H. M. JONGBLOETS, H. J. SCHNEIDER-MUNTAU, J. C. PICOCHÉ, P. RUB et J. C. VALLIER, Physica B. 155, (1989) 81-84 .
- 10: C. RILLO, F. LERA, A. BADIA, L. A. ANGUREL, J. BARTOLOME, F. PALACIO, R. NAVARRO et A. J. V. DUYNEVELDT, dans workshop on magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems, R. A. HEIN, Eds. Plenum press, Coolfont, Washington, (1991), 1-24.
- 11: C. RILLO, Universidad de Zaragoza, Thèse (1986).
- 12: J. DANON, Lectures on the Mössbauer effects, (1968), Gordon and breach, New York .
- 13: V. I. GOLDANSKI et R. H. HERBER, Chemical applications of Mössbauer spectroscopy, (1968), Chap. I Academic Press, New York .
- 14: U. GONSER, Mössbauer spectroscopy, Topics in applied physics, 5 Springer verlag, Berlin (1975).
- 15: C. JANOT, L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, (1972), Masson et Cie, Paris .
- 16: N. N. GREENWOOD et T. C. GIBB, Mössbauer spectroscopy, (1971), Chapman and Hall, London .
- 17: M. W. DIRKEN, University of Leiden (NL), Thèse (1991).

- 18: W. A. BARTON et J. D. CASHION, *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* 12, (1979) 2897.
- 19: B. BLEANEY, *Hyperfine Interactions*, Ed. A. J. FREEMAN and R. B. FRANKEL, Acad. Press, New York, London (1967).
- 20: G. L. SQUIRES, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, (1978), Cambridge University Press, .
- 21: W. MARSHALL et S. LOVESEY, *Theory of thermal neutron scattering*, (1971), Clarendon Press, Oxford .
- 22: V. F. SEARS, Chalk River Nuclear Lab. Internal Report, A.E.C.L.-8490 (1984).
- 23: P. J. BROWN, *Magnetic form factors, new Tables for Crystallography*, C, Ed. Int. Union. of. Cryst., (1988).
- 24: G. SHIRANE, *Acta. Cryst.* (1959). 12, (1959) 282-285 .
- 25: G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI et F. P. RICCI, *Nucl. Inst. Meth.* 3, (1958) 223 .
- 26: A. ANTONIADIS, J. BERRUYER et A. FILHOL, ILL Internal report. ANO2T, (1986) .
- 27: G. S. PAWLEY, *J. Appl. Cryst.* 13, (1980) 630-633 .
- 28: G. S. PAWLEY, *J. Appl. Cryst.* 14, (1981) 357 .
- 29: H. M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.* 2, (1969) 65 .
- 30: H. M. RIETVELD, *Acta. Cryst.* 2, (1967) 65 .
- 31: J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, dans XVth Congr. Int. Union of Crystallography, satellite meeting on powder diffraction, Toulouse, (1990), 127.
- 32: R. A. YOUNG et D. B. WILES, *J. Appl. Cryst.* 15, (1982) 430-438 .
- 33: J. RODRIGUEZ, M. ANNE et J. PANNETIER, A System for Time Resolved data-Analysis (Powder diffraction analysis), I.L.L. Internal rep., 89RO**T (1989).
- 34: J. PANNETIER, *Chemica. Scripta.* A23, (1986) 131-139 .
- 35: J. PANNETIER, Real time neutron diffraction, *Chemical crystallography with pulsed neutrons and synchrotron X-rays*, Vol 221, Ed. M. A. CARRONDO et G. A. JEFFREY, D. Reidel Publishing Co, NATO ANSI Series C: (1988).
- 36: Internal Yellow book Neutron Research Facilities at the ILL high flux reactor, .
- 37: C. W. TOMPSON, D. F. R. MILDNER, M. MEHREGANY, J. SUDOL, R. BERLINER et W. B. YELON, *J. Appl. Cryst.* 17, (1984) 385-394 .
- 38: M. POPOVICI, D. STOICA, B. CHALUPA et P. MIKULA, *J. Appl. Cryst.* 21, (1988) 258 .
- 39: M. POPOVICI et A. D. STOICA, *J. Phys. E.* 16, (1983) 662 .

-
- 40: M. POPOVICI, W. B. YELON et R. R. BERLINER, Private comm.(1993) .
- 41: M. POPOVICI, Focussing techniques in neutron (and SR) crystal diffractometry Private comm, (1992) .

PARTIE A : LES COMPOSÉS DU TYPE $R_2Fe_{17}ZX$ (Z=H, C, N)

Introduction

Les matériaux R_2Fe_{17} sont les composés stables les plus riches en fer du diagramme de phases R-Fe. Ils sont, à ce titre, susceptibles de porter une forte aimantation et donc potentiellement intéressants pour des applications d'aimants permanents. De plus, le fer est moins cher et porte un moment magnétique plus grand que le cobalt. Il serait donc économiquement séduisant de remplacer les actuels aimants type Sm_2Co_{17} par des composés riches en fer.

Néanmoins, l'utilisation des alliages R_2Fe_{17} comme aimants permanents est freinée par deux facteurs majeurs. Tout d'abord, aucune phase R_2Fe_{17} ne possède l'aimantation uniaxiale requise pour ces applications. Quel que soit l'élément de terre rare allié au fer, à température ambiante, l'aimantation de ces composés est alignée dans le plan de base de la structure hexagonale. Enfin, ces matériaux ont une température de Curie trop faible, de l'ordre de la température ambiante, pour être susceptibles d'applications.

La phase $Nd_2Fe_{14}B$ a des caractéristiques nettement plus favorables, la présence d'un atome de bore étant déterminante pour la structure de ces matériaux et le magnétisme. Dès lors, quelques études ont donc été menées afin d'utiliser d'autres éléments légers, hydrogène [1-4], carbone [5,6] ou azote [7,8], pour modifier, améliorer les propriétés physiques des phases intermétalliques R-Fe. C'est dans ce cadre que se situe le travail présenté dans cette partie.

Après un bref rappel de la structure et de quelques propriétés caractéristiques des phases R_2Fe_{17} , nous étudierons successivement l'influence de l'insertion d'éléments légers sur les propriétés physiques de ces composés :

- le cas de l'hydrogène est traité au chapitre III,
- celui de l'azote est analysé au chapitre IV,
- le carbone et les composés "mixtes" comportant à la fois carbone et azote sont discutés aux chapitres V et VI.

Références :

- 1 : B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU et J. M. D. COEY, Structural and magnetic properties of $RE_2Fe_{17}H_x$ ($RE=Nd,Sm$). Hydrides and iron-rich compounds $Nd(Co_{1-x}Fe_x)_9Si_2$ et $Gd(Fe_{xAl_{1-x})_{12}$, (1989), E. .: I. V. M. e. al, CEAM Report, Elsevier Applied Science Publisher, .
- 2 : B. RUPP, A. RESNIK, D. SHALTIEL et P. ROGL, *J. Mat. Science.* 23, (1988) 2133-2141 .
- 3 : B. RUPP et G. WIESINGER, *J. Magn. Magn. Mater.* 71, (1988) 269-278 .
- 4 : W. X. ZHONG, K. DONNELLY, J. M. D. COEY, B. CHEVALLIER, J. ETOURNEAU et T. BERLUREAU, *J. Mat. Science.* 23, (1988) 329-331 .
- 5 : X. P. ZHONG, R. J. RADWANSKI, F. R. de BOER, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.* 86, (1990) 333-340 .
- 6 : X. P. ZHONG, R. J. RADWANSKI, F. R. de BOER, R. VERHOEF, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.* 83, (1990) 143-144 .
- 7 : J. M. D. COEY et H. SUN, *J. Magn. Magn. Mater.* 87, (1990) L251-L254 .
- 8 : J. M. D. COEY, J. F. LAWLER, H. SUN et J. E. M. ALLAN, *J. of Appl. Physics.* 69, 5 (1991) 3007 .

Chapitre II : Présentation des composés R₂Fe₁₇

I. Introduction

Les composés intermétalliques de type R₂Fe₁₇, où R est un élément de terre rare, existent pour tous les lanthanides du cérium au lutétium, excepté pour le lanthane lui-même. Leurs propriétés magnétiques et structurales ont fait l'objet de nombreuses études. Parmi ces travaux, il convient de distinguer deux pôles principaux très actifs dans ce domaine de recherche :

- Un pôle grenoblois mené par R. Lemaire, composé en particulier de D. Givord [1] puis de B. Kebe [2] qui ont consacré leur thèse à l'analyse structurale et à la caractérisation des propriétés magnétiques des phases R₂Fe₁₇.

- Un pôle hollandais, comportant entre autre P.C.M. Gubbens [3] qui a étudié ces mêmes matériaux par spectroscopie Mössbauer, tandis que R. Verhoef [4] a utilisé des champs magnétiques intenses pour caractériser des échantillons monocristallins de Gd₂Fe₁₇, Tb₂Fe₁₇ et Er₂Fe₁₇. Enfin K.H.J. Buschow a apporté une contribution importante à la caractérisation structurale puis magnétique de ces composés [5].

II. Caractéristiques structurales

A l'instar de la plupart des composés binaires intermétalliques à base d'éléments de terre rare R et de transition 3d (Fe, Ni, Co), les phases R₂Fe₁₇ cristallisent dans une structure étroitement liée au motif CaCu₅. On peut décrire les composés de type R₂Fe₁₇ à partir du motif RFe₅, isotype de CaCu₅ [6] selon :



Un atome R de large volume ($\approx 24\text{\AA}^3$) est substitué toutes les trois mailles par une paire d'atomes de fer de volume $\approx 8\text{\AA}^3$ chacun. La figure II-1 représente cette substitution. Ces paires d'atomes de fer, aussi nommées haltères (dumbbells en anglais), se placent parallèlement à l'axe \bar{c} de la maille "RFe₅". Notons que pour des raisons stériques, dans une chaîne d'atomes de terre rare, le taux maximum de substitution est de 50%.

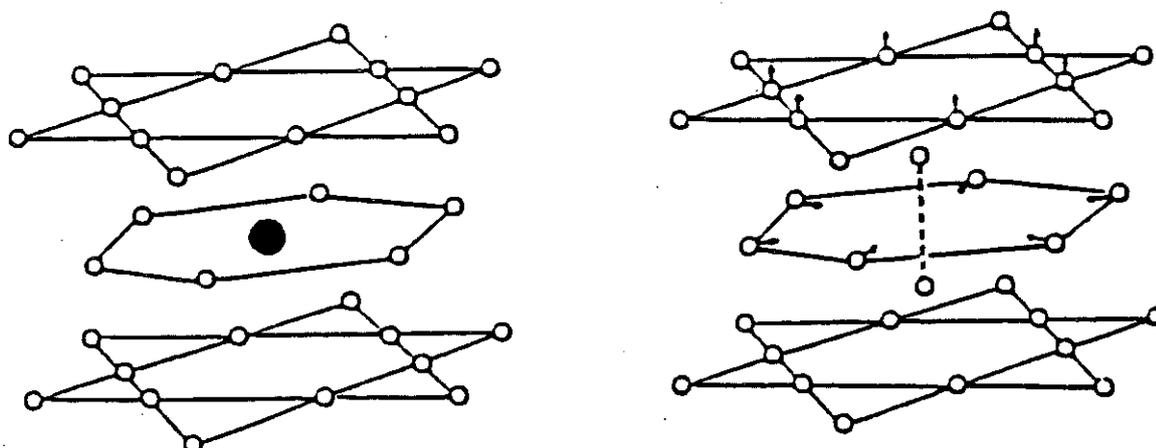


Figure II-1 : Substitution d'un atome de terre rare (en noir) par deux atomes de fer. Les déplacements atomiques locaux entraînés par la substitution sont schématisés par des flèches.

Selon l'ordre des substitutions, deux variétés allotropiques principales peuvent être stabilisées (cf. figure II-2) :

- l'une, de structure rhomboédrique ($R -3m$), isomorphe de Th_2Zn_{17} , est issue d'un enchaînement des substitutions le long de l'axe \bar{c} , conduisant à une séquence ABCABC... Toutes les chaînes d'atomes R ont le même taux de substitution 1/3.

- l'autre, de symétrie hexagonale ($P6_3/mmc$), isomorphe de Th_2Ni_{17} , est issue d'un empilement ABAB.... Dans cette structure, les substitutions n'apparaissent que sur deux chaînes R sur trois, le taux de substitution est alors maximal 1/2.

Les paramètres de maille des structures 2:17 sont reliés à ceux de la phase 1:5 par :

$$a_{2:17H} = a_{2:17R} = \sqrt{3} a_{1:5} \quad (\text{II-2})$$

$$c_{2:17H} = 2c_{1:5} \quad c_{2:17R} = 3c_{1:5} \quad (\text{II-3})$$

Les deux formes structurales sont schématisées figure II-3.

Les composés R_2Fe_{17} cristallisent dans la symétrie rhomboédrique pour $R =$ Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y et Th, la symétrie hexagonale est stable pour Tb, Y, Dy, Er, Tm, Yb, Lu. La "contraction des lanthanides" provoque une diminution des paramètres

de maille lorsque l'on passe d'un élément de terre rare léger à un élément plus lourd, contribuant à déstabiliser la phase rhomboédrique. Suivant l'élément de terre rare allié, mais aussi la stoechiométrie initiale ou le traitement thermique subi, on peut favoriser la formation de l'une ou l'autre des variétés allotropiques. Ainsi un excès de fer a tendance à favoriser la symétrie hexagonale ; il en est de même pour un recuit à haute température. Ce sont des paramètres sur lesquels nous avons joué afin d'obtenir des composés monophasés.

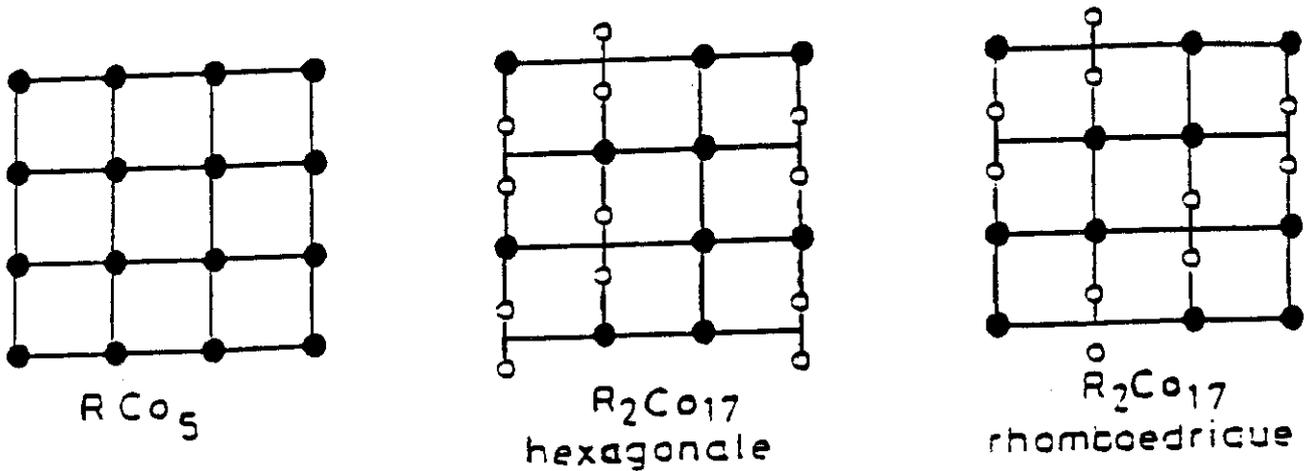


Figure II-2 : Représentation schématique du passage d'un composé type RM_5 à un composé R_2M_{17} de symétrie hexagonale ou rhomboédrique. R étant un élément de terre rare et M un élément de transition.

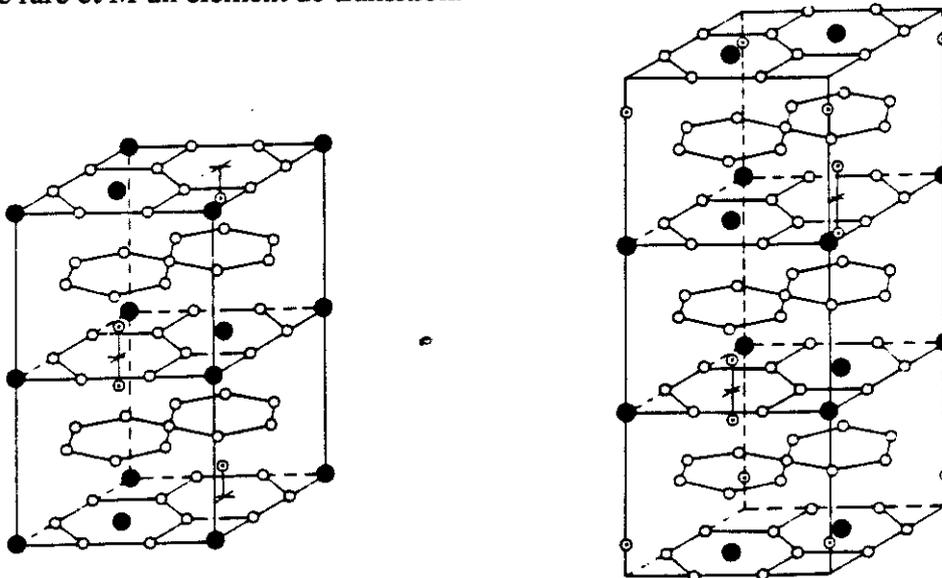


Figure II-3 : Représentation des deux structures R_2Fe_{17} rhomboédrique (droite) et hexagonale (gauche). Les symboles noirs et blanc correspondent aux atomes R et Fe respectivement.

Dans notre étude, les alliages R_2Fe_{17} synthétisés avec l'yttrium, le terbium et le dysprosium ont été stabilisés sous la forme hexagonale. A l'inverse, nous avons stabilisé les composés au gadolinium sous la symétrie rhomboédrique. Signalons que la phase rhomboédrique correspond à un composé défini alors que la forme hexagonale peut être obtenue dans une gamme de composition allant de 2:17 à 2:19.

La structure hexagonale que nous avons décrite est en fait une structure idéale (type Th_2Ni_{17}) et plusieurs études ont montré qu'il pouvait exister un certain désordre dans les substitutions [1,7-11], conduisant à des substitutions sur la troisième chaîne d'atomes R.

III. Caractéristiques magnétiques

Les composés R_2Fe_{17} présentent une forte aimantation à basse température, en revanche leur modeste température d'ordre est située aux alentours de l'ambiante (voir figure II-4). Dans sa thèse, D. Givord a mis en évidence que ces alliages présentent de très courtes distances Fe-Fe au sein des paires de substitution. Ces distances dites critiques, de l'ordre de $2,40\text{\AA}$, sont inférieures à celles observées dans le fer cristallisé. Elles supportent localement des interactions Fe-Fe négatives en accord avec la courbe de Slater-Néel (cf. figure II-5). Givord et Lemaire ont montré [8] que les propriétés physiques des composés R_2Fe_{17} résultent d'un compromis entre les interactions négatives dans les zones des paires de substitution et des interactions positives dans le reste du cristal. On explique ainsi la faiblesse des températures de Curie de ces alliages. Dans les composés Lu_2Fe_{17} et Ce_2Fe_{17} , le faible rayon de l'élément de terre rare conduit à des distances Fe-Fe encore plus courtes, donc à des interactions négatives suffisamment fortes pour stabiliser une structure héli magnétique à basse température.

Le spin des électrons 4f s'ordonne antiparallèlement à celui 3d des atomes de fer conduisant à un ordre ferromagnétique pour les composés R_2Fe_{17} formés d'éléments de terre rare de première série ($J = L-S$). Inversement, pour les éléments de terre rare lourds ($J = L+S$), l'ordre magnétique est de type ferrimagnétique. On observe une structure colinéaire pour la plupart des autres composés de type R_2Fe_{17} dont l'axe facile est situé dans le plan de base de la structure.

Seul Tm_2Fe_{17} présente un phénomène de changement d'axe d'aimantation facile autour de 80K. Au-dessus de cette température, l'anisotropie du réseau d'atome de fer domine et stabilise un alignement des moments magnétiques dans le plan de base de la structure. Pour $T < 80K$, c'est une structure colinéaire à l'axe \bar{c} qui est observée, l'anisotropie magnétocristalline des sites de thulium dominant celle du réseau de fer. A

plus haute température ($T > 80K$), la contribution des sites de thulium à l'anisotropie devient inférieure à celle du fer, l'aimantation est alors observée dans le plan perpendiculaire à l'axe \bar{c} .

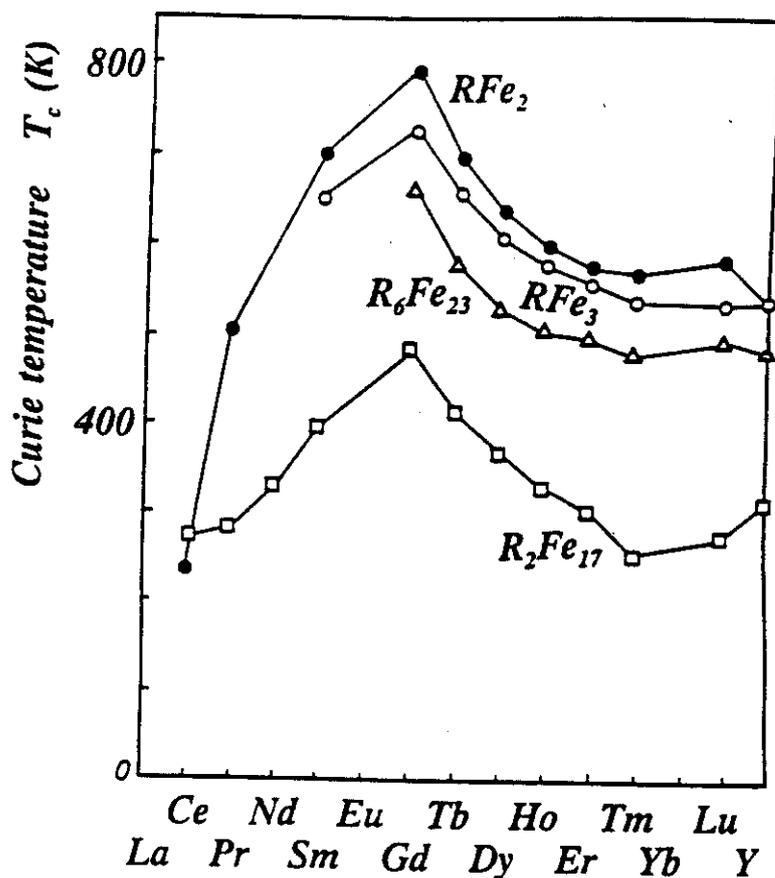


Figure II-4 : Variation de la température de Curie pour les composés R_xFe_y .

Signalons qu'en augmentant le taux de substitution, soit en passant à une stoechiométrie de l'ordre de Tm_2Fe_{19-20} , on peut faire apparaître une structure non colinéaire : hélimagnétique, similaire à celle observée pour le lutétium ou le cérium [1]. Nikitin et al. [12] ont récemment montré qu'en appliquant une haute pression sur le composé Y_2Fe_{17} on pouvait induire une transition, ferromagnétique \rightarrow hélimagnétique.

Enfin, au-dessous de la température d'ordre, une forte magnétostriction est observée sur ces composés R_2Fe_{17} , entraînant une anomalie de dilatation négative. Cette dernière provoque au refroidissement une augmentation relative des distances Fe-Fe (relaxation des haltères) et une augmentation relative des interactions positives.

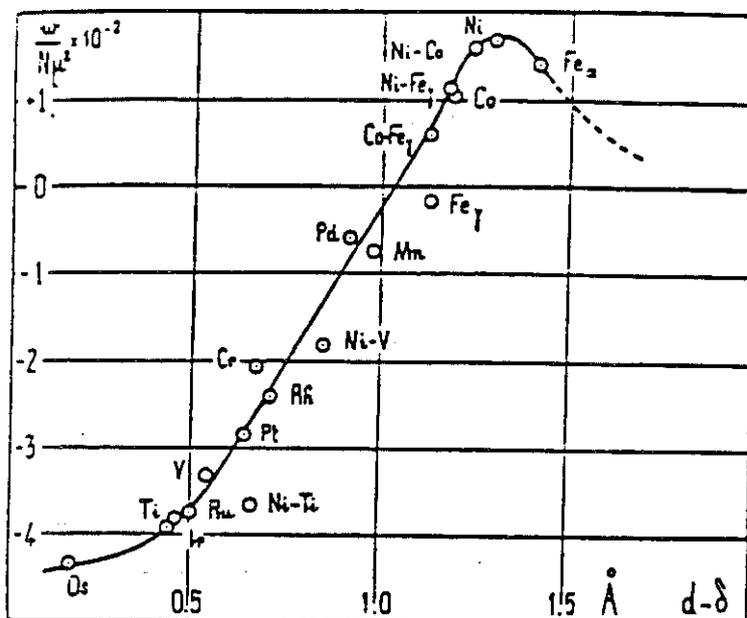


Figure II-4 : Energie d'interactions en fonction de la distance des couches magnétiques d'après Néel [13] (courbe de Néel-Slater).

Références

- 1 : D. GIVORD, Université de Grenoble (France), Thèse (1973).
- 2 : B. KEBE, Université de Grenoble (France), Thèse (1983).
- 3 : P. C. M. GUBBENS, Université de Delft (NL), Thèse (1977).
- 4 : R. VERHOEF, Université d'Amsterdam (NL), Thèse (1990).
- 5 : K. H. J. BUSCHOW, *J. Less Comm. Met.* 11, (1966) 20-206 .
- 6 : J. V. FLORIO, N. C. BAENZIGER et R. E. RUNDLE, *Acta Cryst.* 9, (1956) 367-372 .
- 7 : D. GIVORD, R. LEMAIRE, J. M. MOREAU et E. ROUDAUT, *J. Less-Comm. Metals.* 29, (1972) 361-369 .
- 8 : D. GIVORD et R. LEMAIRE, *C. R. Acad. Sc. Paris.* 274, (1972) 1166-1169 .
- 9 : D. GIVORD, F. GIVORD, R. LEMAIRE, W. J. JAMES et J. S. SHAH, *J. Less-Comm. Met.* 29, (1972) 389-396 .
- 10 : A. N. CHRISTENSEN et R. G. HASELL, *Acta Chem. Scand.* A 34, 6 (1980) 455-459 .
- 11 : M. T. AVERBUCH-POUCHOT, R. CHEVALIER, J. DEPORTES, B. KEBE et R. LEMAIRE, *J. Magn. Magn. Mater.* 68, (1987) 190-196 .
- 12 : S. A. NIKITIN, A. M. TISHIN, M. D. KUZ'MIN et Y. I. SPICHKIN, *Physics Letters A.* 153, 2,3 (1991) 155-161 .
- 13 : L. NÉEL, *Ann. de Phys.*, 5, (1936) 232.

Chapitre III : Etudes des composés $R_2Fe_{17}H_x$

I. Introduction

Nous avons vu que l'une des caractéristiques des phases R_2Fe_{17} est la faible température d'ordre. Brouha et al. ont montré [1] que pour ces composés la température de Curie était très sensible à la pression appliquée sur le matériau : $dT_C/dp = -4Kkbar^{-1}$ pour Er_2Fe_{17} . Il était donc tentant d'essayer d'augmenter la température d'ordre en insérant un élément comme l'hydrogène qui exercera une pression négative au sein du matériau. C'est une des motivations de cette étude, d'autant que cela a déjà été utilisé avec succès sur les composés $R_2Fe_{14}BH_x$.

De plus, les matériaux type $Sm_2(Fe, Co, Cu, Zr)_{17}$ sont utilisés industriellement pour la fabrication d'aimants permanents. L'insertion d'hydrogène dans ces composés peut être bénéfique pour les propriétés magnétiques de ces matériaux [2-4]. Nous avons montré au cours du stage de D.E.A. que l'utilisation de l'hydrogène sur les compositions pour aimants permanents permettait d'obtenir de fines poudres magnétiques sans pour autant en altérer les propriétés intrinsèques et extrinsèques.

Ainsi, l'intérêt fondamental est doublé d'un intérêt technologique ; l'hydrogène peut être utilisé afin d'obtenir des poudres fines (monodomaine) d'alliages industriels, il peut aussi les protéger de l'oxydation.

Les matériaux $Sm_2(Co, Cu, Zr, Fe)_{17}$ sont polyphasés [3,5-7], ils se prêtent mal à une étude fondamentale. Afin de mieux comprendre l'effet de l'hydrogène sur les phases R_2M_{17} , nous présentons ici une étude des composés $R_2Fe_{17}H_x$. Après une description des conditions de synthèse (partie II), c'est une caractérisation structurale qui est présentée dans la partie III. Puis les propriétés magnétiques de ces phases sont analysées dans la dernière partie.

II. Conditions de synthèse

II.a. Synthèse des alliages R_2Fe_{17}

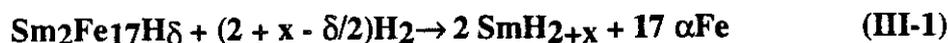
Les composés ont été élaborés par la technique de fusion par haute fréquence en creuset froid, à partir de mélanges stoechiométriques d'éléments de terre rare et de fer.

Après fusion, les composés ont été recuits en ampoule de quartz entre 950 et 1100°C sous argon pendant 10 à 15 jours. Ce recuit permet d'éliminer les particules de fer qui subsistent après la fusion H.F..

Pour les composés Tb_2Fe_{17} , Dy_2Fe_{17} et Y_2Fe_{17} , le traitement thermique a été effectué à 1150°C, puis une trempe à l'eau nous a permis de stabiliser la forme hexagonale. Pour le cas particulier des éléments de terre rare à forte tension de vapeur (Sm ou Tm), nous avons pris les précautions suivantes. Afin de compenser l'évaporation de Sm ou Tm au cours de la fusion H.F., un excès de l'ordre de 5% de métal de terre rare était introduit. Le recuit post-fusion a été effectué à plus basse température, 800 à 950°C, pendant une vingtaine de jours.

I.b. Synthèse des hydrures

Les composés $R_2Fe_{17}H_x$ ont été obtenus par réaction de lingotins d'alliages R_2Fe_{17} et d'hydrogène sous pression. Les pressions d'hydrogène utilisées étaient de l'ordre de 5 à 50 atmosphères. Notons que contrairement aux alliages $Nd_2Fe_{14}B$ qui absorbent l'hydrogène de façon instantanée à température ambiante, l'absorption dans les composés R_2Fe_{17} n'est initiée qu'après activation thermique (environ 370K pour $P_{H_2} = 30\text{bar}$). L'insertion d'hydrogène a été activée par plusieurs cycles thermiques, soit en général 4 cycles. Les activations ont été effectuées à température modérée, allant de 150 à 250°C selon les composés, nous avons ainsi évité la décomposition :



réaction qui se produit dans le domaine de température 500 à 600°C [8].

L'absorption d'hydrogène s'accompagne d'une fragmentation des lingotins. Les contraintes induites par l'expansion de la maille provoquent la formation de fissures le long des joints de grains des phases R_2Fe_{17} [8], l'échantillon hydruré devient donc friable. L'insertion d'hydrogène provoque la mise en poudre des lingotins d'alliage R_2Fe_{17} , excepté pour $R = Sm$. Pour le composé Sm_2Fe_{17} , l'échantillon est fragilisé par l'absorption d'hydrogène, il est fissuré mais on n'obtient pas une poudre (decrepitation). L'analyse du gain de poids après réaction permet de déterminer la quantité d'hydrogène absorbée avec une précision de $\pm 0,1$ atome d'hydrogène par formule R_2Fe_{17} .

Dans le cas des composés au samarium et thulium, une faible proportion de fer- α subsiste après recuit (5% ou moins). La teneur en hydrogène de la phase R_2Fe_{17} est alors sous-estimée par l'analyse gravimétrique et l'incertitude de mesure est de l'ordre de $\pm 0,3$ H/formule.

Enfin, nous avons estimé le taux maximum d'hydrogène absorbé par Nd_2Fe_{17} , Ce_2Fe_{17} et Pr_2Fe_{17} à 4,9 atomes d'hydrogène par formule, ce qui est en parfait accord avec la valeur déterminée par Rupp [9,10], 5 H/f pour Nd_2Fe_{17} . Signalons pour terminer que cette détermination gravimétrique de la teneur en hydrogène concorde avec les valeurs issues d'estimations volumétriques et les affinements structuraux à partir des diffractogrammes neutroniques.

III. Caractérisation structurale

III.a. Étude par diffraction des rayons X

Les paramètres de maille des composés ont été mesurés à l'aide d'une chambre à focalisation, montée sur une anticathode de fer. L'analyse par diffraction X montre que les matériaux hydrurés sont monophasés. Seuls les composés au samarium et thulium révèlent la présence de fer- α non dissous, phase minoritaire dont la proportion n'est pas augmentée après hydruration. Les composés hydrurés conservent la symétrie cristalline de l'alliage R_2Fe_{17} de départ. Contrairement à d'autres structures intermétalliques (ex : $CeFe_2H_x$), les composés R_2Fe_{17} ne subissent aucune amorphisation lors de l'hydruration, quel que soit l'élément R allié.

L'insertion d'hydrogène dans le réseau cristallin des phases R_2Fe_{17} induit une augmentation significative du volume de la maille, soit environ $2,5\text{\AA}^3$ par atome d'hydrogène. Cette augmentation de volume est du même ordre que celle observée sur les composés $R_2Fe_{14}B$ mais légèrement inférieure à la valeur empirique de $2,9\text{\AA}^3/H$ rapportée par Switendick [11].

L'étude cristallographique montre que l'expansion du réseau causée par l'hydruration est fortement anisotrope, le rapport c/a est plus faible dans les composés hydrurés (tableau III-1). La dilatation de la maille se fait essentiellement selon le plan de base (001) de la structure. Il semble donc que l'hydrogène interstitiel se place préférentiellement selon les plans riches en éléments métalliques plutôt qu'entre ces plans.

Tableau III-1 : Paramètres structuraux des composés R₂Fe₁₇ et R₂Fe₁₇H_{max} étudiés.

Les composés à l'yttrium et au thorium sont inclus en fin de tableau.

Composé	a(Å)	c(Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)	$\Delta V/H$ (Å ³)	x (H/f.u.)
Ce ₂ Fe ₁₇	8,489	12,413			774,8			-
Ce ₂ Fe ₁₇ H _x	8,657	12,568	1,97	1,25	815,7	5,28	2,78	4,8
Pr ₂ Fe ₁₇	8,581	12,463			794,8			-
Pr ₂ Fe ₁₇ H _x	8,719	12,605	1,6	1,1	829,9	4,4	2,39	4,9
Nd ₂ Fe ₁₇	8,579	12,461			794,3			-
Nd ₂ Fe ₁₇ H _x	8,712	12,588	1,55	1,01	827,5	4,2	2,2	4,9
Sm ₂ Fe ₁₇	8,554	12,443			788,4			-
Sm ₂ Fe ₁₇ H _x	8,682	12,550	1,5	0,87	819,2	3,9	2,3	4,7
Gd ₂ Fe ₁₇	8,539	12,433			785,1			-
Gd ₂ Fe ₁₇ H _x	8,660	12,507	1,42	0,59	812,3	3,5	2,1	4,4
Tb ₂ Fe ₁₇	8,462	8,315			515,6			-
Tb ₂ Fe ₁₇ H _x	8,565	8,360	1,22	0,54	531,2	3,0	2,3	3,6
Dy ₂ Fe ₁₇	8,462	8,300			514,6			-
Dy ₂ Fe ₁₇ H _x	8,576	8,353	1,4	0,55	532,3	3,4	2,2	4
Ho ₂ Fe ₁₇	8,453	8,289			513,1			-
Ho ₂ Fe ₁₇ H _x	8,537	8,327	1,1	0,3	525,5	2,44	2	3,8
Er ₂ Fe ₁₇	8,438	8,282			510,7			-
Er ₂ Fe ₁₇ H _x	8,550	8,311	1,33	0,44	526,2	3,1	2,3	3,4
Tm ₂ Fe ₁₇	8,420	8,272			507,9			-
Tm ₂ Fe ₁₇ H _x	8,537	8,311	1,2	0,47	524,5	2,9	2,3	3,2
Lu ₂ Fe ₁₇	8,406	8,275			506,4			-
Lu ₂ Fe ₁₇ H _x	8,487	8,297	0,97	0,26	517,6	2,2	2	2,8
Y ₂ Fe ₁₇	8,422	8,306			515,1			-
Y ₂ Fe ₁₇ H _x	8,556	8,353	1,59	0,57	529,5	2,7	2,1	3,5
Th ₂ Fe ₁₇	8,571	12,474			798,2			-
Th ₂ Fe ₁₇ H _x	8,720	12,633	1,7	1,27	831,9	4,2	2,25	5

Le cas de Ce₂Fe₁₇ est singulier, l'augmentation des paramètres de maille après insertion d'hydrogène étant très nettement supérieure à celle observée pour les autres éléments de terre rare. En particulier pour Ce₂Fe₁₇D₅ où la dilatation de la maille selon l'axe \bar{c} est deux fois supérieure à celle observée pour les composés au néodyme et au

praséodyme. Cet effet pourrait éventuellement être lié à un changement de valence du cérium. Nous étudierons ce phénomène plus en détail au chapitre VII.

III.b. Études par diffraction neutronique

Afin de déterminer la localisation de l'hydrogène dans le réseau cristallin, nous avons effectué une série d'études par diffraction neutronique. Les hydrures étudiés étant sous forme de poudre, nous étions contraints de mener cette analyse par diffraction neutronique sur poudre.

Notre analyse a concerné les composés au praséodyme, cérium, thorium et néodyme de symétrie rhomboédrique, tandis que nous avons choisi le composé à l'holmium pour étudier l'effet de l'hydrogène sur la structure hexagonale. Nous avons choisi ces matériaux car ce sont ceux qui absorbent la plus grande quantité d'hydrogène pour chacune des deux variétés. Enfin, le comportement singulier du composé au cérium lors de l'insertion d'hydrogène nous a conduit à l'analyser aussi.

Pour chaque composé, nous avons étudié à la fois la structure de l'alliage et celle de l'hydrure correspondant afin de mieux cerner l'évolution structurale induite par l'insertion d'hydrogène. Les résultats des affinements structuraux sont résumés dans les tableaux III-2 à III-13 ; ainsi que les résidus correspondants. L'analyse des spectres a été effectuée par la méthode du profil (Rietveld). Pour les hydrures comme pour les alliages, les pics de Bragg ont été correctement décrits par une fonction de forme gaussienne. L'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics suit la fonction de résolution instrumentale, y compris pour les hydrures. Ainsi, contrairement aux hydrures de $LaNi_5$ [12] auxquels ils sont apparentés, les hydrures des phases R_2Fe_{17} ne semblent pas être le lieu de fortes contraintes internes qui seraient accompagnées d'un élargissement de certaines raies de Bragg. On notera que la quantité d'hydrogène insérée ici est bien plus faible que dans $LaNi_5H_6$.

III.b.1. Structure de symétrie $R-3m$, composés au Ce, Nd, Pr et Th

La localisation de l'hydrogène a été menée sur la base de considération stérique et en prenant en compte la plus forte attraction de l'élément de terre rare pour l'hydrogène. Parmi les sites d'insertion répondant à ces critères, certains sont similaires à ceux observés pour $\beta-LaNi_5H_x$ [12]. Ils furent successivement introduits dans l'affinement en laissant leur taux d'occupation libre de varier. Finalement deux sites d'insertion ont été retenus (voir figure III-1) :

- l'un, octaédrique déformé (site 9e), possède un environnement à quatre atomes de fer ($2Fe_3$ à 1,91Å et $2Fe_4$ à 1,96Å) et deux atomes de terre rare (à 2,51Å pour $Nd_2Fe_{17}D_{4,9}$ à 300K) [13,14],

- l'autre, tétraédrique déformé (site 18g), est formé de deux Fe_4 à 1,81Å dans le plan (001) et de deux atomes de terre rare à 2,32Å disposés selon l'axe [001].

Rupp et Wiesinger [10] avaient suggéré la présence d'un site d'insertion favorable en (0,0,1/2), position 3b formée d'une bipyramide à base hexagonale. Notre étude montre que ce site n'est pas occupé ; par contre six sites tétraédriques (18g) équivalents sont placés dans cette bipyramide.

Pour les hydrures de composition maximale étudiés, le site octaédrique (9e) est totalement rempli par trois atomes d'hydrogène par formule (soit 9H par maille), par contre le site tétraédrique (18g) ne recueille que 2 H/formule (6H par maille) ce qui correspond à l'occupation d'un site tétraédrique sur trois, et satisfait ainsi le schéma de remplissage discuté plus loin.

En comparant les distances interatomiques affinées pour Nd_2Fe_{17} et $Nd_2Fe_{17}H_5$ à 300K cf. tableau III-14, on observe que les distances Fe-Fe sont augmentées par l'insertion d'hydrogène. Il est remarquable que ce sont les distances les plus courtes Fe_1-Fe_1 qui sont les plus affectées par la présence d'hydrogène. Ainsi, bien que ces paires de substitution ne soient pas en contact direct avec l'hydrogène inséré, elles sont très sensibles à la présence d'hydrogène. La distance Fe_1-Fe_1 passe de 2,35Å dans l'alliage à 2,45Å dans l'hydrure. Les haltères de fer, siège d'interaction d'échange négative dans l'alliage, sont donc relaxées, ce qui favorise dans l'hydrure une interaction ferromagnétique entre les deux sites Fe_1 .

Tableau III-2 : Paramètres cristallographiques de $Nd_2Fe_{17}D_{4,8}$

(R-3m) : $a=8,680(1)\text{Å}$ $c=12,525(2)\text{Å}$

D1B ($\lambda= 2,522\text{Å}$) $T=4,2\text{K}$ $R_p= 6,4\%$; $R_{wp}= 3,6\%$; $R_{Mag}= 5,9\%$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μB)
Nd	6c	0	0	0,340 (1)	0	100	3,28 (20)
Fe (1)	6c	0	0	0,096 (1)	0	100	2,55 (10)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	2,15 (10)
Fe (3)	18f	0,2832 (7)	0	0	0	100	2,15 (10)
Fe (4)	18h	0,5040 (7)	0,4960 (7)	0,1567 (7)	0	100	2,15 (10)
D (1)	9e	0,5	0	0	1,4	90 (4)	-
D (2)	18g	0,865 (3)	0	0,5	1,4	33 (1)	-

Tableau III-3 : Paramètres cristallographiques de Nd₂Fe₁₇ (R-3m)

$$a = 8,551(1)\text{Å} \quad c = 12,469(2)\text{Å}$$

$$\text{D1B} (\lambda = 2,522\text{Å}) \quad T = 4,2\text{K} \quad R_p = 6,7\%; \quad R_{wp} = 7,0\%; \quad R_{Mag} = 6,4\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Nd	6c	0	0	0,345 (1)	-	100	3,28 (20)
Fe (1)	6c	0	0	0,094 (1)	-	100	2,45 (10)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	-	100	2,0 (10)
Fe (3)	18f	0,2903 (7)	0	0	-	100	2,0 (10)
Fe (4)	18h	0,5017 (7)	0,4983 (7)	0,1560 (6)	-	100	2,0 (10)

Tableau III-4 : Paramètres cristallographiques de Nd₂Fe₁₇ (R-3m)

$$a = 8,579(1)\text{Å} \quad c = 12,462(2)\text{Å}$$

$$\text{D1B} (\lambda = 2,52\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 4,1\%; \quad R_{exp} = 1\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Nd	6c	0	0	0,343 (1)	0,7	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0943 (6)	0,7	100	-
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,7	100	-
Fe (3)	18f	0,2873 (4)	0	0	0,7	100	-
Fe (4)	18h	0,5024 (4)	0,4976 (4)	0,1553 (4)	0,7	100	-

Tableau III-5 : Paramètres cristallographiques de Nd₂Fe₁₇H_{4,8} (R-3m)

$$a = 8,711(1)\text{Å} \quad c = 12,587(1)\text{Å}$$

$$\text{D1B} (\lambda = 2,52\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 2,1\%; \quad R_{exp} = 0,8\%; \quad R_{Mag} = 7,85\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Nd	6c	0	0	0,3348 (9)	0,7	100	2,5 (3)
Fe (1)	6c	0	0	0,9722 (9)	0,7	100	2,3 (2)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,7	100	2,3 (2)
Fe (3)	18f	0,2802 (6)	0	0	0,7	100	2,3 (2)
Fe (4)	18h	0,5061 (6)	0,4939 (6)	0,1554 (5)	0,7	100	2,3 (2)
H (1)	9e	0,5	0	0	1,9	99 (2)	-
H (2)	18g	0,883 (5)	0	0,5	1,9	28 (2)	-

Tableau III-6 : Paramètres cristallographiques de Ce₂Fe₁₇ (R-3m)

$$a = 8,632(1)\text{Å} \quad c = 12,535(1)\text{Å}$$

$$D1B (\lambda = 2,522\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 4,8\%; \quad R_{wp} = 2,2\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Nd	6c	0	0	0,344 (3)	0,6	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,095 (1)	0,6	100	-
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	-
Fe (3)	18f	0,2898 (9)	0	0	0,6	100	-
Fe (4)	18h	0,5010 (9)	0,4990 (9)	0,1549 (7)	0,6	100	-

Tableau III-7 : Paramètres cristallographiques de Ce₂Fe₁₇D₅ (R-3m)

$$a = 8,551(1)\text{Å} \quad c = 12,469(2)\text{Å}$$

$$D1B (\lambda = 2,522\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 6,5\%; \quad R_{wp} = 6,4\%; \quad R_{Mag} = 3,5\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Ce	6c	0	0	0,328 (2)	0,6	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,095(1)	0,6	100	2,2 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	1,75 (1)
Fe (3)	18f	0,2840 (5)	0	0	0,6	100	1,75 (1)
Fe (4)	18h	0,5043 (5)	0,4957 (5)	0,1547 (7)	0,6	100	1,75 (1)
D (1)	9e	0,5	0	0	1,5	92 (2)	-
D (2)	18g		0	0,5	1,5	34 (2)	-

Tableau III-8 : Paramètres cristallographiques de Pr₂Fe₁₇D_{4,9} (R-3m)

$$a = 8,704(1)\text{Å} \quad c = 12,578(3)\text{Å}$$

$$D1A (\lambda = 1,909\text{Å}) \quad T = 2\text{K} \quad R_p = 5,5\%; \quad R_{exp} = 2,7\%; \quad R_{Mag} = 6,6\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Pr	6c	0	0	0,3367 (4)	0,15 (5)	100	2,6 (7)
Fe (1)	6c	0	0	0,0951 (2)	0,15 (5)	100	2,5 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,15 (5)	100	2,1 (1)
Fe (3)	18f	0,2827 (1)	0	0	0,15 (5)	100	2,1 (1)
Fe (4)	18h	0,5037 (1)	0,4963 (1)	0,1578 (4)	0,15 (5)	100	2,1 (1)
D (1)	9e	0,5	0	0	1,6 (2)	99 (2)	-
D (2)	18g	0,8755 (7)	0	0,5	1,6 (2)	34 (1)	-

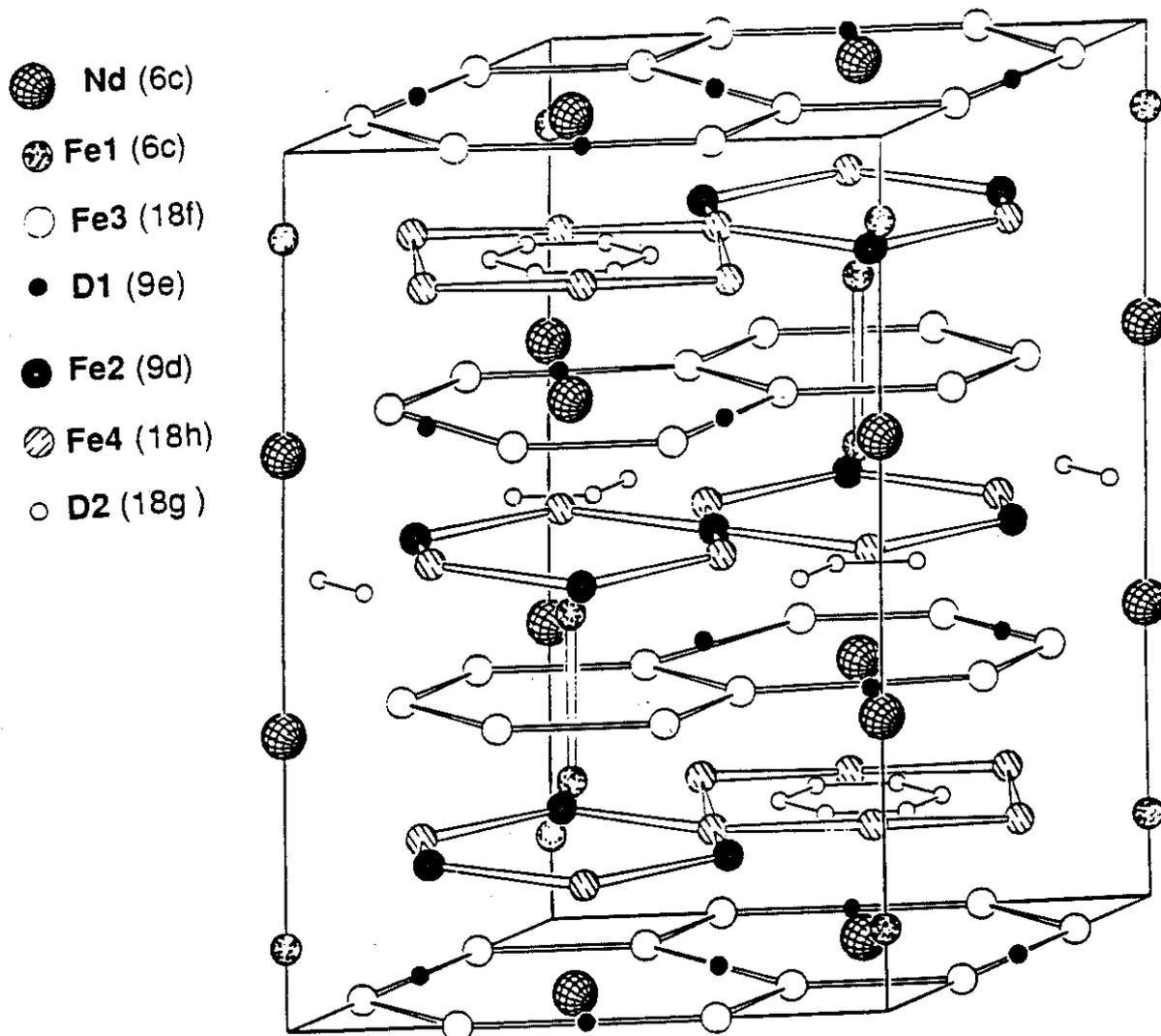


Figure III-1 : Représentation schématique de la structure $R_2Fe_{17}H_x$ de symétrie rhomboédrique R-3m.

Tableau III-9 : Paramètres cristallographiques de $Pr_2Fe_{17}D_{4,9}$ (R-3m)

$$a = 8,698(1)\text{Å} \quad c = 12,577(3)\text{Å}$$

$$D1B (\lambda = 2,52\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 3,6\% ; R_{exp} = 0,5\% ; R_{Mag} = 4,8\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Pr	6c	0	0	0,3338 (2)	0,5	100	1,6 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0926 (6)	0,5	100	2,4 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,5	100	2,4 (1)
Fe (3)	18f	0,2803 (5)	0	0	0,5	100	2,4 (1)
Fe (4)	18h	0,5045 (3)	0,4955 (3)	0,1585 (4)	0,5	100	2,4 (1)
D (1)	9e	0,5	0	0	2,3 (3)	99 (2)	-
D (2)	18g	0,8670 (2)	0	0,5	2,3 (3)	34 (1)	-

Tableau III-10 : Paramètres cristallographiques de Pr_2Fe_{17} (R-3m)

$$a = 8,550(1)\text{\AA} \quad c = 12,456(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,477\text{\AA}) \quad T = 2K \quad R_p = 7,5\%; \quad R_{exp} = 3,2\%; \quad R_{Mag} = 6,4\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Pr	6c	0	0	0,3468 (9)	-	100	2,7 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0960 (4)	-	100	2,2 (2)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	-	100	2,2 (2)
Fe (3)	18f	0,2922 (3)	0	0	-	100	2,2 (2)
Fe (4)	18h	0,5033 (3)	0,4967 (3)	0,1564 (3)	-	100	2,2 (2)

Tableau III-11 : Paramètres cristallographiques de Pr_2Fe_{17} (R-3m)

$$a = 8,584(1)\text{\AA} \quad c = 12,462(1)\text{\AA}$$

$$D20 (\lambda = 2,52\text{\AA}) \quad T = 300K \quad R_p = 9,3\%; \quad R_{exp} = 2,9\%; \quad R_B = 4,25\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Pr	6c	0	0	0,3414 (7)	0,5	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0960 (3)	0,5	100	-
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,5	100	-
Fe (3)	18f	0,2870 (2)	0	0	0,5	100	-
Fe (4)	18h	0,5025 (1)	0,4975 (1)	0,1556 (2)	0,5	100	-

Tableau III-12 : Paramètres cristallographiques de $Th_2Fe_{17}D_5$ (R-3m)

$$a = 8,682(1)\text{\AA} \quad c = 12,560(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 1,340\text{\AA}) \quad T = 4K \quad R_p = 5,8\%; \quad R_{exp} = 1,0\%; \quad R_{Mag} = 5,09\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3351 (5)	-	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0937 (4)	-	100	3,3 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	-	100	2,6 (1)
Fe (3)	18f	0,2833 (3)	0	0	-	100	2,3 (1)
Fe (4)	18h	0,5031 (2)	0,4969 (2)	0,1572 (3)	-	100	2,2 (1)
D (1)	9e	0,5	0	0	1,8	96 (2)	-
D (2)	18g	0,867 (2)	0	0,5	1,8	30 (1)	-

L'étude des composés $Ce_2Fe_{17}D_5$, $Pr_2Fe_{17}D_5$, $Nd_2Fe_{17}D_5$, et $Th_2Fe_{17}D_5$, conduit aux mêmes résultats structuraux.

Cet effet structural contribue sans doute à la forte augmentation des températures de Curie observées, induite par l'insertion d'hydrogène. L'influence locale

de l'insertion d'atomes d'hydrogène sur les positions des atomes voisins est schématisée pour la structure rhomboédrique figure III-2. Dans les hydrures d'éléments de terre rare tels que NdH_2 , la distance R-H est en général courte (ex : $d_{Nd-H} = 2,37\text{Å}$) [16]. Notons que dans le cas de la structure cubique de type CaF_2 , les atomes sont entourés de 8 atomes d'hydrogène occupant des sites tétraédriques.

Tableau III-13 : Paramètres cristallographiques de $Th_2Fe_{17}D_5$ (R-3m)[15]

$$a = 8,712(1)\text{Å} \quad c = 12,624(1)\text{Å}$$

$$DN5 (\lambda = 2,478\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 2,5\% ; R_{exp} = 0,65\% ; R_{Mag} = 5,62\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Th	6c	0	0	0,3346 (6)	0,4	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0995 (4)	0,5	100	2,9 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,5	100	1,9 (1)
Fe (3)	18f	0,284 (3)	0	0	0,5	100	1,9 (1)
Fe (4)	18h	0,5047 (2)	0,4953 (2)	0,1572 (3)	0,5	100	1,9 (1)
D (1)	9e	0,5	0	0	2,3 (2)	98 (2)	-
D (2)	18g		0	0,5	2,3 (2)	34 (1)	-

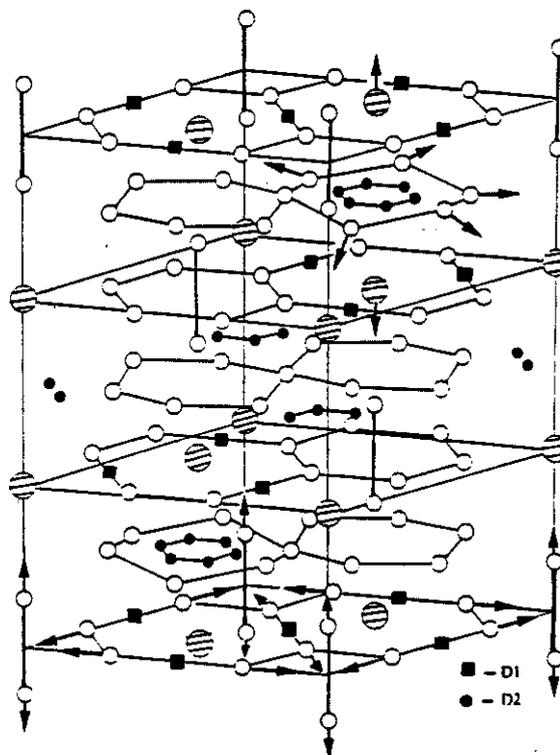


Figure III-2 : Evolution de la structure R_2Fe_{17} suite à l'insertion d'hydrogène . Les déplacements atomiques locaux autour des sites interstitiels sont schématisés par les flèches.

Tableau III-14 : Distances interatomiques (Å) obtenues pour les composés Pr_2Fe_{17} , $Pr_2Fe_{17}D_{4,9}$, Nd_2Fe_{17} et $Nd_2Fe_{17}H_{4,9}$ à 300K, l'incertitude est inférieure au dernier chiffre indiqué, les chiffres reportés dans le tableau sont donc significatifs.

Atomes	Pr_2Fe_{17}	$Pr_2Fe_{17}D_{4,9}$	Nd_2Fe_{17}	$Nd_2Fe_{17}H_{4,9}$
T (K)	300	300	300	300
R-Fe(1)	3,06	3,03	3,10	2,99
R-Fe(2)	2,30	3,28	3,31	3,28
R-Fe(3)	3,08	3,16	3,08	3,16
R-Fe(4)	3,12	3,26	3,19	3,25
R-Fe(4)	3,18	3,16	3,10	3,12
R-Fe(4)	3,28	3,38	3,27	3,43
R-D(1)		2,51		2,52
R-D(2)		2,39		2,32
Fe(1)-Fe(1)	2,39	2,43	2,35	2,45
Fe(1)-Fe(2)	2,63	2,68	2,64	2,66
Fe(1)-Fe(3)	2,74	2,70	2,73	2,73
Fe(1)-Fe(4)	2,65	2,66	2,65	2,63
Fe(1)-D(1)		3,93		3,89
Fe(2)-Fe(3)	2,44	2,46	2,44	2,46
Fe(2)-Fe(4)	2,46	2,48	2,46	2,47
Fe(2)-D(1)		3,271		3,275
Fe(2)-D(2)		3,19		3,34
Fe(3)-Fe(3)	2,46	2,458	2,47	2,44
Fe(3)-Fe(4)	2,55	2,54	2,56	2,57
Fe(3)-Fe(4)	2,66	2,76	2,66	2,74
Fe(3)-D(1)		1,91		1,91
Fe(3)-D(2)		2,91		3,01
Fe(3)-D(2)		3,36		3,39
Fe(3)-D(2)		3,59		3,60
Fe(4)-Fe(4)		2,59	2,52	2,63
Fe(4)-D(1)		1,99		1,96
Fe(4)-D(2)		1,68		1,81
Fe(4)-D(2)		2,83		2,81

III.b.2. Schéma de remplissage des sites interstitiels

Switendick [11] a montré l'existence d'une distance minimale $d(H-H)$ entre deux atomes d'hydrogène voisins et l'a vérifié par calculs de bande. Westlake [17,18] a généralisé le critère de distance minimale entre atomes d'hydrogène $d(H-H) = 2,1\text{Å}$. Appliquons ce critère aux sites 18g : les sites tétraédriques forment un hexagone dans le

plan de base de la structure hexagonale comme représenté figure III-3. Lorsqu'un des six sites est occupé, un deuxième atome d'hydrogène ne peut simultanément occuper un site tétraédrique premier et second voisins car les distances H-H, représentées par les flèches 1 et 2, sont inférieures à la distance minimale ($1,15\text{\AA}$ pour la distance interatomique représentée par la flèche 1 et $\approx 2,0\text{\AA}$ pour la distance représentée par la flèche 2 sur la figure III-3). L'occupation du site diamétralement opposé est cependant possible car elle correspond à une distance H-H de $\approx 2,3\text{\AA}$.

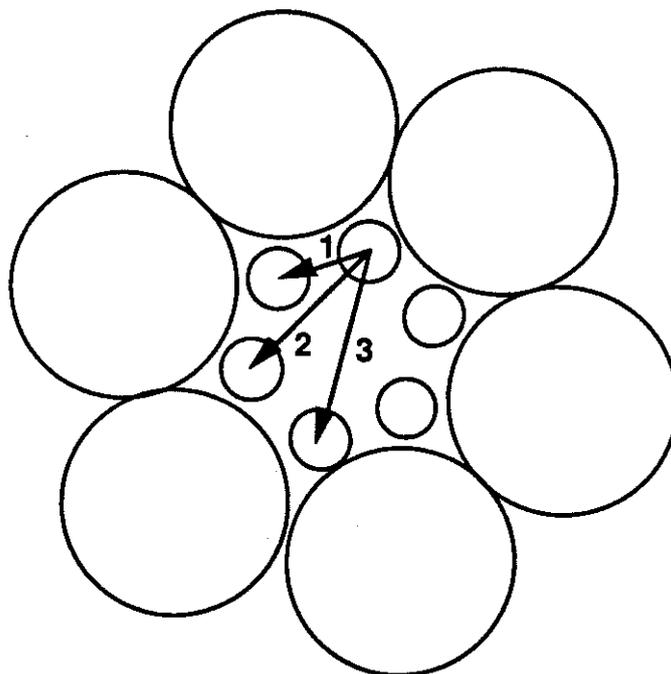


Figure III-3 : Distances interatomiques H-H les plus courtes observés dans la structure $R_2Fe_{17}H_x$. Les petits et gros ronds représentent les atomes H et Fe respectivement

Ainsi, le taux d'occupation maximal du site tétraédrique serait de $1/3$ soit 2 atomes H pour 6 sites cristallographiquement équivalents, ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse structurale. Le taux maximum d'hydrogène absorbé, 5H/formule, correspond donc à un remplissage complet des sites octaédriques 3H/formule et à une occupation du tiers des interstices tétraédriques soit 2H/formule.

L'occupation des ces deux sites tétraédriques opposés ne s'effectue probablement pas de manière ordonnée puisqu'elle ne donne pas lieu à un abaissement de symétrie, il y a donc un désordre statique. D'autre part, l'hydrogène possède une très forte aptitude à sauter de site à site, ce qui donne lieu à un désordre dynamique : il est probable que les atomes d'hydrogène sautent d'un interstice à l'autre au sein de cet hexagone de site 18g.

Un indice confortant cette hypothèse est le fort coefficient d'agitation thermique B affiné sur les sites d'hydrogène 18g.

III.b.3. Structure de symétrie $P6_3/mmc$ cas de $Ho_2Fe_{17}D_{3,8}$

L'analyse structurale de ce matériau a été réalisée à partir d'expériences effectuées à 4,2 et 300K sur l'instrument D2B de l'I.L.L., à la longueur d'onde de 1,59Å.

Afin de réduire le nombre de paramètres pour l'étude de l'hydrure, nous avons d'abord étudié l'alliage Ho_2Fe_{17} . Par la suite, les taux d'occupation des sites métalliques sont, dans l'analyse de l'hydrure, bloqués aux valeurs affinées sur l'alliage. Cette approche est justifiée par le fait que l'hydruration étant réalisée à basse température ($\approx 200K$) on peut négliger une éventuelle diffusion des atomes métalliques donc de leur redistribution dans la structure. Enfin, aucune évolution de la stoechiométrie ou de l'occupation des sites métalliques n'a été observée sur les composés rhomboédriques. La structure du composé Ho_2Fe_{17} s'est révélée être assez différente de la structure idéale Th_2Ni_{17} , les trois chaînes d'atomes de terre rare comportant des substitutions de paires de fer. Ce résultat confirme l'étude de Christensen et al. [19]. L'affinement a été conduit de sorte à contraindre tout site d'holmium à être occupé soit par un atome d'holmium soit par une paire d'atomes de fer substituée. Les paramètres thermiques Debye-Waller ont été contraints à des valeurs réalistes issues de détermination sur monocristal [19].

Tableau III-15 : Paramètres cristallographiques de $Ho_2Fe_{17}D_{3,8}$ ($P6_3/mmc$)

$$a = 8,5363(1)\text{Å} \quad c = 8,3519(7)\text{Å}$$

$$D2B (\lambda = 1,594\text{Å}) \quad T = 280K \quad R_p = 12,3\%; \quad R_N = 6,0\%; \quad R_{Mag} = 16,6\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Ho (1)	2b	0	0	1/4	0,6	75,6	-4,9 (0,2)
Ho (2)	2d	1/3	2/3	3/4	0,6	100	-4,9 (0,2)
Ho (3)	2c	1/3	2/3	1/4	0,6	15,8	-4,9 (0,2)
Fe (1)	4e	0	0	0,088 (5)	0,6	24,4	2,22 (0,15)
Fe (2)	4f	1/3	2/3	0,112 (1)	0,6	84,1	2,22 (0,15)
Fe (3)	6g	0,5	0	0	0,6	100	1,55 (0,2)
Fe (4)	12k	0,1667 (5)	2x	0,9861 (5)	0,6	100	1,55 (0,2)
Fe(5)	12j	0,3248 (9)	0	1/4	0,6	93,6	1,55 (0,2)
D (1)	6h	0,844 (3)	2x	1/4	2,0	96 (4)	-
D (2)	12i	0,137 (9)	0,9544 (6)	0	2,0	20 (2)	-

Les résultats des résolutions structurales sont présentés sur les tableaux II-15 à III-18. L'hydrogène est localisé dans les sites interstitiels octaédriques 6h et tétraédriques 12i du réseau hexagonal, correspondant respectivement aux sites 9e et 18g de la structure rhomboédrique. Le site octaédrique déformé est complètement occupé par l'hydrogène, conduisant à 3 H/formule. En revanche, les sites tétraédriques ne contiennent que ≈0,8 atomes d'hydrogène par formule soit un taux de remplissage de un site sur six. Le taux de 3,8 atomes d'hydrogène par formule affinée est en accord avec la détermination gravimétrique. En résumé, l'analyse du composé Ho₂Fe₁₇D_{3,8} nous enseigne que la plus faible capacité d'absorption d'hydrogène observée sur les composés hexagonaux - tableaux II-15 à III-18 - est due à un plus faible remplissage des sites tétraédriques.

Tableau III-16 : Paramètres cristallographiques de Ho₂Fe₁₇ (P6₃/mmc)

$$a = 8,413(1)\text{Å} \quad c = 8,294(1)\text{Å}$$

$$D2B (\lambda = 1,594\text{Å}) \quad T = 280\text{K} \quad R_p = 8,9\%; \quad R_N = 6,0\%; \quad R_{Mag} = 11,4\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Ho (1)	2b	0	0	1/4	0,6	75,6	-4,2 (0,2)
Ho (2)	2d	1/3	2/3	3/4	0,6	100	-4,2 (0,2)
Ho (3)	2c	1/3	2/3	1/4	0,6	15,9	-4,2 (0,2)
Fe (1)	4e	0	0	0,095 (16)	0,6	24,4	2,0 (0,1)
Fe (2)	4f	1/3	2/3	0,113 (4)	0,6	84,1	2,0 (0,1)
Fe (3)	6g	0,5	0	0	0,6	100	1,6 (0,2)
Fe (4)	12k	0,165 (2)	2x	0,984 (1)	0,6	100	1,6 (0,2)
Fe(5)	12j	0,327 (5)	0,965 (2)	1/4	0,6	95 (4)	1,6 (0,2)

Tableau III-17 : Paramètres cristallographiques de Ho₂Fe₁₇ (P6₃/mmc)

$$a = 8,403(1)\text{Å} \quad c = 8,328(1)\text{Å}$$

$$D2B (\lambda = 1,594\text{Å}) \quad T = 4,2\text{K} \quad R_p = 13,6\%; \quad R_N = 5,6\%; \quad R_{Mag} = 11,4\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Ho (1)	2b	0	0	1/4	-	75,6	-9,0 (0,2)
Ho (2)	2d	1/3	2/3	3/4	-	100	-9,0 (0,2)
Ho (3)	2c	1/3	2/3	1/4	-	15,9	-9,0 (0,2)
Fe (1)	4e	0	0	0,137 (17)	-	24,4	2,55 (0,1)
Fe (2)	4f	1/3	2/3	0,112 (4)	-	84,1	2,55 (0,1)
Fe (3)	6g	0,5	0	0	-	100	2,15 (0,1)
Fe (4)	12k	0,167 (4)	2x	0,990 (3)	-	100	2,15 (0,1)
Fe(5)	12j	0,312 (9)	0,955 (5)	1/4	-	95 (4)	2,15 (0,1)

Tableau III-18 : Paramètres cristallographiques de $Ho_2Fe_{17}D_{3,8}$ (P63/mmc)

$$a = 8,499(1)\text{\AA} \quad c = 8,310(1)\text{\AA}$$

$$D2B (\lambda = 1,594\text{\AA}) \quad T = 4,2\text{K} \quad R_p = 10,5\%; \quad R_N = 7,3\%; \quad R_{Mag} = 10,8\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Ho (1)	2b	0	0	1/4	0,6	75,6	-9,9 (0,2)
Ho (2)	2d	1/3	2/3	3/4	0,6	100	-9,9 (0,2)
Ho (3)	2c	1/3	2/3	1/4	0,6	15,8	-9,9 (0,2)
Fe (1)	4e	0	0	0,079 (23)	0,6	24,4	2,54 (0,15)
Fe (2)	4f	1/3	2/3	0,112 (5)	0,6	84,1	2,54 (0,15)
Fe (3)	6g	0,5	0	0	0,6	100	2,15 (0,2)
Fe (4)	12k	0,167 (3)	2x	0,986 (2)	0,6	100	2,15 (0,2)
Fe(5)	12j	0,324 (4)	0	1/4	0,6	93,6	2,15 (0,2)
D (1)	6h	0,839 (9)	2x	1/4	2,0	93 (4)	-
D (2)	12i	0,137 (9)	0,9544 (6)	0	2,0	20 (2)	-

III.b.4. Conclusion

L'analyse structurale par diffraction neutronique a permis la localisation de l'hydrogène sur les composés R_2Fe_{17} , qu'ils soient de structure hexagonale ou rhomboédrique. Deux sites d'insertion différents ont été révélés, l'un octaédrique déformé R_2Fe_4 , l'autre tétraédrique déformé R_2Fe_2 . Nous analysons au paragraphe suivant la réaction de désorption de l'hydrogène dans $Nd_2Fe_{17}D_5$ afin de mettre en évidence la différence de stabilité entre les deux sites interstitiels.

III.c. Étude de la désorption d'hydrogène dans $Nd_2Fe_{17}D_5$

L'insertion d'hydrogène dans ce composé induit une dilatation très anisotrope de la maille qui est l'indice d'une occupation sélective de certains sites cristallographiques. Il importait donc d'avoir des informations complémentaires sur le schéma de remplissage. A cette fin nous avons mené une étude par diffraction neutronique en temps réel sur l'instrument à haut flux D1B afin de suivre comment s'effectue la désorption de l'hydrogène dans le composé $Nd_2Fe_{17}D_5$ [20]. Ce composé a été choisi car sa structure est connue avec précision suite à notre analyse structurale. D'autre part, il fait partie des composés 2-17 absorbant le plus l'hydrogène.

III.c.1. Conditions opératoires

La réaction de désorption a été réalisée en chauffant l'échantillon de 350 à 850K. Il était logé dans une ampoule de silice, dans laquelle un vide dynamique (vide

primaire) assurait l'évacuation du gaz (D_2) désorbé. Nous avons travaillé à la longueur d'onde de $2,52\text{\AA}$ pour bénéficier du maximum de flux neutronique. La conjonction du haut flux et du multicompteur a permis d'enregistrer un diffractogramme toutes les trois minutes avec une statistique suffisante (rapport signal/bruit ≈ 15).

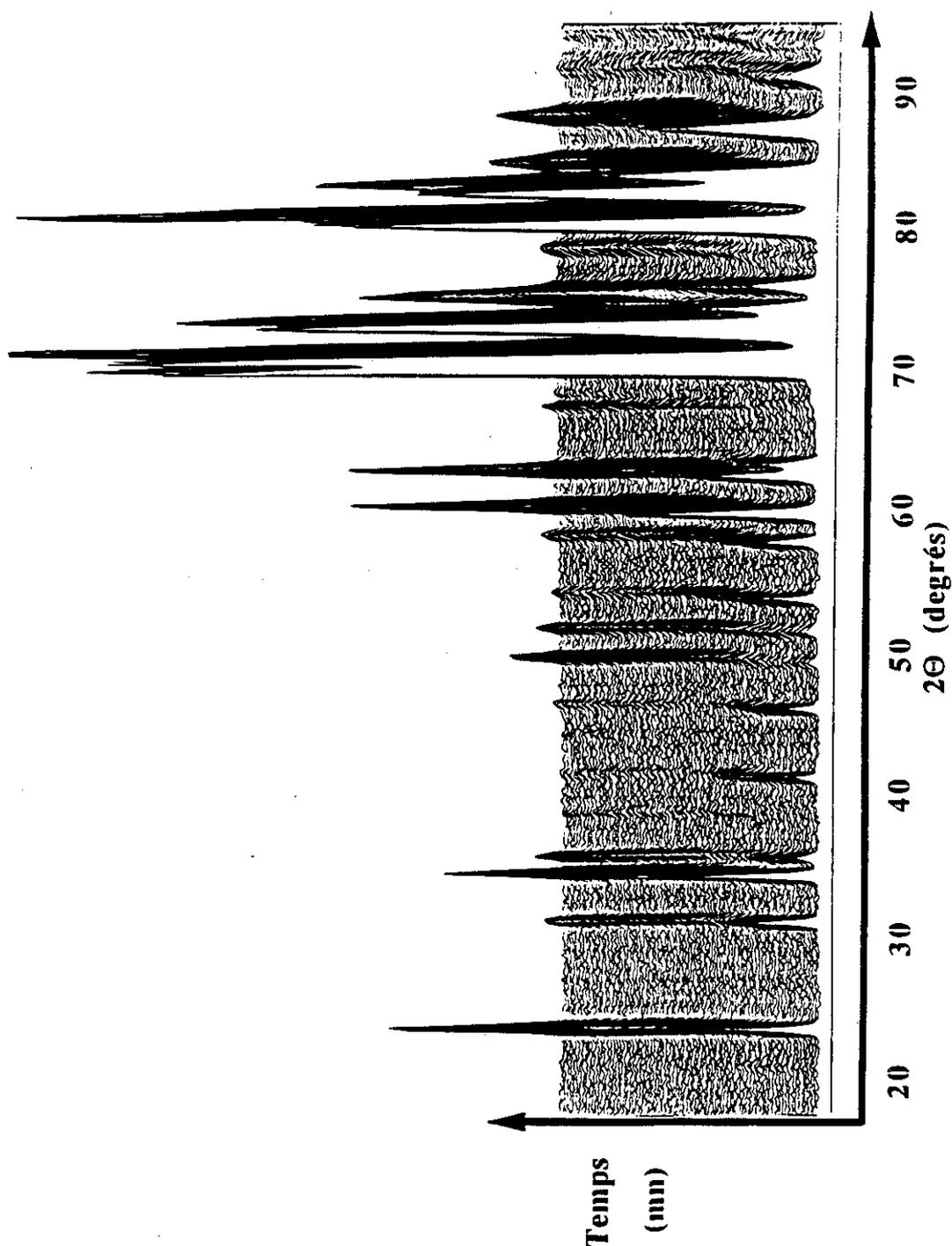


Figure III-4 : Evolution du diagramme de diffraction neutronique au cours du processus de désorption de l'hydrogène.

Avant d'analyser les données par la méthode de Rietveld, nous avons soustrait le spectre du porte échantillon en quartz à chaque diffractogramme. Au cours de l'étude, les taux d'occupation des sites d'insertion ont été affinés ainsi que les facteurs d'échelle, les paramètres de maille et les paramètres x y z de position atomique. De plus, un paramètre thermique Debye-Waller moyen (overall) pour les atomes a été affiné. La diffraction d'origine magnétique a été négligée au-delà de 400K, sa contribution aux raies de Bragg étant inférieure à 4%. L'étude de la réaction a été réalisée en comparant les affinements de la centaine de spectres recueillis. La variation de température de l'échantillon au cours des trois minutes d'acquisition d'un spectre était de 4° . L'évolution du diagramme de diffraction neutronique en fonction de la température est représentée sur la figure III-4. La figure III-4 met en évidence l'évolution de l'intensité des raies de Bragg au cours de la réaction, tandis que la diminution des paramètres de maille au cours de la réaction se traduit par un déplacement des pics vers les grands angles lorsque le deutérium désorbe.

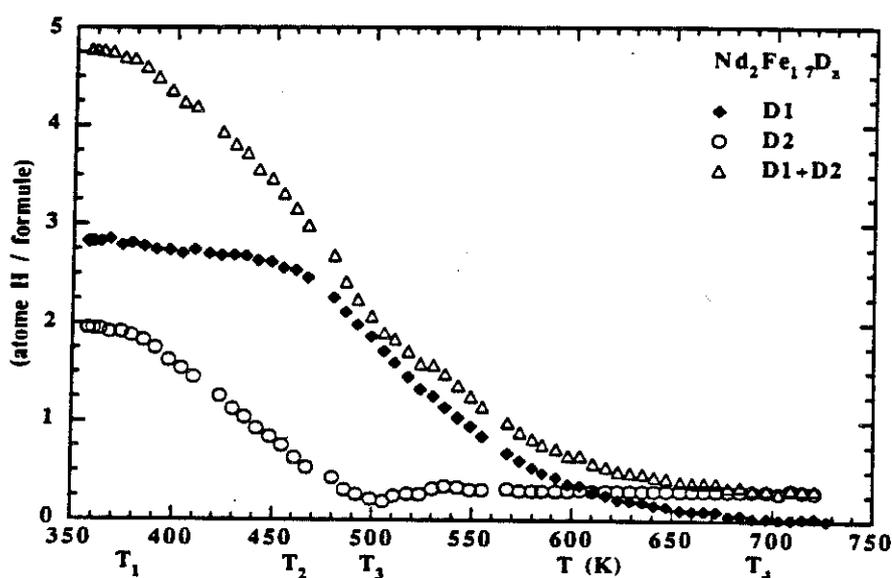


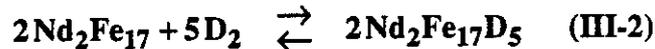
Figure III-5 : Evolution du taux d'hydrogène sur chaque site interstitiel en fonction de la température.

III.c.2. Discussion

Il est notable que :

- la réaction de désorption est initiée à environ 370-380K, le processus est activé thermiquement,
- la désorption se produit à des températures différentes suivant le site interstitiel occupé,
- la perte d'hydrogène se fait de manière continue,

- la réaction se termine à environ 680K puisque l'affinement montre que au-delà de cette température, le composé obtenu est Nd_2Fe_{17} . La réaction d'insertion d'hydrogène est donc totalement réversible :



L'évolution du taux d'hydrogène affiné par site d'insertion est schématisée figure III-5. Le site D_2 (tétraédrique 18g) est le moins stable thermiquement puisqu'il commence à désorber à $T_1 \approx 370K$, le processus se poursuit jusqu'à $T_3 \approx 500K$, température à laquelle le taux d'occupation de ce site devient nul aux incertitudes expérimentales près. Le site octaédrique D_1 , en revanche, est plus stable puisqu'il reste occupé à $3D$ /formule jusqu'à $T_2 \approx 470K$, les atomes de deutérium commencent alors à désorber, phénomène qui se termine à environ 680K. Sur le site tétraédrique, on observe des distances R-D particulièrement courtes $2,32\text{Å}$ (à 300K), indice d'une liaison forte, facteur stabilisant pour l'hydrogène. En fait, les liaisons Fe-D(18g) sont elles-mêmes courtes $1,8\text{Å}$ (à 300K). Or on sait que le fer n'a pas d'affinité pour l'hydrogène, les courtes distances Fe-D sont donc plutôt défavorables à l'occupation du site 18g. Switendick a montré l'importance de la taille du site interstitiel, le site tétraédrique étant plus petit, il est stériquement moins favorable que le site octaédrique. En résumé : les courtes distances Fe-D₂ conjuguées à la répulsion entre atomes d'hydrogène (entre atomes sur les sites 18g) et la faible taille du site tétraédrique ont tendance à rendre ce site (18g) moins stable que le site octaédrique, ceci malgré les liaisons fortes R-D₂.

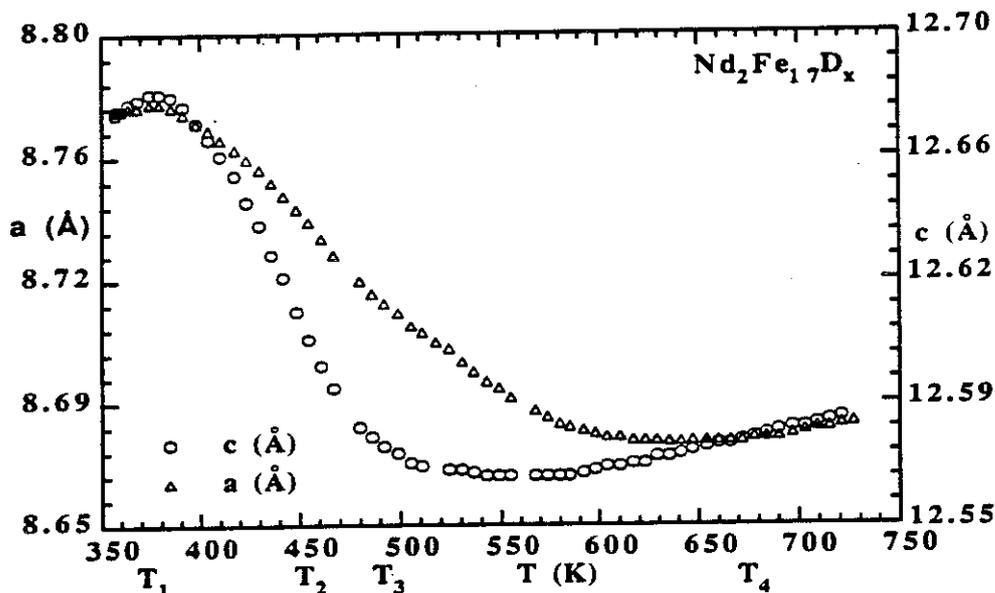


Figure III-6 : Evolution des paramètres de maille du composé $Nd_2Fe_{17}D_x$ au cours de la désorption de l'hydrogène.

La différence de stabilité des deux sites D1 et D2 peut être mise à profit pour étudier l'influence de chaque site sur la structure cristalline. Ainsi, les paramètres (a, c) et le volume de la maille sont affectés par la désorption d'hydrogène - figure III-6. De 300K à T₁, les paramètres a et c suivent l'expansion thermique de la maille. L'évolution du paramètre c est ensuite essentiellement reliée au taux de deutérium sur le site tétraédrique puisque c diminue dans le même domaine de température. Le paramètre c est beaucoup moins sensible à la présence d'hydrogène sur le site octaédrique, dès 550K ce paramètre recommence à augmenter à cause de l'expansion thermique.

Le comportement du paramètre a lors de la réaction de désorption est plus complexe. Dans une première étape, on observe une diminution de a concordant avec la diminution de l'occupation du site D2. Puis, lorsque la désorption commence pour le site octaédrique (T>T₂), un changement de pente est observé, le paramètre a diminuant plus lentement. Lorsque la réaction de désorption est terminée (T>T₄), on retrouve l'expansion thermique du paramètre a. La figure III-7 montre l'évolution du volume de la maille en fonction de la température.

Il faut souligner que, bien que le site octaédrique D1 puisse contenir trois atomes d'hydrogène par formule, soit 1,5 fois plus que le site tétraédrique D2, son influence sur le volume de la maille est cependant moins prononcée. L'occupation du site tétraédrique agit sur les deux paramètres de maille alors que l'occupation du site octaédrique n'influe pratiquement que sur le plan de base de la structure hexagonale.

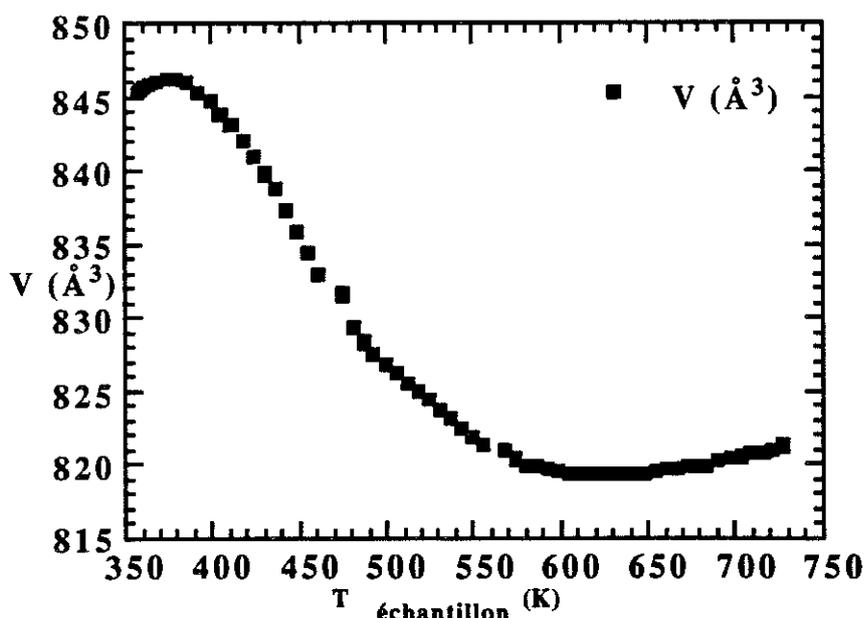


Figure III-7 : Evolution du volume de la maille du composé $Nd_2Fe_{17}D_x$ au cours de la désorption de l'hydrogène.

La figure III-8 représente l'évolution des distances Fe-Fe les plus courtes, intra-haltères au cours de la réaction. La courbe peut se décomposer en trois étapes principales :

- une augmentation de ces distances est observée jusqu'à T_2 malgré la diminution du paramètre c ,
- ensuite, lorsque le deutérium quitte le site octaédrique, on observe une diminution spectaculaire de cette distance Fe-Fe, qui chute de 2,46 à près de 2,40Å,
- enfin, après désorption complète, cette distance augmente en suivant l'expansion thermique du réseau Nd_2Fe_{17} .

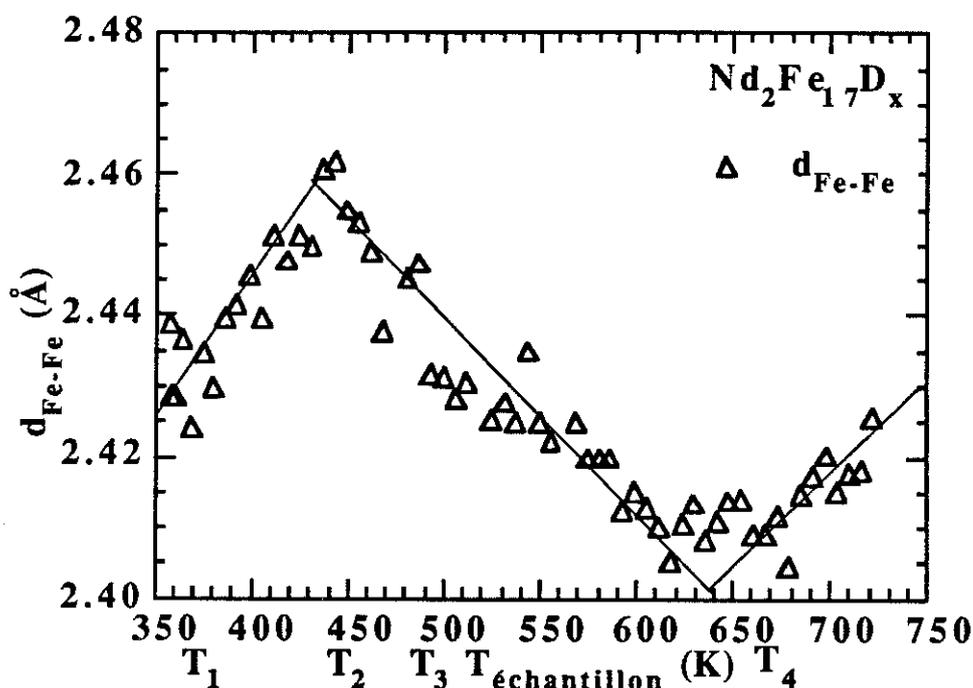


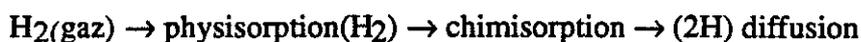
Figure III-8 : Evolution de la distance Fe-Fe intra-haltères (entre atomes formant la paire de substitution) au cours du processus de désorption.

Compte tenu des similitudes structurales entre les phases $LaNi_5$ et R_2Fe_{17} , il est intéressant de noter que C. Lartigue et al. [21] ont observé une occupation préférentielle du site octaédrique dans $\beta-LaNi_5H_x$.

En résumé, l'étude de la désorption d'hydrogène dans $Nd_2Fe_{17}D_5$ a montré la plus forte stabilité du site octaédrique par rapport au site tétraédrique. L'influence de chaque site sur la structure cristallographique a pu être identifiée.

III.d. Autres caractéristiques des réactions R_2Fe_{17} avec l'hydrogène

Assez peu de travaux ont été consacrés à ce jour à l'étude des réactions d'insertion d'hydrogène dans les composés R_2Fe_{17} . Koeninger et al. [22] se sont concentrés sur l'analyse thermodynamique de la réaction d'absorption d'hydrogène dans Sm_2Fe_{17} . Ces auteurs ont décomposé la réaction d'absorption d'hydrogène en trois étapes selon le schéma :



L'étude de Koeninger et al. [22] a montré que c'est la transition entre l'état physisorbé et chimisorbé de l'hydrogène qui est le processus le plus lent c'est-à-dire celui limitant la réaction d'absorption.

Il a été constaté expérimentalement qu'au cours d'une réaction d'hydruration, la variation d'entropie diffère assez peu d'un hydrure à l'autre. L'entropie de l'hydrogène gazeux (soit $\Delta S_{\text{gaz}} = 130 \text{ J/Kmole } H_2$ à température ambiante) est perdue lors de l'absorption d'hydrogène par le solide. C'est le terme dominant de la variation d'entropie au cours de la réaction d'absorption d'hydrogène [23], les autres termes d'entropie, configuration, électronique, vibration, n'intervenant qu'au second ordre.

L'étude récente de Koeninger et al. donne $\Delta H \approx -15,6 \text{ kcal/mole } H_2$ et $\Delta S = -27 \text{ kcal/mole } H_2$ soit environ $\Delta S \approx -110 \text{ J/mole}$. Ces valeurs obtenues pour Sm_2Fe_{17} sont en accord avec les résultats obtenus sur d'autres composés intermétalliques à base de métaux de transition et de terre rare [23,24]. En revanche, conformément à la forte affinité chimique entre hydrogène et éléments de terre rare, l'enthalpie de formation des hydrures de métaux de terre rare RH_x est de l'ordre de $-200 \text{ kJ/mole } H_2$. Ceci explique donc la décomposition à haute température des hydrures $R_2Fe_{17}H_x$ en $RH_x + \alpha Fe$, réaction qui selon Christodoulou et Takeshita [8] se produit aux alentours de 873K sous atmosphère d'argon.

Enfin, Christodoulou et Takeshita [8] ont récemment observé que l'hydrogène peut être absorbé et désorbé dans Sm_2Fe_{17} de manière complètement réversible dans le domaine de température allant de 298 à 773K, confirmant donc les résultats que nous avons obtenus sur le système $Nd_2Fe_{17}-H$. Ils ont remarqué que, dès 783K, l'hydrure de Sm_2Fe_{17} se décompose en hydrure de samarium et du fer- α . L'absorption d'hydrogène dans Sm_2Fe_{17} à $121 \text{ kPa} = 1,2 \text{ bar}$ est initiée pour une température de 458K, ce qui s'accorde avec nos observations.

Nous avons aussi effectué des mesures par diffraction neutronique [25] en temps réel sur des composés $Nd_2Fe_{17}H_x$, au cours desquelles les hydrures ont été mis sous 5 bar de deutérium et chauffés jusqu'à 773K. Aucune transition de phase d'origine structurale n'a été observée dans ces conditions, ni lors de l'échauffement ni lors du refroidissement.

Les courbes d'absorption isotherme mesurée par Rupp et al. [9] montrent une allure typique, sans plateau d'absorption. Ces auteurs ont alors suggéré l'absence de séparation de phase due à la formation de phase hydrurée de stoechiométrie distincte [9]. Nos résultats vont aussi dans ce sens puisqu'ils montrent une variation continue avec x des paramètres de maille des composés $R_2Fe_{17}H_x$. De plus, l'étude en temps réel de la désorption a confirmé l'absence de phase hydrurée intermédiaire de composition définie.

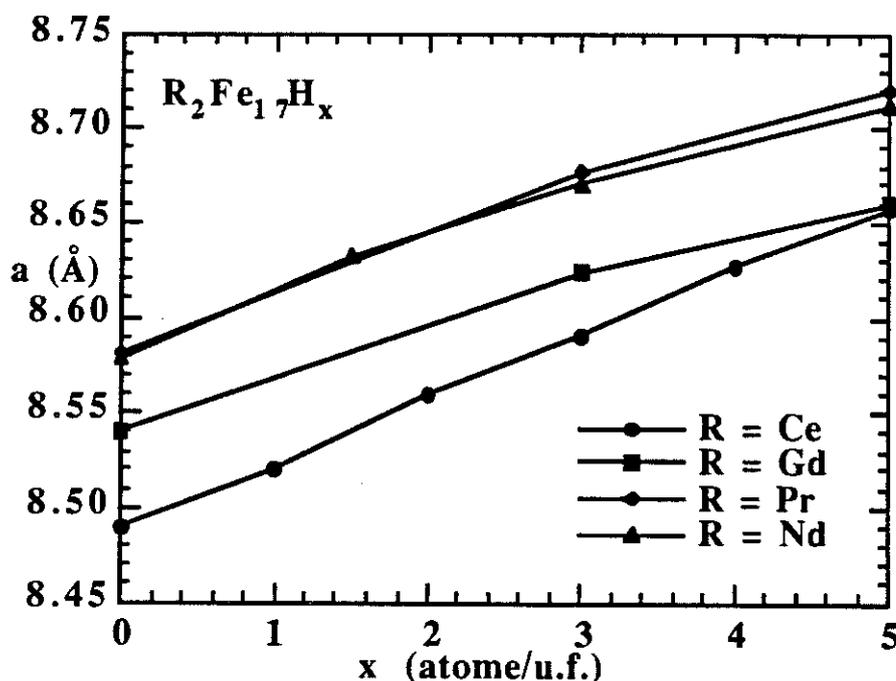


Figure III-9 : Evolution du paramètre de maille a en fonction de x dans les composés $R_2Fe_{17}H_x$.

III.e. Évolution des paramètres de maille avec le taux d'hydrogène

Rupp et Wiesinger [10] ont montré, en étudiant le système $Nd_2Fe_{17}H_x$, qu'à température ambiante, la variation des paramètres de maille avec le taux d'hydrogène x est différente pour a et c . Nous avons représenté cette évolution pour les séries $Ce_2Fe_{17}H_x$, $Nd_2Fe_{17}H_x$ et $Pr_2Fe_{17}H_x$ sur les figures III-9 et III-10. Comme l'indique

la figure III-9, l'évolution du paramètre a est quasiment linéaire en fonction du taux d'hydrogène, alors que le paramètre c est quasiment constant voire diminue légèrement jusqu'à $x = 3$ puis augmente lors du remplissage du site tétraédrique.

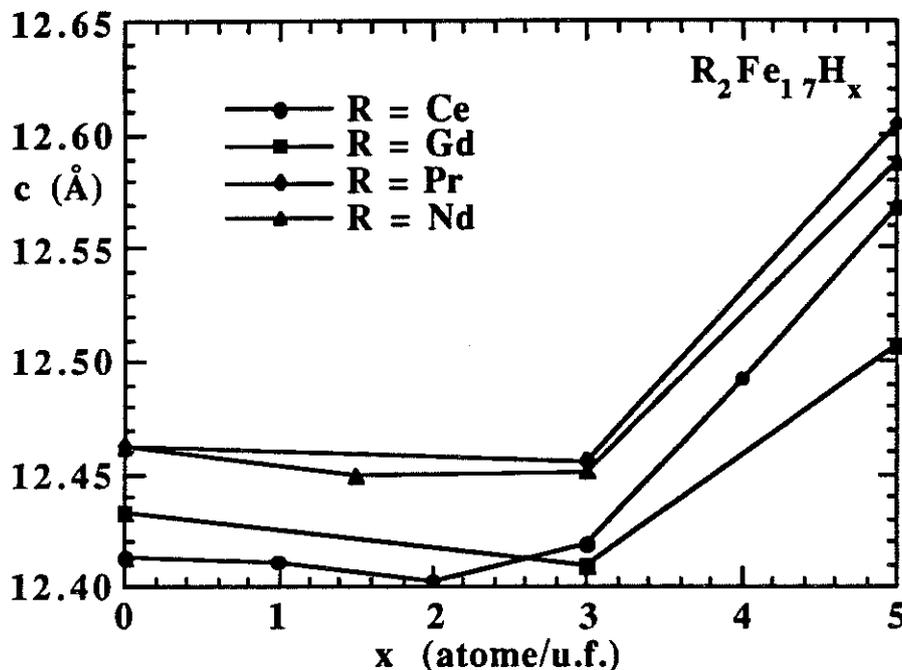


Figure III-10 : Evolution du paramètre de maille c avec la concentration en hydrogène dans les composés $R_2Fe_{17}H_x$.

Ces résultats sont en bon accord avec les variations observées au cours de la désorption. L'hydrogène s'insère préférentiellement sur le site octaédrique, augmentant le paramètre de maille a , tandis que c est peu affecté par la présence d'hydrogène sur le site. Par contre, après saturation du site 9e octaédrique, le remplissage des sites tétraédriques conduit à une forte augmentation du volume de la maille et ceci de manière isotrope. Il est surprenant que le remplissage des sites octaédriques n'ait pas d'influence sur le paramètre c alors que son effet sur la distance Fe-Fe la plus courte, alignée selon c , est déterminante. Cependant, l'étude cristallographique précise montre que l'insertion d'hydrogène sur le site 9e provoque un léger déplacement des atomes de fer 18f en direction de la paire de substitution - figure III-2. L'empilement étant compact, le déplacement des atomes de fer provoque un écartement des deux atomes formant la paire de substitution (haltères).

W.B. Pearson [26] a montré que pour la structure de type Th_2Zn_{17} , le rapport c/a était étonnamment constant, $1,46 \pm 0,01$, et ceci pour un grand nombre de composés R_2M_{17} (40) et une large variété de rayons atomiques, $1,4 \leq r_R \leq 2,3 \text{ \AA}$, $1,1 \leq r_M \leq 1,7 \text{ \AA}$. Le rapport des rayons atomiques r_R/r_M n'était cependant pas un paramètre

déterminant. Pour expliquer ceci, il mit en évidence le réseau (plan(001)) formé d'hexagones et de triangles d'atomes R et d'atomes M en position 18f, qui contrôle le paramètre de maille a.

Dans notre cas, l'insertion d'hydrogène dans le site octaédrique se fait au sein même de ce réseau, il n'est donc pas étonnant que son effet principal soit une augmentation de a.

Pearson a eu l'intuition d'autre part que la séquence M(6c) -R-R-M(6c) observée selon [001] contrôle l'axe c de la structure R_2M_{17} , les atomes R étant connectés à une cage formée de 6 atomes M en position 18h. Il observa que la dimension du paramètre c est essentiellement dépendante de la distance R-R qui est, elle, uniquement fonction du rayon de l'atome M. Il montra alors que les sites 18h ayant deux paramètres de position x et z susceptibles de varier, la cage formée des six atomes M (18h) s'adapte à la taille de l'élément R, expliquant ainsi pourquoi la distance R-R était insensible à la taille de R et par contre très sensible à celle de M.

Donc, selon Pearson[26], c'est la cage formée de deux atomes R et de six atomes M (18h) qui contrôle l'axe c des structures Th_2Zn_{17} . Or c'est précisément au sein de cette cage que se situent les tétraèdres d'insertion pour les atomes d'hydrogène dans nos matériaux R_2Fe_{17} . Il est alors compréhensible que remplissant ces sites, on agrandira la cage identifiée par Pearson et on augmentera le paramètre c de la maille R_2Fe_{17} . Par contre, le site octaédrique n'est pas en relation directe avec cette cage et n'influe donc que très peu sur le paramètre c de la maille.

En conclusion, les corrélations entre paramètres de maille et sites interstitiels que nous avons observées s'interprètent bien à la lumière de l'étude de W.B. Pearson et confirment son analyse.

III.f. Teneur maximale en hydrogène

Le taux maximum d'hydrogène pouvant être inséré dans la structure R_2Fe_{17} est reporté pour chaque terre rare dans le tableau III-1. Comme pour les composés $R_2Fe_{14}B$ et $R_2Fe_{14}C$, on observe sur les alliages R_2Fe_{17} une diminution de la prise d'hydrogène lorsque l'on passe des éléments de terre rare légers aux éléments de terre rare lourds. Ce comportement a plusieurs origines :

- Une origine stérique : la contraction des lanthanides contribue à diminuer le volume de la maille R_2Fe_{17} , lorsque l'on va vers le lutétium. Les interstices du réseau sont alors plus petits et moins favorables à l'insertion d'hydrogène.

- Une origine stoechiométrique : le passage de la structure rhomboédrique (élément de terre rare léger) à la structure hexagonale s'accompagne d'un enrichissement en fer (évolution de la stoechiométrie vers 2-17 voire 2-18), donc un appauvrissement en élément de terre rare.

- Une origine stoechiométrique et stérique : les structures hexagonales comportent plus de paires de substitution qui ont tendance à dilater le paramètre c de la maille. Cet effet va à l'encontre de celui de l'hydrogène qui a tendance à étirer le paramètre a . Les paires de fer, qui étirent la structure selon c , réduisent alors la place disponible pour les atomes d'hydrogène et limitent ainsi le taux absorbable.

Nous venons de citer plusieurs causes probables pouvant expliquer la différence d'affinité pour l'hydrogène. Par ailleurs, nous connaissons la localisation de l'hydrogène dans ces structures. L'évolution du taux d'hydrogène maximal absorbé dans les composés R_2Fe_{17} est représentée en fonction de la terre rare sur la figure III-11.

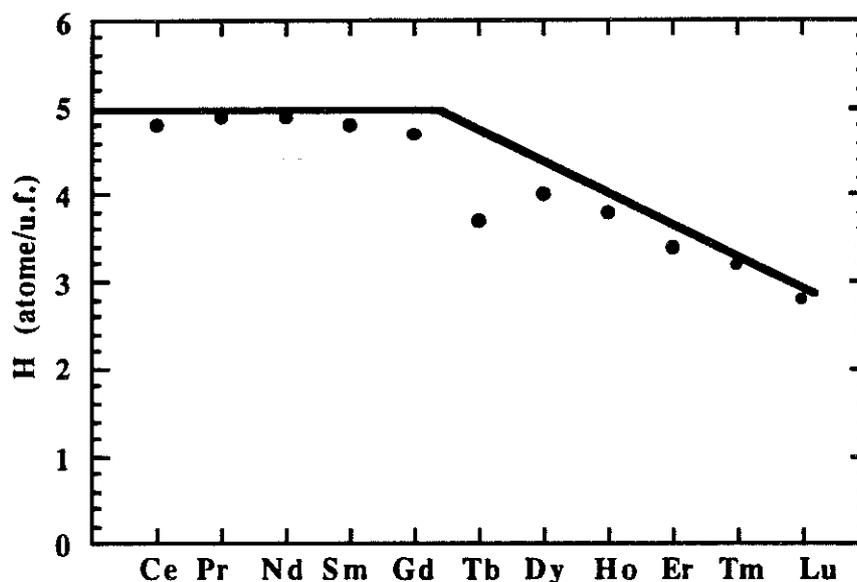


Figure III-11 : Concentration maximale d'hydrogène interstitiel absorbée par les composés R_2Fe_{17} .

Du cérium au gadolinium, les phases R_2Fe_{17} de structure rhomboédrique peuvent absorber jusqu'à cinq atomes d'hydrogène par formule. Nous avons vu que ces atomes se répartissaient préférentiellement sur le site octaédrique plus spacieux (3 atomes/formule), puis sur le site tétraédrique (2 atomes/formule) situé sur les positions opposées des sites 18g. Le composé Th_2Fe_{17} rhomboédrique suit, lui aussi, cette limite des cinq atomes par formule [15].

Du terbium au lutétium, on observe une diminution continue de la teneur maximale en hydrogène. Nous avons vu en particulier pour le cas de $Ho_2Fe_{17}D_{3,8}$ [13] qu'il n'y avait plus qu'un atome par maille sur le site tétraédrique. Il semble que dans les structures hexagonales, la diminution des paramètres de maille défavorise le remplissage des sites tétraédriques. Ainsi, au-delà du gadolinium, la contraction des lanthanides conduit à une diminution des distances interatomiques ; en particulier la distance hydrogène-hydrogène $d(D_2-D_2)$ la plus courte qui était de $\approx 2,3\text{\AA}$ pour les éléments de début de série s'approche progressivement de la valeur limite $2,1\text{\AA}$ pour les composés $Ho_2Fe_{17}D_x$ et $Er_2Fe_{17}D_x$. A cette distance limite, un seul des six sites tétraédriques peut être occupé. La teneur maximale correspond alors à un atome d'hydrogène par formule sur le site 18g, plus trois atomes sur les sites octaédriques soit 4 atomes par formule, en bon accord avec les $3,8H$ /formule trouvés expérimentalement pour Ho_2Fe_{17} .

Au-delà de l'holmium, il est probable que les sites tétraédriques, moins stables, continuent à être moins occupés, jusqu'à être totalement vides pour le composé au lutétium. Dans le cas de Lu_2Fe_{17} , le taux maximal d'hydrogène absorbé, $\approx 3H$ /formule, correspondrait à un remplissage total et exclusif des sites octaédriques.

Après avoir analysé l'effet de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés structurales des phases R_2Fe_{17} , nous étudierons dans la partie suivante comment les propriétés magnétiques peuvent être modifiées par la présence d'hydrogène interstitiel.

IV. Caractérisations magnétiques

Le magnétisme des matériaux $R_2Fe_{17}H_x$ a été étudié puis comparé à celui des alliages R_2Fe_{17} à partir de diverses techniques. Nous décrivons successivement dans cette partie les résultats issus de ces analyses. Après une présentation des informations tirées de la diffraction neutronique, c'est le magnétisme macroscopique qui est sondé par mesure de point d'ordre magnétique et diverses mesures d'aimantation et d'anisotropie. Nous présentons à la fin de cette partie une étude par spectrométrie Mössbauer (^{155}Gd) qui viendra compléter nos connaissances sur l'effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques des phases R_2Fe_{17} .

IV.a. Étude du magnétisme par diffraction neutronique

Les moments magnétiques ont été affinés à partir des diagrammes de diffraction neutronique. Concernant les diagrammes enregistrés sur D1B ou DN5, seul un moment magnétique moyen a été affiné sur les sites de fer, le moment magnétique sur le site de

terre rare étant affiné séparément. En revanche, dans certains cas favorables liés à l'utilisation de D2B, il a été possible d'affiner individuellement les moments magnétiques des atomes de fer formant la paire de substitution (site 6c). Dans ces cas-là, l'étude des alliages comme celle des hydrures a montré que les moments magnétiques observés sur les haltères sont plus forts que ceux des autres sites de fer, et ceci d'environ 15 à 20% sur les hydrures. Cet effet, caractéristique des phases R_2Fe_{17} , est bien connu des spectroscopistes en Mössbauer [27,28] qui observent le plus fort champ hyperfin pour les haltères (dumbbells). Cet effet est concentré sur les hydrures. A basse température (4,2K), les moments magnétiques des atomes de fer, observés sur $Nd_2Fe_{17}D_5$, sont légèrement supérieurs (+5%) à ceux affinés sur l'alliage correspondant, Nd_2Fe_{17} .

Pour tous les composés étudiés, le meilleur affinement a été obtenu en considérant un alignement ferromagnétique des moments dans le plan de base de la structure hexagonale. Les composés $Nd_2Fe_{17}H_5$, $Pr_2Fe_{17}H_5$ et $Ho_2Fe_{17}H_{3,8}$ sont donc, comme les alliages correspondant, le siège d'une anisotropie magnétocristalline à caractère essentiellement planaire. Pour ces composés, dans le domaine de température étudié (4,2 à 300K), l'insertion d'hydrogène n'induit aucun changement d'axe d'aimantation facile, ou plus précisément l'analyse par diffraction neutronique n'a pas permis d'en mettre en évidence.

Les moments magnétiques observés à 4,2K sur les sites d'éléments de terre rare sont en général équivalents sur l'hydrure et l'alliage ; ils correspondent aux incertitudes de mesure près aux moments magnétiques théoriques des ions R^{3+} : $-9,9 \mu_B$ pour Ho et $3,3 \mu_B$ pour Nd.

A la température ambiante, les alliages R_2Fe_{17} sont au voisinage de leur température d'ordre, la diffraction d'origine magnétique est alors négligeable par rapport à la contribution nucléaire. Il n'a donc pas été possible d'affiner de moments magnétiques à 300K sur les alliages. Par contre, l'analyse à 300K des composés hydrurés révèle la présence de moments magnétiques importants sur les sites de fer comme sur les sites des éléments de terre rare. Les moments des atomes de fer sont typiquement de l'ordre de $2 \mu_B$ /atome c'est-à-dire qu'ils ont peu varié entre 4,2 et 300K. En revanche, les moments affinés à 300K sur les sites des éléments de terre rare sont nettement inférieurs (40 à 50%) aux valeurs obtenues à 4,2K.

Une forte augmentation de la maille cristalline après insertion d'hydrogène dans Ce_2Fe_{17} nous avait fait supposer un éventuel changement de l'état électronique du

cérium vers un état trivalent plus marqué. Or, à l'état Ce^{3+} , le cérium devrait être porteur d'un moment magnétique de l'ordre de 2 à $2,5\mu_B$ [29].

Dans le cas du composé $Ce_2Fe_{17}D_5$, nous avons donc essayé de tester l'existence d'un moment magnétique sur le site du cérium. Cependant, les valeurs affinées à 300 K comme à 4,2 K n'étaient pas significatives : le moment était de l'ordre ou inférieur à $0,2\mu_B$ /atome, ce qui correspond à l'incertitude expérimentale associée à cette mesure. La différence entre la valeur du moment magnétique du fer affiné par diffraction neutronique et la valeur déduite des mesures d'aimantation provient de la polarisation des électrons de conduction. Ces électrons peu localisés ont un facteur de forme qui décroît très rapidement avec $\sin \theta/\lambda$, leur contribution à la diffraction magnétique se retrouve alors essentiellement à bas angle (faible Q). Une polarisation négative des électrons de conduction a déjà été mise en évidence sur plusieurs composés intermétalliques YCo_5 , YCo_{17} [30] et R_2Fe_{17} [31].

Pour conclure, l'étude par diffraction neutronique a montré que l'insertion d'hydrogène dans les composés R_2Fe_{17} induit à basse température une légère augmentation des moments magnétiques sur les sites de fer. L'effet majeur de l'hydrogène est de modifier les variations thermiques des moments magnétiques dans ces structures. Des moments significatifs sont observés dans les hydrures à 300 K sur les sites des éléments de terre rare. Comme dans les alliages, le site de substitution (dumbbell) porte un moment magnétique légèrement plus fort, tous les autres sites portent des moments magnétiques du même ordre de grandeur. La présence d'hydrogène interstitiel ne conduit donc pas à une dispersion des moments magnétiques suivant les sites de fer.

IV.b. Mesures des températures de Curie

Les points d'ordre déterminés pour les composés $R_2Fe_{17}H_x$ sont représentés sur la figure III-12, les valeurs numériques correspondantes sont reportées dans le tableau III-20. Pour tous les hydrures étudiés, la transition est une température de Curie, y compris pour les composés au cérium et au lutétium dont les alliages correspondants sont caractérisés par une transition de Néel.

Comme l'indiquent les courbes de la figure III-12, l'insertion d'hydrogène induit une forte augmentation de la température d'ordre des matériaux de type R_2Fe_{17} . Comme pour les alliages, la température de Curie des hydrures dépend de l'élément de terre rare allié, le point d'ordre le plus haut étant observé pour le composé au gadolinium, les températures de Curie diminuant lorsque l'on s'éloigne de cet élément.

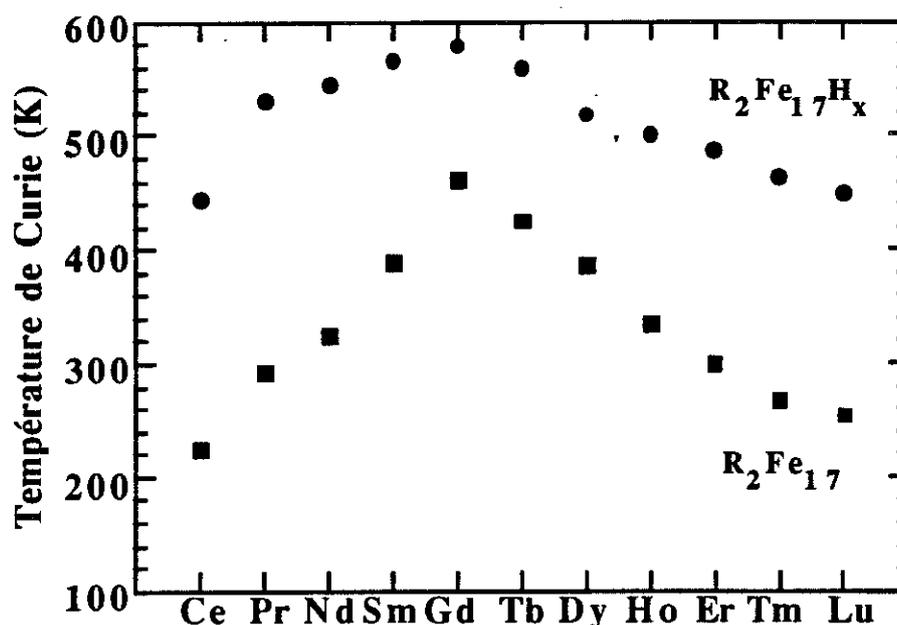


Figure III-12 : Comparaison des températures d'ordre magnétique des composés R_2Fe_{17} et $R_2Fe_{17}H_{max}$.

Notons que l'anomalie de point d'ordre magnétique observée pour le composé Ce_2Fe_{17} est pratiquement compensée par l'insertion d'hydrogène qui conduit à une température de Curie dans la continuité de celles des autres composés $R_2Fe_{17}H_x$, où l'ion R est trivalent. Cette observation nous conduit à suspecter dans ce matériau une évolution de l'état électronique du cérium. Afin de confirmer ou d'infirmer cette analyse, nous décrirons au chapitre VII une étude par spectroscopie X de la valence du cérium dans les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ ($x = 0$ à 5).

La variation de la température de Curie en fonction de l'atome de terre rare est moins prononcée pour les composés hydrurés que pour les alliages R_2Fe_{17} [32]. Il semble donc que la contribution de la terre rare à T_C soit relativement plus faible pour les phases $R_2Fe_{17}H_x$. La figure III-13 exprime l'augmentation relative du point d'ordre magnétique par atome d'hydrogène inséré. Il est remarquable que les composés à base d'éléments de terre rare lourds ont une température de Curie qui est plus sensible à l'insertion d'hydrogène que les composés R_2Fe_{17} , à base d'éléments de terre rare légers. Pourtant, les matériaux R_2Fe_{17} , où R est un atome de terre rare lourd, prennent une quantité d'hydrogène plus faible.

Ce phénomène peut s'expliquer, au moins en partie, par la contraction des lanthanides qui conduit à de petites mailles pour les éléments de fin de série. L'insertion

d'hydrogène dans ces petites mailles est alors plus efficace pour étendre les distances interatomiques et augmenter les interactions d'échange.

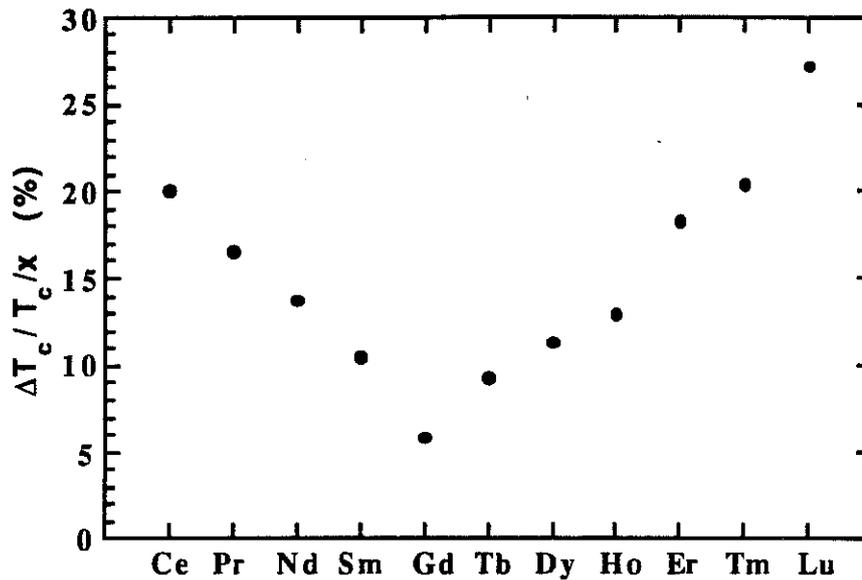


Figure III-13 : Augmentation relative de la température de Curie ramenée à un atome d'hydrogène pour les composés $R_2Fe_{17}H_x$.

La nette augmentation des températures d'ordre magnétique induite par l'insertion d'hydrogène est à relier à l'augmentation des distances interatomiques révélée par diffraction neutronique. En effet, les distances courtes Fe-Fe observées dans ces matériaux sont de l'ordre de 2,4 à 2,5 Å, domaine dans lequel la température de Curie est selon le modèle de Slater-Néel une fonction croissante (quasi linéaire) de la distance Fe-Fe. L'augmentation des températures de Curie traduit un renforcement des interactions d'échange qui s'interprète dans le modèle de Slater-Néel.

IV.b.1. Estimation de la pression exercée par l'hydrogène sur le réseau R_2Fe_{17}

La dépendance en pression de la température de Curie des composés R_2Fe_{17} a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux [33,35] et théoriques [36]. Nikitin et al. [35] ont obtenu :

$$\frac{\partial T_C}{\partial P} = -47 \text{ K / GPa}$$

pour le composé Y_2Fe_{17} sous pression hydrostatique. L'insertion d'hydrogène dans ce composé induit une augmentation $\Delta T_C = 182 \text{ K}$, ce qui permet d'estimer la pression négative exercée par l'hydrogène sur la structure Y_2Fe_{17} à $\Delta P = -3,87 \text{ GPa} \approx -39 \text{ kbar}$. Givord et al. [34] donnent, quant à eux,

$$\frac{\partial T_C}{\partial P} = -9,8 \text{ K / kbar}$$

ce qui conduirait à $\Delta P = -19 \text{ kbar}$ pour l'hydruure d'yttrium.

Nous avons, de même, calculé les pressions exercées par l'hydrogène sur les composés Nd₂Fe₁₇, Pr₂Fe₁₇, Th₂Fe₁₇ et Er₂Fe₁₇ à partir des résultats $\frac{\partial T_C}{\partial P}$, mesurés par Brouha et Buschow entre 0 et 40 kbar. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III-19. Il est clair que l'hydrogène induit de fortes contraintes sur la structure R₂Fe₁₇ et que la pression exercée est de l'ordre de quelques dizaines de kilobars, soit le même ordre de grandeur que dans les composés Nd₂Fe₁₄B. Ces valeurs sont d'ailleurs sans doute sous-estimées puisque les températures d'ordre sont elles-mêmes sous évaluées, en raison de la désorption de l'hydrogène lors de la mesure.

Tableau III-19 : Variation de température de Curie et évaluation de la pression exercée sur le réseau cristallin par l'hydrogène dans les composés R₂Fe₁₇H_x.

Composés	dT _C /dP (K/kbar)	ΔT _C (K)	ΔP (kbar)
Y ₂ Fe ₁₇ -H	-4,7°	182	-39
	-9,8•		-19
Pr ₂ Fe ₁₇ -H	-3*	238	-80
Nd ₂ Fe ₁₇ -H	-4*	219	-55
Th ₂ Fe ₁₇ -H	-4*	156	-40
Er ₂ Fe ₁₇ -H	-4*	186	-46
Dy ₂ Fe ₁₇ -H	-4,8†	131	-27

° d'après Nikitin et al [35]; • d'après Givord, Givord et Lemaire [34]; † d'après Franse et Radwanski [37]; * estimé d'après Brouha et Buschow[1]

IV.b.2. Évolution volumique de la température de transition

Brouha, Buschow et Miedema [33] ont montré que la variation volumique du point de Curie des alliages R₂Fe₁₇ pouvait s'interpréter dans un modèle d'électron itinérant dit de Stoner-Wolfarth [38-40]. Dans ce modèle, le coefficient $\Gamma = \frac{\partial \ln T_C}{\partial \ln V}$ varie en fonction de T_C² suivant la loi $\Gamma = -\frac{5}{3} + \frac{5}{6} \frac{b}{T_C^2}$ où b est relié à la structure électronique de bande. Bien que, en toute rigueur, b soit différent d'un composé à

l'autre, pour une série de composés isostructuraux, la température de Curie varie plus vite que b . Il est donc raisonnable de supposer en première approximation b constant. Cette hypothèse a été vérifiée pour plusieurs séries d'alliages entre éléments de terre rare et de transition [1,33,41]. Nous avons le paramètre de Grüneisen Γ pour les

hydrures des phases R_2Fe_{17} , à partir de $\Gamma = \frac{\Delta T_C / T_C}{\Delta V / V}$ où ΔT_C et ΔV représentent

respectivement l'augmentation du point de Curie et du volume de la maille R_2Fe_{17} après insertion d'hydrogène. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau III-20 pour tous les hydrures étudiés. Afin de tester le modèle d'électron itinérant sur les composés $R_2Fe_{17}H_x$, nous avons comparé ces valeurs à celles obtenues par Brouha et al. en appliquant une pression sur les alliages. Comme l'indique le tableau III-20, les valeurs de Γ observées sur les hydrures sont du même ordre de grandeur que celles des alliages. Il semble donc que l'augmentation de la température de Curie observée après insertion d'hydrogène soit essentiellement due à la variation volumique de la maille. Ces résultats confirment notre précédente analyse en soulignant l'effet de pression négative qu'exerce l'hydrogène sur le réseau cristallin.

IV.c. Mesures d'aimantation sur la série $R_2Fe_{17}H_x$

Nous avons effectué de manière systématique des mesures d'aimantation entre 4,2 et 300K sur les composés R_2Fe_{17} et les hydrures correspondants. Les mesures ont été réalisées pour des champs allant jusqu'à 8T. Les valeurs des aimantations à saturation ont été obtenues par extrapolation en champ faible des courbes d'aimantation, les aimantations à saturation obtenues sont équivalentes à celles déterminées par extrapolation en champ faible de l'aimantation en fonction de $1/H^2$. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau III-20.

On note une aimantation plus forte sur les composés hydrurés, en particulier à température ambiante. L'effet est encore plus spectaculaire sur les composés Ce_2Fe_{17} [13] et Lu_2Fe_{17} qui deviennent ferromagnétiques après insertion d'hydrogène. Les courbes d'aimantation de Ce_2Fe_{17} et $Ce_2Fe_{17}H_5$ sont comparées dans les figures III-14 et III-15. L'aimantation est une fonction croissante de la teneur en hydrogène, ceci pour la série $Pr_2Fe_{17}H_x$ comme pour la série $Ce_2Fe_{17}H_x$ ($x = 0$ à 5). Rupp et Wiesinger ont observé que le champ hyperfin sur le noyau ^{57}Fe augmentait avec le taux d'hydrogène dans $Nd_2Fe_{17}H_x$.

Les aimantations mesurées sont très voisines de celles déduites des résultats de diffraction neutronique. A titre d'exemple, signalons que l'aimantation mesurée à 4,2K

sur $Nd_2Fe_{17}H_5$ est de $40,2\mu_B/\text{formule}$, valeur très proche de la somme des moments magnétiques issus de la diffraction neutronique, 40,6.

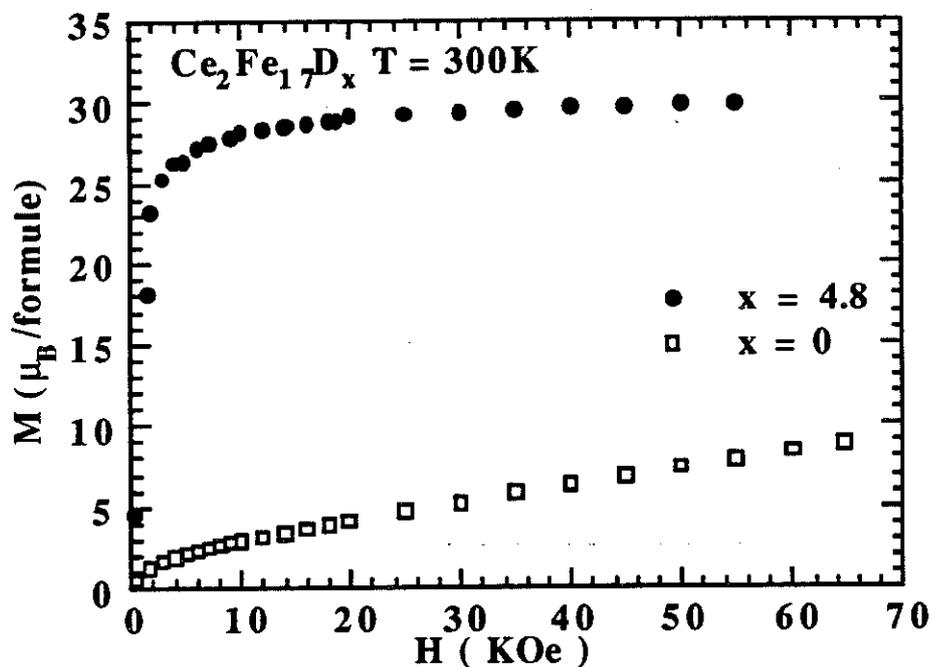


Figure III-14 : Courbes d'aimantation des composés Ce_2Fe_{17} et $Ce_2Fe_{17}D_5$ à 300K.

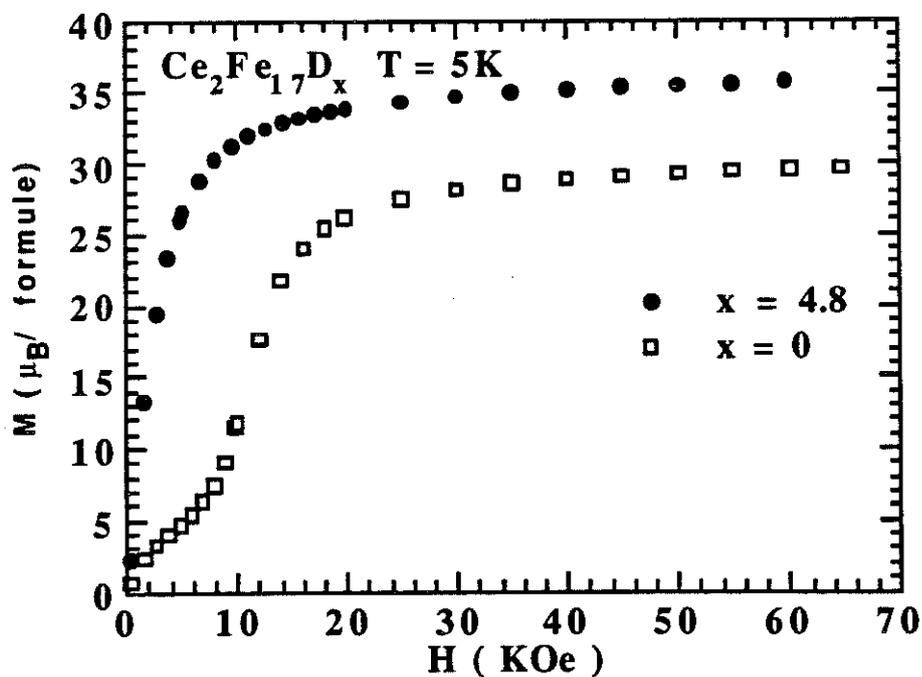


Figure III-15 : Courbes d'aimantation des composés Ce_2Fe_{17} et $Ce_2Fe_{17}D_5$ à 5K.

Tableau III-20 : Paramètres magnétiques, aimantation et température de Curie pour les composés R₂Fe₁₇H_x , les composés à l'yttrium et au thorium ont été inclus. Les alliages au cérium et au lutétium ne présentent pas de température de Curie mais un température de Néel .

Composés	M _S (μ _B /u.f.)		Γ	T _C (K)	ΔT _C /T _C (%)	x (H/u.f.)
	5K	300K				
Ce ₂ Fe ₁₇	29,7	-		225 (T _N)		-
Ce ₂ Fe ₁₇ H _x	34,7	27,2	"18,4"	444	"219"	4,8
Pr ₂ Fe ₁₇	36,4	-	14*	293		-
Pr ₂ Fe ₁₇ H _x	41	35,6	18,5	531	238	4,9
Nd ₂ Fe ₁₇	38	26,2	14*	326		-
Nd ₂ Fe ₁₇ H _x	40,2	35,6	15,9	545	219	4,9
Sm ₂ Fe ₁₇	35,4	27,5		385		-
Sm ₂ Fe ₁₇ H _x	38,4	35,6	12	565	180	4,7
Gd ₂ Fe ₁₇	21,5	17,6		461		-
Gd ₂ Fe ₁₇ H _x	22,2	21,7	7,3	578	117	4,4
Tb ₂ Fe ₁₇	20,0	17,6		425		-
Tb ₂ Fe ₁₇ H _x	19,0	20,1	10,4	559	134	3,6
Dy ₂ Fe ₁₇	16,2	14,6		387		-
Dy ₂ Fe ₁₇ H _x	16,7	20,1	9,8	518	131	4
Ho ₂ Fe ₁₇	19,5	18,0		335		-
Ho ₂ Fe ₁₇ H _x	19,7	24,6	20	500	165	3,8
Er ₂ Fe ₁₇	17,9	12,5		300		-
Er ₂ Fe ₁₇ H _x	17,7	23,6	20,4	486	186	3,4
Tm ₂ Fe ₁₇	21,2	-		274		-
Tm ₂ Fe ₁₇ H _x	24,7	27,5	21,3	465	191	3,2
Lu ₂ Fe ₁₇	34,2	-		270 (T _N)		-
Lu ₂ Fe ₁₇ H _x	32,2	26	"34,4"	449	"179"	2,8
Y ₂ Fe ₁₇	34,6	19,9		327		-
Y ₂ Fe ₁₇ H _x	34,2	29,5	20	509	182	3,5
Th ₂ Fe ₁₇	30,5	14,2	14*	315		-
Th ₂ Fe ₁₇ H _x	35,2	31	11,8	471	156	5

Les paramètres de Grüneisen Γ sont calculés par $\frac{\Delta T_C/T_C}{\Delta V/V}$ [28]. * d'après [33].

Il vient de même $41\mu_B$ pour $Pr_2Fe_{17}D_5$ à 4,2K contre 41,7 estimés par diffraction neutronique. Cet accord est excellent pour les mesures effectuées à basse température, il est en revanche moins bon lorsque, à 300K, les données de diffraction neutronique n'ont pas permis d'affiner individuellement le moment magnétique sur le site de substitution. Cela prouve que le moment magnétique porté par les paires de substitution est supérieur à celui observé sur les autres sites de fer et confirme notre analyse par diffraction neutronique.

L'analyse de l'expansion volumique par hydruration a montré que le gain de volume par atome d'hydrogène absorbé ($\Delta V/H$) est sensiblement constant, à environ $2,25 \pm 0,2\text{\AA}^3/H$, (cf. figure III-16) et ceci quel que soit l'élément R allié. Comme l'illustre la figure III-16, on observe par contre une nette diminution de la variation relative du volume ($\Delta V/V$). Sur la figure III-17 nous avons reporté la différence entre l'aimantation du sous-réseau de fer dans l'alliage et dans l'hydrure (l'aimantation de R étant supposée la même à 4,2K dans l'alliage et l'hydrure). Comparant les figures III-16 et III-17, on note une forte corrélation entre ΔM_S et $\Delta V/V$. Cet effet lié au volume peut expliquer la différence marquée d'aimantation entre les alliages (et hydrures) à base d'élément R non magnétique comme le lutétium et l'yttrium. Pour les éléments de terre rare les plus lourds, l'hydruration réduit encore l'aimantation moyenne du fer à 4,2K par rapport à celle de l'alliage. Cet effet serait dû à la réorganisation atomique lorsque seul le site octaédrique est occupé c'est à dire jusqu'à $x \approx 3$. En effet, l'aimantation commence par décroître jusqu'à $x \approx 3$ puis augmente fortement jusqu'à $x = 5$. Au niveau des paramètres de maille, on rappelle que a croît régulièrement de $x = 0$ à 5, alors que c décroît légèrement jusqu'à $x = 3$ pour augmenter ensuite très fortement. Nos mesures sur $Nd_2Fe_{17}H_x$ et $Gd_2Fe_{17}H_x$ [42] confirment l'évolution de l'aimantation à saturation mesurée sur le système $Nd_2Fe_{17}H_x$ par Rupp et al. [10]. Le moment magnétique du fer est donc sensible à l'expansion volumique provoquée par l'insertion d'hydrogène.

Les hydrures $R_2Fe_{17}H_x$ présentent plusieurs avantages pour l'étude du magnétisme, en effet ils forment une solution solide, ce qui permet :

- le contrôle de la stoechiométrie,
- l'occupation statistique quasi-instantanée des sites d'insertion,
- l'étude de l'influence de chacun des sites sur les propriétés magnétiques.

De plus, il n'y pas de liaison chimique directe avec le fer, donc peu d'effets locaux sur le magnétisme du fer sont attendus.

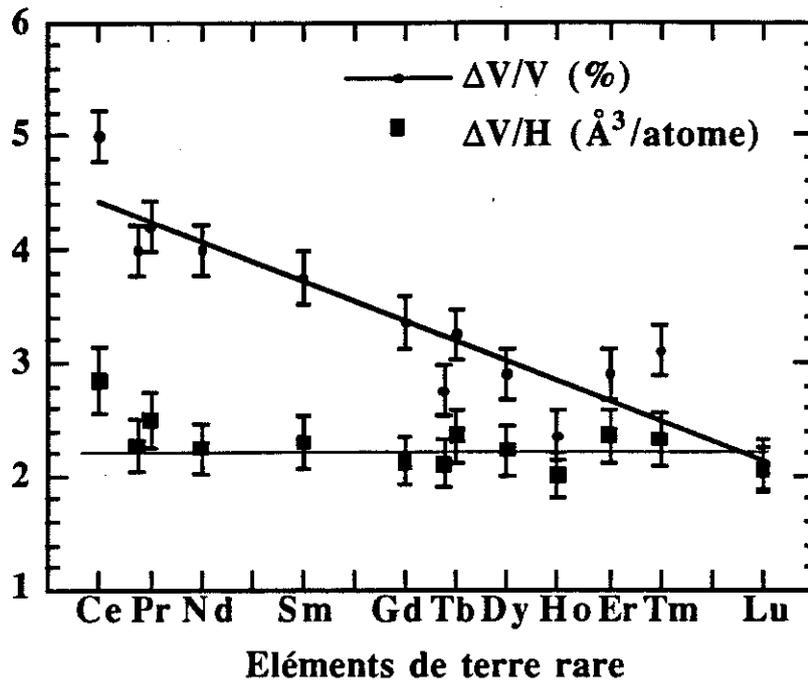


Figure III-16 : Variation volumique par atome d'hydrogène ($\Delta V/H$) et variation volumique relative après insertion d'hydrogène ($\Delta V/V$) dans la série R_2Fe_{17} .

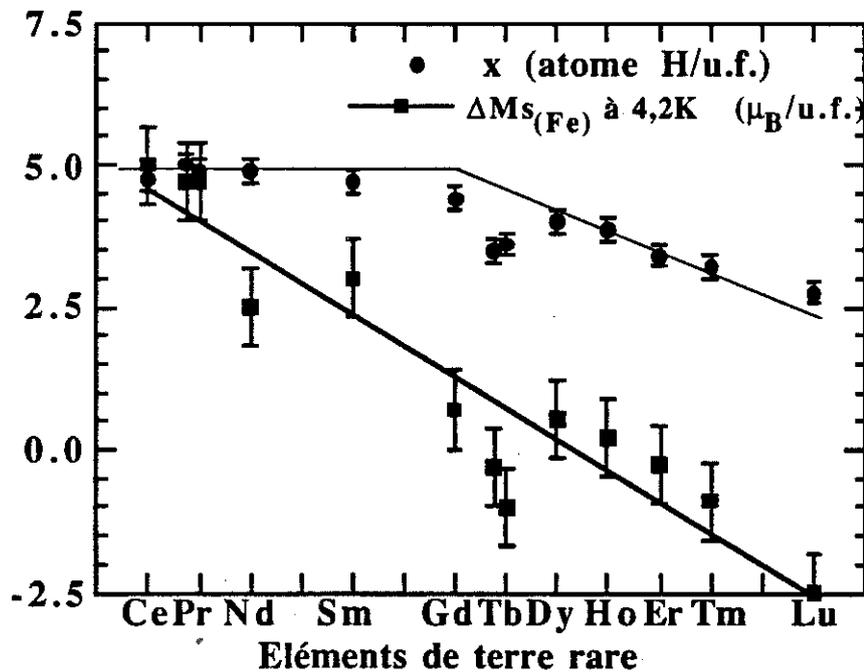


Figure III-17 : Evolution de x , teneur maximale en hydrogène, et de ΔM_s , différence d'aimantation du sous-réseau de fer entre l'hydruure et l'alliage, pour la série R_2Fe_{17} .

IV.d. Analyse par spectrométrie Mössbauer sur le noyau ^{155}Gd

Cette étude a été effectuée au C.E.N.G. en collaboration avec le groupe de J.P. Sanchez. Nous décrivons donc ici les principaux résultats obtenus puis nous les analysons en nous référant à d'autres études. Les échantillons polycristallins Gd_2Fe_{17} , $Gd_2Fe_{17}H_3$ et $Gd_2Fe_{17}H_5$ ont été analysés à 4,2K afin d'appréhender l'effet de chaque site interstitiel d'hydrogène sur le noyau ^{155}Gd .

Les mesures ont été effectuées à partir d'une source $^{155}SmPd_3$, le détail de la procédure est décrit dans la référence [42]. Les spectres mesurés sont comparés aux spectres calculés sur la figure III-18. L'analyse des données a été menée en supposant l'existence d'un seul site de terre rare, conformément à l'étude cristallographique, et que le gradient de champ électrique est axial (selon z). La technique d'affinement permet d'extraire le champ hyperfin (H_{hf}), le déplacement isomérique δIS , la constante de couplage quadrupolaire $eQV_{zz} = \Delta E_Q$ ainsi que l'angle entre la direction du champ hyperfin et l'axe du gradient de champ électrique. Les résultats obtenus pour les différents composés sont rassemblés tableau III-21.

Tableau III-22 : Paramètres structuraux concernant les composés $Gd_2Fe_{17}H_x$

Paramètres	Gd_2Fe_{17}	$Gd_2Fe_{17}H_3$	$Gd_2Fe_{17}H_5$
a (Å)	8,539(1)	8,6241(1)	8,660(1)
c (Å)	12,433(1)	12,409(2)	12,507(1)
V(Å ³)	785	799	812
($\Delta a/\Delta c$)/H	—	-1,2	+0,3
(H) ₁ (at./f.u.) 9e	0	3	3
(H) ₂ (at./f.u.) 18g	0	0	2

La distribution sphérique des électrons 4f conduit à un moment orbital nul dans le gadolinium. Grâce à cette distribution sphérique, la seule contribution dans les composés $Gd_2Fe_{17}H_x$ au gradient de champ électrique sur les noyaux ^{155}Gd provient de l'environnement. Une étude des interactions quadrupolaires dans les composés $Gd_2Fe_{17}H_x$ est donc favorable en vue d'obtenir une détermination locale des paramètres de champ cristallin sur le site cristallographique de l'élément de terre rare dans la structure R_2Fe_{17} rhomboédrique.

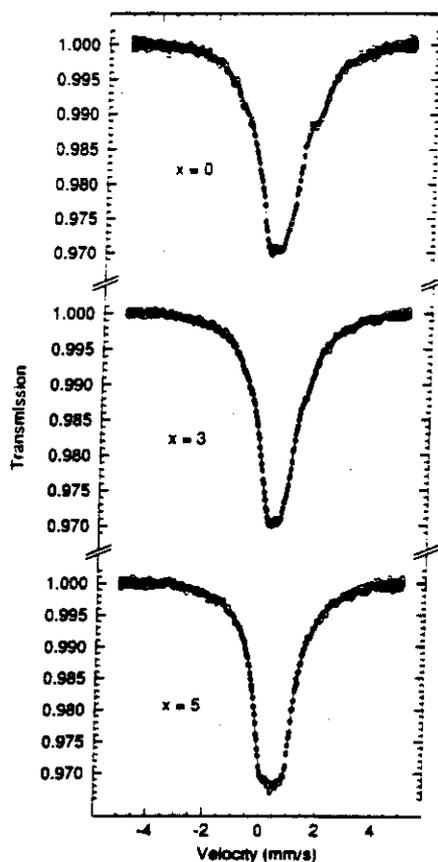


Figure III-18 : Spectres Mössbauer du noyau ^{155}Gd dans les composés $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$.

La mesure de l'interaction quadrupolaire sur le noyau Gd est une technique d'estimation du paramètre de champ cristallin du second ordre B_2^0 . Généralement B_2^0 est le terme prépondérant de l'hamiltonien de champ électrique et la connaissance du signe de B_2^0 donne la direction d'aimantation facile.

A basse température, l'anisotropie due à l'élément de terre rare domine la contribution du fer à l'anisotropie magnétocristalline. L'axe d'aimantation facile sera parallèle à l'axe c lorsque le paramètre B_2^0 est positif. Ofer et al. [43] ont montré que l'on peut estimer la valeur du paramètre B_2^0 à partir de l'interaction quadrupolaire en utilisant la relation :

$$B_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} (1 - \sigma_2) A_2^0 \quad (\text{III} - 3)$$

où A_2^0 est relié à l'effet quadrupolaire par :

$$A_2^0 = - \left(\frac{\Delta E_Q}{4e(1 - \gamma_\infty)} \right) \quad (\text{III} - 4)$$

A_2^0 , le paramètre de champ cristallin est un facteur commun à tous les composés isostructuraux de terre rare.

α_J est le coefficient de Stevens du deuxième ordre, $\langle r^2 \rangle_{4f}$ est la moyenne du carré du rayon des fonctions d'onde électronique 4f, $(1-\gamma_\infty)$ est le facteur correctif dit d'antiécran, où γ_∞ est le coefficient de Sternheimer [44,46], σ_2 le coefficient d'écrantage est estimé à 0,6 pour tous les atomes de terre rare, α_J et $\langle r^2 \rangle_{4f}$ sont des paramètres caractéristiques de l'élément de terre rare et ont été respectivement tabulés par Hutching [47] et Freeman et Desclaux [48].

Tableau III-23 : Paramètres d'interactions hyperfines mesurés sur le noyau ¹⁵⁵Gd dans les composés Gd₂Fe₁₇H_x à 4,2K.

	Gd ₂ Fe ₁₇	Gd ₂ Fe ₁₇ H ₃	Gd ₂ Fe ₁₇ H ₅
H _{hf} (kOe)	+203(3)	+164(3)	+170(3)
ΔE_Q (mm/s) ^a	+1,81(3)	+1,20(3)	≈0
V _{zz} (10 ²¹ V/m ²) ^b	+4,02(13)	+2,66(11)	≈0
A_2^0 (K.a ₀ ⁻²)	-351	-233	≈0
θ (degré)	90(2)	90(2)	-
δ_{IS} (mm/s) ^c	0,26(2)	0,37(2)	0,42(2)
FWHM (mm/s) ^d	0,53(2)	0,53(2)	0,56(2)

^a Pour la transition à 86,5keV, 1mm/s=28.87 10⁻⁸eV=69,8MHz.

^b V_{zz} a été estimé à partir du moment quadrupolaire dans l'état fondamental 1,30(2) barn.

^c Déplacement isomérique par rapport à la source ¹⁵⁵SmPd₃ à 4,2K.

^d Largeur à mi-hauteur des raies lorentziennes (Full width at half maximum)

Le coefficient ΔE_Q étant positif pour Gd₂Fe₁₇ et Gd₂Fe₁₇H₃, l'on peut conclure que pour les composés R₂Fe₁₇H_{≤3} l'axe d'aimantation facile pour le site de terre rare est parallèle à l'axe c pour les atomes R ayant un coefficient de Stevens α_J positif. C'est le cas en particulier de Sm et Tm.

Inversement pour les atomes R dont le coefficient α_J est négatif, tels que le Nd, l'axe de facile aimantation doit se trouver dans le plan de base de la structure. Nous savons d'autre part que l'anisotropie magnétocristalline du réseau de fer favorise dans les composés R₂Fe₁₇ un alignement des moments dans le plan perpendiculaire à c. On peut donc s'attendre à une réorientation de spin dans les composés dont l'anisotropie liée à l'atome de terre rare favorise une aimantation selon c.

Un tel phénomène est bien connu pour l'alliage Tm_2Fe_{17} , notre étude par mesure de susceptibilité alternative le confirme puisqu'elle met en évidence un pic de susceptibilité vers $T_{RS}=70K$. Le terme d'anisotropie dû au thulium étant prépondérant à basse température, l'aimantation s'oriente selon l'axe c , puis au delà de T_{RS} , la compétition entre les différents termes d'anisotropie magnétocristalline tourne à l'avantage du réseau de fer et l'aimantation se réoriente, s'alignant dans le plan perpendiculaire à c .

Le tableau III-23 montre que l'interaction quadrupolaire ΔE_Q décroît lorsque la teneur en hydrogène augmente, ce qui à partir de l'équation III-4 conduit à attendre une diminution de l'anisotropie magnétocristalline sur le site de l'atome R lorsque le taux d'hydrogène interstitiel augmente. Cette tendance amorcée par la présence d'hydrogène dans le site octaédrique est encore accentuée lorsque l'hydrogène s'insère sur le site tétraédrique. Les distances R-H observées sur le site tétraédrique sont plus courtes que celles observées sur le site octaédrique expliquant sans doute l'influence plus marquée de l'hydrogène en site tétraédrique sur les paramètres tels que ΔE_Q et l'anisotropie magnétocristalline.

Notons que la diminution de l'anisotropie dûe à l'élément de terre rare après insertion d'hydrogène a été confirmée sur le composé Tm_2Fe_{17} dont la température de réorientation de spin T_{RS} est plus basse d'environ 10K sur l'hydrure que sur l'alliage .

De plus ni l'hydrure de Sm_2Fe_{17} ni celui de Er_2Fe_{17} n'ont révélé de réorientation de spin lors des mesures de susceptibilité alternative.

Le champ magnétique hyperfin observé sur le site des éléments de terre rare a trois contributions :

$$H_{hf} = H_{cp} + H_{op} + H_{tr} \quad (III-5)$$

où H_{cp} est le champ hyperfin dû aux électrons localisés 4f. Il résulte de l'interaction dipolaire entre les moments du noyau et les moments de spin et orbital 4f ainsi que de la polarisation de coeur par les électrons 4f. Le champ H_{op} représente le terme de self polarisation c'est à dire la polarisation de bande de conduction sur le site considéré par les électrons 4f. Cette polarisation résulte des interactions d'échange 4f avec les électrons 5d et 6s. Le champ H_{tr} transféré résulte de la polarisation de la bande par les atomes voisins magnétiques. Dans notre cas, il peut alors se décomposer en deux champs transférés $H_{tr}(Fe)$ et $H_{tr}(Gd)$, dûs respectivement à la polarisation de l'environnement par les atomes de fer et de gadolinium.

Les champs hyperfins obtenus sur les hydrures sont inférieurs à ceux mesurés sur Gd_2Fe_{17} . En supposant le champ H_{CP} constant à 4,2K pour tous les composés et égal à la valeur du gadolinium magnétiquement saturé, -340kOe[48], la diminution de H_{hf} s'interprète comme une diminution de la polarisation positive des électrons de conduction après insertion d'hydrogène. Ce phénomène a déjà été observé sur les composés $R_2Fe_{14}BH_x$ où $R = Dy$ et Er [49,50]. Enfin, l'insertion de carbone ou d'azote dans la structure R_2Fe_{17} a aussi conduit à une réduction du champ hyperfin sur le gadolinium [51-53], réduction qui fut attribuée au changement de contribution $H_{tr}(Fe)$.

L'augmentation du déplacement isomérique δ_{IS} observé pour $Gd_2Fe_{17}H_x$ lorsque le taux d'hydrogène augmente est conforme à ce qui a été observé sur d'autres hydrures intermétalliques R-Fe [54]. L'accroissement de δ_{IS} reflète une diminution de la densité électronique, donc un transfert de charge de l'orbitale 6s de l'atome de terre rare vers l'atome d'hydrogène.

Pour conclure cette étude par spectrométrie Mössbauer, rappelons les résultats principaux :

- l'insertion d'hydrogène dans le réseau R_2Fe_{17} conduit à une nette décroissance du paramètre B_2^0 donc du champ cristallin. Il en découle une diminution de l'anisotropie magnétocristalline sur le site de l'atome de terre rare.

- la polarisation de la bande de conduction sur le site de terre rare est plus faible dans les composés hydrurés.

Par le calcul théorique, Coehoorn et Daalrop ont montré [55] qu'une augmentation de 5% du volume de Gd_2Fe_{17} n'entraînait qu'un léger changement du terme A_2^0 . Les mesures effectuées sur $Gd_2Fe_{17}H_5$ ont révélé que l'hydrogène influe de manière spectaculaire sur le paramètre A_2^0 , pour un accroissement de volume de $\approx 4\%$ par rapport à la maille de Gd_2Fe_{17} . Les modifications observées sur les hydrures ne sont donc pas imputables à l'accroissement du volume de la maille après insertion mais à la nature chimique de l'interstitiel. Il est probable que les atomes d'hydrogène modifient la répartition des électrons de valence de la terre rare (6p, 5d). Or, selon Coehoorn [55,56], c'est l'anisotropie de la densité de charge de ces électrons de valence qui donne la contribution dominante en terme de champ cristallin A_2^0 .

Précisons que l'insertion d'azote ou de carbone conduit à des valeurs de A_2^0 encore plus négatives, effet contraire à celui de l'hydrogène. Nous discutons plus loin les raisons de ces différences. Sachant que A_2^0 est, dans cette structure, assez peu sensible aux effets volumiques, il est probable que les différences de comportement

entre les composés à l'hydrogène et ceux avec carbone ou azote soient essentiellement liées aux différences de propriétés chimiques entre ces interstitiels.

IV.e. Analyse de l'anisotropie magnétocristalline par mesures en champ intense

Nous avons effectué des mesures d'aimantation sur poudre orientée à température ambiante et figée dans la colle sous la forme de cylindre d'axe principal orienté parallèlement // et perpendiculairement \perp au sens du champ magnétique sous un champ de $\approx 1T$. Cette étude a été menée en utilisant les appareils du Service National des Champs Intenses (S.N.C.I.) sous un champ magnétique variant de 0 à 20T, dans le domaine de température allant de 4,2 à 300K.

IV.e.1. Méthode de détermination des constantes d'anisotropie K_1 et K_2

La méthode que nous avons utilisée pour déterminer les paramètres magnétiques intrinsèques (K_1 , K_2 , M_S ...) est celle décrite par Durst et Kronmüller [57] Dans cette approche, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est développée au quatrième ordre :

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (\text{III} - 6)$$

L'énergie totale E_T d'un grain de matière magnétique, de structure uniaxe (Ex : hexagonale dans le cas des composés R_2Fe_{17}), sous l'action d'un champ appliqué H , est

$$E_T = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - M_S H \cos(\theta_0 - \theta) \quad (\text{III} - 7)$$

où θ représente l'angle entre l'aimantation spontanée M_S et l'axe \bar{c} , tandis que θ_0 est l'angle entre le champ magnétique H et l'axe \bar{c} . La condition d'équilibre en θ est donnée par :

$$\frac{\partial E_T}{\partial \theta} = 0 = 2K_1 \sin \theta \cos \theta + 4K_2 \sin^3 \theta \cos \theta + HM_S \sin(\theta + \theta_0) \quad (\text{III} - 8)$$

d'où l'on tire le champ magnétique :

$$H = \frac{2K_1 + \sin \theta \cos \theta + 4K_2 \sin^3 \theta \cos \theta}{-M_S \sin(\theta - \theta_0)} \quad (\text{III} - 9)$$

La composante de l'aimantation parallèle au champ H est donnée par :

$$M = M_S \cos(\theta_0 - \theta) \quad (\text{III} - 10)$$

L'aimantation de chaque grain (i) individuel satisfait aux équations III-9 et III-10, ainsi pour une poudre magnétique orientée [57], il vient :

$$H = \frac{2K_1 \sin \theta \cos \theta + 4K_2 \sin^3 \theta \cos \theta}{-\frac{M_s}{N} \sum_{i=1}^N \sin(\theta - \theta_0^i)} \quad (\text{III} - 11)$$

et :

$$M = \frac{1}{N} M_s \sum_{i=1}^N \cos(\theta_0^i - \theta) \quad (\text{III} - 12)$$

où la somme s'effectue sur les N grains et θ_0^i est l'angle entre l'axe c du grain i et le champ appliqué.

Les courbes d'aimantation mesurées dans la direction perpendiculaire à celle de l'orientation de la poudre ont été affinées à partir des équations III-11 et III-12.

IV.e.2. Désorientation des grains

Afin de traduire l'orientation imparfaite des grains sous le champ magnétique extérieur nous avons utilisé une distribution angulaire des grains. L'ajustement de cette distribution a été réalisé sur des échantillons références, tels que Gd_2Fe_{17} , dont les paramètres K_1 et K_2 avaient été déterminés sur échantillon monocristallin [58]. La distribution retenue est représentée sur la figure III-19 par un histogramme qui traduit une distribution quasi gaussienne des grains magnétiques. Cette orientation imparfaite est due à la forte anisotropie magnétocristalline de l'ordre de 10T des composés étudiés, alors que l'orientation s'effectue sous un champ de l'ordre de 1T.

IV.e.3. Procédure d'affinement

La valeur de l'aimantation à saturation M_s a été déduite de la variation $1/H^2$ de l'aimantation [59] mesurée parallèlement à l'axe d'aimantation facile. L'anisotropie de l'aimantation à saturation est négligée dans cette approche. En effet nos mesures en champ élevé font apparaître une faible différence entre les courbes d'aimantation parallèle et perpendiculaire, de l'ordre de l'incertitude expérimentale.

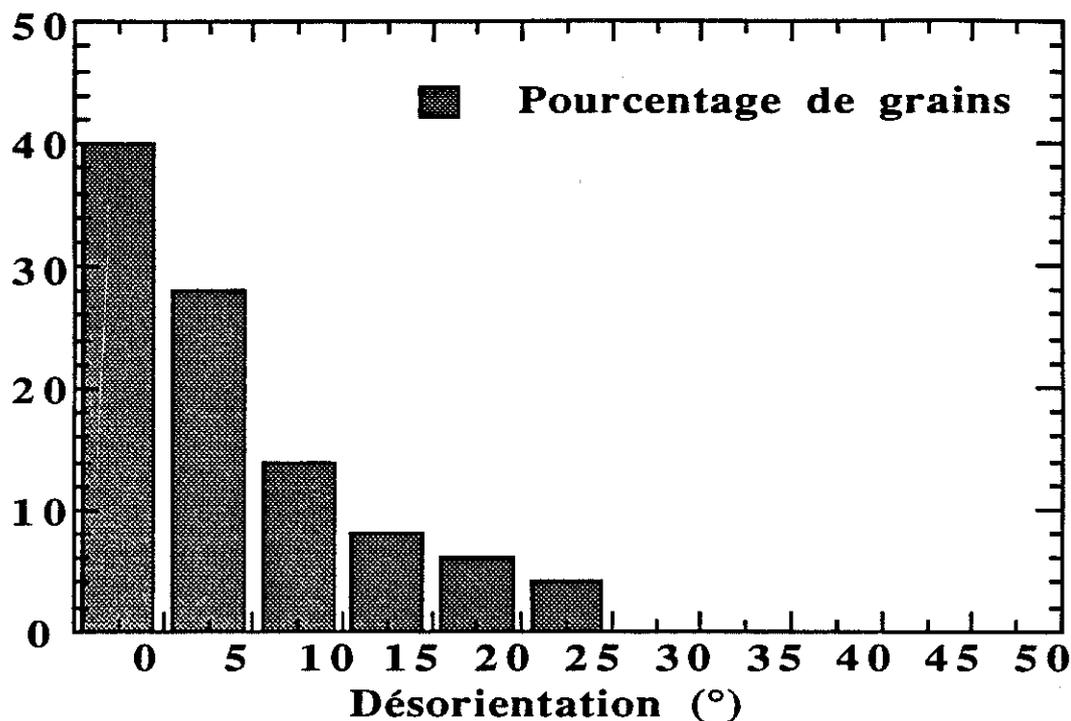


Figure III-19 : Répartition utilisée pour décrire la distribution d'orientation des grains magnétiques autour de l'axe d'orientation.

Les paramètres K_1 et K_2 sont supposés en première approximation indépendants du champ magnétique appliqué, nous nous intéressons cependant à leur variation en température.

L'aimantation spontanée M_S et la distribution des grains sont fixées au cours de l'affinement, qui consiste à étudier la rotation du vecteur aimantation en fonction du champ appliqué, pour l'échantillon orienté perpendiculairement à l'axe de facile aimantation. Les paramètres K_1 et K_2 et l'angle θ sont affinés afin que les aimantations calculées correspondent à moins de 3% aux valeurs mesurées et ce dans le domaine de 2 à 20T. Pour un couple K_1 , K_2 et à un champ donné, la solution d'équilibre en θ est recherchée, l'aimantation est alors calculée puis comparée à la valeur expérimentale. Les valeurs de K_1 et K_2 sont ensuite affinées afin de minimiser l'écart aimantation calculée-aimantation mesurée. Quelques courbes d'aimantation sont données à titre d'exemple dans la figure III-20.

IV.e.4. Résultats et discussion

Gd₂Fe₁₇H_x

Nous avons affiné les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 pour les composés Gd₂Fe₁₇, Gd₂Fe₁₇H₃ et Gd₂Fe₁₇H₅, ces valeurs sont reportées sur le tableau III-24.

Le gadolinium ne contribuant pas à l'anisotropie magnétocristalline, ses composés permettent de tester l'effet de l'hydrogène sur l'anisotropie liée au réseau d'atomes de fer. Les valeurs obtenues sur l'alliage Gd₂Fe₁₇ à 4,2K,

$$K_1 = (-2,0 \pm 0,1) 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ et } K_2 = (0,5 \pm 0,5) 10^6 \text{ J/m}^3$$

sont en accord avec les valeurs rapportées par Verhoef [58] lors de l'étude sur monocristal :

$$K_1 \approx -2,8 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ et } K_2 = 0,14 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$$

Enfin, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Kebe [60] sur un échantillon monocristallin d'Y₂Fe₁₇ :

$$K_1 = (-2,3 \pm 0,1) 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ et } K_2 = -0,11 10^6 \text{ J/m}^3.$$

A ces valeurs de K_1 et K_2 correspond un plan de facile aimantation perpendiculaire à l'axe c.

Il est remarquable que l'hydrogène n'a qu'une faible influence sur les paramètres K_1 et K_2 qui, aux incertitudes expérimentales près, sont à 4,2K les mêmes pour les trois composés Gd₂Fe₁₇, Gd₂Fe₁₇H₃ et Gd₂Fe₁₇H₅. L'anisotropie magnétocristalline, due à la contribution du sous-réseau de fer, est peu affectée par la présence d'hydrogène interstitiel. A température ambiante, nos mesures montrent que le coefficient K_2 est diminué d'un ordre de grandeur par rapport aux valeurs déterminées à 4,2K, en revanche, K_1 n'est diminué que de moitié.

Tableau III-24 : Paramètres d'anisotropie déterminés par mesure en champ intense pour les composés Gd₂Fe₁₇H_x.

	T _c (K)	4.2K		300K	
		K ₁ (MJ/m ³)	K ₂ (MJ/m ³)	K ₁ (MJ/m ³)	K ₂ (MJ/m ³)
Gd ₂ Fe ₁₇	461	-2,0±0,3	0,5±0,5	-1,5±0,1	K ₂ <0,05
Gd ₂ Fe ₁₇ H ₃	-	-2,0±0,3	0,5±0,5	-1,1±0,1	K ₂ <0,05
Gd ₂ Fe ₁₇ H ₅	578	-2,0±0,3	0,1	-0,9±0,2	K ₂ <0,05

L'effet principal de l'hydrogène est de diminuer l'anisotropie magnétocristalline du fer à température ambiante, l'axe de facile aimantation restant préférentiellement dans le plan de base. Cet effet est continu de Gd_2Fe_{17} à $Gd_2Fe_{17}H_5$, l'influence du site octaédrique et du site tétraédrique sur l'anisotropie du fer est donc la même.

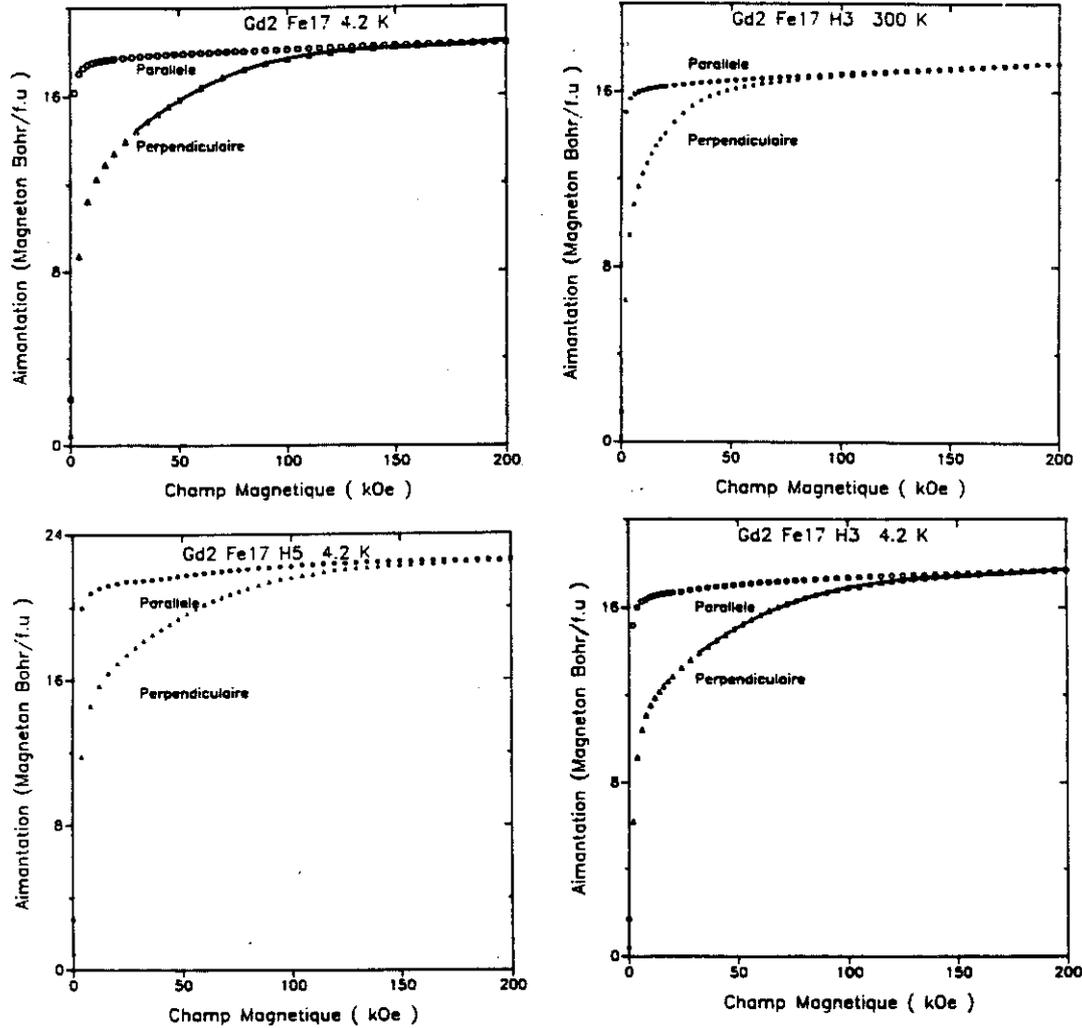


Figure III-20 : Mesures d'aimantation en champ intense, sur les composés $Gd_2Fe_{17}H_x$ effectuées en appliquant le champ magnétique parallèlement et perpendiculairement à la direction d'orientation de la poudre magnétique. Les ronds et les triangles représentent les points expérimentaux et les courbes correspondent aux calculs.

$Sm_2Fe_{17}D_5$

Pour appréhender l'effet de l'hydrogène sur l'anisotropie magnétocristalline liée à l'ion de terre rare, nous avons étudié les composés au samarium. Les valeurs de K_1 et K_2 déterminées sont reportées dans le tableau III-25. Tous ces composés sont caractérisés par un plan d'aimantation facile, perpendiculaire à l'axe c, tant à 4,2K qu'à 300K.

Tableau III-25 : Paramètres d'anisotropie déterminés par mesure en champ intense pour les composés $Sm_2Fe_{17}H_x$.

	Tc (K)	4.2K		300K	
		K ₁ (MJ/m ³)	K ₂ (MJ/m ³)	K ₁ (MJ/m ³)	K ₂ (MJ/m ³)
Sm ₂ Fe ₁₇	385	-3,0±0,4	K ₂ <0,1	-1,75±0,3	K ₂ <0,05
Sm ₂ Fe ₁₇ D ₅	565	-3,8±0,25	0,55±0,3	-2,80±0,2	0,55±0,2

L'anisotropie planaire du composé Sm₂Fe₁₇ est encore renforcée par l'insertion d'hydrogène, conduisant à un coefficient $K_1 = -3,8 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ à 4,2K. On sait que dans Sm₂Fe₁₇, les contributions du samarium et du fer à l'anisotropie magnétocristalline s'opposent ; or, à 4,2K, l'hydrogène influe peu sur l'anisotropie due au réseau de fer. Le renforcement de K₁ après insertion d'hydrogène peut donc s'interpréter par une diminution de l'anisotropie liée au site de samarium. Cette diminution est conforme à la décroissance du champ cristallin observée par spectrométrie Mössbauer ¹⁵⁵Gd sur les composés hydrurés. Les deux études sont cohérentes.

V. Conclusion

Nous avons synthétisé et étudié la série des composés $R_2Fe_{17}H_x$. Il ressort que l'insertion d'hydrogène augmente le volume de la maille cristalline d'environ 2,3 Å³/atome d'hydrogène, cela provoque de fortes contraintes sur le réseau que l'on peut estimer à plusieurs dizaines de kbar.

Notre analyse structurale par diffraction neutronique a permis de déterminer les sites interstitiels occupés par l'hydrogène, il s'agit d'un site octaédrique pouvant accueillir jusqu'à 3 atomes d'hydrogène par formule et d'un site tétraédrique pouvant recevoir au maximum 2 atomes d'hydrogène par formule. La capacité de stockage d'hydrogène des composés R_2Fe_{17} diminue avec la taille de l'élément de terre rare R allié, passant de 5 H/formule pour Ce₂Fe₁₇ à 3 H/formule pour Lu₂Fe₁₇. Nous proposons un schéma de remplissage de ces sites interstitiels qui permet de rendre compte de cet effet.

Nous avons mis en évidence une différence de stabilité entre les deux sites interstitiels. Le site interstitiel octaédrique s'avère être plus favorable à l'insertion d'hydrogène, le site tétraédrique étant moins stable. Nous avons observé que les propriétés physiques en particulier magnétiques des phases R_2Fe_{17} sont très sensibles à la présence d'hydrogène dans le réseau. Un changement de magnétisme est observé sur

les composés Ce_2Fe_{17} et Lu_2Fe_{17} qui sont héli magnétiques et deviennent ferromagnétiques après insertion d'hydrogène.

L'insertion d'hydrogène provoque une nette augmentation des distances interatomiques, en particulier les distances Fe-Fe les plus courtes. Cela se traduit par un renforcement des interactions d'échange qui s'interprète dans le modèle de Slater-Néel. On observe alors des températures de Curie plus élevées sur les hydrures $R_2Fe_{17}H_x$ que sur les alliages. Nous avons montré que les composés $R_2Fe_{17}H_x$ possèdent une plus forte aimantation que les alliages R_2Fe_{17} . L'hydrogène interstitiel provoque une augmentation de l'aimantation encore plus sensible à température ambiante. L'anisotropie magnétocristalline liée au sous-réseau de fer est peu affectée par la présence d'hydrogène dans le réseau. Par contre, l'insertion d'hydrogène provoque une nette décroissance du champ cristallin agissant sur l'élément de terre rare. Cela provoque une réduction de la contribution de R à l'anisotropie magnétique, comme l'indiquent nos résultats de mesures d'aimantation en champ intense.

Références :

- 1 : M. BROUHA et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* **44**, 4 (1973) 1813-1816 .
- 2 : I. R. HARRIS, *J. Less. Comm. Met.* **131**, (1987) 245-262 .
- 3 : O. ISNARD, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (I.N.P.G.), Stage de D.E.A. (1989).
- 4 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, D. FRUCHART, D. BOURSIER et P. L'HERITIER, *J. All. Comp.* **178**, 2 (1991) 23-28 .
- 5 : S. DERKAOU, I.N.P. Grenoble, Thèse (1987).
- 6 : L. RABENBERG, R. K. MISHRA et G. THOMAS, *IEEE Trans. Magn. MAG-19*, **6**, (1983) 2723 .
- 7 : C. MAURY, I.N.P.G. Grenoble, Thèse (1992).
- 8 : C. N. CHRISTODOULOU et T. TAKESHITA, *J. Alloys Comp.* **194**, (1993) 113-117 .
- 9 : B. RUPP, A. RESNIK, D. SHALTIEL et P. ROGL, *J. Mat. Science.* **23**, (1988) 2133-2141 .
- 10 : B. RUPP et G. WIESINGER, *J. Magn. Magn. Mater.* **71**, (1988) 269-278 .
- 11 : A. C. SWITENDICK, *Hydrogen in metals I*, Chap. 5, Ed. G. ALEFELD, Springer, Berlin (1978).
- 12 : C. LARTIGUE, Université P. et M. Curie (Paris 6), Thèse (1984).
- 13 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, D. FRUCHART et J. DEPORTES, *J. Magn. Magn. Mater.* **103**, (1991) 157-164 .
- 14 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX et D. FRUCHART, *Solid State Comm.* **81**, 1 (1992) 13-19 .
- 15 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, J. DEPORTES et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys. Cond. Matter.* **5**, (1993) 5481-5490 .
- 16 : R. W. G. WYCKOFF, *Crystal structures (Second edition)*, (1968), **1** John Wiley & Sons, New-York .
- 17 : D. G. WESTLAKE, *J. Less. Comm. Met.* **90**, (1983) 251 .
- 18 : D. G. WESTLAKE, *J. Less-Comm. Met.* **91**, (1983) 275 .
- 19 : A. N. CHRISTENSEN et R. G. HASELL, *Acta Chem. Scand.* **A 34**, 6 (1980) 455-459 .
- 20 : O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, S. MIRAGLIA, D. FRUCHART, L. M. GARCIA et J. BARTOLOME, *Physica B 180&181*, (1992), 629-631.

- 21 : C. LARTIGUE, A. LEBAIL et A. PERCHERON-GEGUAN, J. Less-Comm. Met. 129, (1987) 65 .
- 22 : V. KOENINGER, U. KOIKE, K. KAMATA, Y. MATSUMURA, T. NOGUCHI, T. KURINO, H. KANEKO, T. YANAGISAWA, H. H. UCHIDA et H. UCHIDA, communication privée, à paraître (1993) .
- 23 : K. H. J. BUSCHOW, P. C. P. BOUTENS et A. R. MIEDEMA, Rep. Prog. Phys. 45, (1982) 937-1039 .
- 24 : K. H. J. BUSCHOW, H. H. Van MAL et A. R. MIEDEMA, J. Less Comm. Metals. 42, (1975) 163-178 .
- 25 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART et A. STERGIOU, J. Less-Comm. Met. 162, (1990) 273-284 .
- 26 : W. B. PEARSON, Acta Cryst. B35, (1979) 1329-1333 .
- 27 : P. C. M. GUBBENS, University of Delft (NL), Thèse (1977).
- 28 : H. SUN, Trinity College Dublin (Irlande), Thèse (1992).
- 29 : A. HERPIN, Théorie du magnétisme, (1968), Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France, Paris .
- 30 : J. SCHWEIZER et F. TASSET, in Inter. Conf. on Magnetism ICM73, Eds. Inter. Union of pure et Applied Physics The academy of Sciences of the USSR, Moscou, (1973),
- 31 : D. GIVORD, Université de Grenoble (France), Thèse (1973).
- 32 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART et P. L'HERITIER, J. Magn. Magn. Mat. (1993) accepté pour publication .
- 33 : M. BROUHA, K. H. J. BUSCHOW et A. R. MIEDEMA, IEEE trans. on magn. Mag-10, 2 (1974) 182-185 .
- 34 : D. GIVORD, F. GIVORD et R. LEMAIRE, J. Phys. 32, C1 (1971) 688 .
- 35 : S. A. NIKITIN, A. M. TISHIN, M. D. KUZ'MIN et Y. I. SPICHKIN, Physics Letters A. 153, 2,3 (1991) 155-161 .
- 36 : T. BEUERLE et M. FÄHNLE, J. Magn. Magn. Mat. 110, (1992) L29-L31 .
- 37 : J. J. M. FRANSE et R. J. RADWANSKI, Handbook of magnetic materials, Vol. 7, Ed. K. H. J. BUSCHOW, Elsevier, (1993).
- 38 : E. C. STONER, Proc. Roy. Soc. A165, (1938) 372 .
- 39 : E. P. WOLFARTH, J. Appl. Phys. 39, (1968) 1061 .
- 40 : P. MOHN et E. P. WOHLFARTH, J. Phys. F: Met. Phys. 17, (1987) 2421-2430.
- 41 : M. BROUHA et K. H. J. BUSCHOW, J. Phys. F: Metal Phys. 3, (1973) 2218-2226 .
- 42 : O. ISNARD, P. VUILLET, A. BLAISE, J. P. SANCHEZ, S. MIRAGLIA et D. FRUCHART, J. Magn. Magn. Mater. accepté pour publication, (1993) .

- 43 : S. OFER, I. NOWICK et S. G. COHEN, *Chemical Applications of Mössbauer spectroscopy*, (1968), V. I. GOLDANSKII et R. H. HERBER, Academic Press, New-York, 427 .
- 44 : R. M. STERNHEIMER, *Phys. Rev.* 80, (1950) 102 .
- 45 : R. M. STERNHEIMER, *Phys. Rev.* 84, (1951) 244 .
- 46 : R. M. STERNHEIMER, *Phys. Rev.* 130, (1963) 1423 .
- 47 : M. T. HUTCHINGS, *Sol. State. Phys.* 16, (1964) 227 .
- 48 : A. J. FREEMAN et J. P. DESCLAUX, *J. Magn. Magn. Mat.* 12, (1979) 11 .
- 49 : J. M. FRIEDT, A. VASQUEZ, J. P. SANCHEZ, P. L'HERITIER et R. FRUCHART, *J. Phys. F.* 16, (1986) 651 .
- 50 : J. P. SANCHEZ, J. M. FRIEDT, A. VASQUEZ, P. L'HERITIER et R. FRUCHART, *Sol. State Comm.* 57, (1986) 309 .
- 51 : M. W. DIRKEN, Université de Leiden (NL), Thèse (1991).
- 52 : M. W. DIRKEN, R. C. THIEL, R. COEHOORN, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.* 94, (1991) L15-L19 .
- 53 : C. KAPUSTA, M. ROSENBERG, J. ZUKROWSKI, H. FIGIEL, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less Comm. Met.* 171, (1991) 101-112 .
- 54 : G. K. SHENOY, B. SCHUTTLER, P. J. VICCARIO et D. NIARCHOS, *J. Less-Comm. Met.* 94, (1983) 37 .
- 55 : R. COEHOORN et G. H. O. DAALDEROP, *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107, (1992) 1081-1085 .
- 56 : R. COEHOORN et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 69, 8 (1991) 5590-5592.
- 57 : K. D. DURST et H. KRONMÜLLER, *J. Magn. Magn. Mater.* 59, (1986) 86-94 .
- 58 : R. VERHOEF, Université d'Amsterdam (NL), Thèse (1990).
- 59 : L. NÉEL, *J. Phys. et le Radium.* 9, 8 (1948) 193-199 .
- 60 : B. KEBE, Université de Grenoble (France), Thèse(1983).

Chapitre IV : Les composés $R_2Fe_{17}N_x$

I. Introduction

C'est en 1990 que Coey et Hung Sun [1] ont montré que les alliages R_2Fe_{17} pouvaient réagir avec l'azote (N_2 ou NH_3) et donner lieu à des composés ternaires de type $R_2Fe_{17}N_x$. H. Sun et al. [2] ont observé une augmentation sensible du volume de la maille cristalline et de la température d'ordre suite à l'insertion d'azote. La découverte des nouveaux nitrures relança l'intérêt tant fondamental qu'appliqué pour les phases R_2Fe_{17} .

Dans un premier temps, nous décrivons les conditions de synthèse des composés $R_2Fe_{17}N_3$, que nous avons mises au point et utilisées. Nous présentons ensuite les caractéristiques structurales de ces nitrures, en insistant plus particulièrement sur la localisation de l'interstitiel. La réaction d'insertion d'azote est ensuite étudiée en temps réel par diffraction neutronique "in situ". Ce sont alors les propriétés magnétiques (température d'ordre, aimantation, anisotropie...) qui sont analysées et discutées.

II. Conditions de synthèse

II.a. Élaboration classique

Dans leurs travaux pionniers, Coey et H. Sun [1] ont utilisé l'ammoniac pour l'insertion de l'azote, à des températures de réaction de l'ordre de 823K, la durée de la réaction étant de quelques minutes. Nous avons cherché à optimiser la synthèse de ces matériaux $R_2Fe_{17}N_x$ qui, élaborés dans ces conditions, faisaient apparaître une quantité non négligeable d'impuretés, essentiellement du fer. Afin d'éviter une possible réaction de l'hydrogène avec l'alliage R_2Fe_{17} , nous avons délaissé l'ammoniac pour concentrer nos efforts sur l'utilisation de l'azote gazeux N_2 .

Ces expériences ont été effectuées à partir d'une thermobalance Setaram B70, qui permet d'enregistrer la prise massique d'azote en fonction du temps de réaction.

Les paramètres sur lesquels nous avons joué afin d'obtenir les meilleures conditions de synthèse sont :

- la température de réaction (de 523 à 873K)
- la durée de la réaction (de 1/2 à 48H)

- la granulométrie moyenne de la poudre (de 20 à 400 μ m de diamètre).

Après broyage et tamisage de 1 à 5 g d'alliage de R_2Fe_{17} , la poudre est placée dans une nacelle de silice. Celle-ci est alors suspendue au fléau de la balance, à l'intérieur d'un tube en silice traversant le four vertical, l'enceinte est connectée à un bulle à bulle situé en aval. Un léger débit gazeux ($P(N_2) = 1$ bar) est assuré, de l'ordre d'une bulle/seconde et parcourt la chambre échantillon. Au préalable, l'azote est successivement purifié par du P_2O_5 , du cuivre et du magnésium, ces métaux étant maintenus à 573K. Un bon compromis entre temps de réaction et bonne qualité d'échantillon est obtenu lors des synthèses à 723 à 743K et des temps de réaction de l'ordre d'une trentaine d'heures. De telles conditions de synthèse permettent d'obtenir des taux d'azote de 2,5 à 2,7 par formule. Les cycles thermiques que nous avons effectués sous atmosphère d'azote consistent en une montée rapide ($\approx 373K/h$) à la température de réaction, un maintien de plusieurs heures à cette température puis une descente rapide d'environ 373K/h. Les réactions effectuées au-dessus de 773K donnent une assez forte quantité de fer par démixion. Nous avons donc préféré travailler à plus basse température afin de limiter la diffusion des atomes de fer, et la démixion, processus thermiquement activé.

Les synthèses de composés $R_2Fe_{17}N_x$ effectuées en dessous de 743K permettent de minimiser la formation de fer. Pour mener à terme le processus d'insertion et compenser l'abaissement de la température de réaction, nous avons été amenés à allonger la durée de réaction. Ainsi, pour le composé $Ce_2Fe_{17}N_{2,8}$, l'insertion d'azote a été réalisée sous 1 bar d'azote, à 723K et ceci pendant 48 heures.

L'analyse par diffraction X de la qualité de l'échantillon a mis en évidence que la quantité de fer démixé reste faible, en tout cas nettement inférieure à celle observée pour les échantillons ayant réagi à plus haute température. L'utilisation d'une plus basse température de réaction offre un autre avantage : elle permet d'insérer de l'ordre de 2,6 atomes d'azote par formule R_2Fe_{17} (à 733K), ce qui est nettement supérieur au taux obtenu à plus haute température : 2,2 à 2,3 N/unité formulaire à 823K [1].

La modification très favorable des caractéristiques magnétiques intrinsèques est d'autant plus marquée que l'alliage a été chargé en azote, il est donc intéressant de rechercher les conditions d'optimisation de la charge. Aucune absorption notable d'azote n'a été observée pour des températures de réaction inférieures à 623K. A l'inverse, pour des températures supérieures à 823K, on observe très rapidement la décomposition de l'alliage R_2Fe_{17} en fer- α et sans doute un nitrure d'élément de terre

rare mal cristallisé, caractérisé par des raies de diffraction très larges. Des observations similaires ont été rapportées par H. Sun [3] et Katter [4].

Néanmoins, ce mode de synthèse ne permet pas de saturer raisonnablement les sites d'insertion dans lesquels se placent les atomes d'azote. Pour optimiser l'insertion, nous avons donc cherché à jouer sur d'autres paramètres de synthèse tels que la pression du gaz.

II.b. Élaboration de nitrures sous pression [5]

Pour réaliser les synthèses de composé nitruré en fonction de la pression, nous avons utilisé un autoclave en acier inoxydable, dans lequel était introduit un tube de quartz contenant la poudre fine ($\varnothing=50\mu\text{m}$) d'alliage R_2Fe_{17} . Nous avons essayé diverses pressions d'azote allant de 1 à 20 bar. Les multiples essais ont montré que l'utilisation de pression d'azote supérieure à un bar permet de diminuer encore la température de réaction. En particulier, à la pression de 15 MPa (15 bar) que nous avons utilisée le plus couramment par la suite, la synthèse des composés $R_2Fe_{17}N_x$ s'opère de manière suffisante à des températures inférieures à 673K. Typiquement, la synthèse réalisée à 653K sous 15 bar nécessite 15 heures de réaction seulement. L'estimation gravimétrique de la quantité d'azote inséré dans le réseau conduit à un taux de 3N/formule, supérieur à ceux obtenus par réaction à la pression atmosphérique. Après réaction d'insertion d'azote sous pression, l'analyse par diffractométrie X n'a pas révélé la formation de fer- α de manière appréciable.

Cette technique de synthèse que nous avons mise au point [5] offre donc l'avantage d'optimiser la quantité d'azote inséré dans le réseau et de minimiser la formation du fer libre, principale phase parasite formée lors de la réaction. Bien que les premiers composés $R_2Fe_{17}N_x$ ont été obtenus par la première méthode, nous avons ensuite utilisé de manière systématique la synthèse sous pression. Les deux techniques de synthèse seront comparées à la lumière des caractéristiques magnétiques (température de Curie, aimantation) des composés $R_2Fe_{17}N_x$.

Notons que la synthèse de nitrures $R_2Fe_{17}N_x$, où R est un élément de terre rare lourd, nécessite l'utilisation de températures de réaction plus faibles que celles employées pour les éléments de terre rare légers, si l'on veut éviter la décomposition et la formation de fer. Ceci pourrait être une indication d'une plus faible stabilité des phases Th_2Ni_{17} par rapport aux phases type Th_2Zn_{17} .

L'insertion de l'azote dans l'alliage R_2Fe_{17} se traduit par un changement de l'aspect du composé, à l'état brillant (métallique) de l'alliage R_2Fe_{17} succède une couleur mat grisâtre pour le nitrure.

II.c. Analyse par microscopie électronique et EDX

Utilisant la microanalyse X (EDX) couplée au microscope électronique à balayage du Laboratoire de Cristallographie, nous avons cherché à analyser la composition chimique des composés $R_2Fe_{17}N_x$ après nitruration. En particulier, nous avons voulu vérifier la présence d'azote dans le matériau. Les analyses effectuées pour des tensions d'accélération de 20 kV permettent de doser le fer et l'élément de terre rare voir figure III-1. Les proportions d'éléments métalliques obtenues sont en accord avec la stoechiométrie 2:17 comme l'indique le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Pourcentage d'atome métallique obtenu par étude E.D.X.

Proportion d'atomes métalliques	R (% atomique)	Fe (% atomique)
$Nd_2Fe_{17}N_{2,9}$	89,1	10,9
$Ce_2Fe_{17}N_{2,9}$	89,0	11,0
Théorique	$17/19=89,5$	$2/19=10,5$

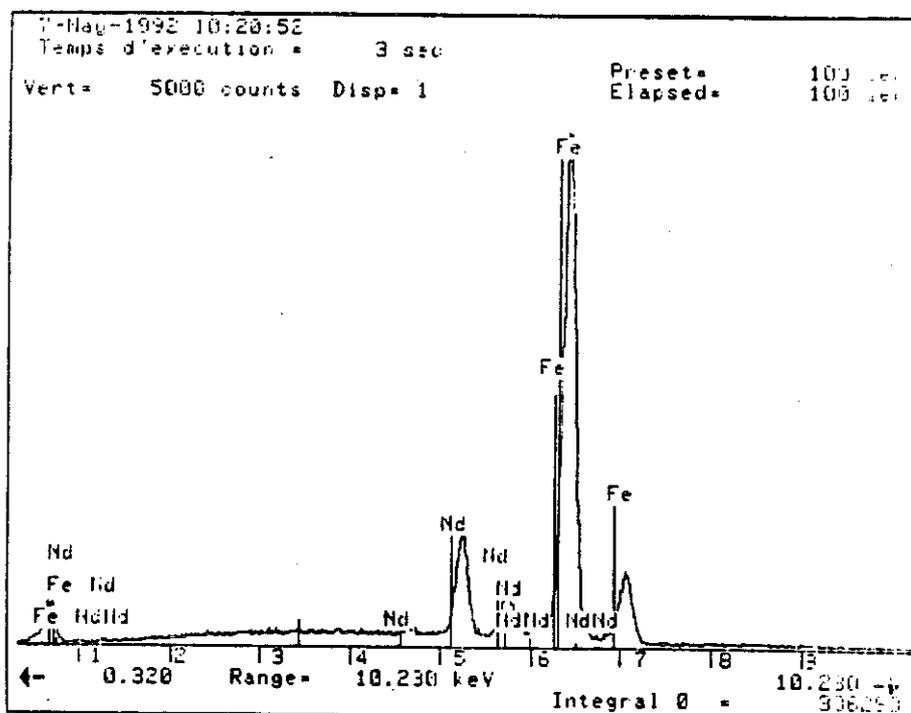


Figure IV-1 : Spectre de microanalyse à dispersion d'énergie effectué sur $Nd_2Fe_{17}N_3$. Temps d'acquisition : 100s. Temps mort du détecteur : 25%. Correction Z.A.F. sans standard. Tension d'accélération : 20kV. Déconvolution gaussienne.

A cette énergie (20 keV), le rendement d'excitation des raies K(Fe) ou L(R) est bon, cependant ces conditions ne sont pas favorables pour l'excitation du seuil de l'azote. La détection d'éléments légers tels que l'azote nécessite d'abaisser la tension d'accélération du faisceau électronique.

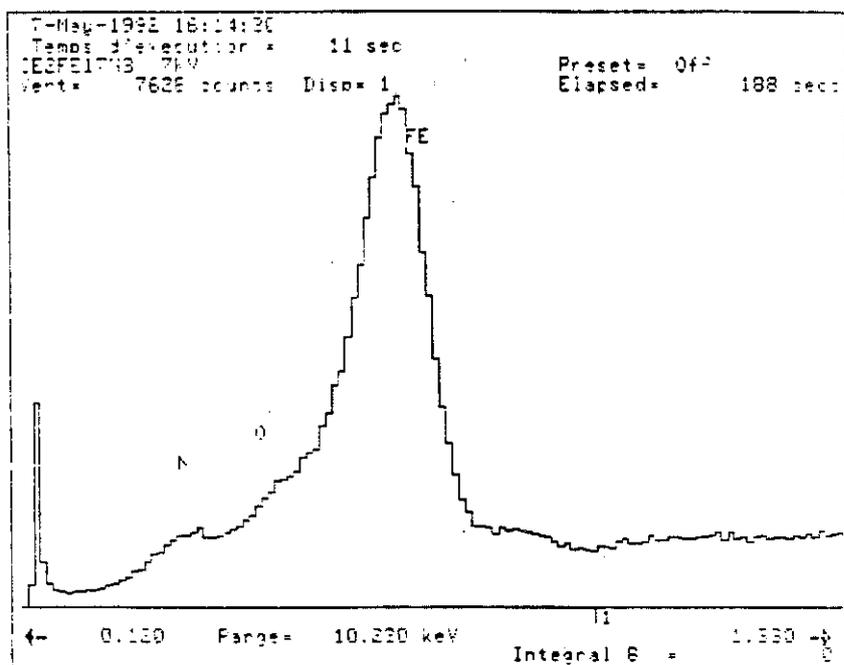


Figure IV-2 : Spectre de microanalyse à dispersion d'énergie effectué sur $Ce_2Fe_{17}N_3$
Temps d'acquisition : 188s. Tension d'accélération : 7kV.

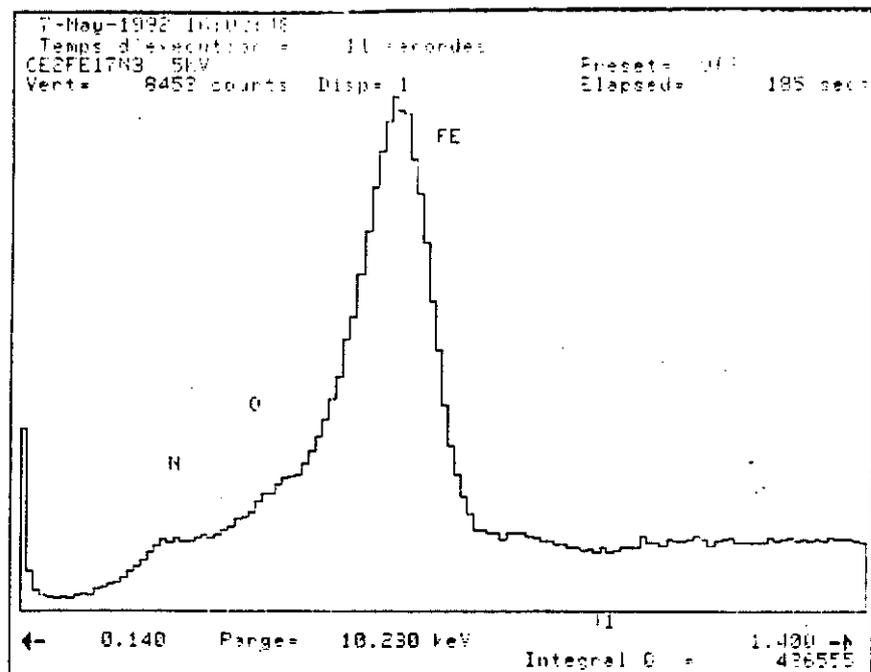


Figure IV-3 : Spectre de microanalyse à dispersion d'énergie effectué sur $Ce_2Fe_{17}N_3$
Temps d'acquisition : 185s. Tension d'accélération : 5kV.

Nous avons mené une analyse systématique en faisant varier la tension d'accélération entre 0 et 20 kV. Comme l'indiquent les figures III-2 et III-3, le signal caractéristique de l'azote est optimum pour une tension d'accélération comprise entre 5 et 7 kV. On observe à basse énergie un épaulement de la raie caractéristique du fer. L'analyse en énergie montre deux contributions à cet épaulement, l'une due à l'azote, l'autre à l'oxygène. Ainsi, l'analyse confirme la présence d'azote dans les composés R_2Fe_{17} traités à l'azote gazeux mais on observe aussi la présence d'oxygène.

En diminuant la tension d'accélération des électrons pour mieux détecter l'azote, le faisceau électronique devient moins pénétrant et la sonde devient plus sensible à la présence d'oxygène en surface des grains. Il n'est pas possible par cette technique de doser précisément les éléments légers tels que l'azote ou l'oxygène et ceci pour plusieurs raisons dont :

- un faible rendement d'excitation par les électrons des éléments légers,
- la présence d'oxygène en surface des grains,
- la faible quantité d'azote par rapport aux métaux (3,28% massique \approx 13% atomique) pour les composés $R_2Fe_{17}N_3$,
- la fenêtre du détecteur absorbe fortement le rayonnement émis par les éléments légers.

Cette étude a montré la présence effective d'azote dans les composés R_2Fe_{17} traités à 723K sous atmosphère d'azote. Mais il n'a pas été possible de déterminer quantitativement la teneur en azote des phases $R_2Fe_{17}N_x$. Par contre, l'analyse structurale présentée dans la partie suivante permet d'étudier l'effet de l'azote sur le réseau cristallin et de doser précisément la quantité d'azote inséré.

III. Caractérisations structurales

III.a. Étude par diffraction des rayons X

L'effet essentiel de l'azote sur la structure est de dilater la maille cristalline et ceci sans affecter la symétrie hexagonale ou rhomboédrique des composés R_2Fe_{17} . Les paramètres de maille déduits des diffractogrammes de poudre aux rayons X sont rassemblés dans le tableau IV-2 pour tous les nitrures que nous avons synthétisés.

Tableau IV-2 : Caractéristiques structurales des composés R₂Fe₁₇N_x. L'incertitude sur les paramètres de mailles est de l'ordre de 0,001Å

Composés	a(Å)	c(Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)	$\Delta V/N$ (Å ³)	x (H/f.u.)
Ce ₂ Fe ₁₇	8,489	12,413			774,8			-
Ce ₂ Fe ₁₇ N _x	8,739	12,738	3,0	2,6	842,5	8,74	7,5	3 (HP)
Pr ₂ Fe ₁₇	8,581	12,463			794,8			-
Pr ₂ Fe ₁₇ N _x	8,795	12,659	2,5	1,6	847,9	7,3	6,2	2,9 (HP)
Nd ₂ Fe ₁₇	8,579	12,461			794,3			-
Nd ₂ Fe ₁₇ N _x	8,781	12,667	2,3	1,5	845,8	6,5	5,7	3 (HP)
Sm ₂ Fe ₁₇	8,554	12,443			788,4			-
Sm ₂ Fe ₁₇ N _x	8,744	12,658	2,2	1,7	838,2	6,3	5,5	3 (HP)
Gd ₂ Fe ₁₇	8,539	12,433			785,1			-
Gd ₂ Fe ₁₇ N _x	8,715	12,660	2,0	1,8	832,6	6	5,7	2,8
Tb ₂ Fe ₁₇	8,462	8,315			515,6			-
Tb ₂ Fe ₁₇ N _x	8,683	8,444	2,6	1,6	551,2	6,9	6,5	2,7
Dy ₂ Fe ₁₇	8,462	8,300			514,6			-
Dy ₂ Fe ₁₇ N _x	8,636°	8,452°	2,1	1,8	545,9°	6,1	5,8	2,7
Ho ₂ Fe ₁₇	8,453	8,289			513,1			-
Ho ₂ Fe ₁₇ N _x	8,619°	8,452°	2,0	1,9	543,8°	6,0	5,5	2,8
Er ₂ Fe ₁₇	8,438	8,282			510,7			-
Er ₂ Fe ₁₇ N _x	8,625	8,472	2,2	2,2	545,3	6,4	5,6	3 (HP)
Tm ₂ Fe ₁₇	8,416	8,276			507,9			-
Tm ₂ Fe ₁₇ N _x	8,613	8,503	2,3	2,7	546,3	7,5	6,6	2,9 (HP)
Lu ₂ Fe ₁₇	8,396	8,275			506,4			-
Lu ₂ Fe ₁₇ N _x	8,576°	8,475°	2,1	2,4	539,4°	6,5	6,1	2,7°
Y ₂ Fe ₁₇	8,422	8,306			515,1			-
Y ₂ Fe ₁₇ N _x	8,646	8,484	2,7	2,1	549,2	6,6	5,7	3 (HP)
Th ₂ Fe ₁₇	8,571	12,474			798,2			-
Th ₂ Fe ₁₇ N _x	8,802	12,737	2,7	2,1	854,6	7	6,3	3 (HP)

• d'après Zouganelis et al. [6] et Buschow [7]

L'insertion d'azote dans le réseau conduit à une augmentation de volume de 6 à 7% environ. Cette expansion du réseau s'effectue essentiellement dans le plan de base

de la structure, le paramètre de maille a étant beaucoup plus sensible à l'insertion d'azote que le paramètre c . L'augmentation de volume par atome d'azote inséré est de l'ordre de $\Delta V/N = 6,2 \pm 0,2 \text{ \AA}^3 \text{atom}^{-1}$ pour toute la série $R_2Fe_{17}N_{\approx 3}$, excepté pour $R = Ce$ où l'expansion est nettement plus importante. L'expansion volumique moyenne due à l'azote, plus de deux fois supérieure à celle induite par l'hydrogène, souligne l'influence de la taille de l'interstitiel. Le comportement anormal du cérium pourrait correspondre à un changement de l'état électronique de ce composé. Ce point est analysé et discuté en détail dans le chapitre VII.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que, en appliquant les conditions de synthèse précédemment décrites, les échantillons élaborés étaient essentiellement monophasés avec parfois quelques traces de fer- α . On peut noter un élargissement des raies de Bragg du fer après nitruration, ce qui pourrait s'interpréter par la formation de fer mal cristallisé.

III.b. Analyse par diffraction neutronique

III.b.1. Localisation de l'azote

Pour mieux comprendre l'effet de l'azote sur la structure R_2Fe_{17} , il est nécessaire de déterminer le site d'insertion occupé par cet interstitiel. Nous avons donc analysé divers nitrures par diffraction neutronique et nous exposons, entre autres, les résultats obtenus sur $Pr_2Fe_{17}N_{2,9}$ [8]. Pour s'affranchir de la contribution magnétique à la diffraction neutronique, nous avons effectué une expérience sur l'instrument D1A à 655K, soit près de la température d'ordre magnétique de ce composé. Le diffractogramme a ensuite été analysé par la "méthode de profil", les résultats des affinements sont présentés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Paramètres cristallographiques de $Pr_2Fe_{17}N_{2,9}$ (R-3m)

$$a = 8,817(1) \text{ \AA} \quad c = 12,692(1) \text{ \AA}$$

$$D1A (\lambda = 1,909 \text{ \AA}) \quad T = 655K \quad R_p = 9,0\%; \quad R_{exp} = 4,4\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Pr	6c	0	0	0,3446 (6)	1,0 (1)	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0948 (3)	1,6 (1)	100	-
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	1,1 (1)	100	-
Fe (3)	18f	0,2827 (1)	0	0	1,1 (1)	100	-
Fe (4)	18h	0,5064 (1)	0,4936 (1)	0,1520 (1)	1,1 (1)	100	-
N	9e	0,5	0	0	1,1 (1)	97 (1)	-

Tableau IV-4 : Paramètres cristallographiques de Pr₂Fe₁₇N_{2,9} (R-3m)

$$a = 8,771(1)\text{Å} \quad c = 12,629(1)\text{Å}$$

$$D1B (\lambda = 2,52\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 6,1\%;; \quad R_{exp} = 1,1\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Pr	6c	0	0	0,3431 (11)	0,4	100	1,8 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0947 (6)	0,4	100	2,4 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,4	100	2,4 (1)
Fe (3)	18f	0,2818 (4)	0	0	0,4	100	2,4 (1)
Fe (4)	18h	0,5064 (3)	0,4936 (3)	0,1532 (4)	0,4	100	2,4 (1)
N	9e	0,5	0	0	0,8	97	-

Tableau IV-5 : Paramètres cristallographiques de Pr₂Fe₁₇N_{2,9} (R-3m)

$$a = 8,775(1)\text{Å} \quad c = 12,641(1)\text{Å}$$

$$D1A (\lambda = 1,909\text{Å}) \quad T = 2\text{K} \quad R_p = 8,3\%;; \quad R_{exp} = 4,0\%$$

atome	site	x	y	z	n (%)	M (μ _B)
Pr	6c	0	0	0,3469 (5)	100	3,4 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0954 (2)	100	2,35 (7)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	100	2,35 (7)
Fe (3)	18f	0,2826 (1)	0	0	100	2,35 (7)
Fe (4)	18h	0,5059 (1)	0,4941 (1)	0,1533 (1)	100	2,35 (7)
N	9e	0,5	0	0	97 (1)	-

Le nitrure Pr₂Fe₁₇N₃ conserve la symétrie R-3m adoptée par l'alliage Pr₂Fe₁₇. L'azote s'insère uniquement sur le site interstitiel octaédrique déformé en position 9e, son environnement se compose de deux atomes de terre rare à 2,54Å et de quatre atomes de fer, deux à 1,91Å et deux à 1,94Å de l'atome d'azote. La structure cristalline obtenue est présentée sur la figure III-4. La teneur en azote affinée, 2,9 ± 0,1 N/formule, coïncide parfaitement avec la détermination gravimétrique (2,85) effectuée lors de la synthèse du nitrure. Le spectre de diffraction neutronique de Pr₂Fe₁₇N_{2,9} à 2K est représenté sur la figure III-5.

Les analyses menées à basse température sur le composé Pr₂Fe₁₇N_{2,9} confirment la localisation exclusive de l'azote sur le site 9e et révèlent dès la température ambiante une contribution importante à la diffraction d'origine magnétique. La discussion de l'importance des moments magnétiques affinés est détaillée au paragraphe V.c.. On peut cependant souligner que la somme des moments magnétiques affinés s'accorde bien avec les valeurs obtenues par mesure d'aimantation macroscopique, ce qui conforte l'analyse structurale.

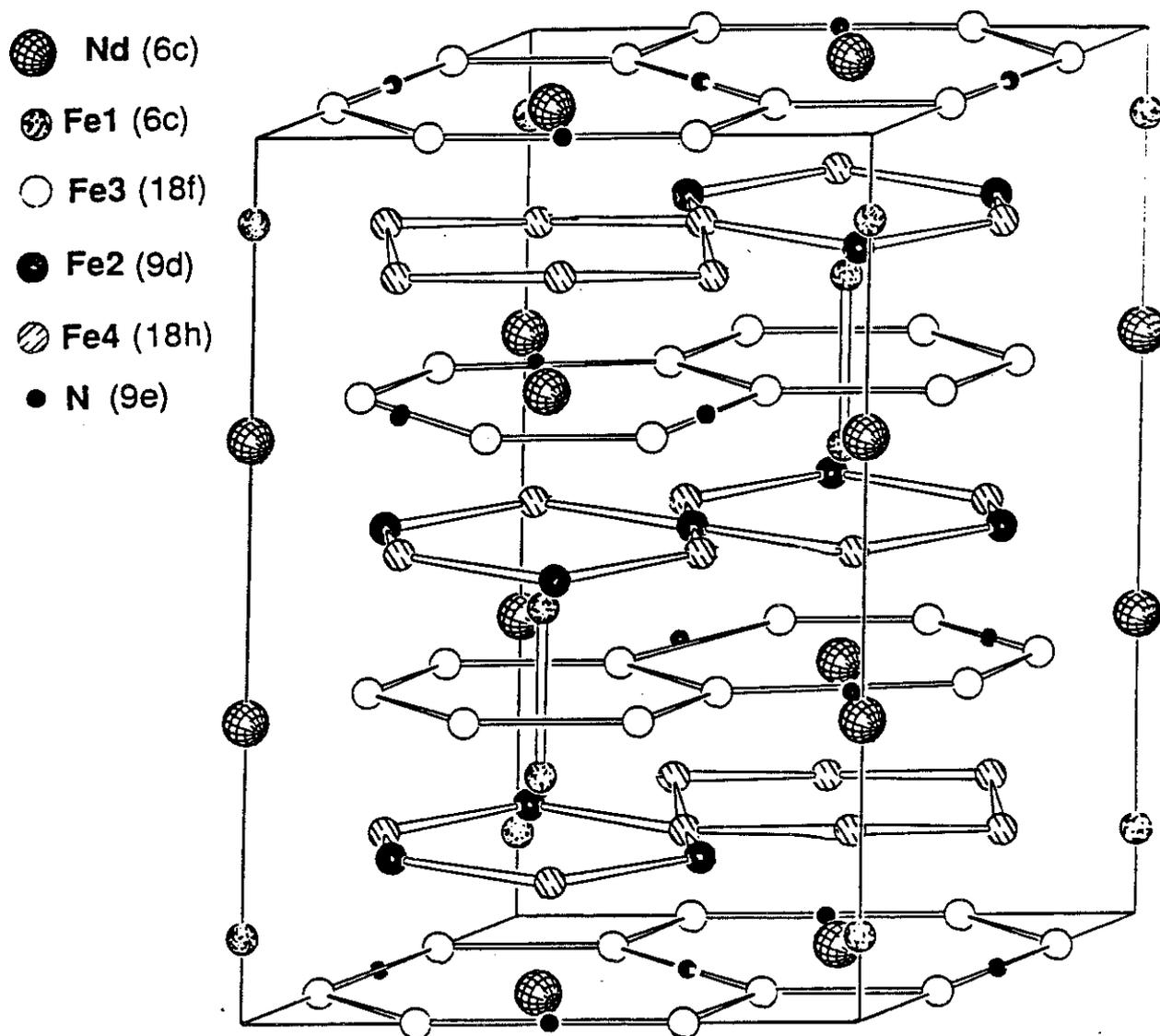


Figure IV-4 : Représentation schématique de la structure rhomboédrique $R_2Fe_{17}N_3$.

L'étude par diffraction neutronique des échantillons $R_2Fe_{17}N_x$ nitrurés à 733-743K sous 1 bar d'azote [9,10] confirme la plus faible teneur en azote, $x = 2,6$ à $2,7$ N contre 2,9 à 3 N/formule pour les composés synthétisés à plus basse température sous pression 15 bars [5]. **L'utilisation de synthèse sous pression permet donc de mieux saturer le site interstitiel en azote.**

Pour les composés que nous avons étudiés, la seule impureté détectée est du fer- α . L'utilisation d'instrument neutronique de haute résolution, tel que D1A, a permis de montrer que les raies de Bragg caractéristiques du fer sont asymétriques (cf. figure III-6), contrairement à ce qui est observé sur les alliages R_2Fe_{17} lorsqu'il reste des traces de fer (avant ou après recuit). L'utilisation du programme de déconvolution ABFFit développé à l'I.L.L. permet de décomposer ces pics de Bragg en deux contributions :

l'une correspondant au fer- α non dissous déjà présente sur le spectre de diffraction de l'alliage, l'autre due à une phase dont le paramètre de maille est très légèrement supérieur à celui du fer- α pur, caractérisée par des raies de Bragg significativement plus larges que ne le prédit la largeur instrumentale. Cette contribution est absente sur les alliages R₂Fe₁₇ et n'apparaît qu'après nitruration, nous verrons dans la partie IV.a. qu'elle est due à la décomposition du nitrure ternaire métastable. La maille observée, légèrement supérieure à celle du fer- α , pourrait suggérer la dissolution d'une faible quantité d'azote dans les fines particules de fer formées lors de la nitruration.

L'élargissement des pics de Bragg semble principalement dû à un effet de taille [8] (particule de petite taille) plutôt qu'à un effet de contrainte. Cette tendance déduite de l'analyse des tracés de Williamson-Hall [11,12] est confirmée lors des analyses par microscopie électronique à balayage, qui font apparaître de petites particules riches en fer sur les composés nitrurés et qui ne sont pas observées sur les alliages. Lors de l'analyse du profil, les raies de Bragg du fer ont donc été affinées, en prenant en compte les deux contributions que nous avons identifiées, comme l'indiquent les figures IV-5 et IV-6.

Nous avons aussi étudié les composés Nd₂Fe₁₇N₃, Ce₂Fe₁₇N₃ et Th₂Fe₁₇N₃ [5,13] par diffraction neutronique sur poudre, les résultats de l'analyse cristallographique sont présentés dans les tableaux IV-6 à IV-10. Ces données sont conformes aux résultats structuraux obtenus sur le composé au praséodyme et confirment la localisation exclusive de l'azote dans le site 9e. Les distances les plus courtes Fe-N, observées dans ces composés, sont toujours de l'ordre de 1,9Å.

Tableau IV-6 : Paramètres cristallographiques de Ce₂Fe₁₇N₃ (R-3m)

$$a = 8,727(1)\text{Å} \quad c = 12,687(1)\text{Å}$$

$$\text{DN5} (\lambda = 1,34\text{Å}) \quad T = 4\text{K} \quad R_p = 9,5\%; \quad R_B = 5,4\%; \quad R_M = 7,6\%; \quad R_{\text{exp}} = 1,8\%$$

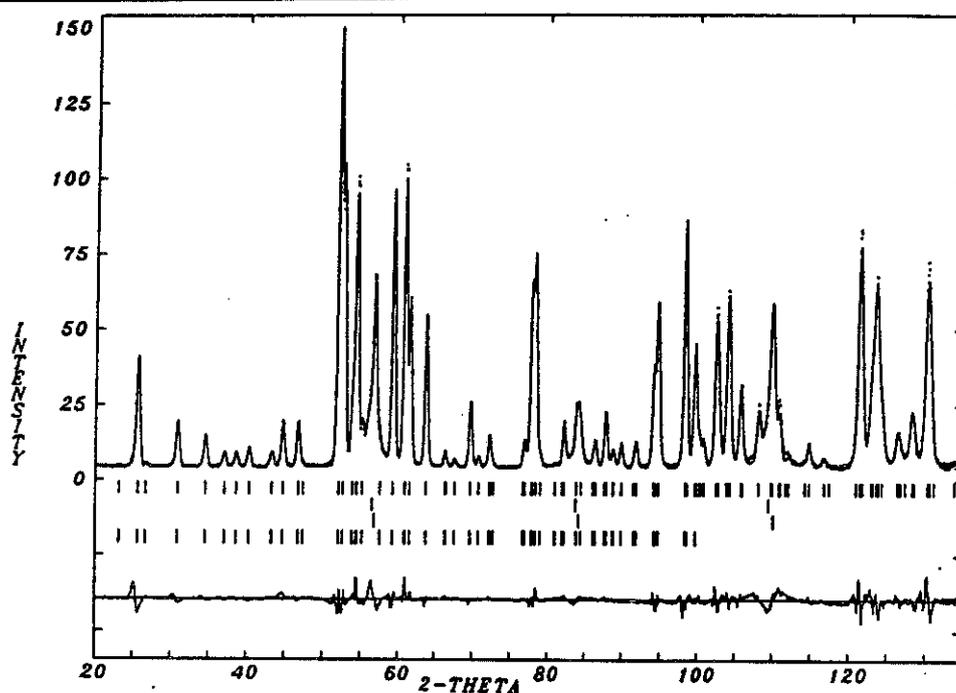
Atome	Site	x	y	z	n (%)	M (μB)
Ce	6 c	0	0	0,3408(24)	100	-
Fe(1)	6 c	0	0	0,0973(8)	100	3,18(16)
Fe(2)	9 d	0,5	0	0,5	100	2,64(15)
Fe(3)	18 f	0,2818(7)	0	0	100	2,15(12)
Fe(4)	18 h	0,5043(4)	0,4957(4)	0,1537(5)	100	2,01(12)
N	9 e	0,5	0	0	99 (2)	-

Tableau IV-7 : Paramètres cristallographiques de Ce₂Fe₁₇N₃ (R-3m)

$$a = 8,737(1)\text{Å} \quad c = 12,702(1)\text{Å}$$

$$\text{DN5 } (\lambda = 2,49\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 10,9\%; \quad R_B = 5,7\%; \quad R_M = 7,2\%; \quad R_{\text{exp}} = 3,0\%$$

Atome	Site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μB)
Ce	6 c	0	0	0,3425(25)	0,5	100	-
Fe(1)	6 c	0	0	0,0963(8)	0,5	100	2,93(18)
Fe(2)	9 d	0,5	0	0,5	0,5	100	2,34(17)
Fe(3)	18 f	0,2793(6)	0	0	0,5	100	1,85(15)
Fe(4)	18 h	0,5049(4)	0,4951(4)	0,1537(5)	0,5	100	1,71(14)
N	9 e	0,5	0	0	0,8	99 (2)	-

Figure IV-5 : Diagramme de diffraction neutronique de Pr₂Fe₁₇N_{2,9} à 2K .Tableau IV-8 : Paramètres cristallographiques de Nd₂Fe₁₇N₃ (R-3m)

$$a = 8,750(1)\text{Å} \quad c = 12,626(1)\text{Å}$$

$$\text{DN5 } (\lambda = 1,34\text{Å}) \quad T = 4\text{K} \quad R_p = 8,4\%; \quad R_B = 3,1\%; \quad R_M = 3,6\%; \quad R_{\text{exp}} = 1,6\%$$

Atome	Site	x	y	z	n (%)	M (μB)
Nd	6 c	0	0	0,3409(7)	100	3,80(20)
Fe(1)	6 c	0	0	0,0941(4)	100	3,40(20)
Fe(2)	9 d	0,5	0	0,5	100	2,13(17)
Fe(3)	18 f	0,2821(3)	0	0	100	2,22(15)
Fe(4)	18 h	0,5056(2)	0,4944(2)	0,1526(2)	100	1,91(14)
N	9 e	0,5	0	0	98 (1)	-

Tableau IV-9 : Paramètres cristallographiques de Nd₂Fe₁₇N₃ (R-3m)

$$a = 8,786(1)\text{Å} \quad c = 12,676(1)\text{Å}$$

$$\text{DN5} (\lambda = 2,49\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 5,7\%; \quad R_B = 2,6\%; \quad R_M = 3,2\%; \quad R_{\text{exp}} = 1,2\%$$

Atome	Site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μB)
Nd	6 c	0	0	0,3437(5)	0,65(14)	100	1,79(10)
Fe(1)	6 c	0	0	0,0922(3)	0,65(14)	100	2,80(11)
Fe(2)	9 d	0,5	0	0,5	0,65(14)	100	1,93(12)
Fe(3)	18 f	0,2814(2)	0	0	0,65(14)	100	1,93(12)
Fe(4)	18 h	0,5057(1)	0,4943(1)	0,1531(3)	0,65(14)	100	1,93(12)
N	9 e	0,5	0	0	0,8	98 (1)	-

Tableau IV-10 : Paramètres cristallographiques de Th₂Fe₁₇N₃ (R-3m)

$$a = 8,802(1)\text{Å} \quad c = 12,737(1)\text{Å}$$

$$\text{DN5} (\lambda = 1,340\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 2,6\%; \quad R_M = 4,9\%; \quad R_{\text{exp}} = 0,8\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μB)
Th	6c	0	0	0,3426 (3)	0,4	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0948 (2)	0,4	100	3,1 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,4	100	2,7 (1)
Fe (3)	18f	0,2801 (2)	0	0	0,4	100	1,9 (1)
Fe (4)	18h	0,5047 (1)	0,4953 (1)	0,1538 (2)	0,4	100	1,8 (1)
N	9e	0,5	0	0	0,7	99 (1)	-

Tableau IV-11 : Paramètres cristallographiques de Pr₂Fe₁₇N₃ (R-3m)

$$a = 8,765(1)\text{Å} \quad c = 12,691(1)\text{Å}$$

$$\text{DN5} (\lambda = 1,340\text{Å}) \quad T = 4\text{K} \quad R_p = 6,1\%; \quad R_M = 4,9\%; \quad R_{\text{exp}} = 1,2\%$$

atome	site	x	y	z	n (%)	M (μB)
Th	6c	0	0	0,3409 (6)	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0956 (4)	100	3,26 (15)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	100	2,74 (15)
Fe (3)	18f	0,2805 (3)	0	0	100	2,19 (15)
Fe (4)	18h	0,5052 (2)	0,4948 (2)	0,1534 (3)	100	2,15 (11)
N	9e	0,5	0	0	99 (1)	-

L'insertion de l'azote dans le réseau cristallin induit une augmentation sensible des distances interatomiques, en particulier des distances Fe-Fe (voir tableau IV-12). Les distances Fe(1)-Fe(1) intra dumbbell sont aussi augmentées dans le nitrure, passant à 2,41Å dans Nd₂Fe₁₇N₃. Notons que cette valeur est encore supérieure à celle

observée sur l'hydrure correspondant. Les facteurs d'agitation thermique isotropes dits de "Debye-Waller" affinés dans les nitrures $R_2Fe_{17}N_3$ pour les atomes Fe ou R sont similaires à ceux obtenus sur les alliages correspondants ($0,5$ à $0,7 \text{ \AA}^2$ à 300K). Le facteur de "Debye-Waller" de l'azote a été affiné individuellement, il est en général supérieur aux valeurs obtenues pour les éléments métalliques ($B_N=0,8$ à 1 \AA^2). Ceci indique que l'agitation thermique de l'azote dans le site octaédrique est plus forte que celle des autres atomes du réseau.

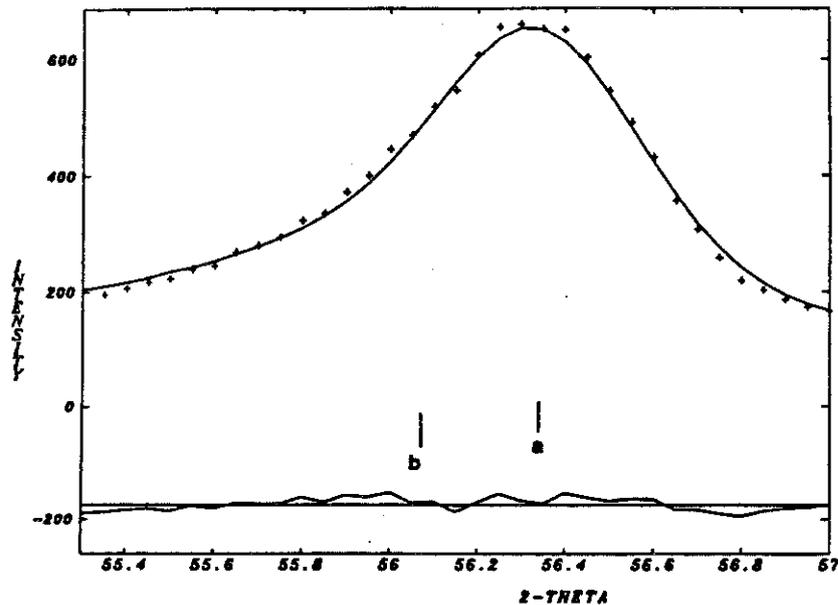


Figure IV-6 : Pic de Bragg (110) du fer dans $R_2Fe_{17}N_3$. Les repères a et b indiquent les deux contributions : (a) particules de fer provenant de la fusion de l'alliage, (b) particules de fer issues du processus de nitruration et comportant éventuellement un peu d'azote. Les points expérimentaux et le spectre calculé sont représentés par des croix et la courbe respectivement.

L'environnement de l'élément de terre rare est notablement modifié par la nitruration puisque les trois atomes N sont les premiers voisins de l'atome R, $d(R-N) = 2,5 \text{ \AA}$ pour $R_2Fe_{17}N_3$ contre une distance au premier voisin de $d(R-Fe) = 3,2 \text{ \AA}$ dans les alliages R_2Fe_{17} . Le polyèdre de coordination de l'élément de terre rare est schématisé figure III-7. La symétrie axiale de l'environnement est respectée avec la présence de trois atomes d'azote dans le plan. Il est donc probable que l'insertion d'azote contribue fortement à modifier les paramètres physiques locaux agissant sur le site R tels que le

champ cristallin, puisque l'insertion différencie encore plus la répartition atomique par rapport à l'axe principal.

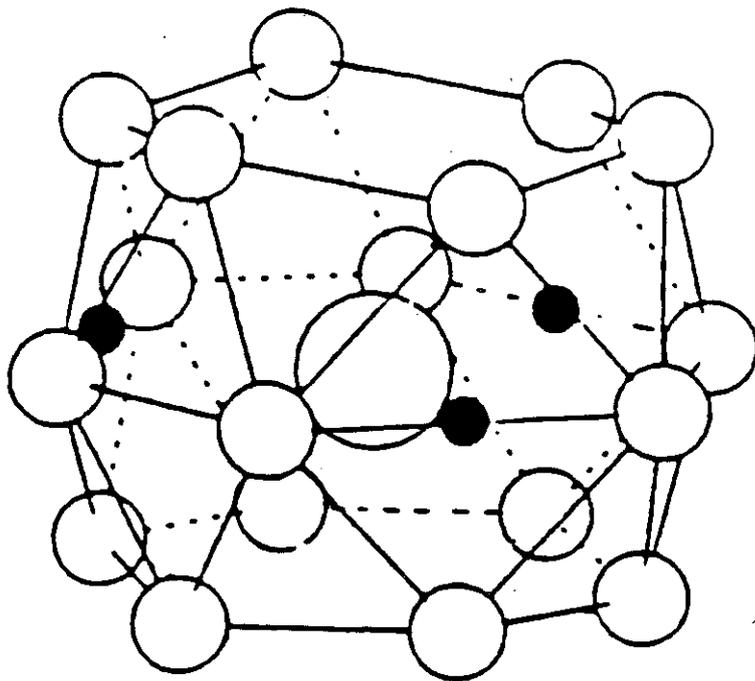


Figure IV-7 : Polyèdre de coordination de l'élément de terre rare dans les composés $R_2Fe_{17}N_3$. Les ronds noirs et blancs représentent les atomes d'azote et de fer respectivement.

III.b.2. Discussion des liaisons R-N et Fe-N

L'insertion d'azote dans le réseau s'effectue, comme nous l'avons vu, au voisinage de l'élément de terre rare. En raison de la forte différence d'électronégativité entre l'azote et les éléments de terre rare, on peut s'attendre à une forte affinité entre ces deux types d'éléments. Tout d'abord, on a pu supposer que l'azote était essentiellement lié à l'atome de terre rare et que, comme pour l'insertion d'hydrogène, c'est l'élément de terre rare qui jouait le rôle déterminant d'attraction chimique sur l'élément léger. Or, notre étude cristallographique a montré que dans les composés $R_2Fe_{17}N_3$ les liaisons R-N étaient moins fortes que celles observées dans les binaires RN (type NaCl) bien que l'environnement de l'azote soit similaire dans les différents composés. En revanche, les liaisons Fe-N observées dans les alliages $R_2Fe_{17}N_3$ sont fortes et du même ordre que celles rencontrées dans les nitrures de fer. Ainsi dans $R_2Fe_{17}N_3$ ce sont principalement les liaisons Fe-N qui gouvernent l'insertion d'azote.

Cette analyse est confortée par d'autres observations, en particulier le domaine de température 723 à 773K de la réaction $R_2Fe_{17} \leftrightarrow N_2$ correspond aux températures où l'azote et le fer réagissent pour former Fe_4N [14] ($\approx 773K$). La décomposition des phases $R_2Fe_{17}N_3$ s'effectue dès 750K, comme nous l'a révélé l'étude "in situ" par diffraction neutronique. Cependant, les nitrures d'éléments de terre rare, réfractaires de formule RN , sont beaucoup plus stables. Leur synthèse nécessite l'utilisation de plus hautes températures.

La longueur des liaisons fournit quelques indications concernant la stabilité relative des nitrures. Les distances Fe(3)-N et Fe(4)-N dans $Pr_2Fe_{17}N_{2,9}$ correspondent à 1,91 et 1,94 Å respectivement, distances très proches de celles observées dans les composés Fe_4N (1,895 Å), Fe_3N (1,92Å) et $Fe_{16}N_2$ (1,95Å). Ces distances courtes sont un indice de liaison forte entre le fer et l'azote, les distances Fe-N rencontrées dans les composés $R_2Fe_{17}N_3$ et Fe_4N étant les mmes. Cela suggère que les énergies de liaison sont du même ordre de grandeur. L'augmentation de la température tend à diminuer la stabilité des composés $R_2Fe_{17}N_3$. Lorsque la température de décomposition des matériaux $R_2Fe_{17}N_3$ est atteinte, les liaisons Fe-N se cassent, conduisant à la formation de nitrure de terre rare R-N et de fer- α . On remarquera que les composés $R_2Fe_{17}N_3$ et Fe_4N sont déstabilisés dans la même gamme de température en relation avec la force des liaisons Fe-N.

Il peut être observé que la formation de nitrure d'élément de terre rare conduit à une distance R-N de l'ordre de 2,23Å (valeur pour Pr-N), soit une distance nettement plus courte que celle observée dans les composés ternaires $R_2Fe_{17}N_3$ ($d(Pr-N) = 2,53Å$). Cela implique donc un renforcement de la liaison R-N au détriment de la liaison Fe-N.

La similitude entre les distances Fe-N dans les nitrures binaires type Fe_3N , Fe_4N et $Fe_{16}N_2$ et les nitrures ternaires $Nd_2Fe_{17}N_3$ conduit à penser que les interactions Fe-N sont du même ordre dans ces différentes phases [5]. Ainsi, pour un rayon atomique du fer de $r_{Fe} = 1,26Å$, on obtient une valeur empirique du rayon r_N de l'azote de 0,65 à 0,7Å, légèrement inférieur au rayon covalent de l'azote qui vaut 0,77Å[15].

III.b.3. Raisons de la non-occupation du site tétraédrique

Alors que l'hydrogène s'insère à la fois dans le site octaédrique et dans le site tétraédrique, on peut s'étonner que l'azote ne soit observé que sur le site interstitiel

octaédrique. Notons d'ailleurs que deux études menées par diffraction neutronique [16,17] ont fait état de l'occupation partielle du site tétraédrique par l'hydrogène.

Tableau IV-12 : Distances interatomiques (Å) dans Pr₂Fe₁₇ et Pr₂Fe₁₇N_{2,9}. Les chiffres indiqués sont significatifs

Atomes	Pr ₂ Fe ₁₇	Pr ₂ Fe ₁₇ N _{2,9}
T (K)	300	300
Pr-Fe(1)	3,06	3,14
Pr-Fe(2)	2,30	3,37
Pr-Fe(3)	3,08	3,18
Pr-Fe(4)	3,12	3,19
Pr-Fe(4)	3,18	3,19
Pr-Fe(4)	3,28	3,40
Pr-N		2,54
Fe(1)-Fe(1)	2,39	2,41
Fe(1)-Fe(2)	2,63	2,69
Fe(1)-Fe(3)	2,74	2,75
Fe(1)-Fe(4)	2,65	2,66
Fe(1)-N		3,94
Fe(2)-Fe(3)	2,44	2,47
Fe(2)-Fe(4)	2,46	2,49
Fe(2)-N		3,29
Fe(3)-Fe(3)	2,46	2,47
Fe(3)-Fe(4)	2,55	2,61
Fe(3)-Fe(4)	2,66	2,72
Fe(3)-N		1,91
Fe(4)-Fe(4)	2,53	2,65
Fe(4)-N		1,94

Le site tétraédrique est inhabituel pour l'azote qui, comme d'autres éléments métalloïdes (C, B) préfère un environnement à six voisins. Dans les composés de

caractère intermétallique, le bore occupe préférentiellement [18] un prisme à base triangulaire (Ex : Fe_3B ou même $Nd_2Fe_{14}B$) ; le carbone s'accommode selon les structures de sites octaédriques ou de prismes trigonaux (Ex : Fe_3C [19], Fe_5C_2 [20]...). L'azote a une préférence pour les sites octaédriques, ainsi dans Fe_4N [21] comme dans Fe_3N [22,23] ou dans $Fe_{16}N_2$ [24], l'azote est situé dans un octaèdre.

Outre la préférence générale de l'azote pour les sites octaédriques, rappelons que dans les composés R_2Fe_{17} le site tétraédrique 18g, plus petit que le site 9e, n'est que partiellement occupé par l'hydrogène, atome nettement plus petit que l'azote (voir II.b.2 et II.f. du chapitre III). Une étude par spectrométrie de rayons X [25] E.X.A.F.S. sur $Sm_2Fe_{17}N_3$ conduit aussi à localiser l'azote dans le site octaédrique uniquement. De nombreux auteurs ont observé [10,26-29] que le taux maximal d'azote absorbé dans les phases $R_2Fe_{17}N_x$ était de $x = 3$. Or, il existe trois sites interstitiels octaédriques, tandis qu'il existe six sites octaédriques par formule. Ainsi, l'occupation exclusive des sites octaédriques suffit à expliquer cette limite supérieure du taux d'azote inséré dans les structures $R_2Fe_{17}N_x$.

Enfin, sur la base des résultats faisant état de l'occupation des sites tétraédriques, nous avons calculé les distances interatomiques, et il vient $d(Fe-N_{18g}) \approx 1,44 \text{ \AA}$ [16]. Cette distance semble anormalement courte si l'on considère les rayons atomiques usuels dans les composés fer-métalloïde : $r_N = 0,71 \text{ \AA}$, $r_{Fe} = 1,24 \text{ \AA}$ [30]. Notons de plus que Jaswal et al. [16] furent victimes de la piètre qualité de leur échantillon qui était triphasé, comportant en particulier deux compositions de nitrures $Nd_2Fe_{17}N_x$, ce qui a compliqué notablement l'analyse structurale. Ces auteurs ont d'ailleurs mené plus récemment des études sur des échantillons monophasés [31,32], depuis ils n'ont reporté que l'occupation exclusive du site octaédrique.

Ibberson et al. [17] ont aussi pensé que l'azote pouvait occuper le site tétraédrique. Cependant, comme Jaswal et al., ces auteurs ont négligé la contribution magnétique à la diffraction neutronique qui, dans nos calculs, peut aller jusqu'à 15% des intensités des raies de Bragg pour les nitrures $R_2Fe_{17}N_3$. Ces auteurs ont de plus, exclu de l'affinement les domaines angulaires voisins des pics du fer (impuretés).

Or, comme nous le voyons à la partie IV.c., les moments magnétiques que nous avons affinés sont en accord avec les mesures d'aimantation macroscopique, prouvant que la diffraction d'origine magnétique ne peut être négligée. Afin d'illustrer ce point, nous avons pris un spectre de diffraction neutronique de $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$, mesuré à 300K sur l'instrument de haute résolution D1A, que nous avons affiné selon deux techniques :

- en négligeant le magnétisme de ce composé, ce qui permet la localisation de l'azote sur les deux sites octaédrique et tétraédrique,
- en prenant en compte la diffraction nucléaire et magnétique, ce qui conduit à la localisation de l'azote exclusivement sur le site octaédrique.

Notre étude a montré dans le second cas que la somme des moments magnétiques affinés était en accord avec l'aimantation macroscopique. Ainsi, même si les résidus d'affinement sont équivalents dans les deux cas, la seconde procédure est la seule à rendre compte du ferromagnétisme de ces composés $R_2Fe_{17}N_3$.

En résumé, seule une occupation exclusive des sites octaédriques par l'azote :

- concorde avec les mesures d'E.X.A.F.S.,
- explique la limite de trois atomes d'azote par formule,
- conduit à un environnement et à des distances Fe-N raisonnables,
- permet de réconcilier les résultats de la diffraction neutronique et de l'analyse magnétique macroscopique.

Il est amusant de rappeler une page d'histoire cueillie dans le volume 20 du "Traité de chimie minérale" [30]. Il fut longtemps envisagé que dans Fe_4N l'azote pouvait occuper les sites tétraédriques laissant l'octaèdre vacant. Plus tard, on reconnut qu'il est en réalité situé uniquement sur l'octaèdre.

IV. Etude de réactions chimiques par diffraction neutronique

Connaissant la localisation de l'azote dans la structure $R_2Fe_{17}N_{\approx 3}$, deux schémas d'insertion pouvaient être envisagés :

- un remplissage progressif des sites interstitiels par l'azote conduisant à des composés de formule $Nd_2Fe_{17}N_x$, x augmentant progressivement de 0 à 3 atomes d'azote par formule,
- la formation d'un nitrure quasi saturé en azote de type $Nd_2Fe_{17}N_{\approx 3}$.

Pour tester ces schémas, nous avons entrepris l'étude par diffraction neutronique en temps réel de la réaction chimique d'insertion.

IV.a. Réaction de nitruration de Nd_2Fe_{17}

Cette expérience a été effectuée sur l'instrument D1B de l'Institut Laue Langevin [33]. La cellule de réaction que nous avons développée consiste en une enceinte de quartz contenant la poudre d'alliage Nd_2Fe_{17} (environ 8g). Un léger débit d'azote était assuré ($p = 1$ bar absolu) et contrôlé par un débitomètre à bulle. Le contrôle de la

température de réaction était assuré par un four adapté à la géométrie de la cellule et du détecteur neutronique et une régulation (P.I.D.). Le spectre de diffraction correspondant à l'enceinte en quartz vide et au four a été enregistré séparément. Ce spectre a ensuite été soustrait aux diffractogrammes mesurés au cours de la réaction afin de ne retenir que la diffraction due à l'échantillon.

La température a été élevée de 350 à 730K puis maintenue à 730K afin que l'insertion d'azote s'effectue. Au cours de l'expérience, 330 diffractogrammes ont été enregistrés, finalement l'évolution des spectres de diffraction étant très faible, nous les avons assemblés 3 à 3, ce qui conduit à 110 diffractogrammes. Ces derniers ont été analysés par la méthode de "Rietveld" sur la base des structures Nd_2Fe_{17} et $Nd_2Fe_{17}N_x$, affinées sur les instruments haute résolution (type D1A et D2B).

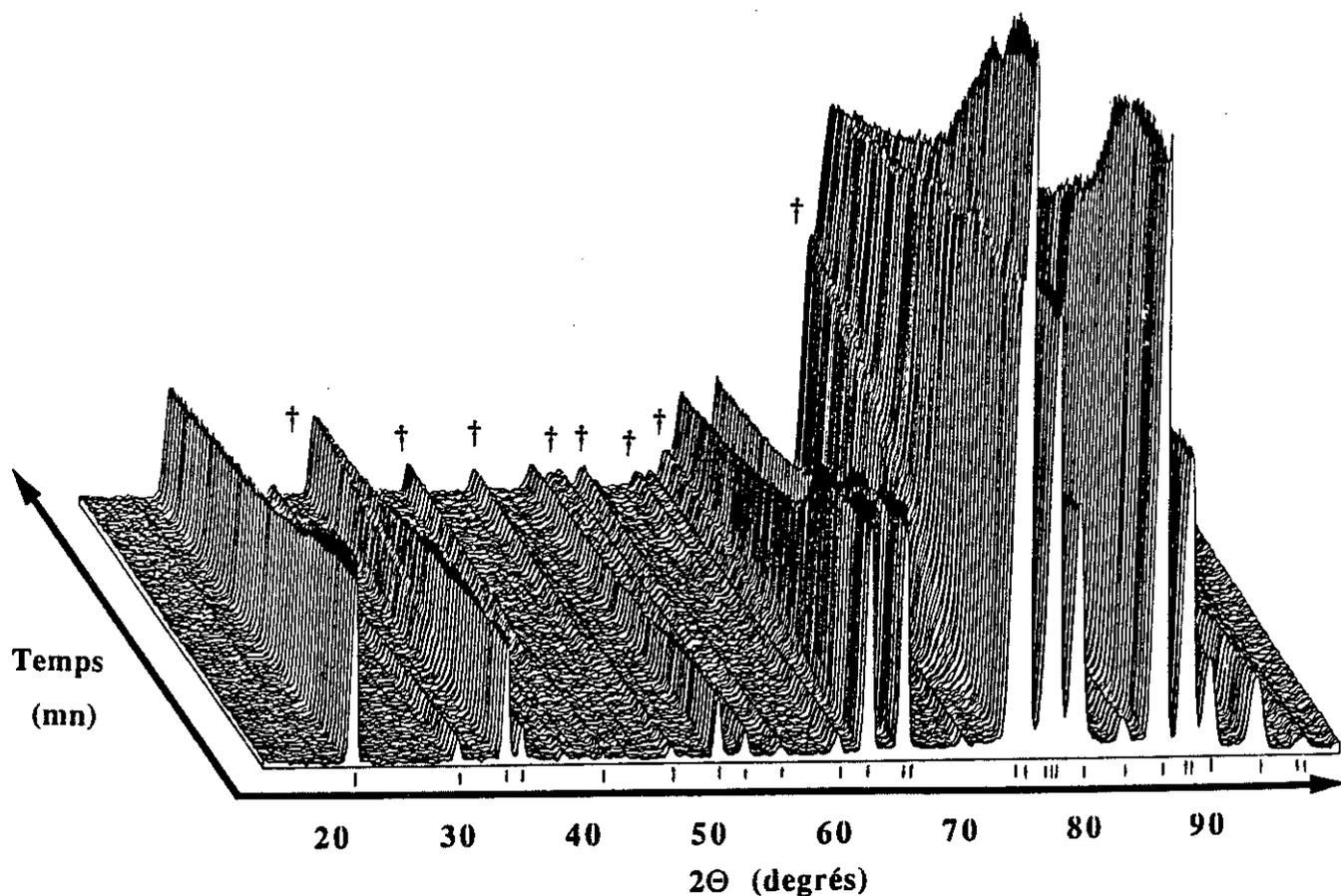


Figure IV-8 : Evolution du diffractogramme au cours de la réaction de nitruration de Nd_2Fe_{17} .

Dans notre approche, les paramètres structuraux affinés à partir des diagrammes de diffraction sont : le taux d'occupation du site interstitiel par l'azote, les positions atomiques x , y et z , les proportions des différentes phases (Nd_2Fe_{17} , $Nd_2Fe_{17}N_x$ et $Fe-\alpha$) via le facteur d'échelle de chacune des phases ainsi qu'un facteur Debye-Waller moyen pour chaque phase.

Chacun des 110 spectres a été affiné individuellement, mais de manière cyclique en partant des résultats obtenus pour le diagramme précédent. La température de Curie du composé $Nd_2Fe_{17}N_3$ étant de l'ordre de 740K et la température de réaction de 730K, nous n'avons pas tenu compte ici de la contribution d'origine magnétique à la diffraction neutronique. Seule la contribution d'origine nucléaire a été analysée.

Rien n'est observé durant la montée en température de 350 à 730K, il n'y a pas de formation de nitrure. Par contre, lorsque la température de réaction est suffisamment élevée, le processus d'insertion de l'azote démarre. A cette température de réaction, la quantité de fer affinée ($\approx 1\%$) n'est pas augmentée au cours de la réaction. L'évolution du diagramme de diffraction en fonction du temps de réaction est représentée sur la figure III-8. Alors que le premier diagramme ne fait apparaître que le spectre de l'alliage Nd_2Fe_{17} , on observe l'apparition de raies décalées vers les bas angles et caractéristiques du composé nitruré. L'augmentation progressive de leur intensité accompagne l'avancement de la réaction. L'évolution de la proportion d'alliage et de nitrure est représentée sur la figure III-9 en fonction du temps de réaction.

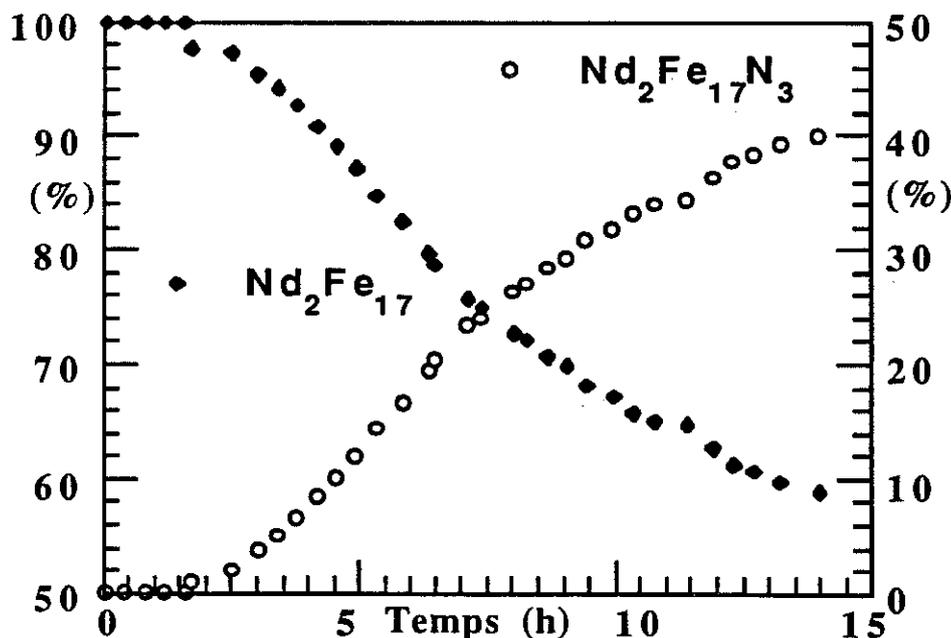


Figure IV-9 : Evolution de la proportion de chaque phase au cours de la réaction de nitruration.

Il est intéressant de noter que l'affinement du taux d'azote inséré conduit à la formule $Nd_2Fe_{17}N_{2,7\pm 0,1}$ pour le nitrure. Dès le début de la réaction, on observe la coexistence de deux phases en équilibre : Nd_2Fe_{17} et $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$. Notre étude n'a pas révélé de "nitrure intermédiaire", type $Nd_2Fe_{17}N_x$, dont la teneur en azote évoluerait au cours de la réaction.

Au contraire, la composition du nitrure reste constante au cours du processus d'insertion, seul le pourcentage de chaque phase (alliage et nitrure) varie. Cette analyse est confirmée par la constance des paramètres de maille du nitrure pendant toute la durée de l'expérience, alors qu'une augmentation de la teneur en azote conduirait inmanquablement à une augmentation progressive des paramètres de la maille. L'évolution des paramètres de maille affinés pour chacune des phases est présentée sur la figure IV-10.

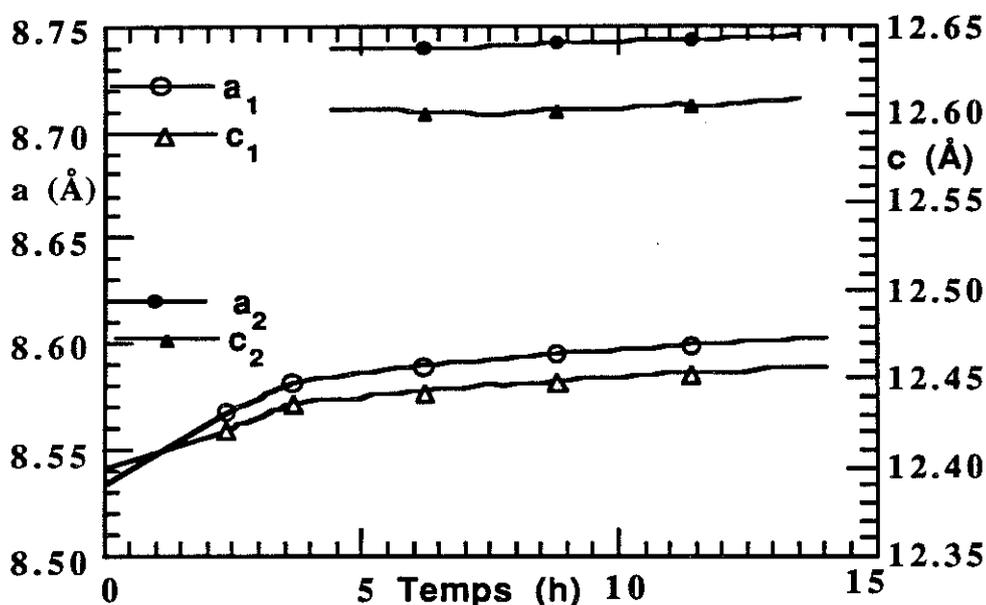
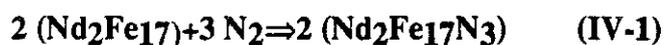


Figure IV-10 : Evolution des paramètres de maille a et c des phases : Nd_2Fe_{17} (1) et $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ (2).

On note une augmentation des paramètres de maille de l'alliage (expansion thermique) au cours du chauffage de la cellule de réaction entre 350 et 730K. Puis une stabilisation de ces paramètres s'effectue au cours de la réaction ($T=730K$). Les paramètres de maille du composé $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ restent constants tout au long de la réaction, confirmant ainsi que la composition du nitrure n'évolue pas. La réaction que nous avons étudiée se représente donc par :



Discussion

Plusieurs auteurs ont analysé expérimentalement le processus de nitruration à l'aide de techniques différentes. Mukai et Fujimoto [34] ont confirmé notre étude en observant à 773K, par microscopie à effet Kerr, la coexistence au sein du même grain de l'alliage Sm_2Fe_{17} , à l'intérieur du grain, et du nitrure $Sm_2Fe_{17}N_{2,6}$, à la périphérie. L'interface alliage nitrure progresse vers le "coeur" du grain lorsque le temps de réaction augmente. Colucci et al. [35-38], utilisant la microscopie électronique à balayage, ont aussi observé les deux phases $Nd_2Fe_{17}N_{2,6}$ et Nd_2Fe_{17} au sein des grains de poudre. Ils ont confirmé que la réaction de nitruration ne consiste pas en un passage progressif de $x = 0$ à 3 pour $Nd_2Fe_{17}N_x$ mais que l'on observe bien la présence simultanée des phases $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ et Nd_2Fe_{17} , leur proportion relative évoluant au cours de la réaction. L'analyse thermomagnétique d'échantillons partiellement nitrurés est aussi en accord avec nos résultats puisqu'elle fait apparaître deux températures de Curie, l'une correspondant à l'alliage, l'autre au nitrure saturé en azote $Nd_2Fe_{17}N_{\approx 3}$.

Nos résultats ont donc été confirmés par des études indépendantes menées ultérieurement. En particulier, il est clair que la réaction du composé R_2Fe_{17} avec l'azote dans les conditions précédemment décrites ne conduit pas à la formation de nitrure intermédiaire mais directement à un nitrure quasi saturé en azote soit $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$.

Ces analyses expérimentales sont en désaccord avec le modèle phénoménologique de Skomski et Coey qui ont proposé une évolution continue de la teneur en azote, de l'extérieur vers l'intérieur du grain [39,40]. Ce modèle phénoménologique est principalement basé sur l'hypothèse d'une similitude complète entre le comportement de l'hydrogène dans un hydrure métallique et celui de l'azote dans les alliages R-Fe. Le système binaire M-H a pu être logiquement comparé sur le plan thermodynamique au système liquide-gaz avec quelques variantes comme des transitions état vitreux-liquide-solide [41,42]. Par opposition, le système azote-alliage (2-17) révèle un comportement chimique et donc thermodynamique différent puisque l'analyse cristallographique permet de mettre en évidence une liaison forte Fe-N comparable à celle observée dans les nitrures de fer. Or ceux-ci ont un comportement thermodynamique totalement différent de celui des hydrures binaires. Ils sont métastables tout comme les nitrures des alliages R_2Fe_{17} . Dans les deux cas (Fe-N et $R_2Fe_{17}N_x$), aucune transformation réversible n'a pu être mise en évidence.

Colucci et al. ont montré [37,36] que des précipités de NdN apparaissent à 773K principalement le long des joints de grain, tandis qu'à plus haute température (847K), ils

observent la présence de tels précipités qui s'étendent au voisinage de ces joints de grain.

En étudiant le processus de diffusion de l'azote dans les composés R_2Fe_{17} , ces auteurs ont observé que pour des températures situées au-delà de 773K, la nitruration s'effectue via une diffusion de l'azote dans la masse du grain R_2Fe_{17} , la phase nitrurée progressant radialement de l'extérieur vers l'intérieur du grain de manière homogène perpendiculairement à la surface du grain. Au contraire, à plus basse température ($\approx 673K$), la diffusion s'effectue préférentiellement via des chemins de diffusion, tels que joints de grains, ou autres défauts tels que dislocations, réseaux de dislocation ou bien joints de phases. A cette température, la diffusion en masse est lente, les défauts agissent comme des chemins de diffusion facile, des courts-circuits de diffusion.

En conclusion, notre étude a montré que, à 1003K sous un bar d'azote, la synthèse de nitrure d'alliage Nd_2Fe_{17} ne passait pas par la formation de nitrure intermédiaire, type $Nd_2Fe_{17}N_x$ (x allant de 0 à 3), mais que dès le début de la réaction le nitrure formé a pour formule $Nd_2Fe_{17}N_{2,7\pm 0,1}$.

IV.b. Essais de nitruration à partir d'un hydrure

Fukuno et al. ont remarqué [43] que l'insertion d'azote se fait plus facilement lorsque l'alliage a été traité à l'hydrogène. Nous avons étudié ce phénomène en partant du composé $Nd_2Fe_{17}H_5$ que nous avons placé sous flux gazeux d'azote dans des conditions similaires à celles de l'expérience précédente. L'hydrure a été chauffé de l'ambiante jusqu'à 940K de manière régulière puis maintenu à 940K. Pour cette expérience, nous avons volontairement préféré l'hydrogène au deutérium afin d'avoir un meilleur contraste de longueur de diffusion entre l'hydrogène et l'azote. En particulier, nous souhaitons pouvoir distinguer ces deux interstitiels lorsqu'ils sont insérés dans le même site cristallographique.

Le traitement et l'analyse des spectres de diffraction neutronique ont été menés de la même manière que pour l'étude de nitruration de l'alliage Nd_2Fe_{17} (cf. IV.a.). L'évolution du diffractogramme au cours du chauffage est représenté sur les figures IV-11 et IV-12.

Là réaction de l'hydrure $Nd_2Fe_{17}H_5$ sous un bar de pression peut se décomposer en plusieurs étapes.

Étape 1 : désorption de l'hydrogène

L'hydrogène donnant lieu à la diffusion incohérente des neutrons, sa désorption se caractérise par une forte diminution du bruit de fond comme observé sur la figure IV-11. Outre la variation des facteurs de structure et donc de l'intensité des raies de Bragg, la désorption de l'hydrogène est aussi accompagnée d'une diminution des paramètres de la maille cristalline, ce qui se traduit sur la figure IV-12 par un déplacement des raies de Bragg vers les grands angles. L'analyse structurale par la méthode de Rietveld confirme les résultats obtenus au paragraphe II.c. du chapitre III.

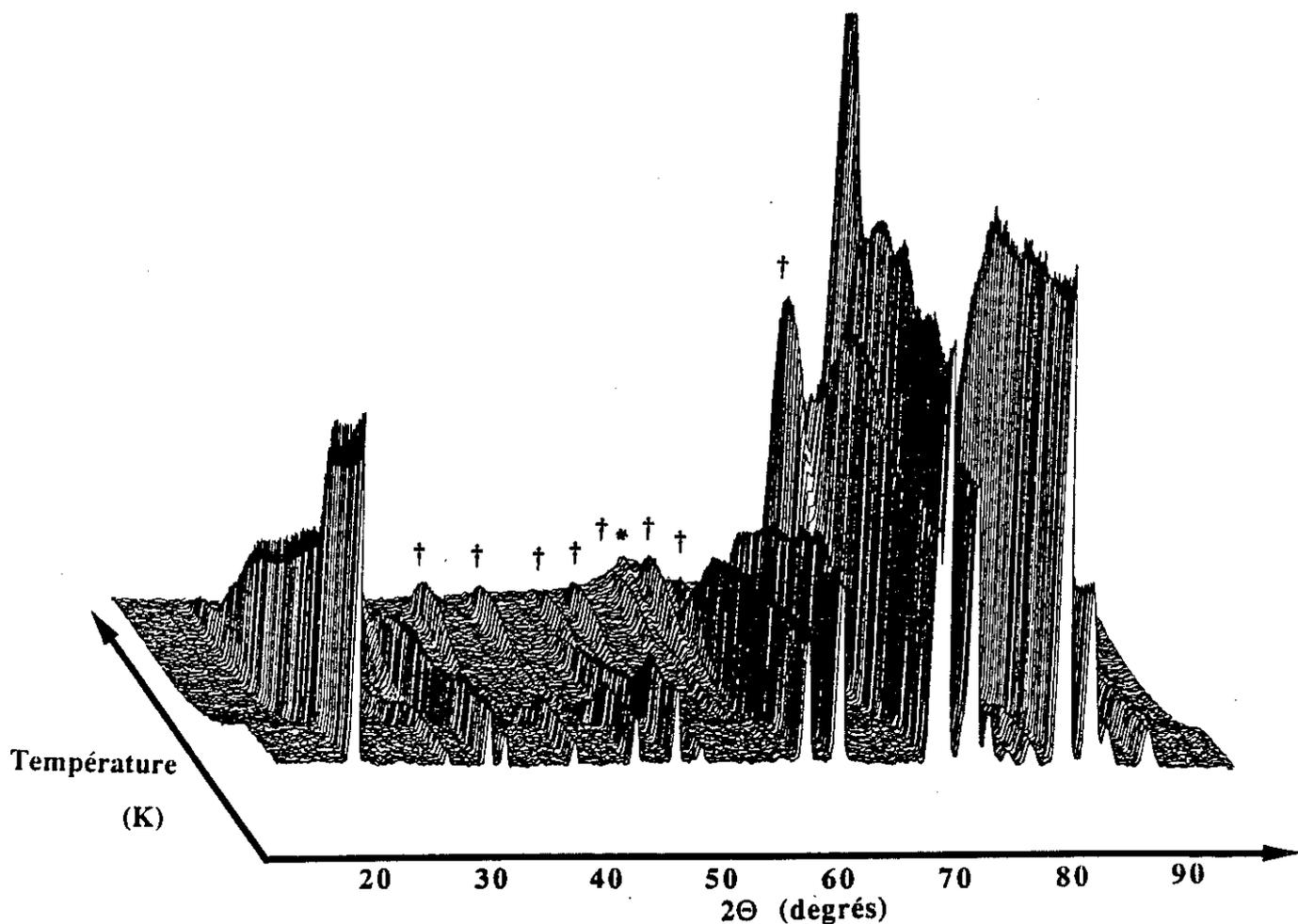


Figure IV-11 : Evolution du diffractogramme au cours de la réaction de nitruration à partir de $Nd_2Fe_{17}D_5$.

L'affinement des diagrammes de diffraction montre que dans un premier temps, on assiste à la désorption de l'hydrogène selon un schéma semblable à celui observé pour $Nd_2Fe_{17}D_5$ sous vide (III.c. chapitre III). L'atmosphère d'azote ne modifie pas

sensiblement le processus de désorption de l'hydrogène, lequel quitte d'abord le site tétraédrique jusqu'à une température d'environ 413K puis le site octaédrique se vide progressivement jusqu'à $T = 633K$.

Étape 2 : alliage Nd_2Fe_{17}

La désorption de l'hydrogène ayant restauré l'alliage Nd_2Fe_{17} à partir de 633K, l'étape 2 consiste au chauffage de cet alliage sous atmosphère d'azote gazeux. Cela se traduit par une légère expansion thermique du réseau cristallin puis la réaction de l'alliage avec l'azote commence ($T \approx 673K$).

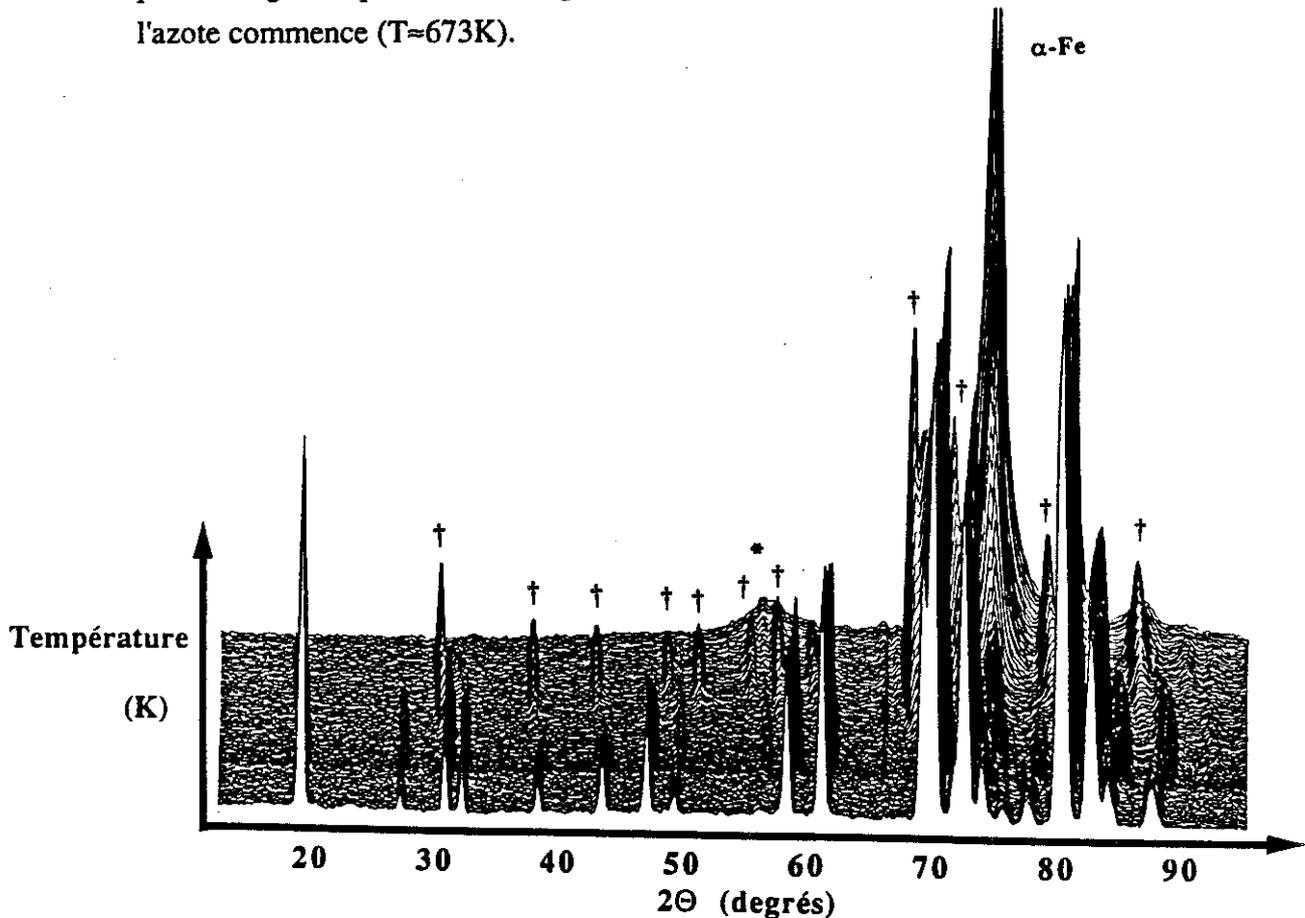


Figure IV-12 : Evolution du diffractogramme au cours de la réaction nitruration à partir de $Nd_2Fe_{17}D_5$. Les pics de Bragg notés † correspondent au composé $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ la raie notée * indique la formation de nitrure de néodyme NdN lors de la décomposition de $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$.

Étape 3 : nitruration

La formation de nitrure $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ se caractérise par l'apparition de pics de Bragg aux bas angles (notés † sur les figures IV-11 et IV-12), légèrement décalés par rapport à ceux de l'alliage. La transformation de Nd_2Fe_{17} en $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ se traduit par la disparition progressive des pics de Bragg correspondant à l'alliage et l'augmentation de

l'intensité des raies caractéristiques de la phase $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$. Puis, lorsque l'on augmente encore la température, on observe une quatrième étape.

Étape 4 : décomposition du nitrure $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$

Dès 730-750K, on assiste à la décomposition du nitrure. La diminution de l'intensité des pics de Bragg de la phase $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ s'accompagne de la croissance de raies de Bragg liées à la formation de fer- α de nitrure Nd. Conformément à ce que nous avons déjà observé par ailleurs, la réflexion correspondant au fer est plus large que la résolution instrumentale. Ce fer micro-divisé, formé au cours de la réaction sous azote, possède une maille légèrement plus grande que celle du fer- α , cela nous conduit à envisager la présence d'une faible quantité d'azote dans le fer.

La raie de Bragg du nitrure de néodyme (notée * sur la figure IV-12) est, elle aussi, relativement large, ce qui est caractéristique d'un composé mal cristallisé ou microcristallisé. Cette cristallisation incomplète de la phase NdN type CsCl s'explique par la température de réaction de 930K, alors que la synthèse usuelle des composés RN s'effectue à 1273K.

Blétry et al [44] ont analysé la largeur des raies de SmN formées par réaction de Sm_2Fe_{17} avec l'azote. Ils ont estimé que les grains de nitrure ont une largeur de l'ordre de 10 à 20 nm après réaction à 808K pendant 1200 minutes (20 heures) confirmant donc notre analyse.

Discussion

Nous avons montré que, même en partant de l'hydruure $Nd_2Fe_{17}H_5$, la réaction d'insertion d'azote s'effectue dans la même plage de température que pour l'alliage Nd_2Fe_{17} . Il n'y a pas de coexistence d'azote et d'hydrogène dans la structure Nd_2Fe_{17} puisque la formation du nitrure ne débute qu'après désorption totale de l'hydrogène.

Fukuno et al. [43] ont cependant rapporté qu'un traitement préalable à l'hydrogène peut être favorable à l'insertion d'azote dans la structure. Nous avons aussi envisagé que l'hydrogène inséré, ayant dilaté la maille cristalline, favoriserait l'insertion d'azote dans la structure. Or, nous avons vu que l'insertion d'hydrogène n'affecte pas de manière sensible les conditions de nitruration. Il est donc probable que l'effet de l'hydrogène est essentiellement d'améliorer l'état de surface des grains de poudre Nd_2Fe_{17} . Il est, en particulier, possible qu'un traitement à l'hydrogène active la surface des grains de l'alliage. Pour schématiser, l'hydrogène pourrait nettoyer la surface. De plus, l'insertion d'hydrogène provoque des fissures et craquelures dans les lingotins

d'alliages. Ces fissures peuvent ensuite favoriser la diffusion de l'azote dans la masse en augmentant la surface spécifique. Ce mécanisme peut, lui aussi, contribuer à expliquer l'effet bénéfique d'un prétraitement à l'hydrogène.

Enfin, à haute température, la réaction de l'alliage Nd_2Fe_{17} avec l'azote conduit à la formation de nitrure de néodyme et de fer. Cette analyse est conforme aux résultats obtenus depuis par divers auteurs [3,44,45] qui ont, eux aussi, observé que la décomposition du composé $Nd_2Fe_{17}N_3$ conduisait à la formation de NdN et de Fe . Notons que l'élargissement de la raie (110) du fer débute dès la formation de $Nd_2Fe_{17}N_3$. On observe donc que la décomposition de $Nd_2Fe_{17}N_3$ en fer et NdN se produit **simultanément** à l'insertion d'azote dans le réseau Nd_2Fe_{17} . Les deux réactions:



et



se produisent dans le même domaine de température et en tout cas dès $T=703-723K$. Les phases $R_2Fe_{17}N_3$ sont donc métastables.

Ces observations ont été confirmées par Blétry et al. [44] ainsi que Liu et al. [26]. Cependant, vers les hautes températures, c'est la réaction de décomposition qui est dominante. Comme l'a fait remarquer Buschow [7], la réaction de décomposition du nitrure nécessite la diffusion à longue distance d'atomes métalliques tels que le fer ou le néodyme, tandis que l'insertion d'azote dans Nd_2Fe_{17} ne met en jeu que la diffusion de l'azote (élément léger). La diffusion des atomes métalliques requiert une plus forte énergie d'activation [26], elle sera donc favorisée par l'utilisation d'une haute température de réaction. Il est donc nécessaire d'effectuer la synthèse de nitrure $R_2Fe_{17}N_3$ vers les basses températures si l'on souhaite minimiser la décomposition en $Fe+NdN$. Blétry et al. [44] ont abouti aux mêmes conclusions. L'abaissement de la température de réaction permet donc de limiter la diffusion des atomes métalliques, rendant possible la synthèse de nitrure exempt de fer libre [7].

Cette interprétation justifie notre étude des conditions de synthèse (cf paragraphe II) qui nous a conduit à diminuer la température de réaction à 693K sous un bar d'azote et même à $\approx 653K$ sous 15 bar d'azote. Ces observations invalident le modèle de diffusion de l'azote atomique dans l'alliage en termes de formation d'une solution solide étendue [39,40]. C'est dans un domaine de température assez étroit que se situe le compromis énergétique entre la liaison de l'azote préférentiellement au fer dans le réseau R_2Fe_{17} , la diffusion atomique de l'azote de site en site, l'activation de la

diffusion atomique des métaux (inexistante dans les alliages à ces températures) avec formation de grains de fer- α et de nitrure RN. Il y a peut être un domaine de solution solide stable au voisinage de $x = 0$, quant au composé $R_2Fe_{17}N_{3-\epsilon}$ qui, présente un certain écart à la stoechiométrie, c'est un composé métastable.

IV.c. Réaction du composé $Nd_2Fe_{17}N_{2,7}$ sous hydrogène

Il est tentant de conjuguer les éléments interstitiels (N, H) pour accroître leur influence sur les propriétés physiques, en particulier magnétiques de ces alliages. Nous avons montré qu'il n'était pas possible d'insérer de l'azote dans un hydrure de type R_2Fe_{17} sans passer par une désorption totale de l'hydrogène. Or, l'azote n'occupe que le site octaédrique, les sites interstitiels tétraédriques du composé $Nd_2Fe_{17}N_3$ sont donc libres et susceptibles d'accueillir l'hydrogène. Nous avons voulu tester ce point en mettant une poudre de $Nd_2Fe_{17}N_{\approx 3}$ sous pression d'hydrogène (p relative = 2 bar), puis en chauffant jusqu'à 523K pour activer la réaction. Le domaine de température étudié correspond au domaine de stabilité du site interstitiel tétraédrique que nous souhaitons remplir.

L'étude par diffraction neutronique en temps réel a montré que, dans ces conditions expérimentales, le nitrure $Nd_2Fe_{17}N_{\approx 3}$ restait insensible à l'hydrogène. Aucune insertion d'hydrogène dans le site tétraédrique n'a été révélée, ni lors du chauffage de 300 à 525K ni lors du refroidissement. Nous avons aussi essayé d'insérer l'hydrogène dans un nitrure sous des pressions de 10 à 30 bar, et en activant thermiquement jusqu'à des températures de 573 à 623K.

Ces tentatives d'hydruration sous pression n'ont pas réussi à provoquer l'insertion de l'hydrogène dans le site interstitiel tétraédrique 18g. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer que l'hydrogène ne s'insère pas dans les sites interstitiels vacants de $Nd_2Fe_{17}N_3$:

- Suite à l'insertion d'azote, les sites tétraédriques deviennent chimiquement moins attractifs pour l'hydrogène. La présence de trois atomes d'azote dans l'environnement direct de l'élément de terre rare diminuerait l'attraction.

- L'insertion d'atome d'hydrogène dans les sites tétraédriques nécessite la diffusion de l'hydrogène à travers les sites octaédriques, or ceux-ci étant occupés par les atomes d'azote, ce processus physique serait bloqué.

L'insertion d'azote augmente la maille cristalline et la taille du site tétraédrique, ceci devrait au contraire le rendre plus favorable à l'insertion d'hydrogène. Ce n'est donc pas un effet stérique qui explique l'impossibilité d'insérer l'hydrogène dans $Nd_2Fe_{17}N_{\approx 3}$.

V. Caractérisation magnétique

V.a. Température de Curie

L'effet le plus important de l'insertion d'azote dans le réseau est de provoquer une spectaculaire augmentation de la température de Curie. Le point d'ordre magnétique, mesuré sur les nitrures, est environ deux fois supérieur à celui des alliages R_2Fe_{17} -cf. tableau IV-14. L'insertion d'azote est donc significativement plus efficace que l'insertion d'hydrogène pour augmenter la température de Curie. Comme pour les hydrures, l'augmentation de la température de Curie traduit un renforcement des interactions d'échange (plus positives) suite à l'augmentation des distances Fe-Fe observée sur le nitrure. C'est ainsi que l'insertion d'azote dans les composés Ce_2Fe_{17} et Lu_2Fe_{17} provoque un changement de l'ordre magnétique, qui d'hélimagnétique devient ferromagnétique.

La dépendance du point de Curie en fonction de l'atome de terre rare est moins prononcée pour les nitrures que pour les alliages comme l'illustre la figure IV-13. L'écart entre les températures de Curie des composés Ce_2Fe_{17} et Pr_2Fe_{17} est pratiquement compensé par l'insertion d'azote, ce qui laisse augurer d'une évolution de la valence du cérium sous l'action de l'azote. On peut estimer la pression exercée sur le réseau métallique par l'azote à partir des relations vues au paragraphe IV.b.1. Il vient $\Delta P = -84,9 \text{ kbar}$ pour $Y_2Fe_{17}N_3$, soit une pression deux fois supérieure à celle exercée par l'hydrogène. Signalons que la synthèse de nitrure sous pression offre l'avantage de maximiser la concentration en azote et permet ainsi d'atteindre des températures de Curie plus élevées.

Tableau IV-13 : Estimation de la pression exercée par l'azote sur la structure des composés $R_2Fe_{17}N_x$.

Composés	dT_c/dP (K/kbar)	ΔP (kbar)	ΔP (kbar/N)
$Y_2Fe_{17}N_3$	-4,7°	-84,9	-31,4
$Pr_2Fe_{17}N_3$	-3*	-146	-48,7
$Nd_2Fe_{17}N_3$	-4*	-104	-34,8
$Th_2Fe_{17}N_3$	-4*	-110	-36,6
$Er_2Fe_{17}N_3$	-4*	-99	-33

° d'après Nikitin et al. [46]; † d'après Radwanski et al. [47]; * estimé d'après Brouha et Buschow [48]

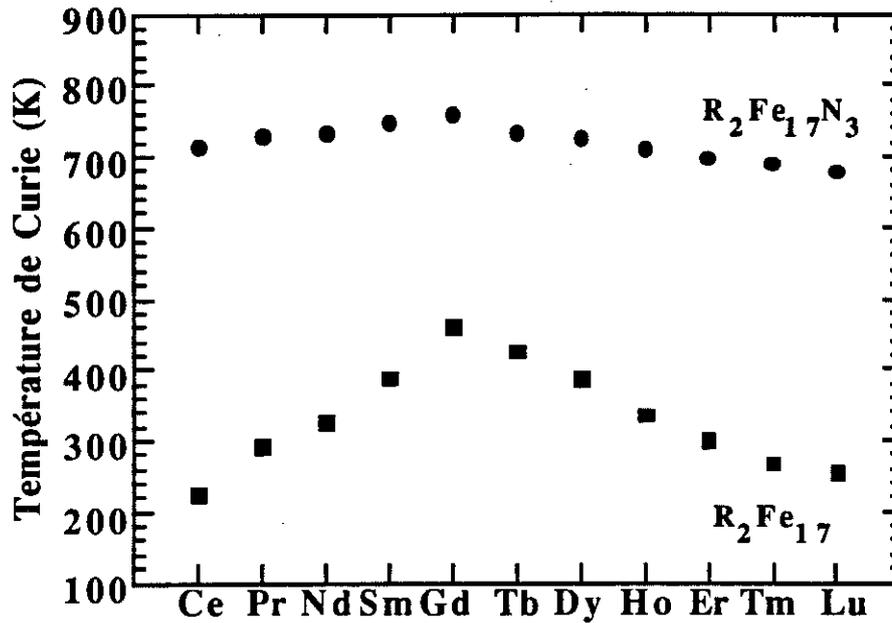


Figure IV-13 : Comparaison des températures de Curie des composés R_2Fe_{17} et $R_2Fe_{17}N_{\approx 3}$

Dans sa thèse, H. Sun a montré [3] que le modèle d'électrons itinérants permet de décrire l'évolution de la température de Curie lors de l'insertion d'azote. Dans ce modèle, le coefficient $\Gamma = \frac{\partial \ln T_C}{\partial \ln V}$ varie en fonction de T_C^2 suivant la loi

$\Gamma = -\frac{5}{3} + \frac{5}{6} \frac{b}{T_C^2}$ où b est relié à la structure électronique de bande. Bien que, en toute

rigueur, b soit différent d'un composé à l'autre, pour une série de composés isostructuraux, la température de Curie varie plus vite que b . Souvent, b est supposé constant en première approximation, hypothèse vérifiée pour plusieurs séries d'alliages entre éléments de terre rare et de transition [49,50]. Nous avons le paramètre de

Grüneisen Γ pour les nitrures des phases R_2Fe_{17} , à partir de $\Gamma = \frac{\Delta T_C / T_C}{\Delta V / V}$ où ΔT_C et

ΔV représentent respectivement l'augmentation du point de Curie et du volume de la maille R_2Fe_{17} après insertion d'hydrogène. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau IV-14 pour tous les composés étudiés.

Ce modèle serait, comme l'ont montré Brouha et al. [50], particulièrement adapté pour traduire l'évolution volumique de l'aimantation et de la température d'ordre.

Le tableau IV-14 montre que dans les nitrures, Γ est du même ordre de grandeur que pour les alliages [50], cela prouve que l'effet volumique de l'azote est un des

facteurs importants agissant sur la température de Curie des composés $R_2Fe_{17}N_3$. Cependant, la dispersion des valeurs de Γ observée pour les composés $R_2Fe_{17}N_3$ montre que cette approche n'a pas pris en compte la présence d'interstitiels et ses particularités chimiques. L'augmentation de la température de Curie est donc due pour une part essentielle à l'accroissement de volume provoqué par l'insertion d'azote. Il convient aussi de prendre en compte les effets de l'azote sur l'aimantation.

V.b. Mesures d'aimantation

L'aimantation est, comme la température de Curie, une propriété très sensible à la présence d'azote dans le réseau des composés R_2Fe_{17} . L'aimantation mesurée sur échantillons polycristallins à 4,2 et 300K est reportée dans le tableau IV-14. Elle est nettement augmentée sur les nitrures comparativement aux alliages, cet effet est encore plus marqué à 300K.

En supposant que l'aimantation due aux atomes de fer est la même pour tous les composés $R_2Fe_{17}N_3$ quel que soit R l'élément de terre rare allié, il est possible d'estimer le moment magnétique porté par l'atome R. La contribution des atomes de fer à l'aimantation de ces nitrures peut être évaluée à $\approx 38,5\mu_B$ /formule soit environ $2,2\mu_B/Fe$ si l'on se réfère aux composés $Lu_2Fe_{17}N_3$ et $Y_2Fe_{17}N_3$. Cette valeur, retranchée à l'aimantation mesurée pour $Nd_2Fe_{17}N_3$, conduit à un moment de $3\mu_B$ et $2\mu_B$ sur le néodyme à 5 et 300K respectivement. La même démarche fournit $2,6$ et $1,8\mu_B$ pour le praséodyme dans $Pr_2Fe_{17}N_{2,9}$ à 5 et 300K respectivement. Ces estimations grossières conduisent à 5K à des valeurs légèrement inférieures aux moments théoriques des ions Nd^{3+} et Pr^{3+} soit $3,62$ et $3,58 \mu_B$ respectivement

La légère différence d'aimantation à saturation absolue entre les composés $Ce_2Fe_{17}N_3$ et $Y_2Fe_{17}N_3$ peut éventuellement être l'indice d'atomes de cérium porteurs de moment magnétique.

L'évolution en température de l'aimantation à saturation des composés $R_2Fe_{17}N_3$, où R = Ce, Nd, et Pr est présentée dans la figure IV-14. Suite à leur haute température de Curie, les nitrures conservent à température ambiante une aimantation conséquente. Les courbes d'aimantation mesurée à 4,2 et 300K pour $Pr_2Fe_{17}N_3$ sont présentées figure IV-15 .

La dépendance volumique de l'aimantation est dans le modèle d'électrons itinérants décrite par l'équation [51] :

$$\frac{\partial(\ln M)}{\partial(\ln V)} = \frac{5}{3} \frac{2I}{\frac{1}{N^+(\epsilon_F)} + \frac{1}{N^-(\epsilon_F)} - 2I} \quad (IV-4)$$

où $N^+(\epsilon_F)$ et $N^-(\epsilon_F)$ sont la densité d'état au niveau de Fermi correspondant aux sous-bandes d'état haut et bas respectivement, tandis que I est le paramètre de Stoner qui traduit les corrélations électroniques entre électrons itinérants. Jaswal et al. [16] ont évalué les paramètres $I=0,95\text{eV}$, $N^+(\epsilon_F) = 0,57$ et $N^-(\epsilon_F) = 0,56$ pour le composé $Y_2Fe_{17}N_3$ ce qui donne $\frac{\partial(\ln M)}{\partial(\ln V)} = 1,9$. Utilisant nos résultats expérimentaux, on obtient $\frac{\partial(\ln M)}{\partial(\ln V)} = 2,1$ soit une valeur proche de celle déterminée par H. Sun [3] 2,5.

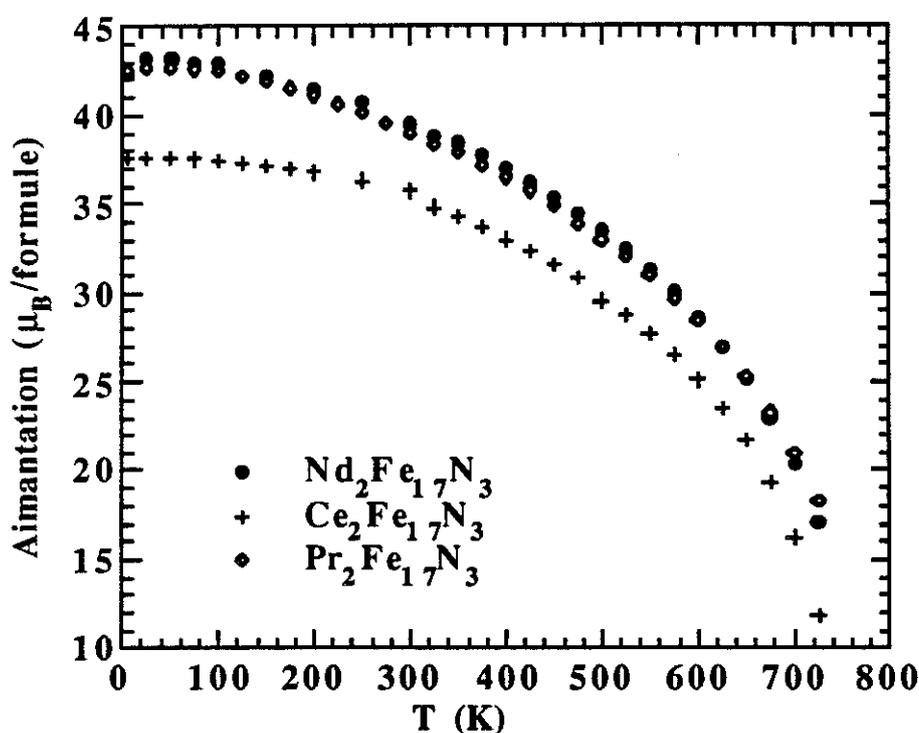


Figure IV-14 : Evolution thermique de l'aimantation à saturation des composés $R_2Fe_{17}N_3$.

Le modèle d'électrons itinérants donne donc le bon ordre de grandeur pour l'augmentation de l'aimantation induite par l'azote et souligne l'effet volumique de l'insertion d'un interstitiel. Jaswal et al. [16,52] ont utilisé la théorie dite de fluctuation des spins [53,54] pour analyser les composés Y_2Fe_{17} et $Y_2Fe_{17}N_3$. Dans ce modèle, un excellent accord est obtenu entre l'expérience et les calculs théoriques, en particulier concernant l'aimantation.

Les divers calculs de bande effectués sur des composés $R_2Fe_{17}N_3$ [52,55,56] montrent que l'insertion d'azote conduit à déplacer (shift) les deux sous-bandes l'une par rapport à l'autre. Cet effet fait tendre les nitrures vers un ferromagnétisme fort, puisque la sous-bande de spin majoritaire est presque pleine. Ce renforcement du ferromagnétisme calculé en passant des composés R_2Fe_{17} aux composés $R_2Fe_{17}N_3$ peut avoir pour cause :

- une augmentation de la séparation des bandes 3d (via un renforcement des interactions d'échange intra-atomiques),
- une contraction des bandes d du fer sous l'action de l'azote qui dilate le réseau cristallin.

Or les composés R_2Fe_{17} étant des ferromagnétiques faibles, ces effets contribuent à augmenter l'aimantation du fer.

Tableau IV-14 : Caractéristiques magnétiques des composés $R_2Fe_{17}N_x$

Composés	M_S 5K	M_S 300K	Γ	T_C (K)	$\Delta T_C/T_C$ (%)	Anisotropie (axe facile)	x (H/f.u.)
$Ce_2Fe_{17}N_x$	37,7	35,8		728	-	plan	3 (HP)
$Pr_2Fe_{17}N_x$	42,5	39,1	20,5	731	150	plan	2,9 (HP)
$Nd_2Fe_{17}N_x$	42,7	39,7	19,7	743	128	plan	3 (HP)
$Sm_2Fe_{17}N_x$	39,0	37,7	15,2	755	96	axe c	3 (HP)
$Gd_2Fe_{17}N_x$	27,3°	26,7°	11,3	775	68	plan	2,8
$Tb_2Fe_{17}N_x$	25,0°	22,3°	10,4	733°	72	plan	2,7
$Dy_2Fe_{17}N_x$	23,0°	27,0°	14,3	725°	87	plan	2,7
$Ho_2Fe_{17}N_x$	24,5°	27,2°	18,7	709	112	plan	2,8
$Er_2Fe_{17}N_x$	20,5°	31,7°	20,6	697	132	$T_{sr}=125$	3 (HP)
$Tm_2Fe_{17}N_x$	30,5°	32,5°	20,0	683	149	$T_{sr}=205$	2,9 (HP)
$Lu_2Fe_{17}N_x$	38,7	35,2°	-	678°	-	plan	2,7°
$Y_2Fe_{17}N_x$	38,5	34,5	18,5	726	122	plan	3 (HP)
$Th_2Fe_{17}N_x$	40,0	37,7	21,4	767	135	plan	3 (HP)

• d'après Buschow [7]

°d'après Sun [3]

(HP) préparation sous haute pression d'azote

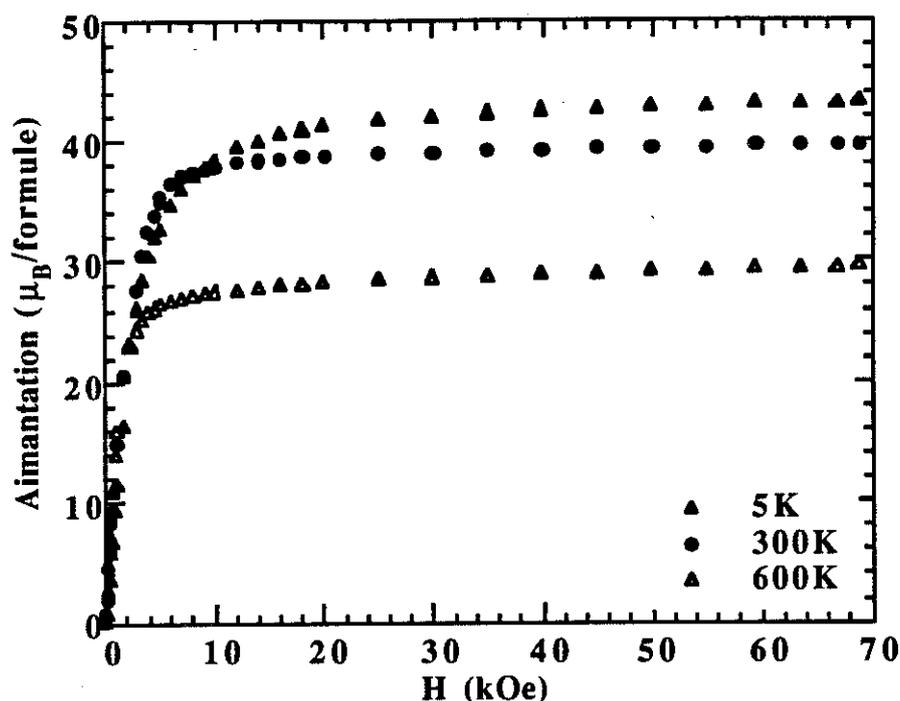


Figure IV-15 : Courbe de première aimantation de $Pr_2Fe_{17}N_3$ à 5, 300 et 600K.

V.c. Analyse du magnétisme par diffraction neutronique

Pour tous les composés $R_2Fe_{17}N_{\approx 3}$ que nous avons étudiés par diffraction neutronique ($R = Ce, Pr, Nd$ et Th), les moments magnétiques ont été observés alignés ferromagnétiquement dans le plan de base de la structure hexagonale. Les facteurs de forme magnétique utilisés pour les affinements sont ceux donnés par J. Brown dans les nouvelles Tables Internationales de Cristallographie [57]. Les résultats des affinements sont présentés dans les tableaux IV-6 à IV-11. Les moments magnétiques affinés pour le néodyme et le praséodyme à basse température, soit $3,8 \pm 0,2\mu_B$ et $3,4 \pm 0,1\mu_B$ respectivement, sont proches des valeurs attendues pour les ions trivalents Nd^{3+} et Pr^{3+} correspondants, $3,6$ et $3,4\mu_B$ [58]. Les résultats de cette analyse neutronique confortent l'étude de mesures d'aimantation macroscopique et font apparaître une faible diminution des moments magnétiques entre 2 et 300K. Alors que les moments affinés sur les sites de fer varient peu de 2 à 300K, ce sont essentiellement les moments observés sur les sites des éléments de terre rare qui diminuent avec la température, passant à $1,8\mu_B$ pour le néodyme et le praséodyme à 300K.

Soupçonnant la polarisation magnétique du cérium, nous avons essayé d'affiner un moment magnétique sur le cérium dans $Ce_2Fe_{17}N_3$. Cependant les valeurs affinées de l'ordre de $0,1\mu_B$ étaient inférieures à l'incertitude expérimentale ($\approx 0,2\mu_B$). Il n'y a

donc pas de moment magnétique significatif ordonné sur le site du cérium. On ne peut cependant exclure totalement la présence d'un moment faible (peu localisé) ou d'un moment non ordonné sur ce site.

La somme des moments magnétiques issus des affinements correspond assez bien aux aimantations macroscopiques mesurées pour chaque nitrure. Il faut rappeler que la diffraction neutronique (non polarisée) permet d'accéder aux "moments magnétiques localisés" et ne permet pas d'évaluer la polarisation magnétique des moments.

Pour le composé $Pr_2Fe_{17}N_{2,7}$, il n'a pas été possible d'affiner individuellement les moments magnétiques sur chaque site de fer, seul un moment moyen a été obtenu. En conséquence, l'accord entre l'aimantation macroscopique et la somme des moments affinés est qualitatif.

En revanche, pour les autres nitrures $Nd_2Fe_{17}N_3$, $Ce_2Fe_{17}N_3$ et $Th_2Fe_{17}N_3$, les meilleures conditions expérimentales (spectromètre utilisé, statistique d'acquisition), conjuguées au remplissage total des sites interstitiels par l'azote, ont permis d'affiner les moments magnétiques de manière individuelle sur chaque site cristallographique. Un meilleur accord avec l'aimantation macroscopique est alors obtenu, confirmant que dans ces structures, le moment magnétique des atomes de fer varie très nettement d'un site à l'autre. L'analyse détaillée des moments obtenus à basse température sur les sites de fer montre que dans les nitrures $R_2Fe_{17}N_3$ le plus fort moment magnétique est obtenu sur le site 6c, c'est-à-dire sur la paire de substitution où un moment de $3\mu_B$ environ est mesuré. En revanche, les sites 18f et 18h, qui sont les premiers voisins de l'azote, portent des moments nettement plus faibles de l'ordre de 1,8 à $2,1\mu_B$. Le moment affiné sur le site 9d est intermédiaire entre ces valeurs.

Ces moments magnétiques mesurés par diffraction neutronique sont proches de ceux obtenus par divers auteurs sur la base de calculs de bande résolus en spin [52,55]. Ces valeurs s'accordent aussi avec les analyses par spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe qui font apparaître la même hiérarchie dans les champs hyperfins selon le site cristallographique [6]. Il peut paraître surprenant de rencontrer des moments magnétiques du fer aussi différents d'un site à l'autre pour une même structure cristalline, cependant il est connu que dans les nitrures de fer, Fe_4N [21,59] et plus récemment $Fe_{16}N_2$ [60-62], les moments magnétiques locaux varient aussi entre 1,8 et $3\mu_B$. Or nous avons vu que d'un point de vue structural ces dernières phases présentent quelques similitudes avec les nitrures $R_2Fe_{17}N_3$, en particulier les distances Fe-N et l'environnement octaédrique de l'azote.

En comparant les moments magnétiques locaux dans ces trois structures aux distances Fe-N les plus courtes - tableaux IV-6 à IV-11-, on met en évidence l'influence des liaisons Fe-N sur le magnétisme local du fer. Aux plus courtes distances Fe-N observées correspond le plus faible moment magnétique soit environ $1,8\mu_B$ lorsque $d(Fe-N) = 1,9\text{\AA}$ et ceci pour les deux composés Fe_4N , $Fe_{16}N_2$ et les phases $R_2Fe_{17}N_3$.

Inversement, les sites de fer n'ayant pas d'azote dans leur voisinage sont ceux qui portent les moments magnétiques les plus élevés. C'est le cas des dumbbells dans la structure $R_2Fe_{17}N_3$, $m_{Fe} \approx 3\mu_B$. La hiérarchie des moments magnétiques suit la hiérarchie des distances Fe-N ce qui illustre l'influence de l'hybridation $(Fe)3d-2p(N)$ sur la magnétisme local des atomes de fer. Ainsi :

$$d(Fe(6c)-N) > d(Fe(9d)-N) > d(Fe(18h)-N) \approx d(Fe(18f)-N)$$

$$m_{Fe(6c)} > m_{Fe(9d)} > m_{Fe(18h)} \approx m_{Fe(18f)}$$

Cette étude magnétique par diffraction neutronique a montré que les moments portés par les atomes de fer dans les structures $R_2Fe_{17}N_3$ sont très différents d'un site à l'autre et fortement dépendants du degré d'hybridation $3d-2p$ avec les atomes d'azote voisins. Outre l'effet global de l'insertion d'azote qui est d'augmenter l'aimantation macroscopique observée par mesure d'aimantation, il y a aussi un effet local sur les moments du fer. Les moments obtenus varient dans une gamme relativement large soit de $1,8$ à $3\mu_B$ environ.

Remarque : la forte valeur du moment du fer, $3\mu_B$, obtenue sur le site 6c peut surprendre. Soulignons que l'environnement particulièrement anisotrope des paires de substitution peut donner lieu à une contribution orbitale au moment magnétique et que de telles valeurs sont aussi observées sur le site 8j2 dans les structures $R_2Fe_{14}B$. L'analyse détaillée de l'influence de l'environnement sur les moments magnétiques locaux est présentée dans la partie D.

Li et al. ont calculé [55] la structure de bande des composés hexagonaux Y_2Fe_{17} et $Y_2Fe_{17}N_3$. Sur le nitrure, des pics apparaissent à environ 9eV sous le niveau de Fermi. Ces pics ne sont présents que sur les densités d'états partielles des sites 12k et 12j (correspondant aux sites 18h et 18f de la structure rhomboédrique) du composé $Y_2Fe_{17}N_3$, alors que celle des sites 4f et 6g (6c et 9d) qui sont plus éloignés de l'azote en sont dépourvues. Selon Li et al. [55], cela illustre que les sites 12k et 12j sont le siège d'hybridation N-2p avec les niveaux Fe-4p. Signalons que les moments magnétiques calculés par ces auteurs s'accordent avec nos résultats expérimentaux pour

donner des moments plus forts sur les sites éloignés de l'interstitiel et correspondent à la même hiérarchie des moments magnétiques sur les sites de fer. Les mesures récentes d'effet Mössbauer sur le noyau ^{57}Fe des composés $R_2Fe_{17}N_x$ [63-65] confirment cet ordre des moments magnétiques.

V.d. Etude de l'anisotropie magnétocristalline

Après nous être intéressés à l'effet de l'azote sur les propriétés physiques macroscopiques (température de Curie, aimantation) puis avoir observé son influence sur le magnétisme local du fer, il est impératif de mesurer son impact sur l'élément de terre rare. Nous étudierons donc ici comment l'azote influence le champ cristallin perçu par l'élément de terre rare et comment il modifie l'anisotropie magnétocristalline de la série $R_2Fe_{17}N_x$.

Plusieurs auteurs ont montré [2,26] que l'insertion d'azote conduisait pour le composé Sm_2Fe_{17} à un axe de facile aimantation selon [001] ce qui fait de $Sm_2Fe_{17}N_{\approx 3}$ un matériau susceptible d'applications comme aimant permanent. Sur $Tm_2Fe_{17}N_{2,7}$, une réorientation de spin a été observée à $\approx 220K$ [3,26] contre 72K pour l'alliage Tm_2Fe_{17} -voir tableau IV-14-. Une réorientation de spin fut aussi induite par l'insertion d'azote dans $Er_2Fe_{17}N_{2,7}$ à 120K [3,26]. Ces résultats montrent que la présence d'azote dans le voisinage des atomes R favorise une anisotropie magnétocristalline uniaxiale pour les éléments R ayant un coefficient de Stevens α_J positif (Sm, Tm, Er, Yb). Le renforcement de l'anisotropie magnétique liée à l'atome de terre rare est dû à l'azote qui modifie le champ cristallin agissant sur le site R. En effet, les analyses par spectroscopie Mössbauer ^{155}Gd [66-68] effectuées par Dirken et al. sur Gd_2Fe_{17} et $Gd_2Fe_{17}N_{2,7}$ montrent que l'azote contribue à accroître le gradient de champ électrique agissant sur le site de Gd. Ce résultat est en accord avec les calculs de Li et al. [69-71] qui ont estimé le coefficient A_2^0 pour les phases $R_2Fe_{17}N_x$. Notons que cet effet est inverse de celui observé pour l'hydrogène.

V.d.1. Mesures en champ intense sur les composés $Sm_2Fe_{17}N_x$

Nous présentons ici des mesures d'aimantation en champ intense (S.N.C.I.), effectuées parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'orientation de la poudre magnétique. L'analyse des résultats a été faite selon la technique présentée au paragraphe IV.e. du chapitre III. Nous analyserons les propriétés intrinsèques des phases $Sm_2Fe_{17}N_x$, préparées par nitruration classique puis nous présenterons celles du composé saturé en azote, nitruré sous pression.

$Sm_2Fe_{17}N_{\approx 2,7}$

Katter et al. [72] ont montré que, de 300K à $T_C = 740K$, l'aimantation du composé $Sm_2Fe_{17}N_{\approx 2,7}$ est dirigée selon l'axe c de la structure hexagonale. Utilisant la méthode dite S.P.D. (Single Point Detection) [73], ils ont mesuré l'anisotropie uniaxiale de ce composé entre 300 et 700K puis ont confirmé ces valeurs par mesures d'aimantation sur échantillons orientés. Ils ont observé une diminution monotone du champ d'anisotropie H_A de ce composé en fonction de la température, H_A passant de 14T à 300K à 2T à 700K.

Nous avons mesuré l'aimantation entre 4 et 300K sous 0 à 20T d'un échantillon de $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$ (saturé en azote avec notre méthode de basse pression). A 300K nous obtenons [9] un champ d'anisotropie de 14,5T, valeur très proche de celle obtenue par Katter et al. [72,74,75]. Nous avons rassemblé nos résultats et ceux de Katter et al. au sein de la figure IV-16, qui représente l'évolution thermique du champ d'anisotropie (uniaxiale) du composé $Sm_2Fe_{17}N_{\approx 2,7}$. Signalons que $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$ conjugue une aimantation forte, une anisotropie magnétocristalline uniaxiale élevée et une température d'ordre importante, ce qui rend ce composé très intéressant pour les applications comme aimant permanent.

$Sm_2Fe_{17}N_3$

L'insertion d'azote est donc bénéfique pour toutes les caractéristiques du composé à base de samarium. La synthèse de nitrure sous pression permettant d'optimiser l'insertion d'azote, nous avons analysé un composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ afin de déterminer ses paramètres d'anisotropie.

Comme l'indique la figure IV-17, l'anisotropie uniaxiale du composé [76] $Sm_2Fe_{17}N_3$ est supérieure à celle observée sur $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$. Les courbes d'aimantation mesurée parallèlement et perpendiculairement à la direction d'orientation ne se rejoignent que pour un champ d'une vingtaine de Tesla à 300K. Les constantes d'anisotropie affinées à partir des courbes d'aimantation sont rassemblées dans le tableau IV-15. On obtient $K_1 = 10,4MJ/m^3$ pour $Sm_2Fe_{17}N_3$ à 300K contre $K_1 = 8,4MJ/m^3$ pour $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$. Notons que ces paramètres K_1 et K_2 varient assez peu entre 4,2 et 300K.

La contribution du sous-réseau de fer à l'anisotropie magnétocristalline peut être estimée à partir d'un composé $R_2Fe_{17}N_{\approx 3}$ pour lequel R est un élément non magnétique. Ainsi, d'après Li et Cadogan [69], le coefficient K_1^{Fe} est de $-0,96MJ/m^3$.

On peut alors évaluer la contribution du samarium au coefficient K_1^R à environ $12MJ/m^3$.

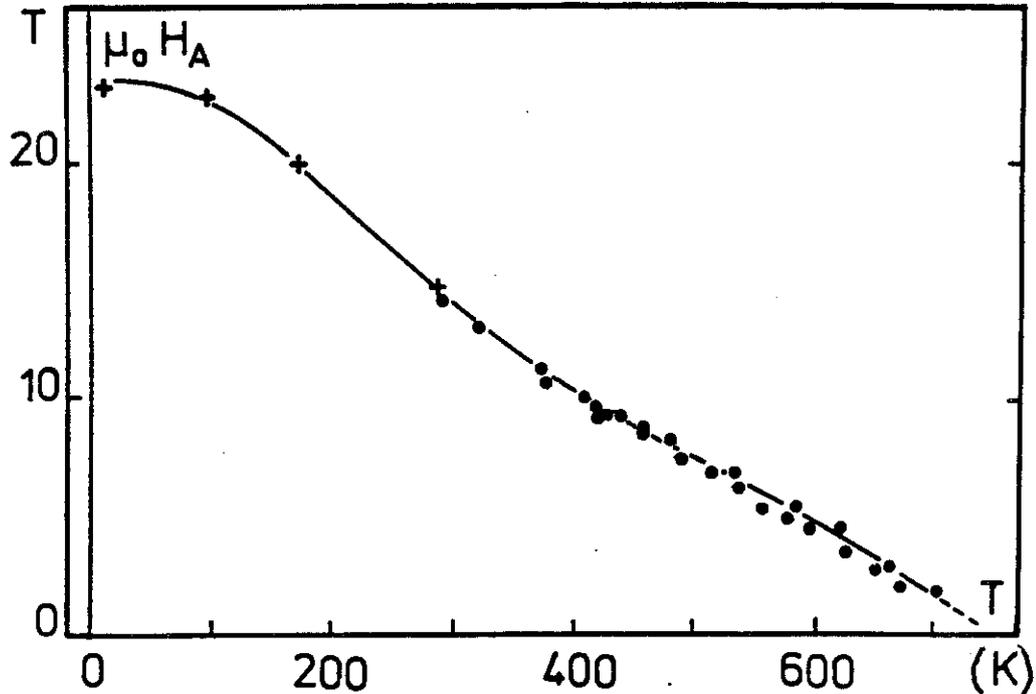


Figure IV-16 : Evolution du champ d'anisotropie des composés $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$ [9, 72].

Tableau IV-15 : Paramètres magnétiques des composés $R_2Fe_{17}N_x$

	T_c (K)	4.2K			300K		
		M_s ($\mu B/uf$)	K_1 (MJ/m ³)	K_2 (MJ/m ³)	M_s ($\mu B/uf$)	K_1 (MJ/m ³)	K_2 (MJ/m ³)
Sm_2Fe_{17}	385	29,9	$-3,0 \pm 0,4$	$ K_2 < 0,1$	26,3	$-1,75 \pm 0,3$	$ K_2 < 0,05$
$Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$	746	-	-	-	$36,6^\circ$	$8,4^\circ$	$1,9^\circ$
$Sm_2Fe_{17}N_3$	755	40,5	$10,8 \pm 0,4$	$-4,1 \pm 0,4$	37,8	$10,4 \pm 0,4$	-5 ± 1
Pr_2Fe_{17}	293	35,2	$-3,7 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,1$	16,6*	-	-
$Pr_2Fe_{17}N_3$	731	38,5	$-4,5 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,3$	36	$-4,0 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,2$

* Valeur mesurée sous 30kOe, °d'après Katter et al.[4,77] résultats en accord avec nos résultats.

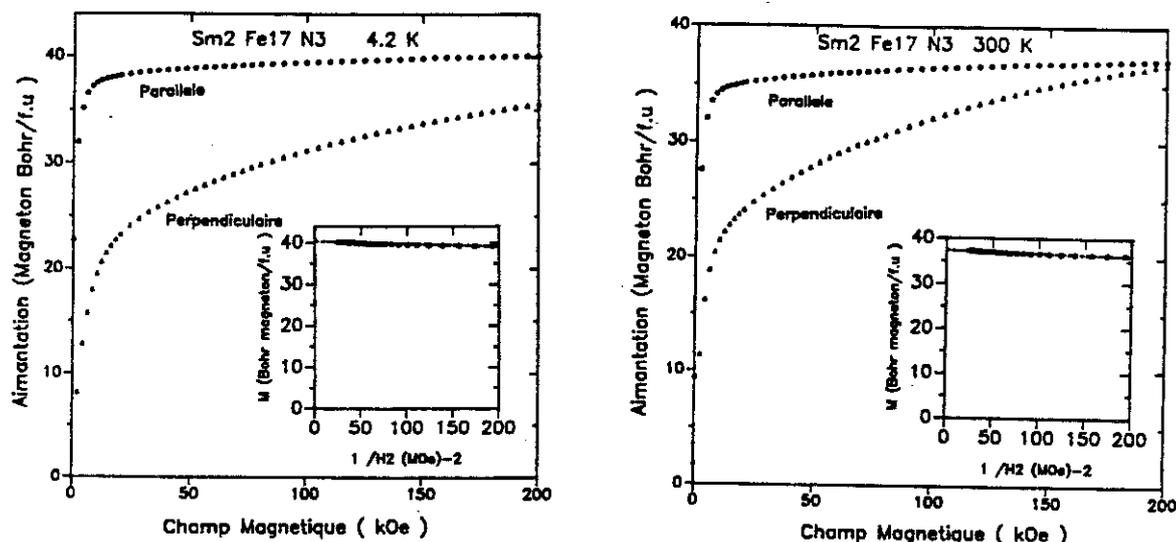


Figure IV-17 : Mesures d'aimantation en champ intense de Sm₂Fe₁₇N₃ [76]. Les figures en insertion représentent l'extrapolation en 1/H² utilisée pour déterminer l'aimantation à saturation.

V.d.2. Mesures en champ intense sur les composés Pr₂Fe₁₇N₃

Les valeurs des coefficients K₁ et K₂ que nous avons déterminées pour Pr₂Fe₁₇N₃ et Pr₂Fe₁₇ sont reportées dans le tableau IV-15. L'étude comparative des composés Pr₂Fe₁₇ et Pr₂Fe₁₇N₃ montre que les constantes K₁ et K₂ sont supérieures dans le nitrure à celles observées sur l'alliage. "L'anisotropie planaire" de la phase Pr₂Fe₁₇ est renforcée par l'insertion d'azote puisque K₁ devient encore plus négatif. On peut estimer le coefficient K₁^R à environ 3,5MJ/m³ dans Pr₂Fe₁₇N₃ contre 2,7MJ/m³ pour Pr₂Fe₁₇. L'anisotropie magnétocristalline, liée à l'élément de terre rare, s'exprime sous la forme :

$$K_1(T = 0) = -\frac{3}{2} \alpha_J \langle r^2 \rangle^{4f} (3J_z - J(J+1)) A_2^0 \quad (IV - 5)$$

où $\alpha_J \langle r^2 \rangle^{4f} \langle 3J_z - J(J+1) \rangle$ est le moment quadripolaire axial de la couche électronique 4f d'un élément de terre rare dans l'état M_J=J.

Nous avons observé que pour la structure R_2Fe_{17} , l'azote interstitiel renforce l'anisotropie liée à l'élément de terre rare. Cet effet est caractérisé par une augmentation du terme K_1^R observée pour le samarium ($\alpha_J > 0$) comme pour le praséodyme ($\alpha_J > 0$). Cela traduit un renforcement du paramètre de champ cristallin A_2^0 . L'insertion d'atomes d'azote dans le voisinage direct de l'élément de terre rare R conduit à augmenter le champ cristallin agissant sur R. Notre analyse est donc en excellent accord avec les études de spectrométrie Mössbauer effectuées par Dirken et al. [66] sur Gd_2Fe_{17} et $Gd_2Fe_{17}N_{2,7}$.

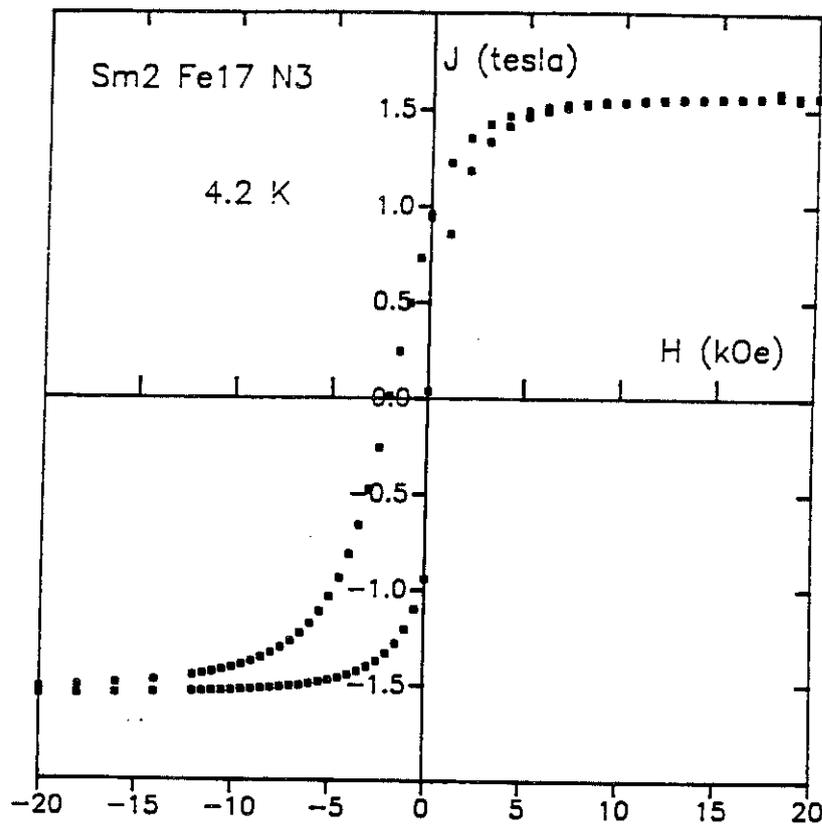


Figure IV-18 : Cycle d'hystérésis de $Sm_2Fe_{17}N_3$ (à 4,2K) mesuré parallèlement à l'axe d'orientation de l'échantillon polycristallin [76].

V.d.3. Mesures du cycle d'hystérésis du composés $Sm_2Fe_{17}N_3$

Les propriétés magnétiques intrinsèques de $Sm_2Fe_{17}N_3$ en font un excellent candidat pour la fabrication d'aimants permanents. Nous avons mesuré le cycle d'hystérésis de l'échantillon $Sm_2Fe_{17}N_3$ parallèlement à l'axe d'orientation -figure IV-18. L'aimantation rémanente mesurée est de 0,95T et le champ coercitif expérimental de 2,1kOe. Le produit $(BH)_{max}^{expérimental}$, qui donne l'énergie magnétique maximale que peut restituer le matériau, est ici d'environ 5MG0e ($40kJ/m^3$) valeur nettement

inférieure à la valeur théorique [78] $(BH)_{\max}^{\text{th}} = \frac{\mu_0 M_s^2}{4}$ soit ici 490 kJ/m^3 (60 MG0e) à $4,2 \text{ K}$.

De nombreuses tentatives sont faites de par le monde afin d'améliorer ce critère de mérite ($(BH)_{\max}^{\text{expérimental}}$) d'un matériau pour aimant permanent. Dans le cas de nos matériaux particulièrement bien saturés en azote et exempts de fer- α , il est nécessaire d'appliquer un processus développant les caractéristiques extrinsèques propres à une haute coercivité.

VI. Conclusion

Nous avons amélioré la synthèse des alliages $R_2Fe_{17}N_x$ en développant une technique de nitruration sous pression qui permet d'insérer une plus forte quantité d'azote tout en évitant la décomposition de ces nitrures. L'étude par diffraction neutronique a montré que contrairement à ce qui a été énoncé, les atomes d'azote ne peuvent pas s'insérer dans les sites tétraédriques, ils occupent exclusivement les sites interstitiels octaédriques. Le taux maximal d'azote insérable dans les R_2Fe_{17} est donc de trois atomes par formule. L'élaboration de nitrure sous pression d'azote permet d'atteindre cette concentration maximale. Dans ces structures, l'azote est essentiellement lié aux atomes de fer et les liaisons Fe-N sont aussi fortes que celles des binaires Fe_4N ou $Fe_{16}N_2$. En revanche, la liaison n'est pas très fortement liée à l'élément de terre rare R.

L'analyse de la réaction de nitruration a montré que le processus d'insertion d'azote ne passe pas par la formation de "nitrure intermédiaire" $R_2Fe_{17}N_x$ dont la composition évoluerait au cours de la réaction. On assiste par contre à la coexistence de deux phases : l'alliage R_2Fe_{17} et le nitrure de composition $R_2Fe_{17}N_{\approx 3}$. Cette analyse a depuis été confirmée par d'autres auteurs utilisant des techniques complémentaires [35-38].

Notre étude montre que les nitrures $R_2Fe_{17}N_x$ sont des composés métastables qui se décomposent dès 430°C environ en un nitrure de terre rare mal cristallisé et de petites particules de fer.

Nous n'avons pas réussi à insérer à la fois de l'azote et de l'hydrogène, il semble que la présence d'azote gêne l'insertion de l'hydrogène. Les atomes d'azote insérés dans le réseau agissent comme une pression négative et provoquent une forte expansion du réseau cristallin qui s'accompagne d'une augmentation spectaculaire de la température

de Curie (de 300 à 400 degrés). Cet effet s'analyse à la lumière du modèle de Slater-Néel, l'insertion d'azote augmente nettement les distances interatomiques, en particulier Fe-Fe et conduit à un renforcement des interactions d'échange.

L'aimantation macroscopique est, elle aussi, fortement augmentée par la présence d'azote, la raison principale étant l'expansion de la maille. A l'échelle locale, l'azote limite les moments magnétiques de ses voisins Fe à environ $1,8-2\mu_B$ à cause des fortes liaisons Fe-N. Les atomes de fer n'ayant pas d'azote en premiers voisins sont par contre porteurs de forts moments magnétiques, $2,5-3\mu_B$. Enfin, l'azote étant inséré près des éléments de terre rare, il modifie notablement leur environnement, augmente le champ cristallin agissant sur les atomes R et renforce l'anisotropie magnétique liée aux éléments de terre rare.

L'effet le plus spectaculaire est la forte anisotropie uniaxiale observée sur le composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ alors que l'alliage Sm_2Fe_{17} possède un axe d'aimantation dans le plan de base de la structure. L'étude magnétique en champ intense a montré que le composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ a d'excellentes propriétés intrinsèques : forte aimantation, anisotropie uniaxiale importante, température de Curie élevée, ce qui lui ouvre la possibilité d'être utilisé pour la fabrication d'aimants permanents. Une recherche approfondie reste cependant à effectuer pour obtenir un champ coercitif important, condition nécessaire à son utilisation future.

Références :

- 1 : J. M. D. COEY et H. SUN, *J. Magn. Magn. Mater.* 87, (1990) L251-L254 .
- 2 : H. SUN, J. M. D. COEY, Y. OTANI et D. P. F. HURLEY, *J. Phys. Cond. Mat.* 2, (1990) 6465-6470 .
- 3 : H. SUN, Trinity College Dublin (Irlande), Thèse (1992).
- 4 : M. KATTER, Université de Vienne (Autriche), Thèse (1991).
- 5 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX et D. FRUCHART, *J. Alloys. Comp.* 190, (1992) 129-135 .
- 6 : G. ZOUGANELIS, M. ANAGNOSTOU et D. NIARCHOS, *Sol. Stat. Comm.* 77, 1 (1991) 11-16 .
- 7 : K. H. J. BUSCHOW, *Rep. Prog. Phys.* 54, (1991) 1123-1213 .
- 8 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, J. PANNETIER et D. FRUCHART, *Phys. Rev. B.* 45, 6 (1992) 2920- .
- 9 : S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, C. KOLBECK, O. ISNARD, D. FRUCHART et M. GUILLOT, *J. Less-Comm. Met.* 171, (1991) 51-61 .
- 10 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, C. KOLBECK, E. TOMEY, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, M. GUILLOT et C. RILLO, *J. of Alloys and Compounds*, (1992), 15-22.
- 11 : G. K. WILLIAMSON et W. H. HALL, *Acta. Cryst.* 1, (1953) 22-31 .
- 12 : J. I. LANGFORD, D. LOUËR, E. J. SONNEVELD et J. W. VISSER, *Powder Diffraction* 1, 3 (1986) 211-221 .
- 13 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, J. DEPORTES et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys. Cond. Matter.* 5, (1993) 5481-5490 .
- 14 : G. BRAUER, *Handbook of preparative inorganic chemistry*, (1965), 2 Academic Press, New York .
- 15 : R. W. G. WYCKOFF, *Crystal structures (Second edition)*, (1968), 1 John Wiley & Sons, New-York .
- 16 : S. S. JASWAL, W. B. YELON, G. C. HADJIPANAYIS, Y. Z. WANG et D.J. SELLMYER, *Phys. Rev. Lett.* 67, 5 (1991) 644-647 .
- 17 : R. M. IBBERSON, O. MOZE, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3, (1991) 1219-1226 .
- 18 : P. H. GASKELL, *Nature.* 289, (1981) 474-476 .
- 19 : E. J. FASIKA et G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr.* 19, (1965) 463 .
- 20 : J. P. SENATEUR, *Ann. Chim.* 2, (1967) 103-122 .

- 21 : B. C. FRAZER, Phys. Rev. 112, 3 (1958) 751-754 .
- 22 : M. ROBBINS et J. G. WHITE, J. Phys. Chem. Solids. 25, (1964) 717-720 .
- 23 : S. MATAR, B. SIBERCHICOT, M. PENICAUD et D. DEMAZEAU, J. de Phys. 2, (1992) 1819-1831 .
- 24 : K. H. JACK, Proc. R Soc. 208, 11 (1951) 200 .
- 25 : T. W. CAPEHART, R. K. MISHRA et F. E. PINKERTON, Appl. Phys. Lett. 58, 13 (1991) 1395-1397 .
- 26 : J. P. LIU, K. BAKKER, F. R. de BOER, T. H. JACOBS, D. B. de MOOIJ et K. H. J. BUSCHOW, J. Less-Comm. Met. 170, (1991) 109-119 .
- 27 : W. B. YELON et G. C. HADJIPANAYIS, IEEE Trans. on Magn. 18, 5 (1992) 2316-2321 .
- 28 : K. H. J. BUSCHOW, R. COEHOORN, D. B. de MOOIJ, K. de WAARD et T. H. JACOBS, J. Magn. Magn. Mater. 92, (1990) L35-L38 .
- 29 : B.-P. HU, H.-S. LI, H. SUN, J. F. LAWLER et J. M. D. COEY, Sol. State Comm. 76, 5 (1990) 587-590 .
- 30 : P. PASCAL, Traité de chimie minérale, (1921), 20 Masson et Cie, Paris .
- 31 : G. J. LONG, O. A. PRINGLE, F. GRANDJEAN, W. B. YELON et K. H. J. BUSCHOW, J. Appl. Phys. 72, 10 (1992) 4845-4854 .
- 32 : G. J. LONG, O. A. PRINGLE, F. GRANDJEAN, W. B. YELON et K. H. J. BUSCHOW, in M.M.M. conf., (1992) à paraître dans J. Appl. Phys.
- 33 : O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, S. MIRAGLIA, D. FRUCHART, L. M. GARCIA et J. BARTOLOME, Physica B, 180 & 181, (1992), 624-626.
- 34 : T. MUKAI et T. FUJIMOTO, J. Magn. Magn. Mater. 103, (1992) 165-173 .
- 35 : C. C. COLUCCI, S. GAMA, L. C. LABAKI et C. A. RIEBEIRO, J. Alloys et Comp. 189, (1992) 45-48 .
- 36 : C. C. COLUCCI, S. GAMA et F. A. O. CABRAL, IEEE Trans. on Magn. 28, 5 (1992) 2578-2580 .
- 37 : C. C. COLUCCI, S. GAMA et C. A. RIBEIRO, J. Alloys Comp. 194, (1993) 181-185 .
- 38 : C. C. COLUCCI, S. GAMA, L. C. LABAKI et C. A. RIBEIRO, 125, (1993) 161-168 .
- 39 : R. SKOMSKI, C. MURRAY, S. BRENNAN et J. M. D. COEY, 73, 10 (1993) 6940-6942 .
- 40 : J. M. D. COEY, R. SKOMSKI et S. WIRTH, IEEE Trans. Magn. 28, 5 (1992) 2332-2337 .
- 41 : Ed. L. SCHLAPBACH, Hydrogen in intermetallic compounds, (1992), Topics in applied physics vol 63, Springer Verlag, Berlin .

- 42 : G. ALEFELD et J. VÖLKL, Hydrogen in Metals I, (1978), Topics in applied physics vol 28, Springer-Verlag, Berlin .
- 43 : A. FUKUNO, C. ISHIZAKA et T. YONEYAMA, J. Appl. Phys. 70, 10 (1991) 6021-6023 .
- 44 : J. BLETRY, C. TARAVEL, J.P. NOLIN, I. TOUET et O. SICARDY, J. Mater. Sci. 27, (1992) 6513-6518 .
- 45 : C. N. CHRISTODOULOU et T. TAKESHITA, J. Alloys Comp. 196, (1993) 161-164 .
- 46 : S. A. NIKITIN, A. M. TISHIN, M. D. KUZ'MIN et Y. I. SPICHKIN, Physics Letters A. 153, 2,3 (1991) 155-161 .
- 47 : J. J. M. FRANSE et R. J. RADWANSKI, Handbook of magnetic materials, Vol. 7, Ed. K. H. J. BUSCHOW, Elsevier, (1993).
- 48 : M. BROUHA et K. H. J. BUSCHOW, J. Appl. Phys. 44, 4 (1973) 1813-1816 .
- 49 : M. BROUHA et K. H. J. BUSCHOW, J. Phys. F: Metal Phys. 3, (1973) 2218-2226 .
- 50 : M. BROUHA, K. H. J. BUSCHOW et A. R. MIEDEMA, IEEE trans. on magn. Mag-10, 2 (1974) 182-185 .
- 51 : J. MATHON, J. Phys. F. 17, (1972) 2421 .
- 52 : S. S. JASWAL, IEEE trans. on Magn. 28, 5 (1992) 2322-2325 .
- 53 : J. FRIEDEL, Physics of Metals, (1969), Z. M. ZIMAN, Cambridge University Press, Cambridge .
- 54 : P. MOHN et E. P. WOHLFARTH, J. Phys. F: Met. Phys. 17, (1987) 2421-2430.
- 55 : Y. P. LI, H.-S. LI et J. M. D. COEY, Phys. Stat. Sol. (b) 166, (1991) K107-K112.
- 56 : T. BEUERLE et M. FÄHNLE, communication privée, à paraître(1993) .
- 57 : P. J. BROWN, Magnetic form factors, dans "new Tables for Crystallography", vol. C, Ed. Int. Union. of. Cryst., (1988).
- 58 : A. HERPIN, Théorie du magnétisme, (1968), Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France, Paris .
- 59 : G. SHIRANE, W. J. TAKEI et S. L. RUBY, Phys. Rev. 126, 1 (1962) 49-52 .
- 60 : B. I. MIN, Phys. Rev. 46, 13 (1992) 8232-8236 .
- 61 : S. ISHIDA, K. KITAWASE, S. FUJII et S. ASANO, J. Phys.: Condens. Matter. 4, (1992) 765-774 .
- 62 : R. COEHOORN, G. H. O. DAALDEROP et H. J. F. JANSEN, Phys. Rev. B 48, 6 (1993) 3830-3834 .
- 63 : R. J. ZHOU, M. ROSENBERG, M. KATTER et L. SCHULTZ, J. Magn. Magn. Mater. 118, (1993) 110-118 .

- 64 : Q.-N. QI, H. SUN, R. SKOMSKI et J. M. D. COEY, *Phys. Rev. B.* 45, 21 (1992) 12278-12286 .
- 65 : Q.-N. QI, H. SUN et J. M. D. COEY, *Hyperfine Interactions.* 68, (1991) 27-38 .
- 66 : M. W. DIRKEN, R. C. THIEL, R. COEHOORN, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. et Magn. Mater.* 94, (1991) L15-L19 .
- 67 : F. M. MULDER, R. C. THIEL, R. COEHOORN, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.* 117, (1992) 413-418 .
- 68 : M. W. DIRKEN, University of Leiden (NL), Thèse (1991).
- 69 : H.-S. LI et J. M. CADOGAN, *J. Magn. Magn. Mater.* 103, (1992) 53-57 .
- 70 : H.-S. LI et J. M. D. COEY, *J. Magn. Magn. Mater.* 115, (1992) 152-154 .
- 71 : H.-S. LI et J. M. CADOGAN, *Solid State Comm.* 80, 11 (1991) 905-908 .
- 72 : M. KATTER, J. WECKER, L. SCHULTZ et R. GRÖSSINGER, *J. Magn. Magn. Mater.* 92, (1990) L14-L18 .
- 73 : R. GRÖSSINGER, C. GIGLER, A. KERESZTES et H. FILLUNGER, *IEEE Trans. on Magn.* 24, 2 (1988) 970-973 .
- 74 : M. KATTER, J. WECKER, C. KUHRT, L. SCHULTZ et R. GROSSINGER, *J. Magn. Magn. Mater.* 114, (1992) 35-34 .
- 75 : M. KATTER, J. WECKER, C. KUHRT, L. SCHULTZ, X. C. KOU et R. GRÖSSINGER, *J. Mag. Mag. Mater.* 111, (1992) 293-300 .
- 76 : O. ISNARD, S. MIRAGLIA, M. GUILLOT et D. FRUCHART, Présentation invitée à la conférence MMM Minnéapolis (1993) à paraître. dans *J. Appl. Phys.*
- 77 : L. SCHULTZ, C. KUHRT, J. WECKER, K. SCHNITZKE et M. KATTER, BREU-CT 91 Internal report (1991) .
- 78 : J. M. D. COEY, *Physica Scripta.* T39, (1991) 21-28 .

Chapitre V : Les composés $R_2Fe_{17}C_x$

I. Introduction

L'hydrogène et l'azote ne sont pas les seuls éléments insérables dans le réseau R_2Fe_{17} . Dès 1986, Block et Jeitschko reportent [1] l'existence de phases $R_2Mn_{17}C_x$ de structure similaire à celle des alliages R_2M_{17} . Historiquement, c'est Stadelmaier et Park [2] qui observent pour la première fois les composés $R_2Fe_{17}C_x$, les paramètres de maille qu'ils mesurent sont ceux des phases $R_2Fe_{17}C_x$. Cependant ils n'en identifient pas précisément la stoechiométrie. Ils reportent un composé de structure rhomboédrique et de formule $Gd_4Fe_{31}C_3$ soit $Gd_2Fe_{15,5}C_{1,5}$ ($a = 8,65\text{\AA}$, $c = 12,46\text{\AA}$).

C'est en étudiant les conditions de formation des phases $R_2Fe_{14}C$ que de Mooij et Buschow [3] et Gueramian et al.[4] remarquent l'existence des phases $R_2Fe_{17}C_x$. Ils déterminent le domaine de stabilité de ces deux phases, représenté figure V-1 et en étudient les principales propriétés [5-8]. Ces auteurs montrent l'effet bénéfique du carbone sur l'aimantation et la température de Curie des composés $R_2Fe_{17}C_x$.

Dès 1990, Zhong et al. [7] étudient les carbures $R_2Fe_{17}C$ et ils notent que le composé $Sm_2Fe_{17}C$ possède une anisotropie uniaxiale à température ambiante. Cette propriété fait de $Sm_2Fe_{17}C$ un candidat potentiel pour la fabrication d'aimant permanent. Cette observation a, par la suite, suscité un regain d'intérêt pour les composés R_2Fe_{17} et les carbures correspondants.

C'est dans ce cadre que se situe notre contribution qui a pour but d'améliorer les conditions de synthèse de ces carbures et d'étudier leurs propriétés physiques. Après avoir décrit les méthodes d'élaboration des carbures $R_2Fe_{17}C_x$ et discuté leurs particularités, nous présentons la caractérisation structurale de ces composés et déterminons la localisation du carbone dans le réseau R_2Fe_{17} à l'aide de la diffraction neutronique. La réaction d'insertion de carbone dans le réseau est alors étudiée en temps réel par diffraction neutronique. Les propriétés magnétiques de ces carbures sont alors présentées brièvement. Enfin, nous étudions quelques "composés mixtes" comportant deux éléments interstitiels, soit carbone et azote, soit carbone et hydrogène, et comparons leurs caractéristiques à celles des carbures $R_2Fe_{17}C_x$.

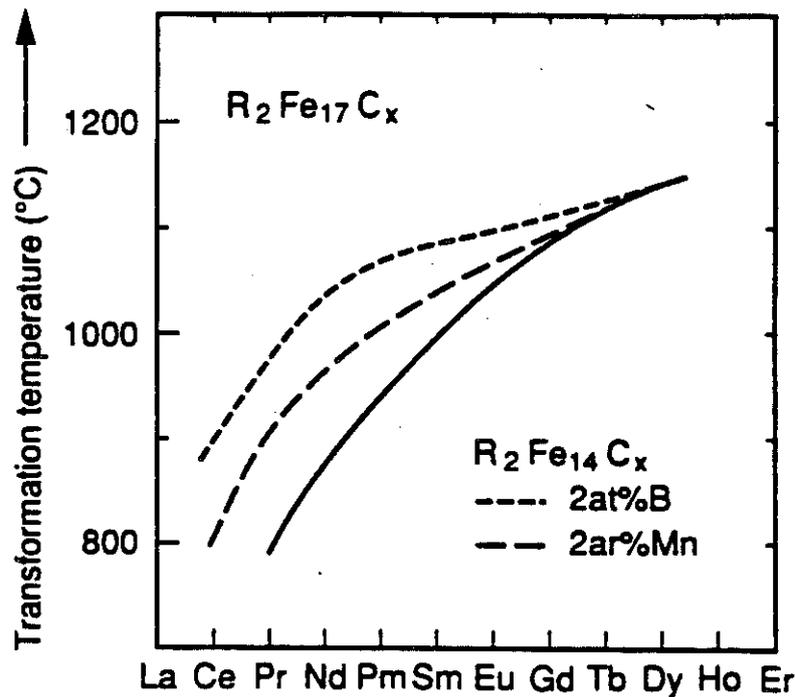


Figure V-1 : Domaines de stabilité des phases $R_2Fe_{17}C_x$ et $R_2Fe_{14}C$ [10].

II. Techniques d'élaboration

II.a. Synthèse par fusion à l'arc

La fusion à l'arc fut le premier procédé utilisé pour la synthèse de carbures de type $R_2Fe_{17}C_x$. Dans sa thèse Gueramian a étudié [9] les conditions de synthèse des composés $R_2Fe_{14}C$ et $R_2Fe_{17}C_x$. En particulier pour le système Gd-Fe-C il note que pour des recuits effectués à 1500K, seule la phase $Gd_2Fe_{17}C_x$ est stabilisée, alors que seuls des recuits à des températures inférieures à 1300K conduisent à la formation de la phase $Gd_2Fe_{14}C$. Par analyse thermique différentielle Gueramian a montré que la transformation de la phase tétragonale $Gd_2Fe_{14}C$ en phase rhomboédrique $Gd_2Fe_{17}C_x$ se fait à une température de $1408 \pm 10K$, valeur qui s'accorde tout à fait avec les températures de transformation déterminées par Buschow [10]. Conformément à la figure V-1, l'alliage $R_2Fe_{17}C_x$ formé doit être recuit à haute température, de 1173K à 1373K, puis trempé afin d'éviter sa transformation en $R_2Fe_{14}C$. Un léger excès de carbone est utilisé afin de compenser la perte de carbone par projection de particules au cours de la fusion à l'arc. C'est par ce procédé qu'ont été élaborés la plupart des carbures étudiés dans ce chapitre, ces échantillons nous ont été fournis par l'équipe du Pr. Buschow dans le cadre d'une collaboration.

I.b. Réaction solide-gaz

Dans la pratique, la synthèse de carbure $R_2Fe_{17}C_x$ par le procédé décrit précédemment ne permet d'accéder qu'à un remplissage partiel des sites interstitiels ($x = 1$ à $1,5$ C/formule). Ainsi, pour obtenir des composés saturés en carbone, nous avons envisagé des réactions solide-gaz à base d'hydrocarbure [11]. Cette voie a été également explorée par d'autres équipes, notamment au Trinity College de Dublin [12,13], en faisant réagir du méthane, du butane ou de l'acétylène sur l'alliage R_2Fe_{17} . Notre démarche a consisté à maximiser le rapport C/H tout en optimisant les conditions de réactivité.

Dans les premières expériences, nous avons utilisé un liquide vaporisé que nous avons fait réagir sur une poudre d'alliage R_2Fe_{17} . Ainsi, nous avons utilisé le benzène (C_6H_6) et le toluène (C_7H_8). Les lingotins d'alliages étaient préalablement broyés et tamisés, conduisant à une taille de grain moyenne de $25-30\mu m$. Ces réactions ont été réalisées dans un four clos de 2 litres de volume en régulant la température. La pression de vapeur utilisée était de l'ordre de $0,02$ Pa, la réaction était alors activée pendant plusieurs heures à température constante.

L'observation de la pression dans l'enceinte de réaction révèle une augmentation puis une stabilisation de la pression à deux ou trois fois la valeur initiale. Cette étape correspond à la formation de molécules H_2 résultant de la décomposition des cycles benzéniques. Une température de réaction excessive ($T > 773K$) conduit au dépôt de particules de carbone finement divisées sur l'alliage, lui-même essentiellement transformé en fer- α . Nous avons vu au chapitre III que c'est précisément au-dessus de $773K$ que sous hydrogène se produit la décomposition des composés R_2Fe_{17} en fer et hydrure de terre rare. Les réactions ont été effectuées sur des poudres d'alliage R_2Fe_{17} tamisées à $50\mu m$. Nous avons fait varier les temps de réaction de 2 à 24 heures. Nous avons remarqué que l'essentiel de la réaction intervient durant les 3 à 4 premières heures, aucune variation de pression n'étant observée ensuite.

Pour des températures de l'ordre de 743 à $753K$, nous avons obtenu des échantillons $R_2Fe_{17}C_x$ principalement monophasés avec quelques traces de fer en impuretés. Notons que cette gamme de température est aussi celle requise pour former Fe_3C à partir d'une poudre de fer et de benzène [14]. En revanche, les synthèses menées à plus basse température n'ont pas permis d'obtenir un carbure $R_2Fe_{17}C_x$ pur, seule une partie de l'échantillon est transformée.

La quantité de carbone insérée dans le réseau peut être estimée à environ 2,7 atomes par formule, résultat similaire à celui présenté par H. Sun dans sa thèse [13]. Nous n'avons pas remarqué de différence notable entre l'utilisation du toluène et celle du benzène, les réactions ayant un comportement similaire.

Certains des nombreux hydrocarbures testés nécessitent des précautions d'utilisation. Dans ce cas, les essais ont été effectués en ampoule de quartz scellée. Quelques 200 à 300 mg de poudre d'alliage R_2Fe_{17} sont alors mis en contact avec des hydrocarbures, solides ou liquides, lesquels se décomposent lors de l'activation thermique et réagissent avec l'alliage R_2Fe_{17} . L'ampoule de quartz est placée dans une balance de Faraday afin de suivre le déroulement de la réaction par analyse thermomagnétique.

La figure V-2 représente la courbe obtenue en faisant réagir Ho_2Fe_{17} avec l'antracène. On observe un point de Curie de l'ordre de 680K, valeur nettement supérieure à celle de l'alliage de départ ($\approx 330K$). Une seule transition est observée, ce qui atteste de la qualité de l'échantillon obtenu, pureté confirmée par la diffraction X.

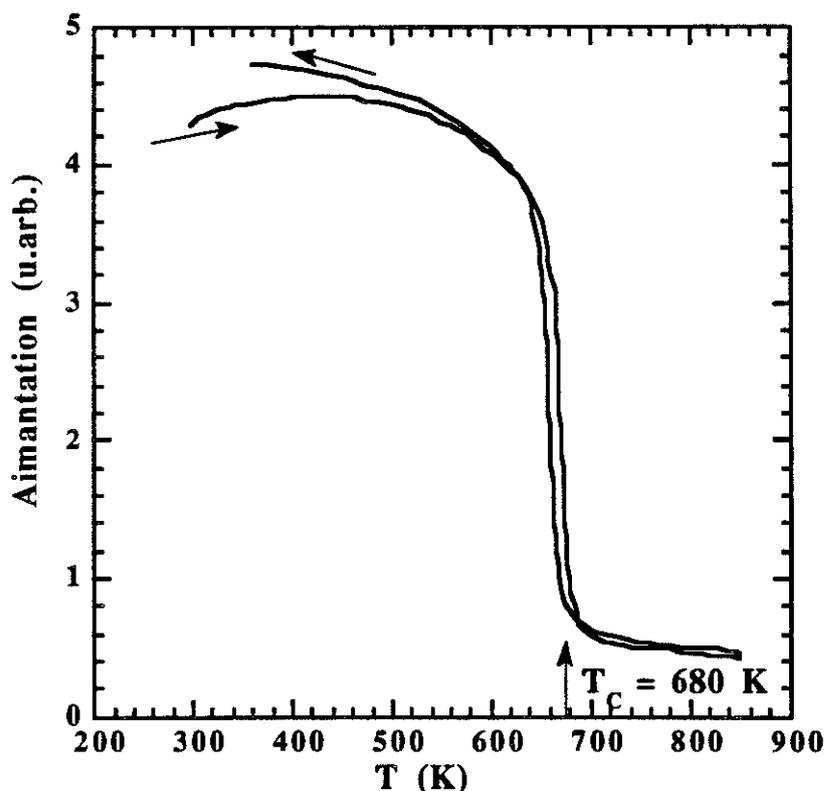


Figure V-2 : Etude thermomagnétique de la réaction de Ho_2Fe_{17} avec l'antracène. La transition magnétique observée correspond au point de Curie du carbure $Ho_2Fe_{17}C_x$ formé.

La figure V-3 montre en revanche deux transitions magnétiques, ce qui indique que l'alliage Ho_2Fe_{17} n'a pas été totalement transformé en carbure, la quantité d'antracène disposée dans l'ampoule étant volontairement insuffisante.

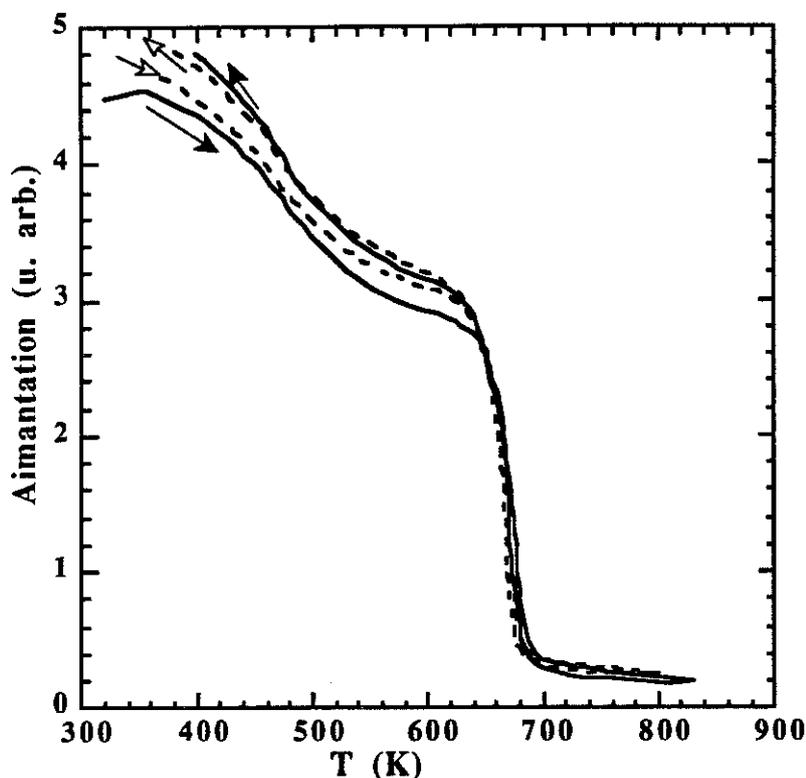


Figure V-3 : Etude thermomagnétique de la réaction de Ho_2Fe_{17} avec l'antracène. Les deux transitions magnétiques persistent y compris après un deuxième cycle thermique en pointillés : la réaction d'insertion de carbone est incomplète.

La transition observée à haute température ($T = 680K$) est caractéristique d'un composé $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$, et elle s'accorde avec la température de Curie observée par d'autres auteurs [13,15]. La transition observée à plus basse température est supérieure à celle de l'alliage Ho_2Fe_{17} , mais elle est de l'ordre de celle du composé $Ho_2Fe_{17}H_x$. Cette transition est assez étendue en température, ce qui correspond à la désorption progressive de l'hydrogène. Lorsque le mélange (poudre + hydrocarbure) est porté à trop haute température, on observe la décomposition du composé, produisant une forte quantité de fer- α , caractérisé par sa température de Curie : 1043K.

Nous ne décrivons pas ici l'essentiel des essais de carburation, ni de nitrocarburation (voir chapitre précédent) réalisés au laboratoire. Un article en cours de parution fait le point sur les multiples aspects de ces réactions [16].

III. Caractérisation structurale

III.a. Diffraction de rayons X

Zhong et al. [7] montrèrent que l'insertion de carbone dans les composés R_2Fe_{17} par fusion à l'arc pouvait faire passer les phases au terbium, yttrium, dysprosium et holmium de la symétrie hexagonale (Th_2Ni_{17}) à la symétrie rhomboédrique (Th_2Zn_{17}) sur les carbures $R_2Fe_{17}C_x$ (cf. figure V-4).

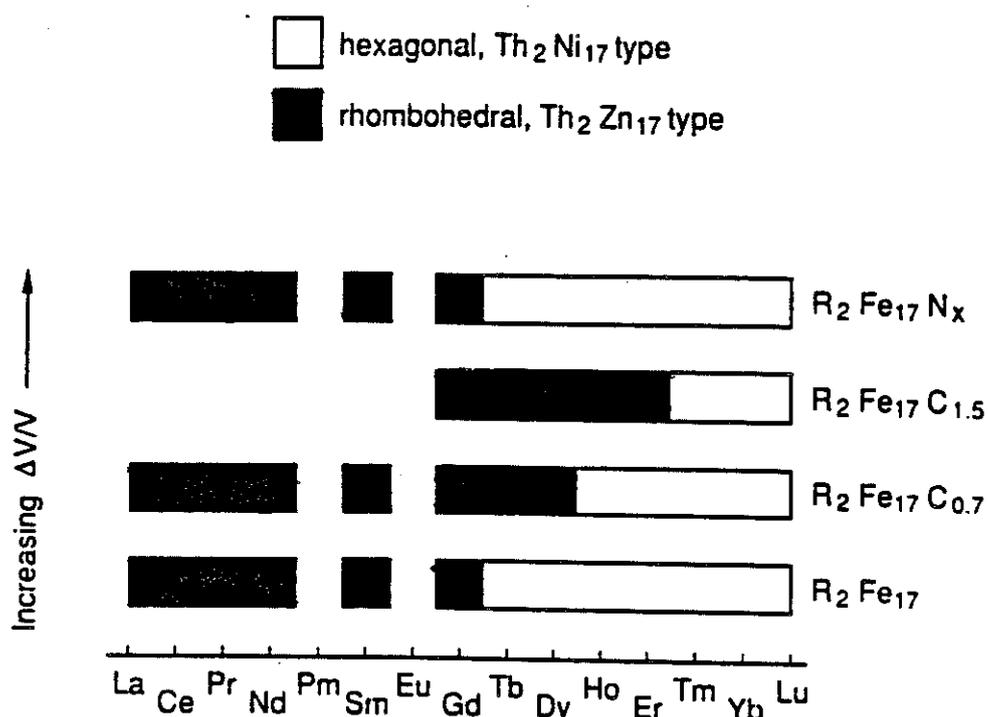


Figure V-4 : Représentation schématique de la structure adoptée par les composés R_2Fe_{17} et $R_2Fe_{17}C_x$ d'après Buschow [10].

La symétrie hexagonale $P6_3/mmc$ est observée pour les alliages R_2Fe_{17} où R est un élément de terre rare lourd, au-delà du gadolinium, de faible rayon atomique. La structure rhomboédrique type Th_2Zn_{17} est, quant à elle, plus stable pour les éléments de la première série des lanthanides, dont le rayon atomique est plus gros. Il semble donc que l'insertion de carbone a un rôle similaire à la substitution d'un élément de terre rare de première série par un élément de seconde série, en stabilisant la structure rhomboédrique type Th_2Zn_{17} . L'insertion de carbone comme celle d'azote induit une augmentation différentielle de la maille cristalline, qui s'effectue essentiellement dans le plan (001).

Les paramètres de maille des composés $R_2Fe_{17}C_x$ synthétisés par fusion à l'arc sont rassemblés dans le tableau V-1. L'augmentation volumique de la maille est de l'ordre de 6 à 7\AA^3 par atome de carbone inséré, valeur similaire à celle causée par l'insertion d'azote. Les caractéristiques des composés $Sm_2Fe_{17}C_{2,7}$ et $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$, synthétisés par réaction avec l'anthracène, sont aussi rassemblées dans le tableau V-1. On peut noter pour ces composés une plus forte expansion de la maille, indice d'une plus forte concentration en carbone.

Le carbone induit une transformation structurale : la structure Th_2Ni_{17} hexagonale est observée pour les faibles concentrations en carbone, et la structure rhomboédrique Th_2Zn_{17} est stabilisée pour de plus fortes concentrations en carbone. L'insertion de carbone dans le voisinage de l'élément de terre rare conduit à modifier la séquence d'empilement selon l'axe \bar{c} , obtenant un empilement type ABCABC... pour la structure rhomboédrique contre un empilement ABAB dans la structure hexagonale. Notons que cette transformation structurale n'est observée que sur les carbures élaborés par fusion à l'arc et recuits à haute température. Nous n'avons pas observé de transformation structurale sur les carbures que nous avons synthétisés par réaction d'alliage R_2Fe_{17} avec un hydrocarbure (cf. $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$ tableau V-1). Bien que cette technique permette d'insérer une plus grande quantité de carbone dans le réseau, la symétrie hexagonale du composé R_2Fe_{17} est conservée sur le carbure. Il est probable que les températures de traitement jouent un rôle déterminant, les hautes températures utilisées ($\approx 1373\text{K}$) pour les recuits post fusion à l'arc permettant aux éléments métalliques Fe, R de se réarranger en fonction du taux de carbone donnant lieu à la transformation structurale.

En revanche, l'insertion de carbone à partir d'hydrocarbures est réalisée à des températures allant de 673 à 713K, trop basses pour permettre la diffusion d'atomes lourds (lanthanide ou fer) et empêchant la transformation structurale. L'importance de la température à laquelle s'effectue la synthèse permet aussi d'expliquer qu'aucune transformation structurale n'est observée sur les nitrures, eux aussi élaborés à basse température, 400 à 500°C.

Utilisant la microscopie électronique à haute résolution et la diffraction électronique, Coene et al. [17-19] ont étudié en détail les défauts structuraux dans les composés $Y_2Fe_{17}C_x$. Ils montrèrent que l'organisation des paires de substitution est partiellement désordonnée et que la symétrie hexagonale type Th_2Ni_{17} qui ressort d'un cliché de poudre aux rayons X n'est pas respectée localement. Ce désordre local des substitutions d'yttrium par des paires de fer conduit dans les composés $Y_2Fe_{17}C_x$ à des

défauts structuraux (fautes d'empilements, parois d'antiphases etc ...). Ces auteurs observent alors localement des couches de phase type YFe_{12} et des séquences d'empilement correspondant à la symétrie 2-17 rhomboédrique. Hu et al. [20] avaient déjà remarqué les relations étroites qui existent entre les structures Th_2Ni_{17} et $ThMn_{12}$.

Tableau V-1 : Paramètres structuraux et magnétiques des composés $R_2Fe_{17}C_x$

Composés	a (Å)	b (Å)	V (Å)	structure	T _C (K)	Anisotropie (axe facile)
$Ce_2Fe_{17}C_{0,6}$	8,588	12,42	784	Th_2Zn_{17}	291	plan
$Pr_2Fe_{17}C_{0,7}$	8,619	12,483	803	Th_2Zn_{17}	370	plan
$Nd_2Fe_{17}C_{0,7}$	8,628	12,483	805	Th_2Zn_{17}	445	plan
$Sm_2Fe_{17}C$	8,642	12,467	806	Th_2Zn_{17}	485	axe c
$Sm_2Fe_{17}C=2,7$	8,751•	12,57•	834•	Th_2Zn_{17}	668	axe c
$Gd_2Fe_{17}C^*$	8,627*	12,47*	803*	Th_2Zn_{17}	582*	plan
$Tb_2Fe_{17}C^*$	8,602*	12,46*	798*	Th_2Zn_{17}	537*	plan
$Dy_2Fe_{17}C^*$	8,585*	12,45*	795*	Th_2Zn_{17}	504*	plan
$Ho_2Fe_{17}C_{1,4}$	8,595	12,476	798	Th_2Zn_{17}	548	plan
$Ho_2Fe_{17}C=2,7$	8,605•	8,40•	540•	Th_2Ni_{17}	677	plan
$Er_2Fe_{17}C^*$	8,538*	8,331*	526*	Th_2Ni_{17}	488*	TRS=111*
$Tm_2Fe_{17}C^*$	8,524*	8,321*	524*	Th_2Ni_{17}	498*	TRS=180*
$Yb_2Fe_{17}C^*$	8,517*	8,323*	523*	Th_2Ni_{17}	477*	plan
$Lu_2Fe_{17}C^*$	8,487*	8,321*	519*	Th_2Ni_{17}	490*	plan
$Y_2Fe_{17}C_x$	8,589	12,450	795	Th_2Zn_{17}	502	plan
$Th_2Fe_{17}C_{1,2}$	8,697	12,518	820	Th_2Zn_{17}	459	plan

* d'après Buschow [10]

• échantillons élaborés par réaction avec l'anthracène

Ces défauts structuraux sont le reflet des fortes contraintes exercées par le carbone sur le réseau cristallin, ils indiquent que la transformation de phase observée dans les carbures de la symétrie hexagonale à la symétrie rhomboédrique ne se fait pas de manière directe mais passe par l'introduction de nombreuses fautes d'empilement avant transformation dans la structure Th_2Ni_{17} .

III.b. Diffraction neutronique

La localisation du carbone sur le site octaédrique 9e a été effectuée par Haije et al. [21] à partir de diffraction neutronique sur poudre. Ces auteurs avaient porté leurs efforts sur les composés à base de lanthanides de la seconde série tels que $Tb_2Fe_{17}C$, $Dy_2Fe_{17}C$ ou même $Y_2Fe_{17}C$. Dans un premier temps, nous présentons ici une étude des composés $Nd_2Fe_{17}C_x$ et $Pr_2Fe_{17}C_x$ à base d'éléments de terre rare légers, afin de vérifier la localisation du carbone et nous insistons sur l'analyse des liaisons carbone-élément métallique (R ou Fe).

Sur des composés $Ho_2Fe_{17}C_x$ nous analyserons alors le domaine de composition en carbone dans lequel se produit la transition hexagonal-rhomboédrique (type Th_2Ni_{17} à Th_2Zn_{17}). Enfin nous traitons le cas des composés $Th_2Fe_{17}C_x$ pour lesquels la structure type R_2Fe_{17} peut être déstabilisée par l'insertion de carbone et se transformer en une nouvelle phase $ThFe_{11}C_x$.

III.b.1. Localisation du carbone dans les composés $R_2Fe_{17}C_x$

Notre analyse par diffraction neutronique des composés $Nd_2Fe_{17}C_x$ et $Pr_2Fe_{17}C_x$ confirme les résultats de Haije et al. [21,22] et conduit à une occupation exclusive par le carbone du site pseudo octaédrique 9e, (cf. tableau V-2 à V-5). Par exemple, dans $Nd_2Fe_{17}C_{0,7}$, ce site comporte quatre atomes de fer voisins : 2 Fe(18f) à 1,85Å et 2 Fe(18h) à 1,94Å ainsi que deux atomes de néodyme à 2,49Å. Les liaisons R-C sont donc plus fortes que celles rencontrées dans les carbures binaires d'éléments de terre rare [23]. Pour NdC_2 de structure CaC_2 , on a $d(Nd-C) = 2,55Å$ et $2,78Å$ et $d(Nd-C) = 2,76Å$ dans Nd_2C_3 . Les carbures d'éléments de terre rare sont des composés réfractaires, très stables, à haute température de fusion (2533K pour NdC_2 et 2528K pour PrC_2). Les liaisons Fe-C dans les composés $R_2Fe_{17}C_x$ sont elles aussi fortes puisque les distances Fe-C mesurées sont similaires à celles observées dans les carbures de fer : dans Fe_3C , $d(Fe1-C) = 1,99Å$ et $d(Fe2-C) = 2,04Å$ [24,25] ; des distances similaires sont observées dans le carbure de Hägg Fe_5C_2 . Les distances R-C observées sur les composés $R_2Fe_{17}C_x$ sont encore plus courtes que celles observées dans les binaires R-C, les liaisons Fe-C sont, elles, aussi fortes que dans les binaires, ce qui explique la stabilité relative des carbures $R_2Fe_{17}C_x$ par rapport en particulier aux composés métastables $R_2Fe_{17}N_x$ dans lesquels seules les liaisons Fe-N sont fortes. Le carbone est donc fortement lié au fer comme à l'élément de terre rare.

L'affinement de structure révèle que le taux de carbone inséré dans le réseau est inférieur à la quantité utilisée au cours de la fusion à l'arc : 0,5 et 0,2 atome de carbone

par formule contre une stoechiométrie souhaitée de $Nd_2Fe_{17}C_{0,8}$ et $Pr_2Fe_{17}C_{0,7}$ respectivement. Cet effet a aussi été observé sur les composés $Ho_2Fe_{17}C_x$ et $Th_2Fe_{17}C_x$ et illustre la difficulté de maîtriser précisément la stoechiométrie de ces carbures lors des synthèses par fusion à l'arc. Signalons que d'après Zhong et al. [7], la teneur maximale en carbone dans les composés R_2Fe_{17} au cérium, praséodyme et néodyme est de l'ordre de 1 atome de carbone par formule, valeur inférieure à la solubilité observée pour les composés à base d'éléments de terre rare plus lourds (Ex : $x_{max}=1,6C/formule$ pour $Er_2Fe_{17}C_x$ et $Ho_2Fe_{17}C_x$ [21]).

Tableau V-2 : Paramètres structuraux de $Pr_2Fe_{17}C_{0,8}$ (R-3m) :

$$a = 8,629(1)\text{\AA} \quad c = 12,533(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 1,522\text{\AA}) \quad T = 2K \quad R_p = 2,8\%; \quad R_{wp} = 3,6\%; \quad R_{Mag} = 6,4\%; \quad R_{exp} = 0,9\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Pr	6c	0	0	0,3418 (10)	0	100	2,7 (2)
Fe (1)	6c	0	0	0,0967 (4)	0	100	2,6 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	1,8 (2)
Fe (3)	18f	0,2889 (3)	0	0	0	100	1,8 (2)
Fe (4)	18h	0,5026 (2)	0,4974 (2)	0,1556 (3)	0	100	1,8 (2)
C	9e	0,5	0	0	0,3	6 (1)	-

Tableau V-3 : Paramètres structuraux de $Pr_2Fe_{17}C_{0,8}$ (R-3m)

$$a = 8,620(1)\text{\AA} \quad c = 12,483(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,478\text{\AA}) \quad T = 300K \quad R_p = 2,9\%; \quad R_{wp} = 3,8\%; \quad R_{Mag} = 5,7\%; \quad R_{exp} = 0,8\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Pr	6c	0	0	0,3544 (10)	0,55	100	1,2 (2)
Fe (1)	6c	0	0	0,0919 (4)	0,55	100	1,2 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,55	100	1,2 (1)
Fe (3)	18f	0,2871 (3)	0	0	0,55	100	1,2 (1)
Fe (4)	18h	0,5059 (3)	0,4941 (3)	0,1548 (3)	0,55	100	1,2 (1)
C	9e	0,5	0	0	1,1	6 (1)	-

Les diffractogrammes observés et calculés du composé $Nd_2Fe_{17}C_{0,7}$ à température ambiante sont représentés à titre d'exemple sur la figure V-5.

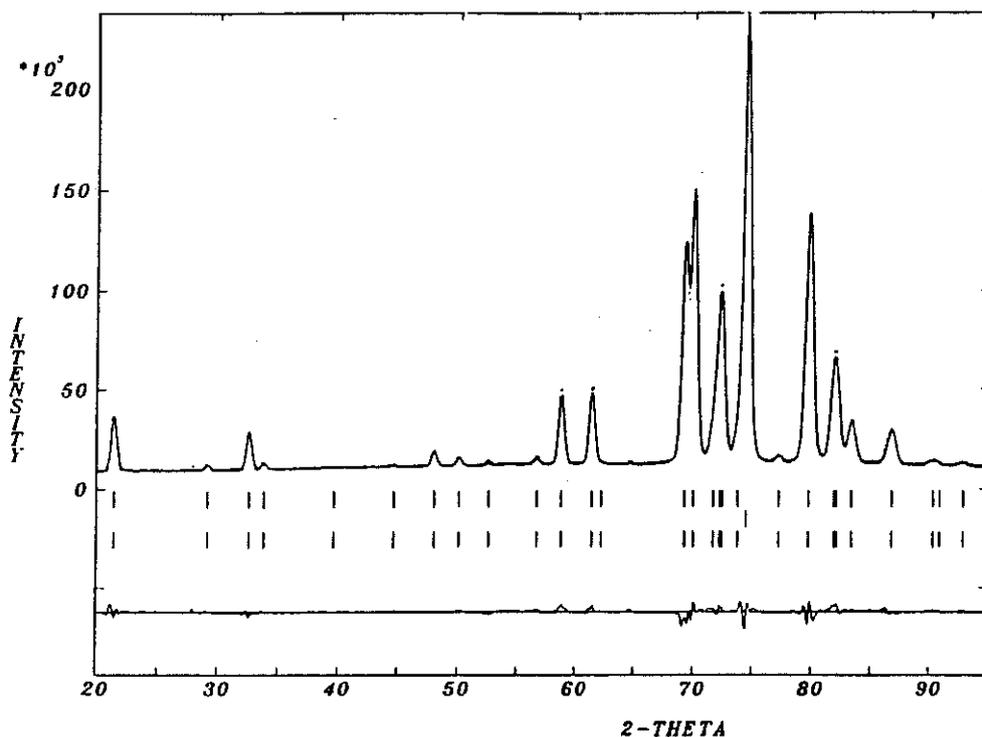


Figure V-5 : Diffractogramme de Nd₂Fe₁₇C_{0,7} à 300K (DN5 $\lambda=2,478\text{\AA}$)

Tableau V-4 : Paramètres structuraux de Nd₂Fe₁₇C_{0,7} (R-3m)

$a = 8,607(1)\text{\AA}$ $c = 12,487(1)\text{\AA}$

DN5 ($\lambda = 1,522\text{\AA}$) T = 2K $R_p = 3,7\%$; $R_{wp} = 5,1\%$; $R_{Mag} = 4,5\%$; $R_{exp} = 1,1\%$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Nd	6c	0	0	0,3411 (10)	0	100	3,2 (2)
Fe (1)	6c	0	0	0,0956 (5)	0	100	2,8 (3)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	1,9 (1)
Fe (3)	18f	0,2888 (4)	0	0	0	100	1,9 (1)
Fe (4)	18h	0,5023 (3)	0,4977 (3)	0,1559 (4)	0	100	1,9 (1)
C	9e	0,5	0	0	0,3 (2)	16 (1)	-

L'analyse des diagrammes de diffraction neutronique des composés R₂Fe₁₇C_x conduit à température ambiante à un coefficient de Debye-Waller de 1,2 \AA pour le carbone, valeur similaire à l'agitation thermique généralement observée sur les composés R₂Fe₁₄C. Il ne semble pas y avoir de différence majeure entre l'agitation thermique du carbone dans ces deux structures bien qu'il soit situé dans deux sites différents : un prisme trigonal dans R₂Fe₁₄C et un octaèdre déformé dans R₂Fe₁₇C_x. Les coefficients de Debye-Waller affinés sur les éléments métalliques (Fe, R) sont du même ordre que ceux précédemment déterminés sur les composés R₂Fe₁₇, R₂Fe₁₇H_x ou R₂Fe₁₇N_x.

Tableau V-5 : $Nd_2Fe_{17}C_{0,7}$ (R-3m)

$$a = 8,628(1)\text{\AA} \quad c = 12,483(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,478\text{\AA}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 2,7\%; \quad R_{wp} = 3,5\%; \quad R_{Mag} = 6,9\%; \quad R_{exp} = 0,7\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Nd	6c	0	0	0,3440 (6)	0,54	100	1,5 (2)
Fe (1)	6c	0	0	0,0963 (4)	0,54	100	1,0 (3)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,54	100	1,0 (3)
Fe (3)	18f	0,2854 (3)	0	0	0,54	100	1,0 (3)
Fe (4)	18h	0,5041 (3)	0,4959 (3)	0,1550 (3)	0,54	100	1,0 (3)
C	9e	0,5	0	0	1,3 (1)	16 (1)	-

III.b.2. Transformation structurale : le cas de $Ho_2Fe_{17}C_x$

Nous avons choisi l'holmium comme référence pour tester la transformation structurale observée sur les composés $R_2Fe_{17}C_x$ où R est un élément de la seconde série des lanthanides. Nous avons étudié trois échantillons de composition nominale : $Ho_2Fe_{17}C_{0,7}$, $Ho_2Fe_{17}C_{1,2}$ et $Ho_2Fe_{17}C_{1,4}$, afin d'étudier le domaine de composition $x = 0,8$ à $1,2$ dans lequel s'effectue selon Haïje [21] la transformation structurale. L'analyse de l'échantillon $Ho_2Fe_{17}C_{0,7}$ a révélé la présence de deux phases de type $Ho_2Fe_{17}C_x$, l'une hexagonale, l'autre rhomboédrique. En revanche, les deux autres compositions étudiées ($Ho_2Fe_{17}C_{1,2}$ et $Ho_2Fe_{17}C_{1,4}$) sont uniquement constituées de la phase rhomboédrique type Th_2Zn_{17} (Voir Tableau V-6 à V-9). L'affinement de la teneur en carbone réellement inséré dans la structure est de $1,2$ et $0,96$ C/formule pour les compositions nominales $Ho_2Fe_{17}C_{1,4}$ et $Ho_2Fe_{17}C_{1,2}$. On observe donc ici encore une concentration de carbone dans le composé inférieure à la proportion soumise à la fusion à l'arc.

Tableau V-6 : Paramètres structuraux de $Ho_2Fe_{17}C_{1,2}$ (R-3m)

$$a = 8,535(1)\text{\AA} \quad c = 12,390(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,478\text{\AA}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 3,1\%; \quad R_{wp} = 4,0\%; \quad R_{Mag} = 5,4\%; \quad R_{exp} = 1,2\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Ho	6c	0	0	0,3416 (6)	0,6	100	4,4 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0963 (6)	0,6	100	2,3 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	2,0 (1)
Fe (3)	18f	0,2850 (6)	0	0	0,6	100	1,2 (1)
Fe (4)	18h	0,5029 (3)	0,4971 (3)	0,1578 (4)	0,6	100	1,3 (1)
C	9e	0,5	0	0	1,0 (1)	32 (1)	-

Tableau V-7 : Paramètres structuraux de $Ho_2Fe_{17}C_{1,2}$ (R-3m) $a = 8,592(1)\text{\AA}$ $c = 12,500(1)\text{\AA}$ DN5 ($\lambda = 2,495\text{\AA}$) $T = 2\text{K}$ $R_p = 4,6\%$; $R_{wp} = 6,3\%$; $R_{Mag} = 6,3\%$; $R_{exp} = 1,2\%$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Ho	6c	0	0	0,3442 (4)	0	100	-9,1 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0959 (7)	0	100	3,4 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	2,7 (1)
Fe (3)	18f	0,2867 (6)	0	0	0	100	1,8 (1)
Fe (4)	18h	0,5050 (5)	0,4950 (5)	0,1606 (5)	0	100	1,8 (1)
C	9e	0,5	0	0	0	32 (1)	-

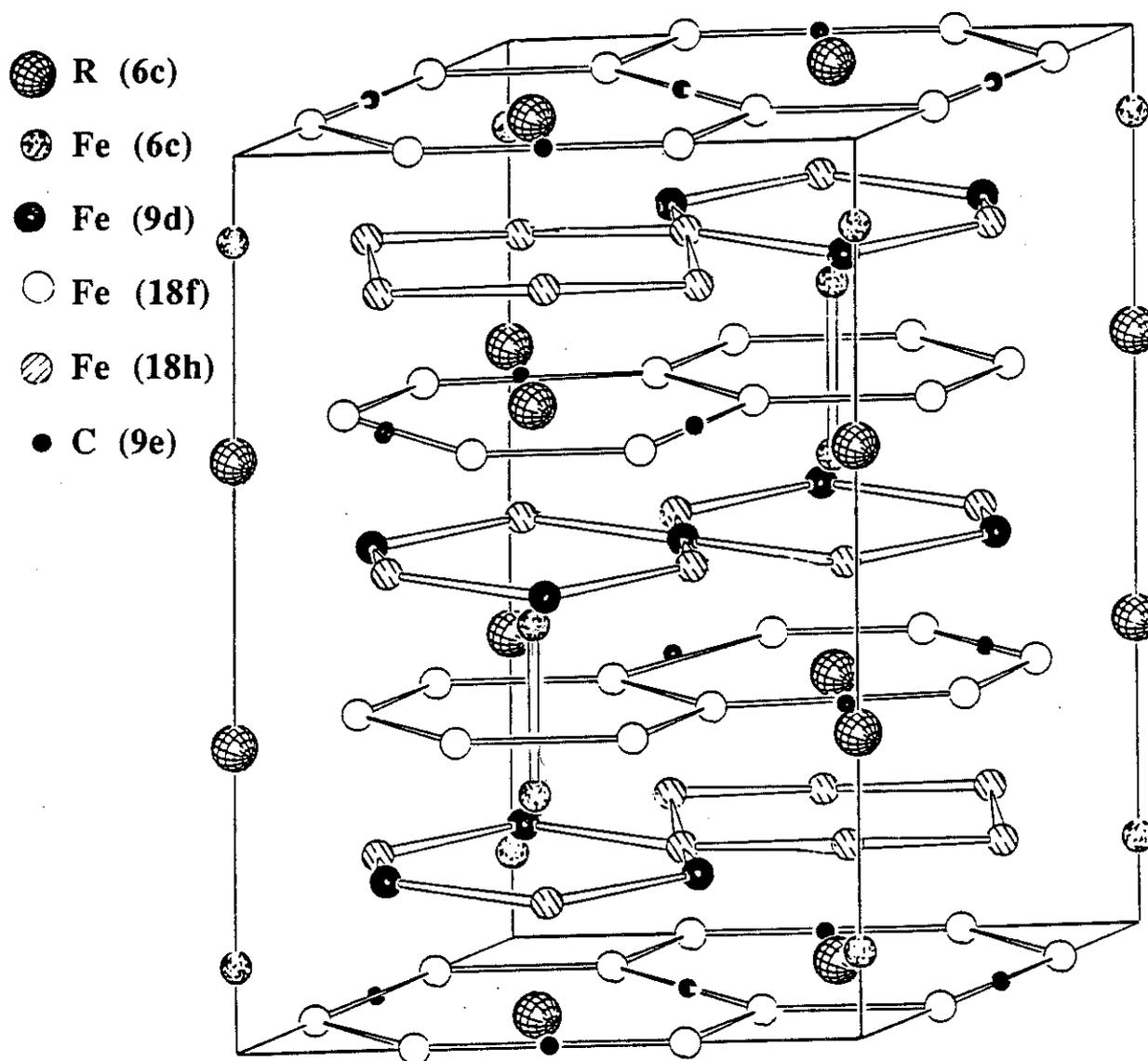
Figure V-6 : Structure rhomboédrique des composés $R_2Fe_{17}C_3$.

Tableau V-8 : Paramètres structuraux de $Ho_2Fe_{17}C_{1,4}$ (R-3m)

$$a = 8,540(1)\text{\AA} \quad c = 12,393(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,495\text{\AA}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 3,0\%; \quad R_{wp} = 3,9\%; \quad R_{Mag} = 5,9\%; \quad R_{exp} = 1,2\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Ho	6c	0	0	0,3421 (6)	0,6	100	-4,4 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0937 (6)	0,6	100	2,6 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	2,2(1)
Fe (3)	18f	0,2848 (6)	0	0	0,6	100	1,3 (1)
Fe (4)	18h	0,5027 (3)	0,4973 (3)	0,1579 (4)	0,6	100	1,4 (1)
C	9e	0,5	0	0	1,0	40 (1)	-

Tableau V-9 : Paramètres structuraux de $Ho_2Fe_{17}C_{1,4}$ (R-3m)

$$a = ,601(1)\text{\AA} \quad c = 12,504(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,495\text{\AA}) \quad T = 2\text{K} \quad R_p = 4,4\%; \quad R_{wp} = 6,1\%; \quad R_{Mag} = 6,4\%; \quad R_{exp} = 1,3\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Ho	6c	0	0	0,3429 (5)	0	100	-9,1 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0959 (8)	0	100	3,3 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	2,7 (1)
Fe (3)	18f	0,2852 (6)	0	0	0	100	1,6 (1)
Fe (4)	18h	0,5060 (7)	0,4940 (7)	0,1611 (6)	0	100	1,7 (1)
C	9e	0,5	0	0	0	40 (1)	-

Ces résultats nous enseignent que les composés $Ho_2Fe_{17}C_x$, synthétisés par fusion à l'arc et recuits à 1100°C , adoptent la symétrie rhomboédrique dès $x = 0,96$. De plus, l'accord entre les spectres de diffraction neutronique observés et calculés sur la base d'une structure type Th_2Zn_{17} idéale est bon. Cela laisse supposer que les composés $R_2Fe_{17}C_x$ de symétrie rhomboédrique présentent peu ou pas de fautes d'empilement, alors que la forme hexagonale comprend de nombreux et divers défauts structuraux.

Un bon accord est obtenu entre le calcul et l'expérience pour les raies de Bragg de la phase rhomboédrique du composé $Ho_2Fe_{17}C_{0,7}$, inversement le piètre affinement de la phase hexagonale semble indiquer que la description dans cette forme structurale ne représente qu'une structure moyenne qui s'écarte significativement de la structure hexagonale idéale type Th_2Ni_{17} . Un affinement complet du diagramme de diffraction neutronique n'a pas été possible sur le composé $Ho_2Fe_{17}C_{0,7}$, la coexistence des deux variétés allotropiques augmentant considérablement le nombre de paramètres à affiner.

Cette étude par diffraction neutronique nous a permis de montrer que dès $x = 0,7$, une faible partie des composés $Ho_2Fe_{17}C_x$ adopte la structure rhomboédrique schématisée figure V-6 et que pour $x = 0,96$ et au-delà seule la phase rhomboédrique est stable. Nous sommes donc amenés à repréciser le domaine de concentration dans lequel s'effectue la transformation structurale pour les alliages $Ho_2Fe_{17}C_x$ synthétisés à haute température : $x \in [0,7 ; 0,96[$.

III.b.3. Limite supérieure de stabilité des composés $Th_2Fe_{17}C_x$

Étudiant le système $Th_2Fe_{17}C$, Jacobs et al. ont montré [26] que la structure $Th_2Fe_{17}C_x$ rhomboédrique était stable jusqu'à $x = 1$ à 1,5 environ et qu'au-delà de cette limite, un nouveau composé était formé. Nous avons donc étudié de manière systématique la série $Th_2Fe_{17}C_x$ de $x = 0$ à 1,5. L'évolution des paramètres de maille avec la teneur en carbone est présentée sur les figures V-7 à V-9. On observe une augmentation linéaire de ces paramètres a , c et du volume jusqu'à environ 1,2 atome par formule. Au-delà de $x=1,2$, on note une déviation significative à la linéarité et l'insertion de carbone induit une forte augmentation du volume de la maille. Dans les composés $Th_2Fe_{17}C_x$, comme dans les composés $R_2Fe_{17}C_x$, le carbone s'insère dans les sites 9e à six voisins, 2Th et 4Fe. L'affinement de structure du composé $Th_2Fe_{17}C_{1,5}$ révèle la coexistence de deux phases, l'une que l'on identifie comme de type $ThFe_{11}C_x$ et l'autre étant $Th_2Fe_{17}C_{1,25}$. Les composés $Th_2Fe_{17}C_x$, pour $x < 1,2$, sont tous des composés monophasés (sans phase type $ThFe_{11}C_x$).

Tableau V-10 : Paramètres structuraux de $Th_2Fe_{17}C_{0,3}$ à 2K

Atome	Site	x	y	z	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3396 (6)	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0929 (4)	100	2,46 (16)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	100	2,11 (16)
Fe(3)	18f	0,2856 (3)	0	0	100	1,79 (10)
Fe(4)	18h	0,5015 (2)	0,4985 (2)	0,1567 (3)	100	1,61 (13)
C	9e	0,5000	0	0	9 (1)	-

L'étude par diffraction neutronique nous permet donc de conclure que la limite de solubilité du carbone dans les alliages $Th_2Fe_{17}C_x$ est de $x = 1,25$ C/formule, valeur qui correspond à celle qui provoque un écart à la linéarité sur les courbes V-7 à V-9. Il semble que, au-delà de cette concentration, l'insertion de carbone supplémentaire augmente tellement le réseau cristallin que celui-ci tend à se réorganiser en formant une nouvelle phase $ThFe_{11}C_x$ de type $BaCd_{11}$ [26,27]. Nous verrons au chapitre X que la

transformation de la phase Th₂Fe₁₇C_x en une phase de ThFe₁₁C_x se traduit par un réarrangement atomique autour du carbone, provoqué par un renforcement des liaisons Fe-C aux dépens des liaisons Th-C.

Tableau V-11 : Paramètres structuraux de Th₂Fe₁₇C_{0,6} à 2K

Atome	Site	x	y	z	n (%)	M (μ _B)
Th	6c	0	0	0,3430 (6)	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0953 (4)	100	3,17 (14)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	100	2,11 (13)
Fe(3)	18f	0,2844 (3)	0	0	100	1,81 (11)
Fe(4)	18h	0,5018 (2)	0,4982 (2)	0,1562 (3)	100	1,76 (11)
C	9e	0,5000	0	0	21 (1)	-

Tableau V-12 : Paramètres structuraux de Th₂Fe₁₇C_{0,9} à 2K

Atome	Site	x	y	z	n (%)	M (μ _B)
Th	6c	0	0	0,3406 (8)	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0965 (5)	100	2,86 (18)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	100	2,23 (16)
Fe(3)	18f	0,2843 (4)	0	0	100	1,83 (12)
Fe(4)	18h	0,5025 (3)	0,4975 (3)	0,1567 (4)	100	1,79 (12)
C	9e	0,5000	0	0	38 (1)	-

Tableau V-13 : Paramètres structuraux de Th₂Fe₁₇C_{1,2} à 2K

Atome	Site	x	y	z	n (%)	M (μ _B)
Th	6c	0	0	0,3409 (7)	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0960 (5)	100	2,91 (15)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	100	2,43 (15)
Fe(3)	18f	0,2830 (4)	0	0	100	1,97 (10)
Fe(4)	18h	0,5027 (2)	0,4973 (2)	0,1557 (4)	100	1,81 (10)
C	9e	0,5000	0	0	36 (1)	-

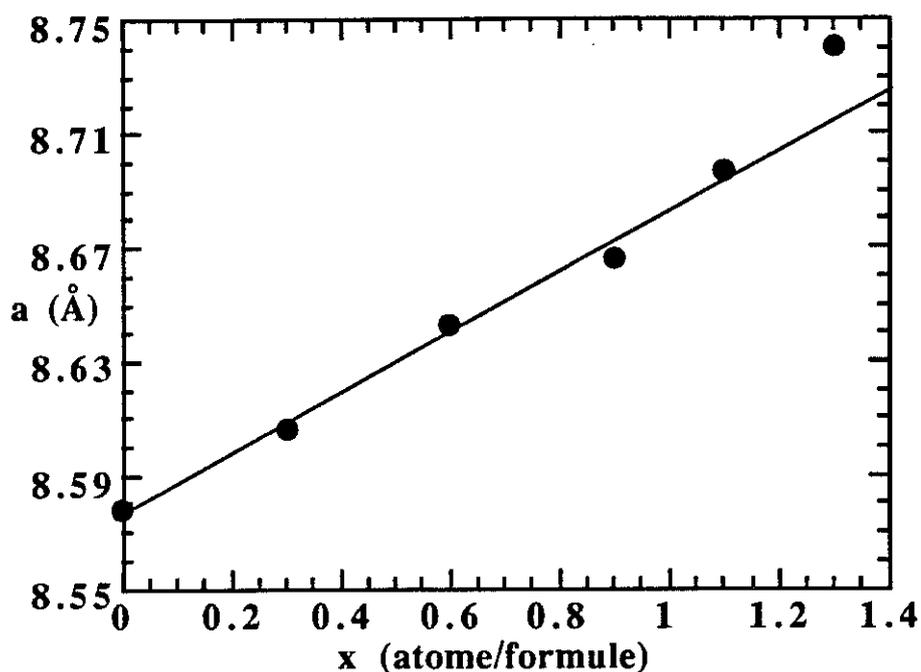


Figure V-7 : Evolution du paramètre de maille a avec la concentration en carbone dans les composés $Th_2Fe_{17}C_x$.

Tableau V-14 : Paramètres structuraux de " $Th_2Fe_{17}C_{1,5}$ " à 2K

Atome	Site	x	y	z	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3425(10)	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0953 (6)	100	3,00 (22)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	100	2,37 (21)
Fe(3)	18f	0,2825 (5)	0	0	100	1,83 (15)
Fe(4)	18h	0,5028 (4)	0,4972 (4)	0,1555 (5)	100	1,94 (16)
C	9e	0,5000	0	0	41 (1)	--

Tableau V-15 : Paramètres structuraux de $Th_2Fe_{17}C_{0,3}$ à 300K

Atome	Site	x	y	z	B (Å^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3424 (8)	0,5 (3)	100	0
Fe(1)	6c	0	0	0,0936 (5)	0,6	100	0,70 (15)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	0,70 (15)
Fe(3)	18f	0,2820 (4)	0	0	0,4 (2)	100	0,70 (15)
Fe(4)	18h	0,5033 (3)	0,4967 (3)	0,1576 (4)	0,4 (2)	100	0,70 (15)
C	9e	0,5	0	0	0,6	9 (1)	-

Tableau V-16 : Paramètres structuraux de $Th_2Fe_{17}C_{0,6}$ à 300K

Atome	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3452 (7)	0,6	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0936 (5)	0,6	100	1,20 (09)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	1,20 (09)
Fe(3)	18f	0,2843 (4)	0	0	0,6	100	1,20 (09)
Fe(4)	18h	0,5039 (3)	0,4960 (3)	0,1583 (4)	0,6	100	1,20 (09)
C	9e	0,5	0	0	0,6	21 (1)	-

Tableau V-17 : Paramètres structuraux de $Th_2Fe_{17}C_{0,9}$ à 300K

Atome	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3412 (8)	0,6	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0939 (6)	0,6	100	0,97 (10)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	0,97 (10)
Fe(3)	18f	0,2792 (4)	0	0	0,6	100	0,97 (10)
Fe(4)	18h	0,5041 (3)	0,4959 (3)	0,1546 (4)	0,6	100	0,97 (10)
C	9e	0,5	0	0	0,6	30 (1)	-

Tableau V-18 : Paramètres structuraux de $Th_2Fe_{17}C_{1,2}$ à 300K

Atome	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3481 (6)	0,6	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0943 (4)	0,6	100	1,46 (6)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	1,46 (6)
Fe(3)	18f	0,2817 (3)	0	0	0,6	100	1,46 (6)
Fe(4)	18h	0,5045 (2)	0,4955 (2)	0,1619 (3)	0,6	100	1,46 (6)
C	9e	0,5	0	0	0,6	36 (1)	-

Tableau V-19 : Paramètres structuraux de $Th_2Fe_{17}C_{1,5}$ à 300K

Atome	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3457 (8)	0,6	100	-
Fe(1)	6c	0	0	0,0927 (6)	0,6	100	1,37 (11)
Fe(2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	1,37 (11)
Fe(3)	18f	0,2810 (5)	0	0	0,6	100	1,37 (11)
Fe(4)	18h	0,5045 (3)	0,4955 (3)	0,1594 (5)	0,6	100	1,37 (11)
C	9e	0,5	0	0	0,6	39 (1)	-

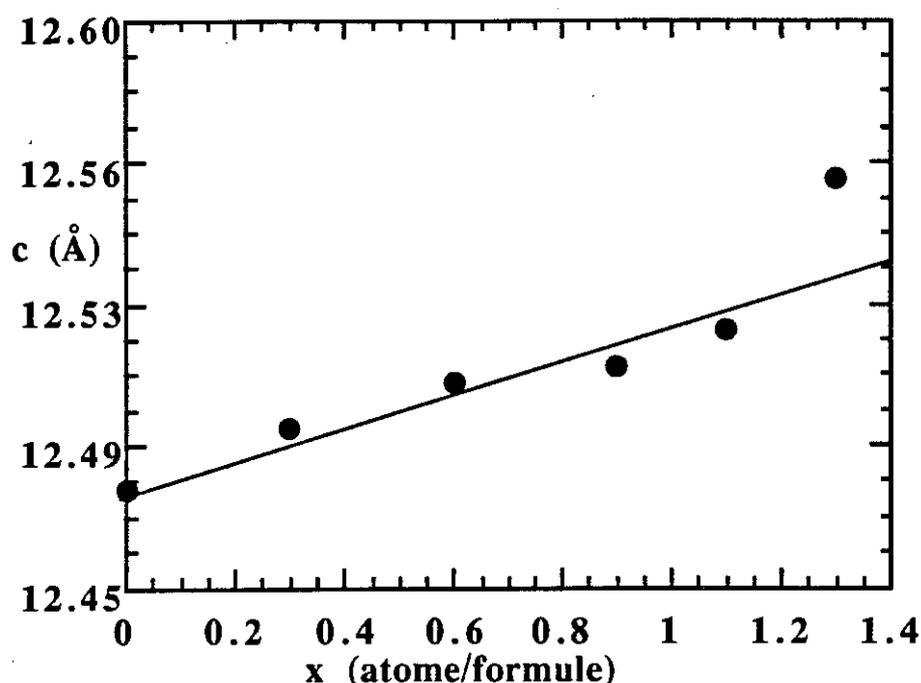


Figure V-8 : Evolution du paramètre de maille c avec la concentration en carbone dans les composés $Th_2Fe_{17}C_x$.

Tableau V-20 : Résidus d'affinements pour les composés $Th_2Fe_{17}C_x$ étudiés à 300K sur DN5 ($\lambda = 2,478\text{\AA}$).

x (at/u.f.) nominale affinée		a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	R _{exp} (%)	R _D (%)	R _B (%)	R _M (%)
x=0	0	8,578 (1)	12,476 (1)	795	1,53	7,91	5,38	-----
x=0,3	0,28 (4)	8,606 (1)	12,492 (1)	801	1,95	10,5	7,82	7,9
x=0,6	0,62 (1)	8,643 (1)	12,504 (1)	808	2,10	10,7	6,35	6,86
x=0,9	0,91 (4)	8,666 (1)	12,508 (1)	814	1,23	12,6	11,0	14,9
x=1,2	1,10 (5)	8,697 (1)	12,518 (1)	820	1,94	8,63	3,36	5,19
x=1,5	1,25 (4)	8,741 (1)	12,558 (1)	831	3,50	10,6	5,84	9,87

Ici, les distances Fe-C augmentent légèrement avec la teneur en carbone :

$$d(\text{Fe}(18h)\text{-C}) = 1,88\text{\AA} \text{ pour } x = 0,3 \text{ à } 1,91\text{\AA} \text{ pour } x = 1,25$$

$$d(\text{Fe}(18f)\text{-C}) = 1,97\text{\AA} \text{ pour } x = 0,3 \text{ à } 2,00\text{\AA} \text{ pour } x = 1,25.$$

Elles restent similaires à celles observées dans la cémentite (Fe_3C). Les distances Th-C sont elles aussi sensibles au taux de carbone, $d(\text{Th-C}) = 2,49\text{\AA}$ pour $x = 0,3$ à $2,53\text{\AA}$

pour $x = 1,25$. Ces valeurs restent cependant inférieures de 0,2 à 0,15Å à celles observées sur ThC ($d(Th-C) = 2,67\text{Å}$), composé cubique type NaCl dans lequel le carbone est aussi dans un environnement à six voisins.

Tableau V-21 : Résidus d'affinements pour les composés $Th_2Fe_{17}C_x$ étudiés à 2K sur DN5 ($\lambda = 1,522\text{Å}$).

nominale	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	R _{exp} (%)	R _p (%)	R _B (%)	R _M (%)
x=0	8,592 (1)	12,508 (2)	799	2,04	7,77	2,72	3,01
x=0,3	8,597 (1)	12,489 (2)	799	2,18	8,93	3,47	3,94
x=0,6	8,643 (1)	12,516 (2)	808	1,92	8,75	3,47	5,13
x=0,9	8,650 (1)	12,494 (2)	810	3,00	11	3,57	7,13
x=1,2	8,699 (1)	12,533 (2)	821	3,96	9,95	3,73	4,08
x=1,5	8,690 (2)	12,510 (3)	818	3,00	10,4	2,90	4,36

L'insertion de carbone dans l'alliage Th_2Fe_{17} conduit à une augmentation des distances interatomiques, en particulier Fe-Fe, qui favorise un renforcement des interactions d'échange. Alors que la distance moyenne entre atome de fer est de 2,566Å dans Th_2Fe_{17} , elle passe à 2,584Å pour $Th_2Fe_{17}C_{1,2}$, valeurs qui restent cependant inférieures à celles observées sur $Th_2Fe_{17}D_5$ et $Th_2Fe_{17}N_3$ soit 2,605 et 2,62Å respectivement. En conséquence, les températures de Curie de $Th_2Fe_{17}N_3$ et $Th_2Fe_{17}D_5$, soit 471 et 760K respectivement, sont plus élevées que celles du carbure $Th_2Fe_{17}C_{1,2}$, 459K.

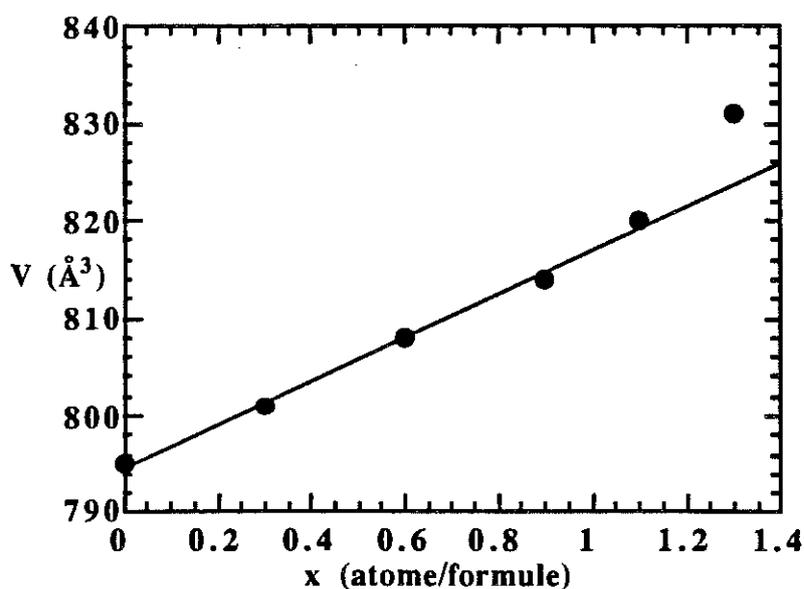


Figure V-9 : Evolution du volume de la maille cristalline avec la concentration en carbone dans les composés $Th_2Fe_{17}C_x$.

IV. Étude de l'insertion du carbone par diffraction neutronique

IV.a. Présentation

Nous avons souhaité analyser la réaction d'insertion de carbone par réaction d'alliage R_2Fe_{17} avec les hydrocarbures. Nous avons pris pour exemple Ho_2Fe_{17} que l'on a fait réagir avec l'anthracène, le processus étant suivi en temps réel par diffraction neutronique *in situ*. Cette étude a été réalisée sur l'instrument D1B, l'alliage Ho_2Fe_{17} broyé étant disposé dans une ampoule de quartz scellée sous vide au fond de laquelle se trouvait l'anthracène. Le tout, placé dans le four de D1B, est ensuite soumis au flux neutronique. La cellule de réaction a été portée de l'ambiante à 713K puis stabilisée à cette température (440°C) comme schématisé figure V-10. La montée en température s'est effectuée à une vitesse de $\approx 1K$ par minute entre 550 et 713K. L'ampoule a été placée de façon à ce que seul le composé Ho_2Fe_{17} soit dans le faisceau neutronique, tandis que l'anthracène, séparé de l'alliage par une mince couche de laine de silice, était essentiellement sous le faisceau. Un spectre de diffraction neutronique étant acquis toutes les 4 minutes, l'étude conduit à une centaine de spectres. L'évolution du diagramme de diffraction au cours de la réaction est représentée sur la figure V-11. Seules quelques traces de matériau organique sont observées dans les premiers diagrammes enregistrés.

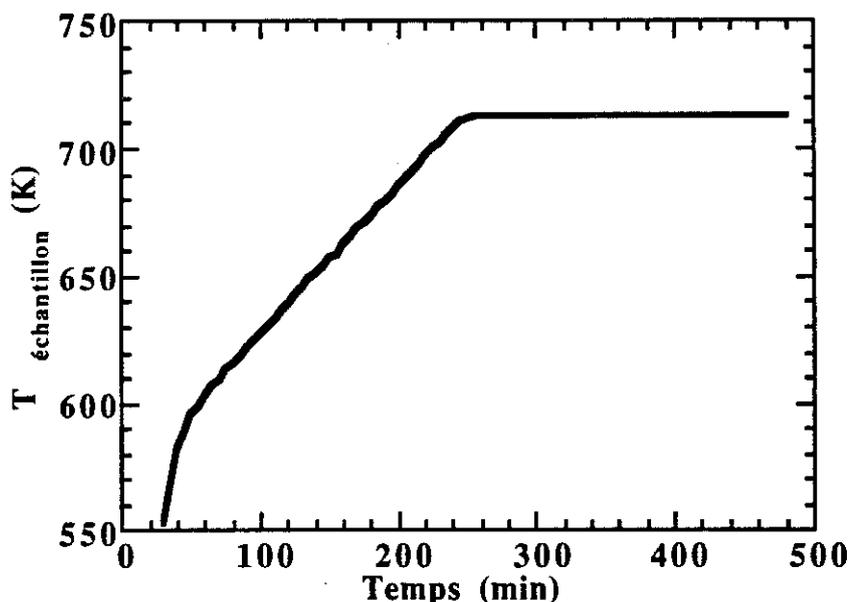


Figure V-10 : Evolution de la température au cours du processus d'insertion de carbone.

IV.b. Traitement de données et procédure d'affinement

La forte modulation du bruit de fond observée sur la figure V-11 est essentiellement due à l'ampoule de silice contenant l'échantillon. Ce bruit de fond a été observé stable tout au long de l'expérience, il a été déterminé par extrapolation linéaire, segment par segment, et retranché aux spectres expérimentaux avant leur analyse. Les diagrammes de diffraction ont ensuite été affinés sur la base du modèle structural de l'alliage Ho_2Fe_{17} obtenu au chapitre III. Les taux d'occupation des sites d'atomes métalliques ont été bloqués au cours de l'affinement afin de diminuer le nombre de variables à affiner. Les paramètres de Cagliotti-Paoletti-Ricci, qui traduisent la résolution instrumentale (voir chapitre I), ont été affinés sur le premier spectre puis maintenus constants au cours de la réaction.

L'analyse cyclique de la série de spectres a finalement consisté à l'affinement d'une dizaine de paramètres dont :

- les paramètres de maille et un facteur d'échelle par phase,
- le taux d'occupation du site de carbone,
- les coefficients thermiques Debye-Waller, celui du carbone étant maintenu à $0,4\text{\AA}^2$ de plus que celui observé avec le fer.

Cette différence est celle observée à 300K sur de nombreux carbures ternaires, qu'ils soient de type $R_2Fe_{14}C$ ou de type $R_2Fe_{17}C_x$.

IV.c. Résultats

Les premiers spectres observés sur la figure V-11 sont caractéristiques de la phase Ho_2Fe_{17} . Aucune évolution notable n'est observée au cours de la montée en température, si ce n'est une légère diminution de l'intensité de certaines raies suite à la décroissance de la faible contribution magnétique lorsque l'on s'approche du point d'ordre du composé Ho_2Fe_{17} ($T = 678\text{K}$). Le point d'ébullition de l'anthracène est de 613K, notre analyse montre que c'est environ à 633K qu'est initiée la réaction avec l'alliage Ho_2Fe_{17} . Cette réaction est caractérisée par l'apparition de nouvelles raies de Bragg, décalées aux bas angles par rapport à celles de Ho_2Fe_{17} (notées sur la figure V-11), et correspondant donc à une phase de paramètres de maille légèrement plus grands que ceux de l'alliage de départ.

L'affinement de structure confirme l'occupation du site 9e par le carbone, le taux de carbone obtenu est de 2,7 atomes par formule, valeur similaire au taux d'azote inséré dans les composés R_2Fe_{17} par réaction avec l'azote à pression atmosphérique. Cette teneur en carbone est en tout cas nettement supérieure au maximum insérable par fusion

à l'arc (1 à 1,5 C par formule). On obtient pratiquement la saturation des sites octaédriques en carbone. Aucune formation de Fe- α n'a été détectée au cours de l'analyse, ce qui confirme nos études préliminaires et montre l'intérêt de ce procédé d'élaboration. L'évolution des paramètres de maille au cours de la réaction est représentée sur la figure V-12.

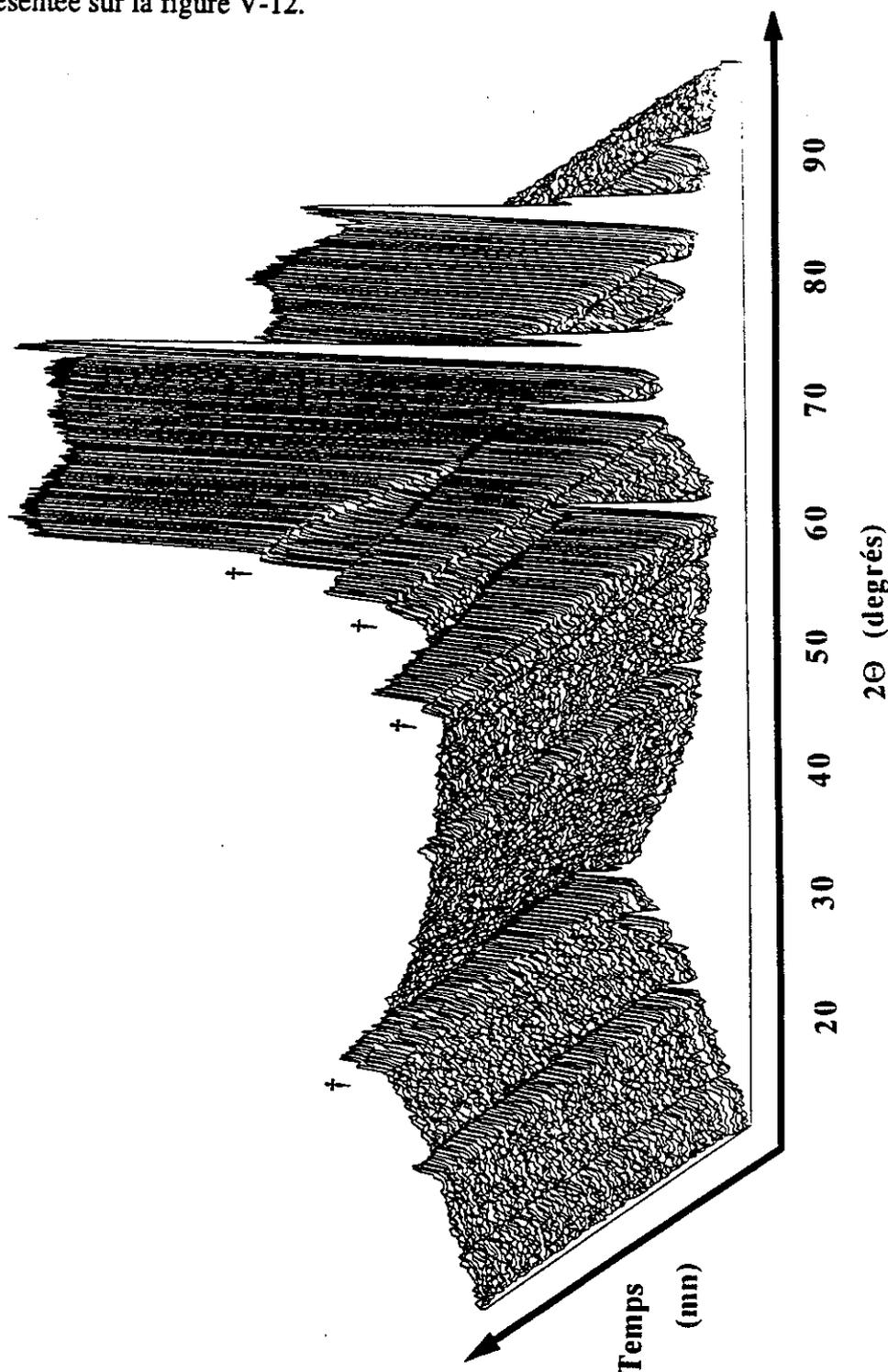


Figure V-11 : Evolution du diagramme de diffraction neutronique au cours de la réaction de Ho_2Fe_{17} avec l'anthracène.

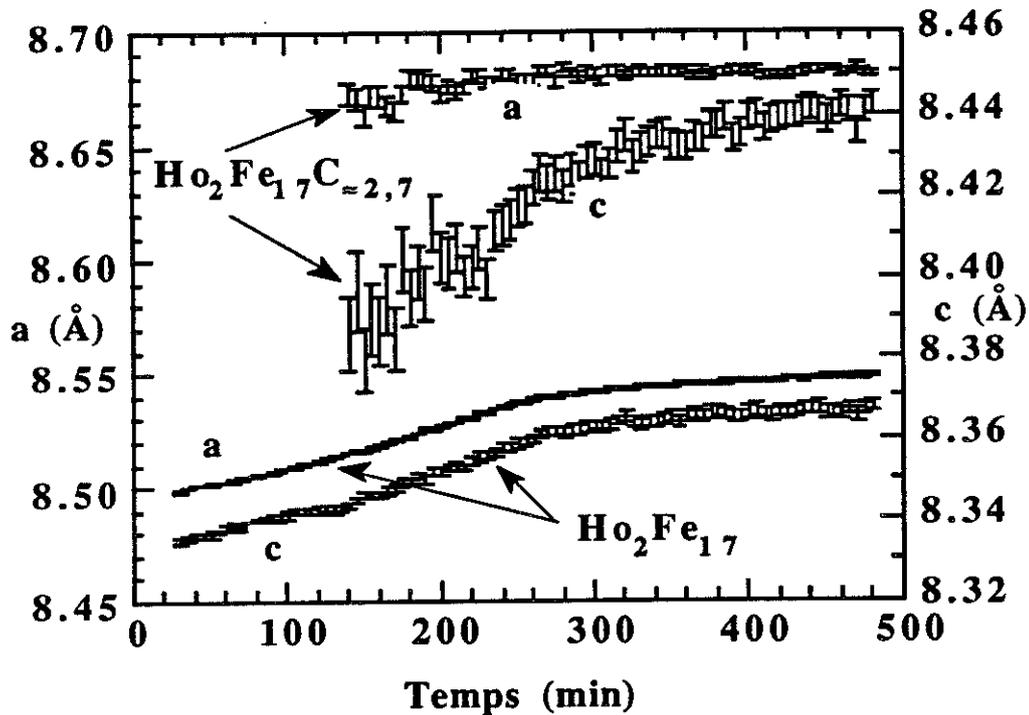


Figure V-12 : Evolution des paramètres de maille au cours de la réaction de Ho_2Fe_{17} avec l'anthracène.

Lorsque la température s'élève, on observe une augmentation des paramètres de maille de l'alliage, due à l'expansion thermique du réseau. Puis, lorsque le palier de 713K est atteint, les paramètres de maille se stabilisent. La détermination des paramètres de maille du carbure $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$ est entachée d'une forte incertitude expérimentale au début de la réaction, puisque les nouvelles raies de Bragg sont peu intenses et qu'elles sortent peu du bruit de fond. Le paramètre c évalué est peu précis puisqu'il est essentiellement lié à l'observation de deux raies (001) sur le diagramme, l'une faible (002) tandis que l'autre (004) pousse dans le pied des raies les plus intenses de l'alliage. En revanche, dès que le taux de carbure formé est de l'ordre de 10%, les pics de Bragg du carbure sont bien identifiables et la détermination des paramètres de maille est plus précise (voir figure V-12). On observe alors que les paramètres a et c du carbure sont nettement supérieurs à ceux de l'alliage, après une faible expansion thermique, la maille de $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$ se stabilise à $a = 8,68\text{\AA}$ et à $c = 8,44\text{\AA}$ à 713K. La comparaison des volumes des deux phases Ho_2Fe_{17} et $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$ à 713K, soit 523 et 552\AA^3 respectivement, conduit à une augmentation volumique de 5,5% suite à l'insertion de carbone dans le réseau.

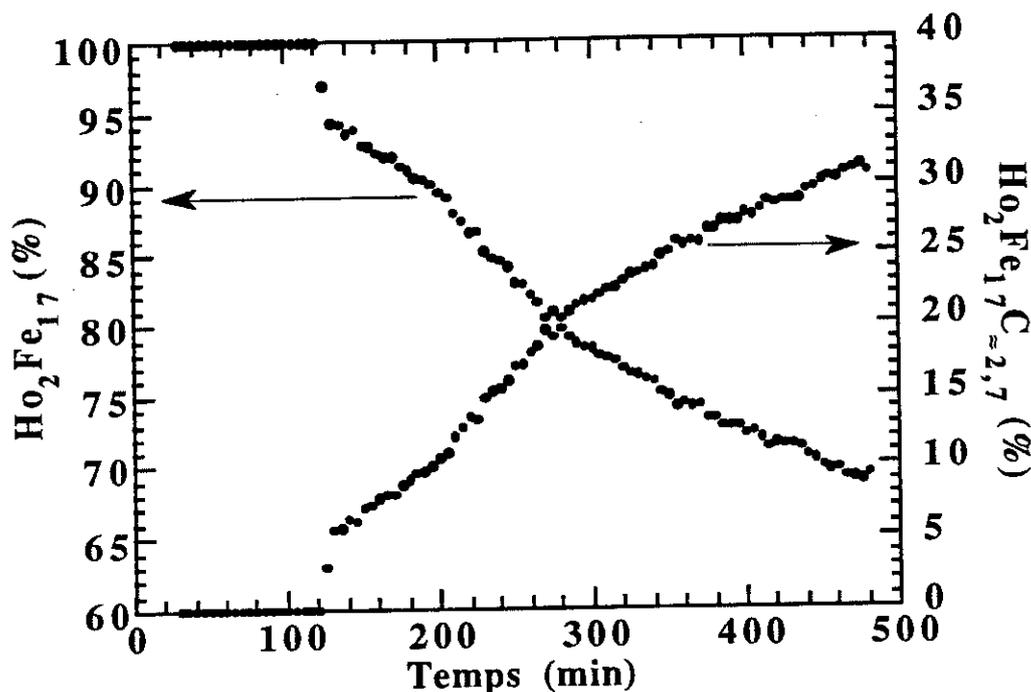


Figure V-13 : Evolution de la proportion de chacune des phases au cours de la réaction.

Tout au long du processus d'insertion du carbone, on observe la coexistence de deux phases en équilibre : Ho_2Fe_{17} et $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$. Il n'y a pas de formation de carbure intermédiaire, à 440K le taux de carbone inséré dans le réseau est de $2,7 \pm 0,1$ atomes par formule. La composition du carbure reste constante au cours de la réaction, seul le taux de carbone et le taux d'alliage évoluent (voir figure V-13). On observe une transformation progressive de l'alliage en carbure puis une saturation lorsque tout le carbone de l'anthracène a été consommé. Aucune présence d'hydrogène n'a été révélée dans le réseau du carbure ni même de l'alliage à 440°C. On peut donc représenter la réaction de l'anthracène avec les composés Ho_2Fe_{17} sous la forme :



IV.d. Conclusion

Notre analyse structurale confirme que les composés tels que Ho_2Fe_{17} réagissent avec les hydrocarbures à fort taux de carbone (ex : anthracène) pour former les carbures de type $Ho_2Fe_{17}C_x$. L'intérêt de ce mode d'élaboration est qu'il permet de synthétiser un carbure quasi saturé en carbone sans pour autant former de fer- α . L'obtention de carbure $R_2Fe_{17}C_x$ à forte teneur en carbone ($x \approx 3$) permet d'accéder à de meilleures performances magnétiques (température de Curie, aimantation, anisotropie magnétocristalline ...) que celles des carbures synthétisés par fusion à l'arc.

L'analyse structurale met en évidence un point important quant à la liaison chimique de l'interstitiel. Le carbone est tout aussi lié à l'atome de terre rare qu'aux sous-réseaux de fer, contrairement aux nitrures parents. Cette stabilité accrue permet donc d'autres méthodes de synthèse pour les carbures, en particulier la fusion. Cependant, la fusion à l'arc (aux hautes températures) conduit à une plus faible concentration en carbone. La différence de comportement entre les nitrures et les carbures démontre également que le modèle de gaz atomique d'interstitiel [28,29] ne peut en aucun cas s'appliquer en considérant indifféremment l'atome N ou l'atome C. Ce sont les divers aspects de la liaison chimique qui contrôlent principalement le comportement thermodynamique des systèmes $R_2Fe_{17}Z_x$. Ainsi dans les carbures ternaires $R_2Fe_{17}C_x$ le comportement type "solution solide" doit s'apparenter à celui des hydrures où nous retrouvons une liaison chimique R-H essentielle.

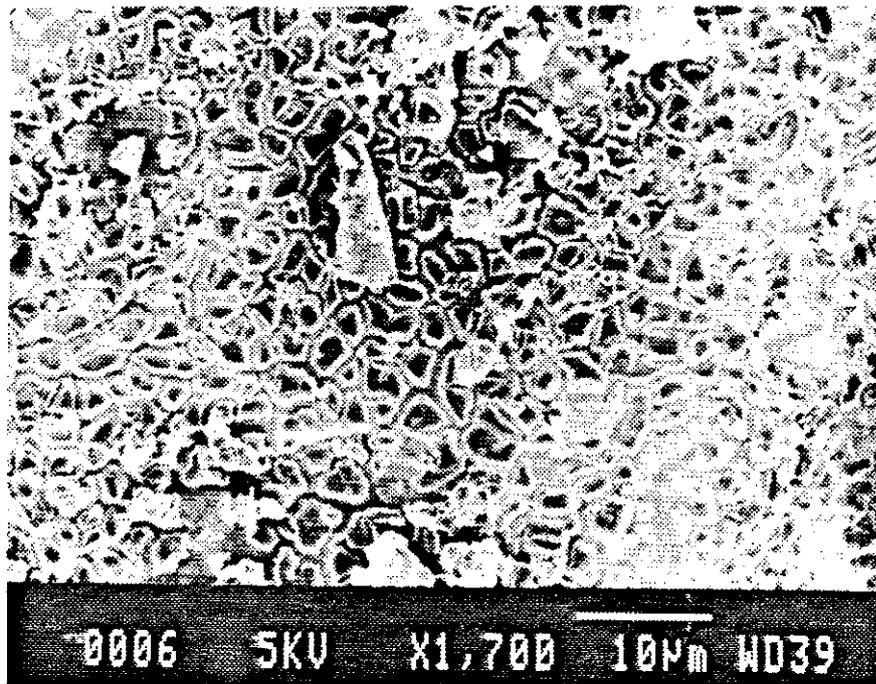


Figure V-14 : Image de microscopie électronique à balayage d'un grain Ho_2Fe_{17} ayant réagi avec l'antracène.

V. Microscopie électronique à balayage

L'échantillon traité à l'antracène et étudié par diffraction neutronique a ensuite été analysé par microscopie électronique à balayage (M.E.B.). L'étude microstructurale par M.E.B. révèle que l'insertion du carbone provoque des cassures à la surface des grains carburés, conduisant à des structures en "écailles" comme l'indique la

photographie sur la figure V-14. La taille moyenne de ces écailles est de l'ordre de quelques microns (2 à 4 μ m) (cf. figures V-15 et V-16-) et leur répartition sur un grain est assez homogène. La microanalyse X (E.D.X.) réalisée pour de faibles énergies électroniques (≈ 5 keV) sur les grains écaillés indique la présence de carbone dans le matériau. Ces écailles sont donc caractéristiques de la phase $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$. Inversement, les surfaces planes observées sur les particules vierges sont exclusivement composées d'holmium et de fer, elles correspondent donc à l'alliage binaire.

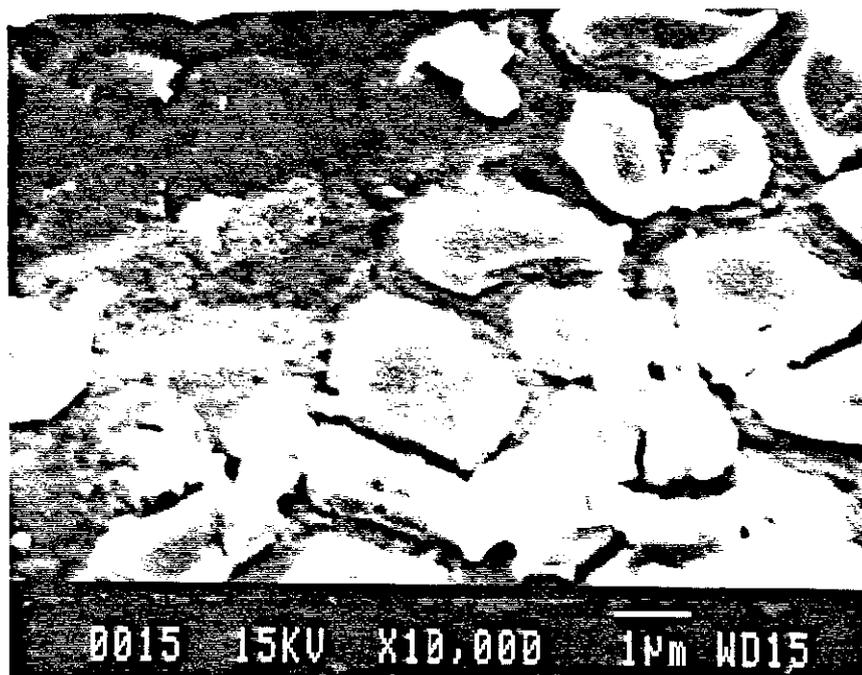


Figure V-15 : Image en microscopie électronique à balayage d'un grain Ho_2Fe_{17} ayant réagi avec l'antracène.

Une zone partiellement carburée est présentée sur la figure V-17, on y observe la coexistence de grains couverts d'écailles, carburés et de grains lisses n'ayant pas ou peu réagi avec l'antracène. Rappelons que pour limiter la suppression d'hydrogène (mesure de sécurité), nous n'avons introduit qu'une quantité limitée d'antracène dans l'ampoule. En conséquence, nous voyons que l'alliage Ho_2Fe_{17} n'a pas totalement été converti en carbure de type $Ho_2Fe_{17}C_{2,7}$.

Il est probable que la taille des grains Ho_2Fe_{17} joue un rôle déterminant. On observe en effet que les grains les plus petits sont dans un stade avancé de la réaction et présentent de nombreuses écailles, les grains les plus gros ne présentant que peu

d'écailles -figure V-17-. Une cause possible de la formation de ces écailles est la forte différence de paramètres de maille entre l'alliage et la carbure. Une telle différence doit provoquer de fortes contraintes à l'interface entre ces deux phases, contraintes susceptibles d'initier des fractures. Ce phénomène est classique lorsque l'on insère de l'hydrogène en forte quantité dans un métal ou un alliage. Il est probable que l'insertion de carbone conduit au même phénomène (en anglais : decrepitation).

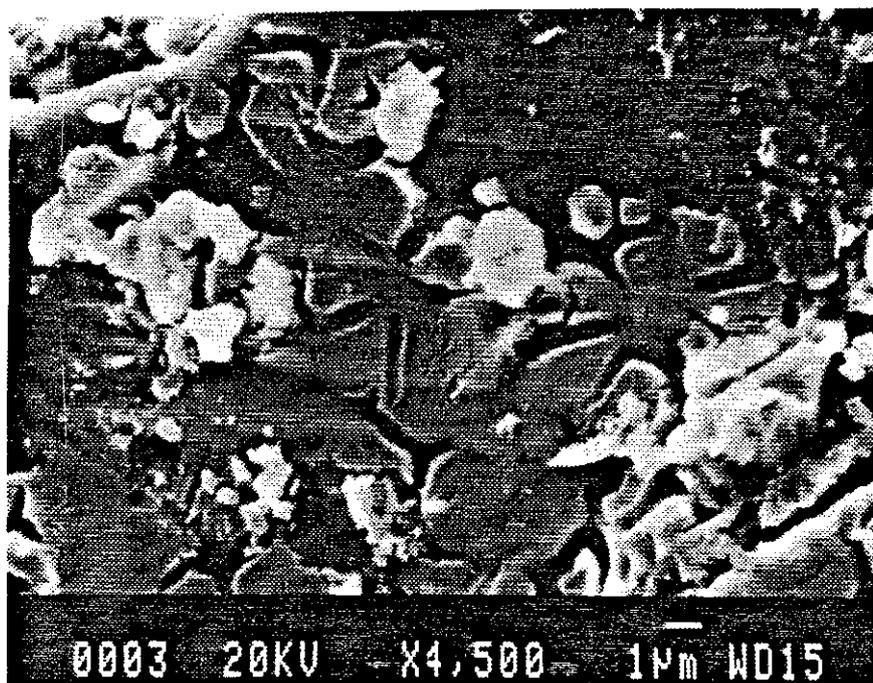


Figure V-16 : Image de microscopie électronique à balayage d'un grain Ho_2Fe_{17} après réaction avec l'anthracène, montrant une structure en écaille.

VI. Caractérisation magnétique

VI.a. Température de Curie

L'augmentation volumique de la maille cristalline lors de l'insertion de carbone est accompagnée d'une forte élévation de la température de Curie, T_C . L'évolution de T_C avec x est schématisée figure V-18 pour les composés $Th_2Fe_{17}C_x$. On observe une augmentation linéaire de la température de Curie avec le volume de la maille.

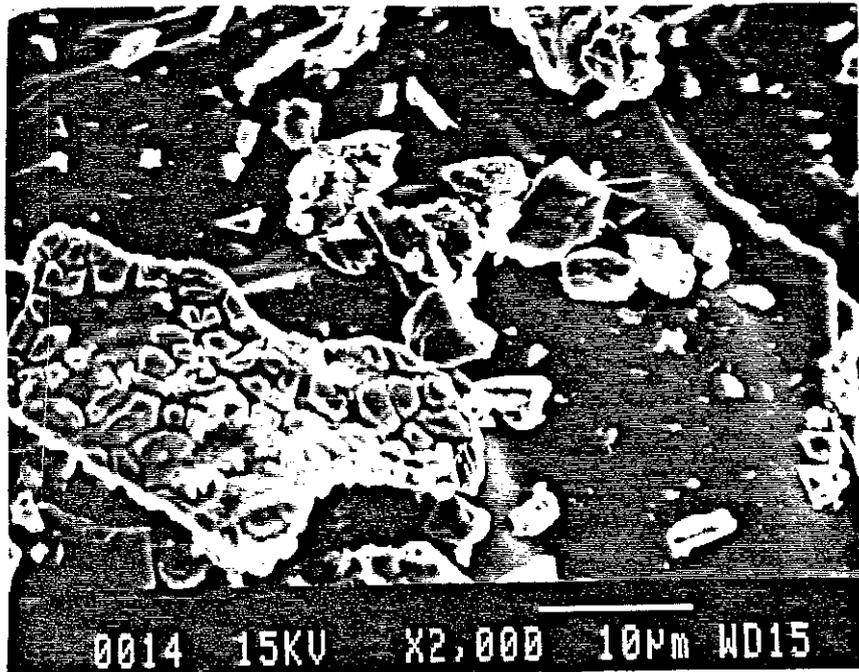


Figure V-17 : Image de microscopie électronique à balayage d'un grain de Ho_2Fe_{17} ayant partiellement réagi avec l'anthracène.

Brouha et al. [30] ont déterminé le paramètre de Grüneisen, $\Gamma = 13$, pour le composé Th_2Fe_{17} . L'analyse de la variation volumique de la température de Curie des phases $Th_2Fe_{17}C_x$ permet d'estimer :

$$\Gamma = \frac{\partial \ln T_C}{\partial \ln V} = 15$$

L'augmentation de la température de Curie est donc essentiellement causée par l'expansion du réseau cristallin. Dans sa thèse, Hong Sun a montré [13] que pour les composés $R_2Fe_{17}C_{\approx 3}$, la variation volumique de la température de Curie peut s'interpréter dans un modèle d'électrons itinérants, et le paramètre de Grüneisen suivant la relation :

$$\Gamma = a + \frac{b}{T_C^2} \quad (V-2)$$

où $a = -5/3$ et $b = 1,8 \cdot 10^6 \text{ K}^2$.

D'après Brouha et Buschow [31], l'augmentation de la température de Curie du composé Th_2Fe_{17} avec la pression exercée est de :

$$\frac{\partial T_C}{\partial P} = -4K / \text{kbar}$$

Le point d'ordre magnétique de $Th_2Fe_{17}C_{1,2}$ est de 460K contre 320 pour Th_2Fe_{17} , on peut donc estimer la pression exercée par les atomes de carbone sur le réseau à -35kbar.

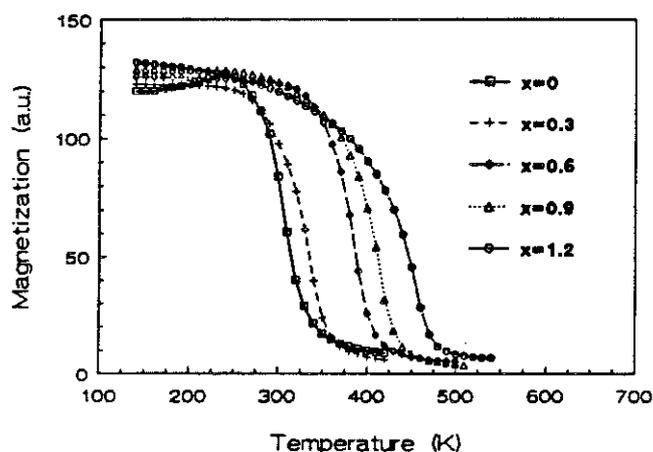


Figure V-18 : Détermination des températures de Curie par analyse thermomagnétique des composés $Th_2Fe_{17}C_x$.

L'affinement neutronique a montré que le composé $Th_2Fe_{17}C_{1,2}$ ne contient en réalité que 0,96 C par formule. On peut alors calculer la pression exercée par atome de carbone interstitiel, soit -36,5Kbar. Le carbone et l'azote ayant des rayons atomiques voisins et ces éléments occupant le même site interstitiel, il est probable que les pressions exercées sur le réseau dans $Th_2Fe_{17}C_{1,2}$ et $Th_2Fe_{17}N_3$ soient du même ordre de grandeur. Le calcul donne -110kbar pour $Th_2Fe_{17}N_3$, soit -36,6kbar par atome d'azote, valeur en parfait accord avec la pression mesurée sur le carbure.

Tableau V-22 : Pression exercée par le carbone sur la structure R_2Fe_{17}

Composés	ΔP (kbar)	P (kbar/C)
$Th_2Fe_{17}C_x^o$	-35	-36,6
$Pr_2Fe_{17}C_{0,6}$	-25,6	-36,6
$Nd_2Fe_{17}C_{0,7}$	-29,7	-42,5

^o composition nominale $x = 1,2$; composition réelle $x = 0,96$

Le carbone et l'azote exercent donc une pression similaire sur le réseau cristallin. Cette pression est de 4 à 5 fois plus forte que celle induite par l'hydrogène interstitiel, -8kbar par atome H dans Th₂Fe₁₇D₅. Les similitudes entre l'effet de l'azote et celui du carbone montrent que l'effet volumique sur T_C est le plus important, les différences chimiques entre les deux éléments interstitiels n'étant que secondaires. Des résultats similaires sont obtenus pour les composés Pr₂Fe₁₇C_x et Nd₂Fe₁₇C_x, comme l'indique le tableau V-22. Notons que la température de Curie est une fonction croissante de la teneur en carbone.

VI.b. Mesures d'aimantation

L'aimantation est elle aussi sensible à l'insertion de carbone, les aimantations à saturation mesurées sur les carbures sont en effet supérieures à celles des alliages R₂Fe₁₇ correspondants. Cet effet, déjà observé par Zhong et al. [7] sur la série R₂Fe₁₇C, est confirmé par nos mesures présentées dans le tableau V-23. Les moments magnétiques mesurés par diffraction neutronique sur les composés Th₂Fe₁₇ sont en accord avec les aimantations macroscopiques -voir tableau V-24 [26]. Utilisant des mesures d'aimantation macroscopiques, H. Sun a montré [13] que l'augmentation de l'aimantation causée par l'insertion de carbone dans les composés R₂Fe₁₇ suivait la variation volumique prédite par le modèle d'électrons itinérants. Ainsi, pour Y₂Fe₁₇C_{2,2}, elle obtient $\frac{\partial(\ln M)}{\partial(\ln V)} = 1,6$ contre 1,9 d'après les calculs théoriques. L'effet volumique est donc le facteur prépondérant de l'augmentation de l'aimantation.

Tableau V-23 : Aimantation à saturation des composés R₂Fe₁₇C_x

Composés	5K	300K
Th ₂ Fe ₁₇ C _{0,6}	32,6	24,3
Th ₂ Fe ₁₇ C _{1,2}	34,0	26,7
Ce ₂ Fe ₁₇ C _{0,6}	30,8	13,3
Nd ₂ Fe ₁₇ C _{0,7}	37,5	31,2
Ho ₂ Fe ₁₇ C _{0,7}	17,0	19,8
Ho ₂ Fe ₁₇ C _{1,2}	17,4	21,8
Ho ₂ Fe ₁₇ C _{1,4}	17,5	22,1

Comme l'illustrent les tableaux V-10 à V-19, les moments magnétiques des atomes R déterminés à 4K par diffraction neutronique sont très proches des valeurs des moments théoriques pour les ions R³⁺ correspondants. En revanche, les moments affinés à 300K sont environ 50% plus faibles. Les moments magnétiques sont observés

alignés dans le plan (001) pour tous les carbures étudiés, y compris les composés $Th_2Fe_{17}C_x$. Le thorium ne contribuant pas à l'anisotropie magnétocristalline, on en déduit que l'axe de facile aimantation du sous-réseau de fer est dans le plan (001) pour les composés $R_2Fe_{17}C_x$. Ceci confirme les mesures de Sun [13], effectuées sur le composé $Y_2Fe_{17}C_{2,2}$, qui obtient $K_1^{Fe} = -1,2 MJ/m^3$.

Les moments magnétiques moyens affinés par atome de fer et les valeurs moyennes extraites des mesures d'aimantation sont comparés pour les composés $Th_2Fe_{17}C_x$ dans le tableau V-24. On observe un excellent accord entre ces différentes valeurs.

Tableau V-24 : Comparaison des moments magnétiques mesurés et affinés pour les composés $Th_2Fe_{17}C_x$

	$\langle m_{Fe} \rangle$ (μ_B) à 5K sous 5.5 T	$\langle m_{Fe} \rangle$ (μ_B) affiné à 2K
Th_2Fe_{17}	1.79	1.93 (10)
$Th_2Fe_{17}C_{0.3}$	1.79	1.86 (10)
$Th_2Fe_{17}C_{0.6}$	1.87	2.01 (10)
$Th_2Fe_{17}C_{0.9}$	1.91	2.01 (10)
$Th_2Fe_{17}C_{1.2}$	2.03	2.10 (10)

La comparaison des moments magnétiques locaux dans les carbures $R_2Fe_{17}C_x$ montre une hiérarchie des moments m_{Fe} , respectée quel que soit l'élément de terre rare allié (y compris avec Th) :

$$m_{Fe(6c)} > m_{Fe(9d)} > m_{Fe(18h)} \approx m_{Fe(18f)} \quad (V-3)$$

Dans les carbures comme dans les nitrures, les sites de fer ayant un interstitiel premier voisin (18h et 18f) sont porteurs des plus faibles moments magnétiques observés dans la structure $R_2Fe_{17}C_x$ soit $1,8\mu_B$.

Le fer situé en position 9d est plus éloigné des atomes de carbone et porte un moment magnétique significativement plus fort ($\approx 2,5\mu_B$). Les atomes de fer formant les paires de substitution n'ont aucun atome de carbone dans leur voisinage et possèdent le plus fort moment magnétique de la structure ($\approx 3\mu_B$). Une telle hiérarchie des moments est en accord avec les calculs de bandes effectués par Li et al. [32] sur le composé $Y_2Fe_{17}C_x$. L'étude Mössbauer menée par Qi et al. [33] confirme aussi cette hiérarchie des moments magnétiques sur les sites de fer.

Cette limitation des moments magnétiques par hybridation avec le carbone est similaire à ce qui a été observé dans les nitrures (voir IV.c. Chap. IV). Ce comportement est aussi observé dans les carbures de fer binaires Fe_3C ou Fe_5C_2 . Dans ces binaires, les distances Fe-C sont du même ordre de grandeur que les distances $d(Fe_{18h}-C)$ et $d(Fe_{18f}-C)$ observées dans les composés $R_2Fe_{17}C$: les moments magnétiques des atomes de fer dans Fe_3C et Fe_5C_2 sont aussi de $1,8\mu_B$ [24].

Les composés $R_2Fe_{17}C_x$ comportent donc des moments magnétiques très différents d'un site de fer à l'autre. Comme pour les nitrures, les liaisons entre l'élément métalloïde et les atomes de fer jouent un rôle déterminant sur l'amplitude du moment magnétique. De fortes liaisons Fe-C induisent une réduction du moment porté par l'atome de fer.

VI.c. Anisotropie magnétocristalline

Nous avons vu que le sous-réseau de fer des composés $R_2Fe_{17}C_x$ possède une direction de facile aimantation dans le plan (001). A température ambiante, tous les carbures [7,13] $R_2Fe_{17}C_x$ ont une aimantation dans le plan (001), exceptés les composés $Sm_2Fe_{17}C_x$ qui dès $x = 0,5$ possèdent [34,35] un axe d'aimantation facile selon [001]. Les carbures $Sm_2Fe_{17}C_x$ sont donc susceptibles d'application comme aimants permanents et ont fait l'objet de nombreuses études [4,35,39]. Grössinger et al. ont déterminé l'évolution thermique du champ d'anisotropie des phases $Sm_2Fe_{17}C_x$ [34,39] elle est représentée sur la figure V-19. Nous avons confirmé cet effet par mesure en champ intense du composé $Sm_2Fe_{17}C_{0,6}$, les paramètres d'anisotropie obtenus sont :

$$\begin{array}{llll} \text{à } 300K & K_1 = 2,0 \pm 0,3 \text{ MJ/m}^3 & \text{et} & K_2 = -0,4 \pm 0,2 \text{ MJ/m}^3 \\ \text{à } 4,2K & K_1 = 1,3 \pm 0,2 \text{ MJ/m}^3 & \text{et} & K_2 = -0,2 \pm 0,2 \text{ MJ/m}^3 \end{array}$$

Ainsi le coefficient K_1 qui était négatif sur l'alliage Sm_2Fe_{17} est devenu positif sur le carbure. Ces résultats attestent d'une tendance à l'anisotropie uniaxiale provoquée par l'insertion de carbone. Il est donc clair que le carbone influence le champ cristallin agissant sur l'élément de terre rare et renforce l'anisotropie magnétocristalline liée à l'ion R^{3+} .

Cet effet a aussi été observé par divers auteurs [3,5,6,8,13] sur les composés $Er_2Fe_{17}C_x$ pour lesquels le carbone induit une réorientation dont la température augmente avec la teneur en carbone. La réorientation de spin est estimée à 82K pour $Er_2Fe_{17}C_x$. Au-dessous de cette température, l'aimantation du composé est orientée

parallèlement à l'axe [001]. Lorsque $T > 82K$, c'est l'anisotropie du sous-réseau de fer qui s'impose et les moments magnétiques s'alignent alors dans le plan (001).

Les phases $Tm_2Fe_{17}C_x$ possèdent aussi une réorientation de leur axe d'aimantation facile [34,40], la température de réorientation varie de 71 à 226K [13] pour $x = 0$ et 2,2 respectivement. Les calculs de Coehoorn et al. [41,43] montrent que le carbone, comme l'azote, renforcent le champ cristallin perçu par l'élément de terre rare et prédisent un effet encore plus prononcé pour le carbone.

Un champ d'anisotropie uniaxiale de 14T a été déterminé par Hu et al. [44] pour $Sm_2Fe_{17}C_{\approx 2}$ à 300K, ce qui est comparable à la valeur que nous avons mesurée pour $Sm_2Fe_{17}N_{2,2}$. Les carbures $Sm_2Fe_{17}C_x$ sont donc eux aussi potentiellement utilisables pour la synthèse d'aimant permanent. Les travaux de Kuhrt et al. [38] montrent cependant que la coercitivité mesurée sur $Sm_2Fe_{17}C_{\approx 2}$, synthétisé par broyage mécanique, est de 20% inférieure à celle obtenue sur $Sm_2Fe_{17}N_x$ dans les mêmes conditions. Mais il s'agit probablement là d'un phénomène extrinsèque (microstructure ?).

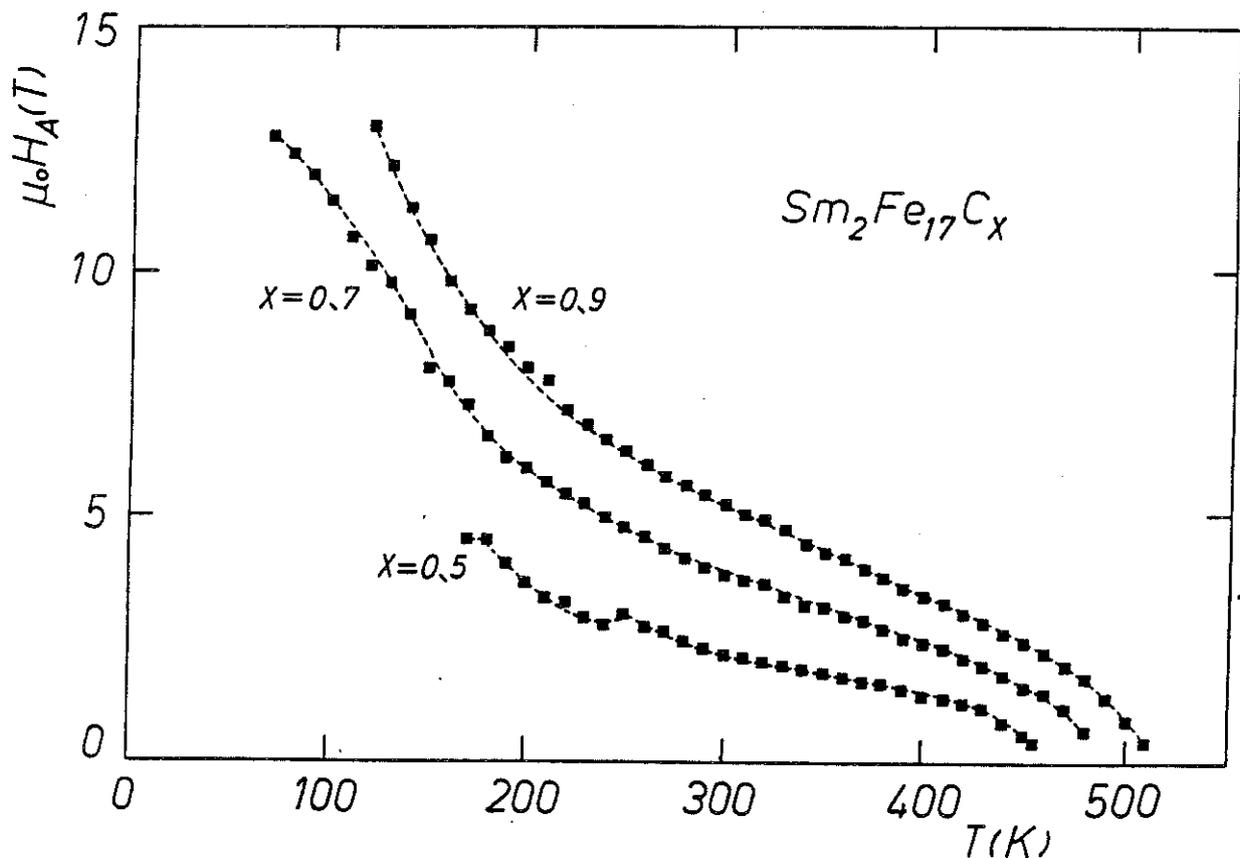


Figure V-19 : Evolution thermique de l'anisotropie uniaxiale dans les composés $Sm_2Fe_{17}C_x$ d'après [34].

VII. Conclusion

Nous avons développé une nouvelle technique de synthèse des composés $R_2Fe_{17}C_x$ en faisant réagir des hydrocarbures avec une poudre d'alliage R_2Fe_{17} . Ce procédé permet d'atteindre des concentrations en carbone environ deux fois supérieures à celles obtenues par fusion à l'arc et donc de saturer les alliages R_2Fe_{17} en carbone. Le carbone s'insère exclusivement dans le site interstitiel octaédrique des phases R_2Fe_{17} , il est à la fois fortement lié aux quatre atomes de fer et aux deux éléments de terre rare qui forment son environnement. L'étude en temps réel par diffraction neutronique de la réaction de Ho_2Fe_{17} avec l'antracène a prouvé que le carbone s'insérait dans le réseau cristallin et occupait quasi totalement les sites octaédriques. Lors de l'insertion du carbone, les fortes contraintes exercées sur le réseau provoquent des cassures et la formation "d'écaillés" de quelques microns qui ont été révélées par microscopie électronique à balayage.

Dans les carbures $R_2Fe_{17}C_x$, synthétisés à haute température, le carbone induit de telles contraintes sur le réseau qu'il augmente fortement le volume de la maille cristalline et stabilise la structure Th_2Zn_{17} pour les lanthanides lourds, favorisée par une forte teneur en carbone. Cette transformation structurale s'effectue dans le domaine $x \in [0,7 ; 0,96[$ atome de carbone par formule pour le composé $Ho_2Fe_{17}C_x$.

L'étude de la série $Th_2Fe_{17}C_x$ révèle que, au-delà de $x = 1,25$, une nouvelle structure apparaît aux dépens de la phase $Th_2Fe_{17}C_x$ dont les caractéristiques seront étudiées dans la partie C. Contrairement au carbure synthétisé à haute température, il n'y a pas de transition structurale sur les carbures issus de réaction avec un hydrocarbure. Ce mode de synthèse permet d'optimiser les propriétés intrinsèques des phases $R_2Fe_{17}C_x$, en particulier l'aimantation, la température d'ordre et l'anisotropie.

L'augmentation de l'aimantation et de la température de Curie causée par l'insertion de carbone est essentiellement reliée à l'expansion volumique du réseau, phénomène assez bien décrit dans un modèle de Wolfarth dit d'électrons itinérants. Nous avons montré grâce à la diffraction neutronique que les moments magnétiques des atomes de fer sont sur les carbures $R_2Fe_{17}C_x$ fortement différents d'un site cristallographique à l'autre. Nous avons pu relier cette observation aux liaisons Fe-C, les sites 18h et 18f, premiers voisins du carbone voient leurs moments magnétiques réduits par de fortes hybridations avec les orbitales électroniques du carbone. Les atomes de fer plus éloignés de l'interstitiel sont par contre porteurs d'une forte aimantation.

Concernant l'anisotropie magnétocristalline, liée aux sites des ions de terre rare, elle est nettement renforcée par l'insertion de carbone. Les atomes de carbone sont dans ces structures $R_2Fe_{17}C_x$ les premiers voisins de l'atome R, ils accroissent fortement le champ cristallin agissant sur R. Ainsi, les composés de type $Sm_2Fe_{17}C_x$ ($x > 0,4$) présentent un axe de facile aimantation selon [001] et un champ d'anisotropie comparable à celui des nitrures. Ces propriétés intéressantes font de ces composés des matériaux potentiellement utilisables pour la fabrication d'aimants permanents.

Références :

- 1 : G. BLOCK et W. JEITSCHKO, *J. Sol. State Chem.* 70, (1987) 271-280 .
- 2 : H. H. STADELMAIER et H. K. PARK, *Z. Metallkd.* 72, (1981) 417-422 .
- 3 : D. B. de MOOIJ et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* 142, (1988) 349-357.
- 4 : M. GUERAMIAN, A. BEZINGE, K. YVON et J. MULLER, *Sol. State Comm.* 64, 5 (1987) 639-644 .
- 5 : X. P. ZHONG, R. J. RADWANSKI, F. R. de BOER, R. VERHOEF, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.* 83, (1990) 143-144 .
- 6 : P. C. M. GUBBENS, A. M. Van Der KRAAN, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* 163, (1990) 165-172 .
- 7 : X. P. ZHONG, R. J. RADWANSKI, F. R. de BOER, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.* 86, (1990) 333-340 .
- 8 : X. C. KOU, R. GROSSINGER, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *Physica B.* 168, (1991) 181-186 .
- 9 : M. GUERAMIAN, Université de Genève (Suisse), Thèse (1991).
- 10 : K. H. J. BUSCHOW, *Rep. Prog. Phys.* 54, (1991) 1123-1213 .
- 11 : D. FRUCHART et al., *Brite Euram Progress Report 910405*. 1 May-31 October (1991).
- 12 : J. M. D. COEY, H. SUN, Y. OTANI et D. P. F. HURLEY, *J. Magn. Magn. Mater.* 98, (1991) 76 .
- 13 : H. SUN, Trinity College Dublin (Irlande), Thèse (1992).
- 14 : D. FRUCHART, (1991), Communication privée.
- 15 : Q.N. QI, H. SUN et J. M. D. COEY, *Hyperfine Interactions.* 68, (1991) 27-38.
- 16 : D. FRUCHART, O. ISNARD, S. MIRAGLIA, L. PONTONNIER, J. L. SOUBEYROUX et R. FRUCHART, *J. All. Comp.*, accepté pour publication (1993).
- 17 : W. COENE, F. HAKKENS, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. of Solid State Chem.* 92, (1991) 191 .
- 18 : W. COENE, F. HAKKENS, T. H. JACOBS, D. B. de MOOIJ et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* 157, (1990) 255-270 .
- 19 : K. H. J. BUSCHOW, T. H. JACOBS et W. COENE, *I.E.E.E. Trans. Mag.* 26, 5 (1990) 1364-1366 .
- 20 : B. P. HU, H. S. LI et J. M. D. COEY, *J. Appl. Phys.* 67, 9 (1990) 4338-4840 .

- 21 : W. G. HAIJE, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* 163, (1990) 353-359 .
- 22 : R. B. HELMHOLDT et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* 155, (1989) 15-21 .
- 23 : R. W. G. WYCKOFF, *Crystal structures (Second edition)*, (1968), 1 John Wiley & Sons, New-York .
- 24 : D. FRUCHART, P. CHAUDOUET, R. FRUCHART, A. ROUAULT et J. P. SENATEUR, *J. Solid State Chem.* 51, (1984) 246-252 .
- 25 : E. J. FASIKA et G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr.* 19, (1965) 463 .
- 26 : T.H. JACOBS, G.J. LONG, O.A. PRINGLE, F. GRANDJEAN et K.H.J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 70, 10 (1991) 5983-5985.
O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. All. Comp.* 186, (1992) 135-145 .
- 27 : O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys.: Condens. Matter.* 4, (1992) 6367-6374 .
- 28 : R. SKOMSKI, C. MURRAY, S. BRENNAN et J. M. D. COEY, 73, 10 (1993) 6940-6942 .
- 29 : J. M. D. COEY, R. SKOMSKI et S. WIRTH, *IEEE Trans. Magn.* 28, 5 (1992) 2332-2337 .
- 30 : M. BROUHA, K. H. J. BUSCHOW et A. R. MIEDEMA, *IEEE trans. on magn. Mag-10*, 2 (1974) 182-185 .
- 31 : M. BROUHA et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 44, 4 (1973) 1813-1816 .
- 32 : Y. P. LI et J. M. D. COEY, *Phys. Rev. B.* à paraître, (1993) .
- 33 : Q.-N. QI, H. SUN, R. SKOMSKI et J. M. D. COEY, *Phys. Rev. B.* 45, 21 (1992) 12278-12286 .
- 34 : R. GRÖSSINGER, X. C. KOU, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 69, 8 (1991) 5596-5598 .
- 35 : J. DING et M. ROSENBERG, *J. Less Comm. Met.* 168, (1991) 335-345 .
- 36 : L. X. LIAO, X. CHEN, Z. ALTOUNIAN et D. H. RYAN, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1 (1992) 129-131 .
- 37 : J. DING et M. ROSENBERG, *J. Less-Comm. Met.* 166, (1990) 313-317 .
- 38 : C. KUHRT, M. KATTER, J. WECKER, K. SCHNITZKE et L. SCHULTZ, *Appl. Phys. Lett.* 60, 16 (1992) 2029-2031 .
- 39 : X. C. KOU, R. GROSSINGER, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Mater.* 88, (1990) 1-6 .
- 40 : P. C. M. GUBBENS, A. M. Van Der KRAAN, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Mater.* 80, (1989) 265-270 .

-
- 41 : R. COEHOORN et G. H. O. DAALDEROP, *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107, (1992) 1081-1085 .
- 42 : R. COEHOORN, M. W. DIRKEN et K. H. J. BUSCHOW, *Phys. Rev. B.* 42, (1990) 4645 .
- 43 : R. COEHOORN, Electronic structure calculations on rare earth-transition metal compounds, (1990), N.A.T.O. ASI series, C 331 .
- 44 : B.P. HU et G.C. LIU, *Sol. State Comm.* 79, 10 (1991) 785-789 .

Chapitre VI : Comparaison de l'effet des interstitiels et étude des composés mixtes $R_2Fe_{17}C_xZ_y$ ($Z = H$ et N)

I. Introduction

Nous venons d'étudier successivement les hydrures, les nitrures puis les carbures de type $R_2Fe_{17}Z_x$. Il convient de comparer l'effet de chaque interstitiel sur les propriétés physiques des composés R_2Fe_{17} .

Les éléments interstitiels ont, suivant leur nature H, C ou N, des effets différents sur les propriétés physiques des phases R_2Fe_{17} . Dans le but de combiner ces différents effets, nous avons cherché à synthétiser des composés mixtes comportant deux éléments interstitiels. Les caractéristiques (température de Curie, aimantation) des carbures $R_2Fe_{17}C_x$ synthétisés par fusion à l'arc ($x \leq 1,5$) étant inférieures à celles des nitrures $R_2Fe_{17}N_3$, il était naturel d'essayer de les améliorer par l'insertion, l'ajout, d'un autre élément léger, H ou N, dans les sites interstitiels vacants. C'est l'objet de la seconde partie de ce chapitre. Nous y présentons dans un premier temps les phases R_2Fe_{17} comportant à la fois carbone et azote, puis nous discutons la synthèse et les propriétés des composés comportant carbone et hydrogène.

II. Comparaison de l'effet de H, C et N sur les propriétés physiques des composés R_2Fe_{17}

II.a. Effet de H, C et N sur la température de Curie des composés R_2Fe_{17}

L'insertion d'éléments légers (H, C ou N) dans les interstices du réseau R_2Fe_{17} provoque une spectaculaire augmentation de la température d'ordre. Nous avons mis cette augmentation de T_C en relation avec la pression négative exercée par l'interstitiel sur le réseau, qui tend à augmenter le volume de la maille. L'expansion du réseau s'accompagne d'un allongement des distances Fe-Fe, ce qui contribue à renforcer les interactions d'échange et conduit à une augmentation de la température d'ordre. Le carbone et l'azote, plus gros, produisent une pression 4 à 5 fois supérieure à celle de

l'hydrogène. Il en résulte que l'expansion volumique du réseau lors de l'insertion est plus importante pour les carbures et nitrures que pour les hydrures.

En conséquence, comme l'illustre la figure VI-1, les carbures et nitrures possèdent des températures d'ordre nettement supérieures à celles des hydrures et ceci en dépit d'une plus faible teneur en interstitiel. Les carbures et les nitrures ont, à concentration en interstitiel équivalente, des températures de Curie très voisines. L'augmentation de la température de Curie est donc essentiellement liée à l'effet volumique de l'interstitiel. Enfin, rappelons que l'utilisation du modèle d'électrons itinérants permet de rendre compte de manière satisfaisante de l'augmentation de la température de Curie pour les carbures et les nitrures.

Utilisant la théorie de fluctuation de spin de Mohn et Wolfarth [1,2], Jaswal [3] a montré que l'augmentation de la température de Curie lors de l'insertion d'azote a pour origine une augmentation significative de l'aimantation, une diminution substantielle de la densité d'état au niveau de Fermi pour la bande majoritaire (spin haut).

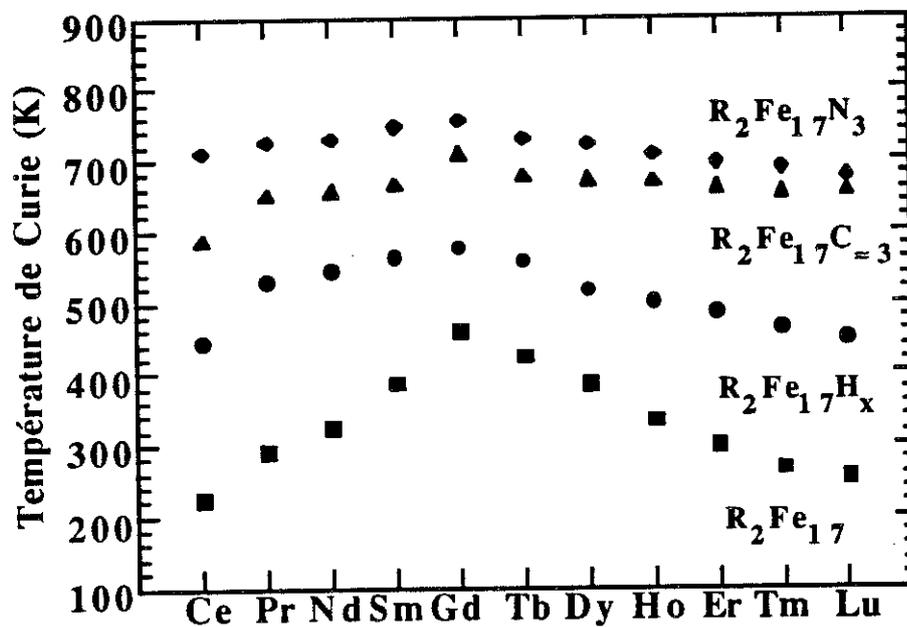


Figure VI-1 : Comparaison des températures de Curie pour les composés $R_2Fe_{17}Z_x$.

II.b. Effet de H, C et N sur l'aimantation des phases R_2Fe_{17}

L'élévation de la température de Curie des phases R_2Fe_{17} lors de l'insertion d'interstitiels s'accompagne d'une nette augmentation de l'aimantation. La forte expansion volumique induite par la présence d'interstitiels conduit à une contraction ("narrowing") des bandes Fe-3d suite à une diminution du recouvrement. L'origine de

l'augmentation de l'aimantation est essentiellement due à l'effet volumique de l'interstitiel et peu à sa nature. Les composés R_2Fe_{17} étant des ferromagnétiques faibles, leur aimantation est très sensible aux modifications entraînées par la présence d'interstitiel. Ce sont les nitrures qui possèdent la plus forte aimantation devant les carbures et les hydrures. Pour les nitrures comme pour les carbures, nous avons observé que les moments magnétiques locaux dépendent de la proximité à l'interstitiel. Les atomes de fer proches voisins de C ou N portent un moment magnétique plus faible que les autres.

II.c. Effets de H, C et N sur l'anisotropie magnétocristalline des composés R_2Fe_{17}

L'effet de l'interstitiel sur l'anisotropie magnétocristalline des sites de terre rare passe par la modification des paramètres de champ cristallin. Coehoorn et Daalderoop ont montré [4] que l'accroissement du volume de la maille R_2Fe_{17} influence peu les paramètres de champ cristallin A_2^0 , c'est donc bien la présence d'interstitiel lui-même dans l'environnement de l'atome de terre rare qui est déterminante. Cependant, l'effet de l'hydrogène est inverse de celui de l'azote et du carbone sur l'anisotropie liée au site de terre rare, il faut donc prendre en considération la nature chimique des atomes interstitiels. Coehoorn a récemment proposé [5] un modèle permettant de comprendre qualitativement les changements observés sur l'anisotropie magnétocristalline. C'est ce modèle, basé sur le modèle "d'atome macroscopique" de Miedema [6], que nous allons exposer dans le paragraphe suivant.

II.c.1. Modèle de Miedema de cohésion des métaux

Dans ce modèle, dit "d'atome macroscopique", un alliage est vu comme le mélange de cellules atomiques possédant les propriétés des éléments purs : l'électronégativité \varnothing^* , le volume atomique, la densité de charge au bord de la cellule de Wigner-Seitz que Miedema note n_{WS} . Après formation de l'alliage, la discontinuité de charge en bordure de cellule doit être éliminée. Cela se traduit par une chaleur de formation que Miedema a relié à la différence de densité de charge Δn_{WS} et $\Delta \varnothing^*$ entre les éléments constituant l'alliage.[7]

Les paramètres n_{WS} et \varnothing^* pour plusieurs éléments chimiques sont rassemblés sur la figure VI-2.

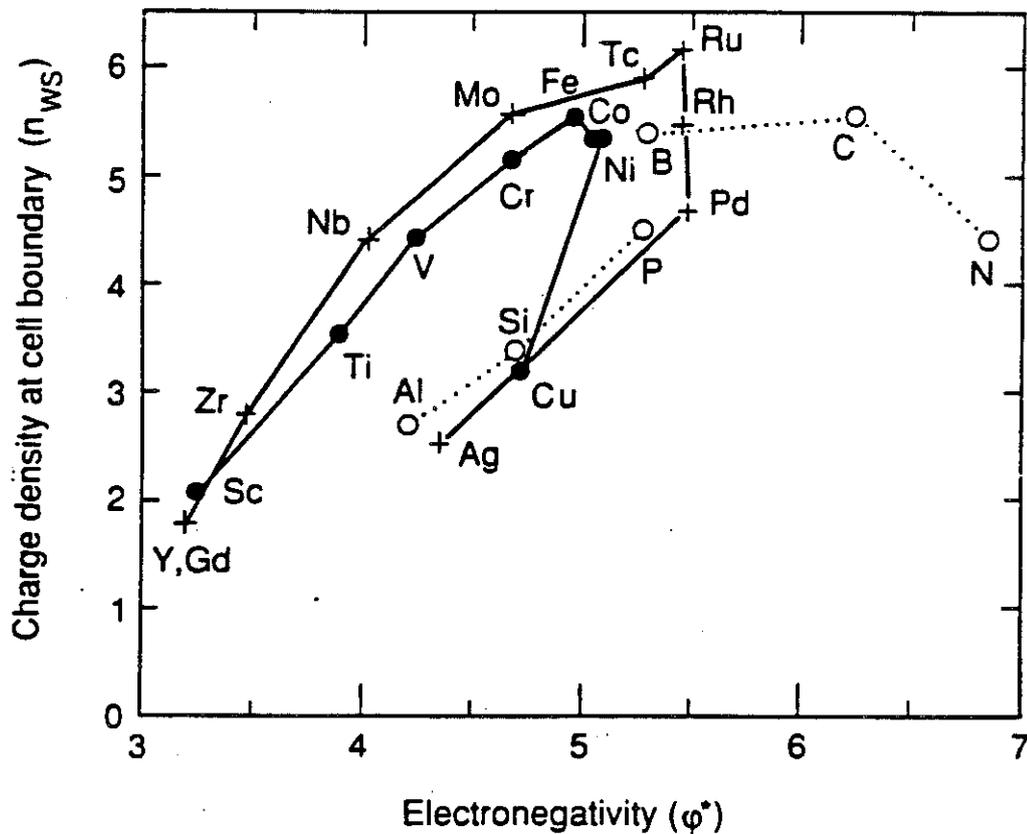


Figure VI-2 : Densité de charge en bord de cellule de Wigner-Seitz n_{ws} et électronegativité de Miedema ϕ^* d'après [6,7].

I.c.2. Modèle de Coehoorn

Se basant sur ce modèle, Coehoorn propose de prévoir qualitativement le terme A_2^0 pour chaque site atomique de terre rare.

1- Si la position des atomes voisins ayant le plus grand paramètre n_{ws} est dans le plan ou proche du plan perpendiculaire à l'axe principal (structure uniaxe) contenant l'élément de terre rare, les électrons de valence de l'atome de terre rare, repoussés par la densité électronique des cellules voisines, auront tendance à s'aligner selon cet axe, le terme A_2^0 sera alors négatif.

2- Inversement, lorsque les atomes voisins, situés selon ou près de l'axe principal passant par l'atome de terre rare, présentent une densité électronique en bord de cellule plus grande que celle de la cellule R, le terme A_2^0 aura un signe positif. Cette dernière situation est représentée sur la figure VI-3.

Entre outre, ce modèle simple a permis d'interpréter la forte augmentation d'anisotropie magnétocristalline induite par la substitution d'un atome de silicium au fer dans la structure $R_2Fe_{14}B$ [8]. Pour appliquer ce modèle, il est nécessaire de connaître

les coefficients n_{WS} ainsi que d'avoir une bonne connaissance de la structure cristallographique, en particulier de l'environnement des atomes de terre rare. Ayant déterminé précisément ces informations cristallographiques pour les composés $R_2Fe_{17}Z_x$, il devient possible de tester ce modèle sur ces composés.

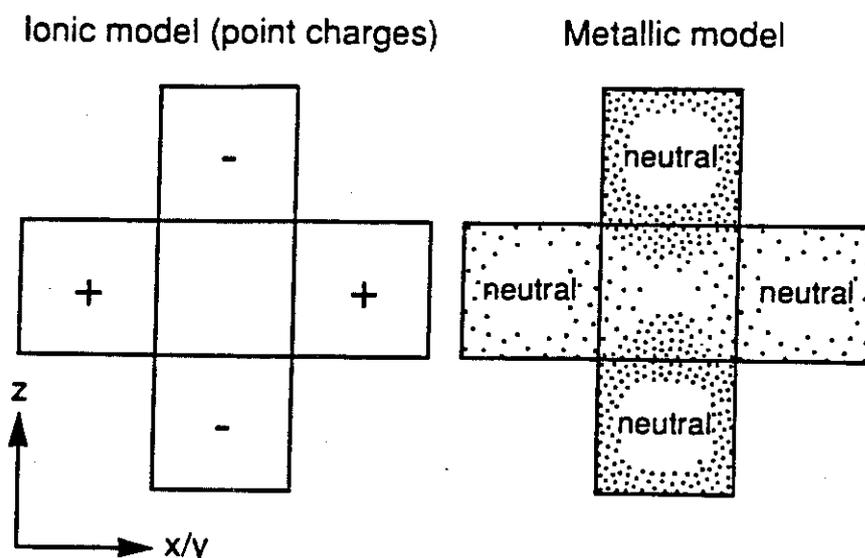


Figure VI-3 : Représentation schématique de la distribution de charge selon deux modèles différents conduisant à une valeur positive du paramètre de champ cristallin A_2^0 (d'après [8]). Les figures représentent le plan (001) du cristal. Les carrés correspondent aux bord des cellules de Wigner-Seitz. La cellule centrale contient un atome de terre rare. Dans le modèle "ionique" de charge ponctuelle, A_2^0 provient de la différence de charge entre les atomes voisins. Dans le modèle "métallique" le terme dominant est la différence de densité électronique aux bords de la cellule de l'atome central.

II.c.3. Application du modèle Coehoorn-Miedema aux composés $R_2Fe_{17}Z_x$

Pour les composés R_2Fe_{17} , l'environnement de l'atome de terre rare est formé (cf. chapitre II) d'hexagones d'atomes de fer situés dans les plans perpendiculaires à l'axe \bar{c} . Les atomes de fer ont une densité électronique en bordure de cellule n_{WS} (voir figure VI-2) nettement supérieure à celle des éléments de terre rare. D'après le modèle de Coehoorn-Miedema, on s'attend à une valeur de A_2^0 négative, ce qui a été effectivement mesuré par spectrométrie ^{155}Gd sur Gd_2Fe_{17} . Coehoorn a montré [4] qu'une expansion de 5% du volume de la maille n'avait qu'un effet limité sur le coefficient A_2^0 .

L'influence des interstitiels n'est donc pas un effet volumique mais est intimement liée à la nature de l'élément interstitiel.

L'insertion d'interstitiels tels que l'azote ou le carbone dans le voisinage de l'atome de terre rare se fait aussi dans le plan de base de la structure 2-17. Les cellules de Wigner-Seitz de ces éléments interstitiels présentent une densité n_{WS} nettement supérieure à celle des éléments de terre rare. Comme l'a montré Coehoorn, ceci rend le terme A_2^0 plus négatif encore et renforce la contribution de la terre rare à l'anisotropie magnétocristalline.

L'effet spectaculaire d'augmentation de l'anisotropie que nous avons observé sur les composés $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Sm_2Fe_{17}(C,N)_3$ est donc explicable par ce modèle. A l'inverse, l'insertion d'hydrogène sur le site 9e, conduisant au composé $Gd_2Fe_{17}H_3$, produit une diminution du paramètre de champ cristallin A_2^0 . Il semble bien que la cellule atomique d'hydrogène ait une plus faible densité électronique en bord de cellule que l'élément de terre rare. Cette hypothèse semble confirmée par nos mesures d'effet Mössbauer ^{155}Gd sur $Gd_2Fe_{17}H_x$ qui ont mis en évidence un transfert de charge des orbitales 6s du gadolinium vers l'hydrogène. L'effet observé après insertion d'hydrogène sur le site tétraédrique, site situé lui aussi en dehors de l'axe \bar{c} passant par l'atome R, est plus net encore ; il est sans doute explicable par la plus courte distance R-H tétra. Les valeurs expérimentales et celles calculées par Coehoorn sont comparées dans le tableau VI-1[4] pour tous les composés $Gd_2Fe_{17}Z_x$.

Tableau VI-1 : Paramètres de champ cristallin calculés et mesurés.

Composés	$A_2^0)_{val}^*$ (Ka_0^{-2})	A_2^0 (Ka_0^{-2})	a (Å)	c (Å)
$Gd_2Fe_{17}H_5$	-	≈ 0	8,66	12,51
$Gd_2Fe_{17}H_3$	-	-233	8,62	12,41
Gd_2Fe_{17}	-302	-353	8,54	12,43
$Gd_2Fe_{17}^*$	-323	-	8,68	12,63
$Gd_2Fe_{17}N_3$	-475	-550°	8,71	12,63
$Gd_2Fe_{17}C_{1,2}$	-	-428°	8,63	12,47
$Gd_2Fe_{17}C_3$	-613	-	8,84	12,63

* Contribution des électrons de valence calculée par Coehoorn [4].

* Calculé par Coehoorn [4] pour une maille plus grande de 5%.

° Estimé d'après Dirken et al [9-12].

II.d. Conclusion

Le modèle de Miedema, couplé à une connaissance cristallographique précise, permet de prévoir l'effet des éléments interstitiels sur le paramètre de champ cristallin d'ordre 2, donc de l'essentiel de l'anisotropie magnétocristalline. Ces interprétations,

certaines qualitatives, indiquent des tendances qui sont en accord avec nos mesures d'aimantation et du champ d'anisotropie.

III. Les carbonitrides $R_2Fe_{17}C_xN_{3-x}$

Nous avons vu que les éléments interstitiels avaient, suivant leur nature (H, C ou N), des effets différents sur les propriétés physiques des phases R_2Fe_{17} . Après avoir étudié individuellement l'effet de chaque interstitiel, nous discutons maintenant des propriétés de "composés mixtes" comportant simultanément deux éléments interstitiels. Nous présentons ici les phases R_2Fe_{17} , comportant à la fois le carbone et l'azote.

III.a. Techniques d'élaboration

Nous présentons ici deux techniques différentes d'élaboration d'un composé $R_2Fe_{17}C_xN_{3-x}$.

III.a.1. Synthèse à partir d'un carbure

La première idée fut de soumettre un carbure $R_2Fe_{17}C_x$, synthétisé par fusion à l'arc, à un traitement thermique sous azote gazeux afin d'insérer l'azote dans les sites octaédriques inoccupés par le carbone. Nous avons utilisé avec succès ce procédé pour de nombreux composés, en particulier $Sm_2Fe_{17}C_{0,6}N_{2,4}$, dont nous discuterons les propriétés magnétiques au paragraphe III.d.. D'autres équipes ont aussi eu recours à ce mode de synthèse [13], cependant il ne permet pas de couvrir toute la proportion de carbone et d'azote puisque la synthèse par fusion à l'arc est limitée à $x = 1-1,5$ C/formule selon les composés R_2Fe_{17} . Nous avons donc développé une autre technique de synthèse à partir de composé organique comprenant azote et carbone.

III.a.2. Insertion simultanée de carbone et d'azote

Ayant réussi à insérer le carbone dans les structures R_2Fe_{17} à partir d'hydrocarbure (voir I.b. Chap. V), nous avons essayé d'insérer le carbone et l'azote simultanément en utilisant des composés tels que le triazole ($C_3H_3N_2$). Les premiers essais réalisés en ampoule de quartz scellée mettaient en contact une poudre de composés R_2Fe_{17} avec du triazole. L'ensemble étant mis dans un four, le suivi de la réaction en fonction de la température était réalisé à l'aide d'une balance thermomagnétique. Les conditions d'analyse ont été présentées au chapitre V, I.b.

L'étude a montré que, pour des traitements au triazole effectués au dessus de $400^\circ C$, un nouveau composé était formé dont le point d'ordre magnétique était

nettement supérieur à celui de l'alliage R_2Fe_{17} . La diffractométrie X fait elle aussi apparaître l'existence d'un nouveau composé de plus grande maille que les composés R_2Fe_{17} d'origine, mais ayant un diagramme de diffraction très voisin. Néanmoins, il ne nous était pas possible de savoir si cette augmentation de la maille et du point de Curie était due à l'insertion de carbone, d'azote ou bien des deux combinés. Nous avons donc entrepris une analyse par diffraction neutronique *in situ* de la réaction des composés R_2Fe_{17} avec le triazole.

III.b. Réaction de Ho_2Fe_{17} avec le triazole

Nous avons vu qu'il était possible de former un carbonitride de type $R_2Fe_{17}C_xN_{3-x}$ par réaction d'un carbure $R_2Fe_{17}C_x$ avec l'azote gazeux. Nous avons voulu tester la possibilité d'insérer simultanément le carbone et l'azote à partir de composé organique. Pour cela, suite à quelques expériences préliminaires réalisées à l'aide d'une balance thermomagnétique, nous avons entrepris l'étude par diffraction neutronique en temps réel de la réaction du triazole $C_3H_3N_2$ sur Ho_2Fe_{17} . Cette étude a été menée sur l'instrument D1B selon une procédure similaire à celle utilisée pour analyser la réaction avec l'anthracène. Nous ne reviendrons donc pas sur le mode de traitement des données dont la description précise est donnée au paragraphe IV.b. chapitre V.

Au cours de la réaction, nous avons enregistré 40 spectres de diffraction, présentés sur les figures VI-4 et VI-5. L'échantillon a été porté de la température ambiante à 693K à une vitesse de 5 degrés par minute environ, puis maintenu à 693K (cf. figure VI-6). On observe sur les figures VI-4 et VI-5 le diagramme caractéristique du composé Ho_2Fe_{17} , puis lorsque la température augmente, une série de pics de Bragg, légèrement décalés par rapport à ceux de l'alliage. L'intensité de ces pics correspondant au carbonitride croît alors avec la quantité de phase formée. L'évolution du pourcentage de chaque phase au cours de la réaction est schématisée sur la figure VI-7. On observe tout d'abord uniquement l'alliage puis l'on a formation de carbonitride $Ho_2Fe_{17}(CN)_{2,7}$ dès que la température est suffisante pour initier la réaction, soit pour $T=620K$ ($347^\circ C$).

La température d'ébullition du triazole est de $260^\circ C$ soit 533K, la réaction d'insertion d'élément métalloïde semble donc démarrer légèrement au-dessus de cette température, sans doute un peu faible pour permettre la diffusion de C ou N dans la structure. On observe ensuite une saturation du taux de phase $Ho_2Fe_{17}(CN)_{2,7}$ lorsque tout le carbone et l'azote du triazole ont été consommés. L'évolution des paramètres de maille de l'alliage et du carbonitride $Ho_2Fe_{17}(CN)_{2,7}$ est représentée sur la figure

VI-8. La maille de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ subit une expansion thermique au cours du chauffage puis reste constante au cours du plateau de température.

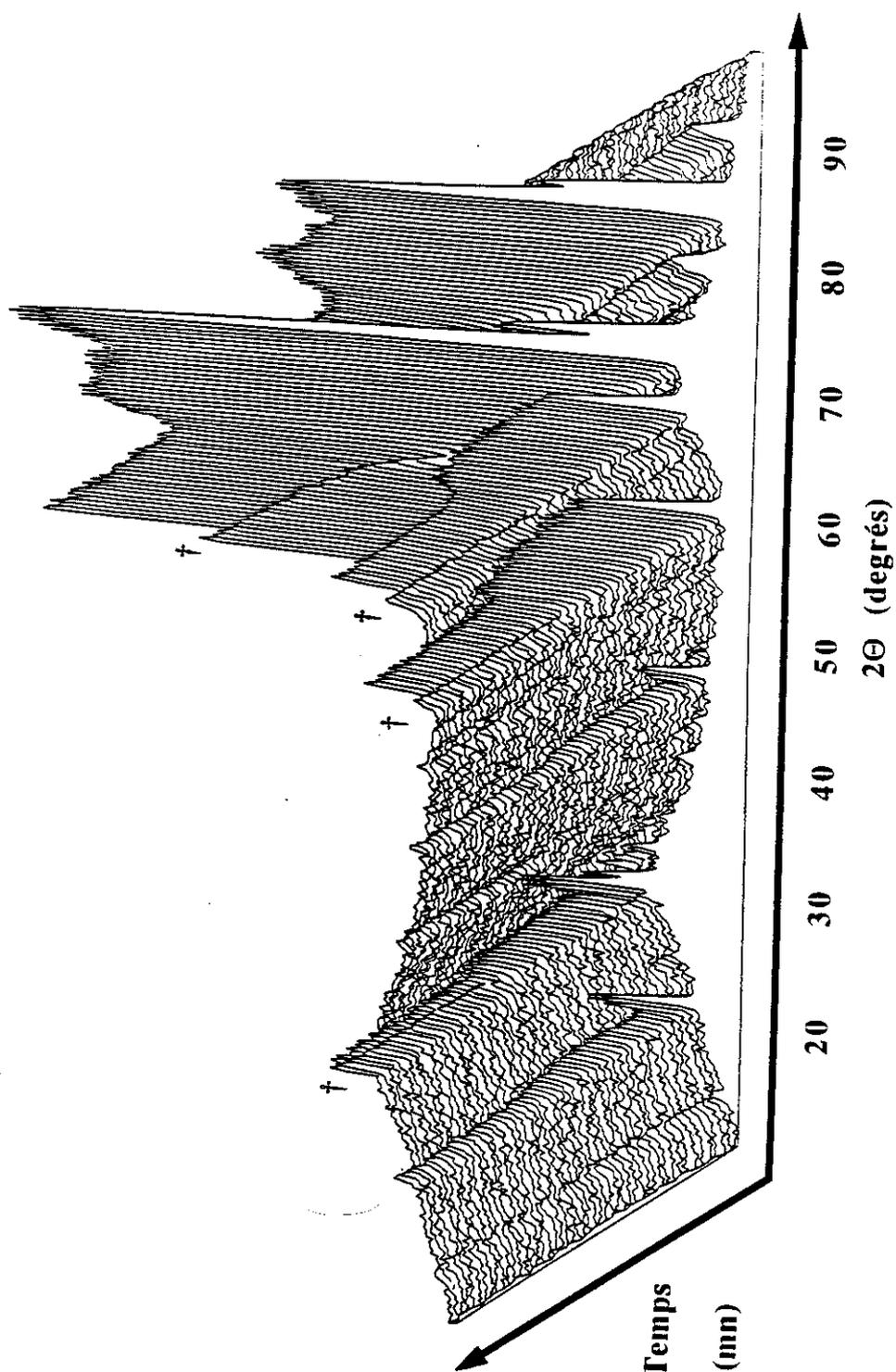


Figure VI-4 : Evolution du diagramme de diffraction neutronique au cours de la réaction du triazole avec $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$. Les raies notées † correspondent à $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_{2,7}$.

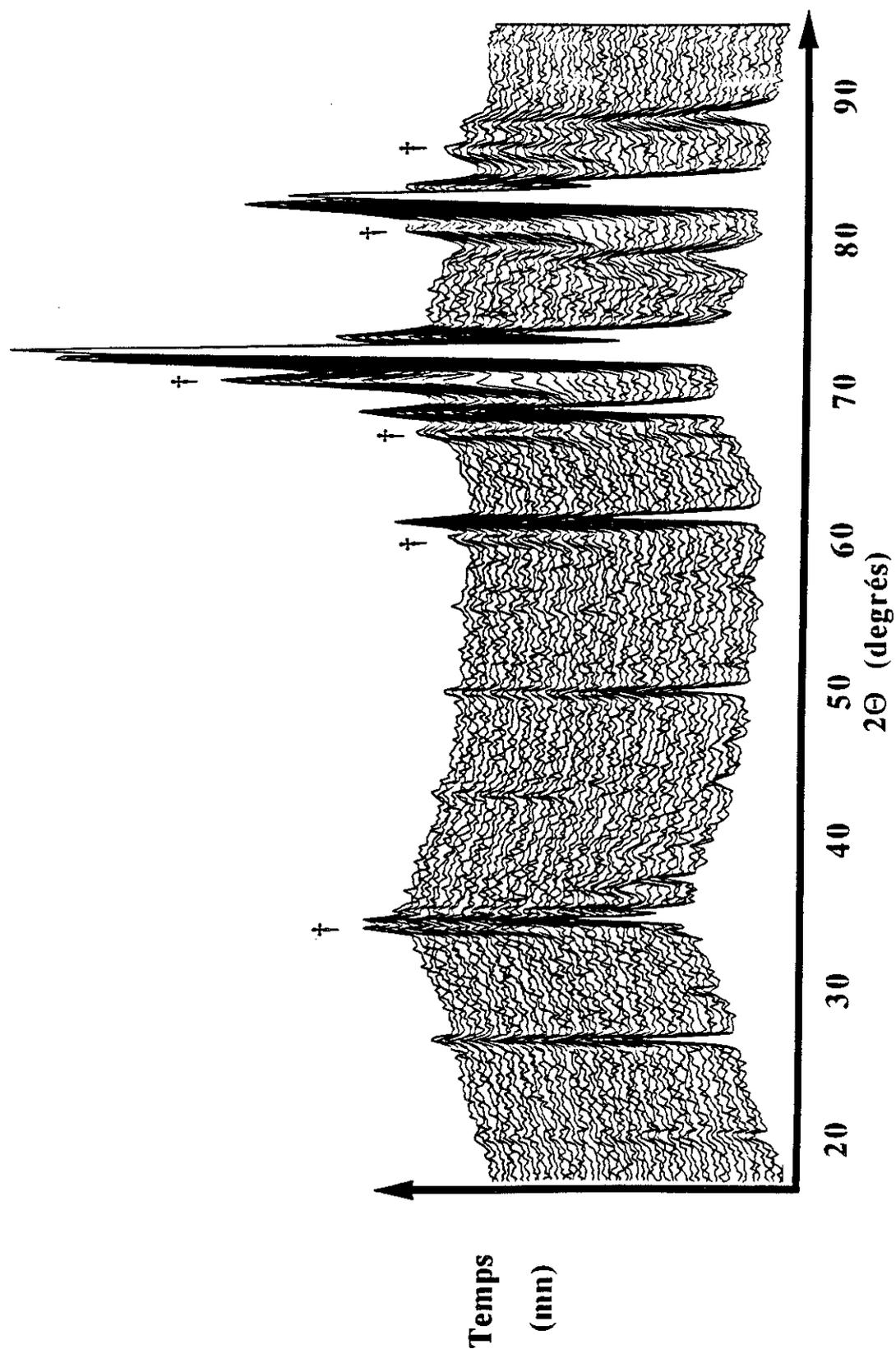


Figure VI-5 : Evolution du diagramme de diffraction neutronique au cours de la réaction du triazole avec $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$. Les raies notées † correspondent au composé $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_{2,7}$.

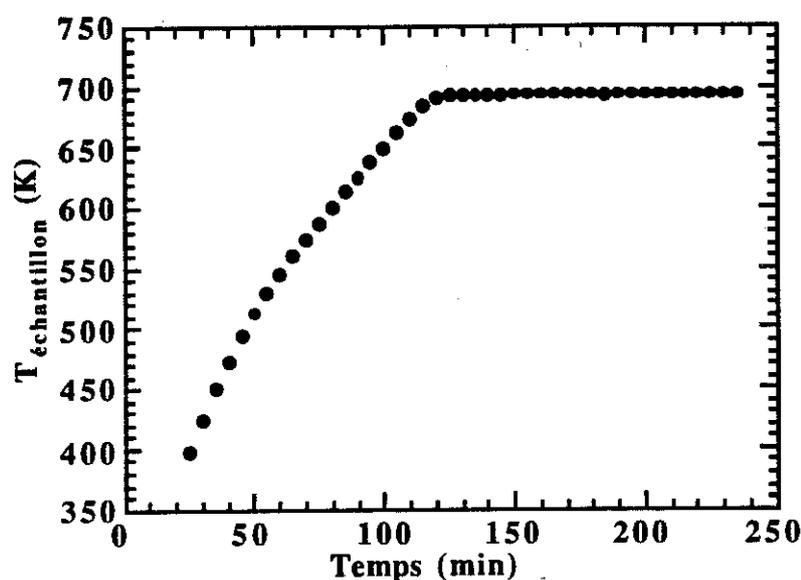


Figure VI-6 : Traitement thermique appliqué au cours de la réaction de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ avec le triazole

Dès que la quantité de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}(\text{CN})_{2,7}$ formée est suffisante pour permettre l'affinement précis des paramètres de maille, on observe que ces paramètres sont constants au cours de la réaction d'insertion. On a donc coexistence de deux phases au cours de ce processus : $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}(\text{CN})_{2,7}$. La réaction d'insertion se traduit par la transformation progressive de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ en $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}(\text{CN})_{2,7}$ sans qu'il y ait d'évolution de la teneur en interstitiel dans la phase $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}(\text{CN})_{2,7}$. Nous avons déjà rencontré ce phénomène lors des études de l'insertion du carbone seul ou de l'azote seul. La réaction étudiée est traduite par l'équation :



Utilisant le contraste entre les longueurs de diffusion du carbone et de l'azote, respectivement $b_{\text{C}} = 0,6648$ et $b_{\text{N}} = 0,930$, nous avons pu montrer que les deux éléments étaient insérés dans le réseau cristallin. Connaissant la localisation exclusive du carbone et de l'azote dans le site octaédrique des structures R_2Fe_{17} , nous avons affiné le taux d'occupation de ce site interstitiel en supposant qu'il était uniquement occupé par le carbone. Ce taux d'occupation apparent peut alors être supérieur à 3 atomes par formule si des atomes d'azote, dont la longueur de diffusion est plus forte, sont aussi insérés sur le site 6h. Sachant que, à ces températures de réaction, seuls 2,7 atomes interstitiels (C ou N) par formule peuvent s'insérer dans le réseau, il est aisé d'évaluer le taux de carbone et d'azote sur le site 9e.

Une équioccupation des sites octaédriques par N et C se traduirait par un atome diffuseur moyen, de longueur de diffusion $\frac{b_C + b_N}{2} = 0,7974$, la présence de 2,7 atomes diffuseurs moyens par formule correspond sur le diagramme de diffraction à un taux équivalent de carbone de 3,24 atomes par formule. Or, l'affinement conduit à $3,8 \pm 0,1$ équivalent atome de carbone par formule au début de la réaction, ce qui indique que c'est l'azote qui s'insère le premier dans l'alliage.

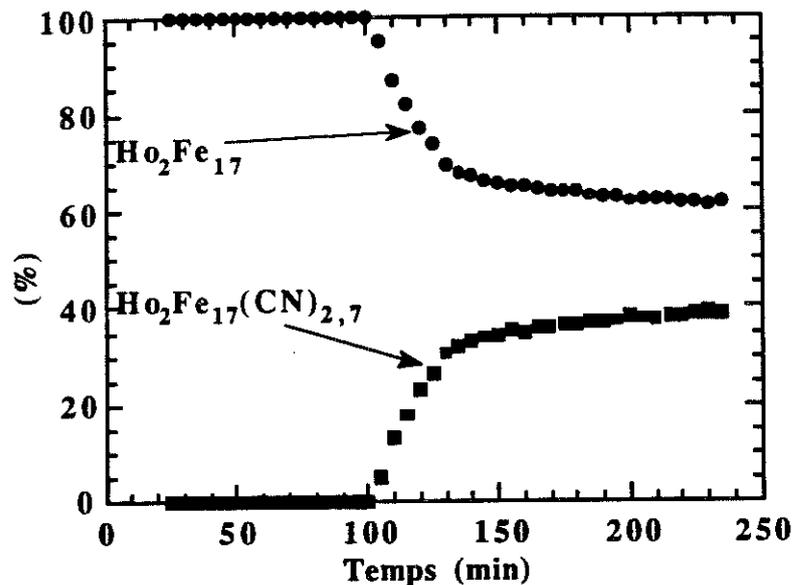


Figure VI-7 : Evolution des proportions de chaque phase (Ho_2Fe_{17} et $Ho_2Fe_{17}(CN)_{2,7}$) au cours de la réaction.

Notre étude montre que dans un premier temps, l'insertion de l'azote domine puis on assiste à un équilibrage progressif du taux d'azote et de carbone, conduisant en fin de réaction à 2/5 d'azote et 3/5 de carbone dans la phase $Ho_2Fe_{17}(CN)_{2,7}$, proportion effective de C et N dans le triazole. L'insertion préférentielle de l'azote en début de réaction n'est pas totalement expliquée. En particulier, il ne nous est pas possible de dire si cet effet est dû à une absorption de l'azote en surface des grains ou si les coefficients de diffusion des deux éléments N et C sont sensiblement différents celui de l'azote étant plus grand.

Une autre hypothèse est possible : les carbures $R_2Fe_{17}C_x$ sont plus stables que les nitrures $R_2Fe_{17}N_x$ qui ont tendance à se décomposer dès $450^\circ C$. Cela révèle une plus forte stabilité du carbone dans le site octaédrique, ce qui serait une gêne à sa diffusion de site en site, alors que l'azote serait moins fortement lié à la structure 2-17 ce qui lui conférerait une plus grande mobilité.

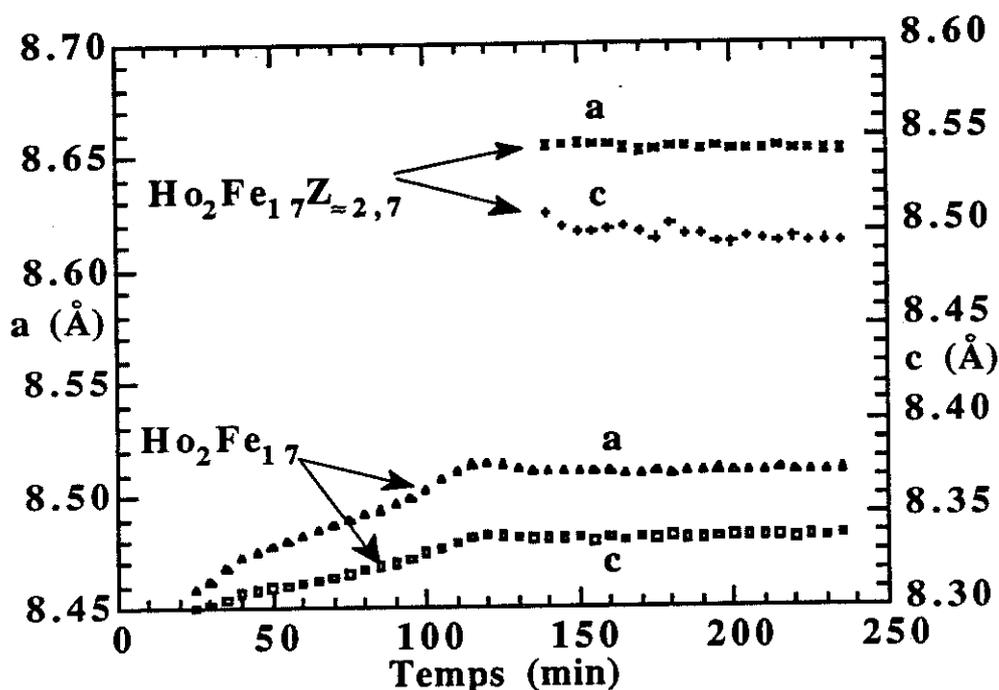


Figure VI-8 : Evolution des paramètres de mailles a et c au cours de la réaction de Ho_2Fe_{17} avec le triazole.

Bien que l'azote soit plus prompt à s'insérer dans le réseau au fur et à mesure de la consommation du triazole, il y a rééquilibrage et les deux éléments interstitiels sont finalement observés dans les mêmes proportions que dans le composé organique. On peut alors envisager de choisir les taux relatifs de C et N à insérer dans le réseau en utilisant tel ou tel composé organique. Ce mode de synthèse permet donc d'insérer à la fois le carbone et l'azote, d'obtenir une forte teneur en atomes interstitiels et de moduler les propriétés physiques des composés $R_2Fe_{17}Z_x$ en jouant sur les proportions relatives d'azote et de carbone. Enfin, dernier avantage, ce procédé d'élaboration étant réalisé à basse température ($T \approx 400-420K$), il ne conduit pas à la formation de phase parasite tel que Fe- α .

III.c. Microscopie électronique

Après avoir fait réagir Ho_2Fe_{17} avec le triazole, nous avons complété notre étude neutronique par une caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage. La partie basse de l'ampoule, la plus près du triazole, a presque totalement réagi, la poudre Ho_2Fe_{17} du sommet de l'ampoule n'est par contre que partiellement transformée en $Ho_2Fe_{17}(CN)_{2,7}$. Ici, contrairement à la réaction avec l'anthracène (voir IV Chap. V), les grains ne sont pas écaillés par la réaction avec le triazole. On

observe une érosion en surface des grains avec des plis et des rides comme sur la figure VI-9. La microanalyse X (E.D.X.) montre que ces surfaces plissées et ridées correspondent au composé pseudo ternaire type $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}(\text{CN})_{2,7}$ alors que les surfaces lisses sont analysées comme uniquement composées du binaire $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$.

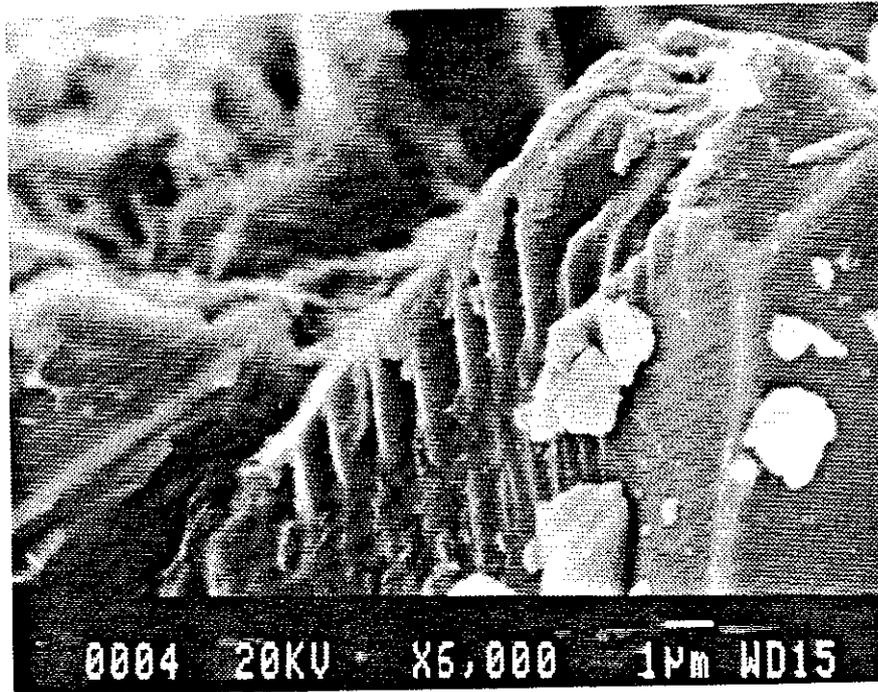


Figure VI-8 : Image de microscopie électronique à balayage de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ayant réagi avec le triazole.

III.d. Caractéristiques magnétiques

Nous avons mesuré au S.N.C.I. les courbes d'aimantation à 4,2 et 300K du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,6}\text{N}_{2,4}$, elles sont représentées sur la figure VI-9. L'analyse en champ intense du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,6}\text{N}_{2,4}$ a permis de déterminer les paramètres suivants :

à 300K, $M_S = 1,32 \text{ T} = 32,8 \mu\text{B/uf}$; $K_1 = 10,2 \pm 0,5 \text{ MJ/m}^3$; $K_2 = -4,1 \pm 0,5 \text{ MJ/m}^3$
à 4,2K, $M_S = 1,45 \text{ T} = 36,0 \mu\text{B/uf}$; $K_1 = 13,0 \pm 0,5 \text{ MJ/m}^3$; $K_2 = -4,9 \pm 0,8 \text{ MJ/m}^3$

Le composé possède donc un axe d'aimantation facile.

Ces paramètres sont très voisins de ceux obtenus sur le $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, sauf l'aimantation plus faible sur le carbonitride. On observe aussi une anisotropie

légèrement supérieure sur $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,6}\text{N}_{2,4}$ que sur le nitrure $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Un tel phénomène est confirmé par Kou et al. [13] qui obtinrent à 373K un champ d'anisotropie de 11,6T pour $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,9}\text{N}_{1,8}$ contre 10,5 pour $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,7}$. La substitution de l'azote par le carbone semble donc bénéfique pour l'anisotropie magnétocristalline uniaxiale du composé qui s'en trouve renforcée, résultats en accord avec le modèle de Coehoorn [4,8]. La température de Curie mesurée pour $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,6}\text{N}_{2,4}$ est de 755K (482°C) comme pour $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

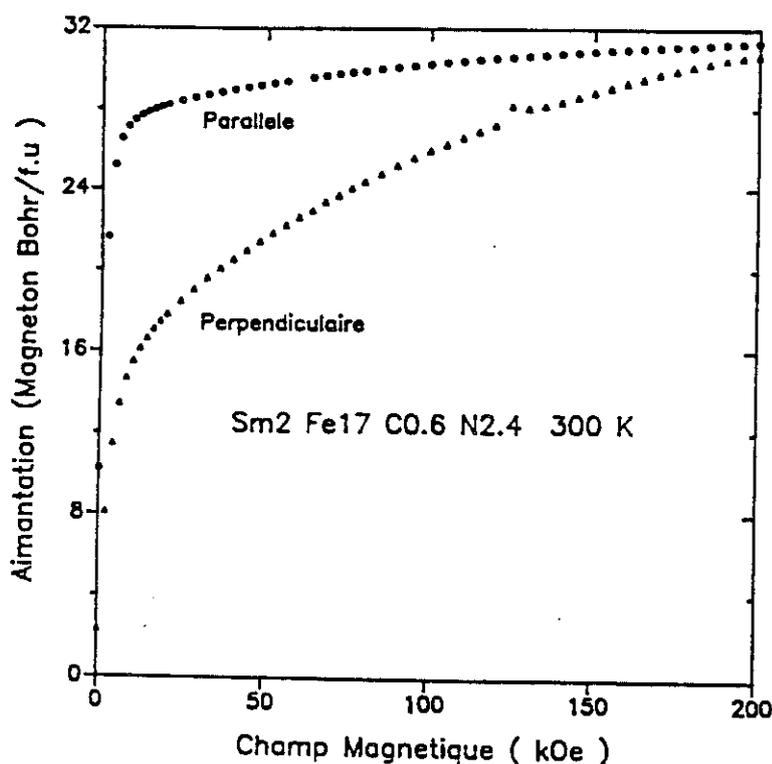


Figure VI-9 : Courbe d'aimantation en champ intense du composé $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,6}\text{N}_{2,4}$.

III.e. Conclusion

Nous avons développé deux techniques de synthèse de composé $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x\text{N}_{3-x}$, l'une en insérant de l'azote sur un carbure $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, l'autre en insérant simultanément les deux interstitiels dans les composés R_2Fe_{17} . L'avantage du second processus est de pouvoir choisir les proportions relatives en carbone et azote du composé final $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x\text{N}_{3-x}$ par le choix d'un composé organique adéquat et ceci dans toute la gamme de x , de 0 à 3. Le carbone et l'azote s'insèrent tous deux dans le

site octaédrique, les propriétés de ces composés sont très voisines de celles des carbures $R_2Fe_{17}C_3$ et des nitrides $R_2Fe_{17}N_3$. L'étude de la réaction de Ho_2Fe_{17} avec le triazole a révélé que la cinétique d'insertion de l'azote dans la structure R_2Fe_{17} est plus rapide que celle du carbone. Ceci s'explique sans doute par la plus forte stabilité de la structure $R_2Fe_{17}C_x$ par rapport à celle des phases $R_2Fe_{17}N_x$ et donc une plus grande mobilité de l'azote. Assez peu de travaux ont été consacrés à ce jour à ce type de composé, en particulier l'évolution des propriétés physiques suivant les proportions de N et C insérées reste à étudier.

IV. Les carbohydrides $R_2Fe_{17}C_xH_y$

IV.a. Synthèse

Partant de carbure $R_2Fe_{17}C_x$ ($x < 1,5$) synthétisé par fusion à l'arc, nous avons inséré l'hydrogène par la même technique que celle utilisée sur les alliages R_2Fe_{17} (Chapitre III). Pour augmenter le contraste entre le carbone et l'hydrogène, nous n'avons pas utilisé ici le deutérium mais l'hydrogène, ce qui facilite la localisation de chacun des éléments dans la maille cristalline.

Tableau VI-2 : Paramètres cristallographiques de $Pr_2Fe_{17}C_xH_{5-x}$ (R-3m)

$$a = 8,696 (1) \text{ \AA} \quad c = 12,553 (1) \text{ \AA}$$

$$DN5 (\lambda = 1,340 \text{ \AA}) \quad T = 300K \quad R_p = 2,0\%; \quad R_{wp} = 2,4\%; \quad R_{Mag} = 10\%; \quad R_{exp} = 0,6\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Pr	6c	0	0	0,3386 (10)	0,58	100	2,5 (3)
Fe (1)	6c	0	0	0,0959 (6)	0,58	100	3,0 (2)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,58	100	2,5 (3)
Fe (3)	18f	0,2825 (4)	0	0	0,58	100	2,5 (3)
Fe (4)	18h	0,5039 (4)	0,4961 (4)	0,1557 (4)	0,58	100	2,5 (3)
C	9e	0,5	0	0	0,9	6 (1)	-
H (1)	9e	0,5	0	0	2,3	94 (1)	-
H (2)	18	0,878 (5)	0	0,5	2,3	29 (3)	-

IV.b. Caractérisation structurale

L'insertion d'hydrogène provoque une augmentation supplémentaire de la maille cristalline, le volume de la maille des carbohydrides est supérieur à celui des composés $R_2Fe_{17}H_x$ correspondants. Les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X sont rassemblés dans le tableau VI-9 pour les composés $R_2Fe_{17}C_xH_y$ que nous avons étudiés. Tous les composés que nous avons analysés par diffraction

neutronique montrent que l'hydrogène s'insère à la fois dans les sites octaédriques inoccupés par le carbone et sur les sites tétraédriques. La résolution structurale (Tableaux VI-2 à VI-8) montre que les hydrocarbures que nous avons synthétisés correspondent à la formule $R_2Fe_{17}C_xH_{5-x}$, les sites interstitiels sont donc saturés.

Tableau VI-3 : Paramètres cristallographiques de $Ho_2Fe_{17}C_xH_{5-x}$ (R-3m) $x=1,2$

$$a = 8,673 (1)\text{\AA} \quad c = 12,582 (1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,495\text{\AA}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 1,7\%; \quad R_{wp} = 2,4\%; \quad R_{Mag} = 4,7\%; \quad R_{exp} = 0,5\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Ho	6c	0	0	0,3365 (10)	0,5 (1)	100	-4,2 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0938 (10)	0,5 (1)	100	2,1 (2)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,5 (1)	100	1,9 (1)
Fe (3)	18f	0,2833 (9)	0	0	0,5 (1)	100	1,0 (1)
Fe (4)	18h	0,5037 (4)	0,4963 (4)	0,1550 (6)	0,5 (1)	100	1,4 (1)
C	9e	0,5	0	0	0,9	40 (1)	-
H (1)	9e	0,5	0	0	2,3	60 (1)	-
H (2)	18	0,888 (4)	0	0,5	2,3	32 (3)	-

Tableau VI-4 : Paramètres cristallographiques de $Ho_2Fe_{17}C_xH_{5-x}$ (R-3m) $x=1,2$

$$a = 8,663 (1)\text{\AA} \quad c = 12,569 (1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 1,413\text{\AA}) \quad T = 5\text{K} \quad R_p = 1,7\%; \quad R_{wp} = 2,5\%; \quad R_{Mag} = 6,3\%; \quad R_{exp} = 0,6\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Ho	6c	0	0	0,3397 (6)	0	100	-8,8 (2)
Fe (1)	6c	0	0	0,0938 (10)	0	100	3,1 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	2,6 (1)
Fe (3)	18f	0,2849 (5)	0	0	0	100	1,5 (1)
Fe (4)	18h	0,5034 (4)	0,4966 (4)	0,1559 (5)	0	100	1,6 (1)
C	9e	0,5	0	0	0	40 (1)	-
H (1)	9e	0,5	0	0	0,8	62 (2)	-
H (2)	18	0,888 (4)	0	0,5	0,8	31 (3)	-

Il faut noter que, alors que l'alliage Ho_2Fe_{17} n'accepte que 3,8 atomes d'hydrogène par formule, les carbures $Ho_2Fe_{17}C_{1,2}$ et $Ho_2Fe_{17}C_{1,4}$ en absorbent respectivement 5-1,2 et 5-1,4 par formule. On observe donc une plus forte teneur en interstitiel sur les carbures que sur l'alliage. Nous avons vu au chapitre III que ce sont les interactions H-H qui limitaient la quantité d'hydrogène insérable dans la structure hexagonale. Or, ici, le carbone provoque une expansion du réseau et un passage de la

structure hexagonale à la structure rhomboédrique. La présence de carbone est alors suffisante pour augmenter les distances H-H entre sites tétraédriques, c'est-à-dire diminuer les répulsions entre hydrogène et donc stabiliser le deuxième site tétraédrique.

Tableau VI-5 : Paramètres cristallographiques de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x\text{H}_{5-x}$ (R-3m) $x=1,4$

$$a = 8,663 (1)\text{Å} \quad c = 12,569 (1)\text{Å}$$

$$\text{DN5} (\lambda = 2,495\text{Å}) \quad T = 300\text{K} \quad R_p = 1,7\%; \quad R_{wp} = 2,3\%; \quad R_{Mag} = 4,7\%; \quad R_{exp} = 0,9\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Ho	6c	0	0	0,3372 (10)	0,6	100	-3,99 (13)
Fe (1)	6c	0	0	0,0926 (9)	0,6	100	1,79 (23)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,6	100	1,76 (13)
Fe (3)	18f	0,2806 (9)	0	0	0,6	100	0,9 (1)
Fe (4)	18h	0,5035 (6)	0,4965 (6)	0,1565 (5)	0,6	100	1,2 (1)
C	9e	0,5	0	0	1,2	47 (1)	-
H (1)	9e	0,5	0	0	2,5	55 (2)	-
H (2)	18	0,889 (6)	0	0,5	2,5	25 (3)	-

Tableau VI-6 : Paramètres cristallographiques de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x\text{H}_{5-x}$ (R-3m) $x=1,4$

$$a = 8,663(1)\text{Å} \quad c = 12,570(1)\text{Å}$$

$$\text{DN5} (\lambda = 1,413\text{Å}) \quad T = 2\text{K} \quad R_p = 1,7\%; \quad R_{wp} = 2,3\%; \quad R_{Mag} = 6,2\%; \quad R_{exp} = 0,5\%$$

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)
Ho	6c	0	0	0,3396 (6)	0	100	-9,0 (1)
Fe (1)	6c	0	0	0,0964 (6)	0	100	3,2 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	2,8 (1)
Fe (3)	18f	0,2846 (4)	0	0	0	100	1,6 (1)
Fe (4)	18h	0,5035 (4)	0,4964 (4)	0,1560 (4)	0	100	1,7 (1)
C	9e	0,5	0	0	0	47 (1)	-
H (1)	9e	0,5	0	0	0,8	55 (2)	-
H (2)	18	0,889 (4)	0	0,5	0,8	30 (3)	-

Cette analyse est confirmée par l'étude des composés $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,2}$ et $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,4}$ dont la maille cristalline est plus grande que celle des alliages $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ou $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. L'insertion de carbone induit de telles contraintes sur le réseau qu'elle contrebalance la contraction lanthanidique. La distance entre les deux atomes d'hydrogène occupant les sites tétraédriques est de 2,28Å pour $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,2}\text{H}_{3,6}$ comme pour $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,4}\text{H}_{3,2}$, valeurs supérieures à la distance minimale énoncée par Switendick [14]. Les résultats des affinements de neutrons réalisés sur les composés

$R_2Fe_{17}C_xH_y$ sont présentés dans les tableaux VI-2 à VI-8. La figure VI-10 représente le diffractogramme du composé $Ho_2Fe_{17}C_{1,2}H_{3,6}$.

Tableau VI-7 : Paramètres cristallographiques de $Th_2Fe_{17}C_xH_{5-x}$ (R-3m)

$$a = 8,746(1)\text{\AA} \quad c = 12,650(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 2,495\text{\AA}) \quad T = 300K \quad R_p = 2,0\%; \quad R_{Mag} = 5,3\%; \quad R_{exp} = 0,5\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3379 (9)	0,5	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0979 (7)	0,5	100	2,9 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0,5	100	1,9 (1)
Fe (3)	18f	0,2836 (5)	0	0	0,5	100	1,9 (1)
Fe (4)	18h	0,5052 (5)	0,4948 (5)	0,1583 (4)	0,5	100	1,9 (1)
C	9e	0,5	0	0	1,0	21 (1)	-
H (1)	9e	0,5	0	0	2,3	80 (1)	-
H (2)	18	0,888 (3)	0	0,5	2,3	31 (2)	-

Tableau VI-8 : Paramètres cristallographiques de $Th_2Fe_{17}C_xH_{5-x}$ (R-3m)

$$a = 8,751(1)\text{\AA} \quad c = 12,643(1)\text{\AA}$$

$$DN5 (\lambda = 1,413\text{\AA}) \quad T = 5K \quad R_p = 1,7\%; \quad R_{Mag} = 5,5\%; \quad R_{exp} = 0,35\%$$

atome	site	x	y	z	B (\AA^2)	n (%)	M (μ_B)
Th	6c	0	0	0,3399 (6)	0	100	-
Fe (1)	6c	0	0	0,0943 (4)	0	100	3,2 (1)
Fe (2)	9d	0,5	0	0,5	0	100	2,8 (1)
Fe (3)	18f	0,2815 (3)	0	0	0	100	2,3 (1)
Fe (4)	18h	0,5032 (2)	0,4968 (2)	0,1517 (3)	0	100	2,2 (1)
C	9e	0,5	0	0	0,2	21 (1)	-
H (1)	9e	0,5	0	0	1,8	80 (1)	-
H (2)	18	0,876 (3)	0	0,5	1,8	31 (2)	-

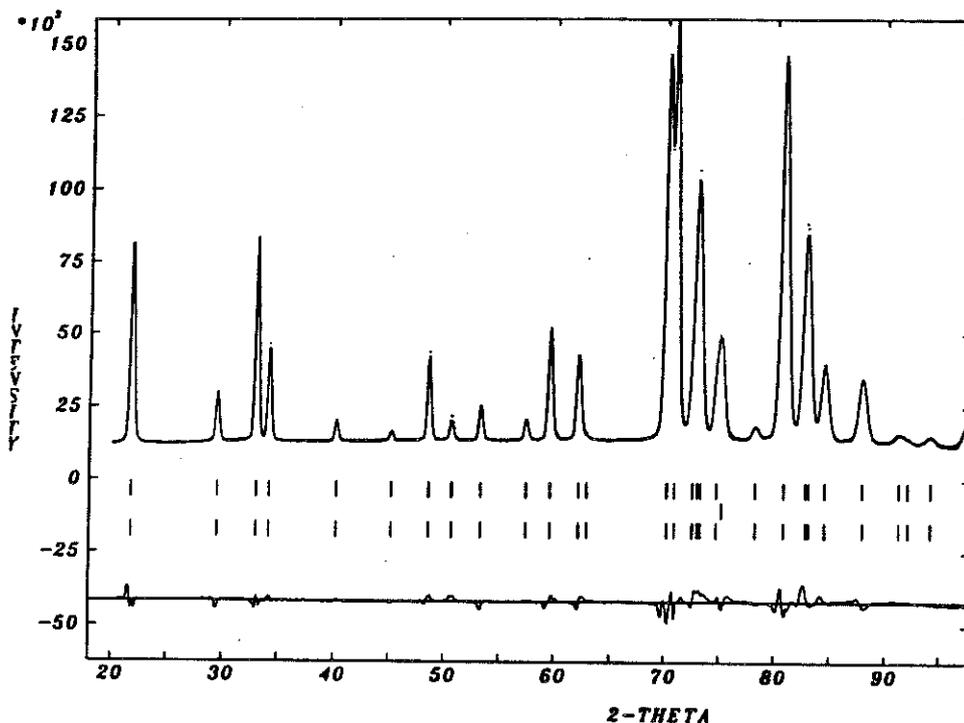
IV.c. Caractérisations magnétiques

IV.c.1. Température de Curie

Les carbohydrides $R_2Fe_{17}C_xH_y$ que nous avons étudiés présentent des températures de Curie supérieures à celles observées sur les carbures $R_2Fe_{17}C_x$ et sur les hydrides $R_2Fe_{17}H_{max}$. Les températures d'ordre des carbohydrides, rassemblées dans le tableau VI-9, montrent que l'insertion conjuguée de carbone et d'hydrogène permet de renforcer encore les interactions d'échanges.

Tableau VI-9 : Caractéristiques des composés $R_2Fe_{17}C_xH_y$

Composés	a (Å)	b (Å)	V (Å ³)	type de structure	T _C (K)	M _S (μB/u.f.)	
						4K	300K
Ce ₂ Fe ₁₇ C _{0,4} H _{4,6}	8,677	12,582	820	Th ₂ Zn ₁₇	-	-	-
Pr ₂ Fe ₁₇ C _{0,7} H _{4,3}	8,734	12,611	833	Th ₂ Zn ₁₇	-	38,2	35,4
Sm ₂ Fe ₁₇ C _{0,6} H _{4,4}	8,699	12,565	832	Th ₂ Zn ₁₇	-	36,4	33,7
Ho ₂ Fe ₁₇ C _{1,2} H _{3,6}	8,651	12,563	813	Th ₂ Zn ₁₇	573	18,0	24,1
Ho ₂ Fe ₁₇ C _{1,4} H _{3,2}	8,653	12,563	815	Th ₂ Zn ₁₇	583	18,2	24,3
Th ₂ Fe ₁₇ C _{0,6} H _{4,4}	8,751	12,650	839	Th ₂ Zn ₁₇	501	35,9	31,2

Figure VI-10 : Diagramme de diffraction neutronique du composé $Ho_2Fe_{17}C_{1,2}H_{3,6}$ à 300K.

IV.c.2. Aimantation

Les composés $R_2Fe_{17}C_xH_y$ que nous avons étudiés possèdent une aimantation inférieure à celle des hydrures $R_2Fe_{17}H_{max}$ mais cependant supérieure à celle des carbures $R_2Fe_{17}C_x$ et des alliages R_2Fe_{17} . Les valeurs d'aimantation à saturation mesurées à 4 et 300K sont rassemblées dans le tableau VI-9. La diffraction neutronique montre que les moments magnétiques locaux observés sur les carbohydrides sont similaires à ceux obtenus sur les carbures. On observe en effet la même hiérarchie des moments selon les sites de fer comme l'indiquent les faibles moments déterminés sur

les sites 18f et 18h (cf. tableaux VI-2 à VI-8). L'effet réducteur des liaisons C-Fe sur les moments magnétiques est conservé après insertion d'hydrogène. Rappelons que l'étude des carbures a montré que les fortes liaisons Fe-C étaient la cause des faibles moments observés sur certains sites de fer.

IV.c.3. Anisotropie magnétocristalline

L'hydrogène et le carbone ayant des effets inverses sur l'anisotropie magnétocristalline du site de terre rare, les composés $R_2Fe_{17}C_xH_y$ offrent l'opportunité de pouvoir moduler l'anisotropie simplement en ajustant les proportions relatives de carbone et d'hydrogène. Cette faculté n'a pas, à ce jour, été utilisée mais c'est une des raisons qui ont stimulé notre étude des composés $R_2Fe_{17}C_xH_y$. Nous avons donc effectué une étude sous champs intenses afin de suivre l'effet de C et H sur l'anisotropie magnétocristalline de $Sm_2Fe_{17}C_{0,6}H_{4,4}$. Les paramètres d'anisotropie déterminés sont:

$$\begin{array}{llll} \text{à} & 4,2K M_S = 1,49T & K_1 = -2,0 \pm 0,3 \text{ MJ/m}^3 & K_2 = -0,1 \pm 0,1 \text{ MJ/m}^3 \\ \text{à} & 300K M_S = 1,40T & K_1 = -2,0 \pm 0,3 \text{ MJ/m}^3 & K_2 = -0,1 \pm 0,1 \text{ MJ/m}^3 \end{array}$$

Comparant ces résultats à ceux obtenus au paragraphe VI-c du chapitre V, on observe que l'hydrogène diminue sensiblement l'anisotropie magnétocristalline du composé $Sm_2Fe_{17}C_{0,6}$. L'axe de facile aimantation est ici dans le plan (001). Tout ceci confirme nos analyses précédentes de l'effet des interstitiels sur l'anisotropie magnétique (cf. paragraphe II.c.).

IV.d. Conclusion

Notre étude a montré que l'on pouvait synthétiser des échantillons de type R_2Fe_{17} contenant à la fois du carbone et de l'hydrogène en interstitiels. La présence de carbone n'altère pas la capacité de stockage des phases R_2Fe_{17} qui absorbent l'hydrogène dans tous les interstices non occupés par le carbone. L'hydrogène s'insère comme pour les hydrures $R_2Fe_{17}H_x$ à la fois sur les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. La transition structurale provoquée par l'insertion de carbone permet aux composés $R_2Fe_{17}C_x$, à base de lanthanides de la deuxième série, d'absorber au total une plus grande quantité d'interstitiel que les phases R_2Fe_{17} .

L'expansion volumique du réseau est supérieure à celle observée sur les hydrures ou les carbures correspondants, en conséquence, les points d'ordre magnétique sont eux aussi plus élevés sur les composés contenant à la fois le carbone et l'hydrogène. Les carbohydrures présentent une aimantation intermédiaire entre celle des

hydrures et celle des carbures. Dans ces composés, le carbone, fortement lié aux atomes de fer, tend à diminuer l'aimantation des Fe premiers voisins. En jouant sur les proportions d'hydrogène et de carbone (x et y), il doit être possible de modifier continûment l'anisotropie magnétique des phases $R_2Fe_{17}C_xH_y$.

Références :

- 1 : P. MOHN et E. P. WOHLFARTH, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17, (1987) 2421-2430.
- 2 : P. MOHN, D. WAGNER et E. P. WOHLFARTH, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17, (1987) L13-L18 .
- 3 : S. S. JASWAL, *IEEE trans. on Magn.* 28, 5 (1992) 2322-2325 .
- 4 : R. COEHOORN et G. H. O. DAALDEROP, *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107, (1992) 1081-1085 .
- 5 : R. COEHOORN, *Electronic structure calculations on rare earth-transition metal compounds*, (1990), N.A.T.O. ASI, C 331 .
- 6 : F. R. de BOER, R. BOOM, W. C. M. MATTENS, A. R. MIEDEMA et A. K. NIESEN, *Cohesion in Metals, Transition alloys*, North-Holland, Amsterdam (1988).
- 7 : A. R. MIEDEMA, *Physica B.* 182, (1992) 1-17 .
- 8 : R. COEHOORN, *J. Magn. Magn. Mat.* 99, (1991) 55-70 .
- 9 : M. W. DIRKEN, R. C. THIEL, R. COEHOORN, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. et Magn. Mater.* 94, (1991) L15-L19 .
- 10 : M. W. DIRKEN, *University of Leiden (NL)*, Thèse (1991).
- 11 : M. W. DIRKEN, R. C. THIEL, L. J. D. JONGH, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* 155, (1989) 339-346 .
- 12 : F. M. MULDER, R. C. THIEL, R. COEHOORN, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.* 117, (1992) 413-418 .
- 13 : X. C. KOU, R. GRÖSSINGER, X. LI, J. P. LIU, F. R. de BOER, M. KATTER, J. WECKER, L. SCHULTZ, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 70, 10 (1991) 6015-6017 .
- 14 : A. C. SWITENDICK, *Hydrogen in metals I*, Chap. 5, Ed. G. ALEFELD, Springer, Berlin (1978).

Conclusion de l'étude des phases $R_2Fe_{17}Z_x$

Nous avons amélioré la synthèse des composés $R_2Fe_{17}N_x$ par une technique permettant d'optimiser la quantité d'azote inséré et d'éviter la décomposition du nitrure. Une nouvelle technique d'élaboration des composés $R_2Fe_{17}C_x$ a été développée en partant d'hydrocarbure, cela permet d'insérer plus de carbone dans le réseau cristallin. Nous avons montré que ce mode de synthèse pouvait être utilisé pour l'élaboration de composés mixtes type $R_2Fe_{17}C_xN_{3-x}$ comportant carbone et azote.

L'utilisation de la diffraction neutronique a permis de localiser les éléments interstitiels H, C ou N dans le réseau R_2Fe_{17} et d'étudier en temps réel les réactions d'insertion de ces éléments. Nous avons montré que H s'insère dans deux sites interstitiels différents, l'un octaédrique, l'autre tétraédrique tandis que C ou N plus gros ne sont admis que dans le site octaédrique.

L'étude de la désorption de l'hydrogène dans les composés $R_2Fe_{17}H_x$ met en évidence une différence de stabilité entre les sites interstitiels. La stabilité des composés $R_2Fe_{17}N_3$ et $R_2Fe_{17}C_x$ a été analysée. Nous montrons que les nitrures sont des composés métastables en raison des faibles liaisons R-N et ceci bien que l'azote soit fortement lié aux atomes de fer. Les fortes liaisons Fe-C et R-C confèrent une plus grande stabilité au carbure $R_2Fe_{17}C_x$.

L'insertion de ces éléments agit comme une pression négative sur le réseau, ce qui provoque une expansion du volume de la maille R_2Fe_{17} et une augmentation des distances interatomiques, en particulier Fe-Fe. Le carbone et l'azote, plus gros que l'hydrogène, exercent une pression plus forte sur le réseau. La comparaison des propriétés magnétiques des phases $R_2Fe_{17}H_x$, $R_2Fe_{17}C_x$ et $R_2Fe_{17}N_x$ permet de séparer les effets des interstitiels sur le magnétisme en deux catégories :

- ceux essentiellement liés à l'expansion du réseau cristallin, c'est-à-dire à la taille de l'élément interstitiel,
- ceux liés à la nature chimique de l'élément interstitiel.

Dans la première catégorie, nous avons observé une forte augmentation de l'aimantation macroscopique et de la température de Curie, phénomène essentiellement dû à l'expansion du réseau, donc à l'effet volumique de l'interstitiel.

En revanche, le champ cristallin, donc l'anisotropie magnétocristalline, sont fortement dépendants de la nature chimique de l'interstitiel. Ainsi, pour un même site d'insertion, le carbone et l'azote renforcent le champ cristallin agissant sur l'élément de terre rare tandis que l'hydrogène a l'effet inverse. De même, à l'échelle locale, les moments magnétiques portés par les atomes de fer sont fortement dépendants de la nature de l'interstitiel, le carbone et l'azote ayant tendance à diminuer les moments magnétiques des atomes de fer premiers voisins.

Ce sont les carbures et les nitrures qui sont les plus intéressants en vue de la synthèse d'aimants permanents. Les phases $Sm_2Fe_{17}C_{\approx 3}$ et $Sm_2Fe_{17}N_3$ possèdent une forte aimantation et un champ d'anisotropie uniaxiale élevé, il est cependant nécessaire de poursuivre cette étude et d'améliorer le champ coercitif de ces phases, actuellement trop modestes, pour une application d'aimant permanent.

**PARTIE B : ETUDES PAR
SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION
DE RAYONS X**

Introduction

Au cours de cette partie, nous développons l'étude des matériaux $R_2Fe_{17}Z_x$ à partir des techniques de rayonnement synchrotron.

Dans un premier chapitre, nous nous attachons à la détermination de l'état de valence de la terre rare à partir des seuils d'absorption X. Nous étudions en particulier le cas de Ce_2Fe_{17} et analysons successivement l'influence de l'hydrogène et de l'azote sur l'état électronique du cérium.

Puis nous étudions plus précisément ces matériaux par mesure du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X et discutons les caractéristiques de cette technique spectroscopique récente. Le magnétisme 5d du cérium est sondé par des mesures aux seuils LII et LIII tandis que le magnétisme du fer est analysé à partir du dichroïsme circulaire magnétique observé au seuil K.

Chapitre VII : Etude de l'effet de l'interstitiel sur la valence du cérium dans les composés $R_2Fe_{17}Z_x$ ($Z=H, N$)

I. Spectroscopie d'absorption de rayons X

Le domaine d'énergie des rayons X correspond à celui des énergies de liaisons des électrons des couches profondes, dans le "coeur" des atomes. La section efficace totale d'absorption dans le domaine des rayons X pour les processus d'interaction photon-matière est dominée par l'effet photoélectrique qui est de deux à trois ordres de grandeur supérieur aux sections efficaces de diffusion.

I.a. Les seuils d'absorption

L'absorption X mesurée en fonction de l'énergie subit une discontinuité à chaque fois que cette énergie atteint une valeur suffisante pour éjecter un électron atomique vers un niveau vide. Le coefficient d'absorption d'un échantillon d'épaisseur x est défini par :

$$\mu = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{VII} - 1)$$

où I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise. On peut décrire grossièrement un spectre d'absorption en trois zones (non distinctes réellement) [1-3].

- Zone 1 : le seuil concerne une région s'étendant typiquement d'une dizaine d'eV de part et d'autre de cette brusque variation. Dans un modèle à un électron, on dit que, à l'énergie du seuil, les photons ont juste la bonne énergie pour faire transiter un électron de coeur vers un état vacant d'énergie supérieure. Les seuils sont ainsi nommés suivant le niveau de coeur excité : K(1s), L_I(2s), L_{II}(2p_{1/2}), L_{III}(2p_{3/2})... Leur étude apporte des renseignements sur la structure électronique des éléments.

- Zone 2 : ce second domaine, s'étendant sur quelques 80 à 100 eV au delà du seuil, est nommé X.A.N.E.S. (X-ray Absorption Near Edge Structure). Le photoélectron a alors quitté l'atome et acquis une énergie cinétique E_c telle que :

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (\text{VII} - 2)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon et E_0 l'énergie de liaison de l'électron. Le photoélectron se comporte comme une onde de vecteur :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{VII} - 3) \text{ relié à } E_c \text{ par :} \quad E_c = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (\text{VII} - 4)$$

Dans le domaine X.A.N.E.S., l'énergie cinétique du photoélectron n'est pas suffisamment grande (10 à 30 eV cf. figure VII-1) devant l'énergie potentielle de l'atome (quelques eV) pour pouvoir considérer le photoélectron comme libre. Cet électron lent est fortement diffusé. Le libre parcours moyen (λ) des électrons étant élevé (quelques dizaines d'Å) lorsque l'énergie cinétique est inférieure à 50 eV, le photoélectron peut alors subir de multiples diffusions par les voisins de l'atome absorbeur. La forme du spectre d'absorption porte l'empreinte de la symétrie de l'environnement local de l'absorbeur. Par exemple, dans les cas simples des métaux 3d, le profil X.A.N.E.S. est caractéristique de l'empilement compact hcp ou fcc. Cette technique est couramment utilisée afin de distinguer ces divers empilements. Une interprétation générale du X.A.N.E.S. nécessite un traitement analytique qui est actuellement freiné par les difficultés à modéliser et calculer la diffusion multiple.

- Zone 3 : ce domaine dit d'oscillations E.X.A.F.S. (Extended Xray Absorption Fine Structure) commence au delà de 50 à 100 eV (cf. figure VII-1) et peut s'étendre jusqu'à 1000 eV. L'énergie cinétique du photoélectron étant plus grande, l'énergie du libre parcours moyen (λ) de l'électron ne dépasse pas 10 à 20 eV. Les oscillations observées sont attribuées à une interférence entre l'onde émise par l'atome absorbeur et celle rétrodiffusée par les atomes voisins. Ici, contrairement au X.A.N.E.S., la diffusion par les atomes voisins est simple en raison de la valeur limitée de λ . Dans la zone de l'E.X.A.F.S., le coefficient d'absorption présente des modulations d'amplitude qui sont caractéristiques de l'environnement atomique de l'absorbeur. En particulier, la transformée de Fourier du signal E.X.A.F.S. donne la distribution atomique radiale autour de l'atome absorbeur.

I.b. Formalismes et règles de sélections

Nous ne rappelons ici que les grandes lignes du formalisme de l'absorption X dont une démonstration plus complète peut être trouvée dans les références [4-6]. Sous l'effet de l'interaction avec le rayonnement, un électron de coeur absorbe un photon et est ainsi excité dans un état vide situé au-dessus du niveau de Fermi. L'hamiltonien d'interaction d'un système avec un champ magnétique extérieur peut se décrire par une somme d'hamiltoniens :

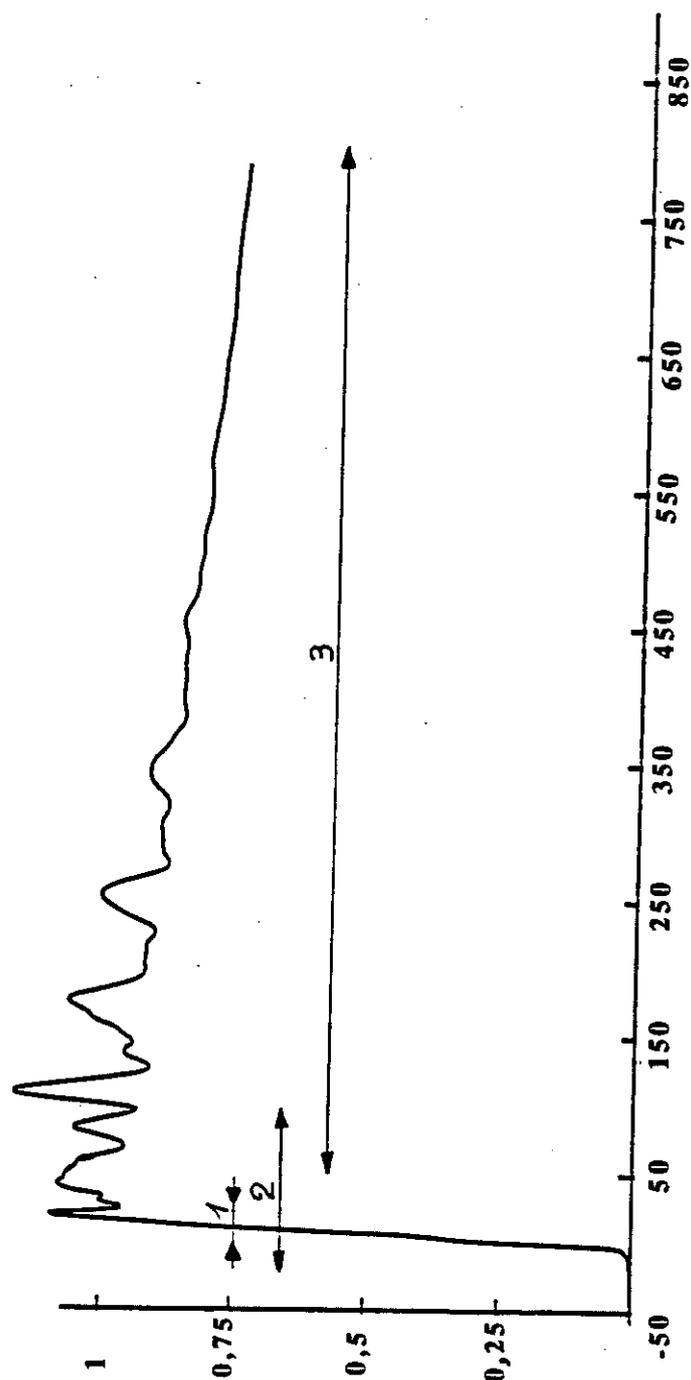


Figure VII-1 : Spectre d'absorption du fer au seuil K. on distingue généralement trois régions (il y a bien entendu recouvrement entre les trois régions) :

- 1 le seuil d'absorption proprement dit,
- 2 le XANES relevant d'un modèle de diffusion multiple pour décrire l'état final du photo-électron,
- 3 l'EXAFS relevant d'un modèle de diffusion simple pour décrire l'état final du photo-électron.

$$H(t) = H_0 + H_{\text{int}} + H_R \quad (\text{VII} - 5)$$

où H_0 est l'hamiltonien en l'absence de champ électromagnétique, H_R l'hamiltonien quantifié du rayonnement (c'est l'énergie du champ transverse). H_{int} représente l'interaction entre l'atome et le champ électromagnétique. L'interaction rayonnement-matière, $H_{\text{int}}(t)$, est faible comparée aux interactions (en particulier électrostatiques) prises en compte dans l'hamiltonien H_0 . L'hamiltonien H_{int} est donc généralement traité en perturbation.

Le traitement quantique du rayonnement n'est pas nécessaire pour décrire correctement les processus d'absorption X. Un modèle semi-classique est suffisant : la matière est quantique et le champ électromagnétique est classique, décrit par les relations de Maxwell. L'hamiltonien d'interaction s'écrit de façon semi-classique [7] :

$$H_{\text{int}} = -\left(\sum_i \frac{q_i}{m_i} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}_i) - \sum_i \frac{q_i^2}{2m_i} \vec{A}(\vec{r}_i)^2\right) - \left(\sum_i g_i \frac{q_i}{m_i} \vec{S}_i \cdot \vec{B}(\vec{r}_i)\right) \quad (\text{VII} - 6)$$

$$H_{\text{int}} = H_1 + H_2 + H_S \quad (\text{VII} - 7)$$

où les électrons sont caractérisés par leur masse m , leur charge q et leur impulsion \vec{p} . Les photons sont décrits par un champ électromagnétique (\vec{E} et \vec{B}) où \vec{B} dérive d'un potentiel vecteur \vec{A} . L'hamiltonien d'interaction comprend trois termes :

- le premier décrit un processus à un photon : c'est le terme d'absorption,
- le second est un terme à deux photons qui rend compte de la diffusion : il n'intervient donc pas dans la description de l'absorption X (processus à un photon),
- le troisième terme ne contient pas les variables d'espace et ne couple donc pas les états initial et final de l'absorption : c'est un terme de spin qui provient d'une théorie relativiste. L'analyse des ordres de grandeurs montre que $H_S, H_2 < H_1 < H_0$.

Finalement seul le terme :

$$H_{\text{int}} = -\left(\sum_i \frac{q_i}{m_i} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}_i)\right) \quad (\text{VII} - 8)$$

contribue à la section efficace d'absorption. $\vec{A} = \vec{A}_0 \exp^{ikr}$ reflète la dépendance spatiale en (r) du potentiel vecteur. où $\vec{A}_0 = A_0 \vec{e}$ et \vec{e} est le vecteur unitaire le long du champ électrique. Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde : la longueur d'onde est grande devant l'extension spatiale du niveau de coeur sondé, le potentiel vecteur est

constant ($\exp^{ikr} = 1$), le premier terme du développement de \exp^{ikr} donne la composante dipolaire électrique de la section efficace.

$$\frac{q}{m} \langle f | \sum_i \bar{p}_i \cdot \bar{A} | i \rangle = \alpha \langle f | \sum_i \bar{r}_i \cdot \bar{e} | i \rangle \quad (\text{VII} - 9)$$

Le développement au second ordre de l'exponentielle donne le terme d'interaction quadrupolaire électrique. Il est en général raisonnable de négliger cette dernière contribution.

Dans l'approximation dipolaire électrique, la probabilité $\Gamma_{i,j}$ de transition d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{i,j} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |\langle f | \bar{r} \cdot \bar{e} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{VII} - 10)$$

D'un point de vue atomique, le coefficient d'absorption μ est relié aux sections efficaces d'absorption σ_a des atomes présents dans le matériau.

$$\mu(h\nu) = \sum_a C_a \rho \frac{N_A}{m_a} \sigma_a \quad (\text{VII} - 11)$$

où C_a est la concentration d'atomes a dans le matériau, ρ la masse volumique du matériau, N_A le nombre d'Avogadro et m_a la masse molaire de l'atome a . La section efficace, établie dans le cadre de l'approximation dipolaire, est alors :

$$\sigma_a = 4\pi^2 \alpha h\nu \sum_f |\langle f | \bar{r} \cdot \bar{e} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (\text{VII} - 12)$$

où $\alpha = 1/137$ est la constante de structure fine. On suppose de plus que les électrons qui ne sont pas directement impliqués dans le processus d'absorption ne jouent aucun rôle dans la description du phénomène (approximation à un électron). Dans cette hypothèse, la probabilité de transition est non nulle aux conditions suivantes [8]:

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta j = \pm 1 ; \Delta s = 0 ; \Delta m = 0, \pm 1$$

aussi nommées règles de sélection, où l est la valeur du moment cinétique orbital, m sa projection selon l'axe de quantification, s le moment de spin et j le moment cinétique total.

II. Techniques instrumentales

II.a. Dispositif expérimental

Le spectromètre dispersif utilisé pour ces mesures est installé sur une sortie de lumière d'un aimant de courbure (D1) de l'anneau DCI au L.U.R.E..

II.a.1. Principe du spectromètre

Le schéma du spectromètre d'absorption X est donné sur la figure VII-2 : le cristal de silicium courbé sélectionne une bande passante en énergie suffisamment large pour que le spectre d'absorption soit obtenu complet d'un seul coup. La largeur de la bande passante dépend essentiellement de la courbure du cristal, des plans réflecteurs utilisés et de l'énergie des photons [9-10].

La corrélation angle de Bragg-énergie imposée par le changement d'angle d'incidence le long de la médiane du cristal courbe se transforme en corrélation position-énergie sur le détecteur. Le détecteur est un réseau de photodiodes refroidies, doué d'une bonne résolution spatiale (25 μm pour le visible donné par le pixel physique, 37 μm pour les rayons X de 7 keV environ). L'échantillon est inséré dans le faisceau X juste à la position de l'image polychromatique de la source, dont les dimensions sont de l'ordre de 500 μm x 500 μm . Cette dernière valeur dépend de l'ouverture des fentes d'entrée situées après le polychromateur.

Les harmoniques transmises par l'optique de Bragg sont éliminées par un miroir de silice inséré dans le trajet du faisceau, entre l'échantillon et le détecteur.

II.a.2. Etalonnage en énergie

Un spectre obtenu par cette méthode ne dispose pas d'un étalonnage absolu des énergies. Il faut donc, lors de chaque réglage, mesurer un échantillon de référence dont l'on connaît déjà l'échelle en énergie obtenue par la méthode pas à pas. Les spectres standard (énergie, absorption) et dispersif (pixel du détecteur, absorption) sont alors comparés et l'étalonnage en énergie (pixel, énergie) est ainsi obtenu.

Plus précisément, la fonction énergie = F(pixel) est représentée par un polynôme d'ordre 3, dont les coefficients sont déterminés de la manière suivante : on repère sur chaque spectre, standard et dispersif, les mêmes structures caractéristiques bien définies. On établit la corrélation pixel-énergie pour une douzaine de points ou plus, répartis sur

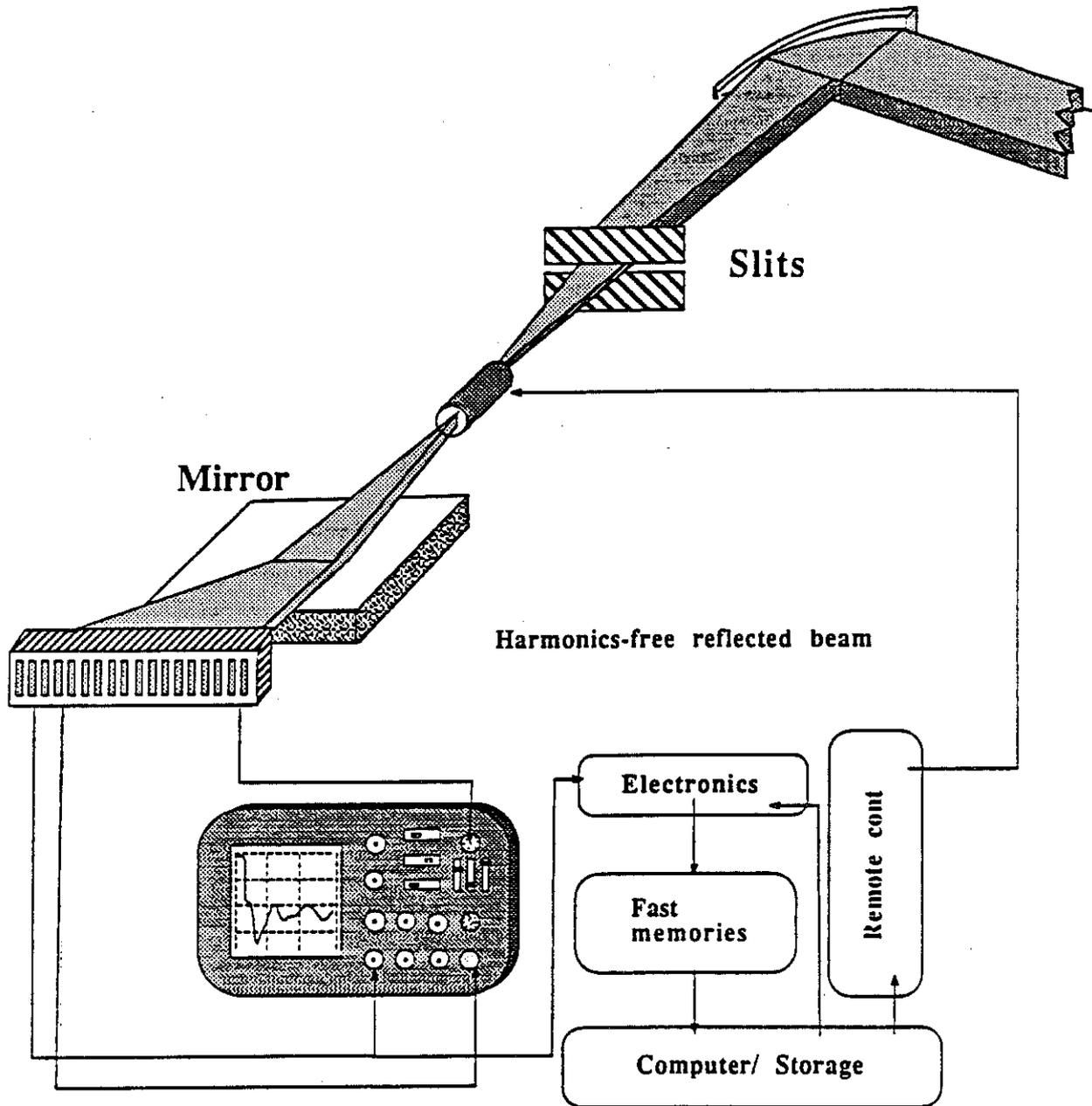


Figure VII-2 : Schéma de principe du spectromètre dispersif installé sur l'anneau DCI du L.U.R.E. La détection est effectuée par un réseau de photodiodes

tout le spectre. On trouve ensuite les coefficients du polynôme qui minimisent l'écart quadratique moyen entre la corrélation tirée des spectres et la courbe calculée.

II.b. Préparation des échantillons

Nous avons tout d'abord broyé les échantillons afin d'obtenir une poudre, qui fut ensuite tamisée à 5 μ m. Puis une faible couche de poudre a été prise entre une membrane de polycarbonate (Nu déopores) et un film de collodion à 2% (solution de microcellulose). Ceci offre l'avantage de prévenir les risques d'oxydation. Plusieurs échantillons ont été mesurés de nouveau à un an d'intervalle et aucune modification des spectres de ces échantillons n'a pu être détectée.

Notons que la préparation de "bons" échantillons conditionne dans une large mesure la réussite d'une expérience de spectrométrie d'absorption X. Il faut éviter les trous laissant passer le faisceau incident et l'épaisseur doit être homogène sur toute la surface. Une dispersion homogène de la poudre est parfois difficile à réaliser, en particulier dans le cas de grains très fortement magnétiques qui ont donc tendance à s'agglomérer.

III. Etude des seuils L_{III} des éléments de terre rare

III.a. Introduction

Le seuil L_{III} d'un élément de terre rare est caractérisé par une raie intense (raie blanche) correspondant à une transition résonnante d'un état 2p vers un état 5d partiellement occupé et dont la densité d'état au niveau de Fermi est très grande. La contribution due à la transition 2p \rightarrow 6s est négligeable par rapport à celle de la transition 2p \rightarrow 5d. Cette dernière a un comportement quasi-atomique, c'est-à-dire qu'elle est peu sensible à l'environnement chimique ; le seuil reste toujours à la même position à 1 eV près, soit de l'ordre de la résolution expérimentale à cette énergie. Cependant, elle est plus large qu'une raie atomique en raison des interactions existant dans l'état solide ; l'élargissement est de l'ordre de 3 à 10 eV [11].

Dans le cas des éléments de terre rare anormaux, le changement de valence (Δv) conduit à un déplacement de la position du seuil de 7 à 10 eV [12,13].

$$E \approx -7 \text{ eV pour } \Delta v = -1 \text{ (Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+})$$

$$E \approx 10 \text{ eV pour } \Delta v = 1 \text{ (Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{4+})$$

Cet écart d'énergie provient de la variation du nombre d'électrons 4f sur l'ion terre rare. Les niveaux 4f étant très localisés, ils participent fortement à l'écrantage du noyau quand on crée un trou de coeur. Si un électron 4f est enlevé, l'énergie des niveaux (5d, 6s) est abaissée pour pouvoir écranter le trou créé. Dans le cas des composés à valence intermédiaire, on observe un seuil constitué de deux raies blanches qui ont été attribuées aux deux configurations électroniques. L'intensité relative de ces raies est proportionnelle au taux d'occupation de chaque configuration.

Cette propriété est utilisée pour mesurer la valence dans les composés de terre rare. Depuis les années 1980, l'utilisation des seuils L_{III} s'est largement développée. Un assez bon accord est trouvé avec les mesures de valence obtenues par d'autres techniques (mesure du volume de maille, susceptibilité magnétique, spectrométrie Mössbauer) [14].

III.b. Méthode d'analyse du seuil L_{III}

Le phénomène d'absorption X sur le seuil L_{III} consiste en l'excitation d'un électron $2p_{3/2}$ vers une orbitale 5d. Une description analytique de la forme du seuil peut être faite en première approximation de la façon suivante : une transition vers un état très localisé peut être décrite par un pic de Dirac pour l'énergie du photon $h\nu = E_f - E_i$ correspondant à cette transition. A cause du principe d'incertitude, les photons d'énergie $h\nu \neq E_f - E_i$ pourront être absorbés avec la probabilité d'une lorentzienne :

$$P(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Delta E/2}{(E - h\nu)^2 + (\Delta E/2)^2} \quad (\text{VII} - 13)$$

où ΔE représente le temps de vie (en eV) du trou laissé par le photoélectron avant la relaxation du système. Les transitions vers le continuum peuvent être représentées par une fonction de Heavyside. Celle-ci devra également être convoluée à la probabilité de transition donnée ci-dessus et la transition vers le continuum sera donc qualitativement représentée par une fonction arctangente.

Cette description phénoménologique a été utilisée par de nombreux auteurs et permet en général de donner de la forme des seuils L_{III} des composés de terres rares une représentation analytique satisfaisante et bien adaptée au traitement numérique du spectre. La détermination de la valence de la terre rare à partir des seuils L_{III} nécessite l'estimation de l'intensité de chaque raie blanche. La méthode que nous avons utilisée dans ce travail est celle décrite par J. Röhrler [15-17].

Chaque raie blanche est décrite phénoménologiquement comme la convolution des fonctions suivantes :

- une fonction arctangente qui représente les transitions vers le continuum,

- une fonction lorentzienne dont la largeur est déterminée par le temps de vie du trou ($\Gamma = 2-3$ eV) et qui représente les transitions vers des états localisés,
- une fonction asymétrique représentant la densité d'état 5d (dans ces calculs, cette fonction est représentée par un histogramme de 10 valeurs de largeur $\epsilon = \Delta W/10$ où W correspond à la largeur de la raie).

Une telle description du seuil nécessite de se placer pour chaque raie blanche dans l'approximation à un électron. Un programme de simulation par moindre carré permet d'estimer l'intensité et la largeur de chaque raie. Cette étape est réalisée à l'aide d'un programme que nous avons écrit dans le langage Mixed data eXecutive for crystallography and Diffraction et utilisant le programme FIT, écrit par P. Wolfers [18].

La fonction que nous avons utilisée pour extraire la valence à partir du spectre d'absorption est :

$$\begin{aligned}
 F(E) = B_0 + B_1 E + S \left[\frac{(\Delta E/2) \cdot A_k \sum_{i=0,9} f_i}{(E - (E_k - i\epsilon_k))^2 + (\Delta E/2)^2} + \frac{(\Delta E/2) \cdot A_l \sum_{i=0,9} f_i}{(E - (E_l - i\epsilon_l))^2 + (\Delta E/2)^2} \right. \\
 \left. + \frac{A_k \epsilon_k}{(A_k \epsilon_k + A_l \epsilon_l)} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \arctg \left(\frac{(E - (E_k + \delta))}{(\Delta E/2)} \right) \right\} \right. \\
 \left. + \left(1 - \frac{A_k \epsilon_k}{(A_k \epsilon_k + A_l \epsilon_l)} \right) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \arctg \left(\frac{(E - (E_l + \delta))}{(\Delta E/2)} \right) \right\} \right] \quad (\text{VII} - 14)
 \end{aligned}$$

La densité d'état pour chaque seuil est représentée ici par un ensemble de 10 transitions de largeur ϵ et de probabilités relatives f_i (figure VII-3). La forme de la densité d'état est supposée identique pour les deux seuils. B_0 et B_1 sont les paramètres permettant d'affiner le fond continu, S est le facteur d'échelle, E_k et E_l les positions de la première transition de chaque seuil. A_k et A_l représentent les poids relatifs des deux distributions.

La valence de la terre rare vaut $3 + \frac{A_k \epsilon_k}{(A_k \epsilon_k + A_l \epsilon_l)}$ (pour une valence intermédiaire comprise entre 3+ et 4+). ΔE est un paramètre connu qui peut être calculé pour chaque type d'atome et dont la valeur est de l'ordre de 2 à 6 eV suivant les terres rares. Les coefficients f_i n'ont pas de signification physique réelle et permettent essentiellement de pouvoir représenter des formes de raies particulières. Il en va de même pour le paramètre ϵ . Dans la pratique, à partir d'un fichier de données expérimentales

contenant pour chaque valeur E de l'énergie, l'intensité I_0 du faisceau incident et I , celle du faisceau transmis, on calcule tout d'abord le coefficient d'absorption de l'échantillon

$$\mu_{\text{ech.}} = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{VII} - 15)$$

pour chaque valeur de E .

Le spectre $\mu(E)$ obtenu est ensuite ajusté par moindre carré à la fonction $F(E)$, en affinant les variables B_0 , B , S , ΔE , δ , $f_i (i=0 \text{ à } 9)$, E_k , E_l , A_k et A_l . Les valeurs des f_i sont affinées jusqu'à l'obtention d'une forme de raie adéquate, puis elles sont maintenues fixes pour la suite de l'affinement.

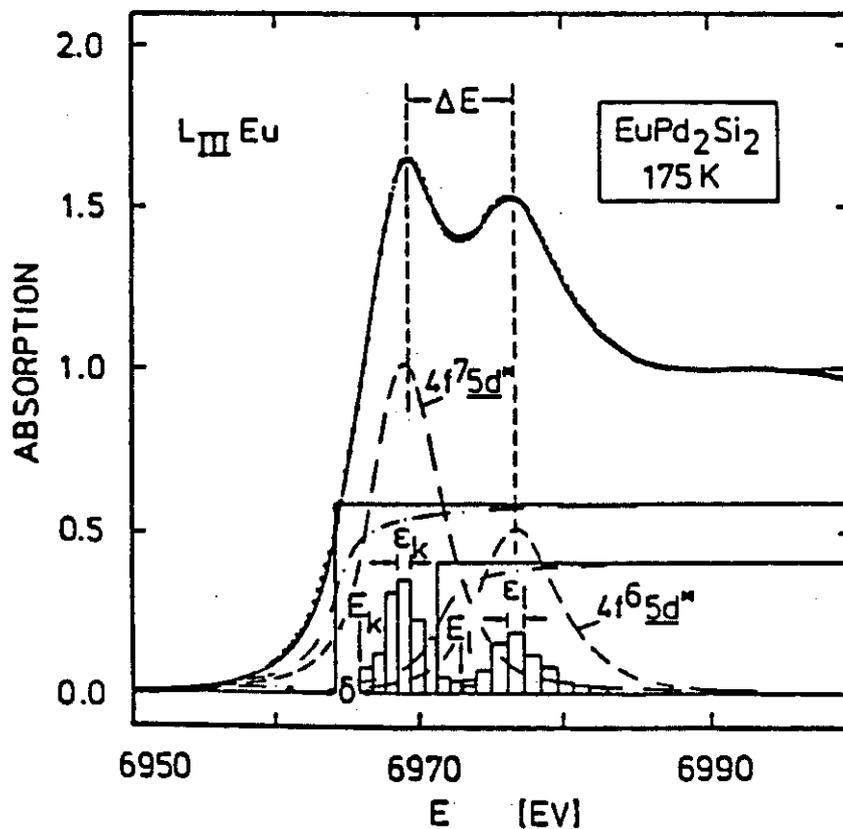


Figure VII-3 : Déconvolution du seuil L_{III} de l'euprimum pour le composé à valence mixte EuPd_2Si_2 à 175K d'après [15].

IV. Etude de la valence du cérium dans les hydrures de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$

Comme nous l'avons décrit au chapitre III, l'insertion d'hydrogène dans les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ induit un spectaculaire accroissement des paramètres du réseau cristallin, environ deux fois supérieur à celui observé pour les alliages basés sur les

métaux de terres rares voisins, Nd ou Pr. L'effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques est lui aussi important :

- le point d'ordre magnétique passe de 224 à 444K soit une augmentation de 90% contre seulement 50 à 60% pour les autres éléments de terre rare,

- l'aimantation à saturation à 5 K est de $\approx 35\mu_B$ pour $Ce_2Fe_{17}H_5$ contre $29,7\mu_B$ pour Ce_2Fe_{17} .

Il est connu que dans le composé Ce_2Fe_{17} [16,19,20] les atomes de cérium sont dans un état de "valence mixte", intermédiaire entre Ce^{3+} et Ce^{4+} . Ces observations macroscopiques nous conduisent à supposer l'existence d'une évolution de la valence du cérium induite par l'insertion d'hydrogène. Un passage d'un état de valence mixte (non magnétique) à un état trivalent magnétique (de moment magnétique de l'ordre de 2,14 à $2,5\mu_B/f_u$ [21]) pourrait expliquer le renforcement de l'aimantation observée. De même, le rayon du cérium étant plus grand à l'état trivalent, un changement de valence expliquerait la forte expansion de la maille cristalline après insertion d'hydrogène. Nous suspectons donc une transition de type $Ce_\alpha-Ce_\gamma$, l'hydrogène induisant une relocalisation des orbitales 4f du cérium.

Afin de suivre l'évolution de cette valence en fonction du taux d'hydrogène inséré, nous avons conduit ici une étude systématique au seuil L_{III} du cérium sur les composés de type $Ce_2Fe_{17}H_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$). Les spectres mesurés sur l'instrument d'E.X.A.F.S. dispersif ont été affinés par la méthode décrite précédemment.

L'évolution des spectres d'absorption X au seuil L_{III} du cérium est représentée figure VII-4 pour la série $Ce_2Fe_{17}H_x$.

Les spectres X.A.N.E.S. montrent clairement une structure à deux pics reflétant les configurations $4f^1$ et $4f^0$. Le pic correspondant à l'état $4f^1$ augmente avec la quantité x d'hydrogène dans la structure. Néanmoins, même pour le composé saturé en hydrogène ($Ce_2Fe_{17}H_5$), les pics des deux configurations électroniques $4f^1$ et $4f^0$ sont présents, témoignant d'un état de valence intermédiaire pour le cérium.

Il n'y a donc pas, comme nous l'attendions, un changement de valence vers un état trivalent pur, comme c'est le cas dans $CeFe_2H_4$ (cf. figures VII-5) [22]. L'insertion d'hydrogène dans $CeFe_2$ provoque un changement de valence mais aussi une certaine perte d'ordre cristallin du matériau, comme l'atteste le peu d'oscillations E.X.A.F.S., l'ordre local est très perturbé. Pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$, les oscillations E.X.A.F.S. observées au seuil du cérium attestent de l'existence d'un ordre local bien établi, ce qui est confirmé par les résultats de diffraction neutronique. Ceux-ci ont

effectivement montré que la structure cristalline était préservée après hydratation, ceci dans toute la gamme de composition $x = 1$ à 5. Dans CeFe_2 , les orbitales 4f du cérium sont donc plus sensibles à la présence d'hydrogène dans leur voisinage que dans la structure $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$. Supposant que l'effet de l'hydrogène est à peu près le même dans les deux composés, cette plus faible sensibilité du cérium dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ s'expliquerait par un plus faible rapport atomique: 2,5 atomes d'hydrogène par cérium dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ contre 4 atomes d'hydrogène par cérium dans CeFe_2H_4 . En fait, on retiendra que l'hydrogène dans CeFe_2H_4 est localisé dans un tétraèdre Ce_2Fe_2 , impliquant donc en moyenne un plus fort recouvrement orbital que dans le cas de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$.

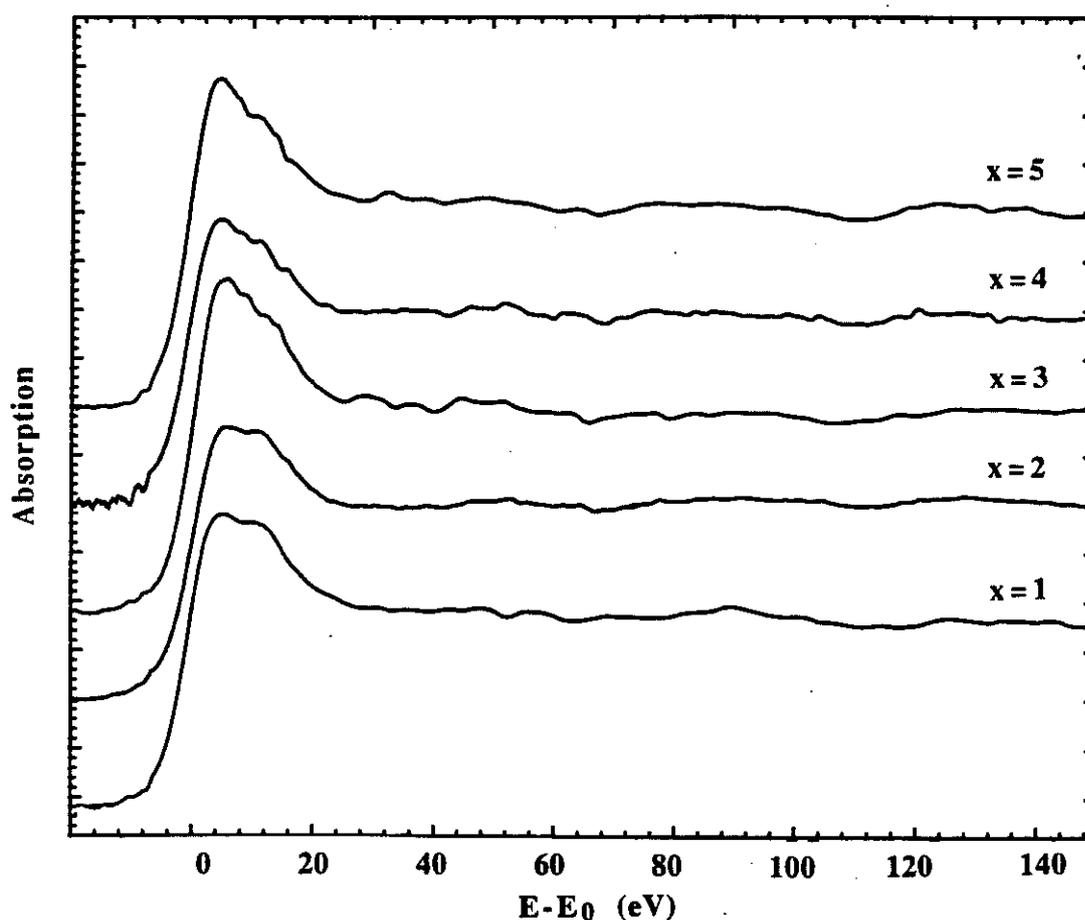


Figure VII-4 : Evolution du seuil d'absorption LIII du cérium avec la concentration en hydrogène dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$.

Il n'est donc pas surprenant que la relocalisation des orbitales électroniques 4f soit plus efficace dans CeFe_2 . Les valences affinées pour la série $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ sont résumées tableau VII-1. Les spectres expérimentaux et calculés sont représentés figure VII-6.

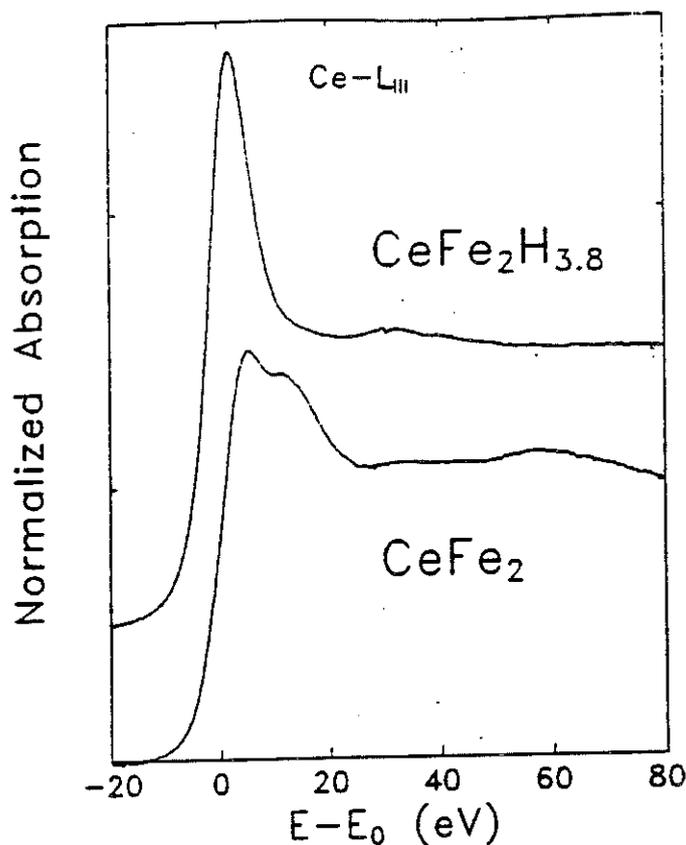


Figure VII- 5 : Comparaison des spectres XANES de CeFe_2 et CeFe_2H_4 d'après [22].

L'évolution de la valence du cérium avec le volume de la maille des composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ est schématisée figure VII-7.

Notons que les deux sites d'insertion d'hydrogène influent sur la valence du cérium. Rappelons qu'au-delà de $x = 3$ (site octaédrique plein), l'insertion qui se fait sur le site tétraédrique contribue elle aussi à relocaliser les orbitales 4f du cérium.

Tableau VII-1 : Etat de valence du cérium dans les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ et $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ affiné à partir des spectres XANES aux seuils L_{III} . Pour le composé $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, c'est la valeur de la référence [20] que nous avons utilisée.

	Ce valence	σ (valence)
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$	3,330	$\pm 0,005$
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_1$	3,318	$\pm 0,005$
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_2$	3,318	$\pm 0,005$
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$	3,290	$\pm 0,003$
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_4$	3,280	$\pm 0,006$
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$	3,260	$\pm 0,003$
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	3,307	$\pm 0,005$

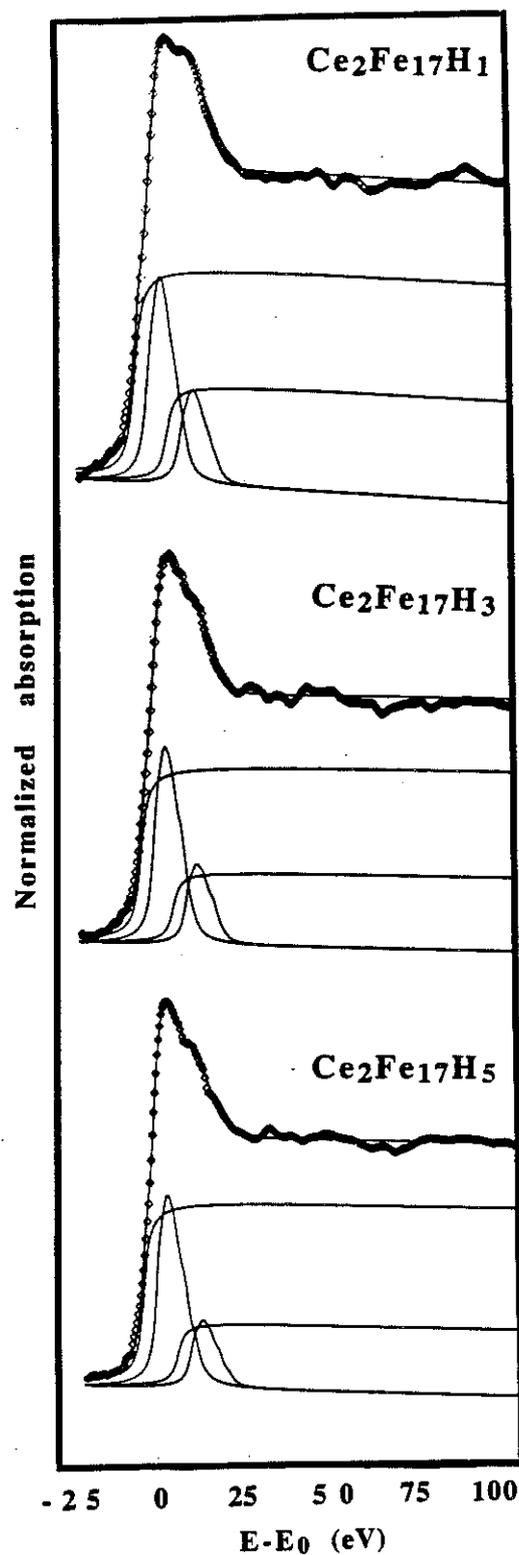


Figure VII-6 : Résultats de l'affinement du seuil du cérium pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ ($x=1, 3, 5$); les points représentent les données expérimentales et les courbes les résultats de l'affinement.

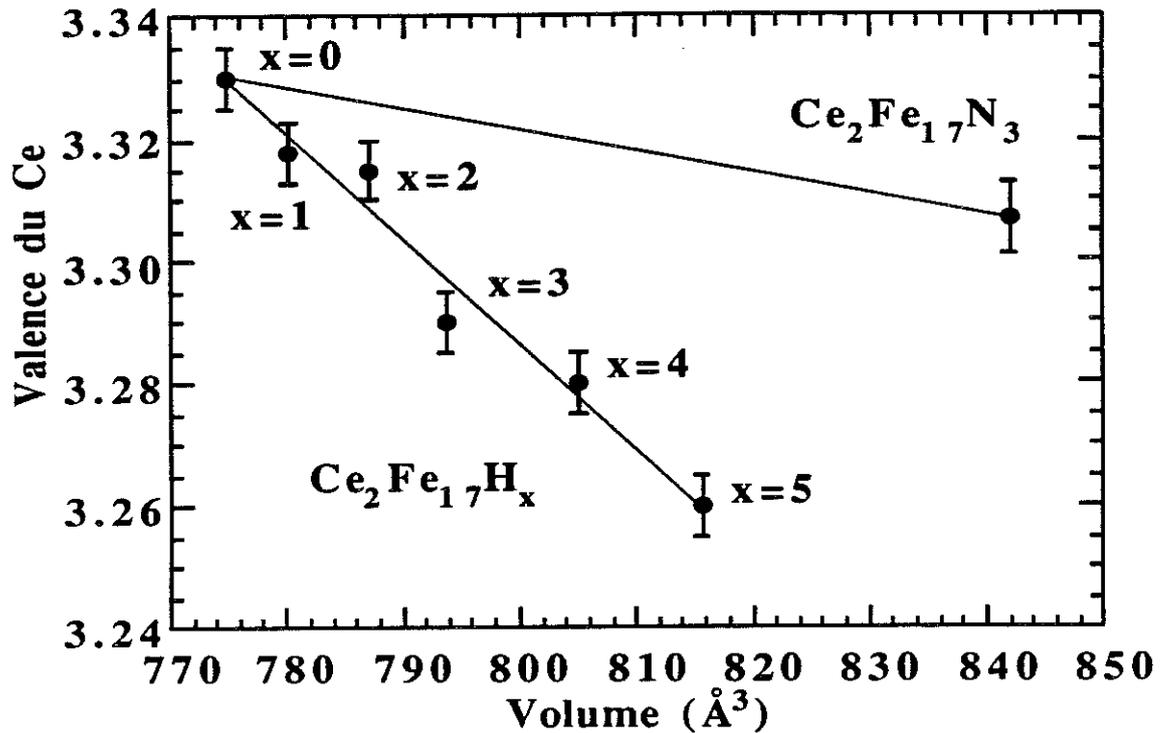


Figure VII-7 : Evolution de la valence du cérium avec le volume de la maille cristalline pour les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ et $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Après avoir analysé l'effet de l'hydrogène interstitiel, nous consacrons le prochain paragraphe à l'étude de l'effet de l'azote sur l'état électronique du cérium dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, alors que cet élément d'insertion n'occupe, rappelons-le, que le site octaédrique.

V. Etude de la valence du cérium dans le nitrure $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Nous avons vu au chapitre IV que l'insertion d'azote dans la structure $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ induisait une forte modification des propriétés magnétiques de ce composé. Le point d'ordre est de 738K pour $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ contre 225K pour $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, l'aimantation est elle aussi renforcée, à 4K par exemple elle passe de $29,7\mu_B$ /formule dans l'alliage à $38\mu_B$ /formule dans le nitrure.

L'effet de l'insertion d'azote sur les propriétés magnétiques est nettement supérieur à celui de l'hydrogène ; il en est de même sur la structure cristalline dont le volume passe de 775Å^3 à 842Å^3 pour le nitrure. On pourrait éventuellement s'attendre à une évolution plus marquée de la valence du cérium.

L'analyse du seuil d'absorption de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ne confirme pas cette hypothèse puisqu'elle conduit à une valence de 3,307 (cf. figure VII-7). A concentration d'interstitiel égale, la valence du cérium est de 3,290 dans le composé $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$. Il semble donc que l'azote soit moins efficace que l'hydrogène à relocaliser les orbitales électroniques 4f du cérium. L'effet relativement faible de l'azote sur la valence du cérium peut s'interpréter à la lumière des résultats de diffraction (voir chapitre IV). Dans la structure $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, les liaisons Fe-N sont des liaisons fortes ($d_{\text{Fe-N}}=1,9\text{\AA}$), proches de celles observées dans les nitrures de fer binaires (Ex : Fe_4N). Les liaisons R-N dans R_2Fe_{17} sont par contre plus longues que celles des nitrures d'éléments de terre rare R_xN_y .

L'azote est donc préférentiellement lié au fer dans la structure $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. A l'inverse, c'est la liaison H-R qui est le moteur de l'insertion d'hydrogène. On sait en effet que l'enthalpie de formation d'un hydrure de fer est si fortement positive que plusieurs dizaines de kbar sont nécessaires pour stabiliser l'hydrogène dans le fer.

Ainsi, l'effet de l'azote sur la valence du cérium est moindre que celle de l'hydrogène, qui est, lui, plus fortement lié à l'élément R. Le cérium (dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) reste donc dans un état de valence mixte, ce qui est en parfait accord avec l'absence de moment magnétique sur le cérium, observée par diffraction neutronique.

Les effets spectaculaires induits sur le magnétisme et le volume de ce composé ne peuvent être interprétés par le passage à un état trivalent du cérium. Le cérium étant dans un état de valence mixte (non magnétique), l'augmentation des propriétés magnétiques est à attribuer d'abord à l'effet de l'azote sur le réseau de fer. De même, ce sont essentiellement les distances Fe-Fe qui profitent de l'augmentation de volume de la maille lors de l'insertion. A l'inverse, une augmentation du volume du site du cérium aurait favorisé un passage plus marqué vers un état trivalent.

VI. Conclusion

L'étude du signal X.A.N.E.S. au seuil L_{III} du cérium a montré que, pour le nitrure comme pour les hydrures, le cérium reste dans un état de valence intermédiaire, c'est-à-dire que les niveaux 4f sont non magnétiques, confirmant ainsi les mesures de diffraction neutronique. La forte augmentation de l'aimantation, induite par l'insertion d'hydrogène, d'azote ou de carbone dans le réseau cristallin $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, ne peut donc être expliquée par un passage du cérium à une valence magnétique (purement trivalente). L'insertion d'éléments tels que H ou N provoque néanmoins une variation de la valence du cérium qui évolue vers un état plus localisé des orbitales 4f. Cet effet de l'élément

interstitiel sur les orbitales électroniques 4f peut cependant expliquer, au moins en partie, la forte augmentation de paramètre de maille.

Dans le cas de l'hydrogène, les deux sites d'insertion contribuent à relocaliser les orbitales 4f du cérium. La valence du cérium est moins affectée par l'insertion d'azote que d'hydrogène, en accord avec la relative faiblesse de la liaison Ce-N dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

Par ailleurs, comme le cérium est localisé sur un seul site cristallographique, il est peu probable que l'on ait une distribution statistique dans le matériau d'ions Ce^{3+} et Ce^{4+} de rayons différents. Il faut donc attribuer l'observation de valence mixte à des fluctuations de la valence du cérium, certains électrons ayant la possibilité de sauter de la couche 4f au niveau de Fermi et vice-versa. Contrairement à ce que l'on observe dans les phases de Laves, CeFe_2 [22] ou CeNi_2 [23], l'hydrogène dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ n'induit pas un changement de valence vers Ce^{3+} .

L'insertion d'hydrogène ou d'azote dans la structure agit comme une pression négative en dilatant le réseau cristallin. Néanmoins, l'action locale sur le site du cérium est de contraindre les orbitales électroniques du cérium et d'initier une relocalisation des électrons 4f comme l'indique la valence affinée pour les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ et $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$. Cet effet est sans doute lié à la modification des charges électriques dans le voisinage du site du cérium lors de l'insertion d'éléments relativement électronégatifs tels que H ou N. Rappelons que les éléments d'insertion sont les premiers voisins de l'atome de terre rare.

Références :

- 1 : A. FONTAINE, Interactions of x-rays with matter absorption spectroscopy, dans Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, Vol.1 Chap. XV, Ed. J. BARUCHEL, J. L. HODEAU, M. S. LEHMANN, J. R. REGNARD et C. SCHLENKER, Editions de physique, Paris (1993).
- 2 : E. A. STERN, X-Ray Absorption, Chemical analysis, 92 Chap. 1, Ed. D. C. KÖNINGSBERGER et R. PRINS, John Wiley & Sons, (1988).
- 3 : P. J. DURAN, X-Ray Absorption, Chemical analysis, 92 Chap. 2, Ed. D. C. KÖNINGSBERGER et R. PRINS, John Wiley & Sons, (1988).
- 4 : C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, Photons et atomes, (1987), *Savoir actuel*, Edition du CNRS, .
- 5 : J. PETIAU, Introduction au processus d'interaction rayonnement-X matière, Rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X, Ed. M. BELAKHOVSKY et J. P. SIMON, C.N.R.S., école d'été Aussois (1986).
- 6 : J. PETIAU, Techniques spectroscopiques classiques, dans Rayonnements synchrotron polarisé électrons polarisés et magnétisme, Ed. E. BAUREPAIRE, B. CARRIERE et J. P. KAPPLER, Mittelwhir (Haut-Rhin) (1989).
- 7 : G. KRILL, Absorption X magnétique, dans Rayonnements synchrotron polarisé électrons polarisés et magnétisme, Ed. E. BAUREPAIRE, B. CARRIERE et J. P. KAPPLER, Mittelwhir (Haut-Rhin) (1989).
- 8 : B. K. AGARWAL, "X-Ray spectroscopy : an introduction", (1979), Springer series in optical Sciences, Springer-Verlag, Berlin .
- 9 : A. FONTAINE, E. DARTYGE, J. P. ITIE, A. JUCHA, A. POLIAN, H. TOLENTINO et G. TOURILLON, Time resolved X-Ray absorption spectroscopy Using an energy dispersive Optics: strengths and limitations, Topics in Current chemistry, 151, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).
- 10 : H. TOLENTINO, Université Paris-Sud: Orsay (France), Thèse (1990).
- 11 : W. NIEMANN, M. LUBCKE, W. MALZFELDT, P. RABE et R. HAENSEL, J. Magn. Magn. Mat. 47-48, (1985) 462 .
- 12 : H. LAUNOIS, M. RAVISO, E. HOLLAND-MORITZ, R. POTT et D. WOHLLEBEN, Phys. Rev. Letters. 44, (1980) 1271 .
- 13 : K. R. BAUCHSPIESS, W. BOKSCH, E. HOLLAND-MORITZ, M. LAUNOIS, R. POTT et D. WOHLLEBEN, Valence fluctuation in solids, (1981), L. M. FALIKOV, W. HANKE et M. P. MAPPLE, North-Holland, Amsterdam .

- 14 : G. KRILL, J. Phys. 47, (1986) C8-907 .
- 15 : J. RÖHLER, J. Magn. Magn. Mat. 47-48, (1985) 175-180 .
- 16 : J. RÖHLER, X-ray absorption and emission spectra, dans Handbook on the physics and chemistry of rare earths, 10, Ed. K. A. GSCHNEIDNER, J. R. EYRING et S. HUFNER, Elsevier Science Publishers, (1987).
- 17 : P. BORDET, Université J. Fourier Grenoble (France), Thèse (1989).
- 18 : P. WOLFERS, dans Conf. on Neutron Scattering Data Analysis, M. W. JOHNSON, Eds. Institute of physics, Rutherford Appleton Laboratory, (1990), 127- 134.
- 19 : J. CHABOY, Université de Sarragosse (Espagne), Thèse (1991).
- 20 : J. CHABOY, J. GARCIA, A. MARCELLI, O. ISNARD, S. MIRAGLIA et D. FRUCHART, J. Magn. Magn. Mater. 104-107, (1992) 1171-1172 .
- 21 : A. HERPIN, Théorie du magnétisme, (1968), Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France, Paris .
- 22 : C. GIORGETTI, S. PIZZINI, E. DARTYGE, A. FONTAINE, F. BEAUDELET, C. BROUDER, G. KRILL, S. MIRAGLIA, D. FRUCHART et J. P. KAPPLER, Phys. Rev. B. (1993) accepté pour publication .
- 23 : V. PAUL-BONCOUR, Université P. et M. Curie Paris (France), Thèse (1988).

Chapitre VIII : Étude des composés $R_2Fe_{17}Z_x$ ($Z = H$ ou N) par analyse du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X.

I. Présentation

I.a. Définition et historique:

Le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X, M.C.X.D. (Magnetic Circular X ray Dichroism) est la mesure de la différence de sections efficaces d'absorption X de composés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques mesurées avec des photons polarisés circulairement soit à droite soit à gauche.

Dès 1975, Erskine et Stern [1] se sont intéressés à ce qui se nomme désormais, dichroïsme circulaire magnétique des rayons X. Ce n'est pourtant qu'en 1987 que Schütz et al. [2] apportèrent la première observation expérimentale du M.C.X.D. en étudiant le seuil K du fer. Depuis ces travaux pionniers, de nombreuses études ont été développées concernant le M.C.X.D. au seuil L des métaux de transition 5d. Les phénomènes mis en jeu dans le M.C.X.D. commencent à être mieux compris, à la lumière de travaux théoriques [3-9] ou expérimentaux récents [2,10-12]. Ainsi l'interprétation des signaux aux seuils des impuretés 5d dans le fer est désormais classique. Cependant, toutes les caractéristiques du M.C.X.D. ne sont pas encore interprétées, en particulier concernant les seuils L des terres rares ou K des éléments de transition. Une meilleure compréhension de cette technique nouvelle passe par l'analyse, la critique et la confrontation de nombreuses données expérimentales pour vérifier les théories élaborées.

C'est dans ce cadre que se situe notre contribution. Bien qu'ayant mesuré de nombreux composés intermétalliques $R_2Fe_{17}Z_x$ par M.C.X.D., nous nous limiterons ici à la présentation de l'étude des phases $Ce_2Fe_{17}H_x$ ($x = 1$ à 5) et $Ce_2Fe_{17}N_3$ aux seuils K du fer et $L_{II,III}$ du cérium.

Après quelques rappels théoriques et une description du dispositif expérimental, nous analyserons les expériences effectuées en illustrant les informations de caractère magnétique que l'on peut extraire du M.C.X.D..

I.b. Aspects expérimentaux

Le spectromètre utilisé ici est la station d'E.X.A.F.S. dispersif sur l'anneau de stockage D.C.I. du L.U.R.E.. Cet appareil est présenté sur la figure VIII-1, ses caractéristiques détaillées sont décrites dans les références [13-15]. Le principal avantage de l'optique dispersive pour l'étude du M.C.X.D. est l'absence de mouvement mécanique (contrairement aux instruments à deux cristaux) ce qui limite le bruit induit par les vibrations. Les signaux M.C.X.D. sont de l'ordre du millième du signal au seuil d'absorption, leur observation nécessite donc un excellent rapport signal sur bruit. Une correction par un algorithme d'acquisition permet de tenir compte de la décroissance de l'intensité stockée dans l'anneau synchrotron [14].

I.b.1. Sélection de la polarisation du faisceau

De manière pratique, après avoir défini le domaine en énergie correspondant au seuil d'absorption à étudier, il est nécessaire de sélectionner une tranche de faisceau polarisé circulairement droite ou gauche.

A l'aide d'une fente, on prend une tranche horizontale de faisceau d'un millimètre d'épaisseur, à 6mm au dessous de l'orbite des positrons dans l'anneau de stockage D.C.I. (voir figure VIII-2). Cela se traduit par une diminution d'un facteur 10 de l'intensité lumineuse disponible (voir figure VIII-3). Le taux de polarisation circulaire droite obtenu est de 80% environ. Ayant sélectionné une tranche de faisceau polarisé circulairement, l'effet dichroïque est obtenu en renversant périodiquement le champ magnétique B appliqué à l'échantillon. Les signaux différences (+B ou -B) du M.C.X.D. sont très faibles, il est courant de répéter les acquisitions plusieurs centaines de fois afin d'obtenir un signal exploitable de l'ordre de 10^{-3} la hauteur du seuil, le bruit étant quant à lui de 10^{-4} environ.

Après réglage mécanique et électronique du spectromètre, l'acquisition d'un spectre M.C.X.D. avec une statistique suffisante est typiquement de l'ordre de l'heure à température ambiante et peut atteindre plusieurs heures pour les expériences à basses températures (absorption par les parois du cryostat).

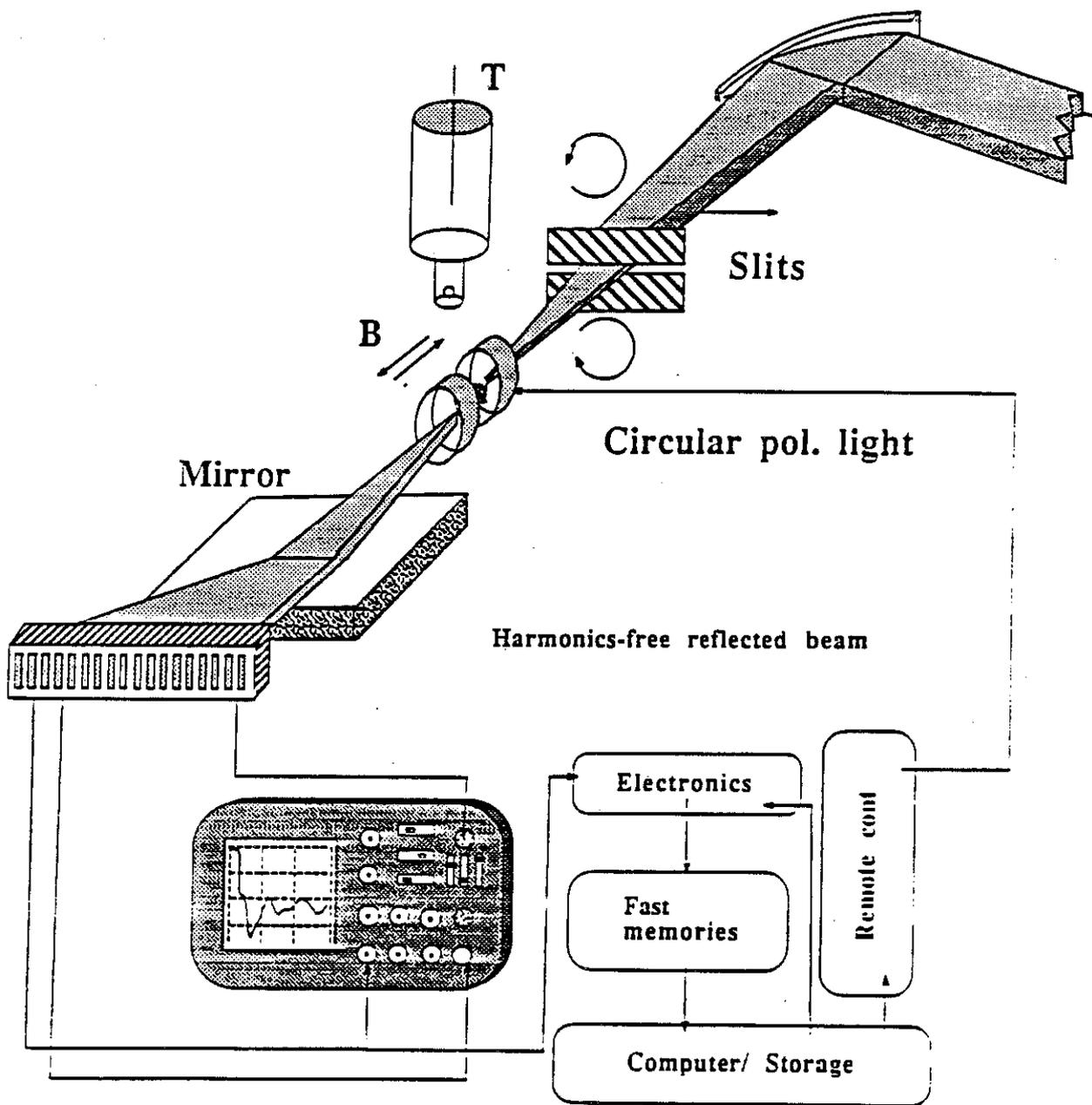


Figure VIII-1 : Représentation schématique du spectromètre dispersif utilisé pour les mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X.

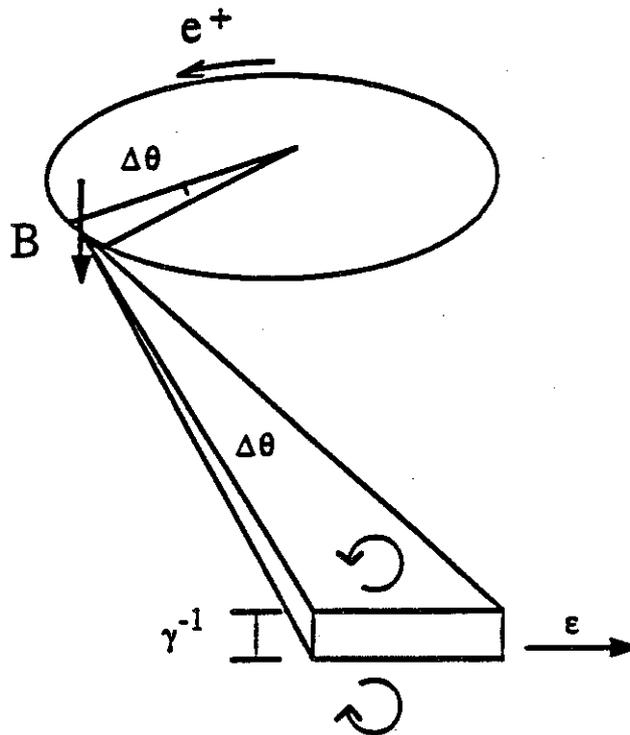


Figure VIII-2 : Etats de polarisation d'un faisceau issu d'une source synchrotron d'après [15].

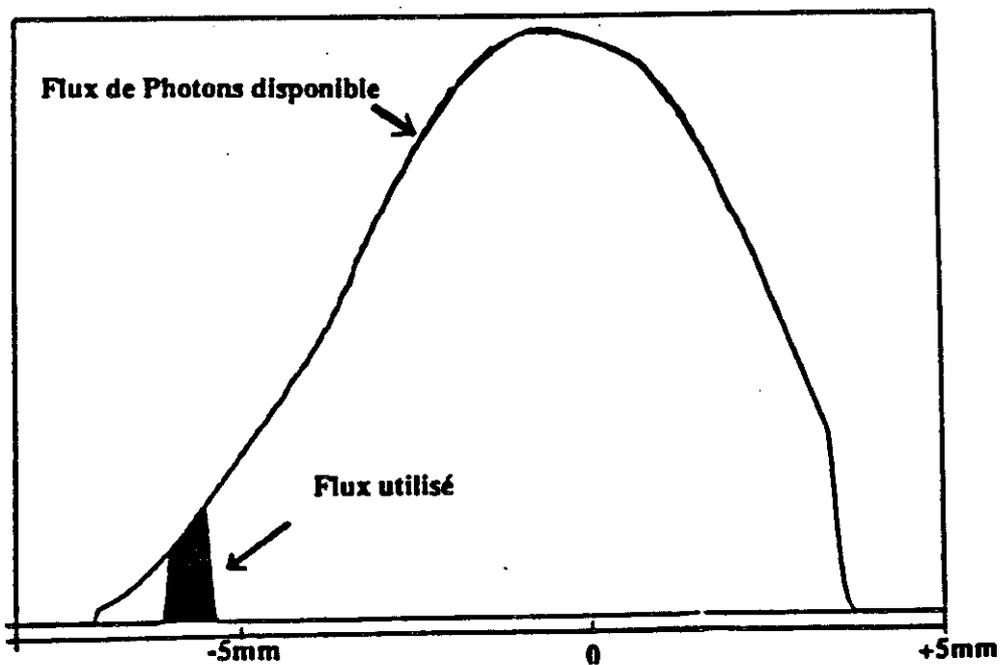


Figure VIII-3 : Faisceau utilisé pour les expériences d'absorption X magnétique sur l'instrument d'EXAFS dispersif du LURE.

I.b.2. Champ magnétique

Le champ B appliqué sur l'échantillon est de 1,2T à température ambiante. L'utilisation du cryostat à basse température nécessite d'écarter les pôles de l'électroaimant. Le champ utilisé pour les expériences basses températures (jusqu'à 4,2K) n'est plus que de 0,7T.

De telles études ont permis de mettre en évidence, d'une part l'apparition d'un moment induit de caractère d sur l'impureté diluée dans le fer et, d'autre part, la direction du moment sur cette impureté [16].

II. Bases du dichroïsme

II.a. Origine du dichroïsme circulaire magnétique

La description du dichroïsme lors de l'absorption X se fait dans le cadre de l'approximation dipolaire. L'importance du couplage spin-orbite est alors révélée. Pour avoir une absorption dépendante de l'aimantation, il faut que la probabilité de transition électronique soit dépendante du spin. Or, l'hamiltonien dipolaire électrique ne fait pas intervenir directement le spin de l'électron. Cela n'est réalisé que grâce au couplage spin-orbite présent dans l'état final, soit au travers du trou dans les niveaux de coeur, soit dans l'état occupé par le photoélectron. **Le couplage spin-orbite est donc essentiel à l'observation de dichroïsme.**

II.b. Rôle de la polarisation

Dans le cas d'une polarisation circulaire, le vecteur champ électromagnétique tourne autour de la direction de propagation de l'onde (cf. figure VIII-4). On le représente sous la forme d'un vecteur complexe en fonction des vecteurs \bar{e}_x et \bar{e}_y unitaires suivant

$$o\bar{x} \text{ et } o\bar{y}, \text{ soit : } \bar{e}_G = \left(\frac{\bar{e}_x + i\bar{e}_y}{\sqrt{2}} \right) \quad \bar{e}_D = \left(\frac{\bar{e}_x - i\bar{e}_y}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{VIII} - 1)$$

l'hélicité des photons correspondant est de $+h$ et $-h$ pour une polarisation respectivement circulaire gauche P.C.G. et droite P.C.D.. D'après la convention des opticiens, lorsque le champ électrique tourne dans le sens inverse du sens trigonométrique, comme représenté sur la figure VIII-4, on dit que l'onde est polarisée circulairement droite. L'élément de matrice $\bar{r} \cdot \bar{E}$ représentant la transition dipolaire est alors

$$\bar{r} \cdot \bar{e}_G = x + iy \quad (\bar{r} \cdot \bar{e}_D = x - iy) \quad (\text{VIII} - 2)$$

pour la polarisation gauche (droite), soit en utilisant les notations avec harmoniques sphériques : rY_1^{+1} (rY_1^{-1}) (VIII-3)

Les règles de sélection deviennent pour les différentes polarisations :

$$\Delta j = 0, \pm 1; \Delta l = \pm 1; \Delta s = 0 \quad \text{et} \quad \Delta m = 1 \text{ pour une P.C.G.}$$

$$\Delta m = -1 \text{ pour une P.C.D.}$$

$$\Delta m = 0 \text{ pour une P.linéaire}$$

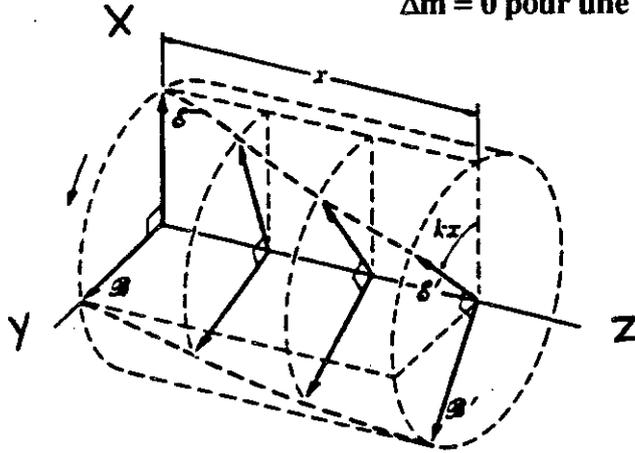


Figure VIII-4 : Onde électromagnétique polarisée circulairement droite, les champs électriques et magnétiques tournent autour de la direction de propagation.

II.c. Sections efficaces d'absorption

Les deux sections efficaces d'absorption correspondant aux deux polarisations circulaires gauche et droite sont :

$$\sigma^+ = 4\pi h\omega\alpha \sum_f \left| \langle f | \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r Y_1^{+1} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\omega) \quad \text{P.C.G.} \quad (\text{VIII-4})$$

$$\sigma^- = 4\pi h\omega\alpha \sum_f \left| \langle f | \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r Y_1^{-1} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\omega) \quad \text{P.C.D.} \quad (\text{VIII-5})$$

Le dichroïsme est alors proportionnel à la différence normalisée des sections efficaces.

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} \quad (\text{VIII-6})$$

Comme des photoélectrons polarisés en spin sont créés au cours du processus de photoabsorption, la probabilité d'absorption dépend du nombre d'états finaux inoccupés avec la même direction de spin. La densité d'états finaux ρ peut s'écrire sous la forme de

deux contributions, l'une due aux états de spins parallèles ρ^\uparrow à la direction de propagation du photon et l'autre due aux spins antiparallèles ρ^\downarrow :

$$\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$$

Soient α et α' les probabilités de transition vers les états vides de spin majoritaire et minoritaire, les deux sections efficaces d'absorption sont :

$$\sigma^+ = K(\alpha' \rho^\uparrow + \alpha \rho^\downarrow) \quad \sigma^- = K(\alpha \rho^\uparrow + \alpha' \rho^\downarrow) \quad (\text{VIII} - 7)$$

en remplaçant dans l'équation $R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-}$, il vient :

$$R = \frac{\alpha' - \alpha}{\alpha + \alpha'} \cdot \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow} = P_e \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (\text{VIII} - 8)$$

où $P_e = \frac{\alpha' - \alpha}{\alpha + \alpha'}$ caractérise le taux de polarisation du spin du photoélectron.

Lorsque le taux de polarisation P_c circulaire de l'onde électromagnétique est inférieur à 1, le signal M.C.X.D. est réduit par P_c .

$$R = P_c P_e \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (\text{VIII} - 9)$$

On peut montrer que ce résultat est applicable de manière générale à tous les seuils d'absorption vers des états délocalisés [17].

Remarque : le taux de polarisation du photoélectron P_e peut être estimé par des calculs atomistiques [18]

$P_e \approx -0,4$	Seuils LII
$P_e \approx +0,2$	Seuils LIII
$P_e \approx 0,01$	Seuils K

P_e , donc le signal M.C.X.D. est nettement plus faible pour les seuils K par absence de couplage spin-orbite dans l'état final au niveau de coeur (niveau s).

II.d. Conditions nécessaires à l'existence du M.C.X.D. :

- L'existence d'un couplage spin-orbite dans l'état final est essentielle puisque c'est lui qui conduit à des probabilités de transition α et α' différentes.

- Pour que $\Delta\rho$ soit non nul, il est nécessaire que le matériau soit porteur d'une aimantation. Ainsi, le M.C.X.D. est nul pour les composés non magnétiques et antiferromagnétiques.

- Le spin du photon ou plutôt son hélicité, aligné selon $o\vec{z}$, n'interagit qu'avec la composante le long de $o\vec{z}$ des spins des électrons de coeur. Il n'y aura donc pas de dichroïsme lorsque l'onde électromagnétique et les spins du matériau sont polarisés perpendiculairement.

- Notons enfin que la mesure du M.C.X.D. peut se faire en changeant la polarisation de l'onde incidente, le champ magnétique appliqué étant fixe. Le même résultat est obtenu en changeant le sens du champ magnétique appliqué sur l'échantillon, ceci pour une polarisation circulaire fixe de l'onde lumineuse.

Le dichroïsme circulaire au seuil d'absorption permet d'évaluer la polarisation de spin au voisinage de l'atome excité. C'est une mesure locale de la polarisation mais aussi sélective de la bande de l'état final de transition. Enfin, il faut s'assurer que le champ magnétique est suffisamment fort pour retourner l'aimantation du composé (Ex : pour vaincre l'anisotropie magnétocristalline du matériau).

III. Étude expérimentale

III.a. Éléments d'interprétations

III.a.1. Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K d'un métal de transition 3d

Les transitions électroniques au seuil K se font depuis un niveau de coeur s ($l = 0$) vers un état inoccupé p ($l = 1$) dont la dégénérescence est levée par le couplage spin-orbite, les états finaux sont alors $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$. Dans le cas d'un métal de transition de la première série, ce sont les orbitales 4p qui accueillent le photoélectron. Les photons de lumière polarisée circulairement gauche ou droite possèdent un moment angulaire $+h$ et $-h$ respectivement. La conservation de ce moment lors du processus d'absorption implique qu'il soit transféré au photoélectron sous forme de spin ou de moment orbital. Les transitions autorisées par les règles de sélection (obtenues au chapitre VII) sont représentées figure VIII-5.

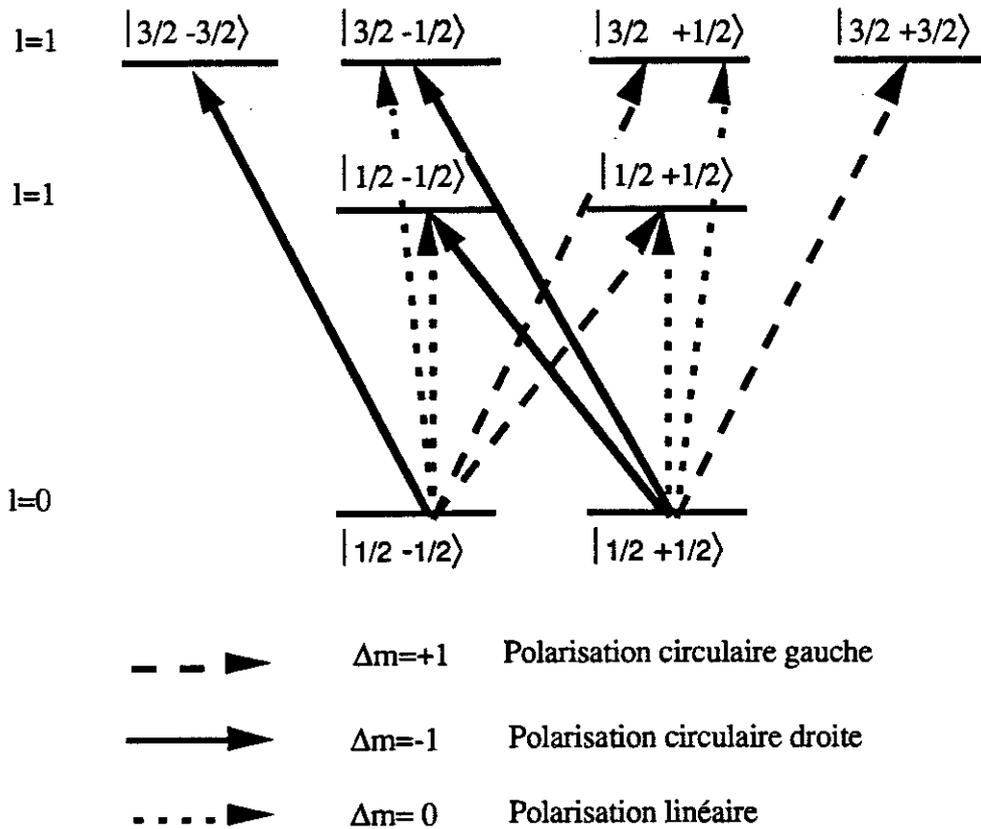


Figure VIII-5 : Transition dipolaire depuis un niveau $l = 0$ selon la polarisation de la lumière (cas du seuil K du fer).

Pour une onde polarisée circulairement gauche (photons d'hélicité $+1 \Rightarrow \Delta m = 1$) la transition des électrons de spin minoritaire $\downarrow: \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$, créant un photoélectron de spin \uparrow , se fait avec une probabilité plus faible. A l'inverse, l'absorption d'une onde polarisée circulairement droite ($\Delta l = +1; \Delta m = -1$, photons d'hélicité -1), favorise la transition des électrons de spin majoritaire \uparrow . On remarquera que pour une lumière polarisée linéairement ($\Delta m = 0$), les transitions des électrons majoritaires $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle: \uparrow$ et minoritaires $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle: \downarrow$ sont équiprobables.

Soulignons que ce modèle suppose que le couplage spin-orbite lève la dégénérescence dans l'état final (bande p). Cette interaction dépend de la valeur du moment orbital $\langle L \rangle$ que l'on considère souvent comme nul, bloqué (quenched) par le champ cristallin dans les métaux 3d. Ces moments orbitaux sont en fait non nuls, leur contribution à l'aimantation reste faible ($< 0,1 \mu_B$) mais ils donnent lieu à une interaction spin-orbite.

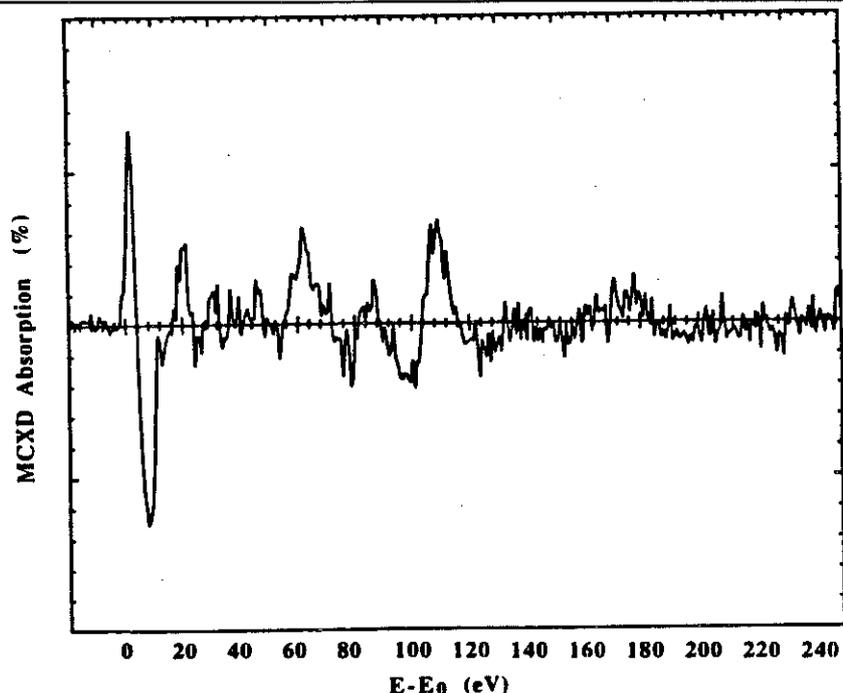


Figure VIII-6 : Signal MCXD observé à 300K au seuil K du fer pour α -Fe.

Le signal M.C.X.D. au seuil K du fer (figure VIII-6) présente deux structures caractéristiques, l'une positive, l'autre négative à plus haute énergie. Au seuil K du nickel, le M.C.X.D. ne présente, quant à lui, qu'une seule structure négative ; il en est de même au seuil K du cobalt. Le fer, ferromagnétique faible, a ses deux sous-bandes \uparrow et \downarrow incomplètes, alors que le cobalt et le nickel sont des ferromagnétiques forts dont la bande majoritaire \uparrow est pleine (cf. figure VIII-7). Il est tentant d'interpréter les deux lobes observés pour le M.C.X.D. du fer comme la trace magnétique du remplissage des bandes 3d. Les bandes majoritaires ayant moins d'états inoccupés que les bandes minoritaires, le lobe positif à basse température serait caractéristique des états de spins majoritaires (convention de signes que nous adopterons par la suite).

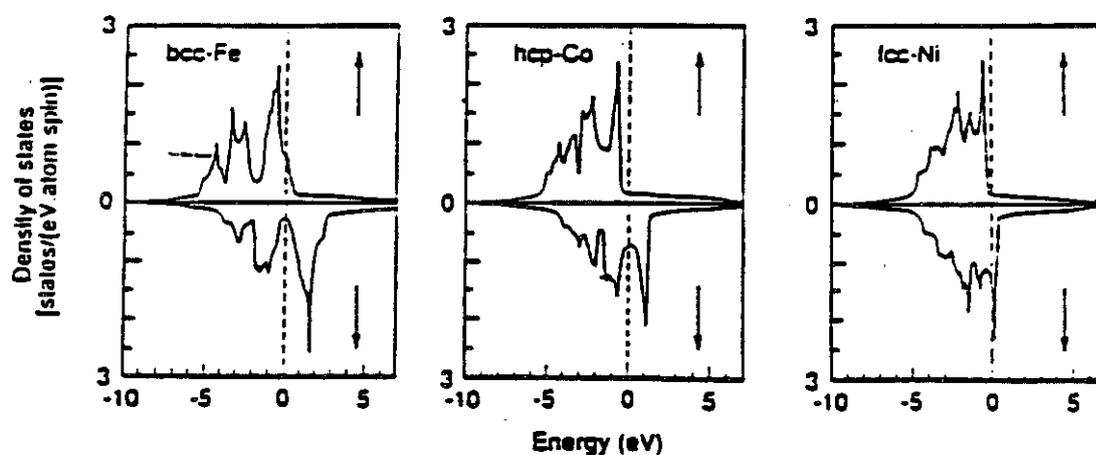


Figure VIII-7 : Structure des bandes 3d de composés ferromagnétique fort (Ni, Co) et ferromagnétique faible (Fe).

Des études récentes de multicouches Co-Fe [19] et d'alliages Fe-Co ont confirmé l'atténuation du lobe positif observée au seuil K du fer lorsque la teneur en cobalt augmente, c'est-à-dire lorsque la sous-bande majoritaire se remplit.

Il peut paraître étonnant que, sondant les états vides 4p via le photoélectron, on observe une telle "empreinte magnétique" des bandes d. Néanmoins, cette information passe par l'hybridation $d \leftrightarrow p$. Cette dernière, qui n'est pas négligeable, donne lieu à des structures caractéristiques, observées au niveau du seuil sur les spectres d'absorption des métaux de transition.

Enfin, notons que l'étude de multicouches Cu-Fe ou Cu-Co a mis en évidence un dichroïsme au seuil K du cuivre bien que celui-ci ne soit pas magnétique. **Le dichroïsme observé au seuil K des métaux de transition semble donc refléter la polarisation du spin des bandes de conduction sp de l'atome excité par les bandes d des atomes voisins.**

Une interprétation plus poussée du M.C.X.D. au seuil K est plus délicate. En particulier, l'évaluation des probabilités de transition suivant la polarisation lumineuse est fort complexe, comme l'ont montré Brouder et Hikam [20,21]. De ce fait, une interprétation quantitative du signal est encore prématurée.

Pour résumer cette interprétation qualitative, on retient que :

- Bien que l'absorption au seuil K des métaux de transition sonde les niveaux 4p, le signal M.C.X.D. est caractéristique du remplissage des bandes 3d.

- Le dichroïsme observé reflète la polarisation en spin des bandes p par la densité de spins sur les voisins.

- Par référence au fer, le signe positif du premier lobe du signal caractérise les états inoccupés de la sous-bande 3d majoritaire donc un couplage **antiparallèle** des spins 3d majoritaires avec le champ magnétique [22].

III.a.2. Dichroïsme magnétique aux seuils L_{II} et L_{III}

Dans le cas d'un seuil L, les transitions électroniques se font depuis le niveau de coeur 2p ($l = 1$) vers un des états inoccupés d ($l = 2$), 5d pour le cas des éléments de terre rare que nous étudierons ici. L'application des règles de sélection pour des polarisations circulaires donne les transitions schématisées figure VIII-8 et VIII-9 pour les seuils L_{II} et L_{III} respectivement. Ces schémas supposent :

- une levée de dégénérescence des niveaux 2p en $2P_{1/2}$ et $2P_{3/2}$ sous l'action de l'interaction spin-orbite,
- que les transitions vers des états s sont négligeables,

- une séparation (splitting) des deux sous-bandes $d | \uparrow \rangle$ et $d | \downarrow \rangle$ par les interactions d'échanges.

Le taux de polarisation des photoélectrons, P_e pour les seuils L, est 20 à 40 fois supérieur à celui des seuils K : le temps d'acquisition des données expérimentales est donc considérablement plus court. Les calculs de Brouder et Hikam [20,21] montrent que le signal M.C.X.D. aux seuils L_{II} et L_{III} fournit des informations sur la densité d'état résolue en spin des électrons 5d. σ^\uparrow et σ^\downarrow représentant les probabilités de transition vers des états finaux de spin haut \uparrow (up) ou bas \downarrow (down), les indices de polarisation gauche et droite, les sections d'absorption s'écrivent [20] :

- au seuil L_{II}

$$\sigma^+ = \sigma_{L_{II}}^\uparrow + 3\sigma_{L_{II}}^\downarrow \quad \sigma^- = 3\sigma_{L_{II}}^\uparrow + \sigma_{L_{II}}^\downarrow \quad (\text{VIII} - 10)$$

- au seuil L_{III}

$$\sigma^+ = 5\sigma_{L_{III}}^\uparrow + 3\sigma_{L_{III}}^\downarrow \quad \sigma^- = 3\sigma_{L_{III}}^\uparrow + 5\sigma_{L_{III}}^\downarrow \quad (\text{VIII} - 11)$$

Au seuil L_{II} , la probabilité de transition est plus forte vers des états vides de spins bas ("down") dichroïsme négatif. Les photoélectrons ont un spin polarisé préférentiellement antiparallèle au champ appliqué. L'inverse est vrai pour le seuil L_{III} . Le signal M.C.X.D. vérifie alors :

$$M.C.X.D. \cdot L_{II} = -2M.C.X.D. \cdot L_{III}$$

Dans la réalité, ce rapport de branchement -2 n'est plus respecté lorsque le couplage spin-orbite dans l'état final n'est plus négligeable. Jo et Sawatsky [23] ont souligné que cette déviation de -2 était caractéristique de l'existence d'un moment orbital des électrons d non bloqué par le champ cristallin. D'autre part, Thole et al. [4] ont montré qu'il existe une relation de proportionnalité directe entre le moment orbital des couches d et la somme des intensités dichroïques aux seuils L_{III} et L_{II} .

$$\langle L_z \rangle = K \left(M.C.X.D. \cdot L_{III} + M.C.X.D. \cdot L_{II} \right)$$

D'autres relations "indirectes" ont été obtenues théoriquement [3,5] entre les signaux M.C.X.D. aux seuils L_{II} , L_{III} et le moment de spin ou encore le moment total. Elles n'ont cependant pas encore été vérifiées expérimentalement.

Le formalisme précédent suppose la validité d'un modèle à un électron, les hybridations 4f-5d ont été totalement négligées. Il est cependant connu qu'elles existent et

jouent un rôle déterminant dans le magnétisme des terres rares, en particulier sur les interactions d'échange indirect de type R.K.K.Y.. La prise en compte de ces hybridations 4f-5d nécessite de traiter le dichroïsme comme un processus multiélectronique à N corps, dont la complexité freine une analyse plus poussée du dichroïsme des éléments de terre rare.

III.b. M.C.X.D. au seuil K

La comparaison du signal M.C.X.D. des composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ au seuil K du fer avec le signal du fer métal révèle des similitudes de forme, d'amplitude du signal, de signe du M.C.X.D., d'orientation des moments... C'est en utilisant ces similitudes que nous allons décrire et analyser le signal dichroïque.

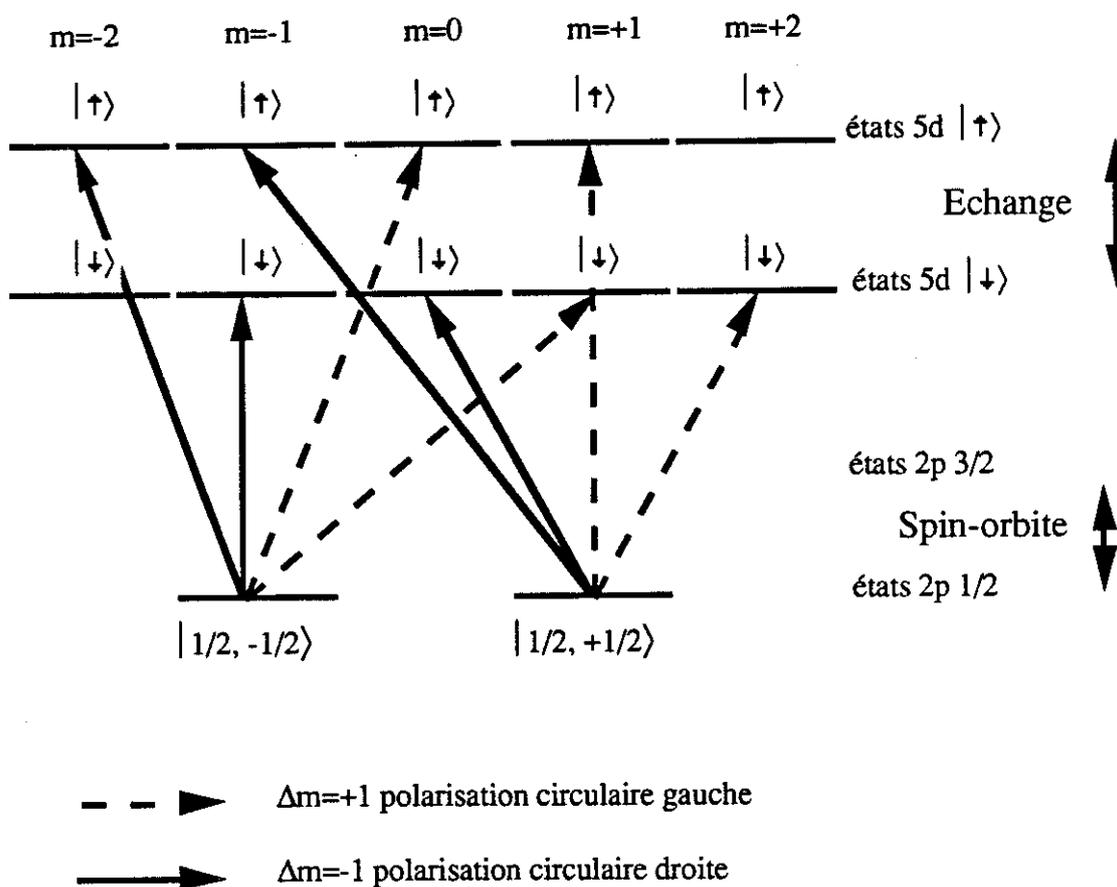


Figure VIII-8 : Transition dipolaire au seuil L_{II} en fonction de la polarisation du photon absorbé.

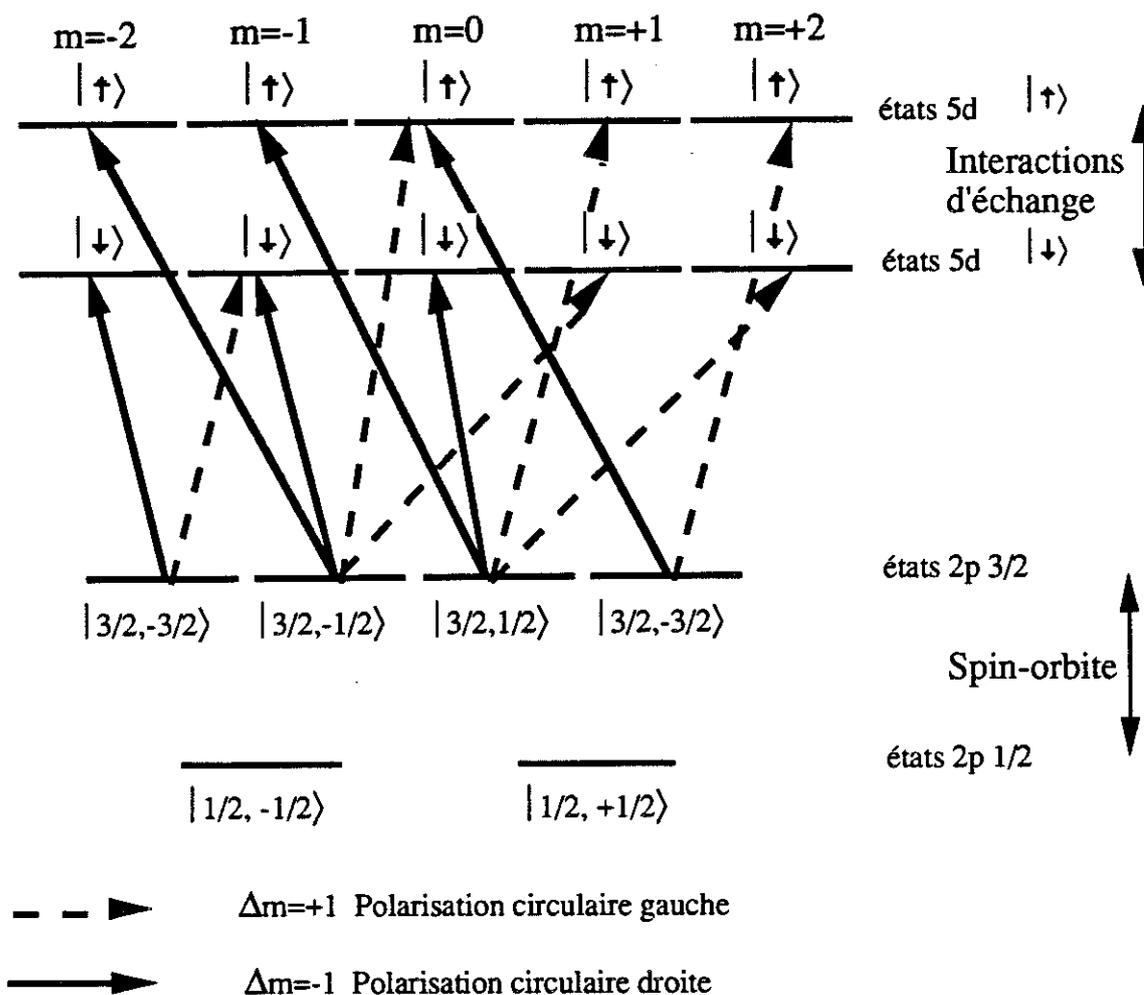


Figure VIII-9 : Transition dipolaire au seuil L_{III} en fonction de la polarisation du photon absorbé .

III.b.1. Signe du signal M.C.X.D. au seuil K du fer

Le signe du signal dichroïque est relié à la direction d'aimantation, ainsi dans le fer métallique, le signe du signal dichroïque au seuil K atteste de l'alignement des moments magnétiques dans le champ appliqué. Inversement dans GdFe₂ [12,24,25], où le moment de l'élément de terre rare l'emporte et s'aligne dans le champ extérieur, le signal M.C.X.D. du seuil K du fer est observé de signe opposé à celui du fer métal, confirmant le couplage antiparallèle entre le réseau du fer et le champ appliqué.

Nous savons que dans les composés R₂Fe₁₇, c'est l'aimantation du sous-réseau fer qui est prépondérante et les moments magnétiques des atomes de fer s'alignent dans le champ magnétique extérieur. Ainsi dans les composés Ce₂Fe₁₇H_x ou Ce₂Fe₁₇N₃, comme dans le fer métal, l'orientation des spins des atomes de fer doit être antiparallèle au champ appliqué.

L'orientation des moments du fer dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$, déduite des mesures de dichroïsme, est trouvée parallèle au champ extérieur, en parfait accord avec les prévisions précédentes qui faisaient attendre comme dans le fer- α un alignement des moments magnétiques des atomes de fer dans le champ magnétique extérieur. Il en est de même pour le composé $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

III.b.2. Amplitude du signal M.C.X.D. au seuil K du fer

Les mesures réalisées à basse température (20K) sur $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_1$, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ et $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ sous 0,3T ont montré que l'amplitude du dichroïsme était sensiblement la même pour toutes les compositions -figure VIII-10-. Par contre, comme l'illustre la figure VIII-11, les signaux enregistrés à température ambiante diffèrent très nettement d'une composition à l'autre.

Aucun signal n'est observé pour $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_1$, dont la température de Curie est inférieure à l'ambiante (245K). Pour les compositions plus riches en hydrogène, H_2 à H_5 , dont les températures d'ordre sont supérieures à l'ambiante, on observe un effet dichroïque significatif. L'intensité du signal M.C.X.D. (à 300K) augmente sensiblement avec la teneur en hydrogène. L'amplitude normalisée du M.C.X.D. atteint un millième (10^{-3}) du seuil d'absorption, le bruit étant de 10^{-4} environ.

L'augmentation du M.C.X.D. à l'ambiante avec la composition en hydrogène est à relier au renforcement de l'aimantation (en rapport avec l'augmentation de T_C) lorsque l'on passe de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_1$ à $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$. Baudalet et al. ont montré [12] sur le composé CeFe_2 que l'évolution de l'intensité M.C.X.D. en fonction de la température suivait la variation thermique de l'aimantation du composé (courbe de Brillouin). Nos résultats concernant la série $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ confirment cette dépendance du M.C.X.D. en fonction de la température, le signal du dichroïsme augmentant lorsque le rapport T/T_C diminue, T étant la température à laquelle est réalisée la mesure et T_C la température de Curie du composé. Le M.C.X.D. tend à se saturer pour $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ soit pour $T/T_C \approx 0,6$ à $0,7$, conformément à l'approche à saturation d'une courbe de Brillouin.

L'étude des systèmes RFe_2 [12,25] indique que le dichroïsme magnétique observé à 300K au seuil K du fer était dépendant de l'énergie d'échange (3d-5d et 3d-3d) donc était en relation avec la température de Curie. Notre étude de la série $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ conduit à la même conclusion.

Signalons que Stähler et al. [26] ont récemment montré qu'il n'y a pas de corrélation directe entre l'intensité dichroïque au seuil K des métaux 3d et le moment magnétique local qu'il soit d'origine 4p ou 3d.

III.b.3. Forme du signal M.C.X.D. au seuil K du fer

Le champ magnétique dont nous avons disposé à 4,2K n'était pas suffisant pour atteindre la saturation des composés $Ce_2Fe_{17}H_x$. Le signal dichroïque est donc pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_3$, $Ce_2Fe_{17}H_4$ et $Ce_2Fe_{17}H_5$, plus faible à basse température que celui obtenu à 300K. La discussion de la forme du signal se fera donc à partir des données mesurées à 300K sous un champ magnétique plus fort qui permet sinon d'atteindre, du moins d'approcher la saturation.

Nous avons vu précédemment que les spectres recueillis pour les composés $Ce_2Fe_{17}Z_x$ sont de même signe que celui du fer- α . Concernant la forme du signal M.C.X.D. au seuil K, il peut être décrit comme une structure de deux pics fins de signes opposés.

Pour le fer métallique, l'amplitude des deux lobes dichroïques (l'un positif, l'autre négatif) est approximativement la même, la largeur à mi-hauteur de la structure à plus haute énergie étant par contre deux fois supérieure à celle du lobe positif.

Les largeurs à mi-hauteur et amplitudes sont reportées pour chaque composé dans le tableau VIII-1. Alors que le premier pic a une largeur à mi-hauteur à peu près constante (≈ 3 eV) pour toute la série $Ce_2Fe_{17}H_x$, la largeur du second lobe est d'environ 8 eV contre 6 eV pour le fer métal. De plus, il est notable que l'intensité relative du lobe positif semble diminuer lorsque la concentration en hydrogène augmente. Les mêmes effets sont observés pour le nitrure.

Tableau VIII-1 : Paramètres caractéristiques du signal M.C.X.D. au seuil K du fer à 300K. A1 et A2 sont respectivement l'amplitude des pics basse et haute énergie du signal M.C.X.D. au seuil K du fer. Les largeurs à mi-hauteur correspondantes sont W1 et W2.

	A1	A2	W1	W2	aire du second pic
unités	(%)	(%)	(eV)	(eV)	(eV.%)
α -Fe	0.13	-0.13	3	6	-3.4 E-3
$Ce_2Fe_{17}H_1$	0.02	---	3	---	-2.1 E-3
$Ce_2Fe_{17}H_2$	0.02	-0.04	3	7.6	-3.7 E-3
$Ce_2Fe_{17}H_3$	0.05	-0.053	3	7.6	-3.7 E-3
$Ce_2Fe_{17}H_4$	0.05	-0.06	3	8	-4.5 E-3
$Ce_2Fe_{17}H_5$	0.03	-0.09	3	7.6	-6.0 E-3

Nous avons signalé dans le paragraphe II.a.1 que le premier lobe était absent pour les matériaux ferromagnétiques forts tel le cobalt ou le nickel. Cette diminution de

l'intensité du premier lobe pourrait donc être interprétée comme une évolution du magnétisme de nos composés vers un ferromagnétisme fort.

Dans le cas des hydrures, l'absence de calculs de bandes dans la littérature ne nous permet ni de confirmer ni d'infirmer cette hypothèse. Par contre, pour le nitrure, l'on dispose de plusieurs calculs de bandes faits sur le composé $Y_2Fe_{17}N_3$, isotype de $Ce_2Fe_{17}N_3$ [27-29]. Ces calculs prédisent effectivement un remplissage de la bande majoritaire après insertion d'azote et une tendance au ferromagnétisme fort (cf. figure VIII-12).

Les effets de l'insertion de H ou N sur la structure de bandes ont été confirmés par de plus récentes mesures que nous avons effectuées au L.U.R.E. sur des composés tels que $Sm_2Fe_{17}N_3$, $Gd_2Fe_{17}H_3$ et $Nd_2Fe_{17}N_3$ ainsi que $Sm_2Fe_{17}H_5$ et $Gd_2Fe_{17}H_5$. Nous avons aussi observé pour ces autres composés une diminution de l'intensité du premier lobe au seuil K du Fe. Ces effets ne sont donc pas particuliers au cérium mais semblent plus généraux, s'appliquant aux différents composés de structure R_2Fe_{17} .

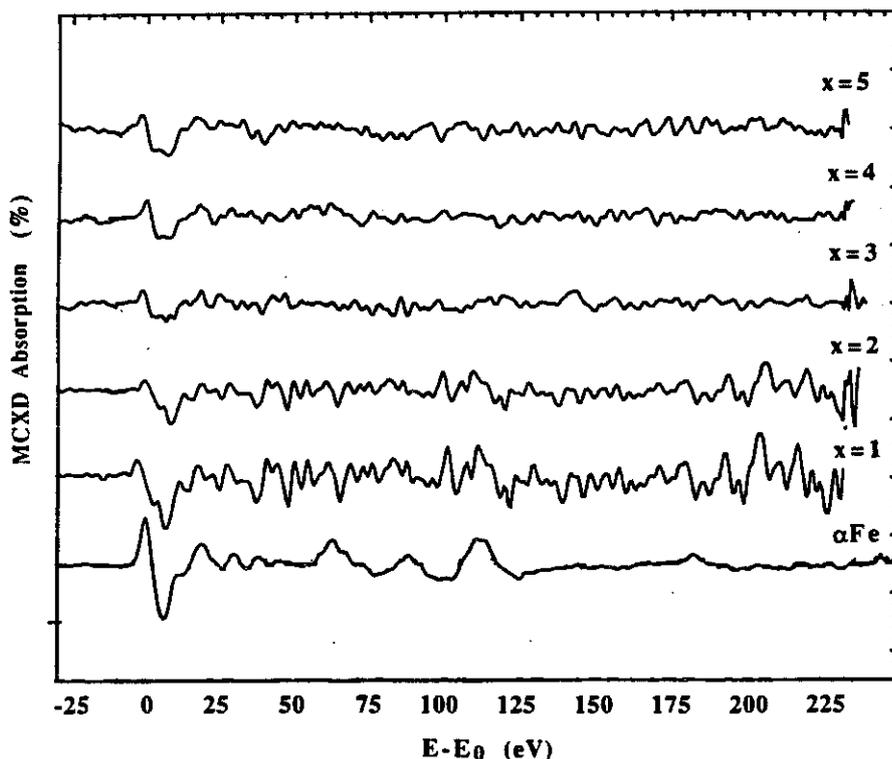


Figure VIII-10 : Signal MCXD observé au seuil K du fer pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ à 20K sous 0,3T

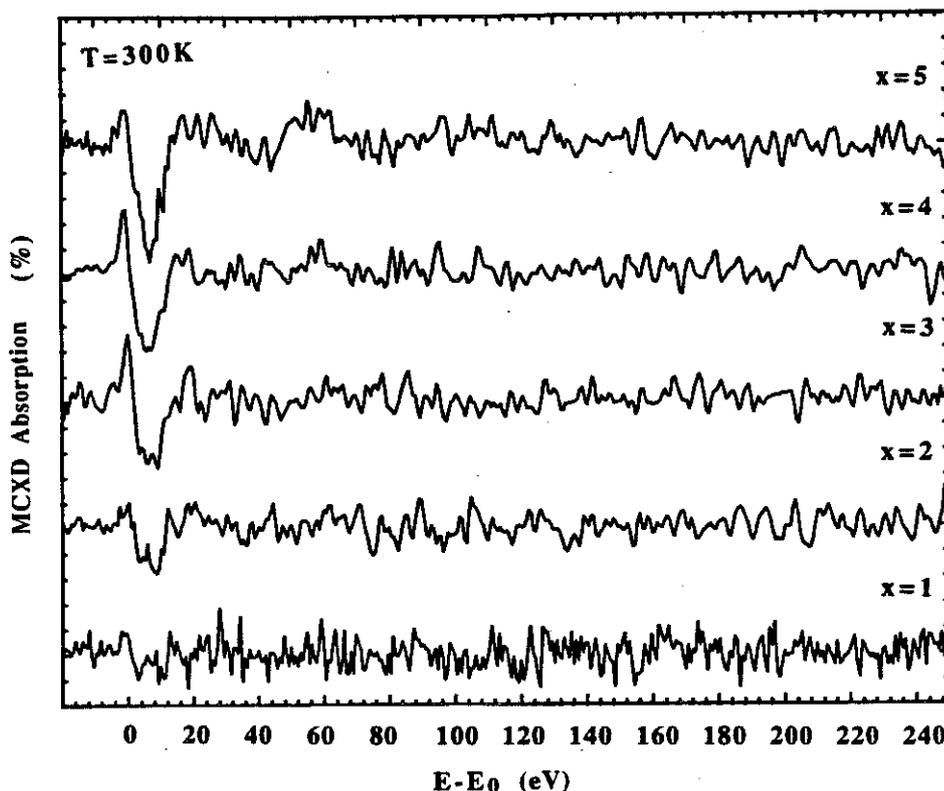


Figure VIII-11 : Signal MCXD observé au seuil K du fer pour les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ à 300K sous 1,2T

Le remplissage de la sous-bande d majoritaire peut avoir deux origines :

- une augmentation de l'échange intra-atomique qui intervient au niveau des sous bandes entre atomes porteurs de spins, accroissant l'écart (splitting) entre les deux sous-bandes et favorisant les états de spin haut (up) ou une meilleure localisation des états d,
- un transfert électronique vers les bandes d qui induit un remplissage simultané des deux sous-bandes.

Lorsque l'azote est inséré dans le réseau, les deux causes peuvent être conjuguées. Nous savons que les interactions d'échange sont nettement augmentées. D'autre part, l'hybridation $3d(\text{Fe})-2p(\text{N})$ est forte et peut donner lieu à un transfert électronique (différence d'électronégativité) vers les orbitales du fer.

Dans le cas des hydrures, l'augmentation de température de Curie atteste du renforcement des interactions d'échange interatomique ; par contre rien ne confirme ou n'infirme un éventuel transfert électronique de l'hydrogène vers les atomes de fer.

Cette étude par spectrométrie de rayons X, basée sur la mesure de l'effet dichroïque au seuil K du fer, a permis de montrer un renforcement de la contribution du fer au magnétisme des composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ après insertion d'élément léger. Ce renforcement du magnétisme s'accompagne :

- d'une augmentation de l'échange interatomique caractérisée par un point de Curie plus élevé, une évolution de la forme du signal M.C.X.D.,
- d'un remplissage plus important de la bande 3d majoritaire caractérisé par la diminution du pic à basse énergie sur le signal dichroïque,
- d'une meilleure localisation des états d avec l'augmentation sensible des paramètres de la maille.

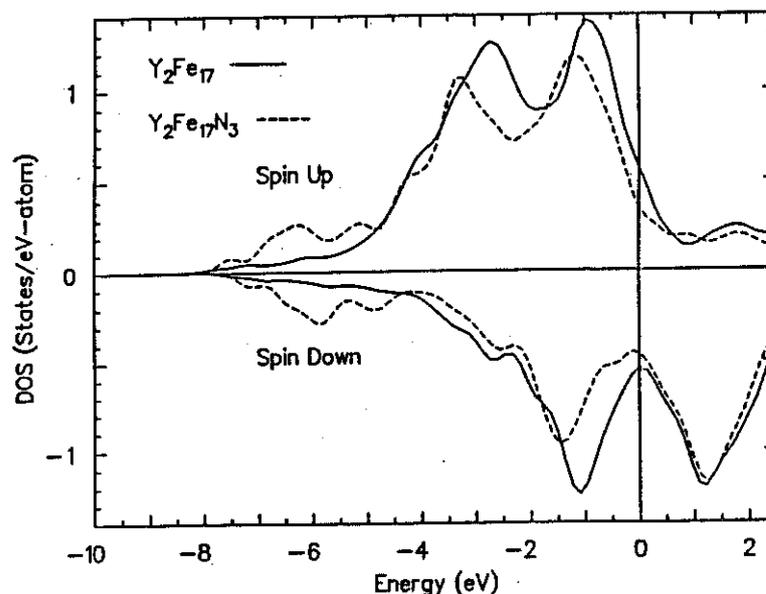


Figure VIII-12 : Structure de bandes calculée pour $Y_2Fe_{17}N_3$ d'après Yaswal [28]

III.c. M.C.X.D. au seuil L

L'existence d'un signal M.C.X.D. observé à la fois aux seuils L_{II} et L_{III} témoigne de l'existence d'un moment magnétique 5d ordonné sur le site du cérium.

Le dichroïsme aux seuils L des éléments de terre rare apporte de nombreuses informations qui sont contenues dans la forme, le signe mais aussi l'amplitude du signal.

III.c.1. Forme du signal

Les signaux M.C.X.D. aux seuils $L_{II,III}$ du cérium (voir figures VIII-13 et VIII-14) dans les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ sont caractérisés par une structure à deux pics. Cette forme est représentative d'un état de valence mixte dans les composés intermétalliques [12]. Cette structure double est attribuée aux deux mécanismes possibles d'écrantage du trou de coeur 2p, causé par la forte hybridation entre les états 4f et la bande de conduction [30].

Il est remarquable que le rapport des aires des deux pics M.C.X.D. conduit à une première estimation de la valence du cérium $v \approx 3,3$, qui s'accorde tout à fait avec les

mesures X.A.N.E.S. au seuil L_{III} . Le rapport des intensités trouvé est indépendant de la température.

Notons que dans les composés $CeFe_2H_x$, Ce_3Al_{11} ou $CeRu_2Ge_2$ [25] où les orbitales 4f du cérium sont typiquement localisées, un seul pic est observé en M.C.X.D. (voir figure VIII-15). Dans le cas du cérium, la forme du signal M.C.X.D. nous renseigne donc sur l'état de la valence.

Concernant les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ ou $Ce_2Fe_{17}N_3$, la double structure observée en dichroïsme aux seuils L_{II} et L_{III} confirme que l'insertion d'hydrogène ou d'azote ne relocalise pas les orbitales 4f du cérium, contrairement à ce qui est observé pour $CeFe_2H_x$ (voir figure VIII-15).

En d'autres termes, malgré la présence d'interstitiels proches des atomes du cérium, les états 4f gardent un caractère délocalisé marqué.

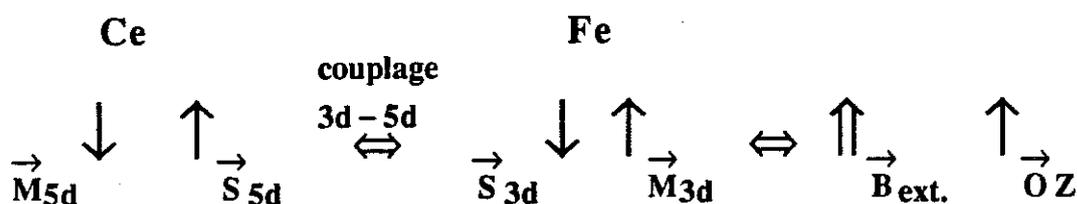
III.c.2. Signe du signal

La contribution des atomes de fer à l'aimantation dominant celle du cérium, les moments 3d sont alignés parallèlement au champ magnétique extérieur (spin 3d selon $\vec{-oz}$) cf. schéma ci après. Les calculs de bandes théoriques prévoient une interaction antiferromagnétique entre spin 5d et 3d dans les intermétalliques mettant en jeu des métaux 3d de début de bande et 5d de fin de bande. On s'attend donc pour les composés $Ce_2Fe_{17}Z_x$ à un alignement antiparallèle des spins 5d par rapport au champ magnétique.

La théorie du dichroïsme [20] montre que la lumière polarisée circulairement droite induit principalement des transitions vers les états inoccupés de spin haut \uparrow (selon l'axe \vec{oz}) pour le seuil L_{II} et vers des états de spin "bas" \downarrow (selon $\vec{-oz}$) au seuil L_{III} . Un signe négatif du signal M.C.X.D. au seuil L_{II} signifie donc que les états inoccupés sont principalement à caractère spin "bas" \downarrow .

Inversement, les états occupés 5d doivent être majoritairement de spin "haut" \uparrow , c'est-à-dire que le moment magnétique 5d est aligné selon $\vec{-oz}$ lorsque le champ est appliqué selon \vec{oz} . Pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$, comme pour $Ce_2Fe_{17}N_3$, le signal M.C.X.D. est négatif (positif) au seuil L_{II} (L_{III}), d'où un moment 5d sur le cérium antiparallèle au champ (cf. schéma ci après). **L'analyse du signe du signal M.C.X.D. au seuil du cérium permet donc de connaître l'orientation des moments 5d dans le matériau.**

Le moment magnétique 5d est donc effectivement antiparallèle aux moments du fer comme prévu à partir des calculs théoriques.



Des résultats similaires ont été observés sur les composés CeCo_5 , CeFe_2 et $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ [31], confirmant que le signe du signal est relié à l'orientation des moments magnétiques 5d.

III.C.2. Amplitude du signal et rapport de branchement

Les mesures effectuées à basse température sur $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_1$, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ et $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ aux seuils L_{II} et L_{III} (cf. figure VIII-16) mettent en évidence que les signaux M.C.X.D. sont de même amplitude pour les trois compositions. Ces résultats s'accordent avec les mesures macroscopiques d'aimantation (cf. chapitre III et VI) qui ont révélé que l'aimantation à saturation de ces composés à basse température varie peu avec la teneur en hydrogène.

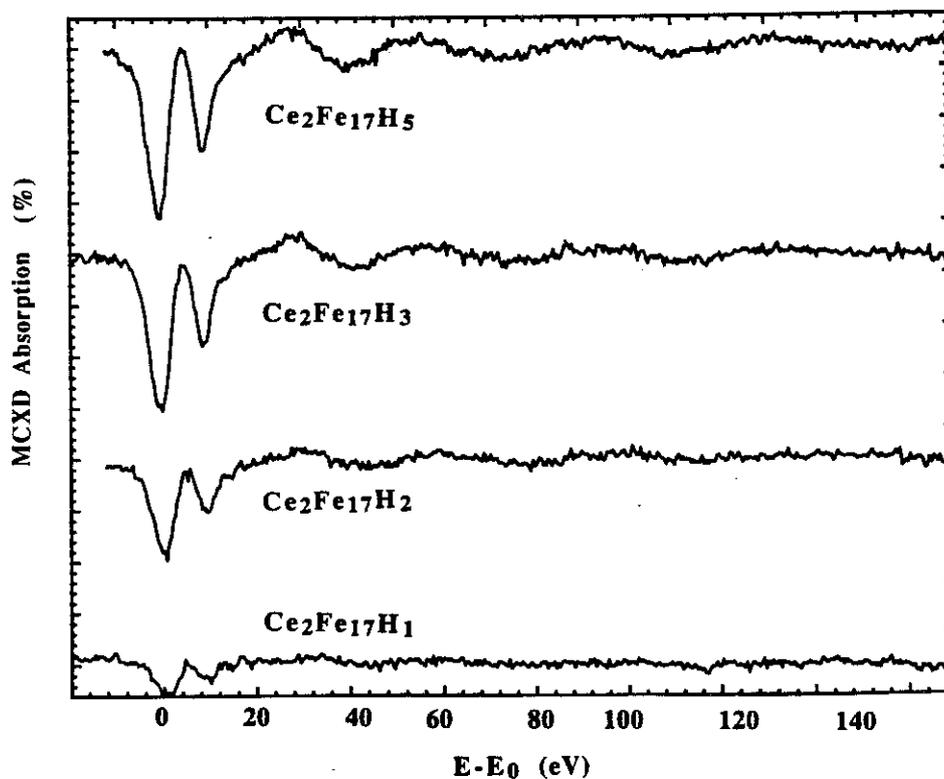


Figure VIII-13 : Signal MCXD observé au seuil L_{II} du cérium pour les composés $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ 300K sous 1,2T

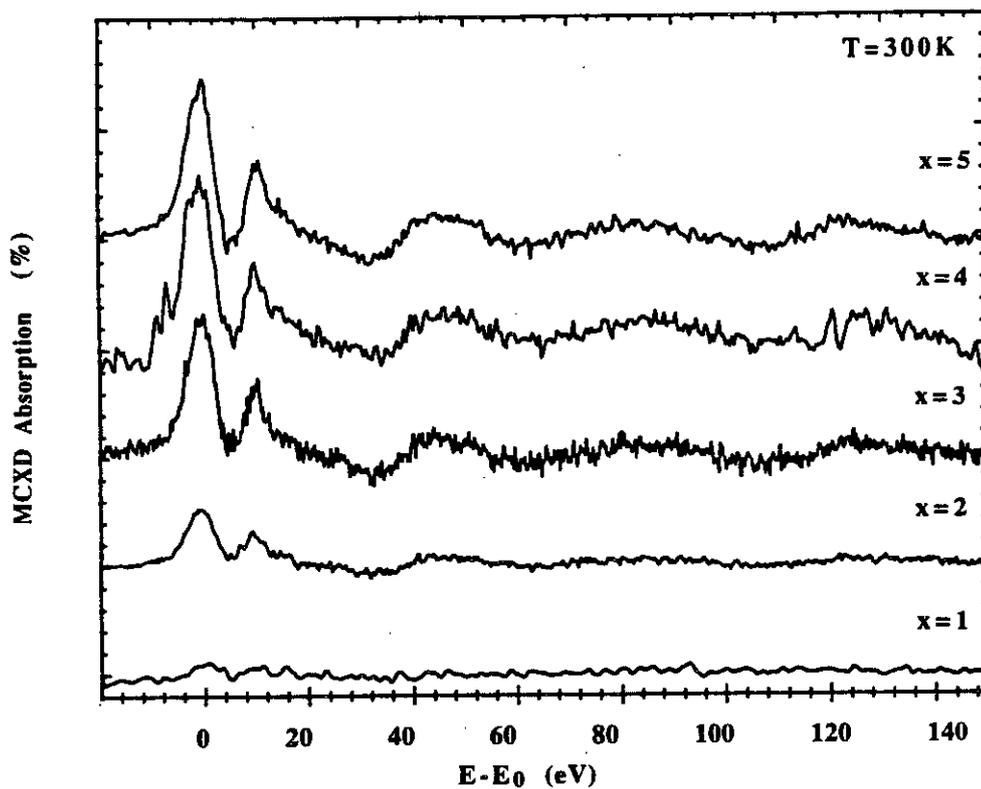


Figure VIII-14 : Signal MCXD observé au seuil L_{III} du cérium pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ à 300K sous 1,2T.

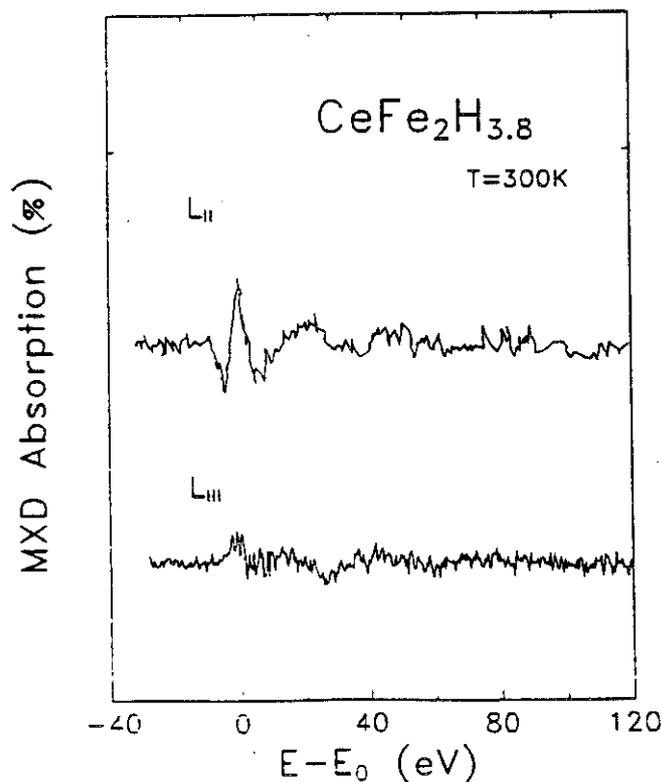


Figure VIII-15 : Signaux MCXD observés aux seuils L du cérium pour $CeFe_2H_4$ à 300K $H=1,2T$ d'après [25].

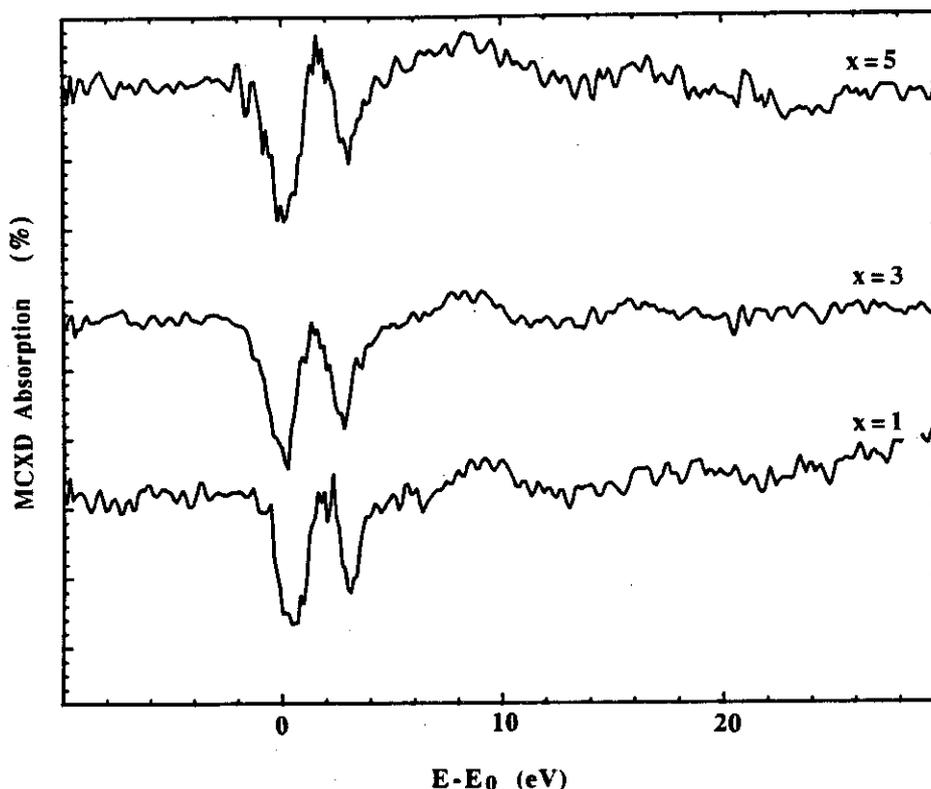


Figure VIII-16 : Signal MCXD observé au seuil L_{II} du cérium pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ à 20K sous 0,6T.

L'étude de ces mêmes composés à l'ambiante montre par contre une forte variation du signal M.C.X.D. avec la teneur en hydrogène. Le composé $Ce_2Fe_{17}H$, dont la température de Curie est inférieure à 300K (245K), ne présente aucun dichroïsme. Pour les autres compositions, plus la température d'ordre est élevée plus le signal est important.

La différence d'amplitude de signal entre les mesures de basse et haute températures (20 et 300K) par exemple pour $Ce_2Fe_{17}H_5$ est due au fait que les mesures basse température sont effectuées à 0,6T alors que le champ utilisé pour les expériences à l'ambiante est de 1,2T. On a donc un meilleur alignement des moments magnétiques dans la direction du champ appliqué et un signal M.C.X.D. plus fort. Rappelons que l'effet dichroïque est sensible à la projection de l'aimantation selon la direction de propagation de l'onde électromagnétique.

L'analyse des aires des signaux dichroïques aux seuils L_{II} et L_{III} montre que pour tous les composés étudiés le rapport $I_{L_{II}}/I_{L_{III}} = -2$ est vérifié. Le respect de ce rapport est illustré par la figure VIII-17. Ce rapport, dit de branchement, a été obtenu par Erskine et Stern [1] dans une approche théorique. Ces auteurs ont montré que ce rapport n'était égal

à - 2 que lorsqu'il n'y avait pas de contribution orbitale dans l'état final (voir section III.a.2).

Le moment magnétique 5d observé par M.C.X.D. sur le site du cérium pour les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ et $Ce_2Fe_{17}N_3$ a donc uniquement une origine de spin.

Remarque : dans le cas de composés typiquement trivalents (Ex : Ce_3Al_{11} ou $CeFe_2H_x$), le rapport de branchement s'écarte très nettement de - 2 et vaut par exemple -8 pour Ce_3Al_{11} . Le respect du rapport - 2 par les phases $Ce_2Fe_{17}H_x$ et $Ce_2Fe_{17}N_3$ est donc une confirmation supplémentaire de l'état de valence mixte du cérium dans ces composés.

III.c.3. Relation entre l'intensité du signal M.C.X.D. et moments magnétiques

Une étude M.C.X.D. récente [25] a montré que en présence de bandes 4f pleines ou vides (Ex : Lu, Hf ou La), l'intensité du spectre de dichroïsme reflétait le moment magnétique 5d. Dans le cas de $LuFe_2$, $CeFe_2$ et $HfFe_2$, les moments 5d obtenus par M.C.X.D. sont en bon accord avec les estimations provenant des calculs de bandes et les mesures de diffraction neutronique.

En appliquant cette méthode d'analyse au spectre M.C.X.D. L_{II} et L_{III} du cérium, nous avons pu estimer les moments 5d/atome de Ce dans les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$. Les valeurs que nous avons obtenues sont reportées tableaux VIII-2 et VIII-3. Suite à la grande similitude entre les signaux M.C.X.D. observés pour $Ce_2Fe_{17}H_5$ et $Ce_2Fe_{17}N_3$ (cf. figure VIII-18) le moment magnétique 5d porté par le cérium dans $Ce_2Fe_{17}N_3$ est du même ordre que celui obtenu pour les hydrures.

Il est remarquable que les deux pics observés par M.C.X.D. ont une largeur nettement différente. Les caractéristiques amplitude et largeur mi-hauteur sont reportées tableaux VIII-2 et VIII-3. Le pic à basse énergie essentiellement lié à la contribution $4f^1$ a une largeur supérieure ($\approx 6eV$) à celle du second pic. Une interprétation de cet effet a été proposée par Krill [25,32] :

- le pic à basse énergie comporterait deux contributions, l'une due au canal $4f^1$ l'autre, plus faible, au canal $4f^2$,
- le pic à haute énergie ne représente, quant à lui, que la configuration électronique $4f^0$.

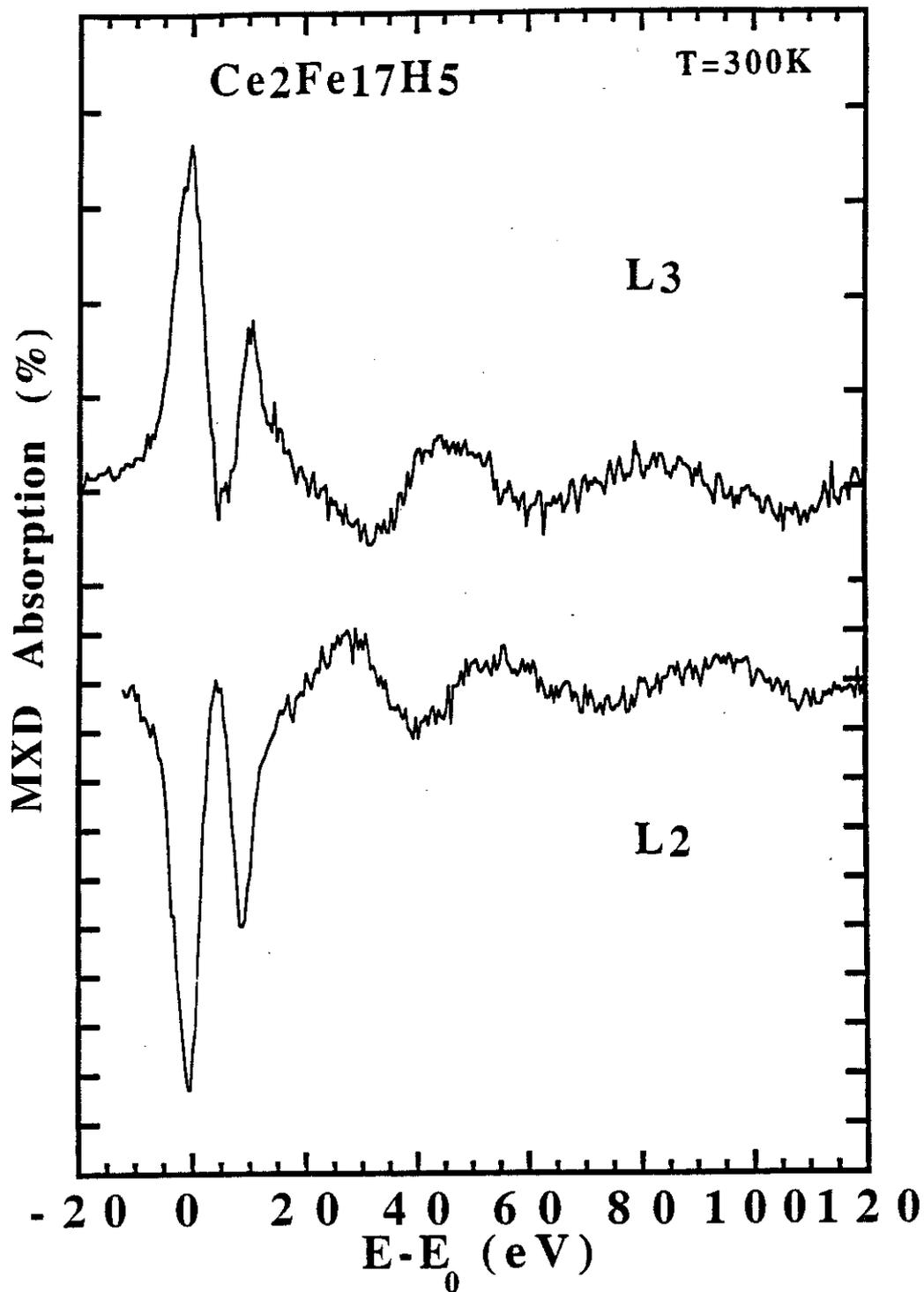


Figure VIII-17 : Signaux MCXD normalisés, obtenus aux seuils L_{II} et L_{III} du cérium dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$.

Tableau VIII-2 : Paramètres caractéristiques du signal dichroïque enregistré à température ambiante aux seuils L_{II} , L_{III} du cérium.

ΔE_{MCXD} : écart en énergie des deux contributions au signal M.C.X.D.

ΔE_{seuil} : écart en énergie des deux pics aux seuils $L_{II,III}$.

A1 (A2): amplitude de la structure basse (haute) énergie M.C.X.D.

W1 (W2): largeur à mi-hauteur de la structure basse (haute) énergie M.C.X.D.

$\mu_{exp. 5d}$: moment magnétique 5d extrait de l'expérience M.C.X.D réalisée sous 1T à température ambiante et 0,6T à basse température

$Ce_2Fe_{17}H_x$		A1	A2	W1	W2	$\mu_{exp. 5d}$	ΔE_{MCXD}	ΔE_{seuil}
unités		(%)	(%)	(eV)	(eV)	(μ_B/Ce)	(eV)	(eV)
x=1	L_{II}	-0,28	-0,15	6,4	4,2	0	9,55	
	L_{III}	0,08				0		8,9
x=2	L_{II}	-1,0	-0,52	5,8	4,8		10	
	L_{III}	0,28	0,16	6,4	4,2	0,22	10,6	8,8
x=3	L_{II}	-1,50	-0,90	5,8	4,2		9,5	
	L_{III}	0,65	0,35	6,4	4,7	0,5	10	8,7
x=4	L_{III}	0,75	0,35	6,4	4,2	0,5	10,6	9,0
x=5	L_{II}	-1,70	-1,0	5,3	4,2		9,5	
	L_{III}	0,75	0,35	5,8	4,2	0,5	10,6	8,9

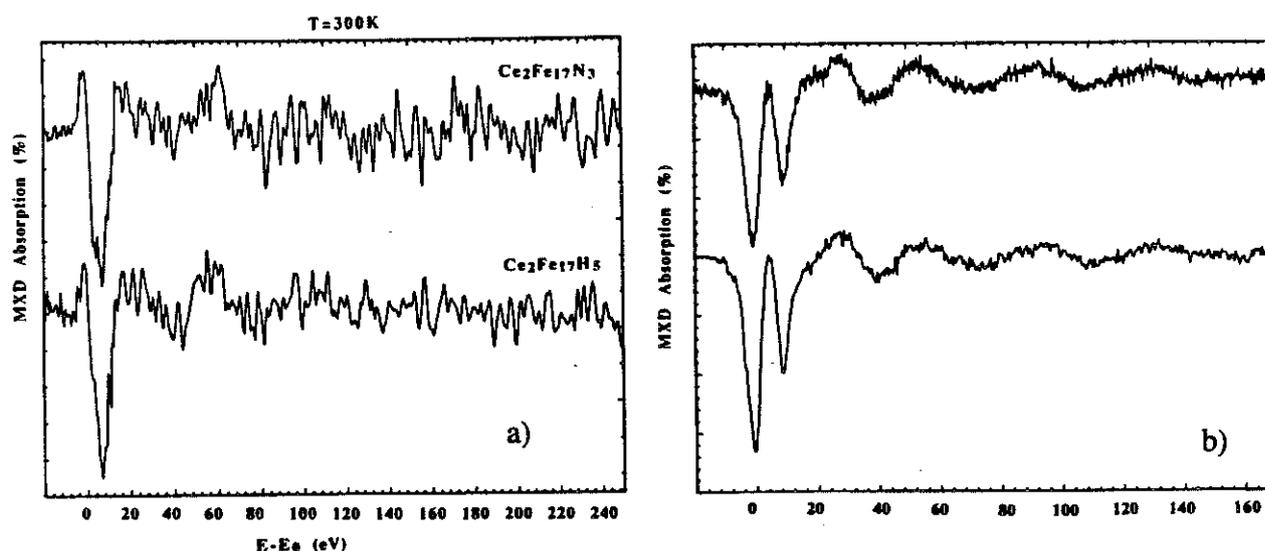


Figure VIII-18 : Comparaison du dichroïsme magnétique (MCXD) à 300K pour $Ce_2Fe_{17}H_5$ et $Ce_2Fe_{17}N_3$: a) au seuil K du fer; b) au seuil L_{II} du cérium

Tableau VIII-3 : Paramètres caractéristiques du signal dichroïque enregistré à basse température, 20K, au seuil L_{III} du cérium.

$Ce_2Fe_{17}H_x$	A1	A2	W1	W2	$\mu_{exp} 5d$
unités	(%)	(%)	(eV)	(eV)	(μ_B/Ce)
x=1 L_{III}	0,48	0,33	5,8	3,8	0,37
x=3 L_{III}	0,5	0,34	5,8	4,0	0,4
x=5 L_{III}	0,52	0,35	5,8	4,3	0,4

A1 (A2): amplitude de la structure basse (haute) énergie M.C.X.D.

W1 (W2): largeur à mi-hauteur de la structure basse (haute) énergie M.C.X.D.

$\mu_{exp} 5d$: moment magnétique 5d extrait de l'expérience M.C.X.D réalisée sous 1T à température ambiante et 0,6T à basse température

III.d. Conclusion

Le M.C.X.D. est une sonde du magnétisme local des composés ferro ou ferrimagnétiques. Les caractéristiques de la spectroscopie X font que cette technique est sélective de l'atome excité et des niveaux électroniques sondés.

Les informations que nous avons extraites par M.C.X.D. au seuil L_{II} du cérium sont :

- l'orientation des spins dans l'état final,
- l'état de valence du cérium,
- l'estimation des moments 5d.

Et pour le seuil K du fer :

- l'intensité du signal qui est reliée à la variation thermique de l'aimantation,
- une information indirecte sur le remplissage des bandes 3d,
- l'orientation des moments du fer.

L'étude M.C.X.D. aux seuils L_{II} et L_{III} du cérium confirme l'étude X.A.N.E.S. : il n'y a pas de contribution 4f au magnétisme des composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ ni $Ce_2Fe_{17}N_3$. Il y a, par contre, un moment ordonné d'origine 5d sur le site du cérium. Ce moment magnétique est antiparallèle au moment 3d (Fe). L'analyse comparative des signaux dichroïques aux seuils L_{II} et L_{III} a montré que la contribution orbitale 5d est nulle, ce moment magnétique est donc purement de spin. Ce moment 5d a pu être estimé à 0,3-0,5 μ_B par atome de cérium dans les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ et $Ce_2Fe_{17}N_3$, valeur comparable à celle observée dans les composés $CeFe_2H_x$.

La faiblesse, sinon l'absence de magnétisme 4f dans ces composés exclut une polarisation des états 5d par les orbitales 4f. L'origine du moment ordonné 5d sur le cérium est donc une forte polarisation des orbitales 5d par les bandes 3d du fer.

IV. E.X.A.F.S. magnétique

Les électrons photoémis par l'absorption de photons X polarisés circulairement sont eux-mêmes polarisés en spin. Le spin haut ne verra pas le même potentiel que le spin bas. On peut donc tout à fait imaginer de faire des expériences de X.A.N.E.S. et d'E.X.A.F.S. magnétique. Alors que la diffusion des photoélectrons dans le X.A.N.E.S. et l'E.X.A.F.S. "classique" procède de l'interaction coulombienne, ce sont en revanche les interactions d'échange entre le photoélectron (polarisé en spin) et les électrons des atomes voisins qui donnent lieu au X.A.N.E.S. et à l'E.X.A.F.S. magnétiques.

Les spectres aux seuils L_{II} et L_{III} des composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ ou $Ce_2Fe_{17}N_3$ ont révélé une oscillation E.X.A.F.S. magnétique de très forte amplitude. Le faible domaine en énergie accessible et le modeste rapport signal sur bruit sont des obstacles à une analyse en profondeur de ces signaux E.X.A.F.S.

A ce jour, une seule étude a été publiée sur ce sujet [33]. L'analyse comparative des signaux E.X.A.F.S. classique et magnétique a montré que l'on ne voit que les voisins magnétiques de l'atome absorbeur. En résumé, pour observer de l'E.X.A.F.S. magnétique, il n'est pas nécessaire que l'atome absorbeur soit lui-même magnétique ; le photoélectron qui est, lui, polarisé en spin interagit avec les voisins magnétiques de l'absorbeur.

Cependant, le développement de cette nouvelle spectroscopie nécessite une amélioration de la qualité (signal/bruit) obtenue des signaux M.C.X.D. L'on pourra alors mettre en évidence la distribution radiale des atomes magnétiques autour de l'absorbeur.

Références

- 1 : J. L. ERSKINE et A. STERN, *Phys. Rev. B.* 12, (1975) 5016 .
- 2 : G. SCHUTZ, W. WAGNER, W. WILHELM, P. KIENLE, R. ZELLER, R. FRAHM et G. MATERLIK, *Phys. Rev. Letters.* 58, 7 (1987) 737-740 .
- 3 : P. CARRA, B. T. THOLE, M. ALTARELLI et X. WANG, *Phys. Rev. Letters.* 70, 5 (1993) 694-697 .
- 4 : B. T. THOLE, P. CARRA, F. SETTE et G. Van der. LAAN, *Phys. Rev. Letters.* 68, 12 (1992) 1943-1946 .
- 5 : M. ALTARELLI, *Phys. Rev. B.* 47, 2 (1993) 597-598 .
- 6 : B. T. THOLE et G. V. D. LAAN, *Phys. Rev. Letters.* 67, 23 (1991) 3306 .
- 7 : J. STÖHR et Y. WU, Nato Advanced Study Institute "New directions in Research with 3rd Generation Soft X-ray Synchrotron Radiation Sources", Eds. Kluwer Academic Publisher, à paraître (1994).
- 8 : T. JO et S. IMADA, *J. Phys. Soc. Japan.* (1993) .
- 9 : S. IMADA et T. JO, *J. Phys. Soc. Japan.* 59, 9 (1990) 3358-3373.
- 10 : G. SCHUTZ, M. KNULLE, R. WIENKE, W. WILHELM, W. WAGNER, P. KIENLE et R. FRAHM, *Z. Phys. B Cond. Matter.* 73, (1988) 67-75 .
- 11 : G. SCHUTZ, R. WIENKE, W. WILHELM, W. WAGNER, P. KIENLE, R. ZELLER et R. FRAHM, *Z. Phys. B Cond. Matter.* 75, (1989) 495-500 .
- 12 : F. BAUDELET, C. BROUDER, E. DARTYGE, A. FONTAINE, J. P. KAPPLER et G. KRILL, *Euro. Phys. Lett.* 13, 8 (1990) 751-757 .
- 13 : A. FONTAINE, E. DARTYGE, J. P. ITIE, A. JUCHA, A. POLIAN, H. TOLENTINO et G. TOURILLON, Time resolved X-Ray absorption spectroscopy Using an energy dispersive optics: strengths and limitations, *Topics in Current chemistry*, 151, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).
- 14 : F. BAUDELET, Université Paris-Sud Orsay (France), Thèse (1991).
- 15 : H. TOLENTINO, Université Paris-Sud Orsay (France), Thèse (1990).
- 16 : S. RUEGG, G. SCHÜTZ, P. FISCHER, R. WIENKE, W. B. ZEPER et H. EBERT, *J. APPL. PHYS.* 69, (1991) 5655 .
- 17 : G. KRILL, Absorption X magnétique, dans *Rayonnement synchrotron polarisé électrons polarisés et magnétisme*, Ed. E. BAUREPAIRE, B. CARRIERE et J.P. KAPPLER, Mittelwhir (Haut-Rhin) (1989).
- 18 : G. SCHÜTZ et R. WIENKE, *Proc. Int. Conf. on Nucl. Meth. on Magn.* (NMM88). Munich (1988) .
- 19 : S. PIZZINI et al., Communication privée. (1993) .

- 20 : C. BROUDER et M. HIKAM, Phys. Rev. B. 43, 5 (1991) 3809-3820 .
- 21 : M. HIKAM, Université de Nancy I, Thèse (1992).
- 22 : E. DARTYGE, A. FONTAINE, F. BAUDELET, C. GIORGETTI, S. PIZZINI et H. TOLENTINO, J. Phys. I France. 2, (1992) 1233-1255 .
- 23 : T. JO et G. SAWATZKI, Phys. Rev. B. 43, 10 (1991) 8771 .
- 24 : C. GIORGETTI, communication privée (1993).
- 25 : C. GIORGETTI, S. PIZZINI, E. DARTYGE, A. FONTAINE, F. BEAUDELET, C. BROUDER, G. KRILL, S. MIRAGLIA, D. FRUCHART et J. P. KAPPLER, Phys. Rev. B. (1993) accepté pour publication .
- 26 : S. STÄHLER, G. SCHÜTZ et H. EBERT, Phys. Rev. B. 47, 2 (1993) 818-826 .
- 27 : S. S. JASWAL, W. B. YELON, G. C. HADJIPANAYIS, Y. Z. WANG et D.J.SELLMYER, Phys. Rev. Lett. 67, 5 (1991) 644-647 .
- 28 : S. S. JASWAL, IEEE trans. on Magn. 28, 5 (1992) 2322-2325 .
- 29 : L. P. LI, H.-S. LI et J. M. D. COEY, Phys. Stat. Sol. (b). 166, (1991) K107-K112 .
- 30 : J. HÜFNER, Handbook on physics and chemistry of rare-earths, 10, Ed. K.A. GSCHNEIDER, (1987), North holland, Amsterdam.
- 31 : D. C. KOSKENMAKI et K. A. GSCHNEIDER, Cérium, (1978), K. A. GSCHNEIDER et L. EYRING, Handbook on physics and chemistry of rare-earths, Chap. 4 , North Holland.
- 32 : G. KRILL, (1993), Conférence au Laboratoire de Cristallographie du CNRS.
- 33 : G. SCHÜTZ, R. FRAHM, P. MAUTNER, R. WIENKE, W. WAGNER, W. WILHEM et P. KIENLE, Phys. Rev. Lett. 22, (1989) 2620 .

Conclusion

Nos mesures par spectroscopie d'absorption X au seuil L_{III} du cérium ont montré que dans l'alliage Ce_2Fe_{17} comme dans les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ et $Ce_2Fe_{17}N_3$, le cérium est dans un état de valence intermédiaire. On observe une légère mais significative évolution de la valence après insertion d'interstitiels. Malgré la spectaculaire augmentation du volume de la maille, de l'aimantation et de la température de Curie induite par l'hydrogène ou l'azote, nous avons montré que l'on assiste à une relocalisation partielle des orbitales 4f du cérium. Il est remarquable que bien que l'azote ait un effet plus marqué que l'hydrogène sur le magnétisme du composé Ce_2Fe_{17} et bien que l'expansion volumique soit elle aussi plus forte après insertion d'azote, notre étude révèle au contraire que l'effet de l'hydrogène sur les orbitales 4f du cérium est plus prononcé que celui de l'azote. Nous avons attribué ce phénomène à la différence de force de liaison Ce-H et Ce-N. L'azote étant essentiellement lié au fer et faiblement lié au cérium, son influence sur l'état électronique du cérium est moindre.

Notre étude du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X montre que cette technique permet de sonder sélectivement le magnétisme de composés intermétalliques et apporte des informations complémentaires de celles obtenues par diffraction neutronique ou mesure d'aimantation. L'analyse du signal M.C.X.D. aux seuils L_{II} et L_{III} du cérium renseigne sur le magnétisme 5d du cérium. Nous avons pu déterminer la direction, le signe et l'amplitude du moment magnétique 5d qui a pu être estimé à $0,5\mu_B$ dans $Ce_2Fe_{17}N_3$ et les composés $Ce_2Fe_{17}H_x$. Nous avons montré qu'il n'y a pas de contribution orbitale à ce moment 5d.

L'étude du dichroïsme au seuil K du fer a permis de relier la forme du signal observé au remplissage des bandes 3d et le signe du signal à l'orientation des moments des atomes de fer. Nous avons observé que l'insertion d'hydrogène ou d'azote dans les composés Ce_2Fe_{17} provoque une évolution vers un ferromagnétisme fort qui passe par une redistribution des électrons entre les deux demi-bandes de spins \uparrow et \downarrow .

En conclusion, nous avons mis à profit la sélectivité de la spectroscopie X pour sonder le magnétisme des composés $Ce_2Fe_{17}H_x$ et $Ce_2Fe_{17}N_3$ et extraire des informations complémentaires de celles obtenues dans la partie A (par diffraction neutronique ou mesures d'aimantation). Le M.C.X.D. est un outil très prometteur pour la caractérisation de matériaux magnétiques.

**PARTIE C : COMPARAISON DES
EFFETS D'INTERSTITIELS SUR
D'AUTRES COMPOSÉS DE TERRE
RARE ET DE FER**

Introduction

Nous venons d'étudier l'effet des éléments interstitiels sur les propriétés des composés type R_2Fe_{17} . L'objet de cette partie est de synthétiser puis de caractériser d'autres phases riches en fer comportant un élément léger (H, C ou N) afin de comparer les effets des interstitiels sur ces structures à celui observé sur les phases R_2Fe_{17} . Nous les discutons mais nous mettons l'accent sur l'analyse des propriétés intrinsèques de ces phases et sur leurs modifications par la présence d'un élément léger dans le réseau.

Nous étudions d'abord les composés de type $Nd_2Fe_{14}BH_x$ qui sont les premiers hydrures de composés pour aimants à avoir été utilisés industriellement. Parmi les composés que nous présentons ici, ce sont les phases $R_2Fe_{14}BH_x$ qui sont apparues les premières. Ce sont donc elles que nous étudions dans un premier temps. En concentrant notre analyse sur la caractérisation structurale et magnétique des composés $Nd_2Fe_{14}BH_x$. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur les phases $R_2Fe_{17}H_x$ et sur d'autres composés de type $R_2Fe_{14}BH_x$ ($R \neq Nd$). Le chapitre X est consacré aux composés du type $ThFe_{11}C_x$ qui sont apparus lors de l'étude du système $Th_2Fe_{17}-C$. Après l'analyse cristallographique des phases $ThFe_{11}C_x$ et la comparaison de leur structure à celle des phases $R_2Fe_{17}C_x$, nous présentons une analyse magnétique. Les composés $(FeM)_{12}$ ($M = Ti, \dots$) ont une structure liée à la structure R_2Fe_{17} . Il est aussi possible d'y insérer des atomes interstitiels, nous présentons donc dans le chapitre XI une étude de quelques hydrures et nitrures de type $R(FeM)_{12}Z_x$ ($Z = H$ ou N).

Chapitre IX : Le système $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$

I. Introduction

Depuis leur découverte fin 1983 [1,2], les matériaux de type $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ont été intensivement étudiés tant du point de vue fondamental qu'appliqué, et une large revue a récemment été proposée par Herbst [3]. La grande différence entre les rayons atomiques des éléments de terre rare et du fer fait que la structure de ces composés intermétalliques présente de nombreux interstices favorables à la formation d'hydrures.

L'insertion d'hydrogène dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ s'accompagne d'une mise en poudre du lingotin (decrepitation en anglais). Cette propriété peut être mise à profit de manière industrielle pour obtenir des particules fines (dites monodomaines) qui sont alors facilement orientées sous champ magnétique puis assemblées et mises en forme pour fabriquer un aimant. Cette technique permet d'éviter les multiples et coûteux broyages mécaniques traditionnellement utilisés pour obtenir de la poudre fine. Une autre technique dite H.D.D.R. [4,5] utilise l'hydrogène pour décomposer chimiquement l'alliage $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, puis après désorption, la recombinaison de l'alliage est alors contrôlée afin d'obtenir les fines particules magnétiques nécessaires à la fabrication d'aimants permanents.

L'insertion d'hydrogène dans une structure de type $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ modifie les interactions magnétiques telles que les interactions d'échange, les distances Fe-Fe, le champ cristallin ou l'aimantation. Il y a donc, outre les applications industrielles, un intérêt d'ordre fondamental à étudier comment l'hydrogène agit sur le magnétisme de ces composés. La compréhension des phénomènes macroscopiques passe souvent par la connaissance précise de la structure cristalline à l'échelle microscopique. Il est donc nécessaire de connaître la localisation des atomes d'hydrogène au sein de la structure $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Curieusement, ce type d'étude réalisée sur $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ et plus récemment sur $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ n'a pas été effectué sur la phase prototype $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. En fait, la faiblesse relative du moment du néodyme, son couplage essentiellement ferromagnétique avec le moment du fer et le phénomène de réorientation de spin avaient orienté les analyses vers des cas plus aisés à traiter. Cette "lacune" est l'objet de ce chapitre qui comprend, après la présentation des conditions de synthèse, une description structurale du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. L'analyse par diffraction

neutronique est ensuite réalisée sur les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x=1$ à 4), ce qui permet de localiser les atomes d'hydrogène et de déterminer les sites interstitiels les plus attractifs. A la lumière de ces résultats structuraux, nous discutons l'effet de l'hydrogène sur les propriétés physiques du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Les propriétés magnétiques des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ sont alors analysées par mesure de température de Curie, d'aimantation et de susceptibilité alternative.

II. Synthèse de l'alliage et des hydrures

Le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a été obtenu par fusion des éléments en creuset froid de lévitation. Un traitement de diffusion dans l'état solide ($T = 1000\text{K}$) a été effectué afin de parfaire l'homogénéité de notre composé de base. La synthèse des hydrures a été réalisée à partir de lingotins de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mis sous pression d'hydrogène. La réaction de ce composé ternaire avec l'hydrogène est quasi instantanée à température ambiante, le temps d'incubation est de une à quelques minutes. Ainsi, à 300K , une pression de l'ordre de 10 bar est suffisante pour obtenir le composé hydruré. Un léger chauffage à $\approx 50^\circ\text{C}$ facilite la réaction ; on obtient alors un hydrure de formule $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_5$, soit une teneur en poids de l'hydrogène voisine de $0,47\%$. Rupp et al [6] ont montré que l'hydrogène de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_5$ désorbait entre 400 et 600K sous vide primaire.

Les hydrures de composition intermédiaire ($0 < x < 5$) sont obtenus en portant vers 450°C maximum un mélange de poudres de composé hydruré et de composé non hydruré dans les proportions voulues, en ampoule de silice de petit diamètre, scellée sous vide et présentant un volume mort aussi réduit que possible. De trois à quatre cycles absorption-désorption ont été pratiqués pour assurer l'homogénéité de l'hydrure intermédiaire. Notons que l'utilisation de hautes pressions (> 30 bar) combinées à de hautes températures conduit, comme le souligne Rupp [6], à la décomposition de l'alliage $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et à la formation d'hydrure de néodyme NdH_2 et de fer- α . Nous avons donc soigneusement évité ces conditions extrêmes.

III. Description de la structure $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

III.a. Structure cristallographique

Les intermétalliques $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{X}$, où R est un métal de terre rare, M un métal de transition ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) et $\text{X}=\text{B}$ ou C , cristallisent selon la structure quadratique ($\text{P}4_2/\text{mnm}$) présentée sur la figure IX-1. La maille contient quatre unités formulaires

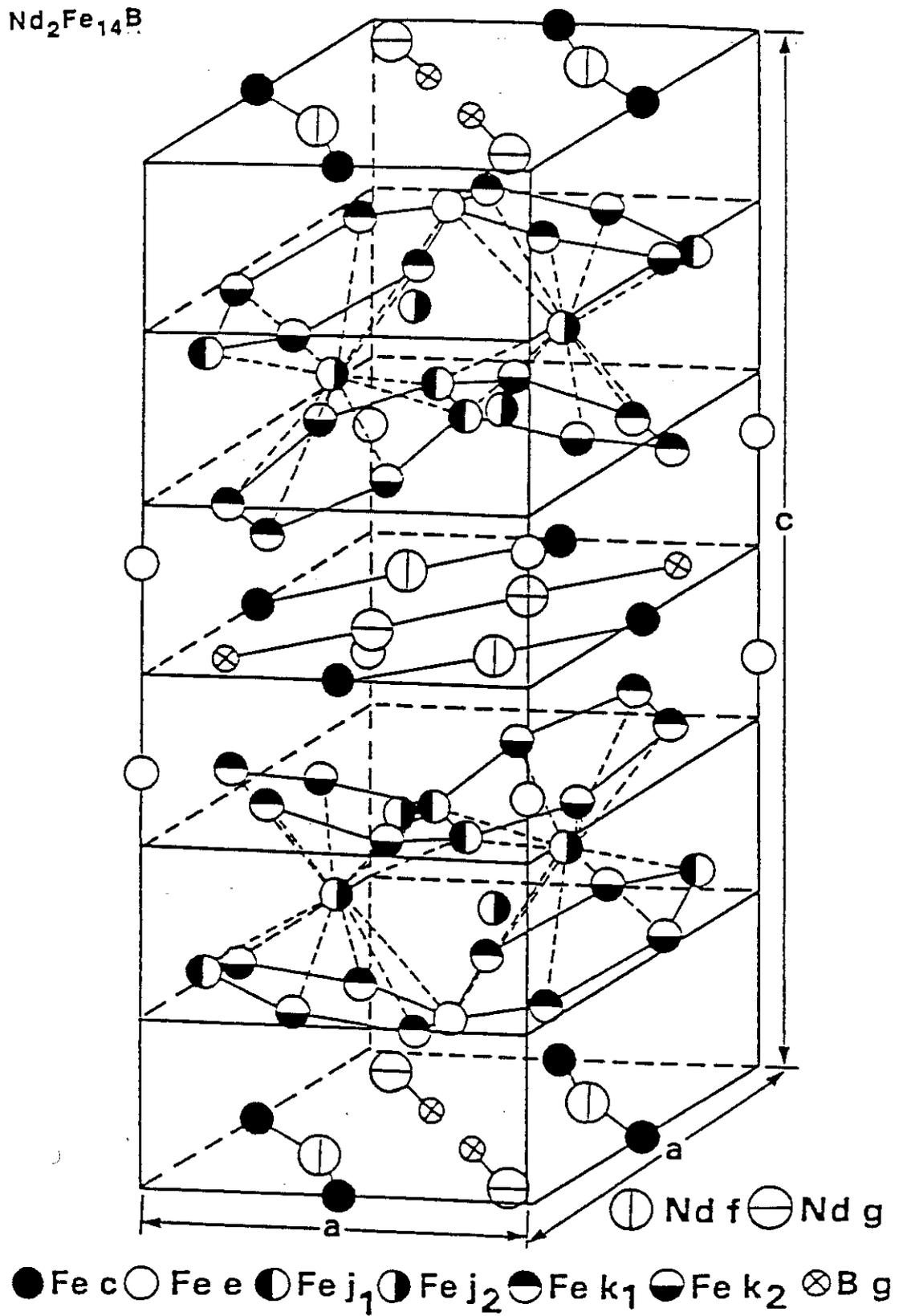


Figure IX-1 : Représentation schématique de la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

soit 68 atomes qui se répartissent en six sites cristallographiquement distincts pour le fer, deux pour l'atome de terre rare et un pour le bore.

La structure peut être décrite comme un empilement de couches atomiques perpendiculaires à l'axe quaternaire de la structure quadratique. Les atomes de terre rare et de bore sont situés dans le plan $z = 0$ et $z = 1/2$ en compagnie d'un atome de métal de transition. Ces deux plans, distants de 6Å , prennent en sandwich trois plans successifs, exclusivement composés d'atomes de métal de transition. Shoemaker et al. ont souligné [7] que ces trois plans forment une couche atomique qui est similaire à celle observée dans les phases σ type Fe-Cr.

Les plans atomiques en $1/6$ sont constitués d'atomes situés au sommet d'hexagones et de triangles, on les nomme plans de Kagomé. L'adjonction au-dessus de ce plan d'un autre plan de Kagomé ($z = 2/6$) tourné de 90° fait apparaître des tétraèdres par centrage des triangles du plan inférieur. Il se forme aussi des antiprismes hexagonaux où se placeront des atomes de fer en coordination 14 (site $\text{Fe}(8j_2)$). Ce mode d'empilement est caractéristique de la phase σ . La structure type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ relève donc des phases tétraédriques compactes. Une des particularités de cette structure est donc l'environnement du site $\text{Fe}(8j_2)$ comportant 14 voisins ($\text{NC}=14$). Herbst et al. [8] ont souligné que cet environnement était comparable à celui du site 6c (dumbbell) dans la structure R_2Fe_{17} , à la fois concernant le nombre de voisins mais aussi parce que ces sites se trouvent au centre d'un antiprisme à base hexagonale de fer.

Les plans de Kagomé ($z = 2/6$ et $4/6$), superposés de manière symétrique par rapport aux miroirs en $z = 1/2$, font apparaître premièrement des prismes hexagonaux dans lesquels sont situés les atomes de terre rare et deuxièmement des prismes trigonaux qu'occupent les atomes de fer. Soulignons que, compte tenu des différences de rayons entre l'élément de terre rare et le bore, les sites prismatiques sont déformés, ce qui conduit à un gauffrage des feuillets σ .

L'environnement local des atomes de bore, formé de trois atomes de fer dessus et dessous ($d(\text{Fe-B}) \approx 2,1\text{Å}$), est détaillé figure IX-2. D'après Gaskell [8,9], ce type d'environnement (prisme à base triangulaire) est fondamental pour stabiliser la structure de nombreux composés à base d'éléments de transition et de métalloïdes. Les atomes de néodyme, situés dans le même plan que les atomes de bore, se trouvent à des distances Nd-B allant de $2,9$ à $3,3\text{Å}$. En vertu de l'axe hélicoïdal 4_2 , les directions principales de l'environnement d'un même site de Nd en $z = 0$ et $z = 1/2$ sont tournées de 90° l'une par rapport à l'autre. La numérotation des sites cristallographiques et la description de la

structure étant différentes selon les auteurs, nous avons reporté dans le tableau IX-1 les correspondances entre les diverses notations. Nous utiliserons ici les notations introduites par Herbst et al. [10].

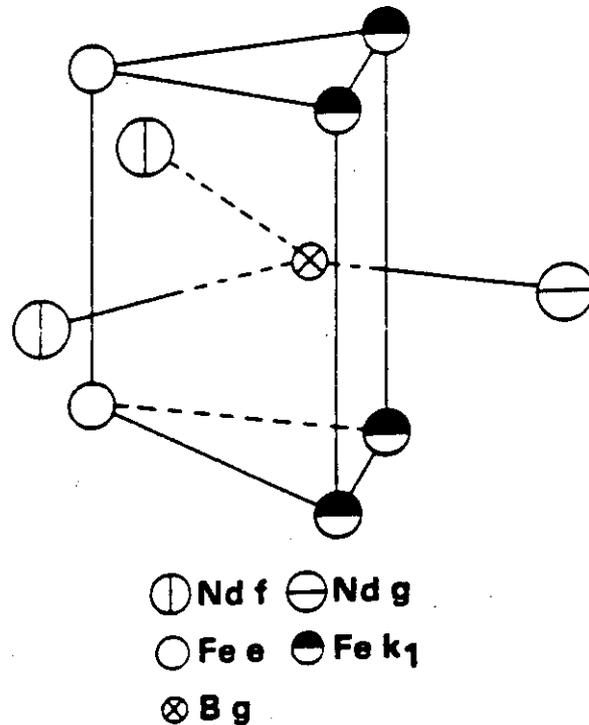


Figure IX-2 : Environnement local de l'atome de bore dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Une différence, qui aura son importance lors de l'évaluation du champ cristallin, existe entre les deux sites de néodyme, qui n'ont pas le même environnement dans le plan (001).

Les atomes de néodyme en position 4g possèdent dans ce plan:

un voisin Nd(4g), deux voisins Nd(4f), deux voisins Fe(4c), un voisin B(4g)

tandis que les atomes Nd(4f) possèdent:

deux voisins Nd4g, deux voisins Fe(4c), un voisin B(4g).

Marusin et al. [11] ont montré que la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ présentait certaines parentés avec la structure cubique de type $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$.

Il a été récemment montré que les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ne possèdent plus à basse température la structure quadratique que nous venons de décrire [12]. Sous l'action des forces magnétoélastiques, de faibles déplacements locaux font en effet apparaître un abaissement de la symétrie cristallographique du groupe $P4_2/mnm$ au groupe Cm .

Tableau IX-1 : Correspondance entre les notations des sites cristallographiques employées par divers auteurs pour la structure quadratique de type Nd₂Fe₁₄B

Herbst et al. [10]		Schoemaker et al. [7]		Givord et al. [13]	
Nd (1)	4g	Nd (2)	4f	Nd (2)	4f
Nd (2)	4f	Nd (1)	4g	Nd (1)	4g
Fe (1)	4c	Fe (1)	4c	Fe (2)	4c
Fe (2)	16k ₁	Fe (2)	16k	Fe (5)	16k
Fe (3)	16k ₂	Fe (3)	16k	Fe (6)	16k
Fe (4)	8j ₂	Fe (4)	8j	Fe (4)	8j
Fe (5)	8j ₁	Fe (5)	8j	Fe (3)	8j
Fe (6)	4e	Fe (6)	4e	Fe (1)	4e
B	4g	B	4g	B	4g

III.b. Structure magnétique

Le composé Nd₂Fe₁₄B [3,14,15] présente à température ambiante une structure ferromagnétique colinéaire à l'axe c. En revanche, il se produit une réorientation des spins à T ≈ 140K ; en dessous de cette température, l'aimantation tourne dans le plan (110) pour faire à 4,2K un angle de 32° par rapport à l'axe [001]. L'environnement, différent pour les deux sites d'éléments de transition, conduit à une non colinéarité des moments portés par les deux sites [12], comme l'indique la figure IX-3.

La forte anisotropie magnétocristalline observée pour les aimants Nd₂Fe₁₄B provient principalement de l'anisotropie de l'ion de terre rare. Cette contribution est due à l'interaction entre le potentiel électrostatique anisotrope créé sur le site de l'atome de terre rare par tous les électrons du cristal et la densité de charge des couches 4f de la terre rare, elle-même non sphérique.

Les énergies d'interaction dépendent de l'orientation des moments magnétiques de la couche 4f, puisque la rotation de moment magnétique entraîne la rotation du nuage électronique 4f en raison du couplage spin-orbite. Si l'interaction d'échange "élément de terre rare-élément de transition" conduit à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie M_J des couches 4f supérieure au splitting induit par le champ cristallin, la constante d'anisotropie du premier ordre s'écrit [16,17] :

$$K_1 (T=0) = -3/2 \alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} (2J^2 - J) A_2^0 \quad (\text{IX-1})$$

où $\alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} (2J^2 - J)$ est le moment quadrupolaire axial de la couche électronique 4f d'un élément de terre rare dans l'état M_J = J.

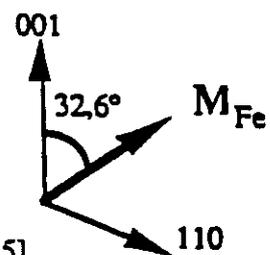
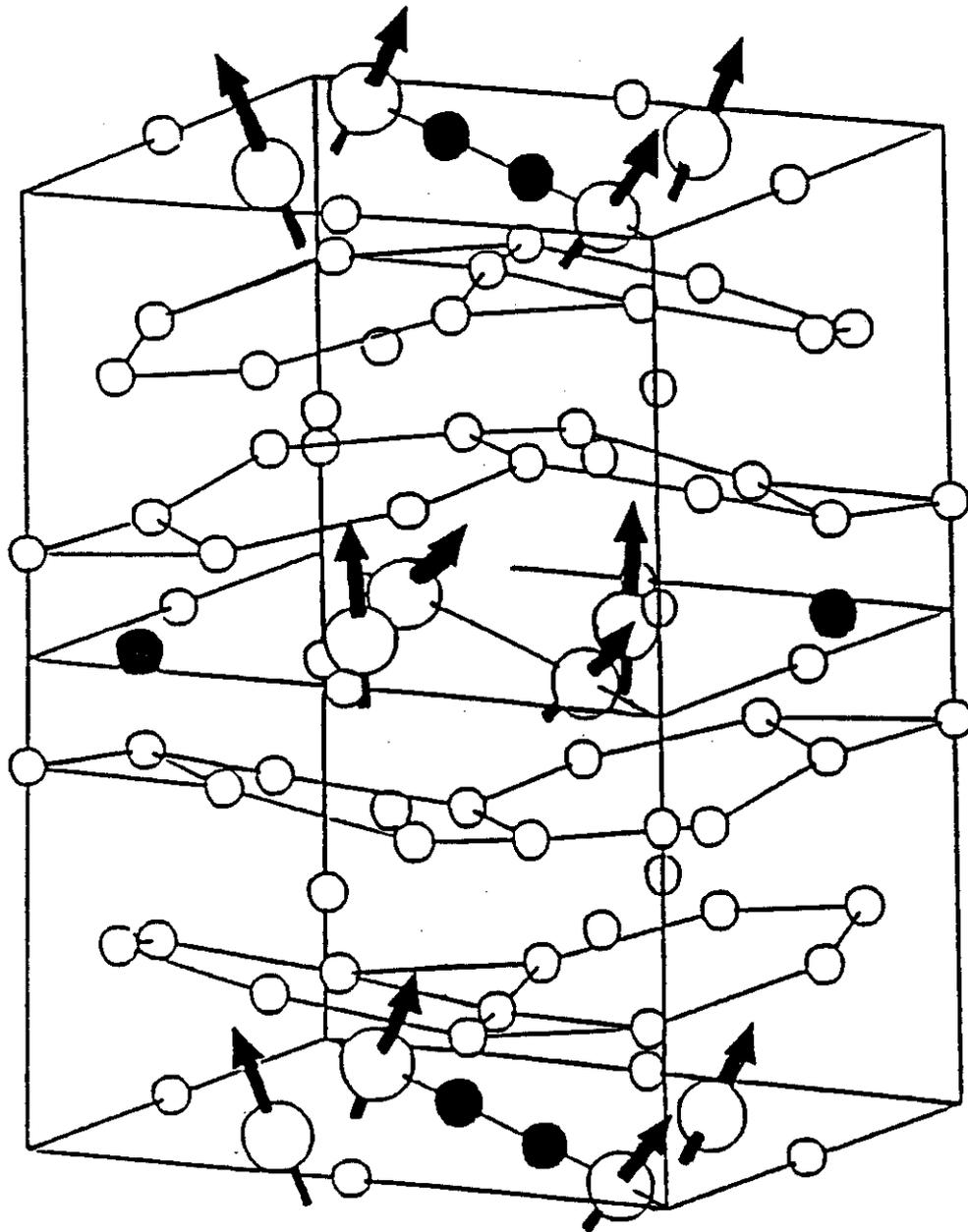


Figure IX-3 : Structure magnétique de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à 20K [15]

Le signe du coefficient de Stevens du second ordre α_J "indique" si le nuage électronique 4f a la forme allongée d'un ballon de rugby ("prolate" en anglais) : $\alpha_J > 0$, (ex : Sm) ou si, au contraire, la couche électronique est de forme aplatie ("oblate") $\alpha_J < 0$ (ex : Nd). Les coefficients α_J ont été calculés pour les ions de terre rare dans leur état fondamental et mis sous forme de tables par Hutchings [18]. L'équation IX-1 montre que la connaissance de la contribution de l'ion de terre rare à l'anisotropie se réduit à la détermination du paramètre de champ cristallin A_2^0 les autres termes pouvant être estimés à partir du calcul atomique. Ce paramètre est une mesure de la déviation du potentiel électrique à la symétrie sphérique.

Dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, il a été observé expérimentalement que le terme A_2^0 est similaire pour nombre d'éléments de terre rare : Tb, Dy, Ho, Er [19].

Li a montré que les valeurs particulières du champ cristallin agissant sur le néodyme font apparaître à basse température une compétition de comportement axe d'aimantation facile/plan facile entre les deux sites de néodyme. Il en découle une réorientation de spin qui affecte l'orientation de l'aimantation résultante. A basse température, l'aimantation tourne dans le plan (110) et s'incline par rapport à l'axe [001]. Hirosawa et al. ont montré [14] que l'angle d'inclinaison est de 32° à 4,2K, la structure magnétique déterminée par diffraction neutronique [12] révèle une situation plus complexe encore-figure IX-3. Notons qu'à basse température, le champ moléculaire n'est plus suffisant pour imposer un arrangement ferromagnétique des deux sites de néodyme.

IV. Propriétés structurales

IV.a. Diffraction de rayons X

Les hydrides de type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ conservent la symétrie quadratique de l'alliage ; les paramètres de maille que nous avons déterminés pour ces composés sont rassemblés dans le tableau IX-2. L'insertion d'hydrogène conduit à une forte augmentation du volume de la maille. Pour de faibles concentrations en hydrogène, on observe une expansion du réseau de $2,7 \text{ \AA}^3$ par atome d'hydrogène puis lorsque l'on accroît la concentration en hydrogène, l'expansion de la maille semble saturer à $2,1 \text{ \AA}^3/\text{H}$. Comme l'illustre la figure IX-4, la variation des paramètres de maille avec x, le taux d'hydrogène dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, est conforme à l'évolution observée sur les autres composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Pour de faibles valeurs de x, c'est essentiellement \bar{a} qui augmente, c'est ensuite \bar{c} qui croît puis à nouveau \bar{a} qui augmente.

Tableau IX-2 : Paramètres de maille et températures de Curie des phases $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T _c (Å)	$\Delta V/H$ (Å ³ /at.)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	8,805	12,206	946	588	-
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}$	8,841	12,242	957	628	2,7
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_2$	8,869	12,294	967	654	2,6
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_3$	8,906	12,327	978	662	2,7
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_4$	8,917	12,344	982	665	2,3
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{4,5}$	8,926	12,366	985	670	2,1

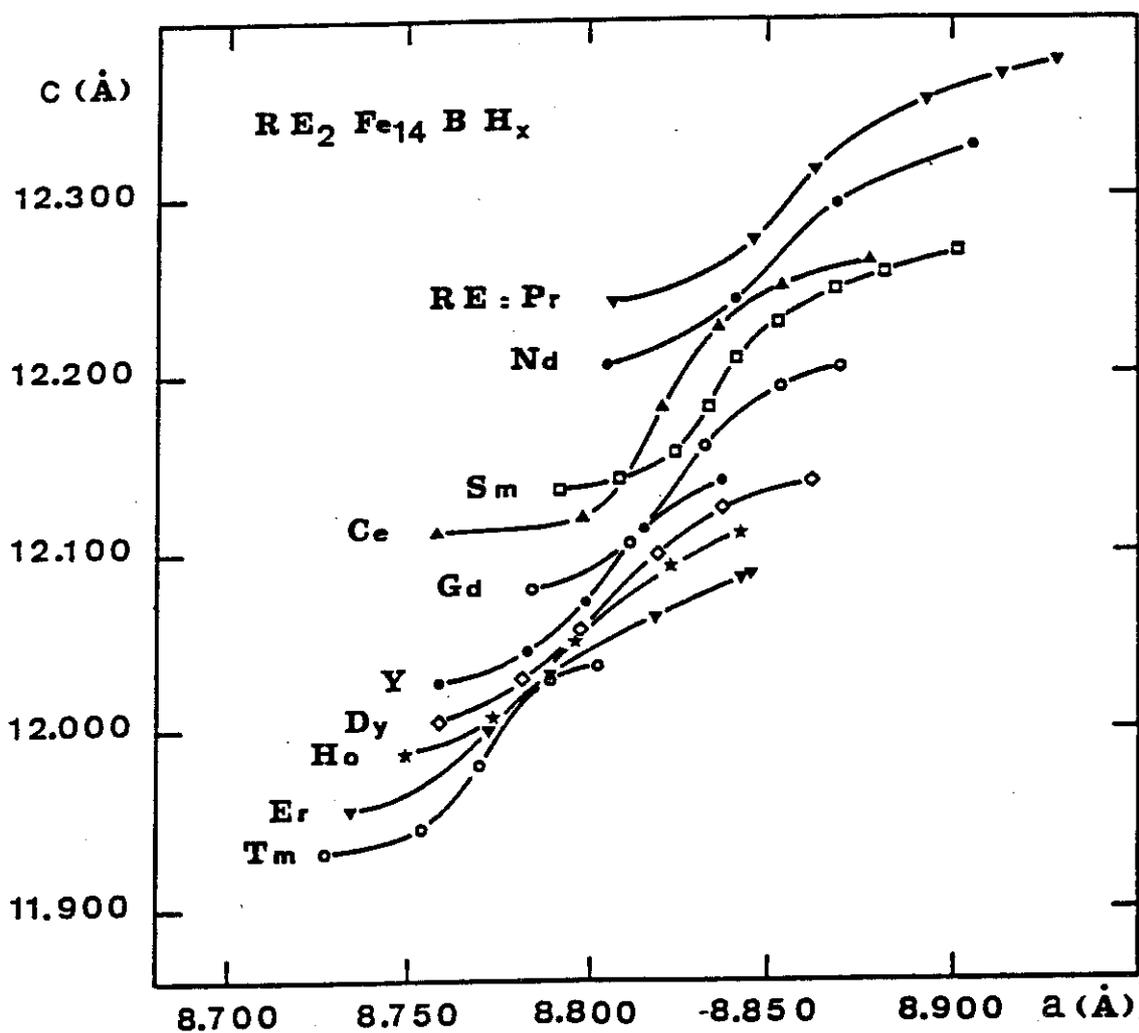


Figure IX-4 : Variation de c en fonction de a pour différentes séries $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$

IV.b. Etude par diffraction neutronique

Compte tenu de la complexité de la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, l'utilisation d'un diffractomètre haute résolution était indispensable à notre étude. Suite à l'arrêt du réacteur de l'I.L.L., nous avons dû effectuer ces expériences de diffraction neutronique au réacteur M.U.R.R. de l'Université du Missouri. Cette étude de caractérisation structurale des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ a permis de :

- localiser l'hydrogène dans le réseau cristallin,
- identifier les sites d'insertion les plus favorables à l'absorption d'hydrogène et comprendre le schéma de remplissage de ces sites,
- analyser l'effet de l'hydrogène sur la structure cristalline et magnétique de ces composés.

Pour cela, nous avons étudié par diffraction neutronique cinq compositions différentes de la série $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$).

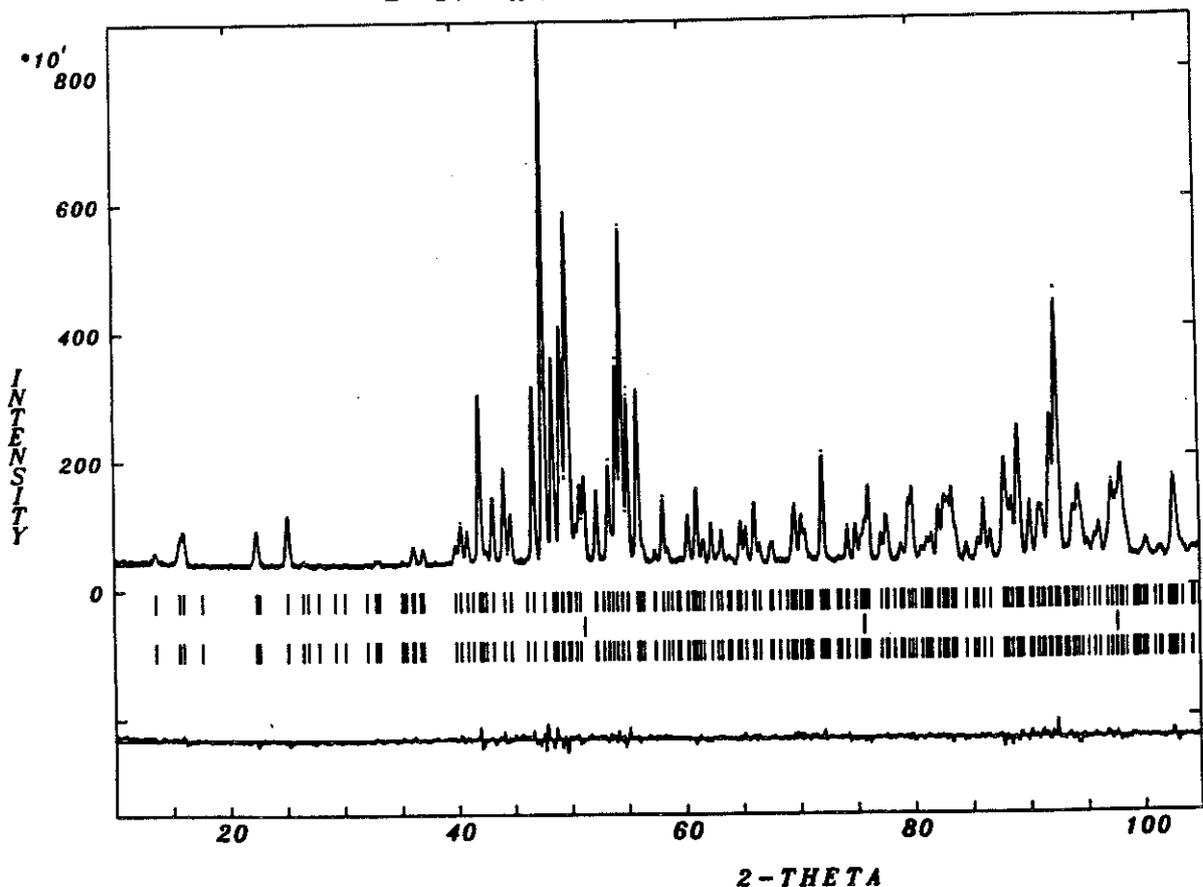


Figure IX-5 : Diffractogramme réalisé sur le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$ à 300K avec l'instrument du M.U.R.R. Les points correspondent au spectre expérimental et la courbe au spectre calculé; la différence est tracée à la même échelle en bas du diagramme.

IV.b.1. Détermination et discussion de la localisation de l'hydrogène

Les sites d'insertion d'hydrogène ont été déterminés à partir du diffractogramme mesuré à 300K sur la composition la plus riche en hydrogène et sur la base d'une étude antérieure [20]. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure IX-5 le diffractogramme correspondant à $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$ à 300K. Rappelons que le fer ne dissout pas l'hydrogène (dans des conditions de basse et moyenne pressions) et que conformément aux études de Rundquist et al. [21], le bore ne l'accepte pas dans son proche voisinage [22, 23]. Ainsi pour les phases $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ comme pour les alliages R_2Fe_{17} , c'est la présence de l'élément de terre rare, élément le plus électropositif, qui favorise l'insertion d'hydrogène. Sur la base de ces considérations il est raisonnable d'exclure a priori l'insertion d'hydrogène dans les couches de types σ qui sont formées par les atomes de fer, ainsi que les sites tétraédriques formés par les atomes de fer et de bore.

Quatre sites interstitiels tétraédriques différents sont finalement occupés par l'hydrogène:

- le site D(1) en position 8j possède un environnement comportant trois atomes de néodyme et un atome de fer dans son voisinage.
- le site D(2) est lui aussi pseudo-tétraédrique, il est formé de deux atomes de néodyme et de deux atomes de fer dont les positions sont rapportées dans le tableau IX-3. Ce site D(2) est en position 16k
- le site D(3) en position 16k est aussi entouré de deux atomes de néodyme et de deux atomes de fer.
- le dernier site, D(4) possède aussi un environnement tétraédrique formé de deux atomes de néodyme et deux de fer.

Ces positions interstitielles que nous avons déterminées sont en accord avec celles obtenues par Dalmas de Réotier et al. [20]. Leurs environnements sont schématisés sur la figure IX-6.

Fruchart et al. [24] ont étudié la variation de la quantité maximale d'hydrogène (x_{max}) absorbée par les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. L'évolution de ce paramètre est représentée pour toute la série des lanthanides sur la figure IX-7. Pour expliquer cette évolution, Fruchart et al. [24] proposent :

- une absorption d'hydrogène constante d'environ 0,5 atome d'hydrogène par formule, correspondant à l'occupation du site interstitiel D(4) : 4e, notée 1 sur la figure IX-7,

- un volume d'hydrogène absorbé dépendant étroitement du rayon de l'élément de terre rare noté 2 sur la figure IX-7, paramètre gouvernant essentiellement la taille des rayons d'insertion des sites interstitiels 8j et 16k, D(1), D(2) et D(3) -voir tableau IX-3,
- une quantité d'hydrogène absorbée qui est liée à la nature du métal de terre rare noté 3 sur la figure IX-7. Ce terme a pu être rattaché [25] au moment cinétique J de l'élément de terre rare et rapproché du terme de magnétostriction en volume WJ^{exp} déterminé expérimentalement par Buschow et Grössinger [26].

Les résultats de l'analyse structurale des composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ sont rassemblés dans les tableaux IX-4 à IX-8 . Dans certains des tableaux qui vont suivre, les déviations standards n'ont pas été reportées pour plus de clarté étant entendu que l'incertitude expérimentale porte toujours sur le dernier chiffre fourni.

L'étude que nous avons menée a été conduite dans le groupe de symétrie $P4_2/mnm$. L'analyse des différentes compositions montre comme l'indique le tableau IX-3 une différence de stabilité entre les sites interstitiels.

Tableau IX-3 : Positions, environnements atomiques et taux d'occupation des sites interstitiels dans les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$.

Site	Position	Premiers voisins de l'hydrogène	Occupation des sites dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ en %			
			x=1,	x=2,	x=3,	x=4
D(1)	8j	2x Nd(2), Nd(1), Fe(5)	50	1	0	0
D(2)	16k1	Nd(2), Nd(1), Fe(3), Fe(5)	41	26	0	0
D(3)	16k2	Nd(2), Nd(1), Fe(3), Fe(1)	39	38	23	9
D(4)	4e	2xNd(2), 2xFe(5)	24	48	49	37

Ainsi pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_1$, seul le site D(1) est occupé par l'hydrogène tandis que les trois autres sites sont vides. Ce site D(1) est donc plus attractif et ceci sans doute grâce à son environnement plus riche en néodyme mais aussi parce que ce site est le plus large. Le rayon d'insertion de ce site est de l'ordre $R_i = 0,45\text{Å}$ contre environ $0,35\text{Å}$ pour le site D(4). Etant plus attractif pour l'insertion d'hydrogène, le site D(1) est rapidement occupé y compris pour de faibles concentrations en hydrogène. Au fur et à mesure que la teneur (x) en hydrogène augmente, la distance D(1)-Nd augmente tandis que la distance D(1)-Fe diminue, ce qui tend à rendre ce site moins stable.

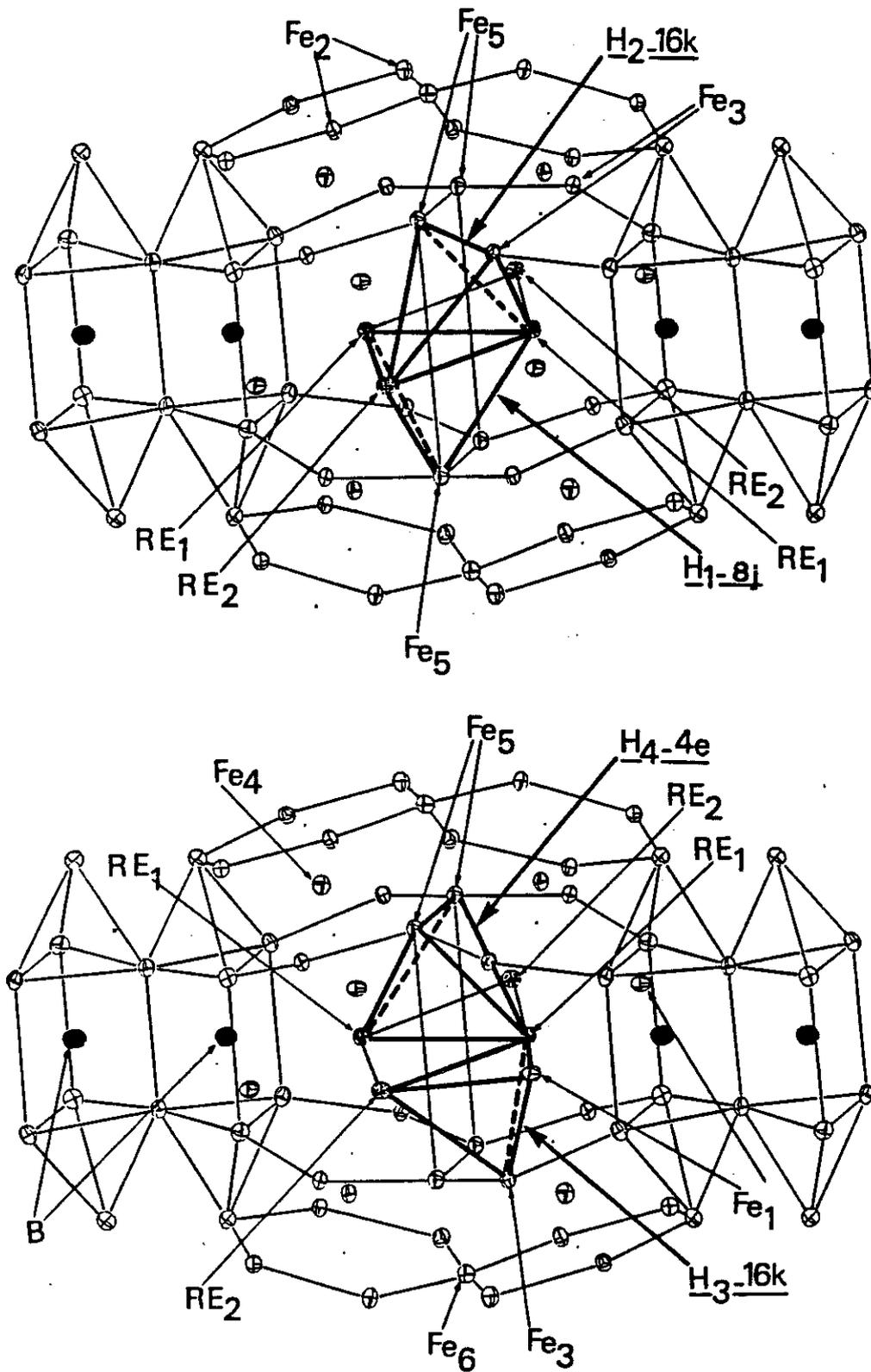


Figure IX-6 : Sites d'insertion de l'hydrogène dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

On observe en effet une baisse de l'occupation du site D(1) à mesure que le site D(2) se remplit. Cela s'explique par la proximité de ces deux sites tétraédriques qui comme l'illustre la figure IX-6, partagent une arête en commun. Le remplissage du site D(2) peut donc notablement influencer l'environnement du site D(1), dont la distance fer-hydrogène se raccourcit. En conséquence, cela augmente la répulsion Fe-H et rend le site D(1) moins favorable à l'insertion. Ce raisonnement est basé sur l'évolution des distances interatomiques Fe-H et Fe-Nd avec x, la concentration en hydrogène; Elles sont présentées sur les tableaux IX-9, IX-10 et IX-13. De plus, l'application de la règle d'exclusion et de l'entropie maximale renforce cet effet de redistribution.

Tableau IX-4 : Paramètres structuraux et magnétiques obtenus à 300K par diffraction neutronique sur Nd₂Fe₁₄B

	x	y	z	B (Å ³)	M (μ _B)
Nd (1)	0,1415 (5)	0,1415 (5)	0	0,41 (4)	1,4 (2)
Nd (2)	-0,2687 (5)	0,2687 (5)	0	0,41 (4)	1,7 (2)
Fe (1)	0	0,5	0	0,41 (4)	1,8 (3)
Fe (2)	0,7235 (3)	0,0671 (3)	0,3731 (2)	0,41 (4)	2,5 (2)
Fe (3)	0,4621 (3)	0,1413 (3)	0,3237 (2)	0,41 (4)	2,4 (3)
Fe (4)	0,1826 (3)	0,1826 (3)	0,2535 (3)	0,41 (4)	2,8 (2)
Fe (5)	0,4021 (3)	0,4021 (3)	0,2951 (3)	0,41 (4)	1,5 (3)
Fe (6)	0	0	0,3856 (5)	0,41 (4)	1,6 (3)
B	0,3757	0,3757	0	1,2	-

Pour la série Nd₂Fe₁₄BD_x, on observe une très faible quantité d'hydrogène dans le site D(4), ceci est dû à la faible capacité relative de ce site (4e) mais s'explique aussi par un plus faible rayon d'insertion que sur les autres sites. Comme l'illustre le tableau IX-11, ce site est caractérisé par deux distances fer-hydrogène qui restent très courtes ($\approx 1,65\text{Å}$) même après la forte expansion de la maille observée sur Nd₂Fe₁₄BD₄. Cela contribue donc à limiter l'insertion sur ce site D(4).

Les sites D(2) et D(3) dont l'environnement est semblable à celui du site D(4) contiennent cependant une plus forte teneur en hydrogène. Cela s'interprète par une plus grande capacité (multiplicité du site plus élevée) mais aussi un plus grand rayon d'insertion soit environ $0,4\text{Å}$. Cela se traduit par des distances Fe-H plus longues et donc une répulsion plus faible que sur le site D(4).

Figure IX-7 : Evolution de la teneur maximale en hydrogène dans les composés R₂Fe₁₄B.

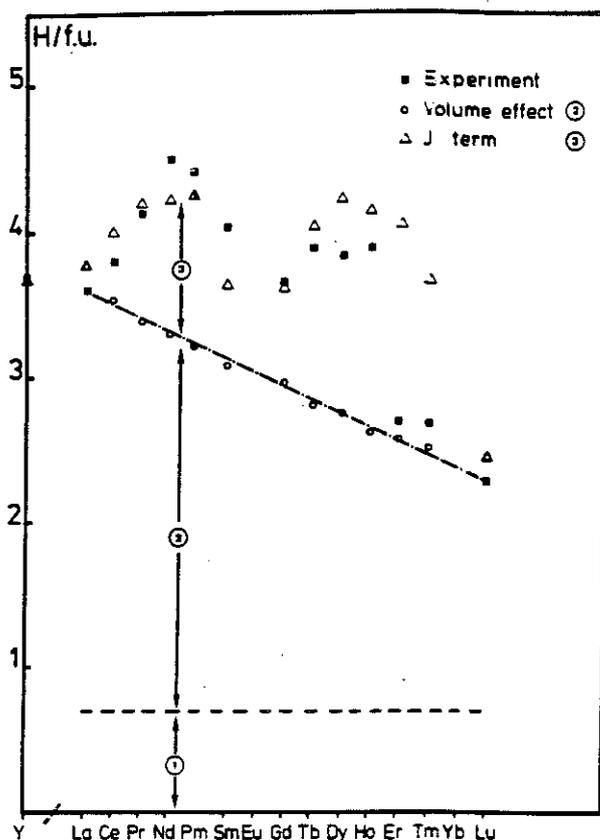


Tableau IX-5 : Paramètres structuraux et magnétiques obtenus à 300K par diffraction neutronique sur Nd₂Fe₁₄BD

	x	y	z	B (Å ³)	M (μ _B)
Nd (1)	0,1434 (5)	0,1434 (5)	0	0,44 (8)	1,1 (3)
Nd (2)	-0,2702 (5)	0,2702 (5)	0	0,44 (8)	1,6 (3)
Fe (1)	0	0,5	0	0,47 (3)	1,8 (2)
Fe (2)	0,7250 (3)	0,0670 (3)	0,3723 (2)	0,47 (3)	2,5 (2)
Fe (3)	0,4630 (3)	0,1390 (3)	0,3242 (2)	0,4 (3)	2,3 (2)
Fe (4)	0,1827 (3)	0,1827 (3)	0,2550 (3)	0,47 (3)	2,7 (2)
Fe (5)	0,4015 (3)	0,4015 (3)	0,2957 (2)	0,47 (3)	1,5 (2)
Fe (6)	0	0	0,3847 (4)	0,47 (3)	1,6 (2)
B	0,3759 (7)	0,3759 (7)	0	1,2	-
D (1)	0,3988 (13)	0,3988 (13)	0,5683 (10)	3	-
D (2)	0,4360	0,2899	0,5945	3	-
D (3)	0,4703	0,1788	0,5385	3	-
D (4)	0,5	0,5	0,6159	3	-

Tableau IX-6 : Paramètres structuraux et magnétiques obtenus à 300K par diffraction neutronique sur Nd₂Fe₁₄BD₂

	x	y	z	B (Å ³)	M (μ _B)
Nd (1)	0,1438 (4)	0,1438 (4)	0	0,44 (8)	2,2 (2)
Nd (2)	-0,2729 (4)	0,2729 (4)	0	0,44 (8)	2,1 (2)
Fe (1)	0	0,5	0	0,47 (3)	2,8 (2)
Fe (2)	0,7244 (3)	0,0665 (3)	0,3717 (2)	0,47 (3)	2,8 (2)
Fe (3)	0,4635 (2)	0,1386 (3)	0,3245 (2)	0,47 (3)	2,5 (2)
Fe (4)	0,1825 (2)	0,1825 (2)	0,2546 (3)	0,47 (3)	3,4 (2)
Fe (5)	0,4012 (3)	0,4012 (3)	0,2939 (2)	0,47 (3)	2,1 (2)
Fe (6)	0	0	0,3837 (4)	0,47 (3)	2,4 (2)
B	0,3762 (6)	0,3762 (6)	0	1,2	-
D (1)	0,4020 (16)	0,4020 (16)	0,5703 (13)	3	-
D (2)	0,4329 (25)	0,3048 (25)	0,5972 (14)	3	-
D (3)	0,47025	0,1788	0,5385	3	-
D (4)	0,5	0,5	0,6112	3	-

Tableau IX-7 : Paramètres structuraux et magnétiques obtenus à 300K par diffraction neutronique sur Nd₂Fe₁₄BD₃

	x	y	z	B (Å ³)	M (μ _B)
Nd (1)	0,1453 (5)	0,1453 (5)	0	0,47 (8)	1,9 (3)
Nd (2)	-0,2748 (5)	0,2748 (5)	0	0,47 (8)	2,1 (2)
Fe (1)	0	0,5	0	0,45 (4)	2,6 (3)
Fe (2)	0,7254 (3)	0,0676 (3)	0,3712 (2)	0,45 (4)	2,8 (2)
Fe (3)	0,4632 (3)	0,1380 (3)	0,3236 (2)	0,45 (4)	2,8 (2)
Fe (4)	0,1816 (3)	0,1816 (3)	0,2548 (3)	0,45 (4)	3,3 (2)
Fe (5)	0,4003 (3)	0,4003 (3)	0,2938 (2)	0,45 (4)	2,1 (2)
Fe (6)	0	0	0,3841 (4)	0,45 (4)	2,7 (2)
B	0,3767 (7)	0,3767 (7)	0	1,2	-
D (1)	0,3996 (18)	0,3996 (18)	0,5733 (15)	3,0	-
D (2)	0,4380 (18)	0,2970 (18)	0,5982 (10)	3,0	-
D (3)	0,4706 (50)	0,1790 (50)	0,5369 (30)	3,0	-
D (4)	0,5	0,5	0,6153 (116)	3,0	-

Tableau IX-8 : Paramètres structuraux et magnétiques obtenus à 300K par diffraction neutronique sur Nd₂Fe₁₄BD₄

	x	y	z	B (Å ³)	M (μ _B)
Nd (1)	0,1471 (5)	0,1471 (5)	0	0,45	1,8 (3)
Nd (2)	-0,2779 (5)	0,2779 (5)	0	0,45	2,2 (3)
Fe (1)	0	0,5	0	0,46	2,4 (3)
Fe (2)	0,7269 (3)	0,0669 (3)	0,3709 (2)	0,46	2,7 (2)
Fe (3)	0,4644 (3)	0,1374 (3)	0,3224 (2)	0,46	2,9 (1)
Fe (4)	0,1830 (3)	0,1830 (3)	0,2548 (3)	0,46	3,0 (2)
Fe (5)	0,4005 (3)	0,4005 (3)	0,2940 (3)	0,46	2,2 (2)
Fe (6)	0	0	0,3833 (5)	0,46	2,5 (3)
B	0,3758 (8)	0,3758 (8)	0	1,2	-
D (1)	0,4017 (30)	0,4017 (30)	0,5758 (27)	3,0	-
D (2)	0,4372 (16)	0,2890 (15)	0,5947 (9)	3,0	-
D (3)	0,4717 (26)	0,1799 (27)	0,5383 (17)	3,0	-
D (4)	0,5	0,5	0,6119 (27)	3,0	-

Tableau IX-9 : Distances interatomiques entre le néodyme Nd(1) et ses premiers voisins dans les composés Nd₂Fe₁₄BD_x.

	Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₂ Fe ₁₄ BD	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₂	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₃	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₄
Nd(1)-Nd(1)	3,50	3,56	3,58	3,63	3,69
Nd(1)-Nd(2)	3,76	3,81	3,84	3,89	3,94
Nd(1)-Fe(1)	3,37	3,38	3,38	3,39	3,39
Nd(1)-Fe(2)	3,06	3,07	3,07	3,07	3,07
Nd(1)-Fe(3)	3,26	3,27	3,28	3,30	3,32
Nd(1)-Fe(4)	3,12	3,13	3,14	3,15	3,16
Nd(1)-Fe(5)	3,27	3,30	3,32	3,35	3,37
Nd(1)-B	2,90	2,89	2,89	2,89	2,87

Signalons que pour Nd₂Fe₁₄BD₄ le site D(2) est saturé en hydrogène puisqu'il atteint un taux d'occupation de 50%, valeur maximale si l'on tient compte des règles d'exclusion dictées au chapitre III. Ce comportement a déjà été observé sur les composés Ce₂Fe₁₄BH_x et Y₂Fe₁₄BH_x [20]. En revanche, pour Nd₂Fe₁₄BD_{xmax}, comme pour les composés Ce₂Fe₁₄BH_{xmax} et Y₂Fe₁₄BH_{xmax} le site D(1) n'est pas saturé en hydrogène alors que c'est le contraire pour les phases Er₂Fe₁₄BH_{xmax} et Ho₂Fe₁₄BH_{xmax} où un remplissage maximal (50%) de se site D(1) est observé.

Tableau IX-10 : Distances interatomiques entre le néodyme Nd(2) et ses premiers voisins dans les composés Nd₂Fe₁₄BD_x.

	Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₂ Fe ₁₄ BD	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₂	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₃	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₄
Nd(2)-Nd(1)	3,76	3,81	3,84	3,89	3,94
Nd(2)-Fe(1)	3,10	3,12	3,13	3,14	3,16
Nd(2)-Fe(2)	3,06	3,06	3,05	3,06	3,05
Nd(2)-Fe(3)	3,05	3,07	3,09	3,11	3,15
Nd(2)-Fe(4)	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05
Nd(2)-Fe(5)	3,26	3,28	3,32	3,34	3,38
Nd(2)-Fe(6)	3,18	3,18	3,17	3,15	3,13
Nd(2)-B	3,25	3,24	3,22	3,20	3,19

Tableau IX-11 : Distances interatomiques entre l'hydrogène et ses premiers voisins dans les composés Nd₂Fe₁₄BD_x.

Distances (Å)	Nd ₂ Fe ₁₄ BD	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₃	Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₄
D(1)-Nd(1) *2	2,30	2,38	2,41
D(1)-Nd(2)	2,32	2,36	2,44
D(1)-Fe(5)	1,65	1,63	1,60
D(2)-Nd(1)	2,24	2,25	2,27
D(2)-Nd(2)	2,22	2,32	2,31
D(2)-Fe(3)	1,66	1,71	1,70
D(2)-Fe(5)	1,68	1,64	1,72
D(3)-Nd(1)	2,23	2,24	2,24
D(3)-Nd(2)	2,21	2,25	2,29
D(3)-Fe(1)	1,66	1,67	1,69
D(3)-Fe(3)	1,70	1,74	1,75
D(4)-Nd(1)	2,27	2,29	2,34
D(4)-Fe(5)	1,64	1,68	1,65

Nous avons émis l'hypothèse que les remplissages des sites D(1) et D(2) sont pour des raisons stériques étroitement liés, cela se confirme puisque l'étude de Dalmas de Réotier et al. [20] sur Er₂Fe₁₄BH_{xmax} montre que pour ces composés D(1) a un taux d'occupation maximum tandis que D(2) est faiblement occupé. Le même phénomène a été observé par Obbade [15] sur Ho₂Fe₁₄BH_{xmax}. Il y a donc deux schémas de remplissage des sites interstitiels différents selon la nature de l'élément de terre rare. Pour les éléments R légers tels que le néodyme ou le cérium, c'est le site D(2)

qui est favorisé aux dépens du site D(1). Inversement pour les éléments de terres rares lourds c'est le site D(1) qui se sature en hydrogène alors que le site D(2) reste modérément occupé.

Tableau IX-12 : Résidus d'affinement des diffractogrammes des composés Nd₂Fe₁₄BD_x mesurés à 300K

	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _B (%)	R _{exp} (%)	R _M (%)
Nd ₂ Fe ₁₄ B	7,4	5,7	4,6	7,2	4
Nd ₂ Fe ₁₄ BD	6,9	5,3	5,1	4,0	5,1
Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₂	5,3	4,2	4,1	4,6	5,6
Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₃	5,5	4,3	3,8	5,1	4,6
Nd ₂ Fe ₁₄ BD ₄	6,4	5,2	4,4	5,1	6,3

Concernant le site interstitiel D(3), il reste vide de $x = 0$ à 2 et se remplit progressivement au-delà pour atteindre 25% dans Nd₂Fe₁₄BD₄. Notons que ce site n'est pas très favorable à l'insertion d'hydrogène, ce qui a déjà été observé sur les composés isotypes Ho₂Fe₁₄BH_{xmax}, Ce₂Fe₁₄BH_{xmax}, Y₂Fe₁₄BH_{xmax}, et Er₂Fe₁₄BH_{xmax}. Nous remarquons que plus l'élément de terre rare allié est lourd plus l'occupation du site D(3) est faible, or conformément à la contraction des lanthanides la maille des composés R₂Fe₁₄B est de plus en plus petite pour les atomes R lourds. Il est alors probable que l'occupation du site D(3) soit essentiellement dictée par des considérations stériques.

Enfin signalons que dans la structure Nd₂Fe₁₄BH_x, les distances hydrogène-néodyme sont courtes, et varient de 2,2 à 2,4Å, valeurs plus faibles que celles rencontrées dans les hydrures de composés R₂Fe₁₇. Ces distances sont d'ailleurs le plus souvent plus courtes que dans l'hydrure binaire NdH₂ ($d_{Nd-H} = 2,37\text{Å}$) où l'hydrogène est aussi situé dans des sites tétraédriques.

IV.b.2. Influence de l'hydrogène sur les distances Fe-Fe

Dans les structures compactes de type Nd₂Fe₁₄B, des distances anormalement courtes sont observées. Fruchart et al. [12] ont mesuré à 20K une distance Fe-Fe de 2,34Å contre 2,49Å dans le fer- α . L'existence de distances aussi courtes conduit, conformément à la courbe de Néel-Slater, à l'apparition d'interactions magnétiques négatives. Nous avons vu au chapitre III que de telles distances sont aussi rencontrées dans la structure R₂Fe₁₇ conduisant à de faibles valeurs de température de Curie.

Nous avons reporté dans le tableau IX-13, les plus courtes distances Fe-Fe rencontrées dans les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$. Il est notable que l'insertion d'hydrogène provoque une augmentation significative des distances Fe-Fe les plus courtes. Ainsi, la distance Fe(3)-Fe(5) qui est de 2,39Å sur l'alliage passe à 2,43Å dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$. De même, la distance Fe(3)-Fe(1) est particulièrement sensible à l'insertion d'hydrogène puisqu'elle passe de 2,49Å dans l'alliage à 2,52Å dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$. La distance Fe(5)-Fe(5) augmente elle aussi très nettement passant de 2,44Å à 2,50Å pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$.

Il est remarquable que les plus courtes distances interatomiques Fe-Fe dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sont les distances du plan de base (001), en particulier les distances Fe(3)-Fe(5) et Fe(5)-Fe(5). L'augmentation de ces distances est donc corrélée à l'expansion de la maille cristalline qui s'opère majoritairement selon a.

Pour résumer, l'hydrogène interstitiel provoque une forte augmentation des distances Fe-Fe les plus courtes, il doit contribuer ainsi à renforcer celles des interactions d'échange, favorisant de plus une augmentation de la température de Curie. L'objet du prochain paragraphe est d'ailleurs de vérifier cette analyse et plus généralement d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les propriétés physiques du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Tableau IX-13 : Distances interatomiques Fe-Fe les plus courtes observées dans les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$.

Distances en Å	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_1$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_3$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$
Fe(2)-Fe(3)	2,46	2,46	2,47	2,48
Fe(2)-Fe(6)	2,50	2,49	2,50	2,50
Fe(3)-Fe(1)	2,49	2,48	2,50	2,52
Fe(3)-Fe(5)	2,39	2,39	2,41	2,43
Fe(5)-Fe(5)	2,44	2,46	2,49	2,50
Fe(6)-Fe(5)	2,52	2,46	2,49	2,50

V. Caractérisation magnétique

V.a. Étude de la température de Curie

Les températures de Curie correspondant aux composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ sont rassemblées dans le tableau IX-2. On observe une augmentation continue de T_C avec le taux d'hydrogène inséré. A partir des valeurs mesurées pour la composition maximale

en hydrogène, on peut estimer $\Delta T_C/\Delta x$ à 18K par atome d'hydrogène ce qui correspond à une augmentation de la température de Curie de 15% environ.

L'effet de l'hydrogène sur la température d'ordre magnétique est donc significatif. La pression induite par l'hydrogène sur la maille Nd₂Fe₁₄B peut être estimée à partir de l'accroissement de la température de Curie : Kamarad et al. [27] ont étudié la variation de T_C en fonction de la pression appliquée sur Nd₂Fe₁₄B, et obtenu:

$$\partial T_C/\partial P = -2,65 \text{ K/kbar}$$

Dans notre étude, l'insertion d'hydrogène provoque une augmentation $\Delta T_C = 80\text{K}$; la "pression" exercée par l'hydrogène sur le réseau est donc évaluée à $\Delta P = -31 \text{ kbar}$, soit environ -7kbar par atome H inséré. Cette pression est du même ordre que celle exercée par l'hydrogène sur les phases R₂Fe₁₇ (Ex : 8kbar/H dans Th₂Fe₁₇D₅). Les deux réseaux R₂Fe₁₇ et R₂Fe₁₄B sont donc tous les deux aussi sensibles à l'insertion d'hydrogène. L'insertion d'hydrogène dans les sites interstitiels crée de fortes contraintes sur le réseau, provoque une augmentation des distances interatomiques, en particulier Fe-Fe, ce qui favorise un renforcement des interactions d'échange et une augmentation de T_C .

Comme l'illustre la figure IX-8, l'augmentation de la température de Curie des phases Nd₂Fe₁₄BH_x en fonction de x est conforme au comportement des autres composés de la série R₂Fe₁₄BH_x. On observe une croissance rapide et linéaire pour $x \leq 2$ H/formule puis pour les autres concentrations supérieures à 2,5, une croissance plus modérée apparaît. Cet effet de saturation de T_C doit, selon nous, être relié à l'expansion du réseau créée par l'hydrogène (voir III.a.). Nous avons en effet remarqué que pour les plus faibles teneurs en hydrogène, le volume de la maille augmentait de 2,7 Å³ par atome H alors que l'insertion d'hydrogène supplémentaire n'influeait que plus modérément sur le volume de la maille, $\approx 2 \text{ Å}^3/\text{atome}$. On peut relier ces régimes différents aux sites particuliers et à la proportion d'hydrogène qui y entre, ainsi que discuté au paragraphe précédent.

V.b. Mesures d'aimantation

Nous avons mené une étude systématique des composés Nd₂Fe₁₄BD_x (x= 0, 1, 2, 3, 4) par mesure d'aimantation, sur des échantillons polycristallins. Les valeurs d'aimantation sont rassemblées sur le tableau IX-14, on observe une augmentation significative de l'aimantation avec la concentration en hydrogène.

Figure IX-8 : Evolution de T_C pour la série $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. L'échelle de gauche correspond au composé au cérium.

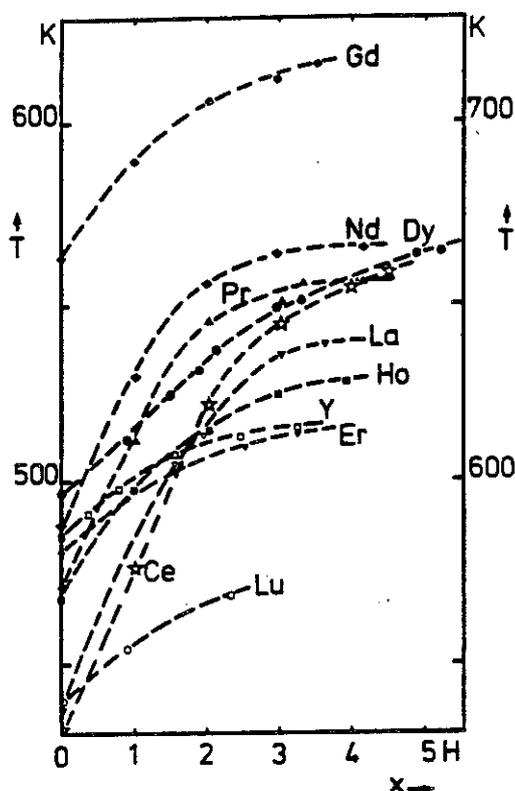


Tableau IX-14 : Aimantation sous 30kOe des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$

Aimantation sous 30kOe	5K ($\mu_B/\text{u.f.}$)	300K ($\mu_B/\text{u.f.}$)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	35	31,9
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_1$	35,4	32,6
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_2$	35,5	33,1
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_3$	35,7	33,9
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$	37,3	35,1

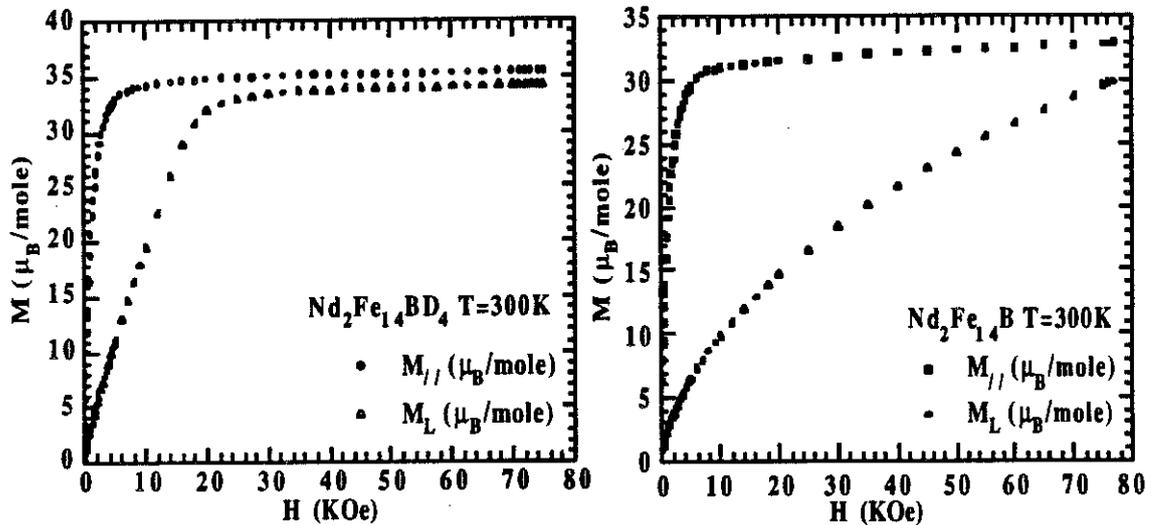
Pour le composé $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_{3,6}$, l'aimantation est d'après Dalmas de Réotier et al. [20] de $32,5 \mu_B/\text{unité de formule}$. Nous avons mesuré une aimantation de $37,5 \mu_B/\text{f.u.}$ pour le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$ à 5K (voir figure IX-9). En supposant que l'aimantation du sous-réseau de fer reste égale dans $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_{3,6}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$, on peut estimer l'aimantation du sous réseau de néodyme à environ $5 \mu_B$, soit $2,5 \mu_B/\text{atome de néodyme}$. Cette valeur est raisonnable et est de l'ordre de grandeur du moment magnétique rencontré à basse température dans d'autres composés intermétalliques à base de néodyme (cf. chapitre III).

Peu d'analyses ont à ce jour été consacrées à l'étude du magnétisme atomique des hydrures $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$. On peut cependant citer Wiesinger [28] et Pourarian et al. [29] qui ont obtenu une aimantation de 34,8 et $37\mu_B$ / f.u. pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_{\approx 5}$ respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec notre étude.

L'écart d'aimantation entre l'alliage $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$ est de $\approx 2\mu_B$ à 5K contre $3\mu_B$ à 300K. Cela traduit le renforcement du magnétisme local provoqué par l'hydrogène, la variation thermique de l'aimantation de l'alliage est aussi plus forte que celle observée sur les hydrures.

Utilisant la technique dite de détection du point singulier (S.P.D.), Pareti et al. [30] ont étudié l'effet de l'hydrogène sur l'anisotropie magnétocristalline de quelques composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Ils ont ainsi montré que l'hydrogène provoque une substantielle diminution de l'anisotropie magnétique du réseau de fer. L'analyse des phases $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ permet d'estimer les constantes d'anisotropie à température ambiante : une valeur de $1,15\text{MJ}/\text{m}^3$ est obtenue pour K_1^{Fe} dans $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ contre seulement $0,28\text{MJ}/\text{m}^3$ pour $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_3$. L'hydrogène provoque donc une diminution de K_1^{Fe} de 76% environ. Le schéma de remplissage étant, comme nous l'avons montré au paragraphe III.b.1., le même pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et pour $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, il est raisonnable de comparer les hydrures correspondants et de supposer que l'hydrogène a la même influence sur l'anisotropie du réseau de fer dans les deux structures. L'étude de l'hydrure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2,8}$ a montré [30] que l'anisotropie magnétique liée au néodyme est diminuée de 79% après hydruration. Il est remarquable, que l'effet de l'hydrogène sur l'anisotropie du sous réseau de fer est du même ordre de grandeur que sur celle du sous-réseau de néodyme. L'hydrogène provoque une forte diminution de l'anisotropie uniaxiale du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Contrairement à ce que nous avons observé pour les phases R_2Fe_{17} , dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, l'anisotropie magnétique due à l'élément de terre rare n'est pas la seule affectée par l'hydrogène, le terme lié au sous-réseau de fer est lui aussi nettement diminué.

Figure IX-9 : Mesures d'aimantations pour les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_4$ à 300K. Ces mesures ont été effectués sur poudre orientée et figée dans de la colle sous la forme d'un cylindre d'axe principal orienté parallèlement // et perpendiculairement \perp au sens du champ magnétique.



Le modèle de champ cristallin de Coehoorn [31,32], rappelons le, prédit que l'asphéricité de la distribution d'électrons de valence locale joue un rôle prépondérant sur l'ordre de grandeur de A_2^0 . Cette asphéricité peut être notablement modifiée par la présence d'hydrogène autour du néodyme ce qui peut contribuer à expliquer la nette diminution de l'anisotropie magnétique liée au néodyme. Il est connu que dans les structures $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, la présence du bore à proximité de l'élément de terre rare joue elle aussi un grand rôle sur le champ cristallin perçu par R. Or nous observons sur les hydrures une diminution significative des distances Nd-B (voir tableau IX-9 et IX-10). Ce rapprochement du bore et du néodyme est sans doute aussi à la source de la diminution de l'anisotropie magnétique du sous-réseau de néodyme. C'est un effet indirect de l'insertion d'hydrogène. Un autre effet indirect sur le champ cristallin est l'augmentation des distances Nd-Fe qui comme l'indiquent les tableaux IX-9 et IX-10, croissent avec x . Il est cependant remarquable que les distances les plus courtes ; Nd(2)-Fe(2), Nd(2)-Fe(4) et Nd(1)-Fe(2) sont insensibles à l'insertion d'hydrogène.

Nous avons mis en évidence trois causes probables de la variation de l'anisotropie magnétocristalline dans les hydrures de types $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$:

- un effet direct lié à l'insertion d'hydrogène dans le voisinage du néodyme modifiant la répartition locale des électrons de valence,
- un effet indirect, lié au rapprochement du bore et du néodyme,

- un autre effet indirect est la modification des distances Fe-Nd qui elle aussi agit sur les paramètres de champ cristallin.

Ces différents effets étant corrélés à l'insertion d'hydrogène sur quatre sites cristallographiques différents, il est difficile d'interpréter plus avant l'influence de chaque site interstitiel sur l'anisotropie magnétocristalline.

V.c. Mesures de susceptibilité alternative

V.c.1. Phénomènes de réorientation de spin

Le phénomène de réorientation de spin dans Nd₂Fe₁₄B que nous avons évoqué dans la partie II.b, a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales. Nous présentons ici une analyse de l'effet de l'hydrogène sur cette réorientation de spin à partir de mesures de susceptibilité alternative.

Les mesures de susceptibilité que nous avons réalisées entre 4,2K et 300K pour les composés Nd₂Fe₁₄BD_x révèlent une anomalie sur les courbes χ_{ac}^{\perp} mesurée sur les échantillons orientés parallèlement au champ magnétique appliqué lors de l'orientation. Cette anomalie correspond à la température de réorientation de spin T_{RS} pour le composé Nd₂Fe₁₄B, puisque comme l'indique la figure IX-10, cette anomalie apparaît à 135K. Le même phénomène a été observé sur Ho₂Fe₁₄B, pour lequel les mesures de χ_{ac}^{\perp} sont un excellent moyen de suivre la température de réorientation de spin [33].

Kamarad et al. [27] ont observé l'évolution sous pression de la température de réorientation de spin dans Nd₂Fe₁₄B, ils obtinrent :

$$\partial T_{RS} / \partial P = 0 \pm 0,5 \text{K/GPa}$$

Nos mesures de susceptibilité χ_{ac}^{\perp} des hydrures montrent, comme l'indique la figure IX-11, que la température de réorientation de spin varie très peu avec la concentration en hydrogène. Nos résultats sont donc en parfait accord avec l'étude de Kamarad et al. puisque l'hydrogène qui agit sur le réseau comme une pression négative modifie pas T_{RS}.

Rappelons ici que dans la structure Nd₂Fe₁₄B, comme dans Ho₂Fe₁₄B, le phénomène de réorientation de spin est lié à l'évolution des paramètres de champ cristallin sur les deux sites 4g et 4f du néodyme. Les anisotropies magnétocristallines de ces deux sites étant antagonistes, le champ moléculaire agit pour maintenir autant que faire se peut une structure ferromagnétique. La faible évolution de la température de

réorientation de spin avec x dans les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ semble indiquer que les effets de l'hydrogène sur chacun des sites de néodyme se compensent.

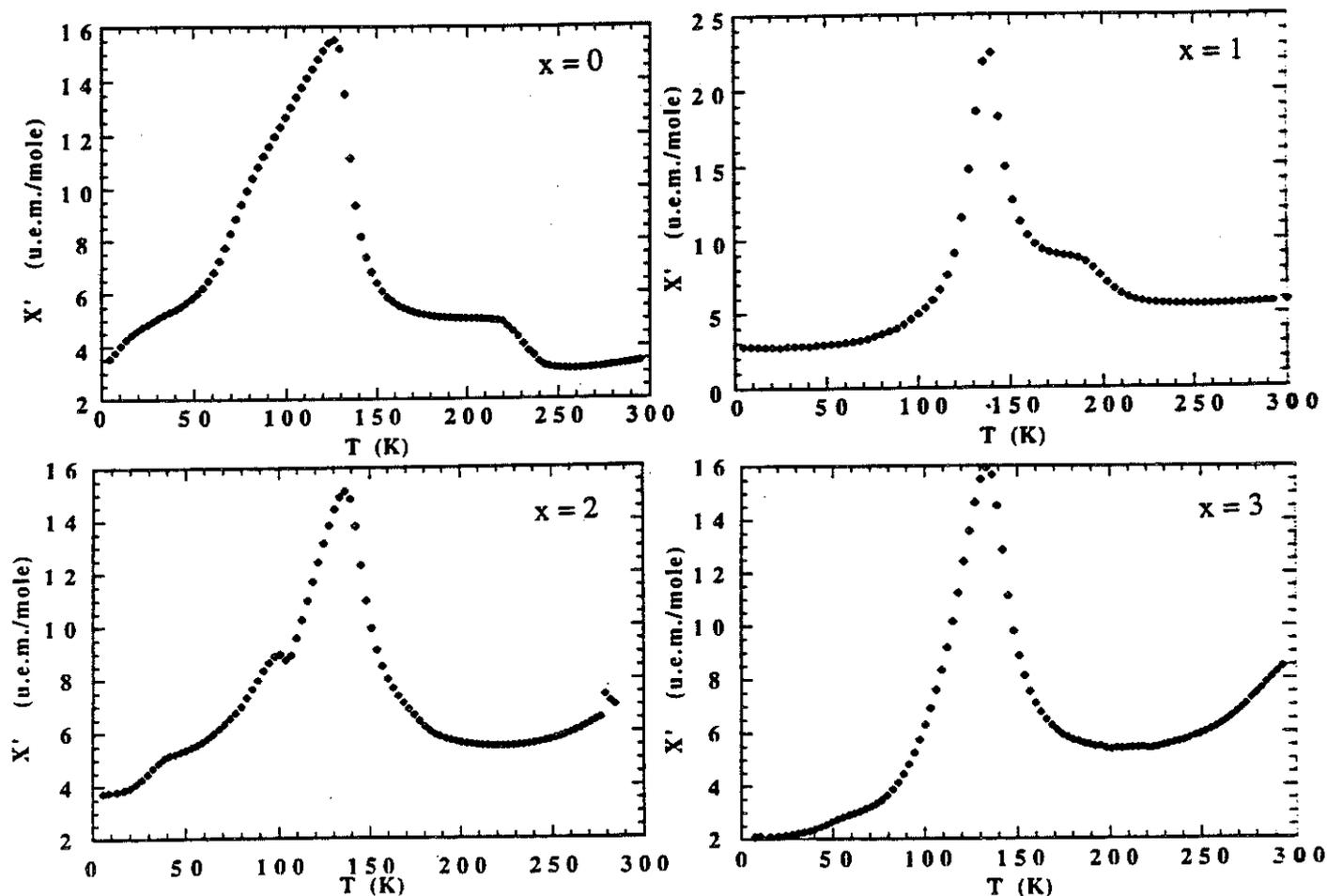


Figure IX-10 : Exemples d'évolution thermique de χ'_{\perp} pour les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$.

V.c.2. Non colinéarité

Comme l'illustre la figure IX-12, une anomalie est aussi observée sur les mesures de χ'_{\parallel} , susceptibilité alternative correspondant à l'orientation parallèle de l'échantillon. Un tel phénomène a déjà été observé sur les hydrides de type $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ et fut attribué à l'existence d'une température dite de non colinéarité T_{NC} , en dessous de laquelle la structure magnétique est non colinéaire. Cette non colinéarité est essentiellement due aux moments magnétiques des deux sites d'éléments de terre

rare qui ne sont plus strictement ferromagnétiquement alignés [15,34]. La non colinéarité des moments magnétiques a effectivement été mise en évidence sur un monocristal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à 20 et 100K. Notre analyse des hydrures par diffraction neutronique à basse température n'a pas permis d'observer de non colinéarité des moments du néodyme. La raison en est probablement un faible écart à la colinéarité et la relative faiblesse du moment magnétique porté par le néodyme qui est une gêne pour l'analyse de phénomènes aussi fins. Le fort moment magnétique porté par l'holmium a en revanche facilité l'observation de la non colinéarité sur les composés $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ [34].

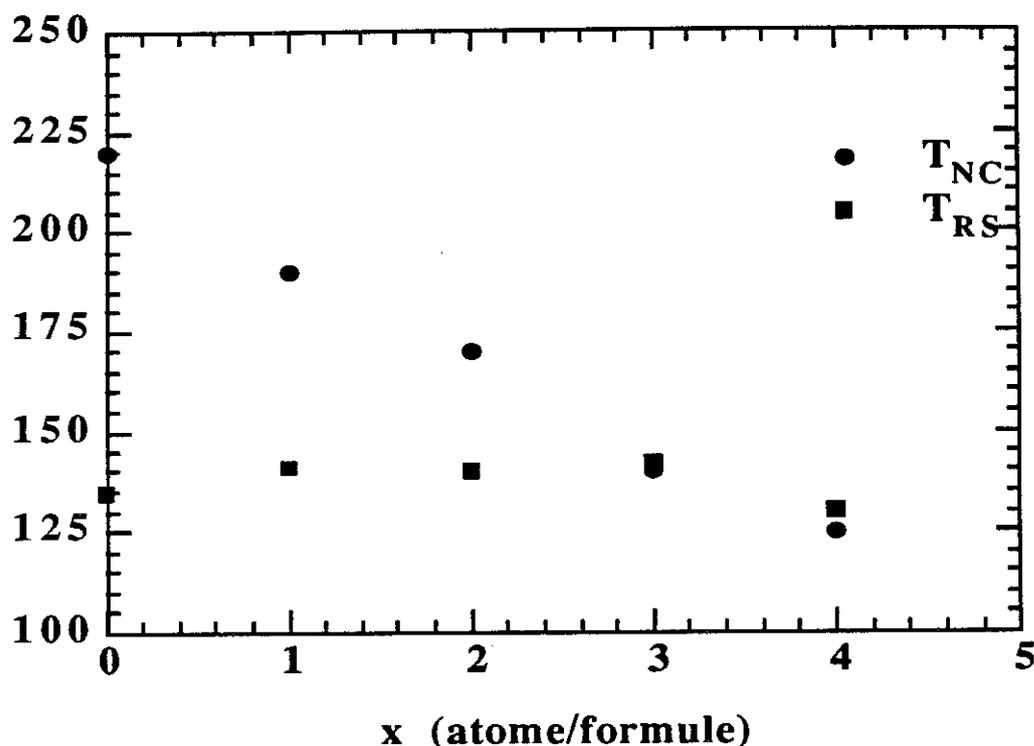


Figure IX-11 : Evolution de T_{NC} et T_{RS} avec x pour les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$.

Nous avons représenté figure IX-11 l'évolution de l'anomalie observée sur $\chi_{\text{ac}}^{\prime\prime}$, en fonction de la concentration en hydrogène pour la série $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$. On note une forte diminution de température de cette anomalie en fonction de x . D'après notre étude de $\chi_{\text{ac}}^{\prime\prime}$, en supposant que pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ comme pour $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ cette anomalie dénote un écart à la colinéarité des moments magnétiques, nous pouvons proposer une interprétation de l'évolution thermique de la structure magnétique des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$:

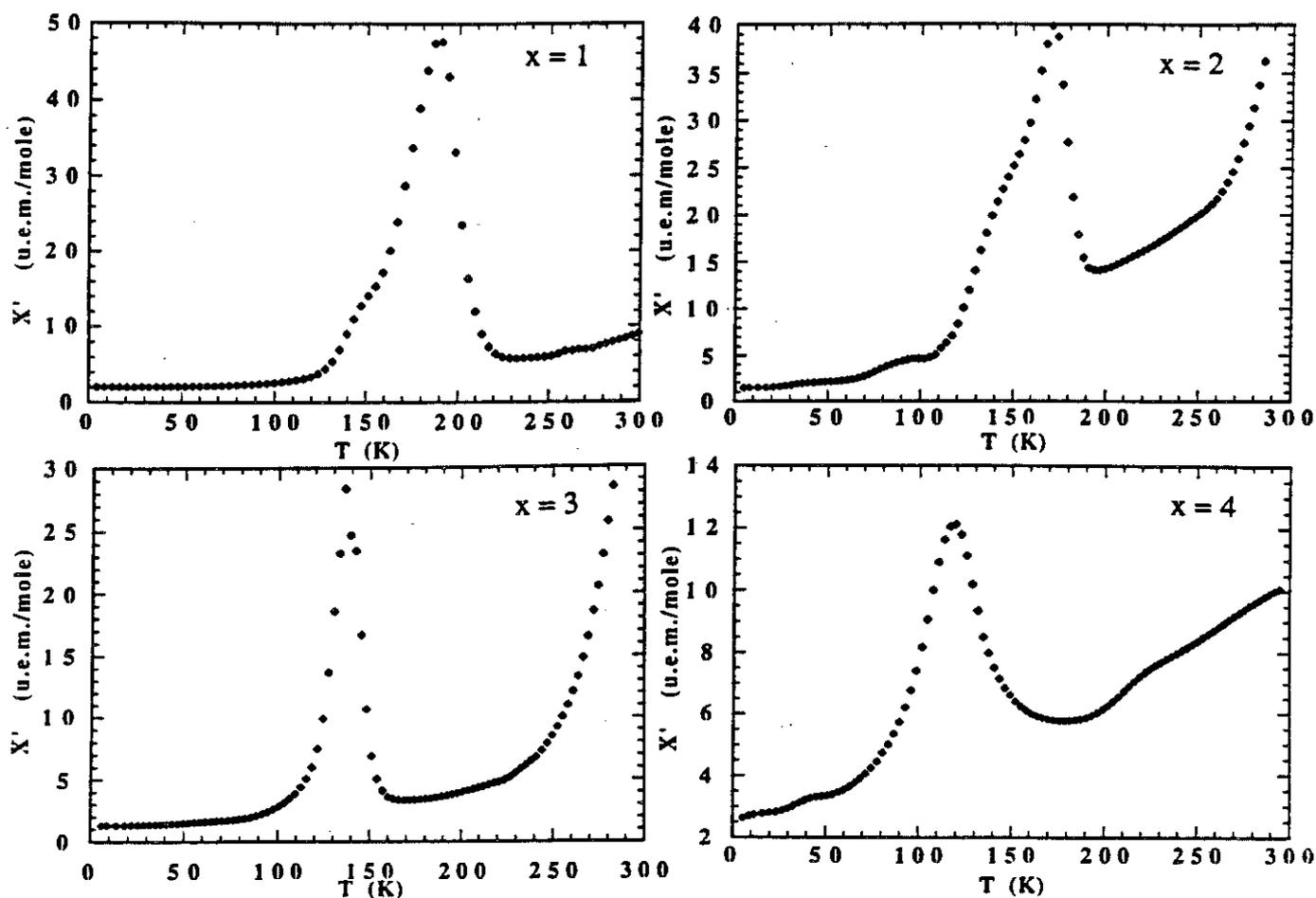


Figure IX-12 : Exemples d'évolution thermique de χ'_{ac} pour les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$.

La structure magnétique est ferromagnétique et colinéaire à température ambiante, puis devient non colinéaire au refroidissement à partir de T_{NC} mais la résultante reste alignée selon l'axe \bar{c} jusqu'à T_{RS} , température à laquelle se produit la réorientation de spins qui l'écarte de l'axe \bar{c} tout en restant dans le plan (110). Pour les hydrures on observe une tendance à la colinéarité plus prononcée que sur les alliages, caractérisée par une diminution de T_{NC} . Ceci est observé pour un arrangement de type ferromagnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ comme pour le cas du système ferrimagnétique $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Dans le cas des hydrures de type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, nous savons que l'hydrogène d'une part renforce l'échange 3d-3d, d'autre part diminue l'anisotropie magnétocristalline. La non colinéarité est liée à la faiblesse relative de l'interaction 3d(Fe)-5d(R)-4f(R) qui permet une désorientation des moments magnétiques de l'élément de terre rare par rapport à celui du métal de transition. La diminution de T_{NC} semble donc être un indice du maintien, sinon du renforcement de cette interaction indirecte 3d(Fe)-4f(R). Il est délicat de discuter plus avant l'influence de l'hydrogène sur la non colinéarité observée dans cette structure puisqu'elle est liée en particulier à la modification des interactions

entre les orbitales 3d(Fe) et 4f(Nd) qui sont des interactions indirectes complexes de type RKKY.

VI. Conclusion

Notre étude a permis de localiser l'hydrogène dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ et de déterminer le schéma de remplissage des sites interstitiels. L'hydrogène s'insère à proximité de l'élément de terre rare, dans quatre sites tétraédriques différents. Le schéma de remplissage des sites est cohérent avec celui observé pour $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$. A la lumière de ces résultats, les différents sites d'insertion ont été comparés et les sites les plus favorables à l'insertion d'hydrogène ont été identifiés.

D'un point de vue fondamental, l'insertion d'hydrogène peut être utilisée comme une sonde perturbatrice des propriétés structurales et physiques des composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Les distances interatomiques fer-fer les plus courtes rencontrées dans cette structure sont nettement augmentées par l'insertion d'hydrogène dans le réseau métallique conduisant au renforcement des interactions d'échange.

Dans les phases $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, comme dans les phases R_2Fe_{17} c'est le paramètre "augmentation de volume induite" par l'hydrogène qui est la cause principale de la modification des propriétés magnétiques. On déduit que l'hydrogène exerce une pression négative du même ordre de grandeur sur les deux types de structures.

La température de Curie ainsi que l'aimantation des phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ sont renforcées par la présence d'hydrogène interstitiel, en revanche l'anisotropie magnétocristalline est fortement diminuée à l'hydruration.

Grâce aux mesures de susceptibilité alternative, nous avons montré que la structure magnétique complexe observée sur l'alliage est sans doute aussi présente sur les hydrures. L'évolution des températures de non colinéarité et de réorientation de spin a été analysée et discutée.

En raison de leur modeste anisotropie uniaxiale, l'utilisation d'hydrures de type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BD}_x$ n'est pas envisageable pour la synthèse d'aimants de haute performance. Cependant l'utilisation de l'hydrogène dans les processus de traitement des composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ afin d'obtenir de fines particules magnétiques a un intérêt technologique certain, motivant encore actuellement de nombreuses études sur ces composés.

Références

- 1 : M. M. SAGAWA, S. FUJIRAMA, M. TOGAWA, H. YAMAMOTO et Y. MATSUURA, *J. Appl. Phys.* 55, (1984) 2083 .
- 2 : J. J. CROAT, J. F. HERBST, R. W. LEE et F. E. PINKERTON, *J. Appl. Phys.* 55, (1984) 2078 .
- 3 : J. F. HERBST, *Review of modern physics.* 63, 4 (1991) 819 .
- 4 : T. TAKESHITA, *J. Alloys Comp.* 193, (1993) 231-234 .
- 5 : D. BOOK et I. R. HARRIS, *IEEE trans. on Magn.* 28, 5 (1992) 2145-2147 .
- 6 : B. RUPP, A. RESNIK, D. SHALTIEL et P. ROGL, *J. Mat. Science.* 23, (1988) 2133-2141 .
- 7 : C. B. SHOEMAKER, D. P. SHOEMAKER et R. FRUCHART, *Acta Cryst. C.* 40, (1984) 1665-1668 .
- 8 : J. F. HERBST, J. J. CROAT, F. E. PINKERTON et W. B. YELON, *Phys. Rev. B.* 29, 7 (1984) 4176 .
- 9 : P. H. GASKELL, *Nature.* 289, (1981) 474-476 .
- 10 : J. F. HERBST, J. J. CROAT et W. B. YELON, *J. Appl. Phys.* 57, 1 (1985) 4086 .
- 11 : E. P. MARUSIN, O. I. BODAK, A. O. TSOKOL et V. S. FUNDAMENSKII, *Sov. Phys. Crystallog.* 30, 3 (1985) 338 .
- 12 : D. FRUCHART, S. MIRAGLIA, S. OBBADE, R. VERHOEF et P. WOLFERS, *Physica B.* 180 & 181, (1992) 578-5880 .
- 13 : D. GIVORD, H. S. LI et J. M. MOREAU, *Solid State Comm.* 50, (1984) 497 .
H. LI, Université de Grenoble, Thèse (1987).
- 14 : S. HIROSAWA, Y. MATSUURA, H. YAMAMOTO, S. FUJIMURA et M. SAGAWA, *J. Appl. Phys.* 59, 3 (1986) 873 .
- 15 : S. OBBADE, Université de Grenoble (France), Thèse (1991).
- 16 : P. A. LINDGARD et O. DANIELSEN, *Phys. Rev. B.* 11, (1975) 351 .
- 17 : B. SPUZGAR et P. A. LINDGARD, *J. Phys. F.* 9, (1979) L55 .
- 18 : M. T. HUTCHINGS, *Sol. State. Phys.* 16, (1964) 227 .
- 19 : J. M. D. COEY, H. S. LI, J. P. GAVIGAN, J. M. CADOGAN et B. P. HU, *Concerted European Action on Magnets (C.E.A.M.)*, Ed. J. M. D. COEY I.V. MITCHELL D. GIVORD, I.R. HARRIS, R. HANITSCH, Elsevier Appl. Science, London (1989).
- 20 : P. DALMAS de REOTIER, D. FRUCHART, L. PONTONNIER, F. VAILLANT, P. WOLFERS, A. YAOUANC, J. M. D. COEY, R. FRUCHART et P. L'HERITIER, *J. Less-Comm. Met.* 129, (1987) 133-144 .

- 21 : S. RUNDQVIST, R. TELLGREEN et Y. ANDERSSON, *J. Less-Comm. Met.* 101, (1984) 145-168 .
- 22 : F. E. SPADA, H. OESTERREICHER, R. C. BOWMAN et M. P. GUSE, *Phys. Rev. B.* 30, 9 (1984) 4909-4924 .
- 23 : F. SPADA et H. OESTERREICHER, *J. Less-Comm. Met.* 90, (1983) L1-L4 .
- 24 : D. FRUCHART, L. PONTONNIER, F. VAILLANT, J. BARTOLOME, J. M. FERNANDEZ, K. A. PUERTOLAS, C. RILLO, J. R. REGNARD, A. YAOUANC, R. FRUCHART et P. L'HERITIER, *I.E.E.E. Trans. on Magn.* 24, 2 (1988) 1641-1643 .
- 25 : P. L'HERITIER, R. FRUCHART, D. FRUCHART, S. MIRAGLIA et P. WOLFERS, *Zeit. für Physik. Chemie NF.* 163, (1989) 645-654 .
- 26 : K. H. J. BUSCHOW et R. GRÖSSINGER, *J. Less-Comm. Met.* 135, (1987) 39-46.
- 27 : J. KAMARAD, Z. ARNOLD et J. SCHNEIDER, *J. Magn. Magn. Mater.* 67, (1987) 29-32 .
- 28 : G. WIESINGER et G. HILSCHER, *Magnetism on hydrides : chap. 6, Handbook of magnetic materials, Vol. 6*, Ed. K. H. J. BUSCHOW, Elsevier, (1991) 511-584.
- 29 : F. POURARIAN, M. H. HUANG et W. E. WALLACE, *J. Less-Comm. Met.* 120, (1986) 63-70 .
- 30 : L. PARETI, O. MOZE, D. FRUCHART, P. L'HERITIER et A. YAOUANC, *J. Less-Comm. Met.* 142, (1988) 187-194 .
- 31 : R. COEHOORN et G. H. O. DAALDEROP, *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107, (1992) 1081-1085 .
- 32 : R. COEHOORN et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 69, 8 (1991) 5590-5592 .
- 33 : C. RILLO, J. CHABOY, R. NAVARRO, J. BARTOLOMÉ, D. FRUCHART, B. CHENEVIER, A. YAOUANC, M. SAGAWA et S. HIROSAWA, *J. Appl. Phys.* 64, 10 (1988) 5534-5536 .
- 34 : S. OBBADE, S. MIRAGLIA, P. WOLFERS, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, F. LERA, C. RILLO, B. MALAMAN et G. Le CAER, *J. Less-Comm. Met.* 171, (1991) 71-82 .

Chapitre X : Les composés de type $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$

Introduction

Comme nous venons de le voir au chapitre précédent, la synthèse de composés type $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ montre que au-delà de $x = 1,25$, la forme 2-17 n'est plus stable et donne lieu à une autre phase qui s'avère correspondre à la formule $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$.

L'étude du cliché de poudre aux rayons X du composé de formule nominale $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,6}$ a montré l'existence d'un mélange de phases. On reconnaît le diffractogramme caractéristique de la phase R_2Fe_{17} rhomboédrique, mais un certain nombre de raies supplémentaires apparaissent. Ces pics de Bragg correspondent à une phase de type BaCd_{11} de symétrie quadratique. Or, aucune phase de composition ThFe_{11} n'a été observée à ce jour. Seule une étude de Jeitschko et Block [1] datant de 1985 avait fait état d'une nouvelle phase $\text{RMn}_{11}\text{C}_2$ qu'ils n'avaient réussi à stabiliser qu'avec ($\text{R} = \text{La}$ et Pr). Là non plus aucune phase de type BaCd_{11} n'était connue dans le diagramme binaire La-Mn. Plus récemment, Le Roy et al.[2] ont stabilisé cette phase de type BaCd_{11} avec le fer, par substitution de silicium et ajout de carbone, conduisant à une formule de type $\text{RFe}_{10}\text{SiC}_{0,5}$ (où $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Ce chapitre est consacré à l'étude de cette nouvelle phase du diagramme ternaire Th-Fe-C par diverses techniques :

- la microscopie électronique puis la diffraction neutronique afin d'étudier la structure cristalline de ce matériau,
- l'analyse des propriétés magnétiques pour laquelle la diffraction neutronique est complétée par des mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative,
- pour finir, les résultats sont confrontés à ceux issus de la spectroscopie Mössbauer.

II. Synthèse

Les échantillons étudiés dans cette partie ont été préparés par l'équipe du Pr. K.H.J. Buschow. Ils ont été synthétisés au four à arc par mélange et fusion des différents constituants puis recuits à 1100°C dans une ampoule de quartz et enfin trempés à l'eau [3,4]. Les trois composés étudiés sont $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$, $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ et un échantillon

de composition nominale, "Th₂Fe₁₇C_{1,5}", dans lequel coexistent deux phases, l'une de type Th₂Fe₁₇C_x et l'autre de type ThFe₁₁C_x.

III. Microscopie électronique

III.a. Diffraction électronique

L'utilisation du microscope électronique à transmission sur ThFe₁₁C_x a permis de mettre en évidence le plan de diffraction (001). On y observe un axe 4. Etudiant aussi le plan (100) il ressort que les angles α^* , β^* et γ^* sont de 90° avec $a^* = b^* \neq c^*$, les différents clichés nous conduisent à une symétrie quadratique.

L'analyse des extinctions observées sur les différents clichés sont caractéristiques d'un réseau centré, le tout mène au symbole de diffraction I4/mmm. Ces observations sont donc en particulier compatibles [5] avec le groupe d'espace I 4/amd adopté par les phases BaCd₁₁, conduisant à une maille approximative de $a = 10,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ et $c = 6,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$.

III.b. Microanalyse X

Dosage des constituants par microanalyse X :

Utilisant la microanalyse par fluorescence X montée sur le microscope à balayage JSM 840A JEOL, nous avons procédé à la caractérisation de la composition chimique des échantillons présumés de type ThFe₁₁C_x. Afin d'avoir une composition représentative de l'échantillon, un grand nombre d'analyses X ont été menées sur différents grains.

Un spectre typique est donné figure X-1 . On peut, en particulier, y noter les raies K du fer ainsi que les raies M du thorium. L'analyse de ces spectres s'est faite en tenant compte des phénomènes d'absorption et de fluorescence liés aux nombres atomiques des constituants, correction dite (Z.A.F.).

Le dosage chimique des éléments fait ici ne concerne donc que la proportion relative des atomes de fer et de thorium, car à l'énergie nécessaire à l'excitation des éléments métalliques, les éléments légers tels que le carbone ne sont pas détectables par la microsonde. Les valeurs moyennes issues d'une vingtaine de mesures effectuées sur l'échantillon dit ThFe₁₁C₂ sont reportées dans le tableau X-1 et comparées au pourcentage atomique correspondant à une stoechiométrie 1/11 et à celle 2/17.

Tableau X-1 : Mesures de composition effectuées sur ThFe₁₁C_x.

proportion d'atome métallique	Th ₂ Fe ₁₇ C _x théorique	ThFe ₁₁ C _x théorique	Expérimental
Fe (%)	89,5	91,7	92,3
Th (%)	10,5	8,3	7,7

La proportion Th/Fe déduite de l'expérience est donc fort proche de celle du composé type BaCd₁₁. Pour tester la présence de carbone dans le composé analysé, nous avons abaissé l'énergie des électrons incidents, ce qui permet d'optimiser l'excitation des éléments légers. La poudre étudiée a été fixée sur un support en laiton par de la laque argent ; ce choix étant dicté par la volonté de ne pas perturber la mesure par microanalyse. Ainsi à partir de 10 Kev, un pic correspondant à la raie du carbone apparaît, à une énergie de $K_{\alpha}=0,282$ keV. Néanmoins c'est à 5 ou 6 Kev que la présence de carbone dans le composé est le mieux mise en évidence (voir figure X-2).

L'épaulement à basse énergie, observé sur la raie de fer, est dû à l'argent de la laque utilisée. La présence de carbone dans l'échantillon est donc bien confirmée mais la mesure de la teneur en carbone n'a pas été possible. En effet, le dosage des éléments légers jusqu'au bore n'est pas fiable avec la microsonde dont nous disposons. Les facteurs limitant la détection des éléments légers C, N et à plus forte raison H par microanalyse sont :

- la faible quantité d'interstitiels par rapport aux autres éléments (0 à 3,4% en masse),
- un faible rendement d'excitation des éléments légers par les électrons ,
- afin d'augmenter le rendement d'excitation des éléments légers, nous sommes conduits à diminuer la tension d'accélération des électrons, ce qui les rend moins pénétrants. La microanalyse est donc plus sensible aux effets de surface et en particulier à la présence de traces d'oxyde à la surface des grains. L'oxygène émet un rayonnement proche de celui de l'azote et du carbone compliquant encore une éventuelle analyse quantitative (de ce point de vue une étude par spectroscopie Auger serait mieux adaptée),
- les raies d'émission K des éléments légers donnent fréquemment lieu à des interférences avec les raies L des éléments de transition,
- d'autre part, la fenêtre du détecteur X est essentiellement constituée de bore, le rayonnement X émis par les éléments légers (C ou N) est donc fortement absorbé lorsqu'il traverse la fenêtre de détection, donnant lieu à de la fluorescence de bore,

- les logiciels de corrections (d'absorption, de fluorescence ...) sont encore assez peu performants pour les éléments légers.

Pour conclure, l'étude de la composition de la phase concernée a révélé une stoechiométrie très proche de celle d'une phase de type ThFe_{11} mais le carbone a aussi été mis en évidence sans qu'une évaluation quantitative n'ait pu être faite.

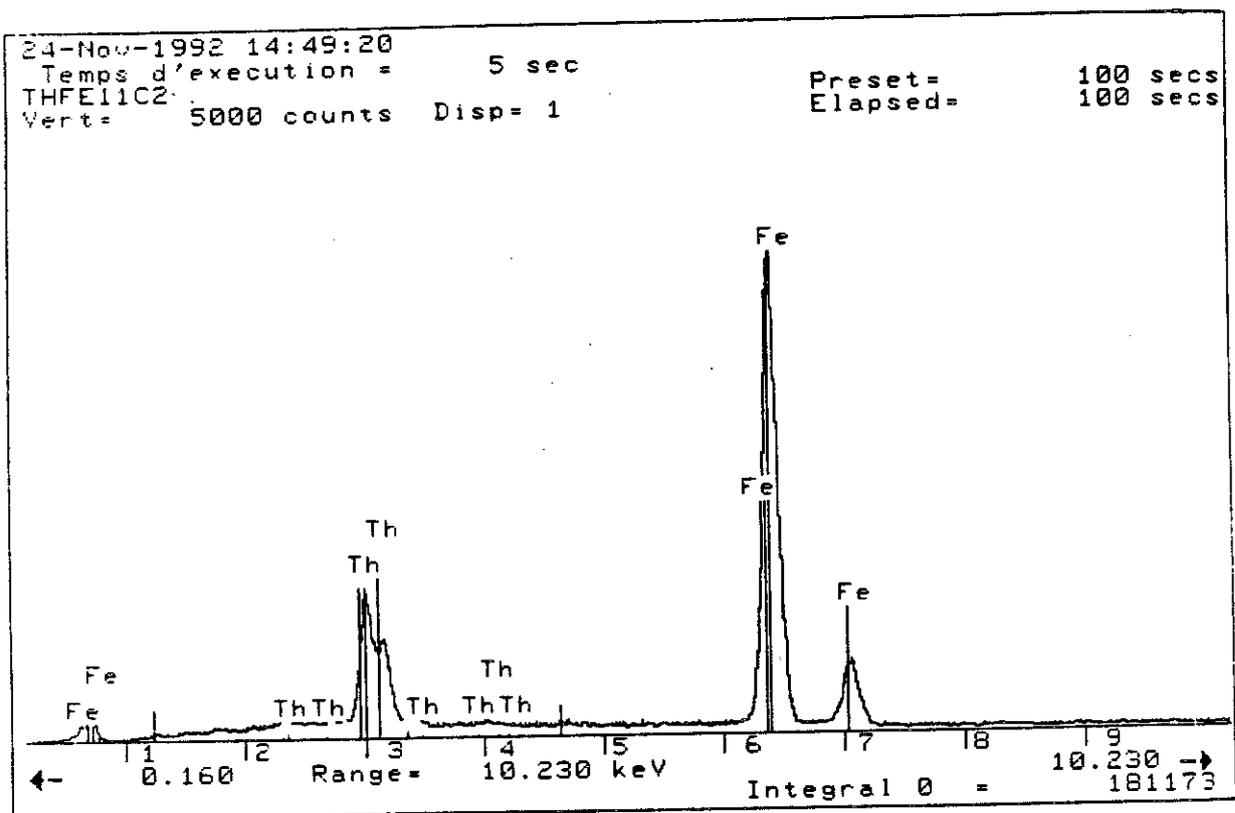


Figure X-1 : Spectre de microanalyse à dispersion d'énergie effectué sur $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$.

Temps d'acquisition : 100s. Temps mort du détecteur : 25%. Correction Z.A.F. sans standards. Tension d'accélération : 20kV. Déconvolution gaussienne.

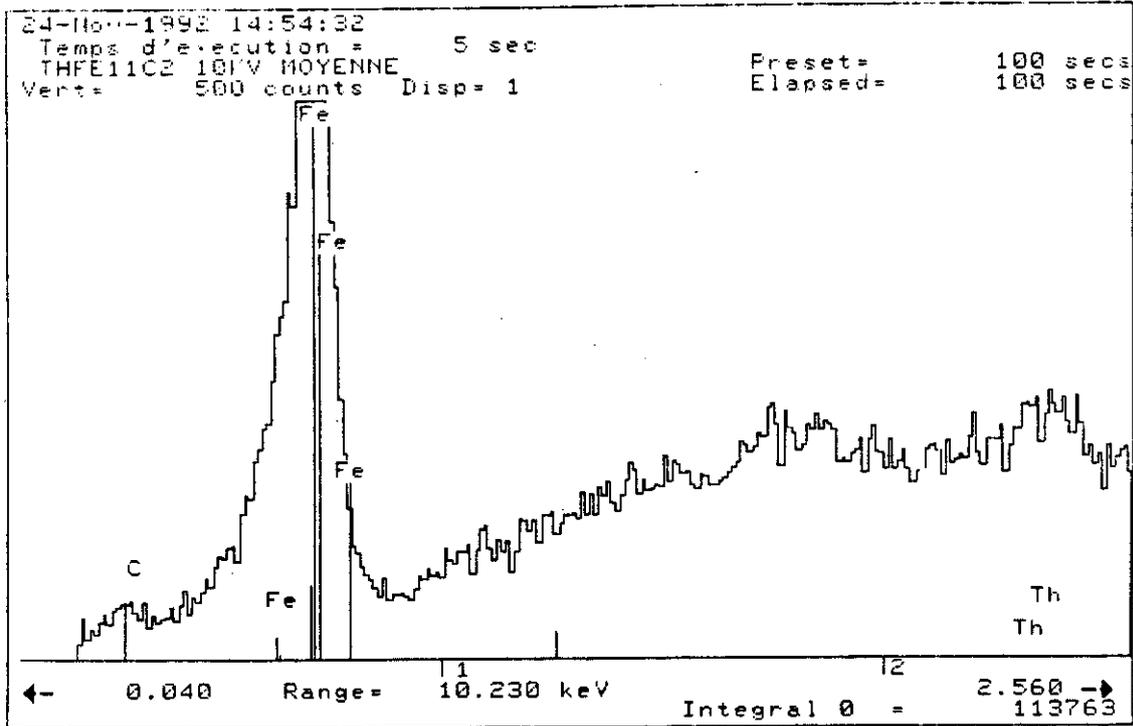


Figure X-2 : Spectre de microanalyse à dispersion d'énergie effectué sur ThFe₁₁C₂. Temps d'acquisition : 100s. Temps mort du détecteur : 25%. Correction Z.A.F. sans standards. Tension d'accélération : 10kV. Déconvolution gaussienne.

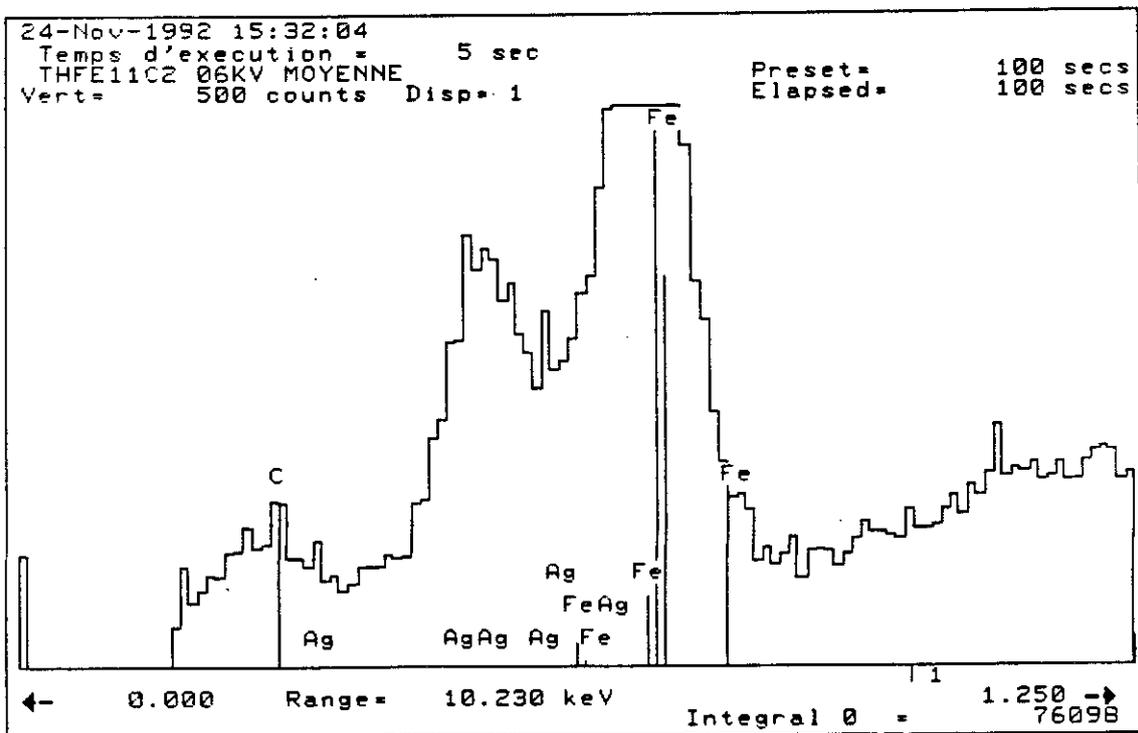


Figure X-3 : Spectre de microanalyse à dispersion d'énergie effectué sur ThFe₁₁C₂. Temps d'acquisition : 100s. Temps mort du détecteur : 25%. Correction Z.A.F. sans standards. Tension d'accélération : 6kV. Déconvolution gaussienne.

IV. Résultats structuraux

IV.a. Caractéristiques des phases de type BaCd_{11}

La structure type BaCd_{11} cristallise dans le système quadratique de groupe d'espace $I4/amd$ avec quatre formules par maille. Dans la structure de type BaCd_{11} ou MN_{11} , le baryum est entouré de 22 atomes de cadmium ; l'axe du polyèdre est selon $[001]$. Cet énorme polyèdre ($N_c = \text{nombre de coordinence} = 22 \text{ atomes N}$) entourant chaque atome M joue un rôle important dans cette structure mais comme l'a remarqué W.B. Pearson [6], les paramètres de maille de ce type de composé MN_{11} sont très peu dépendants de la taille de l'atome le plus gros M. Au contraire c'est la taille de l'atome N (le plus petit) qui est déterminante sur la valeur des paramètres de maille, comme le montrent les équations X-1 et X-2, où D_M est le diamètre de l'atome M.

$$a = 0,148D_M + 3,50D_N + 0,368 \quad (\text{X-1})$$

$$c = 0,071D_M + 2,26D_N + 0,290 \quad (\text{X-2})$$

La raison de cette faible dépendance en D_M de la taille de la maille est que le polyèdre entourant l'atome M peut s'adapter à la taille de M en ajustant la position des atomes N(3). Alors que les atomes N(1) et N(2) ont des paramètres de position fixés par la symétrie (cf. tableau X-2), il semble que les atomes N(3) ayant trois paramètres variables (x, y, z) peuvent ajuster leurs positions relatives à la taille de l'atome M sans altérer de manière significative la taille de la maille, conférant ainsi une grande souplesse au polyèdre entourant l'atome M. L'axe du polyèdre est $[001]$, un atome étant aligné de part et d'autre de l'atome M. On peut aussi noter, selon l'axe c, deux hexagones formés par deux N(2) et quatre N(3), celui du dessus étant disposé antisymétriquement avec celui du dessous. Entre les hexagones se trouve un octogone de N(3) situé de sorte à créer des rectangles avec les paires d'atomes N(3) des hexagones supérieur et inférieur. Il est probable que, comme l'a suggéré W. Pearson, ce soient les rectangles formés de 4 N(3), seul élément commun à deux polyèdres voisins (autour de M), qui s'ajustent à la taille de M.

Dans ce polyèdre de coordination des atomes M, ces rectangles inclinés vers le haut ou vers le bas sont communs avec les polyèdres voisins entourant les atomes M en $0;1/2;1/4$, $1;1/2;1/4$, $1/2;0$; et $1/2,1,3/4$ -voir figure X-4-.

$\text{N}(1)$ a un environnement de 14 voisins tandis que $\text{N}(2)$ est entouré d'un icosaèdre irrégulier de 12 voisins. $\text{N}(3)$, quant à lui, a aussi un environnement de 12 proches voisins mais ne formant pas un icosaèdre.

Tableau X-2 : Structure MN_{11} groupe d'espace $I 4/amd$

Atome	site	X	Y	Z
M	4a	0	3/4	1/8
$\text{N}(1)$	4b	0	1/4	3/8
$\text{N}(2)$	8d	0	0	1/2
$\text{N}(3)$	32i	x	y	z

Pearson a montré que les phases type MN_{11} sont stables pour un rapport D_M/D_N compris entre 1,25 et 1,43 (où D = diamètre pour une coordinance de 12). Prenant un rayon de métal de terre rare de $1,80\text{\AA}$ pour $N_c = 22$, on obtiendrait une gamme de rayons souhaitables pour l'atome N de $1,44\text{\AA}$ à $1,26\text{\AA}$. Or le rayon du fer dans les alliages est généralement de $\approx 1,27\text{\AA}$; il n'est donc pas surprenant que cette phase ne soit pas stable pour Th et Fe. A notre connaissance, aucune phase de type RFe_{11} comprenant un atome de terre rare (ou même l'yttrium) et le fer n'a été observée jusqu'à ce jour.

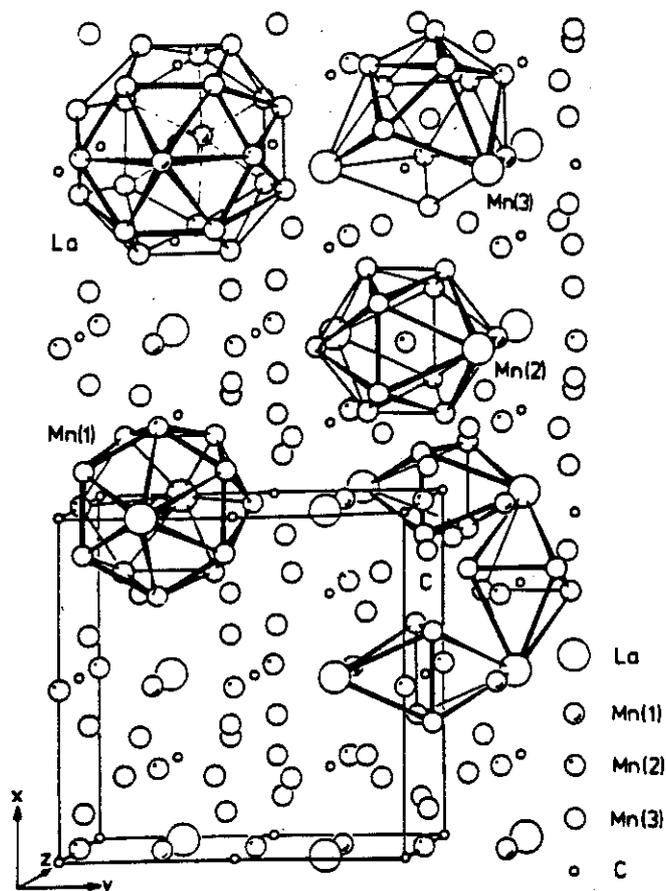


Figure X-4 : Représentation schématique de la structure de $\text{LaMn}_{11}\text{C}_2$ d'après [1].

IV.b. Diffraction neutronique sur les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$

IV.b.1. Structure cristallographique

Nous avons effectué une étude par diffraction neutronique sur poudre. Les mesures ont été faites sur l'instrument DN5 du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble (C.E.N.G.). Les trois composés cités ci dessus ont été analysés.

L'étude par diffraction neutronique a confirmé l'existence de la phase type $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ tant à 300K qu'à 5K. La structure de cette nouvelle phase riche en fer est isotype de celle des composés $\text{LaMn}_{11}\text{C}_{2-x}$ et $\text{PrMn}_{11}\text{C}_{2-x}$ [1] observée par Jeitschko et Block, et de $\text{RFe}_{10}\text{SiC}_{0.5}$ (R = Co, Pr, Nd, Sm) étudiée par Le Roy et al.[2].

La structure $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ est illustrée figure X-5. Le carbone occupe le site octaédrique formé par quatre atomes Fe(3) et deux de thorium. Les octaèdres Th_2Fe_4 sont connectés par les coins Th et forment un réseau en zigzag, chaque atome de thorium faisant partie de quatre octaèdres.

L'atome Th n'a plus comme dans la structure BaCd_{11} idéale, une coordinence 22 mais 26 puisqu'il a maintenant 4 voisins carbone au centre des rectangles formés par les atomes Fe(3). Par contre, les polyèdres de coordination des atomes Fe(1) et Fe(2) sont analogues à ceux des atomes Cd(1) et Cd(2) dans BaCd_{11} . Ainsi l'atome Fe(1), n'ayant aucun premier voisin carbone, garde inchangé son polyèdre de Franck et Kasper [7] avec coordinence $N_c = 14$. L'atome Fe(2), quant à lui, a une coordinence de $N_c = 12$ formant un icosadre irrégulier à cause des gros atomes de thorium.

Les résultats d'affinement (paramètres structuraux) sont résumés tableau X-3 à X-8 pour les trois composés étudiés. Les facteurs d'agrément sont, quant à eux, reportés dans le tableau X-9 avec les longueurs d'onde utilisées lors de l'expérience de diffraction neutronique. Un exemple de diagramme de diffraction est donné figure X-6.

Tableau X-3 : Paramètres cristallographiques de ThFe₁₁C₂T = 300K : DN5, (I4₁/amd) : $\lambda = 2,478\text{\AA}$; $\langle B \rangle = 0,8 \text{\AA}^2$

Atome	site	X	Y	Z	n (%)	$\langle m_{Fe} \rangle$ selon $\vec{o_z}$ (μ_B) à 300K
Th	4a	0	3/4	1/8	100	-
Fe(1)	4b	0	1/4	3/8	100	2,32 (9)
Fe(2)	8d	0	0	1/2	100	2,32 (9)
Fe(3)	32i	0,1276 (2)	0,0456 (2)	0,1905 (3)	100	2,32 (9)
C	8c	0	0	0	89 (1)	-

Tableau X-4 : Paramètres cristallographiques de ThFe₁₁C₂T = 2K : DN5, (I4₁/amd) : $\lambda = 1,522\text{\AA}$

Th, Fe(1) et Fe (2) adoptent la même position qu'à 300K

Atome	site	X	Y	Z	n (%)	$\langle m_{Fe} \rangle$ selon (001) (μ_B) à 2K
Fe(3)	32i	0,1276 (2)	0,0456 (2)	0,1905 (3)	100	2,53 (6)
C	8c	0	0	0	89 (1)	-

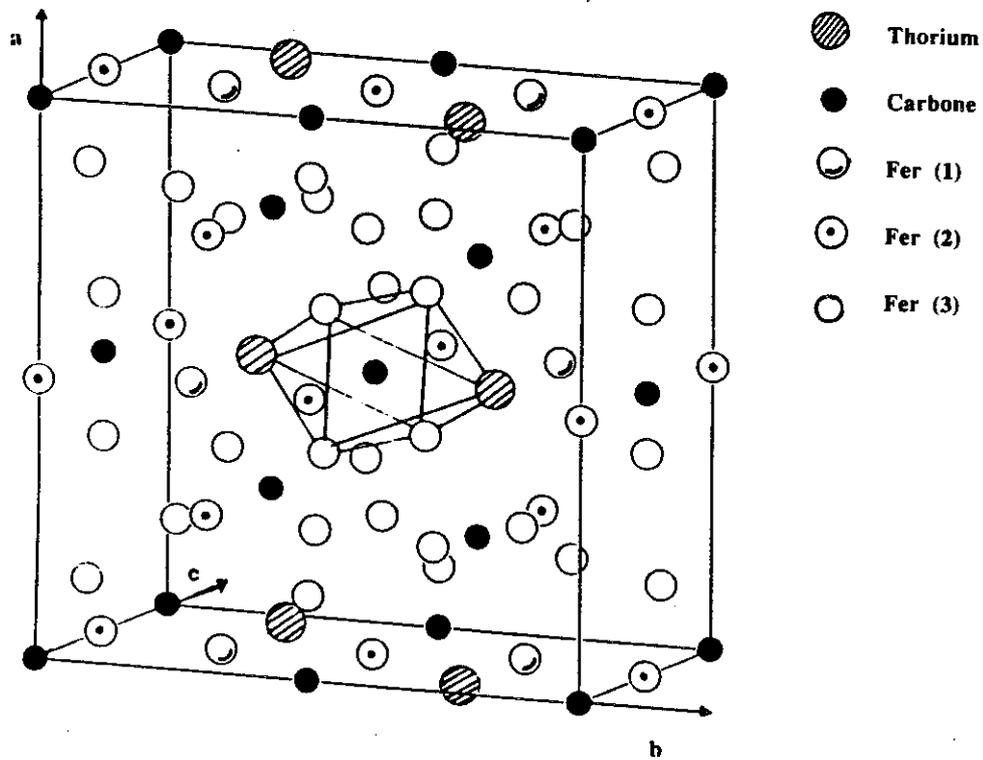
Tableau X-5 : Paramètres cristallographiques de ThFe₁₁C_{1,5}T = 300K : DN5, (I4₁/amd) : $\lambda = 2,478\text{\AA}$; $\langle B \rangle = 0,8 \text{\AA}^2$

Atome	site	X	Y	Z	n (%)	$\langle m_{Fe} \rangle$ selon $\vec{o_z}$ (μ_B) à 300K
Th	4a	0	3/4	1/8	100	-
Fe(1)	4b	0	1/4	3/8	100	1,78 (8)
Fe(2)	8d	0	0	1/2	100	1,78 (8)
Fe(3)	32i	0,1276 (2)	0,0446 (2)	0,1905 (3)	100	1,78 (8)
C	8c	0	0	0	69 (1)	-

Tableau X-6 : Paramètres cristallographiques de ThFe₁₁C_{1,5}T = 2K : DN5, (I4₁/amd) : $\lambda = 1,522\text{\AA}$

Th, Fe(1) et Fe (2) adoptent la même position qu'à 300K

Atome	site	X	Y	Z	n (%)	$\langle m_{Fe} \rangle$ selon (001) (μ_B) à 2K
Fe(3)	32i	0,1274 (3)	0,0460 (3)	0,1924 (6)	100	2,44 (9)
C	8c	0	0	0	69 (2)	-

Figure X-5 : Représentation schématique de la structure ThFe₁₁C₂.Tableau X-7 : Paramètres structuraux de ThFe₁₁C_{1,35}T = 300K : DN5, (I4₁/amd) : $\lambda = 2,478\text{\AA}$; $\langle B \rangle = 0,8\text{ \AA}^2$

Atome	site	X	Y	Z	n (%)	$\langle m_{Fe} \rangle$ selon $0z$ (μ_B) à 300K
Th	4a	0	3/4	1/8	100	-
Fe(1)	4b	0	1/4	3/8	100	1,28 (4)
Fe(2)	8d	0	0	1/2	100	1,28 (4)
Fe(3)	32i	0,1263 (1)	0,0460 (3)	0,1911 (6)	100	1,28 (4)
C	8c	0	0	0	64 (1)	-

Tableau X-8 : Paramètres cristallographiques de ThFe₁₁C_{1,35}T = 2K : DN5, (I4₁/amd) : $\lambda = 1,522\text{\AA}$

Th, Fe(1) et Fe (2) adoptent la même position qu'à 300K

Atome	site	X	Y	Z	n (%)	$\langle m_{Fe} \rangle$ selon (001) (μ_B) à 2K
Fe(3)	32i	0,1269 (1)	0,0411 (1)	0,1946 (2)	100	2,7 (4)
C	8c	0	0	0	66 (2)	-

Les diagrammes de diffraction à température ambiante ont été affinés avec un seul paramètre d'agitation thermique isotrope, contraint à la même valeur pour tous les atomes métalliques. En effet, les sites de 4a (Th), 4d Fe(1) ou même 8d Fe(2) ont une faible multiplicité par rapport au site 32i Fe(3), ce qui de manière pratique rend illusoire un affinement individuel des paramètres thermiques, à plus forte raison des paramètres anisotropes. Cependant, celui du carbone était fixé à $1,2\text{\AA}^2$, valeur observée dans différents autres carbures de fer ternaires (Th₂Fe₁₇C_x, R₂Fe₁₄C). La valeur affinée pour les éléments métalliques : $B = 0,8\text{\AA}^2$ est cependant tout à fait comparable à celle observée dans d'autres composés intermétalliques (R₂Fe₁₇, R₂Fe₁₇X_y, R₂Fe₁₄, R₂Fe₁₄B...) à température ambiante.

Comme l'illustre le tableau X-9, la dimension de la maille ThFe₁₁C_x est dépendante de la teneur en carbone, elle augmente avec le taux de carbone (x).

Tableau X-9 : Paramètres de maille et résidus d'affinement pour les composés ThFe₁₁C_x

	T (K)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{exp} (%)	R _M (%)	R _p (%)
ThFe ₁₁ C ₂	300	10,249 (1)	6,649 (1)	698	0,73	5,56	4,36
ThFe ₁₁ C ₂	2	10,262 (1)	6,656 (1)	701	1,03	12,5	3,63
ThFe ₁₁ C _{1,5}	300	10,203 (1)	6,641 (1)	688	3,53	5,64	3,53
ThFe ₁₁ C _{1,5}	2	10,190 (1)	6,592 (1)	684	1,28	15,5	4,52
ThFe ₁₁ C _{1,35}	300	10,191 (1)	6,609 (1)	686	2,03	9,87	4,88
ThFe ₁₁ C _{1,35}	2	10,174 (1)	6,581 (1)	681	1,40	9,23	4,00

Notons que l'augmentation de la maille entre ThFe₁₁C_{1,35} et ThFe₁₁C₂ est relativement isotrope $\Delta a/a = 0,57$, $\Delta c/c = 0,6$ contrairement à ce qui a été observé sur les composés Th₂Fe₁₇C_x.

IV.b.2. Domaine de stabilité de la maille ThFe₁₁C_x

La limite inférieure de la stabilité de la phase a été affinée à 1,35 ($\pm 0,10$) atomes de carbone par formule, teneur observée pour l'échantillon de formule nominale ThFe₁₇C_{1,5} dans lequel ThFe₁₁C_{1,35} et Th₂Fe₁₇C_{1,25} sont les deux phases en équilibre. Pour le composé de formule nominale ThFe₁₁C₂, l'affinement a conduit à 1,76 soit 88% d'occupation du site octaédrique par le carbone. Cette occupation incomplète des octaèdres a aussi été observée par Jeitschko et Block [1] pour LaMn₁₁C_x où il n'y avait remplissage qu'à 76%.

Il est donc probable que ce taux de carbone soit la limite supérieure de stabilité des composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$. Le domaine de stabilité de cette série de composés est probablement compris entre 67% et 88% de remplissage du site interstitiel par le carbone.

A la différence des composés de type $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{X}$, dits pseudo-ternaires, que l'on peut considérer comme des phases binaires R_2Fe_{17} dont les propriétés physiques sont modifiées par la présence d'un élément léger en position interstitielle, les phases de type $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$, comme nous l'avons vu, n'existent pas sans carbone et doivent donc être considérées comme de vraies phases ternaires au même titre que les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$. Le carbone joue donc un rôle déterminant sur la structure et la stabilité des phases $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$. Voyons quel est son rôle sur les propriétés physiques en particulier le magnétisme.

IV.b.3. Comparaison des structures $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ et $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$

Alors que dans la structure type R_2Fe_{17} le carbone a quatre voisins Fe, 2Fe(3) et 2Fe(4) à des distances différentes, l'environnement du carbone est plus symétrique dans la structure $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ puisque les 4 fer(32i) sont tous à la même distance du carbone. De plus les distances fer-carbone sont plus courtes dans la structure ThFe_{11}C que dans la structure $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$. Comme nous l'avons vu, les deux phases comportent diverses similitudes : leurs compositions sont assez proches l'une de l'autre, on peut "passer" de l'une à l'autre par augmentation de la teneur en carbone. Par contre, la distance thorium-carbone est plus grande dans les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$, $d_{\text{Th-C}} = 2,68 \text{ \AA}$ ($\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$) et $d_{\text{Th-C}} = 2,69 \text{ \AA}$ ($\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$), que dans les carbures de type $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, $d_{\text{Th-C}} = 2,53 \text{ \AA}$ (pour $x = 1,5$).

Le passage de la structure $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ à la structure $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ se traduit donc par un renforcement des liaisons fer-carbone aux dépens de la liaison carbone-thorium qui s'allonge. La distance Fe(32i)-C dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ est de l'ordre de la distance fer-carbone la plus courte trouvée dans les binaires Fe_3C ou Fe_5C_2 .

Le renforcement de la symétrie autour du carbone est sans doute la cause principale du changement de structure de $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ à $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ qui apparaît lorsqu'on augmente la teneur en carbone. Contrairement aux composés pseudo-binaires $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ qui sont des alliages binaires dans lesquels on a inséré un élément interstitiel, les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ sont de véritables phases ternaires puisque le carbone est déterminant pour stabiliser cet arrangement atomique.

Tableau X-10 : Distances interatomiques à 300K (Å)

	ThFe ₁₁ C _{1,5}	ThFe ₁₁ C ₂
Th - 4 C	2,68	2,69
Th - 8 Fe(3)	3,22	3,25
Th - 8 Fe(3)	3,31	3,34
Th - 8 Fe(1)	3,31	3,33
Th - 4 Fe(1)	3,56	3,57
Fe(1) - 4 Fe(2)	2,68	2,69
Fe(1) - 8 Fe(3)	2,74	2,74
Fe(1) - 2 Th	3,31	3,33
Fe(1) - 4 C	3,56	3,57
Fe(2) - 4 Fe(3)	2,46	2,46
Fe(2) - 4 Fe(3)	2,47	2,47
Fe(2) - 2 Fe(1)	2,68	2,69
Fe(2) - 2 C	3,31	3,32
Fe(2) - 2 Th	3,55	3,57
Fe(2) - 4 C	3,97	3,99
Fe(2) - 4 Fe(2)	3,97	3,99
Fe(3) - 1 C	1,87	1,90
Fe(3) - Fe(2)	2,46	2,46
Fe(3) - Fe(2)	2,47	2,47
Fe(3) - 2 Fe(3)	2,51	2,52
Fe(3) - Fe(3)	2,60	2,60
Fe(3) - Fe(3)	2,62	2,61
Fe(3) - Fe(3)	2,59	2,63
Fe(3) - Fe(3)	2,68	2,65
Fe(3) - Fe(3)	2,69	2,74
Fe(3) - Fe(1)	2,74	2,75
Fe(3) - 1 Th	3,22	3,25
Fe(3) - 1 C	3,29	3,30
Fe(3) - 1 Th	3,31	3,34
Fe(3) - Fe(3)	3,74	3,80
Fe(3) - 1 C	3,79	3,83

V. Analyses magnétiques

V.a. Analyse magnétique par diffraction neutronique

Les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ ont des températures de Curie de 411 et 501 K pour $x = 1,5$ et 2 respectivement. En supposant des moments (par atome de fer) équivalents, les interactions d'échange entre atomes de fer voisins sont donc assez fortes si on les compare à celles des alliages R_2Fe_{17} . Nous supposons dans l'étude qui suit que tous les moments magnétiques des atomes de fer sont colinéairement alignés les uns aux autres. Dans un premier temps, la variété des multiplicités des sites de fer rencontrés dans cette phase 32, 8 et 4 ne nous a pas permis d'affiner individuellement les moments magnétiques sur chacun des sites cristallographiques. En effet, les sites 4 et 8 ont une trop faible contribution à la diffraction magnétique (comparativement au site 32) pour que l'on puisse déterminer sans ambiguïté la valeur du moment du fer sur chacun d'eux. Pour résumer, l'affinement du magnétisme s'est donc fait en considérant un moment magnétique unique en module et en direction sur chacun des sites de fer.

La diffractométrie X réalisée sur poudre préalablement orientée sous champ magnétique et figée par de la colle fait apparaître un net renforcement des raies de Bragg ayant un fort indice l lorsque les mesures sont faites parallèlement à l'axe facile d'aimantation. Ceci indique que l'axe de facile aimantation est proche, sinon selon l'axe c de la structure quadratique.

A température ambiante, les meilleurs résidus d'affinement ont été observés pour un alignement ferromagnétique des moments magnétiques selon l'axe \bar{c} de la structure quadratique. Les moments magnétiques moyens par atome de fer ainsi que les résidus des affinements obtenus sont résumés dans le tableau X-9. Le moment magnétique affiné à l'ambiante augmente avec la teneur en carbone passant de $1,28 \mu_B/\text{Fe}$ à $2,32 \mu_B/\text{Fe}$ respectivement pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,35}$ et $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$.

Notons qu'aucun moment magnétique n'a été affiné sur le site de thorium, considérant cet élément à l'état Th^{4+} c'est-à-dire non magnétique. Cette hypothèse a été vérifiée dans la mesure où les tentatives d'affinement magnétique sur le thorium n'ont pas révélé de moment supérieur à $0,1\mu_B$ (limite de détectabilité expérimentale).

Ne connaissant pas a priori l'orientation de l'aimantation à basse température, l'affinement des spectres de diffraction effectués à 2K a été conduit en considérant d'abord un alignement des moments magnétiques selon l'axe \bar{c} de la structure puis dans le plan de base (plan \bar{a}, \bar{b}). Les résidus d'affinement obtenus dans les deux cas ne

différent que de très peu et ceci pour les trois composés étudiés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$. Néanmoins, la valeur des moments moyens affinés à 2K supposant un alignement selon l'axe \bar{c} de la structure sont de 3,0 et $3,4\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ pour $x = 1,5$ et 2 respectivement. Ces valeurs sont nettement en désaccord avec les mesures magnétiques effectuées à basse température qui nous ont conduit à 2,37 et 2,45 pour $x = 1,5$ et 2 respectivement. Par contre les affinements conduits en supposant un alignement des moments dans le plan de base de la structure quadratique pour $x = 1,5$ et 2 sont respectivement de 2,4 et $2,53\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$. Ces valeurs sont en parfait accord avec les mesures magnétiques, si l'on tient compte de l'erreur expérimentale faite sur la détermination par diffraction neutronique ($\pm 0,1\mu_{\text{B}}$).

L'aimantation étant selon \bar{c} à la température ambiante et dans le plan de base à 2K, une réorientation de spin doit avoir lieu entre ces températures. Contrairement aux cas discutés dans les chapitres précédents (ex : $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$) la réorientation n'est pas ici due à une compétition entre le magnétisme du fer et celui de l'autre élément, puisque le thorium n'est pas magnétique. C'est donc sans doute une compétition entre l'anisotropie magnétocristalline des différents sites de fer qui doit être à l'origine de cette réorientation de spin. Pour s'assurer de la présence d'une réorientation de spin, nous avons donc conduit une analyse par diffraction de neutrons à différentes températures entre 2 et 300K pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$. Le thermodiffractogramme est représenté figure X-7. On peut noter en particulier que la raie (101) est la plus affectée par le changement de température. Cette raie (101) est de faible intensité à 300K, environ la moitié de la raie voisine (200) ; par contre à basse température cette raie est plus nettement intense. Comme l'illustrent les courbes d'iso-intensité figure X-8, ce phénomène semble s'amorcer entre 100 et 120K et prendre fin à environ 210K. L'évolution de l'intensité du pic de Bragg (101) est donc assez progressive ; la réorientation des moments magnétiques s'étale donc dans un assez large domaine de température, 100-210 K, pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$.

G. Shirane [8] a démontré que dans une structure uniaxiale, la diffraction neutronique sur poudre ne pouvait informer que sur le module des moments magnétiques et leur angle d'inclinaison par rapport à l'axe unique. Il ne nous est donc pas possible d'affiner l'orientation relative des moments ou de leurs composantes dans le plan de base (\bar{a} , \bar{b}) de la structure quadratique. Un affinement du diffractogramme à 80K de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ conduit lui aussi à un alignement des moments magnétiques dans le plan de base de la structure.

Cette étude structurale et magnétique par diffraction neutronique a montré l'éventualité d'une réorientation de spin dans le domaine 100-210K pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$. Il était délicat a priori de tenter la mesure de l'angle de rotation des moments à partir des résultats de diffraction neutronique seuls. En effet, avec cette technique, nous avons dû

faire l'hypothèse d'un moment moyen du fer, il eut fallu de plus spéculer sur la rotation simultanée ou non de ces moments, étalée dans un large domaine de température. C'est pourquoi nous avons eu recours à d'autres techniques macroscopiques et locales (mesures d'aimantation, de susceptibilité, d'anisotropie magnétocristalline) dont les résultats sont exposés ci-après.

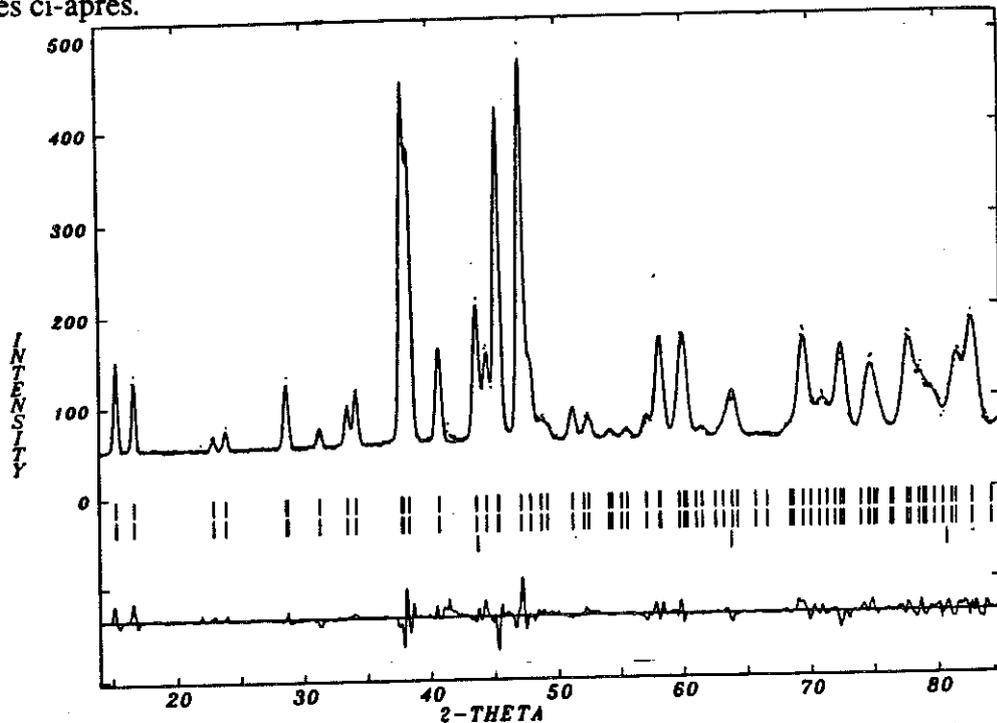


Figure X-6 : Diagramme de diffraction neutronique de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ à 2K, $\lambda=1,52\text{\AA}$.

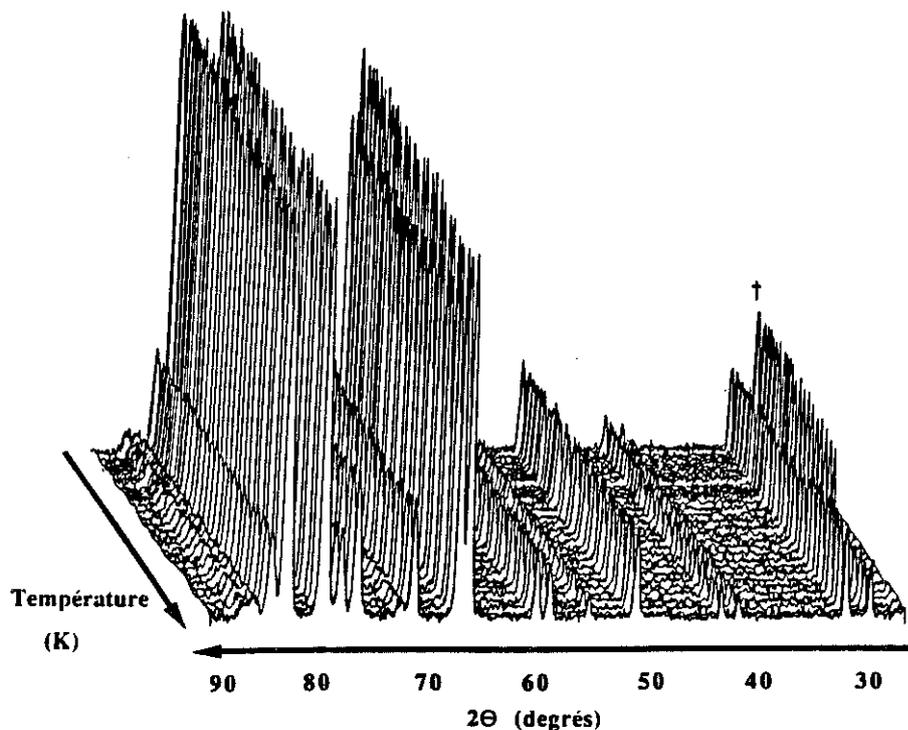


Figure X-7 : Evolution thermique du diffractogramme de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ entre 2 et 300K, $\lambda=2,48\text{\AA}$.

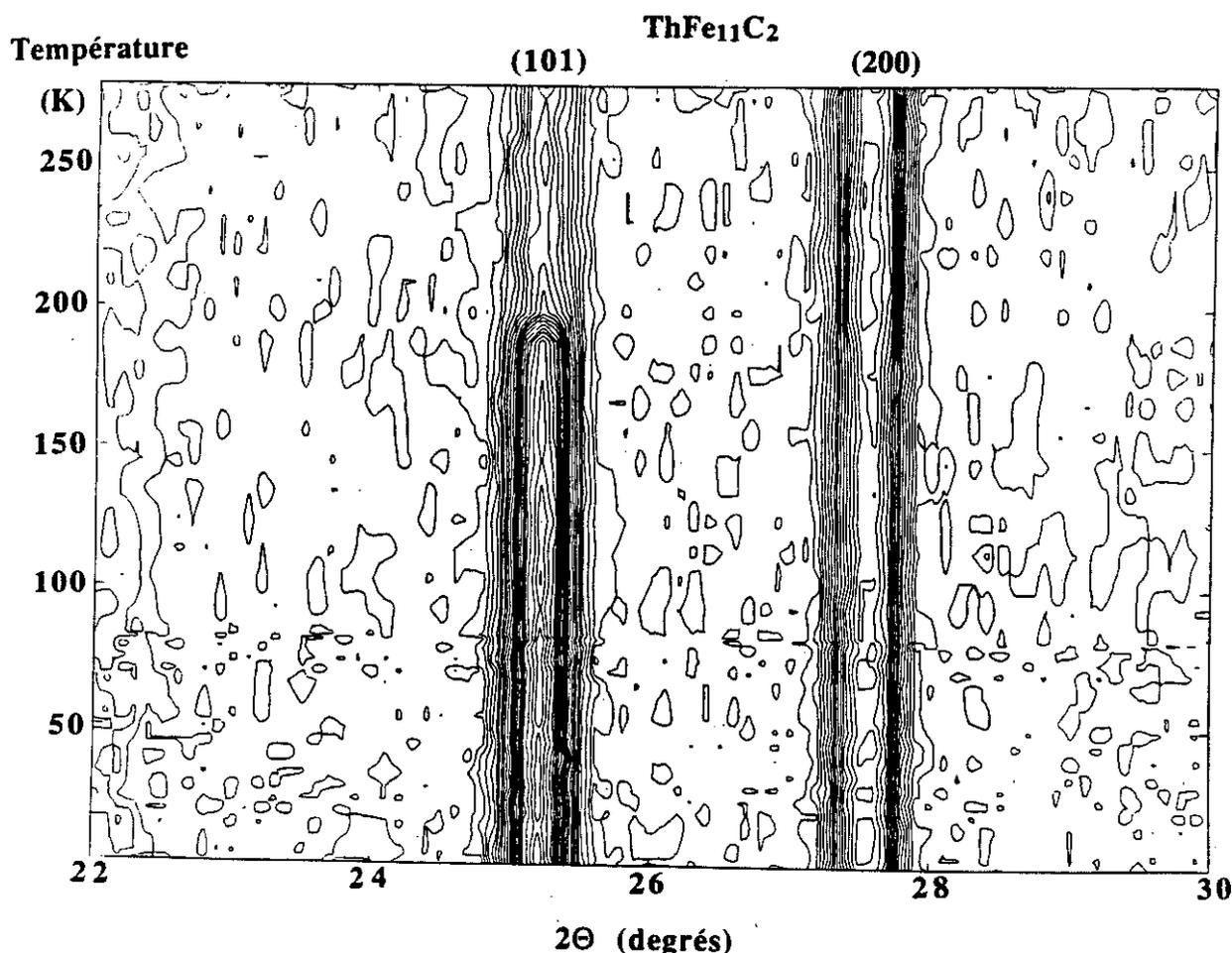


Figure X-8 : Représentation de l'évolution thermique du diffractogramme de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ entre 2 et 300K, à partir du tracé des courbes d'iso-intensité.

V.b. Etude thermomagnétique

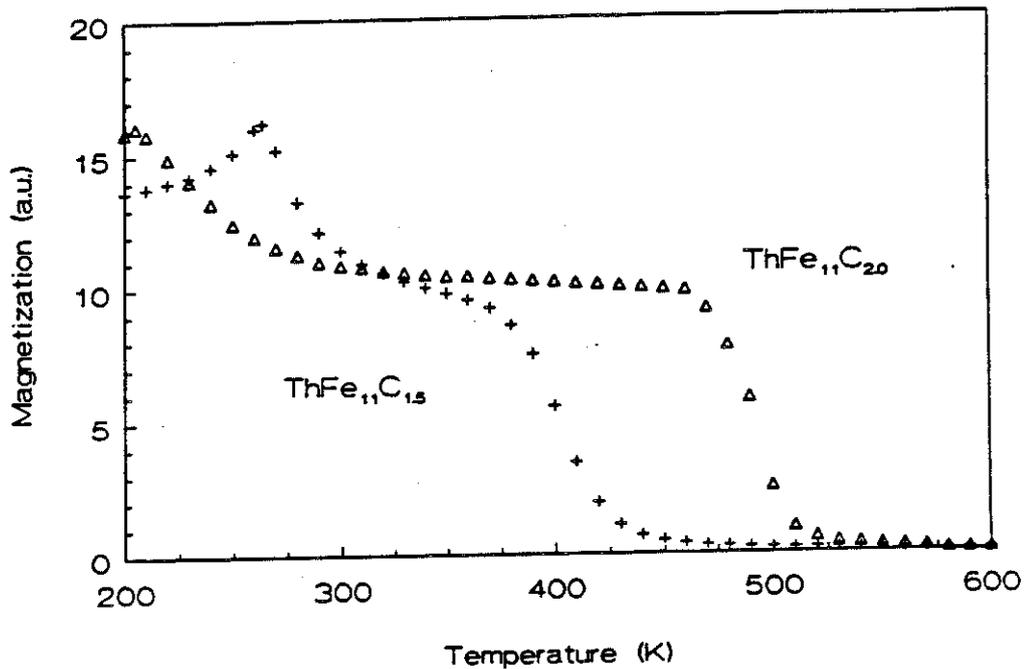
La figure X-9 représente la dépendance en température de l'aimantation mesurée sous faible champ (0,5kOe) par la technique de la balance de Faraday. L'échantillon utilisé était sous forme de poudre libre de tourner. Les points de Curie sont de 411K et 501K respectivement pour $x = 1,5$ et 2. Comme nous l'avons observé lors de l'analyse structurale, l'augmentation de la teneur en carbone induit un accroissement des distances Fe-Fe (cf. tableau X-10) renforçant les interactions d'échange, ce qui accroît la valeur des températures de Curie de 25% (90K) en passant de 1,5 à 2 carbone/formule.

En appliquant le modèle de champ moléculaire déjà utilisé pour les matériaux R_2Fe_{17} , il est possible d'estimer les interactions d'échange Fe-Fe, seules contributions à l'ordre magnétique. On a ici : $T_C = T_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe-Fe}} C_{\text{Fe}}$. Pour un moment effectif de $4\mu_B$, on obtient $n_{\text{Fe-Fe}} = 191\mu_0$ et $n_{\text{Fe-Fe}} = 154\mu_0$ pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ et $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ respectivement. L'analyse de l'évolution de T_C et du volume de la maille pour les

compositions $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ et $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ conduit à $\Delta V/V = 1,45\%$ et $\Delta T_C/T_C = 21,9\%$ soit :

$$\Gamma = \frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V} = 15 \quad (\text{X-3})$$

Les courbes de la figure X-9 présentent une variation classique de l'aimantation avec une nette chute au voisinage du point de Curie, mais elles révèlent aussi toutes deux un pic à 260K ($x = 1,5$) et 200K ($x = 2$).



Figures X-9 : Analyse thermomagnétique des composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ réalisée sous 0,2kOe.

Ces brusques variations de la susceptibilité alternative ressemblent à celles observées pour les composés $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{CH}_x$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{CH}_x$ [9], où elles ont été attribuées à une réorientation de spin. En effet, à la température de réorientation de spin, les différents termes d'anisotropie magnétique s'équilibrent, l'anisotropie globale du matériau est donc faible et les parois de domaines magnétiques peuvent se déplacer assez "librement" sous un faible champ d'excitation, ce qui crée une augmentation de la susceptibilité qui passe par un maximum à $T = T_{RS}$.

V.c. Mesures de susceptibilité alternative

La susceptibilité alternative est une technique de choix pour l'étude des transitions de phase, en particulier magnétique, du fait de sa grande sensibilité. Les courbes de la figure X-10 montrent l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique en phase ou partie réelle de la susceptibilité alternative $\chi'(T)$ que nous avons mesurée entre 4,2 et

300K. Les valeurs de T_{RS} déterminées par mesures thermomagnétiques statiques sont confirmées.

La courbe représentative du composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ fait apparaître un pic dont le maximum est à 190K, ce pic s'étend de 120K à environ 220K confirmant le domaine de température observé par thermodiffraction neutronique et la rotation progressive (raie (101)). Alors que la température de Curie est une fonction croissante du taux de carbone (x), la température de réorientation décroît lorsque l'on augmente la teneur en carbone.

Désormais, il semble donc clair que l'aimantation des composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ se réoriente entre 2K et l'ambiante passant du plan de base à basse température à un alignement selon l'axe \bar{c} à température ambiante.

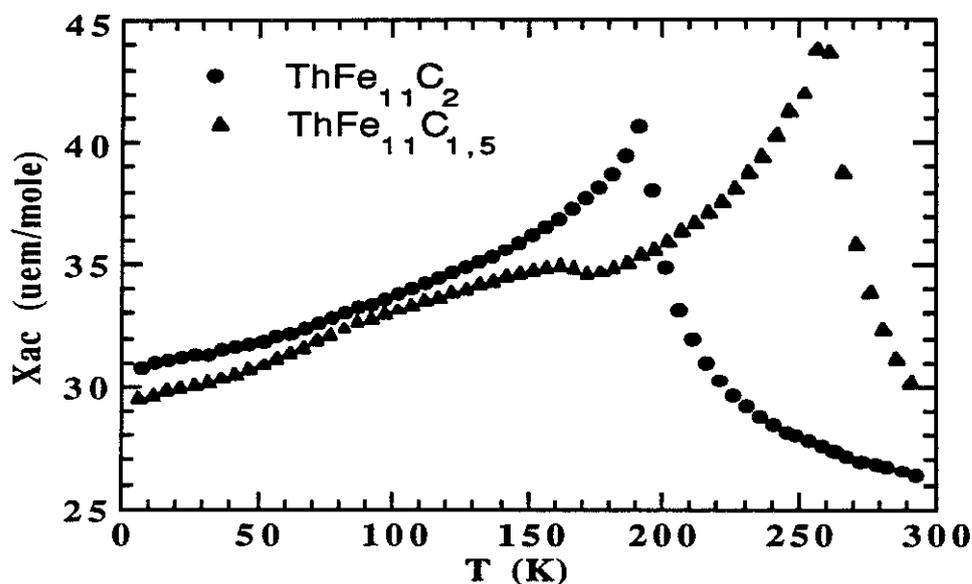


Figure X-10 : Evolution thermique de la susceptibilité alternative pour les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$.

V.d. Mesures d'aimantation sur échantillons polycristallins

Une étude systématique de l'aimantation des composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ ($x = 1,5$ et 2) a été conduite entre 5 et 500K. Il est à noter qu'à 5K, c'est le composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ qui a la plus forte aimantation, $22,2\mu_B/\text{Fe}$ contre $20,9\mu_B$ pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ mesurés sous 70kOe. Cet effet s'explique sans doute par la réduction des moments des voisins Fe du carbone, réduction due à l'hybridation des états p du carbone et de ceux 3d du fer. Un tel phénomène a déjà été observé dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$.

Du fait de son plus bas point de Curie, l'aimantation de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ diminue plus rapidement en fonction de la température. L'évolution thermique de l'aimantation à saturation est représentée figure X-11 pour les deux composés étudiés. Ainsi à température ambiante, $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ a une aimantation à saturation de $17,3\mu_B$ /formule alors que celle de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ n'est que de $16,3\mu_B$ /formule.

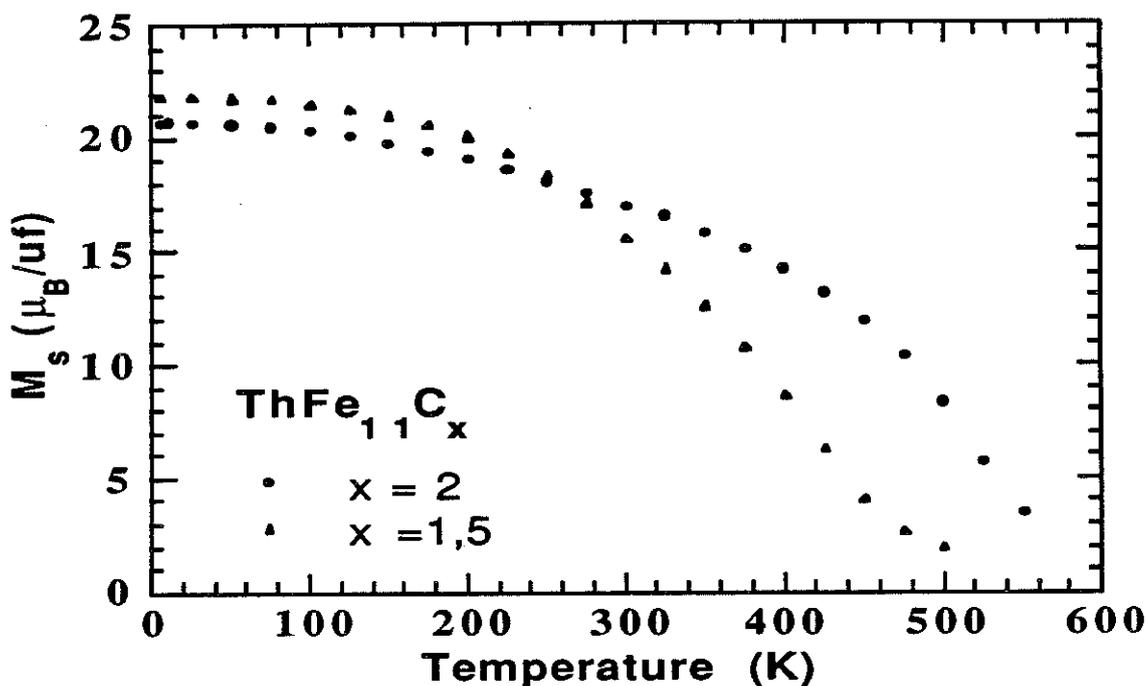


Figure X-11 : Evolution thermique de M_s pour les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$.

La courbe de première aimantation de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ à 300K est représentée sur la figure X-12. Les valeurs d'aimantation à 5K sont en bon accord avec les valeurs déterminées par diffraction neutronique sur poudre, dans le cas où les moments magnétiques du fer sont couchés dans le plan de base. Notons que, bien que le thorium ne soit pas porteur de moment magnétique, les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ ont des aimantations nettement supérieures à celles observées par Le Roy et al. [2] pour les composés $\text{RFe}_{10}\text{SiC}_{0,5}$ (où $R = \text{Pr, Nd, Sm}$ ou Ce). En effet dans ces composés, le moment moyen du fer à 4K n'est que de $1,4\mu_B$ soit presque $1\mu_B$ de moins que dans les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$.

Ceci ne peut être attribué à la plus forte teneur en carbone puisque l'on a vu que le carbone conduit plutôt à une réduction de l'aimantation en passant de $x = 1,5$ à 2. Par contre, le silicium peut également avoir une influence très néfaste sur le magnétisme de ces composés. En effet dans les composés ternaires RM_2Si_2 de type ThCr_2Si_2 où $M =$

Mn, Fe, Co, seul le manganèse porte un moment magnétique réduit, le fer et le cobalt n'étant déjà plus porteurs de moment.

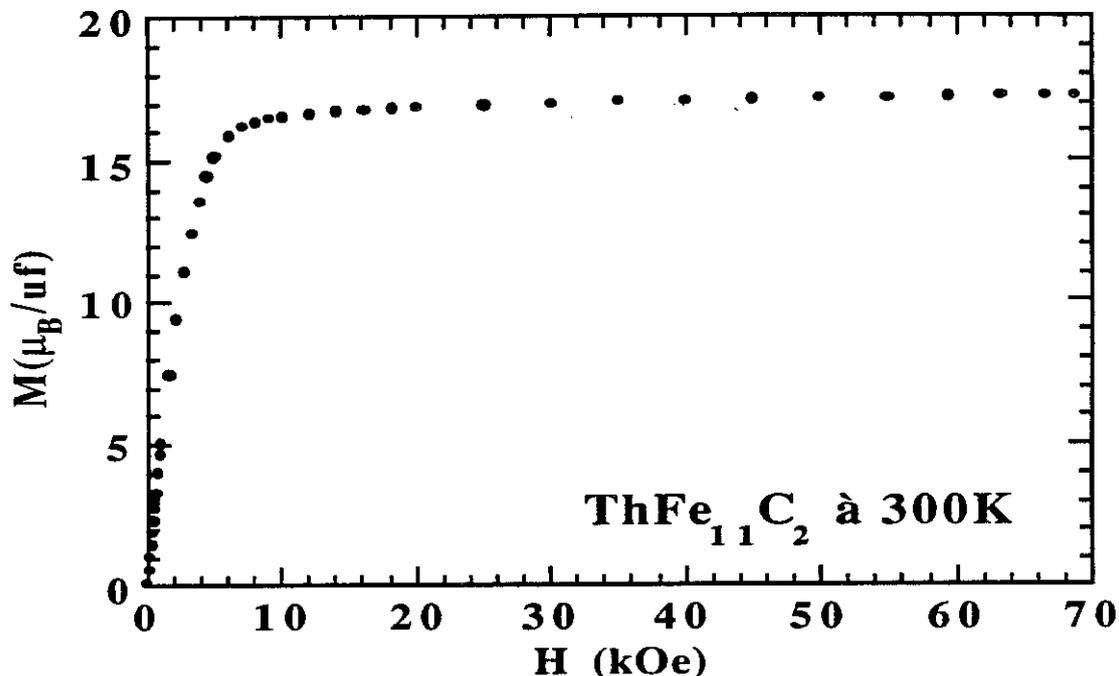


Figure X-12 : Courbe de première aimantation pour le composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$.

V.e. Mesures d'aimantation sur poudre orientée

Nous avons effectué des mesures d'aimantation sur poudre orientée à température ambiante et figée dans de la colle sous la forme d'un cylindre d'axe principal orienté parallèlement et perpendiculairement au sens du champ magnétique. Cette étude a été menée entre 4K et la température ambiante pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ et $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$. Les courbes d'aimantation obtenues à 300K et à 4,2K confirment l'existence d'une réorientation de spin entre ces deux températures, aussi bien dans le cas de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$, figure X-13, que pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$.

Le champ pour lequel l'aimantation mesurée parallèlement et perpendiculairement au sens de l'orientation de la poudre diffère de $0,1\mu_B$ est représenté sur la figure X-14 en fonction de la température. L'aimantation à saturation de ces composés étant d'environ $20\mu_B$ (cf. V.d.), le champ mesuré correspond alors à un écart de 0,5% entre les aimantations. On observe une diminution du caractère axial de l'aimantation lorsque la température baisse au dessous de l'ambiante, en s'approchant de la température de réorientation.

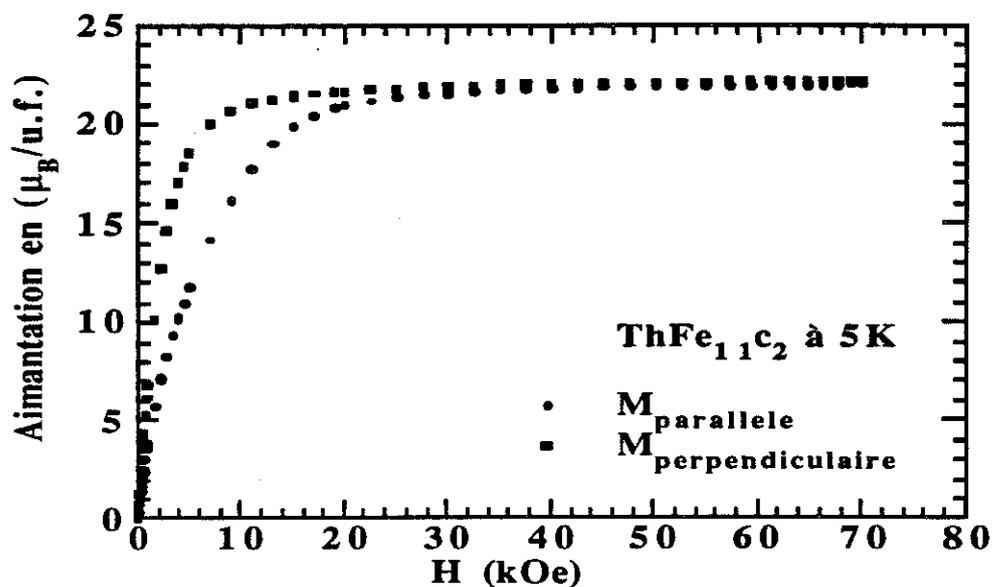


Figure X-13 a : Courbes d'aimantation de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ à 5K.

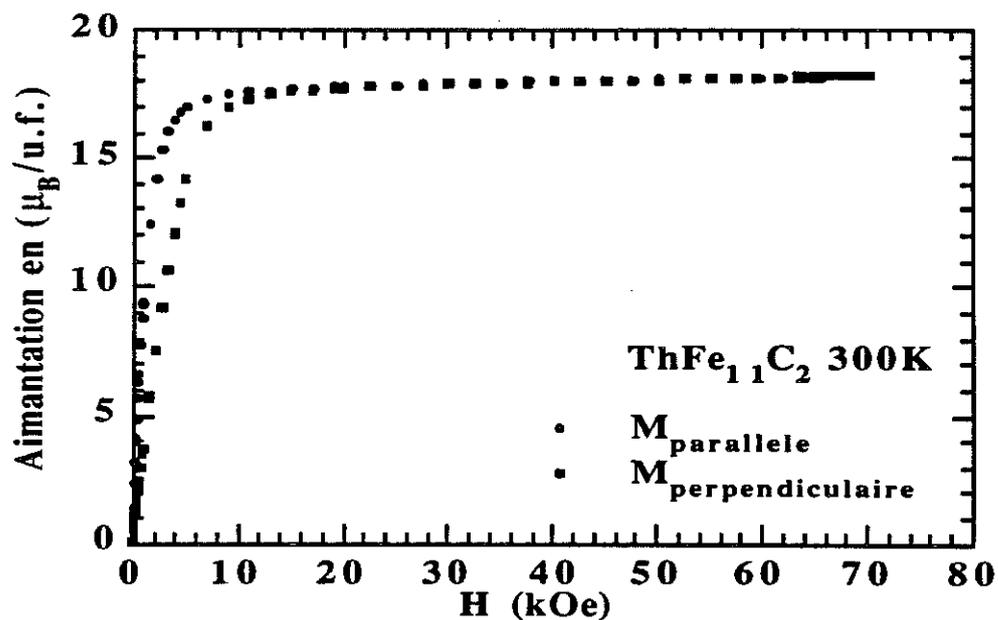


Figure X-13 b : Courbes d'aimantation de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ à 300K.

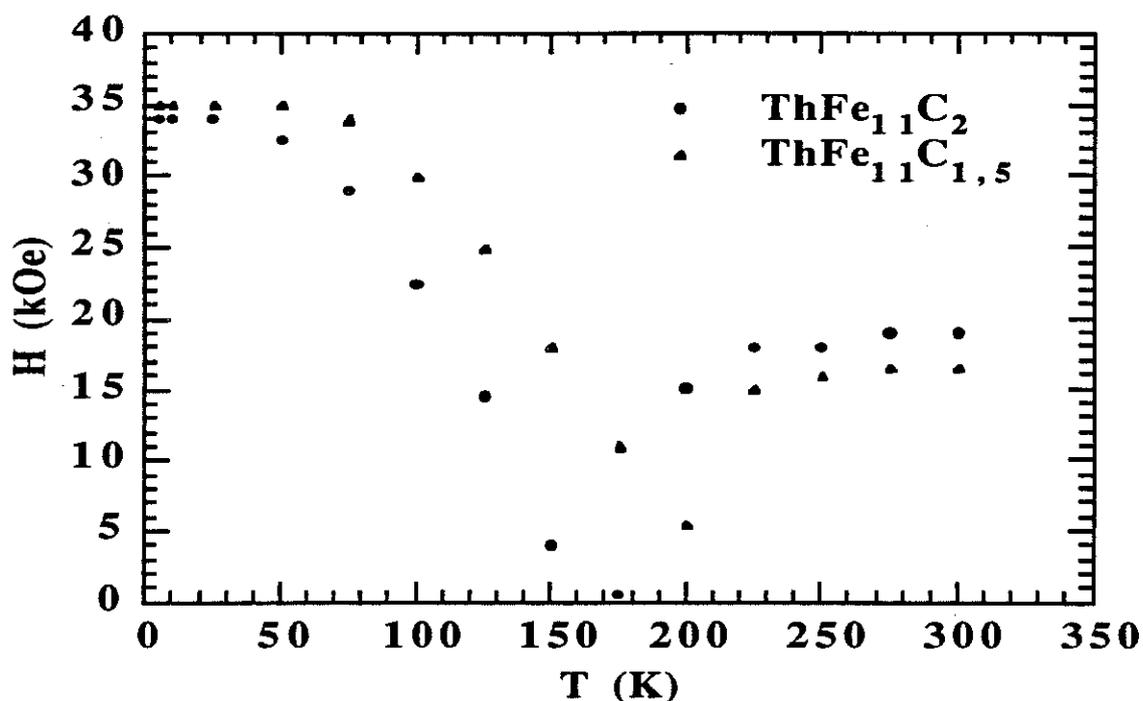


Figure X-14 : Evolution thermique du champ magnétique pour lequel la différence entre l'aimantation mesurée parallèlement et perpendiculairement au sens de l'orientation de la poudre est inférieure à $0,1\mu_B$.

Dans le domaine de température où les moments magnétiques sont orientés dans le plan de base (en-dessous de T_{RS}), le champ d'anisotropie augmente lorsque la température diminue et sature à 3,5 Tesla, à la température de 4,2K pour les deux composés. Notons qu'à température ambiante, les champs d'anisotropie mesurés pour les deux composés sont aussi de cet ordre de grandeur. Ces comportements sont en accord avec une compétition des différents sous-réseaux de fer, l'un dominant à basse température tandis que l'autre est prépondérant à haute température. Néanmoins, le composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ a un champ d'anisotropie uniaxiale (à 300K) supérieur à celui de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$, ce qui laisse augurer d'un sous-réseau à tendance axiale plus forte, ceci est en bon accord avec un domaine uniaxial plus étendu en température (T_{RS} de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2 < T_{RS}$ de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$). A l'inverse, la contribution du sous-réseau préférant une aimantation planaire, est plus forte dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ que dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$; le domaine "planaire" est alors plus étendu et le champ d'anisotropie planaire observé pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ est supérieur à celui mesuré pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$.

Détermination des paramètres d'anisotropie magnétocristalline :

Pour un composé uniaxial (axe quaternaire) tel que ThFe₁₁C_x, l'énergie d'anisotropie par unité de volume peut se développer sous la forme :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi + \dots \quad (X-4)$$

où K₁ et K₂ sont les constantes d'anisotropie et θ l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe \bar{c} de la structure tandis que l'angle ϕ définit l'orientation dans le plan perpendiculaire à \bar{c} .

Sucksmith et Thompson [10,11] ont montré que en négligeant le terme en K₃ et ceux d'ordre supérieur, les coefficients K₁ et K₂ pouvaient être déterminés à partir des courbes d'aimantation mesurée parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'aimantation facile.

Dans leur approche, pour un composé dont l'axe unique est de facile aimantation, l'énergie totale est la somme de l'énergie d'anisotropie, de l'énergie de l'aimantation dans le champ magnétique et de l'énergie de champ démagnétisant. Si l'on applique le champ perpendiculairement à la direction unique de facile aimantation, l'énergie totale s'écrit [12]:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - M_s H \sin \theta - \frac{M_s}{2} H_d \sin \theta \quad (X-5)$$

où H_d, le champ démagnétisant, s'écrit H_d = -nM, n est le coefficient de champ démagnétisant, M_s est l'aimantation à saturation du composé, H étant le champ magnétique appliqué.

A l'équilibre, $\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0$, il vient alors :

$$H = \frac{2K_1}{M_s} \sin \theta + \frac{4K_2}{M_s} \sin^3 \theta + nM_s \sin \theta \quad (X-6)$$

en posant $M_{\perp} = M_s \sin \theta$, on obtient :

$$\frac{H}{M_{\perp}} = \frac{2K_1}{M_s^2} + n + \frac{4K_2}{M_s^4} M_{\perp}^2 \quad (X-7)$$

où M_⊥ est l'aimantation mesurée perpendiculairement à l'axe facile sous le champ H.

C'est la relation de Sucksmith-Thompson [10] modifiée par Néel et al. [13] pour tenir compte de l'influence du champ démagnétisant. Cette relation suppose l'absence

d'anisotropie de l'aimantation, ce qui est vérifié pour nos composés ThFe₁₁C_x dont l'aimantation à saturation M_S est équivalente dans les deux directions, selon et perpendiculairement à l'axe unique.

Dans la pratique, nous avons déduit le coefficient n de la variation en champ faible de l'aimantation mesurée parallèlement à l'axe facile. Puis, ayant tracé H/M_l = f (M_l²), le coefficient K₁ est déterminé par l'ordonnée à l'origine alors que la pente permet d'estimer la valeur de K₂. Les aimantations à saturation M_S ont été déterminées à chaque température par extrapolation en champ nul des courbes d'aimantation. Les valeurs obtenues sont équivalentes à celles déterminées à partir de la variation de l'aimantation en fonction de 1/H².

Lorsque l'axe de facile aimantation est perpendiculaire à l'axe unique \bar{c} , les constantes d'anisotropie K₁ et K₂ peuvent alors se déduire du tracé de H/M_c = f (M_c²) où M_c est l'aimantation mesurée selon l'axe \bar{c} . On peut alors montrer [14,15] que :

$$\frac{H}{M_c} = n - \frac{2(K_1 + 2K_2)}{M_S^2} + 4 \frac{K_2}{M_S^4} M_c^2 \quad (X-8)$$

Les paramètres que nous avons déterminés pour les composés ThFe₁₁C_x sont rassemblés dans le tableau X-11.

Tableau X-11 : Paramètres d'anisotropie obtenus pour les composés ThFe₁₁C_x entre 5 et 300K.

T (K)	ThFe ₁₁ C ₂		ThFe ₁₁ C _{1,5}	
	K ₁ (kJ/m ³)	K ₂ (kJ/m ³)	K ₁ (kJ/m ³)	K ₂ (kJ/m ³)
300	125	46	75	43
275	122	45	36	46
250	110	46	12	66
225	90	29	-	-
175	-	-	-340	162
150	-120	48	-430	204
125	-250	92	-510	240
100	-420	168	-630	298
75	-568	236	-690	327
50	-685	285	-720	359
25	-723	306	-742	361
10	-723	306	-782	370
5	-723	306	-782	372

L'incertitude relative sur la détermination de K_1 peut être estimée de l'ordre de 5%, elle est sans doute plus importante sur la valeur obtenue pour K_2 , paramètre de second ordre. Rappelons que Durst et Kronmüller ont montré [16] que les tracés de Suckmith Thompson conduisent à une surestimation du coefficient K_2 due au fait que la désorientation des grains produit une courbure de l'aimantation similaire à celle d'un coefficient K_2 plus fort.

Conformément aux études neutroniques, qui avaient révélé un alignement des moments magnétiques selon l'axe \bar{c} de la structure à haute température, le paramètre K_1 affiné est positif pour les deux composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$. En revanche, les mesures effectuées en dessous de la température de réorientation de spin sont caractérisées par une valeur de K_1 négative et $K_1 + 2K_2 < 0$, ce qui est le témoignage d'un plan d'aimantation facile. Ces mesures d'aimantation sur poudre orientée confirment donc notre interprétation de l'anomalie dans la susceptibilité alternative en tant que phénomène de réorientation de spin.

Les courbes d'aimantation mesurée à basse température ($T < T_{RS}$) pour un échantillon orienté perpendiculairement à l'axe \bar{c} montrent une saturation moins facile que celle mesurée parallèlement à l'axe \bar{c} à haute température ($T > T_{RS}$). Les formes des échantillons étant les mêmes, le coefficient de champ démagnétisant doit être semblable. Cette saturation moins facile est sans doute un indice d'une certaine anisotropie magnétocristalline dans le plan perpendiculaire à \bar{c} , c'est-à-dire à l'existence d'un coefficient K_3 non nul. Nos échantillons polycristallins orientés parallèlement à l'axe \bar{c} ne permettent cependant pas de déterminer ce coefficient, des mesures sur échantillon monocristallin seraient nécessaires.

Les champs d'anisotropie calculés ($H_A = 2K_1/M_S$) à partir des valeurs K_1 et K_2 sont à 300K de 2,8kOe et 1,8kOe ($\approx 0,2T$) pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_2$ et $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ respectivement. Ces valeurs sont modestes en comparaison de celle de 2T observée [17] pour $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La faiblesse du champ d'anisotropie de cette structure $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$, témoigne en particulier de la compétition entre les différentes anisotropies magnétocristallines dues à chacun des sites cristallographiques de fer.

Compte tenu de la faible valeur de leur champ d'anisotropie, les composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ ne sont pas de bons candidats pour la fabrication d'aimants permanents. Cependant, la substitution du thorium par un élément de terre rare, contribuant dans cette structure à une anisotropie magnétocristalline axiale, permettrait d'améliorer les propriétés intrinsèques de ces phases type $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$. Pour faire un bon aimant permanent à partir de cette structure, il est nécessaire de trouver un atome de terre rare magnétique qui

s'ordonne ferromagnétiquement avec le fer (élément de première série) et dont l'anisotropie s'ajoute à celle du fer de sorte à renforcer le caractère uniaxial à température ambiante. Rappelons que l'environnement local de l'atome de thorium est de symétrie axiale [001].

Conformément à l'étude de Melamud et al. [18], l'environnement du site dans les structures type RM_{11} favoriserait l'axe \bar{c} pour l'aimantation des éléments de terre rare à couche 4f "prolate" tel que $\alpha_J > 0$ ($R = \text{Sm, Er, Tm, Yb}$). La présence de carbone dans le plan perpendiculaire à l'axe (001) doit, d'après le modèle de Miedema, contribuer à accroître le champ cristallin au niveau de l'atome R. Un composé de type $\text{SmFe}_{11}\text{C}_x$ serait, s'il pouvait être synthétisé, susceptible d'avoir une anisotropie axiale conséquente.

V.f. Spectroscopie Mössbauer sur le noyau ^{57}Fe

L'étude structurale et magnétique réalisée par diffraction neutronique sur poudre s'est révélée impuissante à définir en détail la structure ferromagnétique, à plusieurs sites de fer, qui plus est, présente une réorientation de spin étalée sur plus de 100K et dépendant de la stoechiométrie en carbone. La technique locale qu'est la spectroscopie Mössbauer de l'isotope ^{57}Fe a été utilisée afin de déterminer les moments locaux du fer, l'influence de la distribution du carbone sur le site 8c et le comportement local lors de la rotation de spin.

V.f.1. Conditions expérimentales et méthodes d'analyse

Les expériences ont été réalisées à Nancy, dans le cadre d'une active collaboration avec G. Le Caer et B. Malaman. Les spectres Mössbauer ont été collectés en mode d'accélération constante en utilisant une source de ^{57}Co diluée dans une matrice de rhodium, maintenue à température ambiante. Les échantillons $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ avec $x = 1,5$ et $1,8$ ont été analysés à différentes températures comprises entre 4,2 et 572K. L'hamiltonien complet (interaction magnétique) a été pris en considération dans un premier temps. Les paramètres champ hyperfin H , déplacement isomérique IS et l'éclatement quadrupolaire ΔQ sont en principe accessibles ainsi que le paramètre d'asymétrie η et les angles polaires θ et ϕ , définissant la direction du champ hyperfin dans le référentiel du tenseur du gradient de champ électrique (EFG). En fait, seuls H , IS et ΔQ (défini au paramètre d'asymétrie près) sont accessibles à partir de spectres Mössbauer réalisés sur poudre non orientée. La méthode de Karyagin [19] permet alors de définir pour chaque site un jeu des paramètres complets ($\Delta Q, \theta, \phi, \eta$) dans des intervalles de valeurs considérées comme les plus probables, tout en révélant les effets de corrélation possibles. En général, l'écart en θ reste assez limité, alors que la définition en ϕ est plutôt ambiguë puisque lorsque η est petit ($\leq 0,5$) les spectres calculés sont tout à fait

insensibles à ϕ . Comme en effet, η apparaît faible, on a fixé ϕ dans tous les affinements ultérieurs.

Si l'on connaissait a priori l'orientation de l'axe facile aux très basses et très hautes températures, l'interprétation des spectres nécessitait de toute manière une déconvolution en sous-spectres de sextuplets ou d'octuplets selon l'orientation des axes locaux d'EFG. Pour ce faire, il n'y a aucune ambiguïté sur le site Fe(1) en position 4b, puisque celui-ci est de symétrie axiale élevée (42m) l'axe principal du gradient de champ électrique est selon \bar{c} . Pour le site 8d : Fe(2), la symétrie ponctuelle (2/m) entraîne que l'un des axes principaux de l'EFG est dans une direction perpendiculaire à \bar{c} (donc à celle du site Fe(1)). La basse symétrie (1) du site 32i : Fe(3) prohibe toute prédiction. Cependant, pour un composé saturé en carbone ($x = 2$), on remarque que ce site s'accompagne toujours d'une courte distance Fe-C (1,90Å), qui localement définit donc une situation axiale. Quoiqu'il en soit, un calcul de type charge ponctuelle a été fait à partir du modèle de structure saturé en carbone ; toute distribution de carbone et de lacune multiplie les situations locales et rend la modélisation comme l'interprétation plus difficiles. Pour les sites Fe(2) et dans le référentiel du cristal, deux jeux d'axes ont été trouvés quelle que soit la valeur des charges relatives affectées aux éléments. Ces

composantes se définissent comme $\begin{cases} 0 \\ \alpha_2(2) \\ \alpha_3(2) \end{cases}$ et $\begin{cases} \pm\alpha_2(2) \\ 0 \\ \pm\alpha_3(2) \end{cases}$ relativement aux sous-sites (0, 0,

1/2) et (1/2, 0, 1/2) respectivement. De même pour le site Fe(3), deux jeux des

composantes sont trouvés $\begin{cases} \alpha_1(3) \\ \pm\alpha_2(3) \\ \pm\alpha_3(3) \end{cases}$. L'angle (\bar{c} , \bar{V}_{zz}) se trouve être de 47°, précisément

l'inclinaison de la direction Fe(3)-C par rapport à \bar{c} .

Il est clair que sans ces préalables il n'eût pas été possible d'analyser les spectres expérimentaux présentés en fonction de la température à la figure X-15 pour ThFe₁₁C_{1,8}.

V.f.2. Analyse du composé ThFe₁₁C_{1,8}

La stoechiométrie presque complète de ce composé rend à la fois l'analyse expérimentale plus facile, la définition des paramètres hyperfins comme celle des caractéristiques des différentes liaisons chimiques plus aisées. Comme l'indique l'étude par diffraction neutronique, quatre intervalles de température caractérisent l'évolution magnétique -figure X-15-.

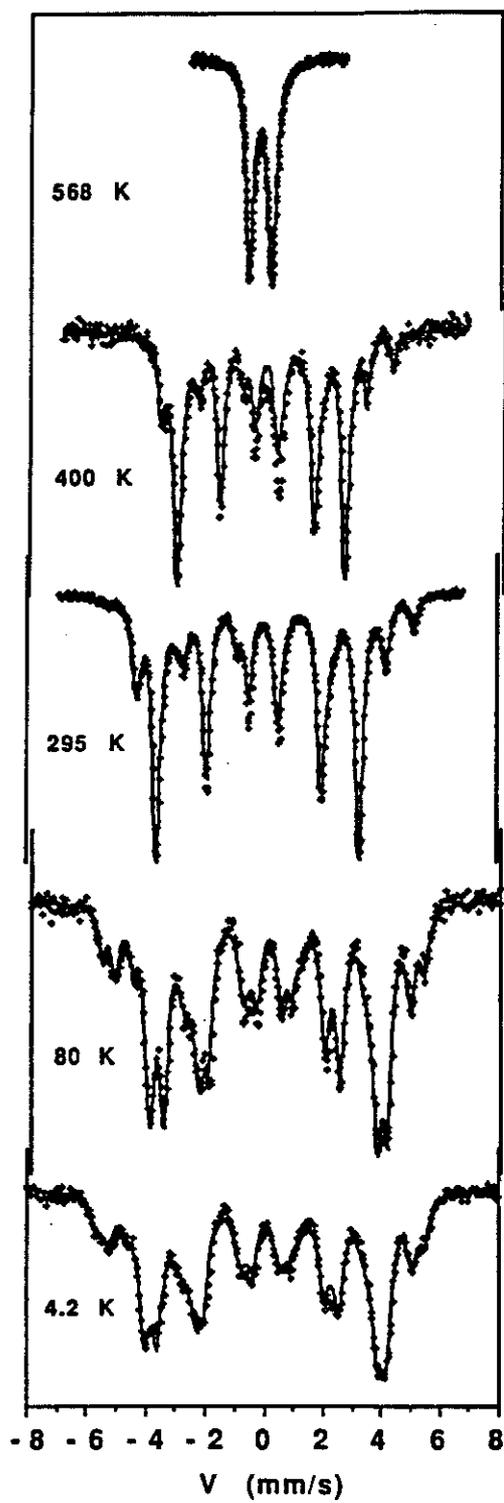


Figure X-15 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe du composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{\approx 2}$.

Le domaine paramagnétique ($T > T_C = 501\text{K}$) se distingue par un spectre unique à doublet quadrupolaire -figure X-15-. Dans le domaine ordonné magnétiquement et entre 220 et 501K, la signature des trois sites de fer apparaît nettement individualisée avec trois sextuplets -figure X-15-. Dans l'intervalle de température suivant où le phénomène de rotation a été mis en évidence par la diffraction des neutrons, le spectre le plus intense (site 32i) se découple en deux sous-spectres dont l'intensité relative change avec la température entre 100 et 220K. On ne peut être aussi précis quant aux autres sites, en tout cas pour le sextuplet attaché au site 4b beaucoup moins intense -figure X-15-. Pour $T > 100\text{K}$, le spectre Mössbauer n'évolue que fort peu, les deux sous-spectres 32i étant à peu près d'égale intensité -figure X-15-. Les lissages des spectres ont donc été réalisés sur la base de 3 à 5 sous-spectres pour les deuxième ($220 < T < 501\text{K}$) et quatrième intervalles ($0 < T < 100\text{K}$) respectivement. On doit de toute manière négliger l'effet de l'écart à la stoechiométrie pouvant introduire d'éventuelles subdivisions. En effet, des affinements préliminaires à partir de conditions initiales quelque peu différentes montrent que les paramètres principaux H, IS et θ ainsi que les proportions des deux sous-sites restent identiques ; seuls les écarts quadrupolaires (paramètres assez indéterminés) des sites 1 et 2 de plus faible multiplicité apparaissent sensibles à ces conditions initiales. Peut-être la faible déviation à la stoechiométrie ainsi que des effets d'absorption (épaisseur de l'échantillon) pourraient-ils expliquer que les pics centraux sont affinés plus faibles qu'expérimentalement observés.

Au sextuplet le plus faible en intensité est associé le champ hyperfin le plus grand -site Fe(1) portion 4b-. Cependant, l'essentiel du spectre relatif à ce site se trouve situé sous l'ensemble central des autres contributions. Ceci rend délicate la détermination du déplacement isomérique lié à ce site.

Il est remarquable de noter que les proportions relatives des sites tirées des aires des spectres correspondent tout à fait aux multiplicités relatives des différents sites Fe(1) : 4b, Fe(2) : 8d, et Fe(3) : 32i soient en pourcentage $0,09 \pm 0,02$; $0,17 \pm 0,02$; $0,74 \pm 0,02$ respectivement. La largeur de raie moyenne croît régulièrement de $0,32\text{mm/s}$ à l'ambiante à $0,43\text{mm/s}$ à $4,2\text{K}$.

L'écart quadrupolaire de chaque site apparaît constant. Cet écart calculé pour le site Fe(3) avec $T > T_C$ est $\Delta Q_{\text{Para}} = |\Delta Q(1 + \eta/3)^{1/2}| = 0,80 \pm 0,01\text{mm/s}$ pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$ contre $0,75 \pm 0,02\text{mm/s}$ pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$. Pour une température inférieure à la température d'ordre ($T < T_C$), la valeur moyenne $\Delta Q(\text{Fe}(3)) = 0,76 \pm 0,06\text{mm/s}$ s'accorde avec les valeurs précédentes. Pour les sites Fe(1) et Fe(2), les

valeurs moyennes de l'effet quadrupolaire sont respectivement de $\Delta Q = 0,58 \pm 0,08$ mm/s et $-0,78 \pm 0,08$ mm/s.

L'évolution thermique du déplacement isomérique est représentée à la figure X-16. En supposant que les vibrations suivent le modèle de Debye, le déplacement s'écrit [20] :

$$IS(T) = IS_0 - 2,2347 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (X-9)$$

Le spectre en fréquence des vibrations de réseau n'a pas le même poids pour un déplacement thermique et pour le facteur de Debye-Waller, les températures de Debye dérivées de ces deux mesures différentes les unes des autres, pour les sites Fe(2) et Fe(3), $\theta_D = (480 \pm 0)$ K et (410 ± 10) K respectivement. Pour Fe(1), l'incertitude de mesure du déplacement isomérique permet une estimation $\theta_D = 300 \pm 100$ K. Dans le cas de la cémentite Fe₃C et du carbure de Hägg Fe₅C₂, les températures de Debye de déplacement thermique sont plus faibles que sur ThFe₁₁C_{1,8} : $\theta_D(\text{Fe}_3\text{C}) = 350$ K et $\theta_D(\text{Fe}_5\text{C}_2) = 300$ et 370 K [21]. Pour Fe₃C, θ_D (déplacement thermique) = 350 K tandis que θ_D (facteur Debye-Waller) = 210 K. Pour les carbures de fer, la température de Debye, qui est obtenue par un affinement des données expérimentales de l'entropie de vibration à partir du modèle de Debye, est d'environ 400 K [22]. Les déplacements isomériques à 4 K sont de $0,30 \pm 0,05$ mm/s, $0,01 \pm 0,003$ mm/s, $0,10 \pm 0,01$ mm/s pour les sites Fe(1), Fe(2) et Fe(3) respectivement. L'évolution thermique des champs hyperfins mesurée est représentée sur la figure X-17.

Tableau X-12 : Résultats des analyses Mössbauer

		site Fe (2)	site Fe (3)
$\vec{\mu} \perp \vec{c}$	η'	0	0
	η''	$0,5 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
	$\theta'(^{\circ})$	22 ± 1	23 ± 1
	$\theta''(^{\circ})$	26 ± 1	27 ± 1
		86 ± 3	84 ± 4
$\vec{\mu} // \vec{c}$	η'	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
	η''	$0,8 \pm 0,1$	1
	$\theta'(^{\circ})$	73 ± 1	68 ± 1
	$\theta''(^{\circ})$	90	76 ± 1

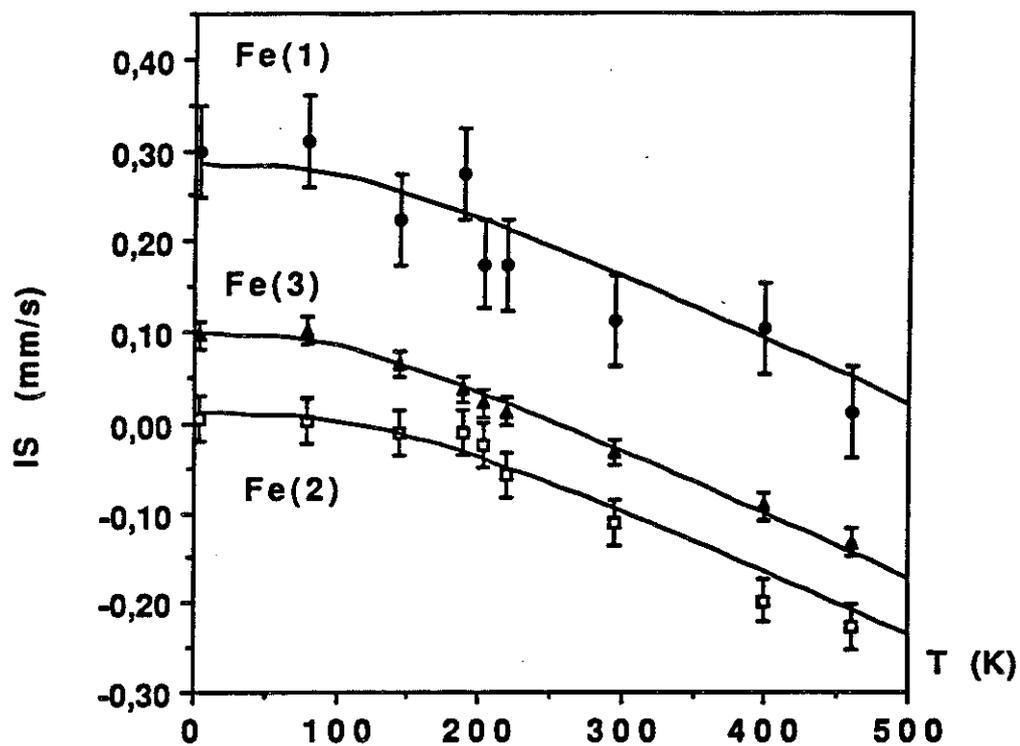


Figure X-16: Evolution thermique des déplacements isomériques dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{\approx 2}$.

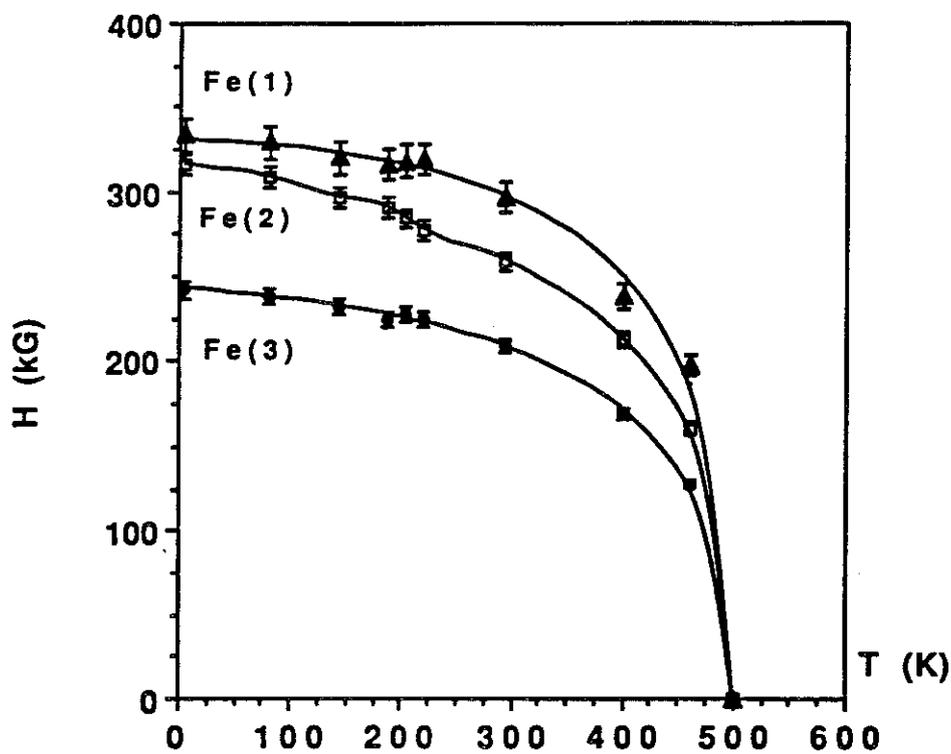


Figure X-17: Evolution thermique des champs hyperfins dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{\approx 2}$.

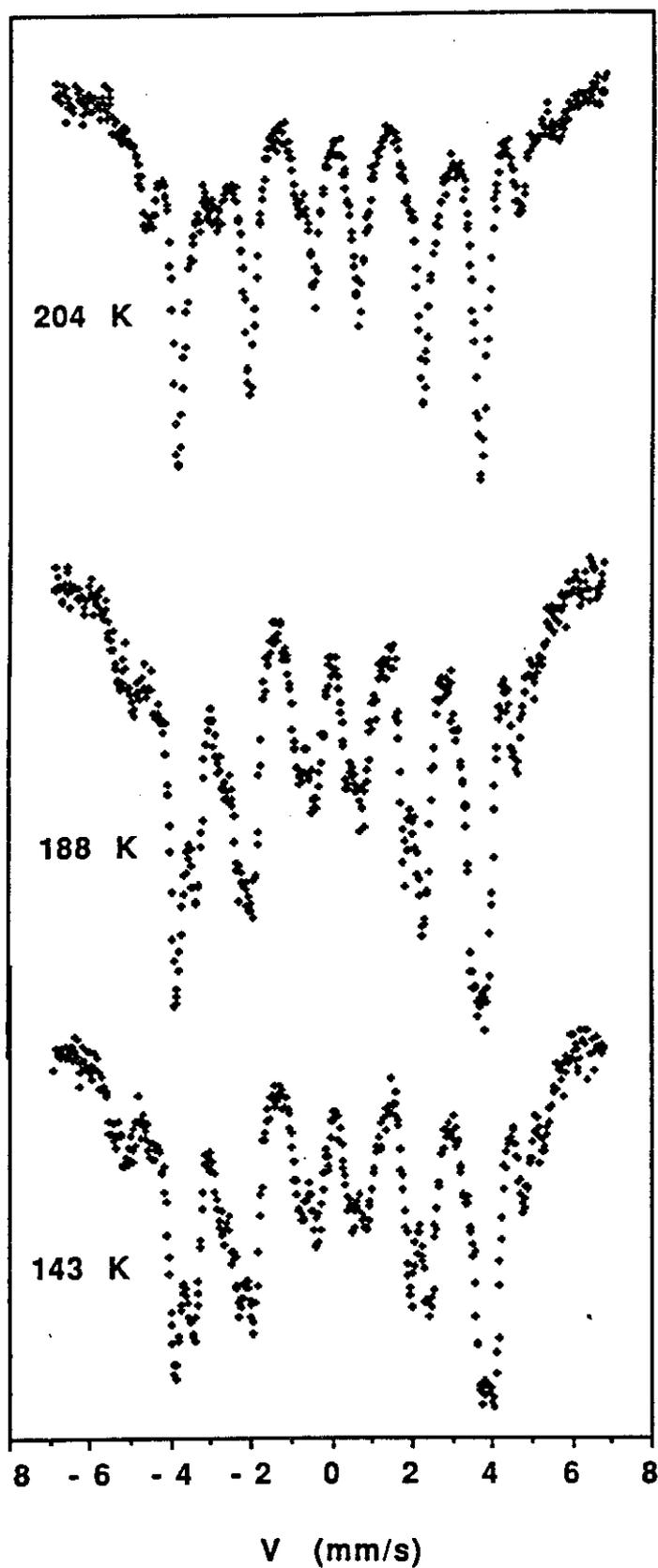


Figure X-18 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe du composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{\approx 2}$ à 204, 188 et 143K.

V.f.3. Etat de haute température : situation d'axe facile

Dans la procédure d'affinement, l'angle θ pour le site Fe(1) a été fixé à zéro puisque l'axe principal du tenseur gradient de champ électrique est parallèle à l'axe c sur ce site, le paramètre d'asymétrie étant : $\eta = 0 = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|$

Les intervalles (θ ' θ ') et (η ' η ') déduits en appliquant la méthode de Karyagin [19] sont donnés dans le tableau X-12. Remarquons que pour le site Fe(3), l'angle diffère de la valeur particulière de 47°. Si l'axe principal du gradient de champ électrique est selon la liaison Fe-C, l'angle attendu est estimé selon un calcul (grossier) de charge ponctuelle. Concernant le site Fe(2), l'angle est proche de 90°.

V.f.4. Etat de basse température : situation de plan d'aimantation facile

Conformément aux résultats de la section IV.f.1., cinq sites de Fe doivent être pris en compte pour l'affinement du spectre à température $T \leq 80K$: pour le site Fe(1), l'angle est $\theta = 90^\circ$ comme attendu. Le tableau X-12 résume les intervalles obtenus en θ et η pour les sites Fe(2) et Fe(3). Le champ hyperfin des deux sous sites diffère d'environ 5kG pour le site Fe(3) et de 35kG pour le site Fe(2). Cette différence peut être attribuée pour le site Fe(3) à des effets de champ dipolaire de réseau. Les champs hyperfins moyens sont représentés en fonction de la température -figure X-17-. Une augmentation de $\langle H(\text{Fe}(2)) \rangle$ est observée lorsque la température diminue, dans le domaine de température où s'effectue la rotation des spins de l'axe \bar{c} vers le plan de base. L'existence de deux sous-spectres associés au site Fe(3) permet de conclure que les spins, alignés dans le plan de base, ne sont pas selon \bar{a} (ni selon \bar{b}). Comme l'axe principal \bar{oz} pour les sites Fe(2) est soit dans le plan (\bar{a} , \bar{c}) soit dans celui (\bar{a} , \bar{b}) et que θ est proche de 90° à haute température, l'on s'attend à basse température à observer deux angles θ dont la somme ne sera pas très différente de 90° (la valeur expérimentale est de 110° voir tableau X-12). Des angles de 25 et 71° sont calculés si l'angle de l'axe \bar{oz} avec \bar{a} (respectivement \bar{b}) est de 15° (c'est à dire $\theta = 75^\circ$ à haute température) et si les moments font un angle de 20° avec l'axe \bar{a} . Un autre jeu d'angles de 25° et 85° est aussi obtenu moyennant une orientation légèrement différente des axes principaux du gradient de champ électrique.

Les champs hyperfins moyens à 4K sur chaque site sont :

$$\langle H(\text{Fe}(1)) \rangle = 334 \pm 3 \text{ kG}$$

$$\langle H(\text{Fe}(2)) \rangle = 316 \pm 3 \text{ kG}$$

$$\langle H(\text{Fe}(3)) \rangle = 242 \pm 2 \text{ kG}$$

c'est à dire $\langle H \rangle = 264 \pm 2 \text{ kG}$, soit $\langle H \rangle / \langle \mu \rangle = 104 \pm 1 \text{ kG } \mu_B^{-1}$. En supposant ce rapport applicable pour chaque site, on obtient :

$$\mu (\text{Fe}(1)) = 3,21 \pm 0,06 \mu_B$$

$$\mu (\text{Fe}(2)) = 3,04 \pm 0,06 \mu_B$$

$$\mu (\text{Fe}(3)) = 2,33 \pm 0,05 \mu_B$$

Il doit être noté que le champ hyperfin le plus faible est observé sur le site de fer le plus proche du carbone tandis que le champ le plus fort est obtenu sur le site le plus éloigné de l'élément métalloïde. Rappelons que des observations similaires ont été faites sur les composés R₂Fe₁₇N₃ et R₂Fe₁₇C_x.

V.f.5. Températures intermédiaires : réorientation des spins

Dans le cas d'une rotation continue des spins de l'axe \bar{c} vers le plan de base, puisqu'il existe deux jeux d'axes principaux pour le gradient de champ électrique et qu'ils sont dans les mêmes proportions, une séparation progressive en deux composantes d'égale intensité est attendue pour le site le plus intense. Or, comme l'indiquent les figures X-15 et X-18, la comparaison des spectres mesurés à 188 et 80K démontre que les deux composantes sont d'intensités différentes. De plus, on s'attend à ce que les deux pics externes du sextuplet associés au site Fe(1) évoluent de manière progressive avec l'angle θ qui passe de 0 à 90°. Les spectres enregistrés à 220 et 204K montrent que le pic correspondant à la valeur la plus positive de V(mm/s) est bien défini à 220K alors qu'il l'est beaucoup moins bien à 204K. Enfin, un pic correspondant à la position de ce dernier pic à 80K est observé à 143K et à 188K. Tous ces résultats concourent à suggérer la coexistence de domaines dont les moments magnétiques sont parallèles à l'axe \bar{c} ($D_{\bar{c}}$) et de domaines dont les moments magnétiques sont orientés dans le plan de base de la structure (D_p). L'affinement des spectres avec huit sites (cinq pour les domaines D_p et trois pour les domaines $D_{\bar{c}}$) permet d'estimer la proportion P de domaines $D_{\bar{c}}$ en fonction de la température. Cette évolution est représentée figure X-19. Notons que ces résultats sont en accord avec ceux observés par thermodiffraction neutronique, en particulier la gamme de température dans laquelle se produit la réorientation des moments est la même. En revanche, l'analyse par diffraction neutronique n'a pas permis de mettre en évidence la coexistence des deux domaines $D_{\bar{c}}$ et D_p .

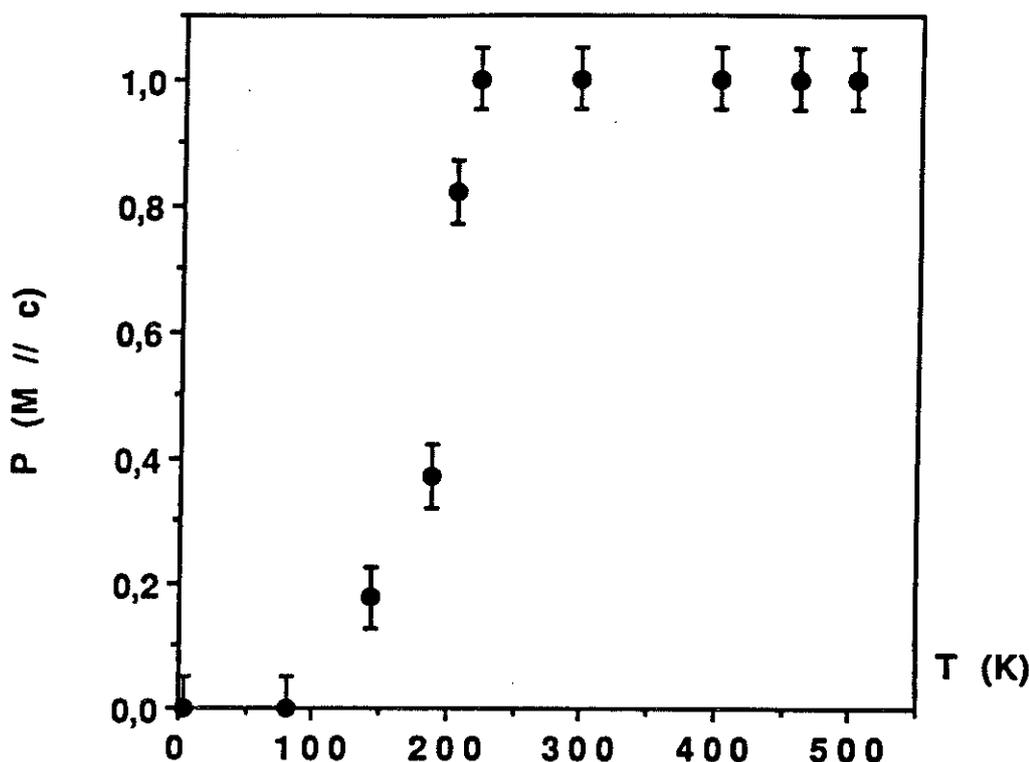


Figure X-19: Evolution thermique de $D\bar{c}$ dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{=2}$

V.f.6. Analyse succincte du composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$

Deux spectres Mössbauer mesurés à 295 et 80K sont représentés sur la figure X-20, leur comparaison aux spectres recueillis pour le composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$ montre qu'à haute température, les moments magnétiques sont selon \bar{c} . A 80K, le spectre mesuré pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ est semblable à celui de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$. Les pics sont plus larges pour le composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ et les deux groupes de pics les plus à l'externe du spectre ont des intensités nettement plus fortes que pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$. De la même façon à 300K, les pics externes correspondant au site Fe(2) dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$ sont aussi plus faibles que dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$. La présence de lacunes de carbone dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$ conduit à observer de nouveaux sites. Ainsi le site Fe(3) se sépare en deux contributions à haute température (et probablement quatre à basse température) :

- atome Fe(3) avec un atome de carbone à $1,9\text{\AA}$
- atome Fe(3) avec une lacune à $d < 2\text{\AA}$

De plus, les lacunes de carbone peuvent contribuer à l'élargissement des sites. Le site Fe(3) sans carbone premier voisin possède alors un environnement très semblable à celui du site Fe(2). D'une part, l'absence de carbone induit la diminution des distances Fe-Fe ce qui doit entraîner une diminution du champ hyperfin. D'autre part, une

augmentation importante du champ est attendue suite à l'absence de carbone qui comme nous l'avons vu pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$ semble avoir un effet défavorable sur le champ hyperfin. Ceci peut expliquer l'augmentation des sous-spectres Fe(2) observée sur la figure X-20. En fait, un affinement du spectre à température ambiante sur la base de quatre sites donne les champs suivants : 274, 239 et 193kG pour les sites Fe(1), Fe(2) et Fe(3) respectivement et un champ de 217kG pour le site Fe(3)-0C (sans carbone premier voisin). Ces résultats sont en accord avec les réflexions précédentes. Les aires relatives des sous-spectres sont 0,07, 0,17, 0,65, 0,11, ce qui est comparable aux proportions attendues à partir du modèle simple (à quatre sites): 0,09, 0,18, 0,55, 0,18. Le déplacement isomérique du site Fe(3)-0C est de $-0,04\text{mm/s}$, valeur intermédiaire entre celle du site Fe(3)-1C ($-0,02\text{mm/s}$) et celle du site Fe(2) ($-0,08\text{mm/s}$). Le déplacement isomérique obtenu pour le site Fe(1) est de $0,10\text{mm/s}$. Les angles θ (Fe(1),Fe(2)) ont des valeurs très proches de celles obtenues pour $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$. Pour le site Fe(3)-0C, θ est $57 \pm 1^\circ$. A 80K, les moments magnétiques sont dans le plan de base, en accord avec les mesures de diffraction neutronique [4]. Lorsque les moments magnétiques tournent de l'axe \bar{c} au plan de base, la séparation de chaque sous-spectre explique l'élargissement observé à 80K.

V.f.7. Discussion

Les résultats de spectrométrie Mössbauer sont en bon accord avec ceux de diffraction neutronique :

- les moments magnétiques sont à basse température couchés dans le plan de base,
- ils sont parallèles à l'axe \bar{c} à haute température.

L'étude Mössbauer confirme l'existence d'une réorientation de spin pour les deux composés ($x = 1,8$ et $1,5$) comme observé par mesures d'aimantation et par diffraction neutronique. La réorientation ne procède pas par rotation continue et collective des moments magnétiques. Elle correspond à la coexistence de domaines dont l'aimantation est selon et perpendiculaire à l'axe \bar{c} . Cette réorientation se produit dans une large gamme de température d'environ 120K, s'étendant de 100 à 220K.

Cette analyse par spectrométrie Mössbauer a permis de révéler les détails de la structure ferromagnétique des composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ et de mesurer les champs hyperfins locaux sur chaque site de fer. Dans cette structure comme dans d'autres composés [23,24], l'influence du carbone sur les moments magnétiques locaux (de chaque site) est déterminante, l'hybridation p(C)-d(Fe) réduit le moment magnétique. L'augmentation du champ hyperfin sur le site Fe(3) n'ayant pas de voisin carbone à $1,9\text{Å}$ concorde avec l'effet du carbone sur les moments magnétiques. Nous discuterons plus en détail, dans la partie D, l'effet de l'environnement sur les moments magnétiques locaux.

Le champ hyperfin sur le site Fe(2) est le seul à varier sensiblement dans le domaine où se situe la réorientation de spin. Le changement du champ hyperfin du site Fe(2) (ou du moment magnétique) peut résulter soit d'une contribution hyperfine anisotrope due aux proches voisins du fer induite au cours de la réorientation, soit d'un changement local de l'amplitude du moment.

La réorientation de spin est un processus du premier ordre, comme l'indique la coexistence de domaines magnétiques différents.

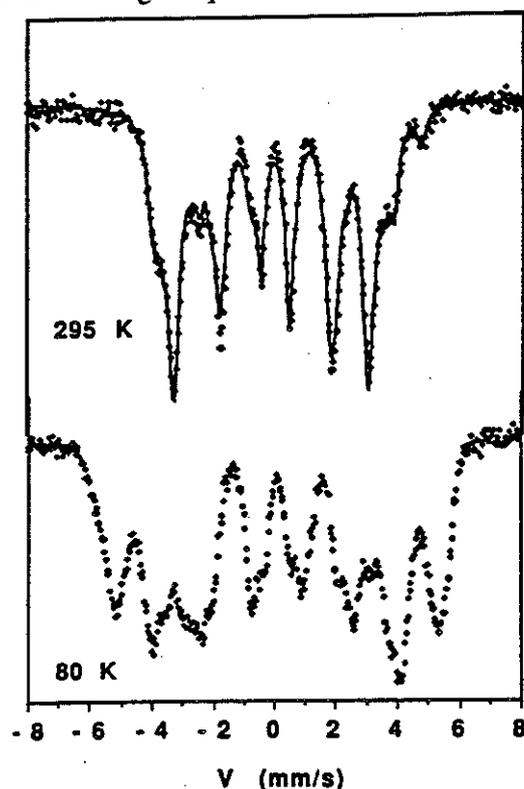


Figure X-20: Spectres Mössbauer (^{57}Fe) de $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,5}$

Conclusion

L'analyse structurale que nous avons présentée a fait apparaître l'existence d'une nouvelle phase $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ dans le diagramme ternaire Th-Fe-C dont la structure cristalline précise a été déterminée. La structure de cette nouvelle phase ferromagnétique $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ se déduit de celle des phases BaCd_{11} et adopte le groupe d'espace $I4/amd$. La présence de carbone s'avère déterminante pour stabiliser ces phases avec le fer, dans le domaine de stabilité qui s'étend de 1,35 à presque 2 carbone par formule unitaire. La structure de ces composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ est de type BaCd_{11} , le carbone occupant un site octaédrique Th_2Fe_4 .

L'étude de ces composés $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ (diffraction neutronique, mesures d'aimantation et de susceptibilité) a révélé l'existence d'une réorientation des spins à basse température. Les moments magnétiques, qui sont colinéaires à l'axe [001] à température ambiante, se couchent à basse température dans le plan de base de la structure quadratique. La température de Curie comme la température de réorientation des moments sont très nettement dépendantes de la teneur en carbone. La compétition entre les différents sous-réseaux de fer conduit à une faible anisotropie magnétocristalline à température ambiante. Les constantes d'anisotropie ont été déterminées entre 4,2 et 300K, les valeurs modestes de ces constantes témoignent de la faible anisotropie magnétocristalline dans ces composés. Ces phases ne sont donc pas susceptibles d'utilisation comme aimant permanent.

L'analyse par spectroscopie Mössbauer a mis en évidence la sensibilité du magnétisme local à l'environnement, les moments magnétiques étant fort différents d'un site de fer à l'autre. En particulier, la présence de carbone en proche voisin a tendance à réduire les moments locaux. Enfin, pour que ce type de composé puisse être utilisé comme matériau pour aimants permanents, il serait nécessaire de substituer au thorium une terre rare légère dont l'aimantation s'ajouterait à celle des atomes de fer et capable de renforcer l'anisotropie uniaxiale.

Références

- 1: W. JEITSCHKO et G. BLOCK, *Z. anorg. allg. Chem.* 528, (1985) 61-68 .
- 2: J. L. ROY, J. M. MOREAU, C. BERTRAND et M. A. FREMY, *J. Less-Comm. Met.* 136, (1987) 19-24 .
- 3: T. H. JACOBS, G. J. LONG, O. PRINGLE, F. GRANDJEAN et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 70, 10 (1991) 5983-5985 .
- 4: O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys.: Condens. Matter.* 4, (1992) 6367-6374 .
- 5: J. P. EBERHART, *Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides*, (1976), Doin Editeurs, Paris .
- 6: W. B. PEARSON, *Z. Kristallogr.* 152, (1980) 23-36 .
- 7: F. C. FRANK et J. S. KASPER, *Acta Cryst.* 11, (1958) 184-190 .
- 8: G. SHIRANE, *Acta Cryst.* (1959). 12, (1959) 282-285 .
- 9: S. OBBADE, O. ISNARD, S. MIRAGLIA, D. FRUCHART, P. L'HERITIER, F. LAZARO, F. LERA, C. RILLO et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* 168, (1991) 321 .
- 10: W. SUCKSMITH, F. R. S. THOMPSON et J. E. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. London.* 225, (1954) 362 .
- 11: H. P. KLEIN, A. MENTH et R. S. PERKINS, *Physica B.* 80, (1975) 153-163.
- 12: Q. LU, Université de Grenoble (France), Thèse (1981).
- 13: L. NEEL, R. PAUTHENET, G. RIMET et V. S. GIRON, *J. Appl. Phys.* 31, 5 (1960) 27-29 .
- 14: B. KEBE, I.N.P.G. Grenoble (France), Thèse (1983).
- 15: S. SINNEMA, Université d'Amsterdam (NL), Thèse (1988).
- 16: K. D. DURST et H. KRONMÜLLER, *J. Magn. Magn. Mater.* 59, (1986) 86-94 .
- 17: H. S. LI, Université de Grenoble (France), Thèse (1987).
- 18: M. MELAMUD, L. H. BENNETT et R. E. WATSON, *Scripta Metallurgica.* 21, (1987) 573-576 .
- 19: S. V. KARYAGIN, *Sov. Phys. Solid State.* 8, (1966) 391 .
- 20: J. HEBERLE, *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 1, Ed. I. J. GRUVERMAN,
- 21: G. Le CAER, J. M. DUBOIS, M. PIJOLAT, V. PERRICHON et P. BUSSIÈRE, *J. of Solid State Chemistry.* 19, (1976) 19-28 .
- 22: A. FERNANDEZ-GUILLERMET et G. GRIMVALL, *Phys. Rev. B.* 40, 15 (1989) 10582-10593 .

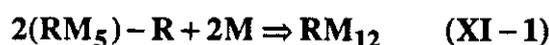
- 23: A. COLLINS, R. C. O'HANDLEY et K. H. JOHNSON, Phys. Rev. B. 38, 6 (1988) 3665-3670 .
- 24: J. HÄGLUND, G. GRIMVALL, T. JARLBORG et A. F. GUILLERMET, Phys. Rev. B. 43, 18 (1991) 14400-14408 .

Chapitre XI : Étude structurale et magnétique des composés type $RFe_{12-x}M_x$: insertion et localisation d'interstitiels (N, H)

I. Introduction

C'est en 1952 que Florio et al. [1] déterminent le nouveau type structural de symétrie quadratique du composé $ThMn_{12}$. Cette structure appartient au groupe d'espace $I4/mmm$ et contient 26 atomes par maille comme illustré figure XI-1. Le thorium occupe le site 2a (0,0,0) et est entouré par 20 atomes de manganèse formant le polyèdre de coordination représenté sur la figure XI-2. Douze des vingt atomes de manganèse sont situés à 3,15 Å et huit autres à 3,33 Å du thorium. Les atomes de manganèse sont, comme l'indique la figure XI-1, répartis sur trois sites : 8f (1/4, 1/4, 1/4), 8i (0,36, 0, 0) et 8j (0,27, 1/2, 0).

La structure $ThMn_{12}$ est reliée à la structure $CaCu_5$ (ou RM_5), cette relation peut être décrite formellement par :



où R est un élément de terre rare et M un élément de transition.

La moitié des atomes R de la structure RM_5 sont donc remplacés par une paire de substitution, constituée par les atomes M en position 8i dans la structure RM_{12} . Il existe des relations entre les paramètres de maille de ces deux structures :

$$a_{RM_5} = c_{RM_{12}} \text{ et } a_{RM_{12}} = c_{RM_{12}} \sqrt{3} = 2c_{RM_5} \quad (XI - 2)$$

Hu et al. ont montré [2] que les structures Th_2Ni_{17} et $ThMn_{12}$ avaient de nombreux points communs.

Les systèmes binaires R-Fe ne présentent pas de phase de type $ThMn_{12}$, il est cependant possible de stabiliser cette structure par la substitution d'éléments comportant moins d'électrons d que le fer. On obtient alors des phases de type $RFe_{12-x}M_x$ où M = Ti, V, Mo, Cr, V[3,4]. Il est aussi possible de former ces phases avec M = W [5], Re

[6,7], Si [8] et Al [9]. Les facteurs stabilisant la structure ThMn_{12} sont sans doute une moindre densité d'électrons que celle du fer. L'intérêt de ces phases réside dans leurs propriétés ferromagnétiques, leur température de Curie relativement élevée en comparaison des alliages 2-17 parents ($T_C > 400\text{K}$) et du champ d'anisotropie magnétique assez important lorsque l'anisotropie magnétocristalline de l'élément de terre rare R s'ajoute à la contribution du réseau de fer. Le fer majoritaire dans ces alliages assure l'essentiel de l'aimantation de ces composés, l'anisotropie magnétique étant essentiellement liée à l'atome de terre rare.

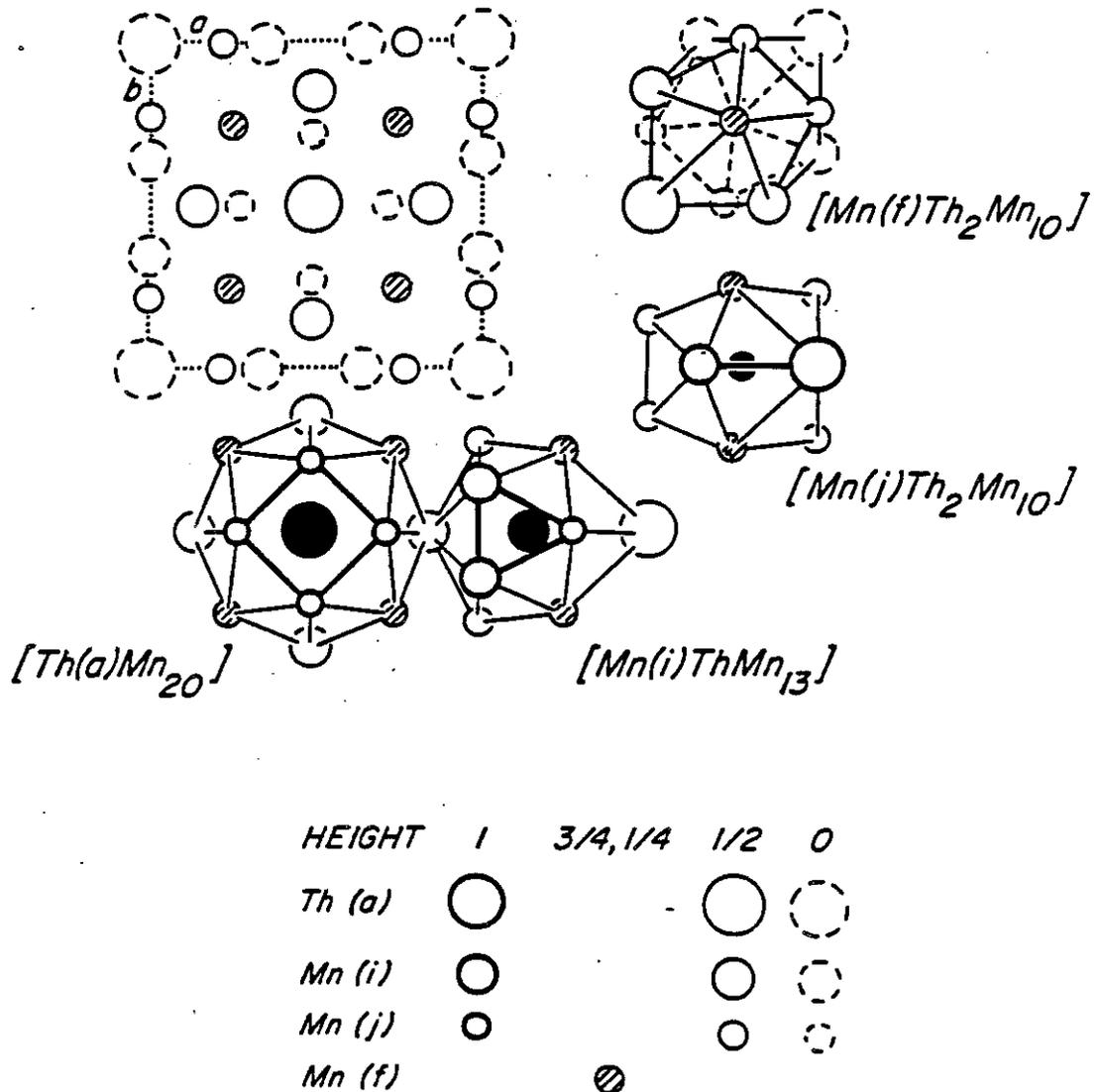


Figure XI-1 : Projection sur le plan basal de la structure tétragonale ThMn_{12} et polyèdre de coordination des atomes. Exemple pour Th en position 2a : $[\text{Th}(a)\text{Mn}_{20}]$

Dans ce travail, nous avons synthétisé plusieurs composés $\text{RFe}_{12-x}\text{Ti}$ dans lesquels nous avons inséré de l'hydrogène. Nous déterminons sa localisation dans la structure et caractérisons les propriétés magnétiques des composés hydrurés. La possibilité d'insérer du carbone et de l'azote dans la structure $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ a été récemment mise en évidence par diverses équipes. Nous avons synthétisé un nitrure de type $\text{RFe}_{12-x}\text{Mo}_x\text{N}_y$ puis déterminé le site sur lequel s'insère l'azote. Nous discutons alors les similitudes et les différences entre l'insertion de l'azote dans les structures R_2Fe_{17} et celles de type ThMn_{12} .

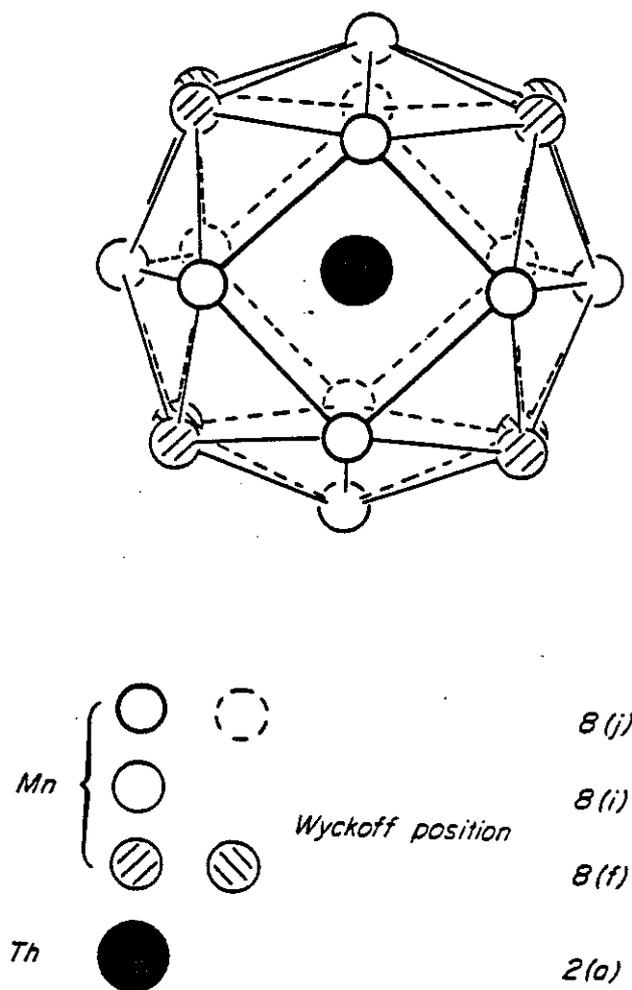


Figure XI-2 : Polyèdre de coordination autour de l'atome Th dans la structure ThMn_{12} .

II. Synthèse et analyse par rayons X

II.a. Élaboration des alliages

La synthèse des composés $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ est réalisée par cofusion, au four à induction, des différents éléments. Pour les composés $\text{RFe}_{12-x}\text{Mo}_x$, le molybdène

ayant un haut point de fusion est mélangé au fer dans une première fusion puis l'élément R est incorporé dans un second temps. La pureté des éléments utilisés est supérieure à 99% pour Ti, Mo et 99,99% pour le fer et l'élément de terre rare. Le lingotin est alors recuit en ampoule scellée sous atmosphère d'argon pendant environ une semaine à une température de 950°C. Les composés au molybdène synthétisés sont monophasés, en revanche, les composés comportant le titane font apparaître une faible quantité d'impureté dont le diagramme de diffraction X ressemble à celui des phases de Laves hexagonales C14, probablement de type $TiFe_2$.

II.b. Hydruration

Les lingotins ont été broyés pour faciliter l'insertion d'hydrogène dans les composés $RFe_{12-x}Ti_x$, ensuite la poudre a été soumise à une pression d'hydrogène de 5 à 7MPa. La réaction n'étant pas instantanée, l'hydruration a été activée par un chauffage jusqu'à 400-450°C. Plusieurs cycles chauffage-refroidissement ont été réalisés afin d'obtenir un composé homogène et saturé en hydrogène. S. Obbade a montré dans sa thèse [10] que les hydrures $YFe_{10}VH_x$ étaient stables jusqu'à environ 170°C, la désorption de l'hydrogène s'effectuant de manière lente jusqu'à 600°C. Les hydrures que nous avons formés sont bien stables à pression normale et température ambiante en accord avec cette étude.

II.c. Nitruration

Plusieurs auteurs ont montré que l'azote pouvait aussi être inséré dans les phases $R(Fe,M)_{12}$ où $M = T, V, Mo$. Parmi eux, nous pouvons citer Anagnostou et al. [11], Yang et al. [3,12], Liao et al. [14], Wang et Hadjipanayis [15] ainsi que Schutz et al. [16,17].

Nous avons élaboré les nitrures $RFe_{12-x}Mo_xN_y$ en utilisant la synthèse sous pression d'azote telle que développée pour les composés R_2Fe_{17} . Cependant, les conditions déterminées pour les composés $R_2Fe_{17}N_x$ ne sont pas directement transposables aux composés $RFe_{12-x}Mo_xN_y$. Afin d'éviter la décomposition de l'alliage et la formation de fer- α , l'insertion d'azote doit être réalisée sous pression d'azote ($P = 15$ bar) et à une température de 320 à 350°C durant une vingtaine d'heures. La nécessité d'utiliser des températures de réaction inférieures à celles employées pour la synthèse des phases $R_2Fe_{17}N_x$ est à relier à la plus faible stabilité des phases $RFe_{12-x}Mo_xN_y$ qui commencent à se décomposer à plus basse température. Le comportement des phases $RFe_{12-x}M_xN_y$ à la nitruration est cependant fortement dépendant de la stoechiométrie et de l'élément de substitution M. En particulier, Katter

a montré [17] que les phases au vanadium sont plus stables que les phases $R\text{Fe}_{11}\text{TiN}_x$ et se décomposent en RN et Fe- α uniquement pour des températures plus élevées. Katter a remarqué [17] que les phases au titane ont tendance à former une phase amorphe en réagissant avec l'azote, phase amorphe qui persiste jusqu'à environ 700°C. Nous n'avons pas, nous mêmes, observé cette phase amorphe, en revanche l'application des mêmes conditions de synthèse à deux échantillons, l'un $R(\text{FeMo})_{12}$ et l'autre $R(\text{FeTi})_{12}$, ne conduit pas au même résultat : le composé au molybdène est totalement nitruré tandis que le composé au titane n'a pas totalement réagi.

Tableau XI-1 : Paramètres de maille à 300K des composés $R(\text{FeTi})_{12}\text{D}_x$

	T_C (K)	a (Å)	c (Å)	M_s 4K ($\mu_B/\text{for.}$)	M_s 300K ($\mu_B/\text{for.}$)
$\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$	551	8,620	4,810	20,5	18,0
$\text{NdFe}_{11}\text{TiD}_{\approx 1}$	584	8,538	4,815	22,4	20,3
$\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$	563	8,538	4,799	10,5	11,7
$\text{TbFe}_{11}\text{TiD}_1$	593	8,544	4,801	11,3	12,1
$\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$	527	8,506	4,799	9,0	12,2
$\text{HoFe}_{11}\text{TiD}_{0,7}$	561	8,522	4,802	-	-
$\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$	500	8,467	4,770	11,0	14,6
$\text{TmFe}_{11}\text{TiD}_{0,7}$	529	8,494	4,787	11,1	15,1
$\text{YFe}_{11}\text{Ti}^*$	520	8,503	4,795	19,0	16,6
$\text{YFe}_{11}\text{TiH}_{1,2}^*$	567	8,511	4,794	19,1	17,5
$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}^*$	584	8,557	4,799	-	-
$\text{SmFe}_{11}\text{TiH}_{1,2}^*$	627	8,554	4,796	-	-

* d'après Zhang et Wallace [18]

III. Etude des hydrures $R(\text{FeTi})_{12}\text{H}_y$

III.a. Propriétés structurales

Les paramètres de maille des composés $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ que nous avons étudiés et de leurs hydrures sont rassemblés dans le tableau XI-1. Il faut noter ici que l'expansion du réseau cristallin lors de l'insertion d'hydrogène est quasiment isotrope, le rapport c/a restant constant. Le taux maximum d'hydrogène insérable dans le réseau est d'environ 1 atome par formule $R(\text{FeTi})_{12}$, cette valeur est conforme au 1,2 H/formule trouvé par Zhang et Wallace [18]. Dans cette structure, la quantité d'hydrogène insérable est beaucoup plus faible que dans les phases $R_2\text{Fe}_{17}$. Il faut noter que la structure 1/12

comporte plus de paires de substitution que la structure 2/17. Ainsi, la structure est plus compacte, elle est donc moins susceptible d'absorber de l'hydrogène. Enfin, nous savons que l'hydrogène est essentiellement attiré par la présence d'élément de terre rare, plus électropositif que les atomes de fer. La composition 2/17 comporte 10,5% d'atomes R contre 7,7% pour la composition 1/12. Il est donc normal que la structure type ThM_{12} soit moins propice au stockage de l'hydrogène.

III.b. Analyse des hydrures par diffraction neutronique

Nous avons effectué une étude par diffraction neutronique des hydrures $\text{TmFe}_{11}\text{TiD}_{0,7}$ et $\text{TbFe}_{11}\text{TiD}$ pour localiser l'hydrogène et mettre en évidence son influence sur la structure RFe_{11}Ti . Quelques traces d'impureté sont présentes dans ces alliages sous la forme d'un alliage de type hexagonal C14 de composition proche de TiFe_2 . L'analyse des spectres de diffraction révèle que le titane vient se substituer exclusivement sur le site 8i. Moze et al. [19], DeMooij et Buschow [20] et Obbade et al. [10] ont eux aussi observé que l'élément plus électropositif se situe sur le site 8i. L'affinement structural donne un taux de titane de 0,93 atome par formule, valeur légèrement inférieure à la composition $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$ mais en accord avec la présence d'une faible quantité de TiFe_2 , phase plus riche en titane.

III.c. Localisation de l'hydrogène

L'étude permet de localiser l'hydrogène dans le site interstitiel 2b en position (0,0,1/2). Le site s'apparente à un site octaédrique et comporte 6 voisins : quatre atomes de fer en position 8j et deux atomes de terre rare. Dans $\text{TbFe}_{11}\text{TiD}$ à 300K, on observe les distances atome d'hydrogène-atomes voisins suivantes : $d(\text{D-Tb}) = 2,40 \text{ \AA}$ et $d(\text{D-Fe}) = 1,92 \text{ \AA}$ alors que pour $\text{TmFe}_{11}\text{D}_{0,7}$, en raison de la contraction des lanthanides, ces distances sont réduites à $d(\text{D-Tm}) = 2,39 \text{ \AA}$ et $d(\text{D-Fe}) = 1,89 \text{ \AA}$.

Notons que dans les structures $\text{R}(\text{FeM})_{12}$, l'hydrogène s'insère dans le voisinage de l'élément R et possède un environnement octaédrique similaire à celui observé dans les phases R_2Fe_{17} . En comparant ces distances à celles observées sur le site octaédrique dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$, il apparaît que l'hydrogène est lié à l'atome R via des distances R-D plus courtes que pour les hydrures $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$. Cela s'explique par le fait que la structure type ThM_{12} contient plus de paires de substitution que la structure R_2Fe_{17} , elle est donc plus compacte. Concernant les distances Fe-D observées dans les phases RFe_{11}Ti , elles sont équivalentes à celles rencontrées sur le site octaédrique dans la structure R_2Fe_{17} .

La structure cristalline des composés RFe₁₁TiD_x est schématisée sur la figure XI-3. Les résultats des affinements structuraux sont présentés dans les tableaux XI-2 à XI-4. L'analyse par diffraction neutronique permet d'évaluer la quantité d'hydrogène insérée dans le réseau à 0,5 atome d'hydrogène par formule dans TmFe₁₁Ti et à 0,92 dans TbFe₁₁Ti. Ces valeurs sont en assez bon accord avec les mesures gravimétriques de 0,7 et 1 atome par formule. Le spectre de diffraction du composé TmFe₁₁TiD_{0,5} est représenté sur la figure XI-4.

Figure XI-3 : Représentation schématique de la structure R(FeTi)₁₂H_x

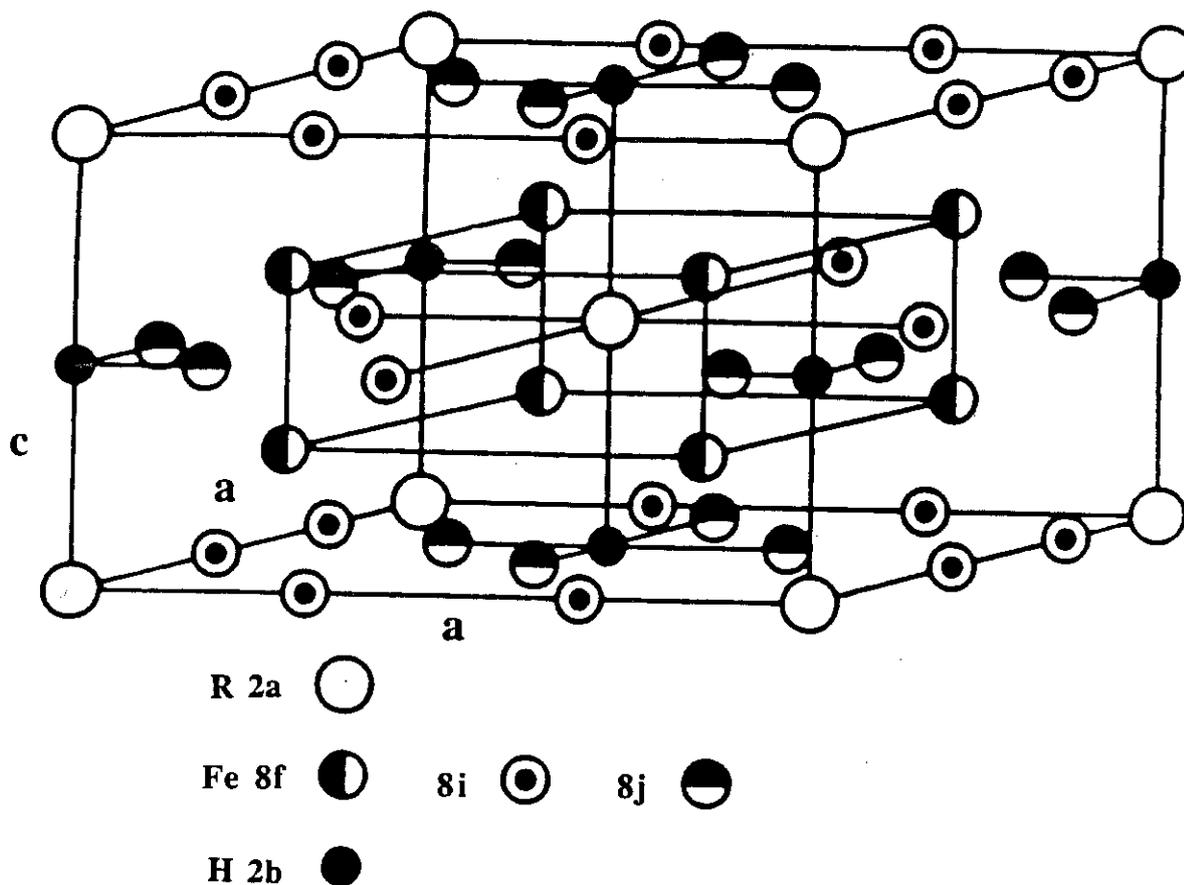


Tableau XI-2 : Paramètres structuraux de TmFe₁₁TiD_x à T= 300K

DN5 (I4/mmm) : (λ= 1,341Å) R_p= 5,3%; R_B= 5,5%; R_{wp}= 7,8%; R_M= 10,4%

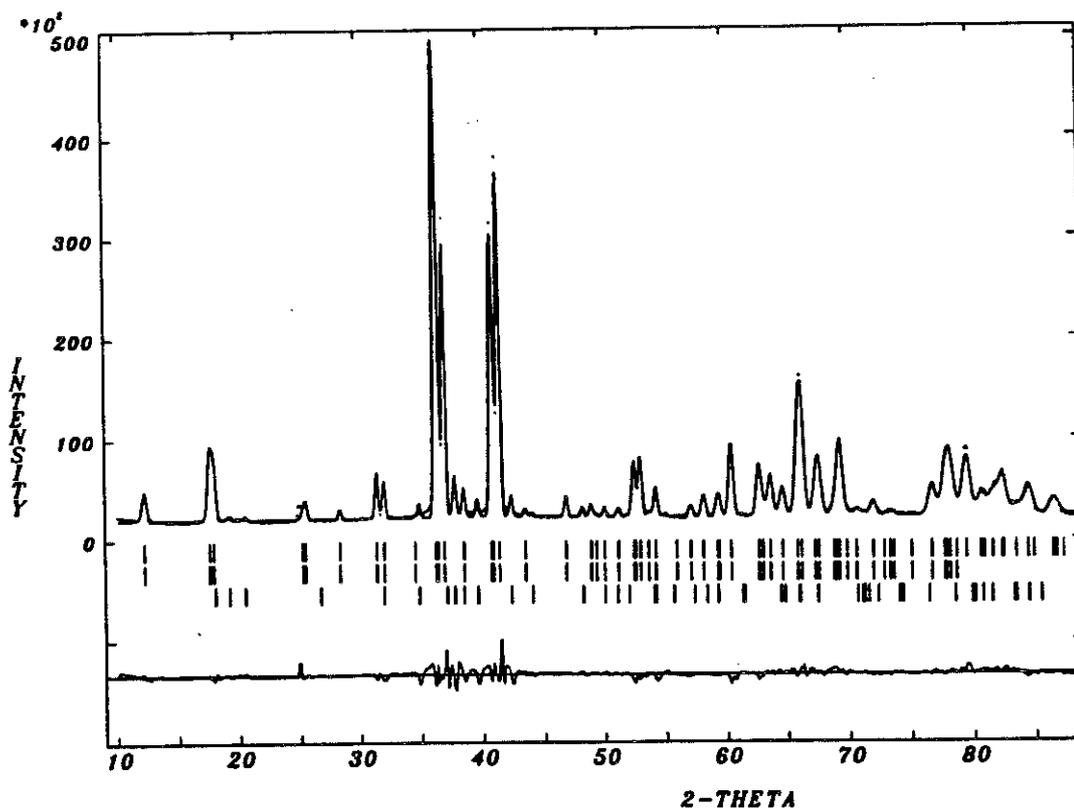
atome	position	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M _Z (μ _B)
Tm	2a	0	0	0	0,6	100	-1,2 (0,1)
Fe	8i	0,3527 (5)	0	0	0,6	77 (1)	2,8 (0,1)
Ti	8i	0,3527 (5)	0	0	0,6	23 (1)	-
Fe	8j	0,2775 (4)	0,5	0	0,6	100	2,5 (0,1)
Fe	8f	0,25	0,25	0,25	0,6	100	2,1 (0,1)
D	2b	0	0	0,5	2,4	92	-

Tableau XI-3 : Paramètres structuraux de TbFe₁₁TiD_x à T=300KD1A (I4/mmm) : ($\lambda = 2,579\text{\AA}$) R_p= 6,3%; R_B= 4,6%; R_{wp}= 9,5%; R_M= 9,1%

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)	θ (°)
Tb	2a	0	0	0	0,5	100	-6,0 (0,1)	134 (1)
Fe	8i	0,3581 (7)	0	0	0,5	76 (2)	1,9 (0,1)	134 (1)
Ti	8i	0,3581 (7)	0	0	0,5	24 (2)	-	134 (1)
Fe	8j	0,2753 (4)	0,5	0	0,5	100	1,9 (0,1)	134 (1)
Fe	8f	0,25	0,25	0,25	0,5	100	1,9 (0,1)	134 (1)
D	2b	0	0	0,5	2,4	92	-	-

Tableau XI-4 : Paramètres structuraux de TbFe₁₁TiD_x à T=4KD1A (I4/mmm) : ($\lambda = 3,111\text{\AA}$) R_p= 7,7%; R_B= 4,0%; R_{wp}= 11,1%; R_M= 5,6%

atome	site	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M (μ _B)	θ (°)
Tb	2a	0	0	0	0	100	-8,0 (0,1)	133 (1)
Fe	8i	0,3564 (7)	0	0	0	76 (2)	2,3 (0,1)	133 (1)
Ti	8i	0,3564 (7)	0	0	0	24 (2)	-	133 (1)
Fe	8j	0,2760 (5)	0,5	0	0	100	2,3 (0,1)	133 (1)
Fe	8f	0,25	0,25	0,25	0	100	2,3 (0,1)	133 (1)
D	2b	0	0	0,5	1,8	92	-	-

Figure XI-4 : Diagramme de diffraction neutronique du composé Tm(FeTi)₁₂D_{0,5} à 300K

III.d. Effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques

Les températures de Curie que nous avons mesurées pour les différents composés sont reportées dans le tableau XI-1. On observe que, pour les phases $R(\text{FeM})_{12}$ comme pour les composés R_2Fe_{17} , l'insertion d'hydrogène provoque une augmentation de la température de Curie. Cette augmentation peut être estimée pour les composés RFe_{11}Ti à environ 35-40K par atome d'hydrogène.

Nous avons réalisé des mesures d'aimantation entre 4,2 et 300K sur ces différents composés. Comme l'indique l'aimantation à saturation reportée dans le tableau XI-1, l'insertion d'hydrogène renforce l'aimantation à 300K mais aussi à 4,2K. Obbade [10] ainsi que Zhang et Wallace [18] ont étudié les composés à l'yttrium, en particulier les phases YFe_{11}Ti . Ils ont montré que, à 300K, le moment magnétique porté par le fer est de l'ordre de $1,5\mu\text{B}$ sur l'alliage et de $1,6\mu\text{B}$ sur l'hydrure correspondant. Le magnétisme du fer est donc augmenté par la présence d'hydrogène interstitiel. A 4,2K, utilisant les mesures d'Obbade, nous estimons le moment magnétique porté par le fer à environ $2\mu\text{B}$. C'est effectivement l'ordre de grandeur des moments magnétiques que nous avons obtenus par diffraction neutronique sur les hydrures comme $\text{TbFe}_{11}\text{TiD}_x$.

La diffraction neutronique montre que le moment magnétique de l'élément R reste substantiel à température ambiante. Ainsi, l'affinement du composé $\text{TbFe}_{11}\text{TiD}_x$ donne un moment de $6\mu\text{B}$ pour Tb à 300K contre $8\mu\text{B}$ à basse température. Enfin, rappelons que, comme l'a montré Obbade dans sa thèse, l'insertion d'hydrogène influence l'anisotropie magnétocristalline des atomes de fer. Le coefficient d'anisotropie K_1^{Fe} passe de 360 J/kg à 4,2K pour YFe_{11}Ti à 520 J/kg pour $\text{YFe}_{11}\text{TiH}_1$.

IV. Étude des nitrures $R(\text{FeMo})_{12}\text{N}_x$

Plusieurs auteurs [11,12,15,21-24] ont observé que l'insertion d'azote dans les composés $R(\text{FeM})_{12}$ provoque une augmentation de l'aimantation et de la température de Curie. Nous apportons ici une analyse structurale qui contribue à localiser l'azote et à comparer les nitrures aux hydrures de type $R(\text{FeM})_{12}$. Après avoir synthétisé les nitrures $\text{YFe}_{10,4}\text{Mo}_{1,6}\text{N}_{0,9}$ et $\text{NdFe}_{10,2}\text{Mo}_{1,8}\text{N}_{0,9}$, nous avons utilisé la diffraction neutronique pour déterminer le site d'insertion de l'azote. L'étude de ces composés a été entreprise sur l'instrument DN5 du réacteur Siloé du C.E.N.G.

L'analyse structurale conduit à une substitution du fer par le molybdène, s'effectuant exclusivement sur le site 8i. Ce résultat est en accord avec les études de

Wang et al. [25], Tomey et al. [26] et Buschow [8]. L'augmentation de volume induite par l'azote est d'environ 2,5% comme l'indiquent les tableaux XI-5 à XI-8. L'azote s'insère dans le site octaédrique 2b, il comporte donc deux éléments de terre rare et quatre atomes de fer en position 8j dans son environnement. Ce site interstitiel est le même que celui occupé par l'hydrogène dans les composés que nous avons étudiés. Ce site est presque saturé en atome d'azote conduisant à un taux de 0,8 et 0,9 N/formule contre 1 N/formule pour un remplissage total. La structure des composés $R(\text{FeMo})_{12}\text{N}$ est représentée sur la figure XI-5.

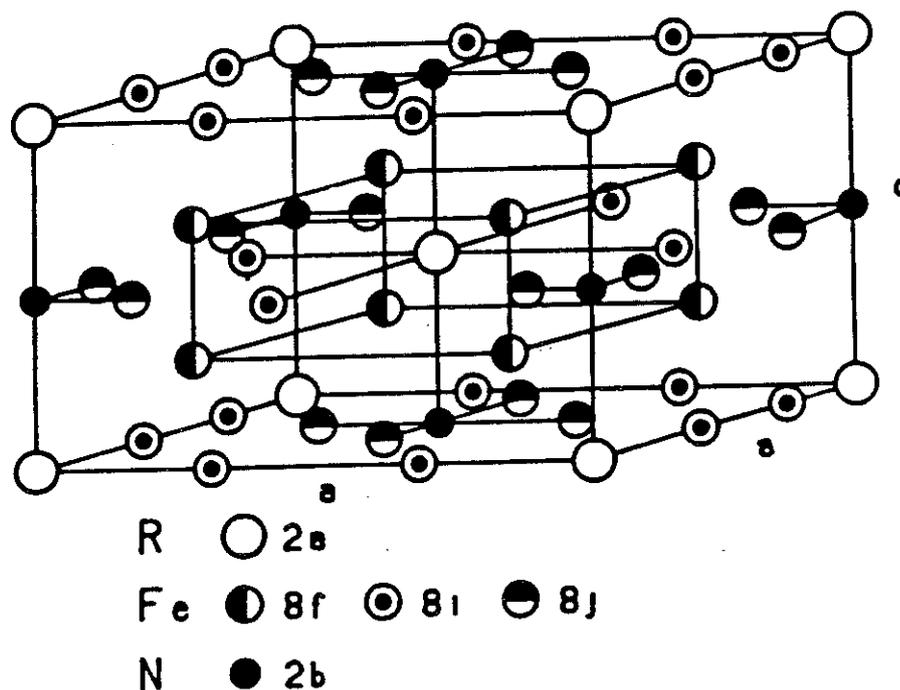


Figure XI-5 : Représentation schématique de la structure $R(\text{FeTi})_{12}\text{N}$

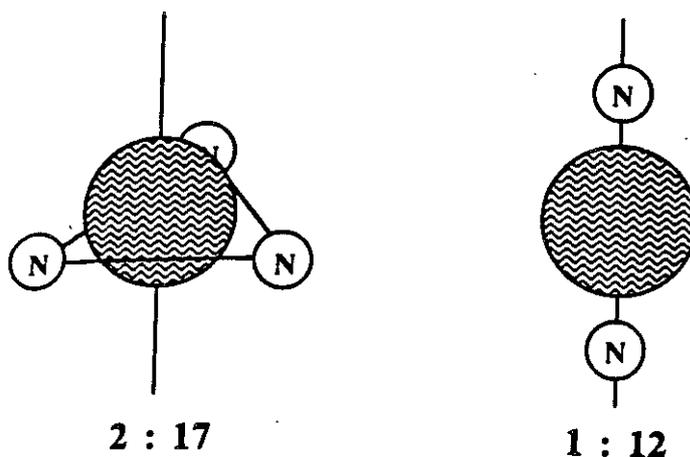


Figure XI-6 : Représentation schématique de l'environnement local de l'atome R dans les composés $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ et $R(\text{FeTi})_{12}\text{N}$

Tableau XI-5 : Paramètres structuraux de YFe_{10,4}Mo_{1,6}N_{0,9} à T=300KDN5 (I4/mmm) : ($\lambda = 2,50 \text{ \AA}$) R_p = 10,4%; R_B = 2,1%; R_{wp} = 8,7%; R_M = 4,4%

atome	position	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M _Z (μB)
Tb	2a	0	0	0	0,5	100	-
Fe	8i	0,363 (1)	0	0	0,5	54 (5)	1,9 (0,1)
Ti	8i	0,363 (1)	0	0	0,5	46 (5)	-
Fe	8j	0,275 (1)	0,5	0	0,5	100	1,1 (0,1)
Fe	8f	0,25	0,25	0,25	0,5	100	1,6 (0,1)
N	2b	0	0	0,5	1,0	0,8 (1)	-

Tableau XI-6 : Paramètres structuraux de YFe_{10,4}Mo_{1,6}N_{0,9} à T=4KDN5 (I4/mmm) : ($\lambda = 2,50 \text{ \AA}$) R_p = 9,8%; R_B = 1,7%; R_{wp} = 8,5%; R_M = 3,8%

atome	position	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M _Z (μB)
Tb	2a	0	0	0	-	100	-
Fe	8i	0,362 (1)	0	0	-	54 (5)	2,2 (0,3)
Ti	8i	0,362 (1)	0	0	-	46 (5)	-
Fe	8j	0,278 (1)	0,5	0	-	100	2,1 (0,2)
Fe	8f	0,25	0,25	0,25	-	100	1,4 (0,1)
N	2b	0	0	0,5	0,4	0,8 (1)	-

Tableau XI-7 : Paramètres structuraux de NdFe_{10,2}Mo_{1,8}N_{0,8} à T=300KDN5 (I4/mmm) : ($\lambda = 2,50 \text{ \AA}$) R_p = 10%; R_B = 2,1%; R_{wp} = 8,5%; R_M = 2,2%

atome	position	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M _Z (μB)
Nd	2a	0	0	0	0,5	100	2,7 (0,2)
Fe	8i	0,3628 (9)	0	0	0,5	62 (3)	2,0 (0,3)
Ti	8i	0,3628 (9)	0	0	0,5	38 (3)	-
Fe	8j	0,277 (1)	0,5	0	0,5	100	1,7 (0,3)
Fe	8f	0,25	0,25	0,25	0,5	100	1,9 (0,2)
N	2b	0	0	0,5	1,0	0,8 (2)	-

Tableau XI-8 : Paramètres structuraux de NdFe_{10,2}Mo_{1,8}N_{0,8} à T=4,2KDN5 (I4/mmm) : ($\lambda = 2,50 \text{ \AA}$) R_p = 9,7%; R_B = 8,5%; R_{wp} = 2,1%; R_M = 3,0%

atome	position	x	y	z	B (Å ²)	n (%)	M _Z (μB)
Nd	2a	0	0	0	-	100	3,5 (0,2)
Fe	8i	0,3622 (9)	0	0	-	62 (3)	2,3 (0,3)
Ti	8i	0,3622 (9)	0	0	-	38 (3)	-
Fe	8j	0,279 (1)	0,5	0	-	100	2,1 (0,3)
Fe	8f	0,25	0,25	0,25	-	100	2,2 (0,2)
N	2b	0	0	0,5	0,4	0,8 (2)	-

Les distances fer-azote sont courtes, 1,88 et 1,92 Å respectivement dans YFe_{10,4}Mo_{1,6}N_{0,9} et NdFe_{10,2}Mo_{1,8}N_{0,9}, indiquant une forte liaison entre le métalloïde et les quatre atomes de fer en position 8j. Les distances R-N observées à 300K sont d(Y-N) = 2,39 et d(Nd-N) = 2,42 Å. L'azote s'insère pour les composés R(FeM)₁₂ dans un site pseudo octaédrique similaire à celui observé pour les phases R₂Fe₁₇, comportant quatre atomes de fer et deux atomes R en premiers voisins.

Signalons que l'insertion d'azote dans la structure $R(\text{FeM})_{12}$ ne modifie pratiquement pas les distances Fe-Fe les plus courtes (entre atomes 8f) contrairement à ce qui est observé sur les composés R_2Fe_{17} .

Tableau XI-9 : Paramètres de maille à 300K des composés $R(\text{FeMo})_{12}\text{N}_x$

	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)
YFe _{10,6} Mo _{1,4}	8,534	4,787	349
YFe _{10,6} Mo _{1,4} N _{0,9}	8,665	4,801	360
NdFe _{10,2} Mo _{1,8}	8,595	4,791	354
NdFe _{10,2} Mo _{1,8} N _{0,8}	8,646	4,852	363

Les liaisons Fe-N sont aussi fortes dans les deux structures mais l'azote est plus fortement lié à l'atome R dans les composés $R(\text{FeMo})_{12}\text{N}$ que dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ où la distance est de 2,5Å environ. En conséquence, le site d'insertion est plus petit dans les composés $R(\text{FeM})_{12}$ que dans les composés de type R_2Fe_{17} .

C'est cette liaison courte R-N qui, dans les composés $R(\text{FeM})_{12}$, provoque une modification profonde du champ cristallin agissant sur l'élément R. D'après les calculs de Li et Cadogan [27], l'insertion d'azote dans NdFe₁₁Ti provoque un changement de signe du coefficient de champ cristallin A_2^0 qui passe de -30 à +370 Ka_0^{-2} dans le système NdFe₁₁TiN. Cette modification de l'environnement de l'élément R induit un changement de direction d'aimantation facile, qui est dans le plan (001) pour NdFe₁₁Ti et devient parallèle à c pour NdFe₁₁TiN [17,22,27,28].

Signalons que l'effet de l'azote sur les structures $R(\text{FeM})_{12}$ est de rendre le coefficient A_2^0 positif alors que dans les structures R_2Fe_{17} l'insertion d'azote conduit à l'effet contraire. Cette différence est due à un environnement différent de l'élément R dans les deux structures. Dans les structures $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, l'azote est situé dans le plan de base (001) de la structure, tandis que dans les composés $\text{R}_2(\text{FeM})_{12}\text{N}$, il est situé selon l'axe \bar{c} , c'est-à-dire perpendiculairement au plan (001) - voir figure XI-6. L'azote étant plus électro-négatif que les éléments de terre rare, Li et Cadogan [27] ont proposé un modèle de transfert électronique de l'élément R vers les orbitales N-2p. Ce modèle permet de rendre compte qualitativement de l'évolution de A_2^0 lors de l'insertion d'azote.

Nous avons vu que, dans les structures R_2Fe_{17} , l'insertion d'azote favorise un axe d'aimantation facile selon [001] pour les éléments R dont le coefficient de Stevens α_J est positif (Sm, Tm, Er, Yb). En revanche, dans les structures $R(\text{FeM})_{12}$, l'axe [001] est favorisé pour les nitrures où R possède un coefficient de Stevens $\alpha_J < 0$ (ex : Nd). Enfin, l'hydrogène et l'azote ont un effet inverse sur l'anisotropie magnétocristalline des

phases R_2Fe_{17} et ceci à site d'insertion identique. On peut s'attendre à ce qu'il en soit ainsi sur les structures $\text{R}(\text{FeM})_{12}$ et que l'hydrogène rende le coefficient A_2^0 de l'atome R, encore plus négatif.

V. Conclusion

Nous avons synthétisé des composés $\text{R}(\text{FeM})_{12}$ puis y avons inséré l'hydrogène et l'azote. Dans les composés $\text{R}(\text{FeM})_{12}$, l'insertion d'interstitiel (H ou N) permet d'améliorer notablement l'aimantation et la température de Curie. Notre étude par diffraction neutronique révèle que ces deux éléments interstitiels s'insèrent dans le site pseudo-octaédrique à proximité de l'élément de terre rare. Le titane ou le molybdène se substituent au fer exclusivement sur le site $8i$ confirmant des études antérieures. L'environnement de l'interstitiel a été discuté et comparé à celui rencontré dans les composés R_2Fe_{17} . On observe que les liaisons fer-atome interstitiel sont équivalentes dans les structures $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{Z}$ et dans $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ ($Z = \text{H}$ ou N). En revanche, les liaisons entre l'interstitiel et l'élément de terre rare sont plus courtes dans les composés $\text{R}(\text{FeM})_{12}$, ce qui laisse augurer d'un effet marqué sur le champ cristallin. Cette modification causée par l'interstitiel est inverse de celle observée sur les composés R_2Fe_{17} . Cela s'explique par un environnement de la terre rare différent dans les deux structures. On peut noter également l'influence de l'interstitiel sur l'anisotropie magnétocristalline du fer.

Références:

- 1 : J. V. FLORIO, R. E. RUNDLE et A. I. SNOW, *Acta Cryst.* **5**, (1952) 449-457.
- 2 : B. P. HU, H. S. LI et J. M. D. COEY, *J. Appl. Phys.* **67**, 9 (1990) 4338-4840 .
- 3 : K. H. J. BUSCHOW, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, (1991) 79-89 .
- 4 : H. S. LI et J. M. D. COEY, Magnetic properties of ternary rare earth transition compounds, *Handbook of magnetic materials*, Vol. 6. Chap 1, Ed. K. H. J. BUSCHOW, Elsevier, (1991).
- 5 : O. I. BODAK et D. O. BEREZUYK, *Dopov. Akad. Nauk URSS, A.* (1981) 82-83 .
- 6 : M. GUERAMIAN, Université de Genève (Suisse), Thèse (1991).
- 7 : M. GUERAMIAN, K. YVON et F. HULLIGER, *J. Less-Comm. Met.* **175**, (1991) 321-330 .
- 8 : K. H. J. BUSCHOW et D. B. de MOOIJ, *Concerted European Action on Magnets (C.E.A.M.)*, Ed. J. M. D. COEY, I.V. MITCHELL D. GIVORD, I.R. HARRIS et R. HANITSCH, Elsevier, London (1989).
- 9 : O. S. ZARECHNUYK et P. I. KRIPYAKEVICH, *Sov. Phys. Crystallog.* **7**, (1963) 436-446 .
- 10 : S. OBBADE, Université de Grenoble (France), Thèse (1991).
- 11 : M. ANAGNOSTOU, C. CHRISTIDES et D. NIARCHOS, *Sol. State Comm.* **78**, 8 (1991) 681-684 .
- 12 : Y.-C. YANG, X.-D. ZHANG, L.-S. KONG, Q. PAN, S.-L. GE, J.-L. YANG, Y.-F. DING, B.-S. ZHANG, C.-T. YE et L. JIN, *Sol. State Comm.* **78**, 4 (1991) 313-316 .
- 13 : Y.-C. YANG, S.-L. GE, X.-D. ZHANG, L.-S. KONG, Q. PAN, J.-L. YANG, B.-S. ZHANG, Y.-F. DING et C.-T. YE, *Science in China.* **34**, 2 (1991) 113 .
- 14 : L. X. LIAO, Z. ALTOUNIAN et D. H. RYAN, *J. Appl. Phys.* **70**, 10 (1991) 6006-6008 .
- 15 : Y. Z. WANG et G. C. HADJIPANAYIS, *J. Appl. Phys.* **70**, 10 (1991) 6009-6011 .
- 16 : L. SCHULTZ, C. KUHRT, J. WECKER, K. SCHNITZKE et M. KATTER, BREU-CT 91 rapport interne . (1991) .
- 17 : M. KATTER, Université de Vienne (Autriche), Thèse (1991).
- 18 : L. Y. ZHANG et W. E. WALLACE, *J. Less-Comm. Met.* **149**, (1989) 371-376
- 19 : O. MOZE, L. PARETI, M. SOLZI et W. I. F. DAVID, *Solid State Comm.* **66**, 5 (1988) 465-469 .
- 20 : D. B. de MOOIJ et K. H. J. BUSCHOW, *J. Less-Comm. Met.* **136**, (1988) 207.

- 21 : M. ANAGNOSTOU, C. CHRISTIDES, M. PISSAS et D. NIARCHOS, J. Appl. Phys. 70, 10 (1991) 6012-6014 .
- 22 : Y. C. YANG, X. D. ZHANG, L. S. KONG, Q. PAN et S. L. GE, Sol. State Comm. 78, 4 (1991) 317-320 .
- 23 : Y. Z. WANG, G. C. HADJIPANAYIS, A. KIM, D. J. SELLMYER et W. B. YELON, J. Magn. Magn. Mater. 104-107, (1992) 1132-1134 .
- 24 : Q.-N. QI, Y. P. Li et J. M. D. COEY, J. Phys.: Condens. Matter. 4, (1992) 8209-8220 .
- 25 : Y. Z. WANG, G. C. HADJIPANAYIS, Z. X. TANG, W. B. YELON, V. PAPAETHYMIU, A. MOUKARIKA et D. J. SELLMYER, à paraître dans J. Magn. Magn. Mat. (1993) .
- 26 : E. TOMEY, M. BACMANN, D. FRUCHART, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. GIGNOUX et E. PALACIOS, in European Magnetic Material and Applications conf., Kosice, à paraître dans IEEE, (1993),
- 27 : H.-S. LI et J. M. CADOGAN, J. Magn. Magn. Mater. 109, (1992) L153-L158.
- 28 : Y.-C. YANG, X.-D. ZHANG, L.-S. KONG, Q. PAN et S.-L. GE, Appl. Phys. Lett. 58, 18 (1991) 2042-2044 .

Conclusion

Notre étude montre que l'insertion d'interstitiel dans les structures de composés intermétalliques à base de fer renforce la température de Curie des phases de type $R_2Fe_{14}B$, $R(FeM)_{12}$, ou $ThFe_{11}C_x$. L'étude structurale révèle que cet effet est souvent relié à l'augmentation des distances interatomiques en particulier Fe-Fe, induite par la présence d'éléments interstitiels dans la structure. Cette conséquence stérique de l'insertion d'élément léger est plus forte pour le carbone ou l'azote, plus gros, que celle observée avec l'hydrogène.

Dans la structure $Nd_2Fe_{14}B$, l'hydrogène interstitiel a un effet prononcé sur l'aimantation et la température de Curie, cependant son effet sur l'anisotropie de chaque site de terre rare s'équilibre conduisant à une stabilité de la température de réorientation. Notre étude révèle que dans ce composé, l'hydrogène est inséré exclusivement dans des sites tétraédriques. Nous avons montré que le schéma de remplissage des sites interstitiels dans $Nd_2Fe_{14}B$ est différent de celui observé pour $Ho_2Fe_{14}B$. L'insertion d'hydrogène dans cette structure conduit à une nette diminution de l'anisotropie magnétique de $Nd_2Fe_{14}B$.

Dans les composés $ThFe_{11}C_x$, le carbone est un élément essentiel pour stabiliser une structure de type $BaCd_{11}$. Suite à la résolution structurale de ces composés, nous en avons déterminé le domaine de stabilité. Le carbone occupe un site octaédrique proche du thorium, son insertion contribue à augmenter la température de Curie. Inversement, à basse température, l'aimantation du composé tend à diminuer lorsque la concentration en carbone augmente ce qui s'explique par de plus fortes liaisons fer-carbone et un plus faible moment magnétique observé sur les atomes de fer proches voisins du carbone. Dans ce nouveau composé la compétition entre l'anisotropie magnétocristalline de deux sous-réseaux de fer conduit à une réorientation des moments magnétiques lorsque l'on abaisse la température, passant de l'axe [001] au plan (001). L'influence du carbone sur l'anisotropie magnétique est importante comme l'indique l'évolution de la température de réorientation de spin observée par mesure d'aimantation et de susceptibilité alternative.

Dans les structures de type $ThMn_{12}$ à forte concentration en fer, notre étude révèle que l'hydrogène et l'azote sont insérés sur le même site cristallographique octaédrique. Cette structure est donc idéale pour comparer l'effet individuel de l'hydrogène et de l'azote. L'augmentation volumique du réseau après insertion est faible, de même que l'effet sur l'aimantation. Contrairement à ce que l'on a observé sur les

composés R_2Fe_{17} , dans la structure $R(FeM)_{12}$ l'insertion d'interstitiel modifie sensiblement l'anisotropie magnétique du réseau de fer. Le champ cristallin perçu par l'élément de terre rare, est également modifié par l'élément interstitiel, cette modification est inverse de celle observée dans R_2Fe_{17} , ce qui s'interprète dans le modèle de Coehoorn en tenant compte de la localisation différente des interstitiels dans les deux structures.

Signalons qu'aucun des composés étudiés précédemment n'offrent de propriétés intrinsèques aussi intéressantes que les matériaux $Sm_2Fe_{17}N_3$ ou $Sm_2Fe_{17}C_3$ que nous avons étudiés dans la partie A de ce mémoire.

**PARTIE D : RELATIONS ENTRE
ENVIRONNEMENT LOCAL ET
MOMENT MAGNÉTIQUE LOCAL
DANS LES COMPOSÉS A BASE DE
FER**

Introduction

Dans nos études précédentes, nous avons montré que les moments magnétiques pouvaient avoir, pour une même structure, des valeurs très différentes d'un site de fer à l'autre. Nous discutons ici l'influence de l'environnement atomique sur l'amplitude des moments magnétiques des atomes de fer dans diverses structures de composés riches en fer. Les phases que nous avons étudiées au cours de ce travail: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, R_2Fe_{17} , $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ ($\text{Z}=\text{H}, \text{C}$ ou N) et $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ y sont analysées, mais nous nous penchons aussi sur le magnétisme d'autres composés intermétalliques ou sur celui d'alliages binaires fer-métalloïde.

L'effet de l'environnement sur le magnétisme local est analysé successivement à la lumière de trois paramètres :

- le nombre de voisins, l'existence éventuelle de liaisons "majeures",
- le volume atomique estimé par un calcul de cellule de Wigner-Seitz,
- la présence de métalloïde (B,C,N...) dans le proche voisinage des atomes de fer.

Nous voyons qu'il est possible d'établir des relations entre ces trois paramètres et l'amplitude des moments magnétiques observés localement sur les sites de fer. En testant ces relations pour de nombreux composés de structures différentes nous montrons qu'elles ont un caractère général.

Chapitre XII : Influence de la symétrie de l'environnement sur le magnétisme local du fer

Introduction

La plupart des nouveaux composés à base d'éléments de terre rare et de métaux de transition possèdent une structure cristalline et des environnements atomiques locaux étroitement liés aux phases de Franck et Kasper [1,2]. Dans leur étude, Franck et Kasper mettent en évidence des environnements à 12, 14, 15 et 16 atomes voisins. Ces quatre coordinations sont construites à partir d'un polyèdre de 12 voisins ayant à leur tour 5 voisins communs avec l'atome central. En ajoutant 2, 3 ou 4 voisins supplémentaires, on passe d'un environnement à 12 voisins ($NC = 12$) à un environnement à 14, 15 ou 16 voisins respectivement. Les polyèdres de coordination $NC = 14, 15, 16$ possèdent alors des atomes ayant six premiers voisins en commun avec l'atome central. Les lignes joignant ces environnements locaux particuliers (à 6 voisins) sont nommées "major ligand lines" par Franck et Kasper, qui se sont aperçus que ces lignes forment des "squelettes" dans les structures cristallines.

Bennett, Melamud, Pearson et Watson ont observé [3,4] que des lignes de liaisons majeures (major ligand lines) existent dans la structure $R_2Fe_{14}B$ ainsi que dans d'autres composés intermétalliques. Ils ont montré que l'existence de ces environnements particuliers, composés de lignes de liaisons majeures, pouvait influencer les propriétés magnétiques des composés intermétalliques. Par exemple, Watson et al. ont observé que dans la structure $Mn-\alpha$ [5,6] les sites ayant un environnement avec des lignes de liaisons majeures sont porteurs de moments magnétiques tandis que les sites sans ligne de liaisons majeures ne portent pas de moment magnétique significatif. Par la suite, ces auteurs ont montré que dans les composés Nd_2Fe_{17} [4] et $Nd_2Fe_{14}B$ [3] les atomes de fer situés sur les sites ayant des lignes de liaisons majeures ont les moments magnétiques les plus forts, sites 6c et 8j2 dans les structures Nd_2Fe_{17} et $Nd_2Fe_{14}B$ respectivement. Ceci n'est pas spécifique des composés au néodyme mais peut se généraliser à toutes les phases R_2Fe_{17} et $R_2Fe_{14}B$. Nous allons tester cette relation entre les lignes de liaisons majeures et les moments magnétiques locaux sur d'autres composés avant de tenter sa généralisation.

II. Rappel sur les polyèdres de Voronoï (environnement atomique local)

Une caractéristique importante de l'environnement local d'un atome est son polyèdre de Voronoï, aussi nommé cellule de Wigner-Seitz ou de Dirichlet. Plusieurs informations peuvent être tirées de la construction de ces polyèdres dont :

- le nombre de coordination qui se déduit du nombre de faces du polyèdre,
- le nombre de voisins communs à deux atomes voisins est donné par le nombre de côtés de la face communs à ces deux atomes,
- le volume occupé par l'atome dans la structure étudiée peut être estimé par le volume atomique de cette cellule de Voronoï.

Il est d'usage [7] de symboliser un polyèdre de Voronoï (ou cellule atomique de Wigner-Seitz) en utilisant une notation de type (a,b,c,d...) où a représente le nombre de faces à trois côtés de ce polyèdre, b le nombre de faces à quatre côtés, c le nombre de faces à cinq côtés etc.... Ainsi, le polyèdre de Franck et Kasper correspondant à l'environnement à 12 voisins est noté (0,0,12,0) puisque ce polyèdre comporte 12 faces à 5 côtés. Ce polyèdre et quelques autres exemples sont représentés figure XII-1.

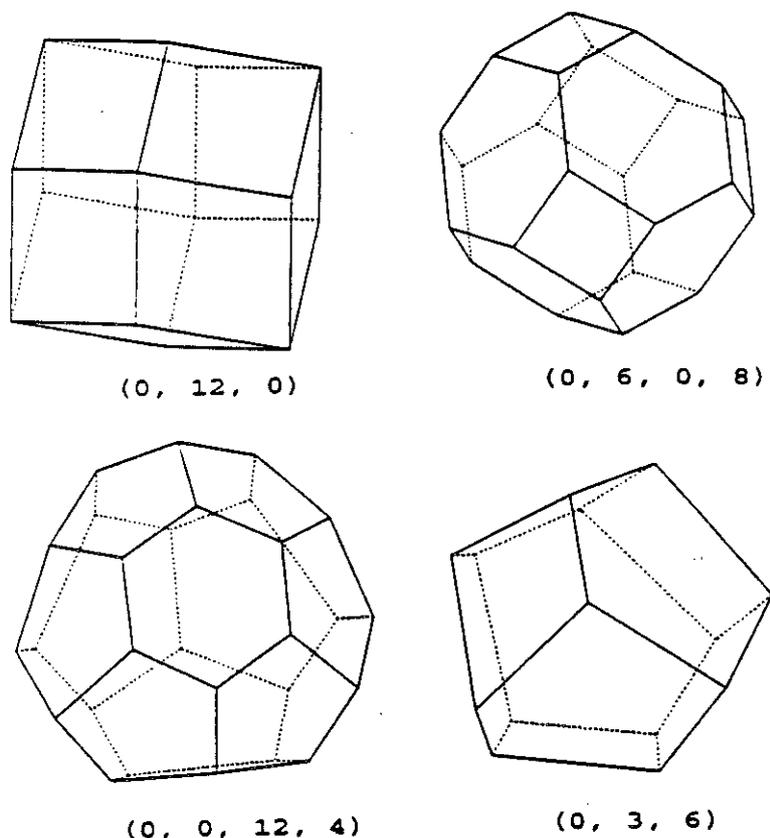


Figure XII-1: Exemples de polyèdres de Voronoï : Structure cubique faces centrées (0,12,0); cubique centré (0,6,0,8); un environnement de Frank et Kasper (0,0,12,4), et une cellule de Bernal (0,3,6)

Traditionnellement, les polyèdres de Voronoï sont construits en traçant les plans bissecteurs entre l'atome central et les atomes voisins. Cette technique ne prend pas en compte la différence éventuelle de rayon entre les atomes voisins. Une technique développée par Fischer et al. [8] permet cependant de pallier cet inconvénient. Dans notre étude, les calculs des cellules de Wigner-Seitz ont été faits à l'aide d'un programme initialement développé par Gelato [9] dont le principe est de calculer les plans "médiants" entre l'atome central et ses premiers voisins. L'ensemble de ces plans forme alors un polyèdre ou cellule de Wigner-Seitz autour de l'atome central. L'équation utilisée pour déterminer la position des plans "médiants" est celle de Fischer et al. [8] :

$$\text{Dist} = (D^2 + R_0^2 - R_i^2) / 2D \quad (\text{XII-1})$$

où R_0 est le rayon de l'atome central, R_i est le rayon du i ème voisin et D la distance de l'origine à cet atome voisin [8-10]. Nous utiliserons par la suite de manière indifférente les termes polyèdre de Voronoï, cellule atomique ou cellule de Wigner-Seitz pour décrire cette construction géométrique.

Utilisant les notations des polyèdres de Voronoï, l'existence de directions à six voisins (lignes de liaisons majeures) dans un environnement se traduit par l'écriture (0,0,12,2), (0,0,12,3) et (0,0,12,4) pour les environnements de Franck et Kasper respectivement à 14, 15 et 16 voisins.

Nous avons représenté sur la figure XII-2 les polyèdres de Voronoï des sites 8j2 et 6c des structures $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $R_2\text{Fe}_{17}$ respectivement. On peut noter sur ces polyèdres la présence de directions à six voisins ce qui est caractéristique de l'existence de lignes de liaisons majeures.

III. Carbures, nitrures et hydrures de phases $R_2\text{Fe}_{17}$

Dans les chapitres précédents nous avons montré que les composés ternaires de formule $R_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ ($0 < x < 3$ et $Z = \text{C}$ ou N) possèdent une structure cristalline étroitement liée à celle des phases $R_2\text{Fe}_{17}$, que R soit un élément de terre rare, le thorium ou l'yttrium. Nous avons remarqué que, dans les phases $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, le plus fort moment magnétique mesuré sur un site de fer (de l'ordre de $3\mu_B$), est observé sur la paire de substitution (dumbbell). Ce site (6c) est précisément celui qui est situé sur une ligne de liaisons majeures, son polyèdre de Voronoï est schématisé sur la figure XII-2.

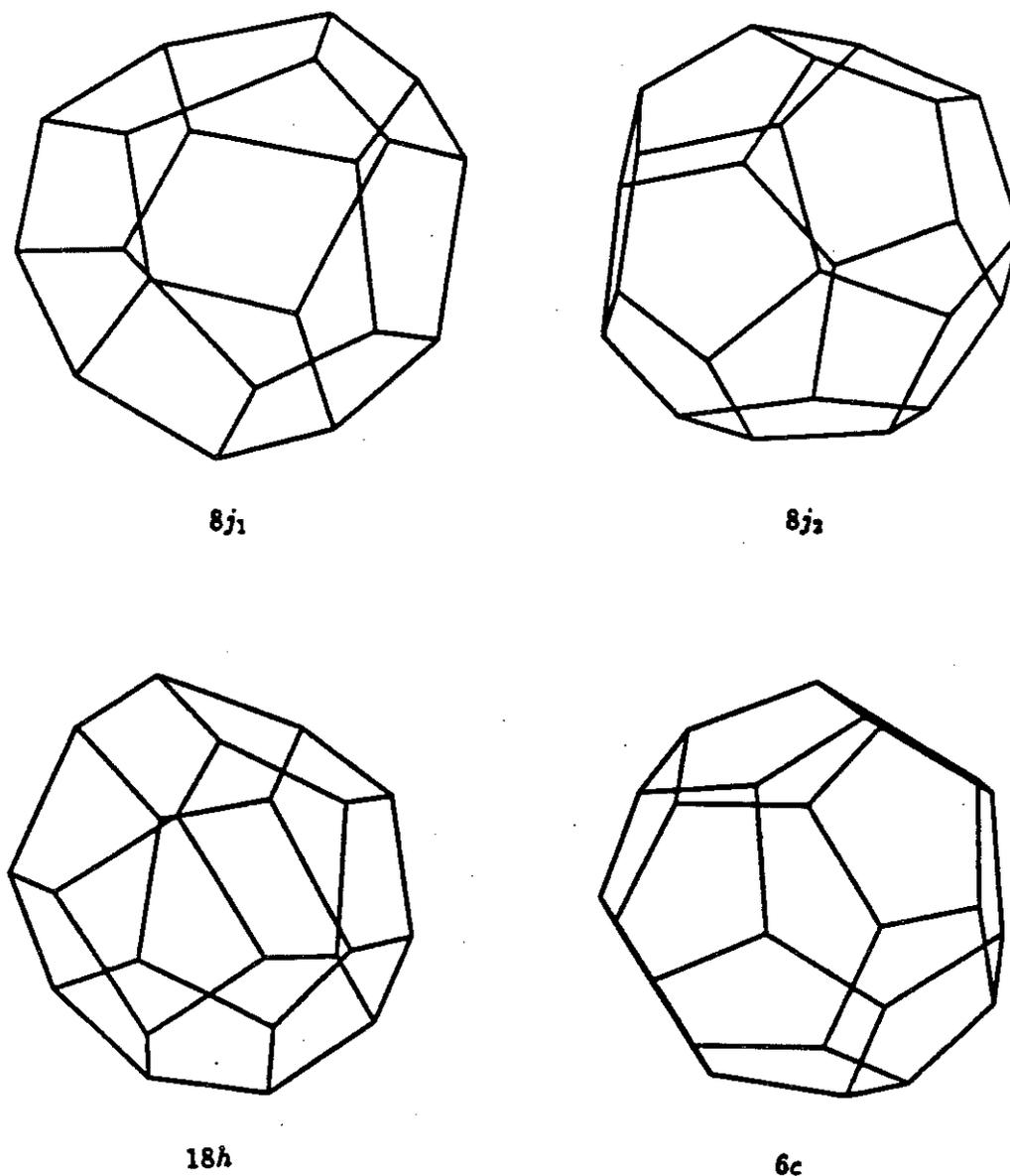


Figure XII-2 : Polyèdres de Voronoï des sites $8j_2$ dans la structure $R_2Fe_{14}B$ et $6c$ dans la structure R_2Fe_{17} .

Nos analyses par diffraction neutronique montrent que, sur les nitrures $Th_2Fe_{17}N_3$ [11], $Ce_2Fe_{17}N_3$, $Nd_2Fe_{17}N_3$ [12] et $Pr_2Fe_{17}N_3$, comme sur les carbures $Ce_2Fe_{17}C_x$, $Nd_2Fe_{17}C_x$, $Pr_2Fe_{17}C_x$ et $Ho_2Fe_{17}C_x$ [13], la paire de substitution porte à chaque fois le moment magnétique le plus fort parmi les sites de fer. Cet effet n'est donc pas lié à la nature de l'élément de terre rare R, c'est un effet purement structural qui doit être relié à la présence de ces lignes de liaisons majeures. Rappelons que l'étude des hydrures a montré que le plus fort moment magnétique de fer rencontré dans les structures $R_2Fe_{17}H_x$ est aussi observé sur ce site $6c$.

La relation entre moment magnétique local et ligne de liaisons majeures remarquée par Watson et al. [4] sur le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ est donc applicable aux phases $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ et ceci quels que soient l'élément R allié et l'interstitiel utilisé.

On peut se demander si cette relation est spécifique des structures R_2Fe_{17} et $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou si elle est vérifiée pour d'autres structures intermétalliques. Pour répondre à cette question, nous allons tester cette relation sur d'autres composés intermétalliques à base de fer.

IV. Composés de type $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$

Les phases $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ possèdent comme nous l'avons vu une structure dérivant de celle de la phase BaCd_{11} [14,15]. Dans cette structure, le site de fer 4b possède un environnement à 14 voisins de type (0,0,12,2), il est donc sur une ligne de liaisons majeures. Les données de diffraction neutronique ne nous ont pas permis d'affiner séparément les moments magnétiques sur chaque site de fer. Cependant l'étude par spectroscopie Mössbauer [16] a révélé que le site de fer 4b porte le plus fort champ hyperfin confirmant sur cette structure la relation entre ligne de liaisons majeures et fort moment magnétique.

V. Structure type ThMn_{12}

Dans la structure ThMn_{12} , le site de fer 8i a un environnement de type (0,0,12,2), comme l'illustre la figure XII-3, il est le seul [17] à se situer sur une ligne de liaisons majeures. Bien que cette phase ne soit pas stable avec le fer, elle peut être stabilisée par substitution d'un métal 3d plus électropositif. On obtient alors un composé de formule $\text{R}(\text{FeM})_{12}$ avec $M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mo}...$ La spectroscopie Mössbauer effectuée par Hu et al. [18,19] sur les phases $\text{R}(\text{FeTi})_{12}$ a montré que le plus fort champ hyperfin correspond au site 8i. Le même résultat a été obtenu sur les phases voisines $\text{YFe}_{10}\text{V}_2$, $\text{YFe}_{10}\text{Cr}_2$ et $\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2$ [19,20].

Étudiant les composés $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ et $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_x$, Wang et al. [21] ont aussi observé le plus fort champ hyperfin sur ce site 8i. Enfin, des résultats similaires ont récemment été obtenus sur d'autres composés de type $\text{R}(\text{FeMo})_{12}$, $\text{R}(\text{FeMo})_{12}\text{N}_x$ [22] ou $\text{RFe}_{11}\text{TiN}$ [20].

Les calculs de bandes menés sur les phases $\text{RFe}_{11}\text{TiN}$ [23] s'accordent avec les mesures expérimentales [20,24] pour confirmer un plus fort moment magnétique sur les sites Fe (8i). Les études actuellement parues concernant les carbures $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{C}$ [20,25] montrent elles aussi que le site de fer 8i, ayant un environnement à liaisons

majeures, est porteur du plus fort moment magnétique observé dans ces composés. Donc, cette relation entre ligne de liaisons majeures et fort moment magnétique se vérifie aussi sur les composés intermétalliques de type ThMn_{12} ou dérivés.

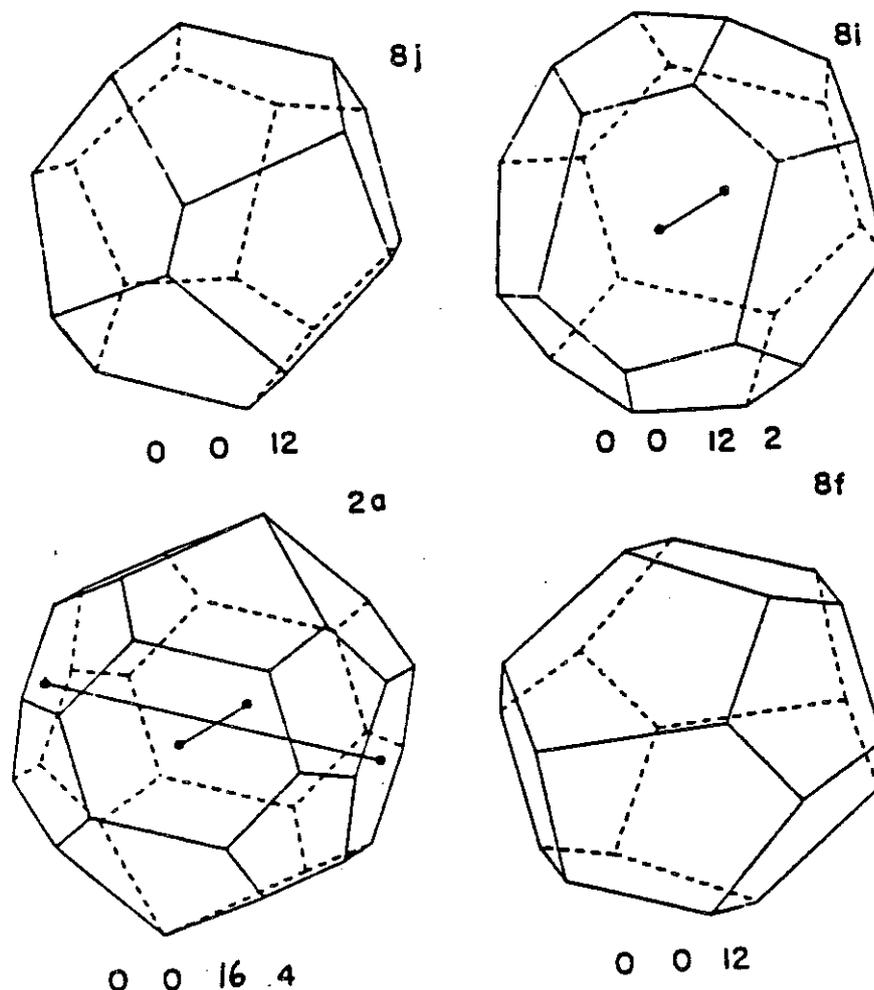


Figure XII-3 : Polyèdres de Voronoï des sites atomiques dans la structure type ThMn_{12}

VI. Discussion

Des lignes de liaisons majeures sont observées dans de nombreux composés intermétalliques : $\text{R}(\text{FeM})_{12}$, $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{Z}_x$ ($\text{Z} = \text{H}, \text{C}$ ou N), $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, R_2Fe_{17} , $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_x$ ($\text{Z} = \text{H}, \text{C}$ ou N), $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ ou pour $\alpha\text{-Mn}$ [5,6]. Pour tous ces composés, les sites de fer situés sur des lignes de liaisons majeures sont porteurs de forts moments magnétiques. Cette observation est confirmée par les études d'effet Mössbauer comme par les analyses de diffraction neutronique. Nous avons montré que la relation notée par Melamud et al. [17] entre "ligand" majeur et fort moment est généralisable à d'autres composés que $\text{Mn-}\alpha$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et se vérifie pour nombre de composés.

Pourquoi ces lignes auraient-elles une telle influence sur les moments magnétiques locaux des atomes de fer ?

Le fort moment magnétique observé sur le site 6c de la structure R_2Fe_{17} a été attribué à l'existence d'un moment orbital débloqué [26] qui s'ajouterait au spin. Une interprétation similaire est avancée pour les composés R_2Fe_{14B} : dans leurs calculs, Spuznar et al. [27] ont estimé la contribution du moment orbital à $0,15\mu_B$ environ sur les sites 4c et 8j₂ des structures Y_2Fe_{17} et Y_2Fe_{14B} respectivement.

Les sites atomiques ayant une ligne de liaisons majeures possèdent une ligne directrice à six voisins au lieu de cinq -voir figure XII-2- Autour de cette direction, les voisins sont donc repoussés à de plus longues distances de l'atome central, ce qui selon Watson, Bennett et Melamud [4] augmente notablement le volume atomique disponible pour cet atome central mais aussi rend ce site anisotrope et susceptible de porter un moment orbital non nul.

Comme ces sites particuliers possèdent un volume atomique plus grand que les autres, ce facteur (comme nous le verrons dans le chapitre XIV) favorise encore un moment magnétique fort.

Références :

- 1: F. C. FRANK et J. S. KASPER, *Acta Cryst.* 11, (1958) 184-190 .
- 2: F. C. FRANK et J. KASPER, *Acta Cryst.* 12, (1959) 483-499 .
- 3: R. E. WATSON, M. MELAMUD et L. H. BENNETT, *J. Appl. Phys.* 61, 8 (1987) 3580-3582 .
- 4: R. E. WATSON, L. H. BENNETT et M. MELAMUD, *J. Appl. Phys.* 63, 8 (1988) 3136-3138 .
- 5: R. E. WATSON et L. H. BENNETT, *Script. Metall.* 19, (1985) 535-538 .
- 6: L. H. BENNETT, R. E. WATSON et W. B. PEARSON, *J. Magn. Magn. Mat.* 54-57, (1986) 1537-1538 .
- 7: L. H. BENNETT et R. E. WATSON, *Phys. Rev. B.* 35, 2 (1987) 845-847 .
- 8: W. FISCHER, E. KOCH et E. HELLNER, *Neues Jahrb. Mineral. Montash.*, (1971) 227-237.
- 9: L. GELATO, *J. Appl. Cryst.* 14, (1981) 151-153 .
- 10: B. J. GELLATLY et J. L. FINNEY, *J. Non-Crystalline Solids.* 50, (1982) 313-329 .
- 11: O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, J. DEPORTES et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys. Cond. Matter.* 5, (1993) 5481-5490 .
- 12: O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX et D. FRUCHART, *J. Alloys. Comp.* 190, (1992) 129-135 .
- 13: O. ISNARD et al., accepté pour publication. (1993) .
- 14: T. H. JACOBS, G. J. LONG, O. PRINGLE, F. GRANDJEAN et K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* 70, 10 (1991) 5983-5985 .
- 15: O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys.: Condens. Matter.* 4, (1992) 6367-6374 .
- 16: G. L. CAER, B. MALAMAN, O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, accepté pour publication dans *Hyperfine interactions*. (1993) .
- 17: M. MELAMUD, L. H. BENNETT et R. E. WATSON, *J. Appl. Phys.* 61, 8 (1987) 4246-4248 .
- 18: B.-P. HU, H.-S. LI, J. P. GAVIGAN et J. M. D. COEY, *J. Phys.: Condens. Matter.* 1, (1989) 755-770 .

- 19: H. S. LI et J. M. D. COEY, Magnetic properties of ternary rare earth transition compounds, dans Handbook of magnetic materials, Vol. 6, Chap 1, Ed. K. H. J. BUSCHOW, (1991).
- 20: Q.-N. QI, Y. P. Li et J. M. D. COEY, J. Phys.: Condens. Matter. 4, (1992) 8209-8220 .
- 21: Y. Z. WANG, G. C. HADJIPANAYIS, Z. X. TANG, W. B. YELON, V. PAPAETHYMIU, A. MOUKARIKA et D. J. SELLMYER, à paraître dans J. Magn. Magn. Mat. (1993) .
- 22: E. TOMEY, O. ISNARD, A. FAGAN, C. DESMOULINS, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX et D. FRUCHART, J. Alloys Comp. 191, (1993) 233-238 .
- 23: Y. P. LI et J. M. D. COEY, Solid State Comm. 81, 7 (1992) 447-449 .
- 24: Z. W. Li, X. Z. ZHOU et A. H. MORRISH, J. Phys.: Cond. Matter. 4, (1992) 10409-10420 .
- 25: S. ASANO, S. ISHIDA et S. FUJII, Physica B. 190, (1993) 155-168 .
- 26: B. KEBE, Université de Grenoble (France) Thèse (1983).
- 27: B. SPUZGAR, W. E. WALLACE et J. SPUZGAR, Phys. Rev. B. 36, 7 (1987) 3782-3790 .

Chapitre XIII : Liaison fer-métalloïde et magnétisme local du fer

Introduction

Parmi les nouveaux composés intéressants pour la fabrication d'aimants permanents, la plupart sont des composés à forte concentration en fer : 82% dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 90% dans R_2Fe_{17} , 77% dans $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ou $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$. Dans les chapitres précédents nous avons montré que les effets de l'élément métalloïde sur les propriétés physiques des composés intermétalliques sont multiples. Nous ne discutons ici que l'effet local de l'élément métalloïde sur le moment magnétique des atomes de fer voisins. Lines a montré [1] que, dans les métaux ferromagnétiques, le magnétisme du fer était très sensible à la présence d'élément métalloïde dans son environnement. La comparaison avec les phases binaires fer-métalloïde nous éclaire sur le comportement de ces nouveaux composés. Nous étudions successivement l'influence de l'azote, du carbone et du bore sur le magnétisme local du fer.

Pour chaque élément métalloïde, notre analyse débute par un rappel des caractéristiques des composés binaires fer-métalloïde dont les structures cristallines sont généralement plus simples. Puis nous comparons leurs caractéristiques avec celles des matériaux magnétiques ternaires : $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, $\text{R}_2(\text{FeM})_{12}\text{N}_x$, $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$, $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{C}_x$ ou $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et discutons de l'influence du métalloïde sur le magnétisme du fer dans toutes ces structures.

II. Analyse des nitrures de fer

II.a. Nitrures binaires

Dans les structures Fe_4N ou Fe_{16}N_2 [2,3] l'azote est situé dans un site octaédrique entouré par six atomes de fer. Une représentation schématique de ces structures est donnée respectivement sur les figures XIII-1 et XIII-2.

II.a.1. Fe_4N

Les études de diffraction neutronique [4] et de spectrométrie Mössbauer [5] menées sur Fe_4N s'accordent pour évaluer les moments magnétiques des atomes de fer à 2 et $3\mu_B$ pour le site 3c et 1a respectivement - Tableau XIII-1 -. Les calculs récents de

structure de bande [6] mènent aux mêmes résultats. Une forte corrélation est observée entre les distances Fe-N et le moment porté sur l'atome de fer. Comme l'indique le tableau XIII-1, le plus faible moment magnétique est observé sur le site de fer 3c, celui qui est le plus proche de l'azote. Cet effet est généralement attribué à une forte liaison Fe-N et analysé en terme d'hybridation Fe(d)-N(p) [7].

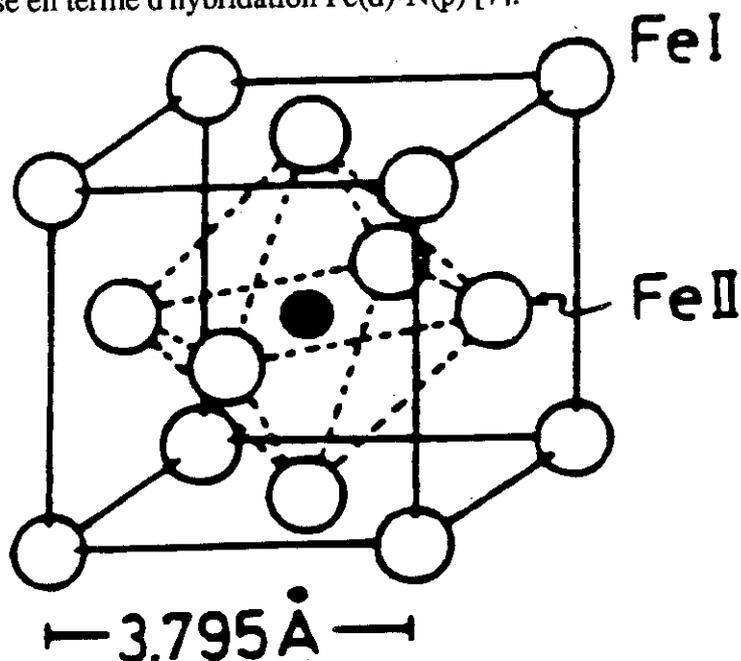


Figure XIII-1 : Représentation schématique de la structure Fe₄N

Tableau XIII-1 : Environnement et moments magnétiques locaux dans les composés γ -Fe, Fe₄N et Fe₃N

	γ -Fe	Fe ₄ N			Fe ₃ N
	Fd3m	Pm3m [4,8]			
site	Fe (4a)	Fe (1a)	Fe (3c)	N (1b)	Fe
n.f. ^o	12	12	14	6	-
W-S* (Å ³)	12,32	13,69	12,54	3,43	-
W-S** (Å ³)	12,32	13,69	12,92	2,30	-
$\Delta(W-S)/(W-S) (\times 10^3)$	-	111	48,7	-	-
d(Fe-N) (Å)	-	3,29	1,90	-	1,92
M _{Fe} (μ_B)	0,7[9]	3,0[5]	2,0[5]	-	1,94 [10]
M _{Fe calc} (μ_B) [6]	-	3,07	2,03	-	1,95

^o Nombre de faces du polyèdre de coordination

* Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_N = 0,92\text{Å}$.

** Volume calculé à partir de $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_N = 0,72\text{Å}$.

II.a.2. Fe_{16}N_2

Pour Fe_{16}N_2 , les calculs de bande [6,11-13] donnent aussi des moments magnétiques très différents d'un site de fer à l'autre - voir tableau XIII-2-. Le plus fort moment, de l'ordre de $3\mu_B$, est calculé pour le site 4d qui se trouve être le plus éloigné de l'azote. Des moments magnétiques plus faibles ($\approx 2\mu_B$) sont attendus sur les sites 4e et 8h qui sont les proches voisins de N. L'interprétation de cette réduction du moment magnétique par la présence d'azote à proximité n'est cependant pas unique. Zhou et al. [14] l'attribuent à de fortes interactions entre les orbitales N-2p et Fe-4s, tandis que Ishida et al. [13] l'ont analysé en terme d'hybridation entre les états 3d du fer et les états de valence de l'azote.

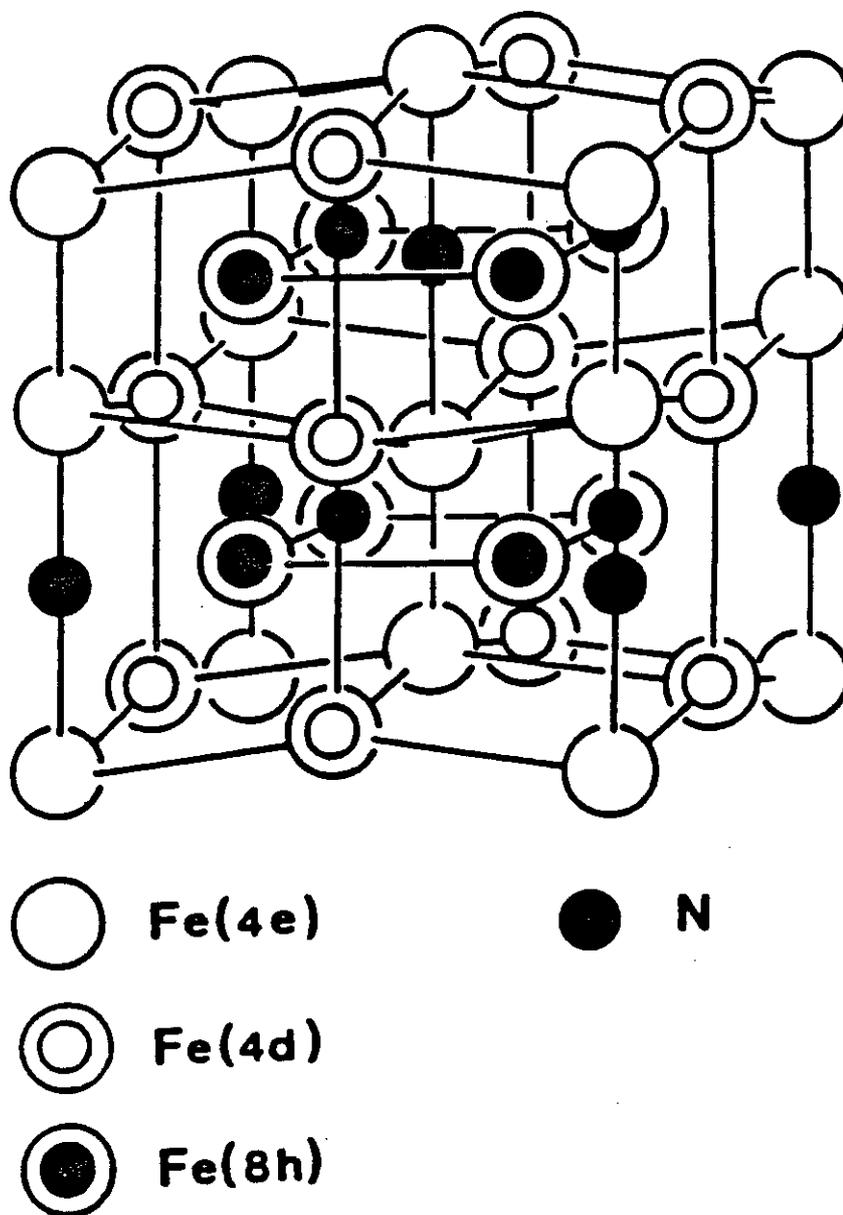


Figure XIII-2 : Représentation schématique de la structure Fe_{16}N_2 .

Tableau XIII-2 : Environnement et moments magnétiques locaux dans le composé Fe_{16}N_2 (I4/mmm)

site	Fe (4d)	Fe (4e)	Fe (8h)	N (2a)
n.f. [°]	14	14	15	6
W-S* (\AA^3)	12,98	11,67	12,33	4,31
d(Fe-N) (\AA)	3,26	1,95	2,02	-
M _{Fe} (μ_B) [13]	2,91	1,96	2,28	-
M _{Fe} (μ_B) [6]	2,83	2,27	2,25	-

[°]Nombre de faces du polyèdre de coordination

*Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{\text{Fe}} = 1,26\text{\AA}$ et $r_{\text{N}} = 0,92\text{\AA}$.

II.a.3. Fe_3N

Dans la structure du composé Fe_3N il n'existe qu'un seul site de fer - figure XIII-3. Comme l'indique le tableau XIII-1, les distances Fe-N sont courtes ($1,92\text{\AA}$), laissant augurer d'un moment magnétique faible. La diffraction neutronique, les mesures d'aimantation [10,15] comme les calculs de bandes s'accordent pour évaluer le moment magnétique à environ $1,9\mu_B$ par atome de fer confirmant ainsi l'effet de l'azote sur le magnétisme du fer.

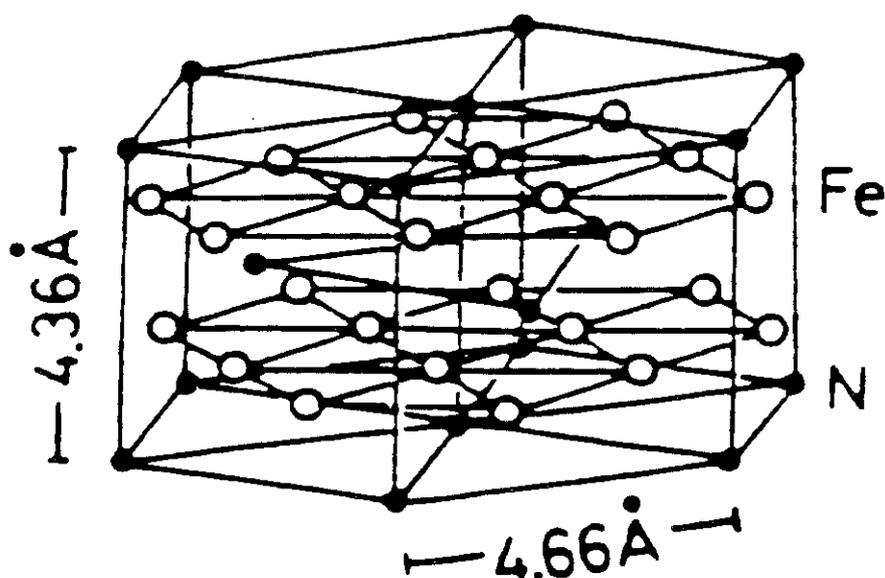


Figure XIII-3 : Représentation schématique de la structure du composé Fe_3N

II.b. Nitrures de fer ternaires

II.b.1 R₂Fe₁₇N₃

Nous avons vu au cours du chapitre IV que les phases R₂Fe₁₇N₃ possèdent aussi des moments magnétiques locaux fort différents d'un site de fer à l'autre. Nous avons observé que le plus faible moment magnétique était porté par les atomes de fer premiers voisins de l'azote, tandis que les atomes de fer plus éloignés possèdent des moments plus élevés - voir tableau XIII-3. Nos analyses par diffraction neutronique [16,17] ont depuis été confirmées par des études de spectroscopie Mössbauer [18,19] et des calculs de bandes [20]. Le résultat est général et ne dépend pas de la nature de l'élément R utilisé.

Tableau XIII-3 : Environnement et moments magnétiques locaux dans les composés R₂Fe₁₇N₃ (R $\bar{3}$ m)

	Nd (6c)	Fe (6c)	Fe (9d)	Fe (18f)	Fe (18h)	N(9e)
x=0,0						-
F-K *	(0,0,12,8)	(0,0,12,2)	(0,0,12,0)	(0,1,10,2)	(0,0,12,0)	-
n.f. ‡	20	14	12	13	12	-
W-S*** (Å ³)	31,74	12,29	11,25	11,73	12,09	-
X= 3,0						
W-S*** (Å ³)	32,20	12,76	11,92	11,76	12,49	3,76
$\Delta(W-S)/(W-S)$ (x10 ³)	14,5	38,2	59,5	2,5	33,1	-
n.f. ‡	23	14	12	13	13	6
d(Fe-N) (Å)	-	3,97	3,30	1,92	1,94	-
MFe** (μ_B) [17]	-	3,2(2)	2,4(2)	2,2(2)	1,9(1)	-
h.f.(Fe) (kOe) •	-	370	340	312	290	-

* Caractéristiques du polyèdre de coordination.

**Les moments magnétiques sont ceux déterminés sur le composé isotype Ce₂Fe₁₇N₃

***Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{Nd} = 1,82\text{Å}$, $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_N = 0,92\text{Å}$.

‡ Nombre de faces du polyèdre de coordination

• Valeurs déterminées pour Y₂Fe₁₇N₃[18,21]

II.b.2. R(FeM)₁₂N_x

Concernant les phases R(FeM)₁₂N_x, la même tendance est observée -tableau XIII-4. Le site 8j qui se trouve à 1,9 Å de N porte le plus faible moment magnétique observé dans cette structure. Cet effet a été observé par diffraction neutronique [22] et correspond aux calculs de bande effectués en particulier par Asano et al. [23] ou Li et Coey [24]. Les études par effet Mössbauer [25,26] conduisent aussi à un faible champ hyperfin sur le site Fe(8j) qui selon les auteurs n'est pas toujours le plus faible.

En résumé, les nitrures de fer ternaires présentent comme les nitrures binaires un moment magnétique faible sur les sites de fer voisins de l'azote.

Tableau XIII-4 : Environnement et moments magnétiques locaux dans le composé NdFe_{10,2}Mo_{1,8}N_x (I4/mmm)

site	Nd (2a)	Fe (8f)	Fe, Mo (8i)	Fe (8j)	N (2b)
x=0 F-K	(0,0,16,4)	(0,0,12,0)	(0,0,12,2)	(0,0,12,0)	-
n.f. ^a	20	12	14	12	-
W-S* (Å ³)	31,32	11,66	13,06	12,15	-
h.f.(Fe) (kOe)[26]	-	168	266	212	-
x=0,8 n.f. ^a	22	12	14	13	6
W-S* (Å ³)	31,03	12,06	13,44	11,94	3,48
W-S** (Å ³)	31,32	12,06	13,44	12,11	2,56
Δ(W-S)/(W-S) (x10 ³)	0,0	34,3	29,1	-3,3	-
d(Fe-N) (Å)	-	3,28	3,95	1,91	-
M _{Fe} (μ _B)[22]	-	2,2	2,3	2,1	-
h.f.(Fe) (kOe)[26]	-	191	296	246	-
M _{Fe} calc ^o (μ _B)[27]	-	1,59	2,05	1,7	-

^aNombre de faces du polyèdre de coordination

Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de r_{Nd} = 1,82Å, r_{Fe} = 1,26Å, r_{Mo} = 1,39Å, r_N = 0,92Å(*) et r_N = 0,75Å(**).

^oValeurs issues de calculs de structure de bande sur Y(Fe₁₁Ti)C

III. Analyse des carbures de fer

III.a. Carbures binaires

III.a.1. Fe₃C

La cémentite, représentée figure XIII-4, comporte deux sites différents de fer, tous deux à environ 2Å du carbone [28,29]. Le champ hyperfin mesuré est alors le même sur ces deux sites [30,31] cf. tableau XIII-5. Les résultats de diffraction neutronique [29] sont en accord avec la spectroscopie Mössbauer et fournissent un moment magnétique moyen de 1,8μ_B/Fe. Notons que, conformément aux courtes distances Fe-C rencontrées dans cette structure cémentite, le moment magnétique observé est faible.

Tableau XIII-5 : Environnement et moments magnétiques locaux dans le composé Fe₃C (Pnma)

site	Fe (4c)	Fe (8d)	C (4c)
n.f. [°]	20	14	9
W-S* (Å ³)	12,48	10,69	2,36
d(Fe-N) (Å)			
1 ^{er} voisins	1,988	2,035	-
2 ^{eme} voisins	2,85	2,37	-
<M _{Fe} > (μ _B) [29]	1,8	1,8	-
h.f.(Fe) (kOe) [31]	247	247	-
M _{Fe} (μ _B) [32]	1,98	1,74	

<M_{Fe}> moment magnétique moyen d'après [29], [°]Nombre de faces du polyèdre de coordination.

*Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de r_{Fe} = 1,26Å et r_C = 0,914Å.

III.a.2 Fe₅C₂

Le composé Fe₅C₂, aussi nommé carbure de Hägg, possède une structure cristalline dérivant de celle de la cémentite [33,34] -voir figure XIII-5. La structure de Fe₅C₂ comporte trois sites de fer cristallographiquement différents. L'analyse par spectroscopie Mössbauer menée par Le Caer et al. [31] a montré que les champs hyperfins sont notablement différents d'un site à l'autre - voir tableau XIII-6. Dans cette structure cristalline, les premières distances Fe-C sont les mêmes pour tous les sites de fer (≈2Å). Cependant, le nombre d'atomes de carbone premiers voisins est très différent selon le site de fer :

- le site 8f₁ n'ayant que 2 voisins C à 2Å porte le plus fort moment,
- le site 8f₂ possède trois voisins C à 2Å et un à 2,22Å, ce qui du point de vue du magnétisme conduit à un champ hyperfin moyen (voir tableau XIII-6),
- le site 4e a l'environnement le plus riche en carbone avec quatre liaisons fortes d(Fe-C) = 2Å, il est caractérisé par le plus faible champ hyperfin.

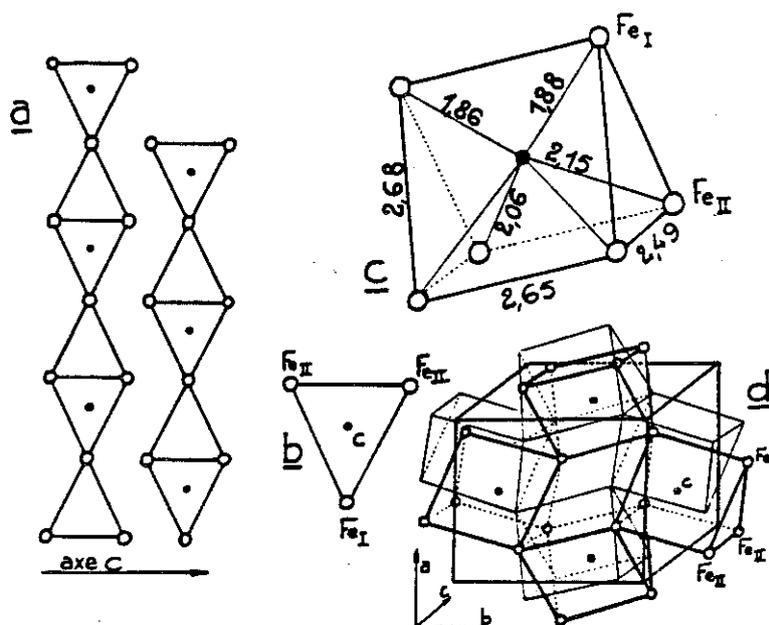


Figure XIII-4 : a et b: Structure schématique de Fe₃C; c : Distances interatomiques
d : Motif cristallin de Fe₃C [33]

Tableau XIII-6 : Environnement et moments magnétiques locaux dans le composé Fe₅C₂ (C2/c)

site	Fe (4e)	Fe (8f ₁)	Fe (8f ₂)	C (8f)
n.f. ^o	14	16	15	9
W-S* (Å ³)	10,77	11,90	11,61	4,23
W-S** (Å ³)	11,40	12,28	11,99	3,16
d(Fe-C) (Å)[33]				
1 ^{er} voisins	2,07	1,98	1,98	-
2 ^{eme} voisins	2,08	2,62	2,22	-
3 ^{eme} voisins	2,08	2,91	3,61	-
h.f.(Fe) (kOe)[31]	134	252	220	-

^oNombre de faces du polyèdre de coordination

*Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_C = 0,914\text{Å}$.

**Volume calculé à partir de $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_C = 0,71\text{Å}$.

III.b. Composés ternaires

III.b.1. $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$

Concernant les nouvelles phases de type $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$, l'analyse par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe [35] a révélé une dispersion importante des champs hyperfins selon le site de fer. Comme l'indique le tableau XIII-7, le champ le plus faible est observé sur la position 32i qui est la plus proche du carbone. Les sites 4b et 8d, plus éloignés du métalloïde, portent un moment magnétique nettement plus fort. La réduction du moment du fer par les liaisons Fe-C est donc vérifiée sur cette structure.

Tableau XIII-7 : Environnement et moments magnétiques locaux dans le composé $\text{ThFe}_{11}\text{C}_{1,8}$ ($I4_1/amd$)

site	Th (4a)	Fe (4b)	Fe (8d)	Fe (32i)	C (8c)
F-K ^o	(0,0,20,2)	(0,0,12,2)	(0,0,12,0)	(0,0,12,0)	-
n.f. ²	26	14	12	13	6
W-S* (Å^3)	33,24	13,82	11,97	11,95	4,0
d(Fe-C) (Å)	-	3,57	3,33	1,90	-
M_{Fe} (μ_B) [35]	-	3,21	3,04	2,33	-

^oEnvironnement de la cellule de coordination dans la structure type BaCd_{11} .

²Nombre de faces du polyèdre de coordination dans $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$

*Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{\text{Th}} = 1,80\text{Å}$, $r_{\text{Fe}} = 1,26\text{Å}$ et $r_{\text{C}} = 0,914\text{Å}$.

III.b.2. $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$

Nous avons observé un comportement similaire pour les carbures $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ pour lesquels les sites 18f et 18h (12j et 12k en symétrie hexagonale) portent le moment le plus faible observé dans cette structure pour un atome de fer. Les distances Fe-C et les moments magnétiques obtenus pour les composés $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ [36] sont rassemblés à titre d'exemple dans le tableau XIII-8. La diffraction neutronique nous a permis de confirmer ce résultat pour de nombreux composés avec $R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Nd}$ ou Th . Notons que les moments obtenus sur les sites 18f et 18h sont semblables à ceux observés sur les sites les plus proches du carbone dans les structures Fe_3C et Fe_5C_2 . Autre similitude, les distances Fe-C les plus courtes sont voisines dans les trois structures. Rappelons que la hiérarchie des moments magnétiques que nous avons obtenue par diffraction neutronique a été confirmée par spectroscopie Mössbauer [21] sur toute la série $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{\approx 3}$.

Tableau XIII-8 : Environnement et moments magnétiques locaux dans les composés $R_2Fe_{17}C_x$ ($R \bar{3} m$)

x		Th (6c)	Fe (6c)	Fe (9d)	Fe (18f)	Fe (18h)	C (9e)
x=0,0							
	F-K *	(0,0,12,8)	(0,0,12,2)	(0,0,12,0)	(0,1,10,2)	(0,0,12,0)	-
	n.f. ^o	20	14	12	13	12	-
	W-S** (Å ³)	31,82	12,29	11,27	11,74	12,085	-
x=1,2		31,45	12,41	11,62	11,28	11,94	3,80
	W-S** (Å ³)						
	$\Delta(W-S)/(W-S)$ (x10 ³)	-0,6	17,1	42,6	-24,7	10,0	-
	d(Fe-C) (Å) [36]	-	3,90	3,25	1,87	1,95	-
	M _{Fe} (μ _B)	-	2,9(2)	2,4(2)	2,0(1)	1,8(1)	-
x=3		-	2,95	2,5	2,1	1,7	-
	M _{Fe} calc (μ _B) [21]						
	n.f. ^o	23	14	12	13	13	6

*Caractéristiques du polyèdre de coordination .

^oNombre de faces du polyèdre de coordination.

**Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{Th} = 1,80\text{Å}$, $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_C = 0,914\text{Å}$.

III.b.3. $R(FeM)_{12}C_x$

Les carbures de type $R(FeM)_{12}C_x$ étant apparus récemment, il y a moins d'études les concernant qui sont actuellement disponibles. Cependant, le carbone occupe ici le même site que l'azote dans les composés $R(FeM)_{12}N_x$ et l'on peut s'attendre à un effet similaire pour ces deux éléments métalloïdes. C'est ce que semblent confirmer les récents calculs de bandes [23] qui prédisent un moment magnétique plus faible sur le site Fe(8j), proche du carbone.

Les carbures ternaires précédents ont un comportement analogue à celui des binaires, de faibles moments étant observés sur les atomes de fer voisins du carbone. Après avoir étudié l'effet de l'azote et du carbone sur le moment magnétique local du fer, il convient d'analyser celui d'un autre élément métalloïde, le bore.

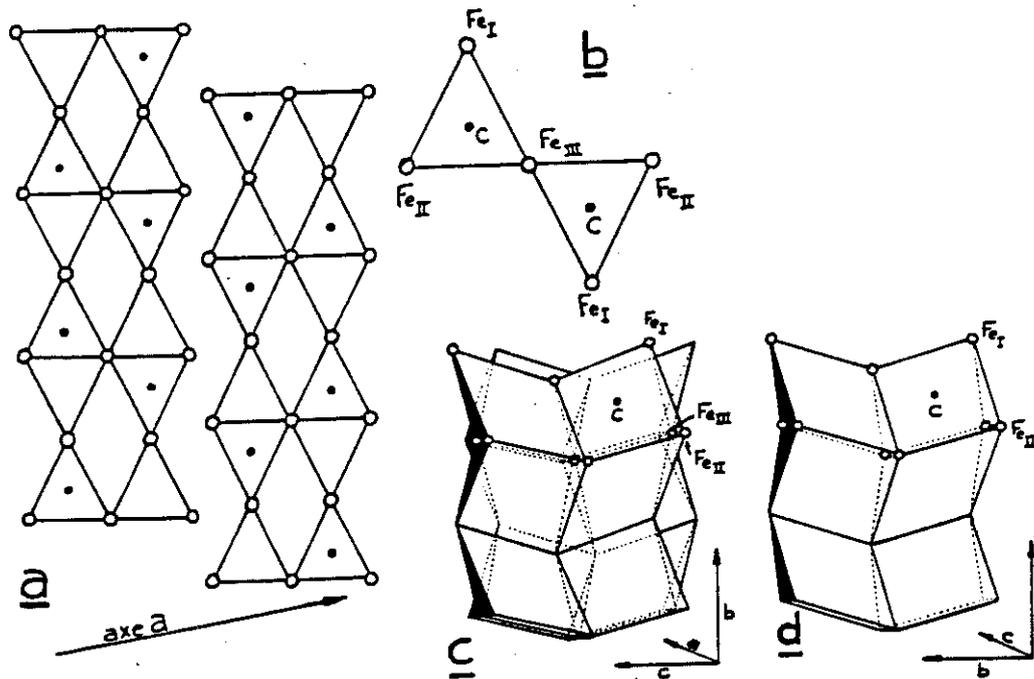


Figure XIII-5 : a et b Structure schématique de Fe₅C₂; c et d Motifs cristallins de Fe₅C₂ et Fe₃C. [33]

IV. Analyses des borures de fer

IV.a. Borures binaires

IV.a.1. Fe₃B

Le composé Fe₃B est isotype de la cémentite Fe₃C [29,37]. Un plus fort champ hyperfin [29] est observé sur le site Fe(4c) qui ne possède que deux atomes de bore premiers voisins. Le site 8d a un champ hyperfin plus faible puisque son troisième voisin bore est nettement plus proche que celui du Fe(4c). Il semble que le bore soit plus efficace que le carbone à réduire le moment des atomes de fer puisqu'une différence notable est observée entre les deux sites de fer dans Fe₃B, ce qui n'est pas le cas pour Fe₃C.

IV.a.2. Fe₂B

Dans ce composé, il n'y a qu'un seul site de fer, la distance Fe-B est courte, $d(\text{Fe-B}) = 2,18\text{\AA}$, ce qui conduit à un champ hyperfin modeste de 240kOe [38,39]. Ce résultat confirme la réduction du moment magnétique par les liaisons fer-métalloïde.

IV.a.3. Alliage Fe-B dilué (cubique centré)

Une diminution du moment magnétique a aussi été observée [40] sur les alliages dilués Fe-B lorsque la concentration en bore augmente.

IV.b. Borure ternaire : $R_2Fe_{14}B$

Les composés $R_2Fe_{14}B$ ont une structure complexe comportant 6 sites de fer, 2 de métal de terre rare et 1 de bore. De nombreuses déterminations structurales et magnétiques ont été effectuées [41], les moments magnétiques reportés étant assez différents d'une étude à l'autre. L'analyse par diffraction neutronique ou par spectroscopie Mössbauer est rendue difficile par la complexité de la structure. De plus, pour le composé $Nd_2Fe_{14}B$, l'existence de réorientation de spin avec la température complique encore l'analyse.

Dans ces composés, le bore a des atomes de fer dans son environnement, sur les sites 4e et 16k₁. En conséquence, on peut s'attendre à voir leurs moments magnétiques modérés par la présence de bore. Il faut aussi noter que ces sites de fer 4e et 16k₁ ont un environnement de type (0,1,10,2) comportant des lignes de liaisons majeures. Or nous avons vu que ce type d'environnement favorise un fort moment magnétique. Les études les plus récentes effectuées sur monocristal [42] de $Nd_2Fe_{14}B$ et $Ho_2Fe_{14}B$ semblent indiquer que l'effet de la liaison majeure et celui de la proximité du bore se compensent, donnant aux sites 4e et 16k₁ des moments magnétiques comparables à ceux observés sur les autres sites.

Tableau XIII-9 : Environnements et moments magnétiques locaux dans les composés $R_2Fe_{14}B$ ($P4_2/mnm$)

	F.K.	n.f. ^o	W-S* (Å ³)	d(Fe-B) (Å)	MFe (μB) [42]	MFe ^o (μB) [42]
Nd (4f)	(0,1,10,9)	20	31,40	3,3	-	-
Nd (4g)	(0,2,8,10)	20	32,24	2,87	-	-
Fe (4c)	(0,0,12,0)	13	12,30	3,46	2,69	2,53
Fe (4e)	(0,1,10,2)	9	11,83	2,12	2,22	2,31
Fe (8j ₁)	(0,0,12,0)	12	12,11	3,62	2,07	2,21
Fe (8j ₂)	(0,0,12,2)	14	12,70	3,88	2,75	3,08
Fe(16k ₁)	(0,1,10,2)	13	11,75	2,10	2,39	2,45
Fe(16k ₂)	(0,0,12,0)	12	11,55	d>4	2,28	2,50
B (4g)	(0,3,6,0)	-	5,76	-	-	-

^oNombre de faces du polyèdre de coordination.

*Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{Nd} = 1,82\text{Å}$, $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_B = 0,98\text{Å}$.

^oMesuré par diffraction neutronique sur $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

V. Discussion

Lines [1] avait montré que les liaisons avec les éléments p conduisaient sur certains composés binaires à limiter le moment magnétique 3d. Nous avons montré que cette caractéristique est aussi vérifiée par les nouveaux composés pour aimants tels que $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$, $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$, $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{N}_x$ ou $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{C}_x$. Dans ces structures complexes, le métalloïde est fortement lié à certains des atomes de fer conduisant à des liaisons fer-métalloïde aussi courtes que dans les phases binaires entre fer et métalloïde. La réduction locale du moment magnétique des atomes de fer voisins du métalloïde semble dictée par de fortes hybridations électroniques entre les états d du fer et p du métalloïde. C'est, en tout cas, en ces termes que Collins et al. [43] l'ont interprétée.

Développant le modèle de Lines [1], Le Caer et al. [44] ont montré que le champ hyperfin (ou le moment magnétique) observé sur les composés binaires fer-métalloïde suivait une relation simple :

$$H_{kOe}^i = 397 - 38,6 n_{eff} \quad (\text{XIII-1})$$

pour $n_{eff} \leq 7$, où n_{eff} qui représente le nombre de coordination effectif d'un site de fer est donné par

$$n_{eff} = \sum_j (C_X / r_j)^m \quad (\text{XIII-2})$$

où C_X est une longueur caractéristique du métalloïde X et où r_j est la distance Fe-X du j^{ème} voisin métalloïde du fer. La somme s'effectue pour tous les voisins x du fer dont r_j est inférieur à 3,5 Å.

Utilisant les valeurs $C_B = 2,18 \text{Å}$, $C_C = 2,22 \text{Å}$, $C_N = 2,24 \text{Å}$ comme Le Caer et al. [44], nous avons calculé les valences effectives des sites de fer dans les composés $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$. A partir des moments magnétiques que nous avons déterminés, il est alors possible de tester la relation de Lines [1]. La figure XIII-6 montre que pour ces trois séries un accord satisfaisant est trouvé entre le moment magnétique expérimental pour chaque site de fer et la courbe de Le Caer et al. [44] (qui correspond aux données des binaires). Toutefois signalons que, pour le site 6c des

structures $R_2Fe_{17}Z_x$ ($Z = C$ ou N) et pour le site 4b de la structure $ThFe_{11}C_x$, les moments expérimentaux sont supérieurs à $3\mu_B$, valeur prévue par le modèle de Lines. Sur ces sites, ce modèle de l'interaction fer-métalloïde seule est "inapproprié" pour interpréter la valeur du moment local puisque nous avons vu précédemment que le fort moment magnétique observé sur ces deux sites est aussi relié à la présence de liaisons majeures.

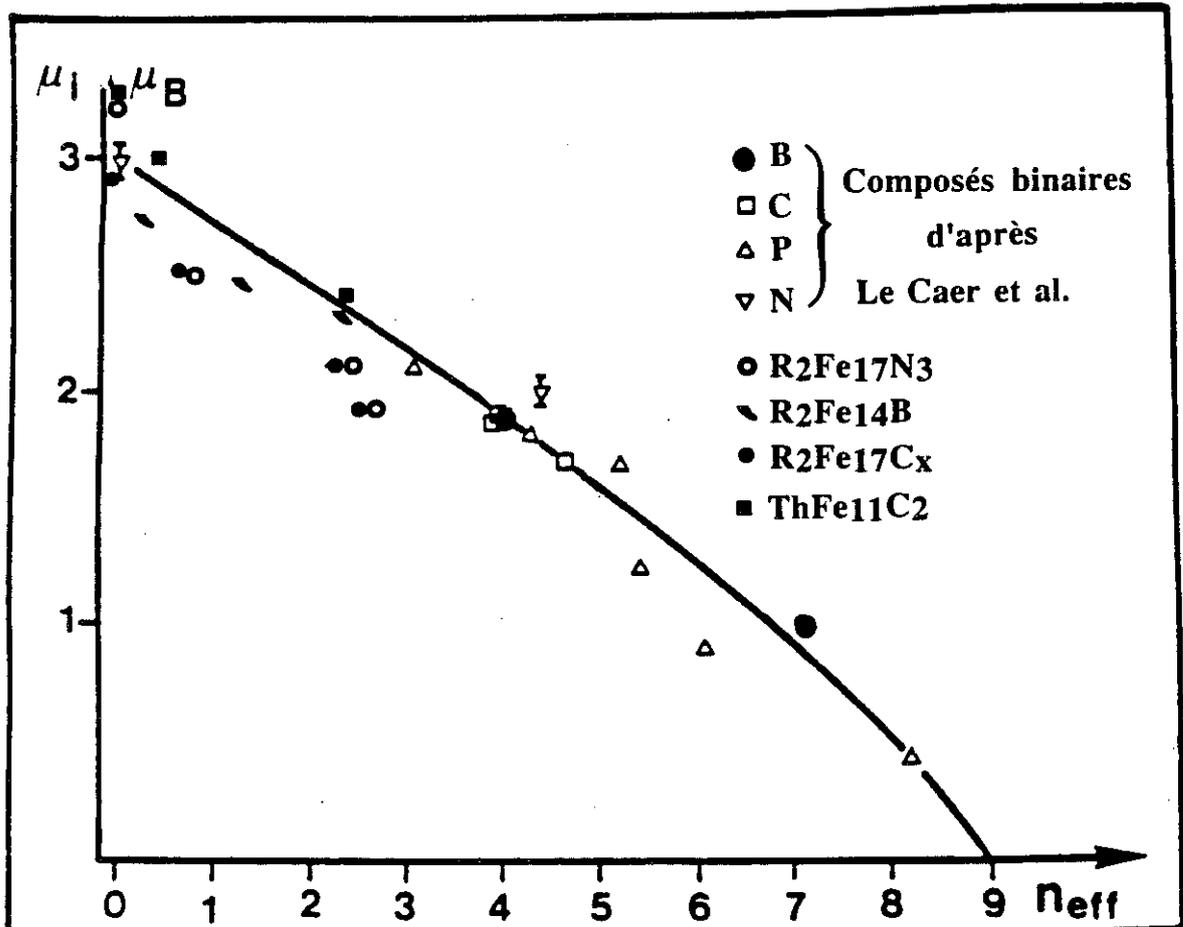


Figure XIII-6 : Moments magnétiques observés dans diverses structures composées de fer et de métalloïde

En conclusion, pour les composés R-Fe-métalloïde étudiés ici, on montre que le métalloïde a un effet important sur le moment magnétique local des sites de fer, comme observé sur les composés binaires fer-métalloïde. Les fortes liaisons fer-métalloïde conduisent à réduire le moment des atomes de fer, cette réduction suit assez bien la loi de Lines pour les composés $R_2Fe_{17}Z_x$ ($Z = C$ ou N) et $ThFe_{11}C_x$.

Références :

- 1: M. E. LINES, Sol. State Comm. 36, (1980) 457-460 .
- 2: K. H. JACK, Proc. R Soc. 208, 11 (1951) 200 .
- 3: K. H. JACK, Proc. R Soc. 208, 11 (1951) 216 .
- 4: B. C. FRAZER, Phys. Rev. 112, 3 (1958) 751-754 .
- 5: G. SHIRANE, W. J. TAKEI et S. L. RUBY, Phys. Rev. 126, 1 (1962) 49-52 .
- 6: A. SAKUMA, J. Magn. Magn. Matter. 102, (1991) 127-134 .
- 7: J. B. GOODENOUGH, Conceptual phase diagrams and their applications to itinerant electron magnetism, Magnetism in metals and metallic compounds, Ed. J. T. LOPUSZANSKI, A. PEKALSKI et J. PRZYSTAWA, (1976).
- 8: S. MATAR, P. MOHN, G. DEMAZEAU et B. SIBERCHICOT, J. de Phys. 49, (1988) 1761-1768 .
- 9: S. C. ABRAHAMAS, L. GUTTMAN et J. S. KASPER, Phys. Rev. 127, 6 (1962) 2052-2055 .
- 10: S. MATAR, B. SIBERCHICOT, M. PENICAUD et D. DEMAZEAU, J. de Phys. 2, (1992) 1819-1831 .
- 11: B. I. MIN, communication privée (1993).
- 12: B. I. MIN, Phys. Rev. 46, 13 (1992) 8232-8236 .
- 13: S. ISHIDA, K. KITAWASE, S. FUJII et S. ASANO, J. Phys.: Condens. Matter. 4, (1992) 765-774 .
- 14: W. ZHOU, L. QU, Q. ZHANG et D. WANG, Phys. Rev. B. 40, 9 (1989) 6393-6397 .
- 15: M. ROBBINS et J. G. WHITE, J. Phys. Chem. Solids. 25, (1964) 717-720 .
- 16: O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, J. DEPORTES et K. H. J. BUSCHOW, J. Phys. Cond. Matter. 5, (1993) 5481-5490 .
- 17: O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX et D. FRUCHART, J. Alloys. Comp. 190, (1992) 129-135 .
- 18: Q.-N. QI, H. SUN, R. SKOMSKI et J. M. D. COEY, Phys. Rev. B. 45, 21 (1992) 12278-12286 .
- 19: H. SUN, Trinity College Dublin (Ireland) Thèse (1992).
- 20: T. BEUERLE et M. FÄHNLE, communication privée (1993) à paraître dans J. Magn. Magn. Mater..
- 21: Q.-N. QI, H. SUN et J. M. D. COEY, Hyperfine Interactions 68, (1991) 27-38.

- 22: E. TOMEY, O. ISNARD, A. FAGAN, C. DESMOULINS, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX et D. FRUCHART, *J. Alloys Comp.* 191, (1993) 233-238 .
- 23: S. ASANO, S. ISHIDA et S. FUJII, *Physica B.* 190, (1993) 155-168 .
- 24: Y. P. LI et J. M. D. COEY, *Solid State Comm.* 81, 7 (1992) 447-449 .
- 25: L. NEEL, R. PAUTHENET, G. RIMET et V. S. GIRON, *J. Appl. Phys.* 31, 5 (1960) 27-29 .
- 26: Y. Z. WANG, G. C. HADJIPANAYIS, Z. X. TANG, W. B. YELON, V. PAPAETHYMIU, A. MOUKARIKA et D. J. SELLMYER, à paraître dans *J. Magn. Magn. Mat.* (1993) .
- 27: Q.-N. QI, Y. P. Li et J. M. D. COEY, *J. Phys.: Condens. Matter.* 4, (1992) 8209-8220 .
- 28: E. J. FASIKA et G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr.* 19, (1965) 463 .
- 29: D. FRUCHART, P. CHAUDOUET, R. FRUCHART, A. ROUAULT et J. P. SENATEUR, *J. Solid State Chem.* 51, (1984) 246-252 .
- 30: M. RON et Z. MATHALONE, *Phys. Rev. B.* 4, (1971) 77 .
- 31: G. Le CAER, J. M. DUBOIS, M. PIJOLAT, V. PERRICHON et P. BUSSIERE, *J. of Solid State Chemistry.* 19, (1976) 19-28 .
- 32: J. HÄGLUND, G. GRIMVALL, T. JARLBORG et A. F. GUILLERMET, *Phys. Rev. B.* 43, 18 (1991) 14400-14408 .
- 33: R. FRUCHART, *Bull. Soc. Chim. de France.* (1963) 2652-2658 .
- 34: J. P. SENATEUR, *Ann. Chim.* 2, (1967) 103-122 .
- 35: G. Le CAER, B. MALAMAN, O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, à paraître dans *Hyperfine interactions.* (1993) .
- 36: O. ISNARD, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, *J. All. Comp.* 186, (1992) 135-145 .
- 37: R. FRUCHART et A. MICHEL, dans IIIrd Congress on React. in Sol. State, Madrid, (1956),
- 38: M. C. CADEVILLE, R. WENDLING, E. FLUCK, P. KUHN et W. NEUWIRTH, *Physics Letters.* 19, 3 (1965) 182-183 .
- 39: M. C. CADEVILLE et E. DANIEL, *J. de Phys.* 27, (1966) 449 .
- 40: B. W. CORB, R. C. O'HANDLEY et N. J. GRANT, *Phys. Rev.* 27, 2 (1983) 636-641 .
- 41: J. F. HERBST, *Review of modern physics.* 63, 4 (1991) 819 .
- 42: D. FRUCHART, S. MIRAGLIA, S. OBBADE, R. VERHOEF et P. WOLFERS, *Physica B.* 180 & 181, (1992) 578-580 .

-
- 43: A. COLLINS, R. C. O'HANDLEY et K. H. JOHNSON, Phys. Rev. B. 38, 6 (1988) 3665-3670 .
- 44: G. Le CAER, J. M. DUBOIS, M. PIJOLAT, V. PERRICHON et P. BUSSIÈRE, J. Phys. Chem. 86, (1982) 4799-4808 .

Chapitre XIV : Volume des cellules atomiques et magnétisme local

Introduction

Nombre des structures cristallines que nous avons évoquées ici possèdent des atomes de fer n'ayant ni liaisons majeures, ni élément métalloïde dans leur environnement direct. C'est en particulier le cas du site Fe(9d) dans les structures $R_2Fe_{17}N_3$ et $R_2Fe_{17}C_x$ mais aussi de la position Fe(8d) dans le composé $ThFe_{11}C_x$. L'ordre de grandeur du moment porté par ces sites de fer reste cependant dépendant de leur environnement. Dans cette partie, nous étudions les moments magnétiques portés par ces sites en les comparant au volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz. Nous incluons dans notre étude divers composés intermétalliques tels que les phases RFe_3 , R_6Fe_{23} ou encore les composés de type $La(FeSi)_{13}$ et $R(FeTi)_{11}$. Pour nos calculs du polyèdre de Voronoï, les rayons respectifs utilisés sont $R_{Fe} = 1,26$, $R_N = 0,92$ et $R_C = 0,91 \text{ \AA}$. Nous avons aussi effectué les calculs à partir de $R_N = 0,7$ et $R_C = 0,71 \text{ \AA}$, valeurs communément admises pour les composés binaires fer-métalloïde. Mais dans ce cas, les résultats obtenus concernant les volumes relatifs des cellules de Wigner-Seitz pour les atomes métalliques sont très proches de ceux calculés avec les valeurs dites atomiques.

II. Composés binaires fer-métalloïde

(nitrures, carbures et borures de fer)

Pour le composé Fe_4N , le volume de la cellule de Wigner-Seitz semble relié au moment porté par le site. Comme l'indique le tableau XIV-1, le moment le plus fort est observé sur le site de fer dont le volume est le plus grand. Inversement, le plus faible moment magnétique est observé sur la position atomique 3c dont la cellule de Wigner-Seitz est plus petite de 1 \AA^3 .

Comme souligné dans la partie précédente, cette différence a aussi pour origine principale la liaison fer-métalloïde, ici donc les effets de volume s'ajoutent à ceux de la liaison chimique.

Les structures $Fe_{16}N_2$ et Fe_5C_2 sont plus intéressantes car elles possèdent trois sites de fer différents. Pour ces composés, la hiérarchie des moments magnétiques suit

la hiérarchie des volumes des cellules atomiques. Comme l'illustrent les tableaux XIV-2 et XIV-6, un large volume atomique favorise un fort moment magnétique [1-4].

Pour le composé Fe_3C , le calcul montre que le site de fer 4c a un volume nettement supérieur à celui du site 8d -tableau XIV-5. Les déterminations expérimentales ne révèlent pas de différence entre les moments magnétiques portés par chaque site de fer [4-5]. En revanche, les calculs effectués par Häglund et al. [6] prédisent effectivement un moment plus élevé sur le site 4c. Les études des composés FeCo_2B , Co_3B et Fe_3B [5,7] montrent que le champ hyperfin est plus fort sur le site 4c que sur le site 8d.

D'après l'analyse du volume des cellules atomiques effectuée sur les nitrures, carbures ou borures de fer, il semble bien qu'un fort moment magnétique soit favorisé par une large cellule. Il serait pourtant imprudent de généraliser cette tendance puisque nous savons que la proximité du métalloïde influe aussi sur le moment magnétique local. Or, la taille de la cellule atomique est elle-même dépendante de la distance fer-métalloïde. Il n'est pas possible à partir de l'étude de ces binaires de discerner entre l'influence de la taille du site et celle du métalloïde. Nous consacrons donc la prochaine partie à l'étude des composés binaires R-Fe ou pseudo-binaires ne comportant pas de métalloïde.

III. Composés binaires et pseudo-binaires R-Fe

III.a. RFe_3

Pour ce composé, le calcul montre que le volume des cellules atomiques est équivalent pour les deux sites de fer 6c et 18h. Les moments magnétiques obtenus par diffraction neutronique ou par spectroscopie Mössbauer [8-10] sont en accord avec les calculs de structure électronique et font état de moments magnétiques similaires pour ces deux sites. D'après nos calculs, le site Fe(3b) possède un polyèdre de Voronoï de volume légèrement plus faible que les autres sites de fer. Il est aussi porteur d'un moment magnétique plus faible que les autres comme l'illustre le tableau XIV-1.

Tableau XIV-1 : Environnements et moments magnétiques locaux dans les composés RFe₃ (P6/mmm).

site	Y (3a)	Y (6c)	Fe (3b)	Fe (6c)	Fe(18h)
n.f. [°]	20	16	12	12	12
W-S* (Å ³)	30,25	27,31	11,11	11,43	11,37
M _{Fe} (μ _B) [10]	-	-	1,50	1,63	1,58
h.f.(Fe)exp. (T)[9]	-	-	21	22	21
h.f (Fe)calc. (T)[8]	-	-	22	24	23

[°] Nombre de faces du polyèdre de coordination

*Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_Y = 1,78\text{Å}$ et $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$.

III.b. R₆Fe₂₃

La structure de ces composés comporte quatre sites de fer cristallographiquement différents dont les environnements sont décrits dans le tableau XIV-2. Les études par spectroscopie Mössbauer [9] réalisées sur Y₆Fe₂₃ [8,10-11] ou Er₆Fe₂₃ [10] mènent toutes à observer le plus fort champ hyperfin pour le site 4b dont le volume est nettement supérieur à celui des autres sites de fer. La hiérarchie des champs hyperfins correspond à la hiérarchie des volumes des cellules atomiques que nous avons calculés.

$$\text{Volume de W.S.} \quad V_{32f2} < V_{24d} < V_{32f1} < V_{4b}$$

$$\text{Champ hyperfin} \quad H_{32f2} < H_{24d} < H_{32f1} < H_{4b}$$

Tableau XIV-2 : Environnement et moments magnétiques locaux dans les composés Er₆Fe₂₃ (S.G. : Fm3m)

site	Er (6e)	Fe (4b)	Fe (24d)	Fe (32f ₁)	Fe(32f ₂)
n.f. [°]	17	14	12	13	12
W-S* (Å ³)	28,80	13,08	11,02	11,62	10,79
h.f.(Fe) (T) [9]	-	30,5	23,5	26,6	21,4
h.f.(Fe) (T) [°]	-	36,2	26,1	25,0	20,4

[°]Nombre de faces du polyèdre de coordination

*Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{Er} = 1,78\text{Å}$ et $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$.

[°]Champ hyperfin mesuré pour Y₆Fe₂₃ [10].

III.c. R_2Fe_{17}

Indépendamment de notre étude, Bennett et Watson [12] ont remarqué que pour le composé Nd_2Fe_{17} le moment magnétique observé sur les sites de fer était directement relié au volume de la cellule atomique. Notre étude a permis de le vérifier sur de nombreux autres composés R_2Fe_{17} .

III.d. $R(FeM)_{12}$

Les composés pseudo-binaires $R(FeM)_{12}$ comportent trois sites de fer non-équivalents. L'étude par spectroscopie Mössbauer de Hu et al. [13] sur toute la série $RFe_{11}Ti$ montre que le champ hyperfin diminue du site 8i au site 8j puis au site 8f. Nos calculs révèlent que c'est justement l'ordre des volumes des cellules atomiques de fer - voir tableau XIV-4 -. Rappelons que le site 8i ne possède pas seulement le plus grand volume mais se trouve aussi sur des lignes de liaisons majeures.

III.e. $YFe_{8,5}Ti_{1,5}$

Cette phase fait partie d'une nouvelle famille de composés dont le premier, $SmFe_{9,5}Ti_{1,5}$, fut découvert par Jang et Stadelmaier [14]. La structure de ces phases dérive de la structure type $CeMn_6Ni_5$, elle comporte quatre sites de métaux de transition. Comme l'indique le tableau XIV-3, les volumes des cellules atomiques sont faibles, excepté pour le site 4g. Or ce site est principalement occupé par le titane. En raison des faibles volumes des cellules de Wigner-Seitz observés pour les sites occupés par le fer, on peut s'attendre à une faible aimantation pour ces composés.

C'est effectivement le cas pour le composé $YFe_{8,5}Ti_{1,5}$ [15] et son hydrure puisque, même après renforcement de l'aimantation par insertion d'hydrogène, le moment magnétique moyen par atome de fer est inférieur à $1\mu_B$. Signalons que les volumes des cellules atomiques ont ici été calculés à partir d'un atome moyen prenant en compte les pourcentages d'occupation d'un même site par le titane et le fer.

Tableau XIV-3 : Environnement et moments magnétiques locaux dans les composés $YFe_{8,5}Ti_{1,5}(H_x)$ (type $CeMn_6Ni_5$, $I4/mmm$)

x site		Y (2a)	Fe,Ti (4g)	Fe (8j)	Fe (8k)	Fe (2c)	H (2b)
0,0	F-K	(0,016,4)	(0,0,12,3)	(0,0,12,0)	(0,0,12,0)	(0,0,12,0)	-
	n.f. [°]	20	15	12	12	12	-
	W-S* (Å ³)	31,27	13,92	11,54	11,68	11,39	-
x=1,0 [15]	MFe (μ _B)[15]	-	≤1	≤1	<1	<1	-

[°]Nombre de faces du polyèdre de coordination.

* Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_Y = 1,78\text{Å}$, $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_{Ti} = 1,47\text{Å}$.

III.f. $La(FeSi)_{13}$ et $La(FeAl)_{13}$

Les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ et $LaFe_{13-x}Al_x$ cristallisent selon la structure type $NaZn_{13}$. Pour ces composés, le fer occupe deux sites cristallographiques dont les cellules ont des volumes très différents. Les caractéristiques de ces deux sites sont présentées dans le tableau XIV-4. Les moments magnétiques déterminés par Helmoldt et al. [16] sur $LaFe_{10}Al_3$ apparaissent ici reliés au volume des cellules atomiques, le site 96i portant un moment environ deux fois supérieur à celui observé sur le site 8b.

Tableau XIV-4 : Environnement et moments magnétiques locaux dans les composés $LaFe_{10,5}(SiAl)_{2,5}$ (S.G. : $Fm\bar{3}c$)

site	La (8a)	Fe (8b)	Fe (96i)
n.f. [°]	24	12	12
W-S* (Å ³)	39,89	13,04	14,89
MFe (μ _B) **		1,10	2,14

[°]Nombre de faces du polyèdre de coordination

* Volume de la cellule atomique de Wigner-Seitz calculé à partir de $r_{La} = 1,87\text{Å}$ et $r_{Fe} = 1,26\text{Å}$ et $r_{Si} = 1,32\text{Å}$.

** Mesuré pour $LaFe_{10}Al_3$ [16].

Après avoir noté la relation entre le volume de la cellule atomique et le moment magnétique local du fer dans de nombreux composés intermétalliques binaires ou pseudo-binaires, nous allons tester la validité de cette relation sur des composés ternaires.

IV. Composés ternaires

IV.a. $R_2Fe_{17}N_x$ et $R_2Fe_{17}C_x$

Dans ces structures, les sites de fer 18h et 18f (ou 12k et 12j pour la symétrie hexagonale) possèdent des éléments métalloïdes dans leur proche environnement tandis que les sites 6c et 9d (4f et 6g) n'en ont pas. Le site 6c (4f) étant à la fois sur une ligne de liaisons majeures et ayant la cellule de plus grand volume porte le plus fort moment magnétique observé dans ces structures. Le volume des sites 18h et 18f est bien entendu limité par la présence de métalloïde dans le voisinage, ces sites portent les plus faibles moments magnétiques. Bien que le site 18h ait un volume légèrement supérieur à celui du site 18f, les moments magnétiques observés sur ces deux sites sont tout à fait semblables. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer par la présence d'une ligne de liaisons majeures passant par le site 18f (0,1,12,2) dont l'effet bénéfique sur le moment magnétique pourrait compenser un plus faible volume de cellule de Wigner-Seitz.

Enfin, le site Fe(9d), qui ne possède pas de voisin métalloïde et a une cellule atomique de volume modeste, porte un moment magnétique moyen comme indiqué dans les tableaux XIV-3 et XIV-8. Cette hiérarchie des moments magnétiques que nous avons déterminée par diffraction neutronique [17-19] a été confirmée par spectroscopie Mössbauer [20-22] aussi bien que par les calculs de structure électronique [23].

IV.b. $ThFe_{11}C_x$

Comme l'indique le tableau XIV-7, dans $ThFe_{11}C_x$, c'est le site 4b qui porte de loin le plus fort moment magnétique [24]. Il est aussi sur une ligne de liaisons majeures et a la plus grande cellule atomique. Nos calculs montrent que les deux autres sites 8d et 32i ont des cellules de Wigner-Seitz de même volume ($\approx 12\text{\AA}^3$) mais plus faible. On pourrait s'attendre alors à des moments magnétiques équivalents sur ces deux sites si le carbone, proche voisin du site 32i, ne conduisait à abaisser le moment de ce dernier.

IV.c. $R(FeM)_{12}N_x$ et $R(FeM)_{12}C_x$

Les volumes des cellules atomiques que nous avons calculés pour ces structures sont reportés dans le tableau XIII-4. Grâce à sa ligne de liaisons majeures et sa large cellule atomique, le site 8i garde sur les nitrures ou les carbures le plus fort moment magnétique. Les cellules atomiques des sites 8f et 8j sont de volumes équivalents, le site 8j ayant un atome métalloïde comme premier voisin, doit porter un moment plus faible que le site 8f. Avec les calculs de bandes effectués pour $YFe_{11}TiN_x$, Li et Coey [25] trouvent en effet le "bon" ordre des moments magnétiques. L'étude expérimentale

[26] sur $\text{Nd}(\text{FeMo})_{12}$ et $\text{Nd}(\text{FeMo})_{12}\text{N}_x$ montre que le champ hyperfin à 300K du site 8f est plus que doublé après nitruration. Cela s'explique sans doute en partie par l'accroissement volumique de la cellule atomique sur ce site - voir tableau XIV-4. Cependant, dans ces composés, la signature des sites 8f et 8j au spectre Mössbauer fait l'objet de quelques contestations [27], conduisant à des résultats pouvant varier d'un auteur à l'autre.

En raison de la grande similitude entre les composés $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{N}_x$ et $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{C}_x$, il est probable qu'une semblable hiérarchie des moments magnétiques puisse être observée dans les carbures. Les récents calculs de bandes [27,28] effectués sur les carbures $\text{R}(\text{FeM})_{12}\text{C}_x$ semblent en tout cas le confirmer.

IV.d. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Comme nous l'avons signalé précédemment, le magnétisme local des composés $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est plus complexe. Les volumes des cellules atomiques sont reportés pour tous les sites dans le tableau XIII-9. Le site 8j₂ a le volume le plus grand, il se trouve sur une ligne de liaisons majeures et se trouve éloigné de l'élément métalloïde. Il porte donc naturellement le plus fort moment magnétique observé dans cette structure. Les moments magnétiques calculés théoriquement ou déterminés expérimentalement pour les autres sites de fer sont très différents d'un auteur à l'autre [29], il est difficile de faire ressortir une hiérarchie commune à ces différentes études. Les sites 16k₁ et 4e ont des cellules atomiques de taille moyenne et possèdent à la fois un environnement avec des lignes de liaisons majeures et un atome de bore comme premier voisin. L'effet de ces deux derniers facteurs entraîne une compensation, conduisant pour des sites à un moment magnétique de valeur moyenne. Les sites 4c, 8j₁ et 16k₂ ont le même environnement de type Franck et Kasper (0,0,12,0). Les sites 4c et 8j₁ sont à la même distance du bore, le site 16k₂ nettement plus éloigné du bore possède par contre une cellule atomique plus petite que celle des Fe(4c) et 8j₁. Il est donc difficile de prédire une échelle des moments magnétiques pour les différents sites de fer dans la structure $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mis à part le site 8j₂.

Signalons alors que les récentes études par diffraction neutronique [30] sur monocristal de $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ont permis de tenir compte de la non colinéarité des moments magnétiques et de l'abaissement de symétrie cristalline observée à basse température. Les résultats de ces déterminations structurales précises sont présentés dans le tableau XIII-9. Les valeurs des moments magnétiques obtenues sont en accord avec les tendances que nous avons discutées plus haut. Ainsi, les sites 16k₁, 4e, 16k₂ et 8j possèdent un plus faible moment magnétique que les autres sites.

Les sites dont la cellule atomique est la plus grande (8j2 et 4c) portent les moments les plus élevés.

V. Discussion

Dans les structures compactes riches en fer que nous venons d'étudier, la taille de la cellule atomique apparaît comme l'un des paramètres influençant le moment magnétique local. Les grandes cellules tendent à favoriser un fort moment magnétique. Cette tendance, observée sur de nombreux alliages binaires R-Fe ou pseudo-binaires, est aussi vérifiée sur des structures plus complexes, en particulier celle des nouveaux composés magnétiques durs. **En comparant les résultats expérimentaux (diffraction neutronique, spectroscopie Mössbauer) et les calculs de bandes, nous avons mis en évidence pour chaque structure une hiérarchie des moments magnétiques qui se trouve suivre celle du volume des cellules atomiques.**

Dans les composés intermétalliques, le moment magnétique des atomes de fer est connu pour être sensible au nombre et au degré de recouvrement orbital avec les atomes voisins [31,32]. Le calcul de la cellule atomique apparaît comme une bonne sonde du recouvrement avec les atomes voisins, en particulier les métaux 3d [33].

Références :

- 1: A. SAKUMA, *J. Magn. Magn. Matter.* 102, (1991) 127-134 .
- 2: S. ISHIDA, K. KITAWASE, S. FUJII et S. ASANO, *J. Phys.: Condens. Matter.* 4, (1992) 765-774 .
- 3: J. P. SENATEUR, *Ann. Chim.* 2, (1967) 103-122 .
- 4: G. Le CAER, J. M. DUBOIS, M. PIJOLAT, V. PERRICHON et P. BUSSIERE, *J. of Solid State Chemistry.* 19, (1976) 19-28 .
- 5: D. FRUCHART, P. CHAUDOUET, R. FRUCHART, A. ROUAULT et J. P. SENATEUR, *J. Solid State Chem.* 51, (1984) 246-252 .
- 6: J. HÄGLUND, G. GRIMVALL et T. JARLBORG, *Phys. Rev. B.* 44, 7 (1991) 2914-2919 .
- 7: M. C. CADEVILLE et E. DANIEL, *J. de Phys.* 27, (1966) 449 .
- 8: R. COEHOORN, *Phys. Rev. B.* 39, 18 (1989) 13072-13085 .
- 9: L. LIAO, Université Mc Gill de Montréal (Canada), Thèse (1992).
- 10: P. C. M. GUBBENS, Université de Delft (NL), Thèse (1977).
- 11: K. SCHWARTZ et P. MOHN, *J. Phys. F.* 74, (1984) L129 .
- 12: L. H. BENNETT et R. E. WATSON, *J. Alloys Comp.* 197, (1993) 271-280 .
- 13: B.-P. HU, H.-S. LI, J. P. GAVIGAN et J. M. D. COEY, *J. Phys.: Condens. Matter.* 1, (1989) 755-770 .
- 14: T. S. JANG et H. H. STADELMAIER, *J. Appl. Phys.* 67, 9 (1990) 4957-4959.
- 15: R. REVEL, E. TOMEY, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, T. H. JACOBS et K. H. J. BUSCHOW, accepté pour publication dans *J. Alloys Comp.* (1993) .
- 16: R. B. HELMHOLDT, T. T. M. PALSTRA, G. J. NIEUWENHUIS, J. A. MYDOSH, A. M. van der KRAAN et K. H. J. BUSCHOW, *Phys. Rev. B.* 34, 1 (1986) 169-173 .
- 17: O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, J. DEPORTES et K. H. J. BUSCHOW, *J. Phys. Cond. Matter.* 5, (1993) 5481-5490 .
- 18: O. ISNARD, S. MIRAGLIA, J. L. SOUBEYROUX et D. FRUCHART, *J. Alloys. Comp.* 190, (1992) 129-135 .
- 19: O. ISNARD et al., à paraître (1993) .
- 20: R. J. ZHOU, M. ROSENBERG, M. KATTER et L. SCHULTZ, *J. Magn. Magn. Mater.* 118, (1993) 110-118 .
- 21: B.-P. HU, H.-S. LI, H. SUN et J. M. D. COEY, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3, (1991) 3983-3995 .

- 22: Q.-N. QI, H. SUN et J. M. D. COEY, *Hyperfine Interactions* 68, (1991) 27-38.
- 23: Y. P. LI et J. M. D. COEY, *Phys. Rev. B.*, à paraître (1993) .
- 24: G. Le CAER, J. M. DUBOIS, M. PIJOLAT, V. PERRICHON et P. BUSSIÈRE, *J. Phys. Chem.* 86, (1982) 4799-4808 .
- 25: Y. P. LI et J. M. D. COEY, *Solid State Comm.* 81, 7 (1992) 447-449 .
- 26: Y. Z. WANG, G. C. HADJIPANAYIS, Z. X. TANG, W. B. YELON, V. PAPAETHYMIU, A. MOUKARIKA et D. J. SELLMYER, à paraître dans *J. Magn. Magn. Mat.* (1993) .
- 27: Q.-N. QI, Y. P. LI et J. M. D. COEY, *J. Phys.: Condens. Matter.* 4, (1992) 8209-8220 .
- 28: S. ASANO, S. ISHIDA et S. FUJII, *Physica B.* 190, (1993) 155-168 .
- 29: J. F. HERBST, J. J. CROAT et W. B. YELON, *J. Appl. Phys.* 57, 1 (1985) .
- 30: D. FRUCHART, S. MIRAGLIA, S. OBBADE, R. VERHOEF et P. WOLFERS, *Physica B.* 180 & 181, (1992) 5878-5880 .
- 31: K. H. J. BUSCHOW, *Amorphous alloys*, vol 7, dans *Handbook on the physics and chemistry of rare-earths*, Ed. K. A. GSCHNEIDER et L. EYRING, (1984).
- 32: K. MOORJANI et J. M. D. COEY, *Magnetic glasses*, chap. VI , Elsevier, New York (1984).
- 33: O. ISNARD et D. FRUCHART, accepté pour publication, sous presse, *J. All. Comp* (1994) .

Conclusion

Nous avons étudié et comparé les moments magnétiques du fer dans de nombreuses structures différentes, montrant la sensibilité du magnétisme du fer à son environnement local.

L'influence de l'environnement atomique sur le moment magnétique local a été analysée à la lumière de trois paramètres :

- l'existence de lignes de liaisons majeures qui conduisent à des moments magnétiques élevés, ce qui peut être en partie dû à l'apport d'une contribution orbitale au moment magnétique,

- la proximité d'un élément métalloïde tel que B, C ou N tend en revanche à limiter le moment magnétique des atomes de fer ; les premières analyses attribuent cet effet à de fortes hybridations entre les orbitales électroniques du fer et les orbitales 2p de l'élément métalloïde,

- le volume atomique de la cellule de Wigner-Seitz influence lui aussi les moments magnétiques locaux des sites de fer. Un fort volume favorise en effet un moment magnétique élevé.

Pour les composés de type tétraédrique compact, riches en fer, l'utilisation de ces trois paramètres permet d'évaluer semi-quantitativement le moment magnétique sur chaque site de fer.

Les trois facteurs que nous avons étudiés semblent aussi déterminants quant au magnétisme de composés autres que les phases riches en fer. Ainsi, l'influence des liaisons majeures et du volume atomique a été mise en évidence par Bennett et Melamud [1] sur le composé Mn- α . Signalons aussi que dans Mn₄N, comme dans Fe₄N, l'élément métalloïde réduit nettement le moment magnétique du site 3c par rapport à celui du site 1a. Les relations entre environnement atomique et moment magnétique que nous avons remarquées sur les composés au fer sont donc plus générales et traduisent la sensibilité du magnétisme à l'environnement local.

Le magnétisme local du fer dans les composés ternaires R-Fe est doublement influencé par l'insertion d'éléments métalloïdes :

- les atomes de fer proches voisins des éléments métalloïdes voient leurs moments magnétiques limités par les liaisons fortes avec celui-ci,

- l'insertion d'éléments légers provoque une expansion du réseau et modifie le volume des cellules atomiques des sites de fer. En conséquence les moments magnétiques locaux portés par les atomes de fer sont aussi modifiés.

Concernant la variation de volume induite par l'interstitiel, deux arguments doivent être pris en compte [2]. Une augmentation de volume est associée à une localisation plus grande des orbitales 3d et favorise une valeur élevée des moments magnétiques ; d'autre part, les interactions magnétiques sont intrinsèquement associées au caractère itinérant des électrons 3d, elles sont de type ferromagnétique pour les éléments de transition de fin de série lorsque la longueur d'onde des électrons au niveau de Fermi, λ_F , est bien supérieure aux paramètres de maille cristallographique, elles sont de type antiferromagnétique lorsque λ_F est inférieure aux paramètres de la maille (au milieu de la série). Ainsi, pour le cobalt ou le nickel, λ_F est bien supérieure aux paramètres de maille, les interactions doivent peu dépendre des distances interatomiques. En revanche, pour le fer et les composés au fer que nous avons étudiés, les interactions magnétiques sont fortement dépendantes des distances interatomiques.

Les paramètres que nous avons évoqués et utilisés pour notre analyse expérimentale expriment la sensibilité du magnétisme du fer à son environnement. Cependant, ils ne permettent pas de rendre compte de tous les aspects des relations entre l'environnement local et le moment du fer. Ainsi, le moment magnétique est très sensible à l'environnement métallique local [3,4] puisque, dans les composés amorphes de type $Y_{1-x}Fe_x$ [5,6], il a été montré qu'une augmentation de la teneur en yttrium tendait à réduire le moment magnétique du fer : l'influence du métal de terre rare est aussi à prendre en compte dans le cadre d'une discussion générale.

Plus précisément, il est bien établi que dans les alliages métaux de terres rares-métaux de transition [7,8] le moment magnétique porté par les atomes de fer décroît progressivement lorsque le pourcentage en atomes alliés non magnétiques augmente. Cet effet résulte essentiellement des effets de transfert d'électrons et de l'hybridation entre états 3d du fer et 5d de l'atome de terre rare. Un phénomène similaire est observé pour les composés au manganèse de type RMn_2 [9] où les calculs de bandes prédisent un transfert d'électrons 5d vers la bande 3d de l'ordre de 2/3 d'électrons par atome R, réduisant ainsi le moment du métal de transition. Une compréhension générale des relations entre environnement local et moment magnétique nécessite aussi la prise en compte de ce phénomène de transfert électronique.

Références :

- 1: L. H. BENNETT et R. E. WATSON, *J. Alloys Comp.* 197, (1993) 271-280 .
- 2: J. FRIEDEL, *The physics of metals 1 : Electrons*, Ed. J. M. ZIMAN, Cambridge University Press, (1971) 340.
- 3: A. R. WILLIAMS, V. L. MORUZZI, C. D. GELLATT, J. KÜBLER et J. Jr KÜBLER, *J. Magn. Magn. Mat.* 31-34, (1983) 88 .
- 4: A. R. WILLIAMS, V. L. MORUZZI, A. P. MALOZEMOFF et K. TERAKURA, *IEEE Trans. on Magn.*, Mag19, (1983) .
- 5: K. MOORJANI et J. M. D. COEY, *Magnetic glasses*, chap. VI, Elsevier, (1984)
- 6: K. H. J. BUSCHOW, *Amorphous alloys, Handbook on the physics and chemistry of rare-earths*, 7, Ed. K. A. GSCHNEIDER et L. EYRING, (1984).
- 7: H. R. KIRCHMAYER et C. A. POLDY, *Handbook on the phys. and chem. of rare-earths*, Vol. 2, Ed. K. A. GSCHNEIDER et L. EYRING, (1979).
- 8: B. BARBARA, D. GIGNOUX, D. GIVORD, F. GIVORD et R. LEMAIRE, *Int. J. Magn.* 4, (1973) 77 .
- 9: M. LAVAGNA, Université de Grenoble (U.S.M.G.), Thèse (1978).

CONCLUSION

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

- la large augmentation du volume de la maille cristalline qui peut suivant la structure du composé être isotrope ou non,
- l'augmentation de l'aimantation qui résulte de la contraction des bandes 3d provoquée par l'expansion de la maille,
- la forte augmentation de la température d'ordre magnétique que nous avons corrélée à l'augmentation des distances Fe-Fe et au renforcement des interactions d'échange 3d-3d selon le modèle de Slater et Néel,
- la modification notable de l'anisotropie magnétocristalline, c'est-à-dire du champ cristallin agissant sur le site des atomes de terres rares,
- un effet local sur l'état électronique du cérium a été observé par spectroscopie d'absorption X, conduisant à une relocalisation des électrons 4f du cérium dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ et $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$,
- la tendance au passage d'un état de ferromagnétisme faible à un état de ferromagnétisme fort comme le révèlent les mesures du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K du fer dans $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ et $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$,
- la modification de la stabilité des composés intermétalliques. Comme pour les phases $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, la présence d'atomes légers dans le réseau est décisive pour stabiliser certaines phases métalliques qui n'existaient pas en tant qu'alliages ordonnés : $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$.

La démarche première a été de chercher à comprendre comment aussi peu d'atomes non magnétiques peuvent induire des changements aussi importants sur des propriétés essentielles comme la température de Curie ou l'aimantation. Pour ce faire, nous avons mis en oeuvre diverses techniques expérimentales telles que la diffraction neutronique, les analyses magnétiques classiques ou en champs intenses, les mesures par spectroscopie Mössbauer (^{57}Fe , ^{155}Gd) ou encore par spectroscopie d'absorption X (XANES ou mesure du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X). Ces différentes techniques nous ont fourni des informations convergentes sur la structure et/ou le magnétisme de ces matériaux.

L'outil de choix qu'est la diffraction neutronique nous a permis de localiser précisément les éléments interstitiels H, C ou N dans la structure des divers composés intermétalliques de type R_2Fe_{17} , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{ThFe}_{11}\text{C}_x$ ou $\text{R}(\text{FeM})_{12}$. Bien que la

charpente métallique soit peu modifiée par la présence d'éléments interstitiels, nous avons montré que les déplacements relatifs des atomes de fer conduisent à un renforcement de l'échange 3d-3d vers des valeurs plus positives, expliquant ainsi les fortes augmentations des températures de Curie qui peuvent être plus que doublées.

Les études neutroniques en temps réel, réalisées *in situ*, nous ont permis de mieux connaître la réaction d'insertion proprement dite, la stabilité des sites interstitiels et leur rôle respectif sur la coordination métallique.

Comparant l'influence de plusieurs éléments interstitiels comme H, C ou N sur la même structure R_2Fe_{17} , nous avons montré que les effets des interstitiels peuvent être séparés en deux catégories :

- ceux liés à l'effet stérique de l'interstitiel et peu dépendants de sa nature (augmentation de l'aimantation macroscopique, renforcement des interactions d'échange, élévation de la température de Curie, augmentation du volume de la maille),
- ceux liés à la nature de l'élément interstitiel (évolution de l'anisotropie magnétocristalline, influence locale sur le moment magnétique des atomes de fer voisins, évolution de l'état électronique de l'élément de terre rare).

Par mesures d'aimantation en champs intenses, nous avons montré que dans la structure R_2Fe_{17} , l'insertion de carbone ou d'azote conduit une augmentation de l'anisotropie magnétocristalline tandis que l'hydrogène provoque une diminution de cette anisotropie.

En comparant l'effet de ces éléments interstitiels dans plusieurs structures cristallines, nous avons montré que la localisation de l'interstitiel était de première importance pour comprendre son influence sur l'anisotropie magnétocristalline. Ainsi l'effet d'un même élément interstitiel est inverse dans les structures R_2Fe_{17} et $R(FeM)_{12}$. Connaissant précisément la localisation de l'interstitiel dans la structure, son effet sur l'anisotropie magnétique de l'atome de terre rare peut s'interpréter à la lumière du modèle de Coehoorn.

Enfin, l'analyse comparative de nombreux composés intermétalliques riches en fer a mis en évidence la sensibilité du magnétisme du fer à la structure cristalline et précisément à son environnement local. Nous avons remarqué que le moment magnétique porté par le fer sur chaque site cristallographique peut être relié à l'environnement atomique local à l'aide de trois critères simples :

- la symétrie locale du polyèdre de Voronoï et la présence de lignes de liaisons majeures, qui favorisent un moment magnétique élevé,

- la proximité d'un élément p, qui s'hybridant fortement avec ses voisins fer limite le moment magnétique,
- le volume du polyèdre de Voronoï qui conduit à un moment magnétique d'autant plus important que le volume est grand,

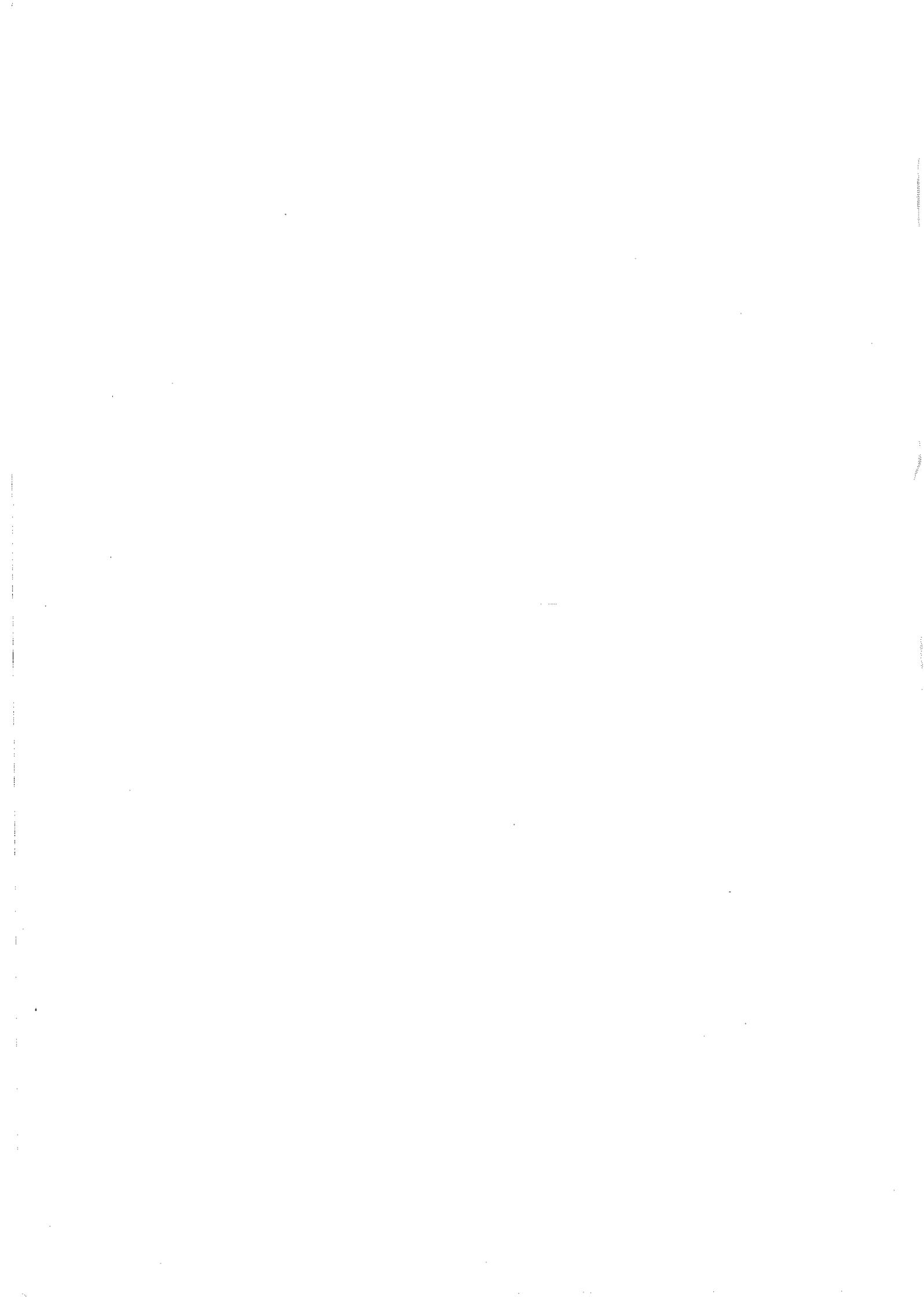
Après avoir testé ces relations sur les composés analysés dans notre étude, nous les avons vérifiées avec succès sur de nombreuses autres séries intermétalliques comportant ou non un élément interstitiel. Pour tous ces composés, la hiérarchie des moments magnétiques de fer observée dans une même structure se trouve correspondre à celle déduite des règles simples que nous avons présentées.

Parmi les composés étudiés, les phases $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$ sont les plus prometteuses puisqu'elles conjuguent une forte aimantation, de fortes interactions d'échange 3d-3d et une anisotropie magnétocristalline importante. Nous avons proposé des méthodes d'élaboration originales telles que la nitruration sous pression ou encore l'utilisation de cycles benzéniques (comportant H, C, N) qui permettent la saturation des sites interstitiels et assurent l'optimisation des propriétés magnétiques. Ces deux techniques d'élaboration minimisent aussi la présence de particules de fer intergranulaire qui est rhébitoire pour l'instauration de coercitivité.

D'un point de vue prospectif, l'avenir des matériaux magnétiques pour aimants permanents de haute performance passe sans doute par une étude systématique des diagrammes de phases ternaires, entre élément de terre rare, fer et élément léger (hydrogène, carbone, azote, bore...). Afin d'obtenir des matériaux porteurs d'une aimantation forte il est nécessaire de concentrer les recherches sur la partie riche en fer des diagrammes de phases. Chacun de ces trois éléments alliés doit contribuer à optimiser les propriétés magnétiques :

- l'élément de terre rare doit apporter une anisotropie magnétique importante,
- une forte concentration en fer assure une aimantation importante,
- l'élément léger utilisé, interstitiel ou non, doit être choisi afin de stabiliser éventuellement une nouvelle structure cristalline et de jouer favorablement sur les paramètres physiques tels que le champ cristallin, les interactions d'échange et l'aimantation.

Or pour être effectivement utilisés pour la synthèse d'aimants permanents de haute performance, ces nouveaux matériaux doivent être dotés d'une forte coercitivité. En aval de cette étude à caractère fondamental, une recherche plus appliquée est encore nécessaire pour développer la coercitivité, ce qui nécessite la création d'inhomogénéités structurales et magnétiques à l'échelle microscopique.



Résumé :

Dans une première partie, nous étudions successivement l'effet de H, N, C sur une même famille d'alliages : les composés R_2Fe_{17} . Nous montrons que les modifications structurales induites par la présence d'éléments interstitiels sont à l'origine de modifications spectaculaires des propriétés magnétiques (aimantation, température de Curie, anisotropie magnétique...). Ainsi, l'insertion d'atomes interstitiels dans le réseau R_2Fe_{17} provoque une nette augmentation des interactions d'échange entre électrons 3d et un renforcement de l'aimantation macroscopique. Contrairement à l'hydrogène, le carbone et l'azote ont un effet bénéfique sur l'anisotropie magnétique et les composés $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Sm_2Fe_{17}C_x$ sont susceptibles d'applications comme aimants permanents.

L'étude par spectroscopie d'absorption X (XANES) montre que la présence d'éléments interstitiels dans Ce_2Fe_{17} provoque une relocalisation des orbitales 4f du cérium. Les mesures du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (MCXD) révèlent l'existence d'un moment magnétique 5d ordonné sur le cérium. L'insertion d'éléments légers dans le réseau R_2Fe_{17} conduit à une redistribution des électrons 3d avec évolution vers un état ferromagnétique fort.

Dans une seconde partie, nous étudions l'effet des interstitiels sur d'autres structures cristallines : $Nd_2Fe_{14}B$, $ThFe_{11}C_x$ et $R(FeM)_{12}$. Dans ces structures comme dans les composés R_2Fe_{17} l'aimantation et la température de Curie sont très sensibles à la présence d'interstitiels. Il ressort que l'effet des éléments interstitiels sur l'anisotropie magnétocristalline est étroitement lié à la localisation de ces atomes dans l'environnement de l'atome R.

Les études précédentes ont révélé l'extrême sensibilité du magnétisme du fer à son environnement local. Nous montrons que la hiérarchie des moments magnétiques portés par les atomes de fer peut être établie semi-quantitativement dans de nombreux composés, à partir de l'analyse de l'environnement cristallographique du fer.

Mots clés :

Aimants permanents
Propriétés magnétiques
Structure cristallographique et magnétique
Diffraction neutronique

Spectroscopie d'absorption X (XANES)
Dichroïsme magnétique
Hydruure, Nitrure, Carbure, Borure
Méthodes d'élaboration

