

T0118
1988 IDS

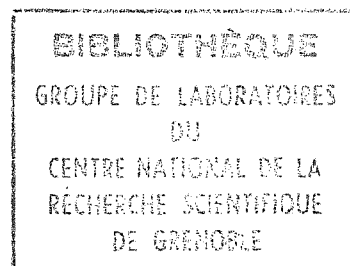
1988.1
(043) N

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
GRENOBLE I

pour obtenir le titre de



DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

Philippe TENAUD

ANALYSE EXPERIMENTALE DES MECANISMES DE COERCITIVITE DANS LES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES

Soutenue le 6 juillet 1988 devant la Commission d'Examen

MM. R. LEMAIRE Président

D. GIVORD

H. LEMAIRE

J.M. MOREAU

J. SOULETIE

Examineurs

Cette thèse a été préparée au Laboratoire Louis Néel (C.N.R.S.-Grenoble) avec Dominique Givord. Je veux ici lui exprimer toute ma reconnaissance pour son amitié et son aide quotidienne.

Je tiens à remercier :

- Tous ceux qui m'ont accompagné dans ce travail et sans lesquels il n'aurait pu être mené à bien.
- Le personnel technique qui m'a aidé à utiliser le maximum des installations expérimentales dans les meilleures conditions, et le secrétariat qui avec gentillesse et compétence a assuré la dactylographie de ce mémoire.
- Ceux qui, à l'extérieur du laboratoire, ont cru à l'intérêt scientifique de ce sujet et qui, au moyen de collaborations fructueuses ont participé à son développement (Concerted European Action on Magnets, M.P.I. Stuttgart, I.A.P. Giessen, Kansas University, Lab. de Structure de la Matière Annecy, D.R.F.-C.E.N.G.).
- La Société AIMANTS UGIMAG-S.A. qui m'a soutenu financièrement et qui a suivi avec intérêt le déroulement de ce travail.

Je tiens enfin à remercier les personnalités qui ont accepté de participer au jury de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

De façon générale, les aimants permanents associent la forte anisotropie d'un matériau magnétique à une microstructure adaptée. Les aimants d'utilisation courante sont les ferrites durs découverts en 1952 dans les laboratoires Philips [WEN 52, RAT 52]. le matériau de base est un oxyde mixte de fer et de barium ou de strontium. Les aimants, préparés par frittage de poudre, ont une coercitivité de 250 kA/m à 400 kA/m. Les applications sont nombreuses dans l'industrie automobile et l'électroménager grand public. Environ 180.000 tonnes sont produites par an, représentant un marché de l'ordre de 6 milliards de francs. Dans les aimants samarium-cobalt découverts en 1965 [HOF 66, BUS 69, DAS 69, BEN 70], la combinaison des fortes interactions d'échange associées au magnétisme 3d du cobalt et de la forte anisotropie du samarium conduit à des propriétés magnétiques excellentes. Le produit énergétique maximal est environ cinq fois supérieur à celui des aimants ferrites, mais le coût est de l'ordre de 2000 F/kg. Ces aimants sont utilisés dans les systèmes de haute technologie (espace, informatique) ou lorsque la miniaturisation, rendue possible par les hautes performances, est essentielle : moteurs de montres, haut-parleurs de walkmans,...

A la fin de l'année 1983, les chercheurs de la firme japonaise Sumitomo [SAG 84] et ceux de General Motors [CRO 84] annonçaient indépendamment la fabrication d'aimants à partir d'un nouveau matériau formé de néodyme, de fer et de bore. Le produit énergétique maximal obtenu peut être le double de celui des aimants samariumcobalt. le prix du matériau de base est inférieur, le fer et le néodyme étant respectivement bien moins coûteux que le cobalt et le samarium. Selon les prévisions de l'Institut Battelle [BOS 87], ces nouveaux matériaux devraient dans 5 ans représenter 15 % environ du marché des aimants. Dans de nombreuses applications, ils remplaceront les aimants Sm-Co. Dans certains cas, ils remplaceront les aimants

ferrites, l'amélioration des propriétés magnétiques permettant de construire des systèmes d'encombrement moindre et de coût final réduit. Des moteurs de taille importante, tels que des moteurs de locomotives sont envisagés. Des applications nouvelles pourraient se développer, telles que le train à sustentation magnétique récemment construit à Berlin ou l'imagerie médicale par résonance magnétique.

Dès l'annonce de la découverte des aimants Nd-Fe-B, un groupe du Laboratoire Louis Néel a entamé une étude cristallographique et magnétique approfondie de ce nouveau matériau. La phase essentielle, de composition $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, cristallise dans une structure de symétrie quadratique [GIV 84a]. La température de Curie associée aux interactions magnétiques entre atomes de fer est de 600 K environ [GIV 84b]. L'anisotropie magnétocristalline est essentiellement due aux effets du champ cristallin sur les ions Nd^{3+} [CAD 87, LI 87].

C'est un fait expérimental que la coercitivité observée dans les matériaux magnétiques anisotropes est toujours associée à une microstructure fortement inhomogène obtenue par des procédés métallurgiques particuliers. Ainsi dans les aimants Nd-Fe-B, Sagawa et al [SAG 84] ont montré qu'une forte coercitivité peut être obtenue dans des matériaux préparés par frittage de poudre selon un procédé similaire à celui utilisé pour les aimants ferrites et SmCo_5 . Croat et al [CRO 84] ont développé une méthode originale utilisant des rubans de Nd-Fe-B obtenus par hypertrempe. Plus récemment, Perrier de la Bâthie et Chavanne [PER 87], et Perrier de la Bâthie et al [PER 88] ont montré qu'une forte coercitivité apparaît dans un matériau massif, extrudé à chaud.

Dans tous ces matériaux, les mécanismes décrivant la coercitivité sont compris de façon très incomplète. En effet, ceux-ci résultent des propriétés d'un volume très faible de l'échantillon, auxquelles il n'est pas possible d'accéder directement. L'étude expérimentale de ces mécanismes dans les aimants Nd-Fe-B frittés est présentée dans la partie A de cette thèse.

L'origine de la coercitivité dans les différents matériaux magnétiques durs est rappelée dans le chapitre A-I. Une description qualitative des mécanismes de retournement d'aimantation est proposée. Les approches théoriques et leur validité sont brièvement discutées.

Dans le chapitre A-II, l'orientation des grains dans les aimants est déterminée par analyse aux rayons X et mesures magnétiques. On montre que l'anomalie des cycles d'hystérésis à basse température résulte de l'effet combiné du changement d'axe de facile aimantation qui a lieu à 135 K dans la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, et de l'orientation imparfaite des grains.

Le chapitre A-III est consacré à une étude détaillée de la coercitivité dans les aimants Nd-Fe-B frittés. La variation thermique du champ coercitif, sa variation angulaire, sa variation en fonction du champ initial de saturation sont déterminées.

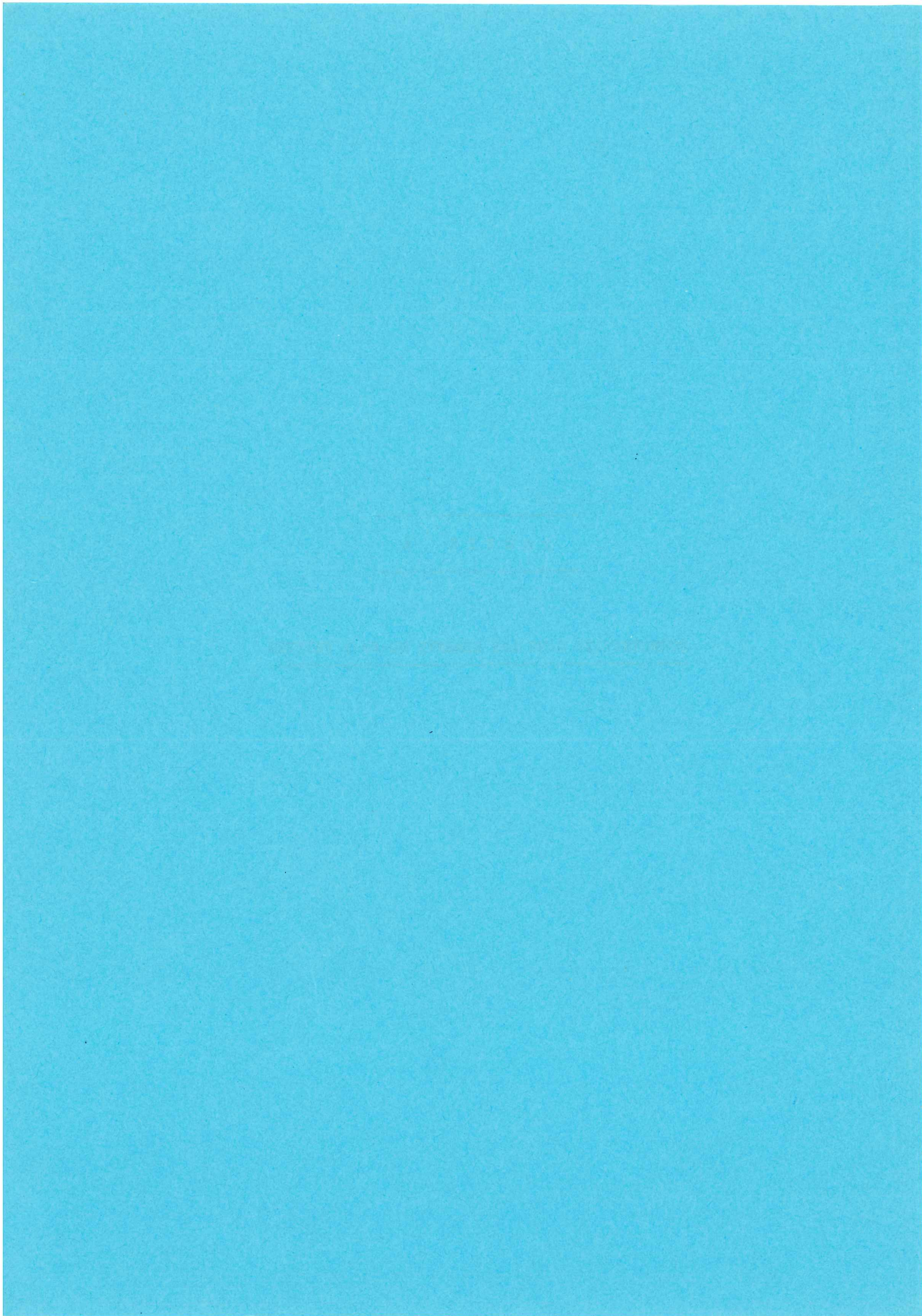
Le trainage magnétique est étudié au chapitre A-IV. Le volume d'activation dans lequel le retournement initial d'aimantaion se produit est déduit ainsi que le champ coercitif corrigé des effets d'activation thermique.

Dans le chapitre A-V nous proposons un modèle phénoménologique décrivant les processus coercitifs, et nous le discutons à la lumière des résultats expérimentaux. Les mécanismes observés dans les aimants ferrites et SmCo_5 sont examinés dans ce cadre.

La partie B de cette thèse est consacrée à l'étude de l'une des phases annexes présentes aux joints de grains dans les aimants. Nous décrivons au chapitre B-I la structure cristallographique des composés $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, et au chapitre B-II les propriétés magnétiques de ces composés.

P A R T I E A

COERCITIVITE DANS LES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES



C H A P I T R E I

COERCITIVITE DANS LES MATERIAUX MAGNETIQUES DURS

I-1 - ORIGINE DE LA COERCITIVITE

I-1-1 - Coercitivité dans un système idéal

En l'absence de champ démagnétisant, l'aimantation d'un corps ferromagnétique normal est saturée selon la direction du champ appliqué. Une telle configuration correspond au minimum de l'énergie dans le champ (figure I-1). Dans un aimant permanent, un couplage antiparallèle entre les moments magnétiques et le champ appliqué peut être stable pour certaines valeurs de ce champ. Un tel couplage correspond à un minimum relatif d'énergie résultant de la compétition entre énergie d'anisotropie et énergie dans le champ appliqué. Dans son étude originale de la coercitivité, Brown [BRO 45] considère un système présentant une anisotropie uniaxiale d'ordre 2 caractérisée par la constante d'anisotropie K. Supposant que tous les moments restent parallèles (rotation uniforme), l'énergie du système dans un champ H appliqué suivant la direction de facile aimantation s'écrit :

$$E = - \mu_0 M_s \cdot H \cos\theta + K \sin^2\theta \quad (I-1)$$

où M_s est l'aimantation spontanée et θ l'angle entre M_s et l'axe c de facile aimantation.

L'aimantation selon le champ est :

$$M = M_s \cos\theta \quad (I-2)$$

Les solutions d'équilibre stable sont déduites des relations :

$$\frac{dE}{d\theta} = \mu_0 M_s \cdot H \sin\theta + K \sin 2\theta \quad (I-3)$$

$$\frac{d^2E}{d\theta^2} = \mu_0 M_s H \cos\theta + 2K \cos 2\theta. \quad (I-4)$$

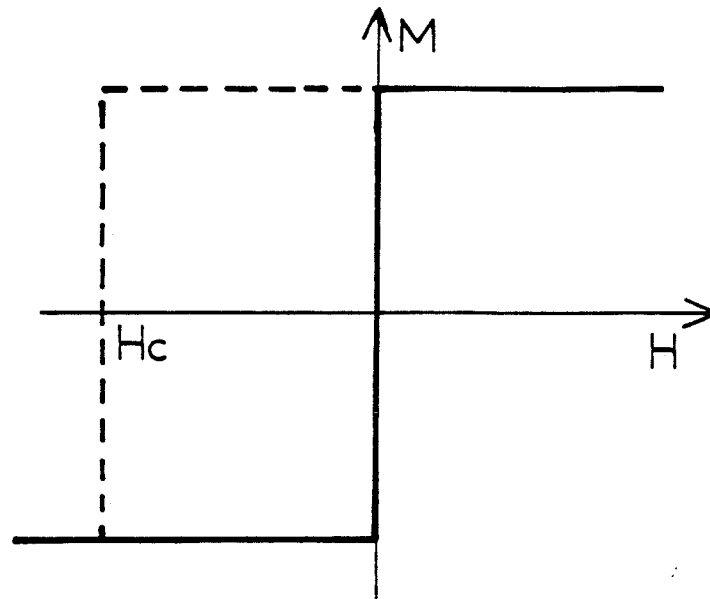


Figure I-1 : Courbe d'aimantation d'un matériau ferromagnétique.
 Trait plein : cas d'un matériau doux
 Trait pointillé : cas d'un aimant permanent.

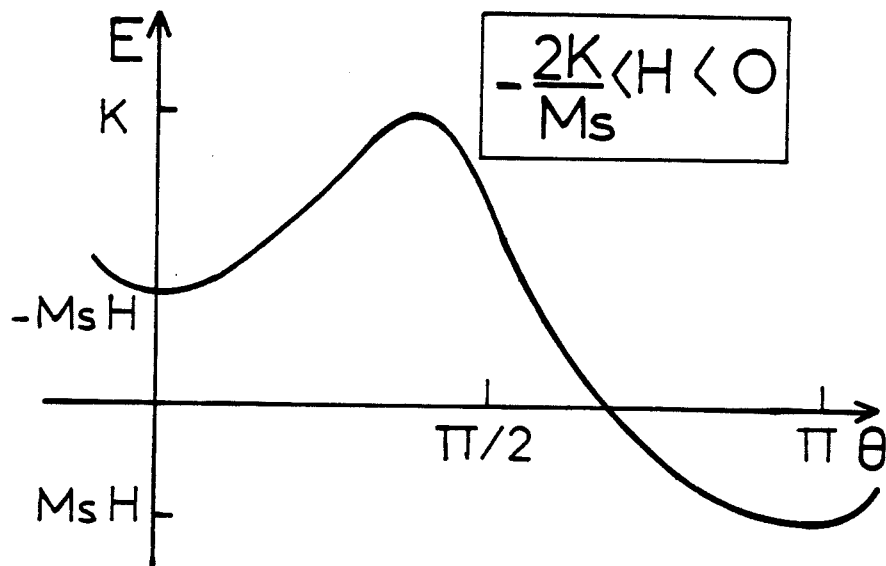


Figure I-2 : Barrière d'énergie entre les deux minima de l'énergie
 $-\mu_0 \vec{M} \vec{H} + K \sin^2 \theta$.

Lorsque le champ appliqué est négatif, le minimum d'énergie est obtenu pour $\theta = \pi$ (couplage parallèle entre les moments et le champ) :

$$E(\pi) = \mu_0 M_s H. \quad (I-5)$$

Tant que $|H| < \frac{2K}{\mu_0 M_s}$ un deuxième minimum correspond à $\theta = 0$ (couplage antiparallèle entre les moments et le champ) :

$$E(0) = - \mu_0 M_s H. \quad (I-6)$$

Ces deux états sont séparés par une barrière d'énergie (schéma I-2) :

$$\Delta E = K + \frac{(\mu_0 M_s H)^2}{4K} - \mu_0 M_s H. \quad (I-7)$$

Dans le champ $H = - (2K/M_s \mu_0)$, l'aimantation initialement antiparallèle au champ bascule dans la direction du champ. Ce champ critique est le champ coercitif. Il est, dans ce modèle, égal au champ d'anisotropie H_A , nécessaire pour aligner, dans un monocristal, l'aimantation selon un champ appliqué perpendiculairement à la direction de facile aimantation (figure I-3).

La valeur du champ coercitif a été obtenue ci-dessus dans un modèle de rotation uniforme de l'aimantation. Plusieurs auteurs ont étudié d'autres mécanismes possibles [KON 52, FRE 57, AHA 58, BRO 69]. Quel que soit le mode de retournement d'aimantation dans un système où la coercitivité est due à l'anisotropie magnéto-cristalline, la valeur du champ coercitif est égale à celle du champ d'anisotropie.

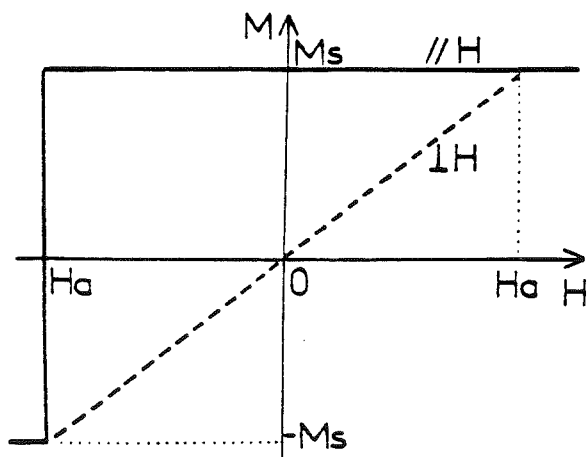


Figure 1-3 : Trait plein : cycle d'hystérésis théorique lorsque le champ est appliqué suivant l'axe de facile aimantation. Trait pointillé : courbe d'aimantation lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe de facile aimantation.

I-1-2 - Nucléation, propagation - Influence des défauts

Dans un échantillon de taille macroscopique ($\sim 1 \text{ cm}^3$), la coercitivité est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la coercitivité théorique. Le retournement de l'aimantation ne se produit pas par rotation uniforme de l'aimantation dans l'ensemble de l'échantillon. Lorsque le champ atteint une certaine valeur, $-H_N$, l'aimantation se renverse initialement dans un noyau de faible volume. Le domaine inverse ainsi créé est séparé du reste de l'échantillon par une paroi. La possibilité de formation d'un noyau inverse de volume v et de surface s résulte de la compétition entre l'énergie de champ appliqué gagnée lors du retournement, $+2 \mu_0 M_s H v$, et l'énergie perdue par la création de la paroi γs ($\gamma = 4 \sqrt{AK}$ est l'énergie surfacique de paroi où A est l'énergie linéique d'échange). L'énergie totale associée à ce processus est :

$$E_N = \mu_0 2 M_s H v + \gamma s \quad (\text{I-8})$$

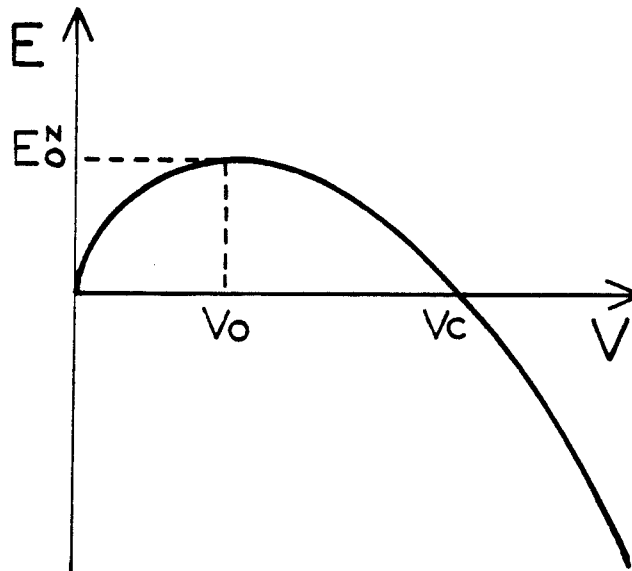


Figure I-4 : Energie associée à la nucléation d'un noyau d'aimantation inverse en fonction du volume du noyau.

La figure I-4 montre l'évolution de E_N avec v . Lorsque le volume du noyau est faible, l'énergie perdue γ_s est supérieure à l'énergie gagnée $|\mu_0 2M_s H v|$. Le volume augmentant plus vite que la surface, le terme $|\mu_0 2M_s H v|$ devient supérieur à γ_s lorsque le volume dépasse la valeur critique v_c . Dans le cas d'un volume sphérique, la barrière d'énergie E_N^0 vaut :

$$E_N^0 = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(-\mu_0 M_s H)^2} \quad (I-9)$$

Elle est associée au volume v_0 tel que

$$v_0 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\gamma}{-\mu_0 M_s H} \right)^3 \quad (I-10)$$

Les volumes v_0 , v_c et l'énergie E_N^0 décroissent lorsque le champ appliqué augmente. La barrière d'énergie E_N^0 s'annule dans un champ appliqué infini.

Selon la discussion ci-dessus le renversement de l'aimantation par formation d'un noyau devrait être moins favorable que la rotation cohérente décrite au paragraphe I-1-1. Cependant, dans un échantillon réel, une réduction de l'anisotropie et/ou de l'échange peut exister localement en raison de la présence de défauts. Par exemple, à l'intérieur du volume v_{def} , l'anisotropie magnétocristalline peut prendre la valeur K_{def} , telle que $K_{def} < K$. Le renversement de l'aimantation dans ce volume se produit lorsque le champ atteint la valeur $2K_{def}/M_s \mu_0$. Ce processus de nucléation inhomogène est plus favorable que la rotation cohérente de l'aimantation dans l'ensemble de l'échantillon. Si le déplacement des parois à travers l'échantillon est libre un retournement complet de l'aimantation a lieu. La valeur de la coercitivité dans ce cas est déterminée par le processus de nucléation du domaine inverse initial. Dans un échantillon inhomogène, le déplacement des parois n'est pas toujours libre. En effet, sur un défaut caractérisé par une diminution locale de l'énergie d'anisotropie ou de l'énergie d'échange, l'énergie de paroi est réduite. Les parois sont piégées dans les zones où leur énergie γ_s est minimale. La valeur de la coercitivité correspond alors au champ magnétique, dit de propagation, nécessaire pour dépiéger les parois. Elle est déterminée par l'interaction existant entre les parois et les défauts.

I-2 - COERCITIVITE DANS LES PARTICULES DE FAIBLES DIMENSIONS

I-2-1 - Influence de la taille et de l'état de surface des particules sur la valeur du champ coercitif

Dans les systèmes ferro- ou ferrimagnétiques uniaxiaux, une coercitivité beaucoup plus importante que celle présente à l'état massif peut être observée dans des échantillons obtenus à la suite d'un broyage.

La variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage ou de la taille des grains [CUR 71, STR 67] dans le composé SmCo_5 hexagonal (structure type CaCu_5) est présentée sur la figure I-5 (Les propriétés magnétiques du composé SmCo_5 sont brièvement décrites dans le paragraphe I-4-2). Une augmentation du champ coercitif d'un facteur 7 environ est mesurée lorsque la taille des grains décroît de 100 μm à 20 μm . La valeur maximale de la coercitivité est obtenue pour des temps de broyage variant de quelques minutes à quelques heures suivant la méthode de broyage utilisée [NES 73] ; elle est de l'ordre de 800 kAm^{-1} à température ambiante, soit 1/30 environ du champ d'anisotropie. Lorsque le broyage est prolongé au delà du temps optimal, une décroissance significative du champ coercitif se produit [VEL 68] (figure I-6).

Des variations similaires de la coercitivité avec la taille des particules ont été observées par exemple dans le composé YCo_5 isostructural de SmCo_5 [BEC 68] (figure I-7), dans le composé MnAlGe [VEL 63] où dans le composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [SHI 71].

Plusieurs observations indiquent que la coercitivité d'une assemblée de particules dépend également de leur état de surface [SEA 73]. Le champ coercitif mesuré dans des particules de SmCo_5 soumises pendant deux minutes à une attaque à l'acide citrique est comparée au champ coercitif obtenu en l'absence d'attaque chimique (figure I-8) [BUS 69, BEC 71a, ZIJ 71]. Une augmentation de coercitivité de 70 % environ est observée dans l'échantillon ayant subi un poli chimique. L'effet d'un polissage électronique ou mécanique est similaire [SEA 73]. Dans d'autres systèmes, tel MnAlGe , une augmentation importante du champ coercitif est également observée à la suite d'un recuit de quelques heures à une température de l'ordre de 750°C [VEL 63].

Les propriétés ci-dessus peuvent s'interpréter en considérant le rôle des défauts, à l'origine, comme nous l'avons indiqué au paragraphe précédent, de la réduction de la valeur expérimentale du champ coercitif par rapport à sa valeur théorique. L'augmentation de la coercitivité lorsque la taille des particules

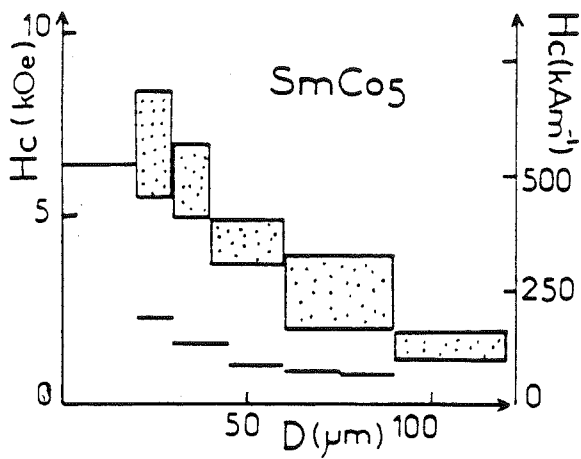


Figure I-5 : Champ coercitif d'une assemblée de particules de SmCo_5 en fonction de sa taille, d'après Strnat et al [STR 67] et Curie et Carswell [CUR 71]

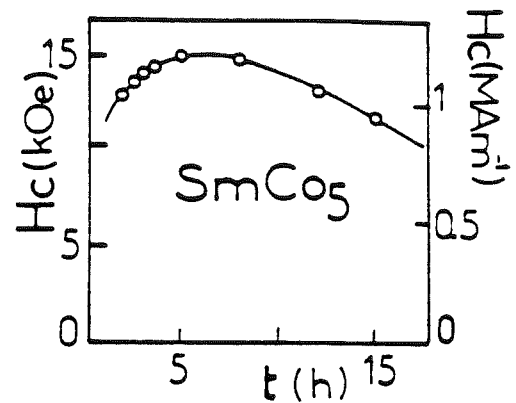


Figure I-6 : Champ coercitif d'une assemblée de particules de SmCo_5 en fonction du temps de broyage, d'après Velge et Buschow [VEL 68].

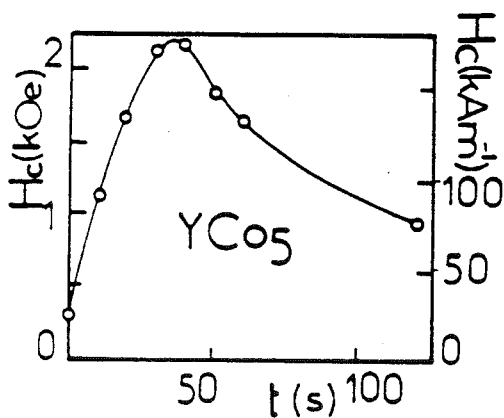


Figure I-7 : Champ coercitif d'une assemblée de particules de Y-Co_5 en fonction du temps de broyage d'après Buschow [BUS 68].

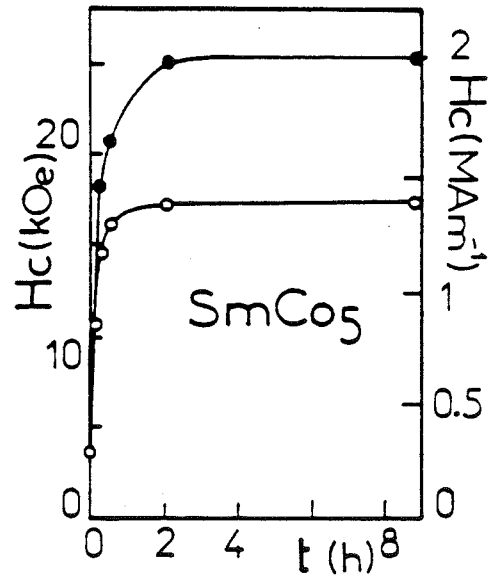


Figure I-8 : Champ coercitif d'une assemblée de particules de SmCo_5 en fonction du temps de broyage d'après Buschow et al [BUS 69] ;
 —○— sans attaque chimique, —●— avec attaque chimique.

décroît est habituellement attribuée à la décroissance du nombre de défauts par particule. Selon cette explication schématique le nombre de défauts introduits par broyage doit être inférieur au nombre de particules créées. Les différentes méthodes de polissage (chimiques, mécaniques ou électroniques) et les recuits éventuels ont pour effet commun d'améliorer l'état de surface des grains. La forte augmentation de coercitivité qu'ils peuvent entraîner indique que les défauts à la surface des grains jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de retournement d'aimantation. La décroissance de coercitivité observée après un broyage trop long s'interprète de façon similaire ; le broyage crée alors des défauts à la surface des particules, dont la taille ne varie pratiquement plus.

I-2-2 - Observation de domaines et cycles d'hystérésis

L'observation de particules qui n'ont jamais été soumises à un champ magnétique met généralement en évidence une structure en domaines [SHU 70, SHU 75]. Les particules sont de taille supérieure à la taille critique au-dessous de laquelle l'état magnétique le plus stable est l'état monodomaine. Après saturation en champ positif, un retournement brutal d'aimantation a lieu lorsque la valeur du champ appliqué est réduite. Les domaines inverses associés à la décroissance de l'aimantation se développent à partir de la surface. Dans des sphères monocristallines de $GdCo_5$, une même coercitivité peut être mesurée alors que les domaines s'étendent à partir de points différents à la surface de l'échantillon [UEH 80]. Cette propriété suggère que plusieurs défauts de même nature peuvent être distribués à la surface d'une particule.

Les cycles d'hystérésis d'une particule de $SmCo_5$ obtenus après différents champs de saturation sont présentés sur la figure I-9 [GAS 77]. En champs décroissants, l'aimantation reste saturée jusqu'à ce que le champ appliqué atteigne la valeur H_c , dans lequel l'aimantation subit une discontinuité ΔM . $|H|$ augmente avec le champ initial appliqué. En champs plus intenses, tant que $|H|$ est inférieur à $|H_{D1}|$ l'aimantation décroît selon la pente de champ démagnétisant. En champs appliqués tels que $|H|$ supérieur à $|H_{D1}|$, l'aimantation est saturée. Ce processus d'aimantation s'interprète simplement. Au champ H_c , un domaine inverse s'étend brutalement à partir de la surface de l'échantillon. Son déplacement ultérieur est déterminé essentiellement par la minimisation de l'énergie magnétostatique. Cependant la variation de l'aimantation ne correspond pas exactement à la droite de champ démagnétisant. Le faible décalage observé représente un piégeage homogène des parois dans le volume de la particule [BEC 71b].

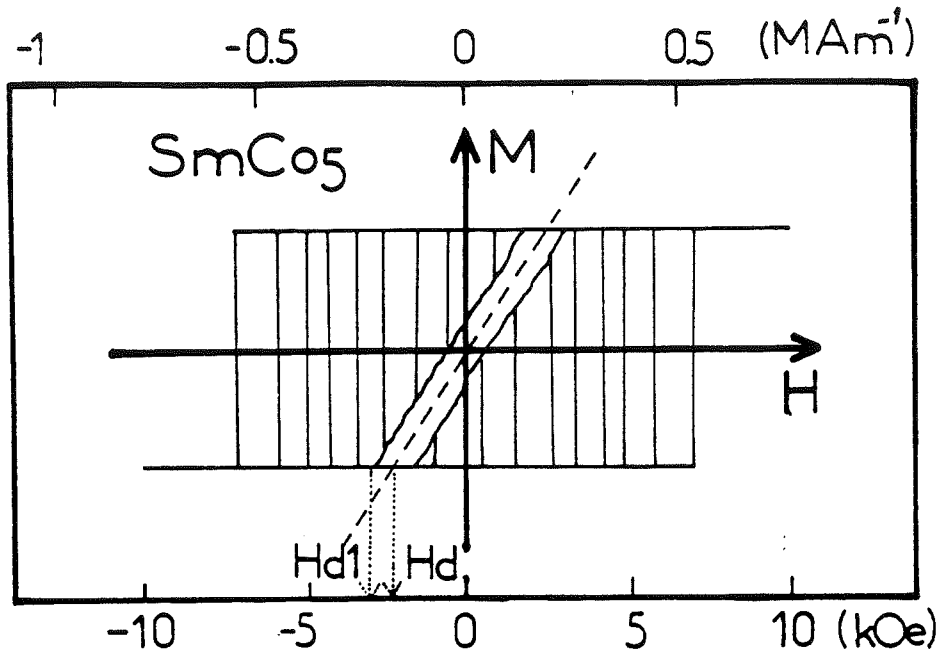


Figure I-9 : Cycles d'hystérésis d'une particule de SmCo_5 obtenus après différents champs de saturation, d'après Gass et al [GAS 77].

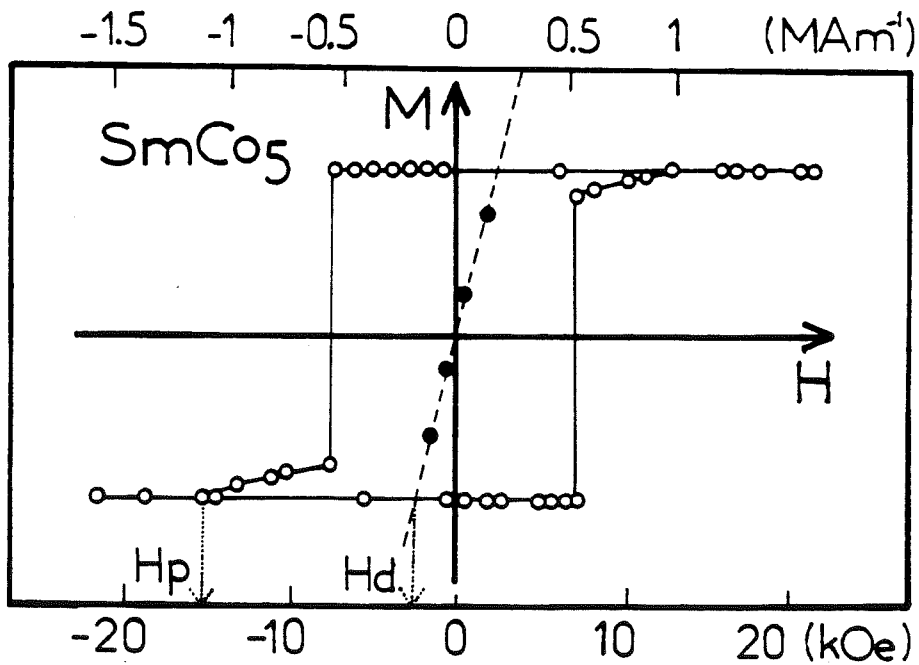


Figure 1-10 : Cycle d'hystérésis d'une particule de SmCo_5 d'après Zijlstra [ZIJ 71].

De tels processus de retournement d'aimantation ont été observés également dans des particules de MnBi et YFeO₃ [GAS 77]. Dans certains cas un mécanisme supplémentaire peut se superposer. Dans des particules de SmCo₅ de taille 5 μ m, Zijlstra [ZIJ 71] a noté qu'au voisinage de la saturation, la variation de l'aimantation était très inférieure à celle correspondant à la pente de champ démagnétisant. Cette propriété indique un fort piégeage des parois à la surface des particules (figure I-10).

I-2-3 - Variation du champ coercitif avec le champ appliqué ou la température

Dans de nombreux systèmes formés de fines particules, le champ H_c augmente avec le champ de saturation initialement appliqué sur un échantillon désaimanté thermiquement [BEC 71a, BEC 71b, SHU 75, KAT 76, GAS 77, UEH 80]. Ce phénomène peut s'interpréter en considérant que des domaines résiduels sont encore présents dans les champs forts de saturation. Ces domaines résultent du piégeage des parois à la surface des particules, la force de ce piégeage augmentant avec le champ de saturation. Ainsi, McCurie [CUR 71] a observé dans des particules de SmCo₅ une augmentation de 25 % de coercitivité lorsque le champ de saturation passe de 1,6 MA/m à 13 MA/m.

La variation thermique du champ coercitif d'une particule de SmCo₅ est présentée figure I-11 [BEC 72]. Cette variation est plus rapide que celle du champ d'anisotropie [UEH 75]. Dans le composé GdCo₅, le champ d'anisotropie est à peu près constant entre 80 K et 300 K ; le champ coercitif diminue de moitié dans le même domaine de températures [KAT 76]. Dans le composé MnBi, Gass et al ont noté que la variation thermique du champ coercitif est d'autant plus forte que la valeur du champ coercitif est grande [GAS 74]. Ainsi le champ coercitif n'est pas directement proportionnel au champ d'anisotropie, ce qui indique que sa valeur dépend d'autres paramètres physiques, associés en particulier à la présence de défauts.

I-2-4 - Dépendance angulaire du champ coercitif

Certains auteurs ont étudié la variation angulaire du champ coercitif dans des particules isolées [BEC 71c, SHI 73, SCH 84]. Après saturation le long de l'axe c de facile aimantation, l'échantillon est soumis à un champ appliqué selon une direction faisant un angle θ_{gH} avec l'axe de facile aimantation. Une augmentation du champ coercitif est mesurée lorsque l'angle θ_{gH} augmente. Dans des particules de GdCo₅ [BEC 71c] et de BaO-6Fe₂O₃ [RAT 72], le champ coercitif satisfait à la loi de Kondorski [KON 40]

$$H_c \sim 1/\cos\theta_{gH}$$

(I-11)

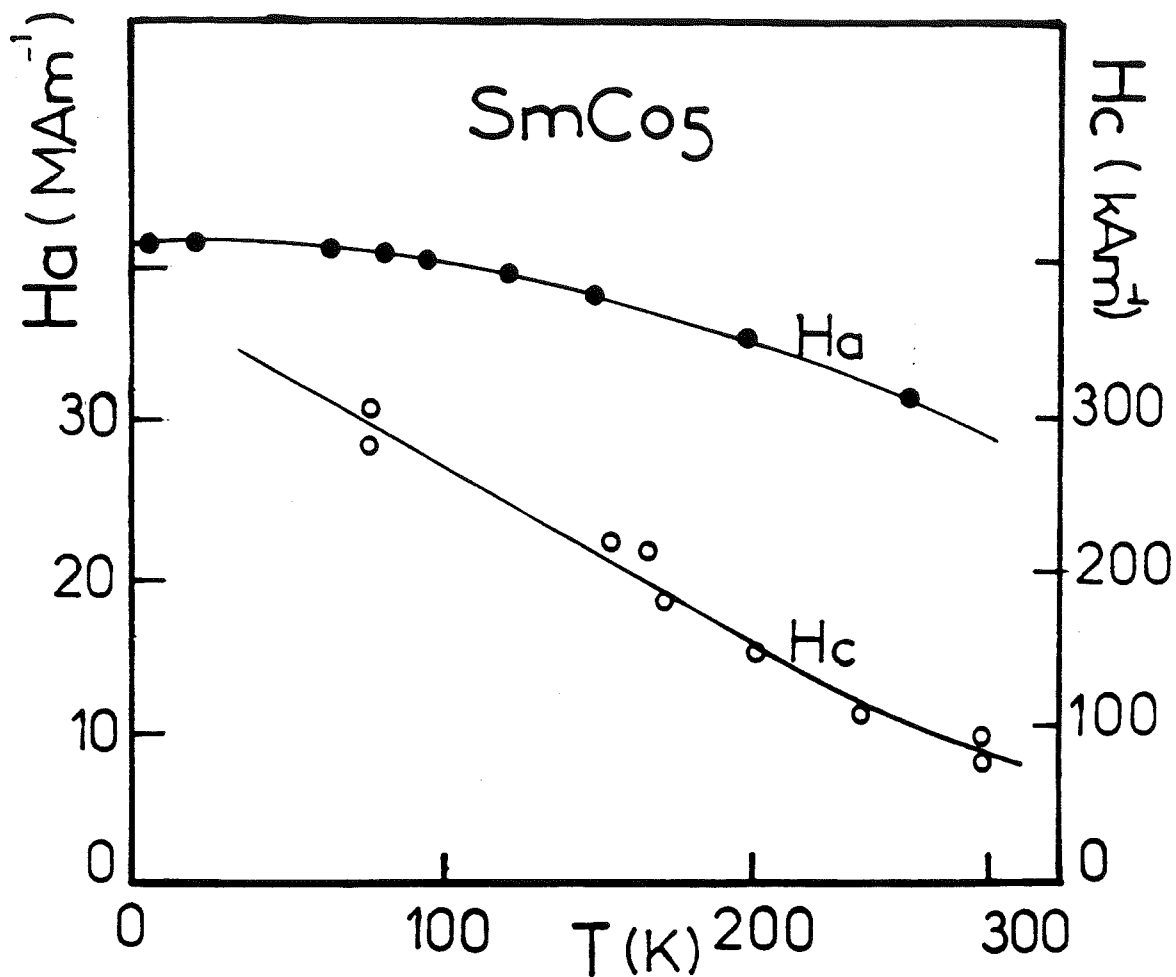


Figure I-11 : Variations thermiques du champ coercitif d'une particule de SmCo₅ [BEC 72] et du champ d'anisotropie de ce composé [UEH 75].

Ce résultat s'interprète habituellement en considérant que la coercitivité est déterminée par le dépiégeage des parois au voisinage de la surface des grains [REI 65, LIVI 77]. Au dépiégeage est associé le franchissement d'une barrière d'énergie E_o . Le champ coercitif est alors défini par :

$$- \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_c = E_o \quad (I-12)$$

Le champ d'anisotropie étant bien supérieur au champ appliqué, l'aimantation reste pratiquement dirigée suivant l'axe de facile aimantation, seule la projection du champ appliqué le long de cet axe est active :

$$\vec{M} \cdot \vec{H} = MH \cos \theta_{gH} \quad (I-13)$$

d'où

$$H_c(\theta_{gH}) = \frac{-E_o}{\mu_0 M_s \cos \theta_{gH}} = \frac{H_c(0)}{\cos \theta_{gH}} \quad (I-14)$$

Dans les particules de YCo_5 ou $YFeO_3$ des variations similaires du champ coercitif, proches de la loi en $1/\cos \theta_{gH}$ sont également observées. L'écart à cette loi augmente avec θ_{gH} . Cet effet a été attribué [SCH 84, SHI 73] à une faible rotation de l'aimantation qui quitte l'axe de facile aimantation sous l'effet du champ appliqué, celui-ci n'étant pas strictement négligeable par rapport au champ d'anisotropie.

I-3 - COERCITIVITE DANS LES AIMANTS FRITTES

I-3-1 - Méthode d'obtention des aimants frittés

La fabrication d'aimants permanents par métallurgie des poudres met à profit la propriété de coercitivité des particules de petite taille. Un alliage de composition chimique voisine de celle de la phase magnétique anisotrope est réduit en poudre. Après orientation dans un champ magnétique afin d'augmenter la valeur de la rémanence, les grains monocristallins sont compactés. La densification de l'aimant est assurée par un traitement thermique de frittage à une température proche de la température de fusion. Un traitement final de recuit permet d'obtenir une coercitivité optimale. Ce procédé est notamment utilisé pour la fabrication des aimants ferrites, $SmCo_5$ et Nd-Fe-B.

II-3-2- Les aimants SmCo_5

Les propriétés magnétiques du composé SmCo_5 résultent de l'association des magnétismes 3d du cobalt et 4f du samarium. Aux fortes interactions d'échange entre électrons d itinérants est associée une température de Curie élevée de 970 K. Les moments des atomes de samarium sont couplés antiferromagnétiquement à ceux des atomes de cobalt par de fortes interactions d'échange 3d-4f. L'aimantation spontanée à 0 K vaut 725 kA/m. Sa variation thermique est présentée sur la figure I-12 [BUS 69, DEC 82]. L'action du potentiel cristallin sur la couche 4f des atomes de samarium conduit à une gigantesque anisotropie magnétocristalline. La variation thermique du champ d'anisotropie est présentée sur la figure I-13 [NAG 74]. Ce champ vaut 42 MA/m à 4,2 K et 28 MA/m à 300 K.

La microstructure d'un aimant fritté SmCo_5 [BEN 72] obtenue par microscopie électronique révèle essentiellement des grains monocristallins de la phase hexagonale SmCo_5 , de taille de l'ordre de 10 μm . Des cavités sont observées entre les grains, résultant d'une densification incomplète lors du frittage. De l'oxyde de samarium Sm_2O_3 et la phase métallique Sm_2Co_7 sont également présents aux joints de grains [BUS 73, BRO 76]. La phase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ peut aussi être observée en faible teneur [MEN 72].

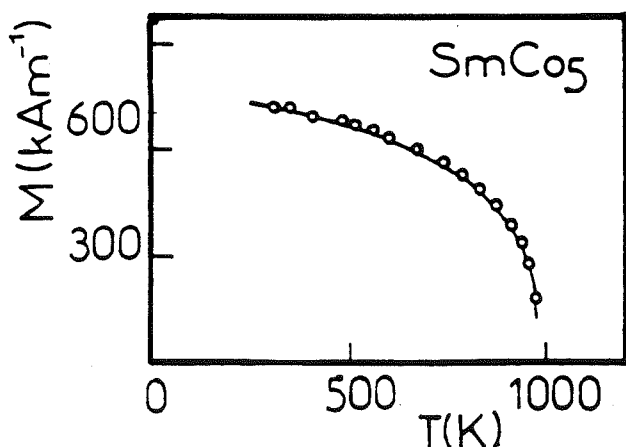


Figure I-12 : Variation thermique de l'aimantation spontanée dans le composé SmCo_5 [BUS 69].

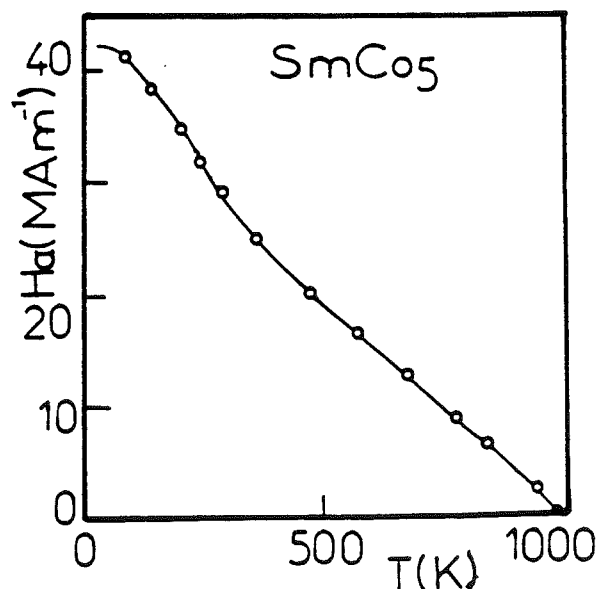


Figure I-13 : Variation thermique du champ d'anisotropie dans le composé SmCo_5 [NAG 74].

Les mécanismes d'aimantation dans ces aimants ont été étudiés qualitativement par Livingston [LIV 73] à partir de l'observation des domaines magnétiques au microscope optique en lumière polarisée. La structure en domaines d'un échantillon désaimanté thermiquement est présentée sur la figure I-14. La direction moyenne des axes de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la figure. Les régions claires et sombres représentent les domaines dont les aimantations sont dirigées respectivement vers l'extérieur et l'intérieur de l'échantillon. La plupart des grains sont traversés par des parois de Bloch. Ces parois peuvent s'étendre d'un grain à l'autre, suggérant l'existence d'interactions d'échange résiduelles entre grains. L'application d'un champ magnétique normal à la surface provoque le grossissement des domaines dont l'aimantation est parallèle au champ. Le déplacement des parois en champ faible est pratiquement réversible. L'aimantation atteint sa valeur maximale dans un champ de l'ordre de grandeur du champ démagnétisant : la saturation est obtenue essentiellement par déplacement libre des parois. Le développement de la coercitivité se produit après saturation dans un champ de 3 MA/m ; un champ de 13 MA/m provoque encore une légère augmentation du champ coercitif [CUR 71]. Dans des conditions optimales, le champ coercitif atteint 5,6 MA/m [ZIJ 82]

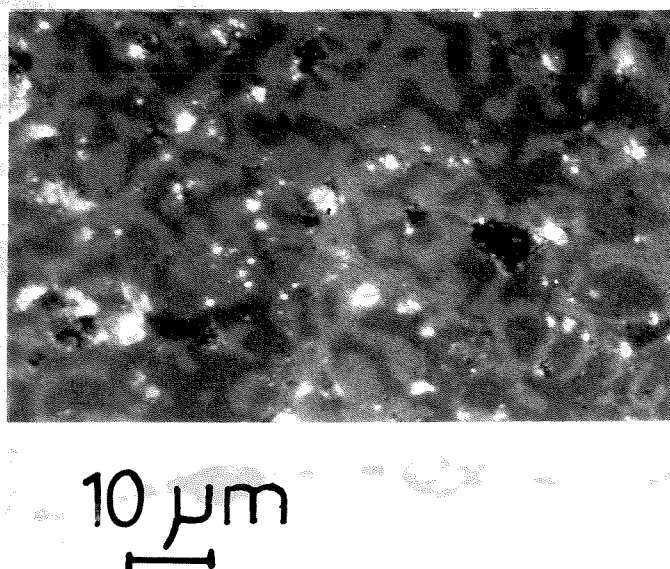


Figure I-14 : Structure en domaine d'un aimant SmCo_5 désaimanté thermiquement [LIV 73].

à température ambiante, soit 23 % du champ d'anisotropie. La courbe de désaimantation mesurée en champ H négatif se divise en deux parties (schéma I-15). Lorsque $|H| < H_p$ la susceptibilité est relativement faible. Selon Broeder et Zijlstra [BRO 76], elle caractérise le retournement de l'aimantation dans certains grains isolés répartis dans tout l'échantillon. Lorsque $|H| > H_p$, une forte susceptibilité est observée, associée à la formation de régions d'aimantation inverse englobant plusieurs grains. Le champ appliqué permet donc de franchir la barrière d'énergie correspondant au piégeage des parois aux joints de grains.

La figure I-16 montre la variation thermique du champ coercitif dans un aimant SmCo_5 [MAR 72]. H_c décroît plus rapidement que le champ d'anisotropie H_A . Il s'annule aux alentours de 700 K, bien en dessous de la température de Curie du composé SmCo_5 ($T_c = 970 \text{ K}$).

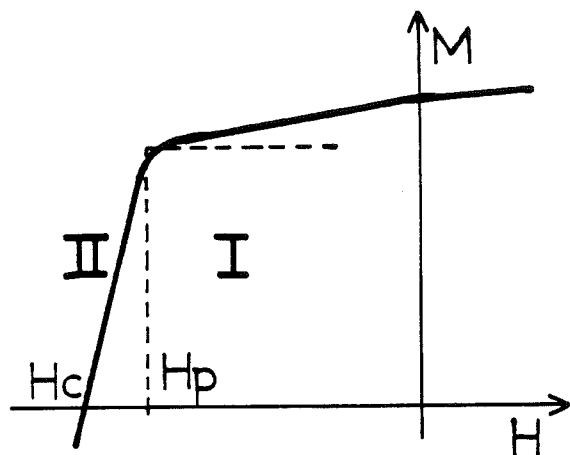


Figure I-15 : Courbe d'aimantation schématique d'un aimant SmCo_5 [BRO 76].

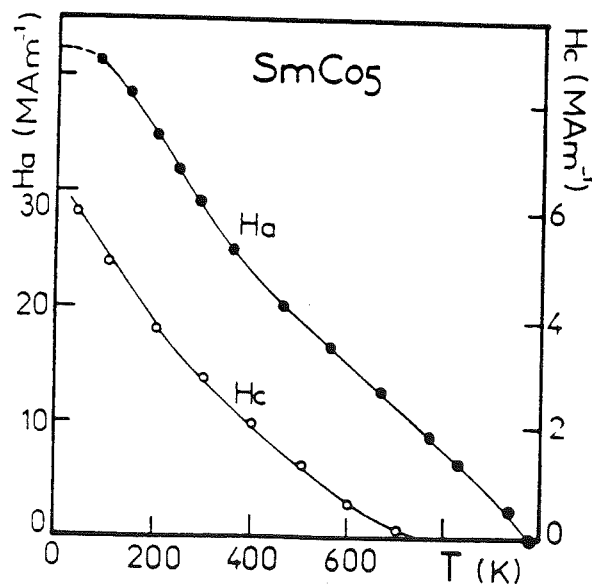


Figure I-16 : Variations thermiques du champ coercitif d'un aimant SmCo_5 [MAR 72] et du champ d'anisotropie de ce composé [NAG 74].

I-3-3 - Les aimants ferrites

Les aimants ferrites sont essentiellement composés de la phase hexagonale $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba, Sr$). Le magnétisme de ces composés résulte du caractère magnétique localisé des ions Fe^{3+} en interaction de superéchange via les ions oxygène. Les douze ions Fe^{3+} sont répartis sur trois sites cristallographiques différents. La structure ferrimagnétique de ces composés présente une aimantation spontanée de l'ordre de 520 kA/m à 0 K. La variation thermique de l'aimantation spontanée est présentée figure I-17 [SHI 69]. La température de Curie vaut 740 K pour le ferrite de barium, 750 K pour le ferrite de strontium.

L'analyse de la microstructure des aimants ferrites montre que les grains sont sous forme de plaquettes perpendiculaires à l'axe de facile aimantation. La largeur des plaquettes est généralement de l'ordre du micron [KOO 85, STA 82], leur épaisseur inférieure à 5000 Å. Une porosité de 2 % à 6 % est mesurée, caractérisant l'existence de cavités entre les grains ou à l'intérieur des grains [PIN 88]. L'existence de phases secondaires n'est pas décelable aux joints doubles entre les grains, des oxydes sont présents aux joints multiples.

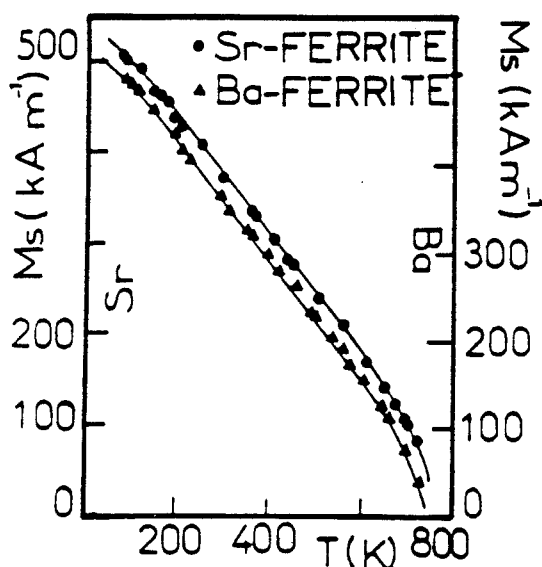


Figure I-17 : Variation thermique de l'aimantation spontanée dans les ferrites de barium et les ferrites de strontium

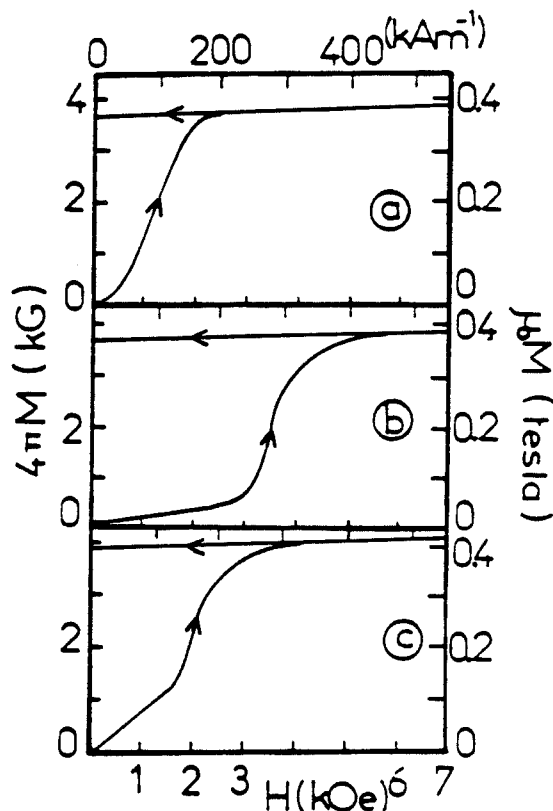


Figure I-18 : Courbes de première aimantation dans un ferrite de barium pour différentes tailles de grains.

D'un aimant ferrite à l'autre, la courbe de première aimantation peut être différente (figure I-18a,b,c). Ce phénomène s'interprète en considérant la taille des grains dans l'aimant [PIN 88]. Lorsque la dimension des grains est de l'ordre de 1 à 5 μm , la courbe de première aimantation est caractérisée par une forte susceptibilité en champ faible (figure I-18a) qui correspond à un déplacement presque libre des parois à l'intérieur des grains. Dans un aimant constitué de grains de faibles dimensions ($< 1 \mu\text{m}$), la susceptibilité initiale mesurée sur la courbe de première aimantation est faible (figure I-18b). Dans ce cas, la taille des grains est inférieure à la taille critique D_c d'une particule monodomaine [KOO 85] qui est de l'ordre de 0,9 μm [KOJ 82]. Un champ de l'ordre de 320 kA/m est alors nécessaire pour retourner l'aimantation des grains initialement aimantés antiparallèlement au champ. Enfin un comportement mixte peut être observé dans certains aimants dans lesquels la taille des grains varie fortement autour de D_c (figure I-18c). Dans ces aimants, une saturation apparente nécessite l'application d'un champ de l'ordre de 80 kA/m. Cependant un champ de 800 kA/m est nécessaire pour développer la coercitivité qui est de l'ordre de 280 à 320 kA/m à température ambiante, soit 25 % environ du champ d'anisotropie qui vaut 1280 kA/m.

L'observation au microscope optique des aimants ferrites montre que lors du processus de retournement d'aimantation, des régions d'aimantations opposées, contenant un grand nombre de grains, apparaissent. Ces régions de forme allongée et parallèles à l'axe moyen de facile aimantation peuvent traverser l'aimant de part en part. Ce phénomène est attribué aux interactions dipolaires entre grains [KOO 85].

La variation thermique du champ coercitif d'un aimant ferrite de barium est présentée figure I-19a, celle d'un ferrite de strontium figure I-19b. H_c augmente jusqu'à 500 K puis décroît et s'annule aux alentours de la température de Curie. Une telle variation thermique du champ coercitif est inhabituelle. Elle diffère de la variation thermique du champ d'anisotropie (figure I-19), celui-ci étant approximativement constant de 4,2 à 450 K puis décroissant rapidement jusqu'à la température de Curie. De nombreux auteurs interprètent le comportement ci-dessus en introduisant un terme correctif caractérisant une interaction dipolaire à l'échelle des grains qui s'ajoute à l'énergie de champ appliqué et favorise ainsi le retournement de l'aimantation. Le champ coercitif théorique n'est plus égal au champ d'anisotropie mais vaut :

$$H_c^{\text{th}} = H_A - N M_s \quad (\text{I-15})$$

où N représente le coefficient de champ démagnétisant moyen des grains qui peut être proche de 1 en raison de leur forme aplatie [STAB 82].

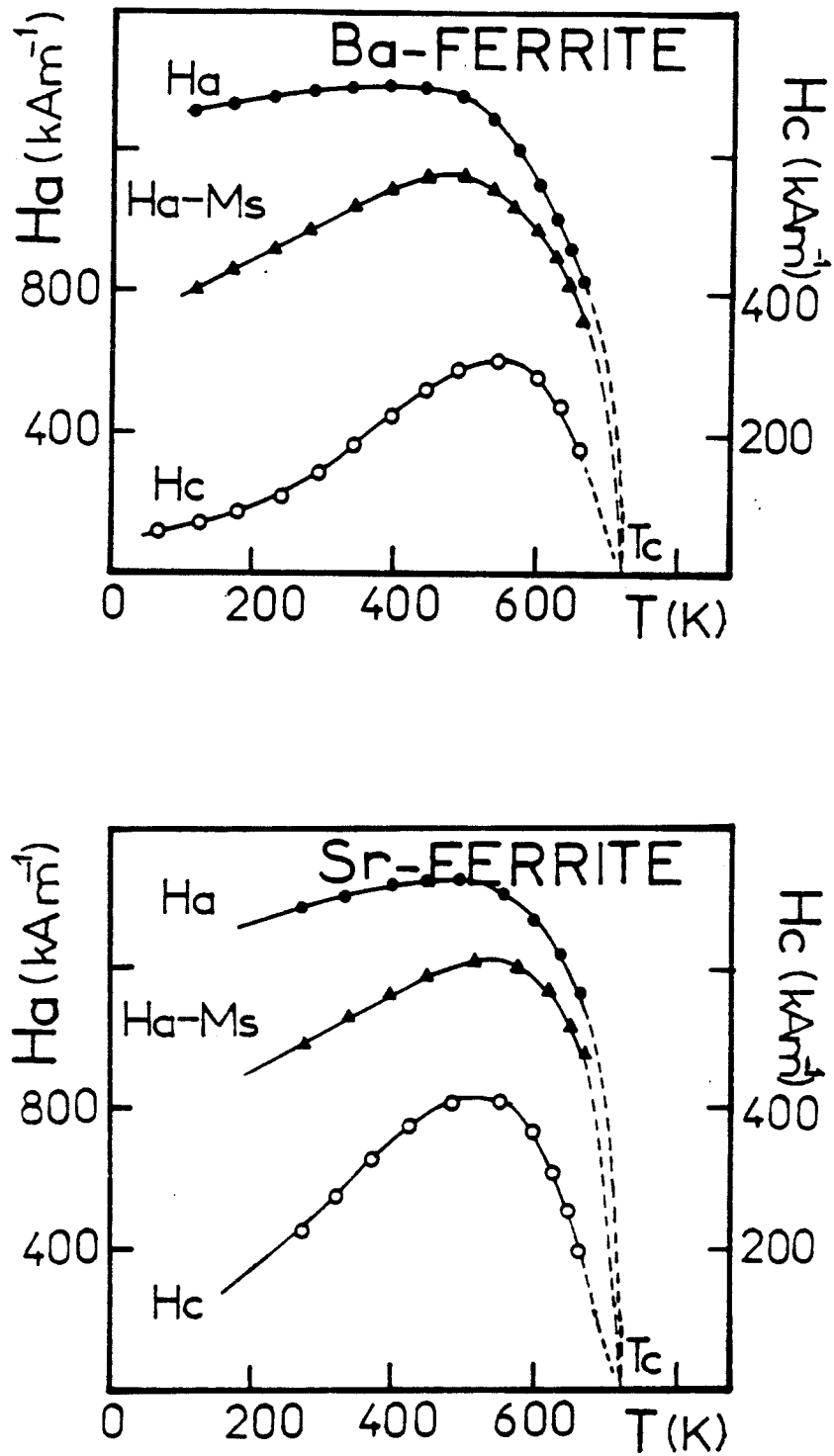


Figure I-19 : Variations thermiques du champ coercitif [SIX 56] et du champ d'anisotropie [CAS 59] a) dans un ferrite de barium, b) dans un ferrite de strontium [JAH 68].

La variation thermique de H_c^{th} est tracée figure I-19. Elle est semblable à celle du champ coercitif expérimental H_c^{th} . Cependant, à température ambiante, H_c est 5 fois supérieur à H_c .

Kools [KOO 85] a proposé un modèle phénoménologique plus réaliste en écrivant :

$$H_c^{th} = \beta H_A - \alpha M_s \quad (I-16)$$

où β , inférieur à 1, est un paramètre indépendant de la température, mais fonction des caractéristiques de la microstructure de l'aimant (taille des grains). α représente les interactions dipolaires dans la matière, il dépend de paramètres tels que la forme des grains, la densité, ... Un bon accord est obtenu entre les valeurs des champs coercitifs expérimentaux et calculés dans la gamme de températures étudiée (26°C - 94°C) pour $\beta \approx 0,5$ et $\alpha \approx 1,7$.

I-4 - COERCITIVITE DANS LES AIMANTS MASSIFS

Des matériaux magnétiques sous forme massive peuvent dans certains cas présenter une forte coercitivité à température ambiante. Ce phénomène est associé à l'existence d'inhomogénéités magnétiques résultant d'inhomogénéités structurales.

I-4-1 - Les aimants du type $Sm(CoCu)_5$

Nesbitt et al [NES 68] et Tawara et al [TAW 68] ont observé des coercitivités de l'ordre de 80 kA/m dans les composés $Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ ($1,5 < x < 2,5$). Dans ces systèmes un recuit à 400°C permet d'atteindre un champ coercitif de 2400 kA/m environ à température ambiante [NES 69], soit 7 % environ du champ d'anisotropie [UEH 75].

L'étude de ces alliages par microscopie électronique révèle qu'ils sont formés essentiellement d'une phase principale $Sm(CoCu)_5$ isotype de la phase hexagonale $SmCo_5$. Des précipités d'une phase secondaire de forme allongée sont présents. Dans les échantillons trempés, leurs dimensions sont approximativement 250 x 250 x 700 Å [MEL 76, MEL77].

Bien que les modifications de microstructure induites par le traitement de recuit soient certainement à l'origine de l'augmentation de la coercitivité, l'analyse microscopique ne révèle que des modifications mineures [MEL 76]. La nature des précipités dans les alliages $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ a été étudiée par de nombreux auteurs. Une démixion entre une phase riche en cobalt et une phase non magnétique riche en cuivre a été proposée initialement par Nesbitt [NES 68] et Hofer [HOF 70]. Une telle démixion existe notamment dans le système $\text{Ce}(\text{CoCu})_5$ [GIR 85], isotype de $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$. Cependant une lacune de miscibilité ne semble pas exister dans le diagramme de phase de la section $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ [MEY 87, PEK 77]. Les inhomogénéités structurales résulteraient alors de la précipitation d'une phase cristallographique différente de celle de la matrice $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$. Il pourrait s'agir soit de la phase $\text{Sm}_2(\text{CoCu})_{17}$ rhomboédrique [MEL 76, PER 75, LEA 73] soit de la phase $\text{Sm}_5(\text{CoCu})_{19}$ [MEY 87].

La courbe de première aimantation d'un échantillon de $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ est présentée figure I-20; La susceptibilité initiale est faible. Elle augmente fortement lorsque le champ appliqué atteint la valeur $H_p \approx 320 \text{ kA/m}$. La saturation est atteinte dans un champ de l'ordre de 560 kA/m . Elle vaut 420 kA/m . En champ décroissant, l'aimantation reste saturée jusqu'à ce que le champ négatif appliqué soit de l'ordre de grandeur de $-H_p$.

Les mécanismes d'aimantation dans ces systèmes ont été étudiés par Uehara [UEH 75] sur un monocristal de $\text{SmCo}_{3,5}\text{Cu}_{1,5}$ en analysant l'évolution de la structure en domaines en fonction du champ appliqué. Sur l'échantillon désaimanté thermiquement, tant que le champ appliqué reste inférieur à H_p , la structure en domaines reste figée. Lorsque le champ est supérieur à H_p , les domaines dont l'aimantation est parallèle au champ grossissent au détriment des autres. Un champ de l'ordre de 1200 kA/m , soit $4 H_c$ est nécessaire pour faire disparaître tout domaine résiduel. Dans un champ négatif de l'ordre de -40 kA/m , des domaines filiformes apparaissent. Leur nombre et leur volume croissent faiblement tant que $|H|$ est inférieur à H_p ; en champ plus intense, leur volume augmente brusquement. Ces observations indiquent que la nucléation dans ces matériaux est facile. La coercitivité doit résulter du dépiégeage des parois sur des inhomogénéités magnétiques associées aux précipités déjà décrits.

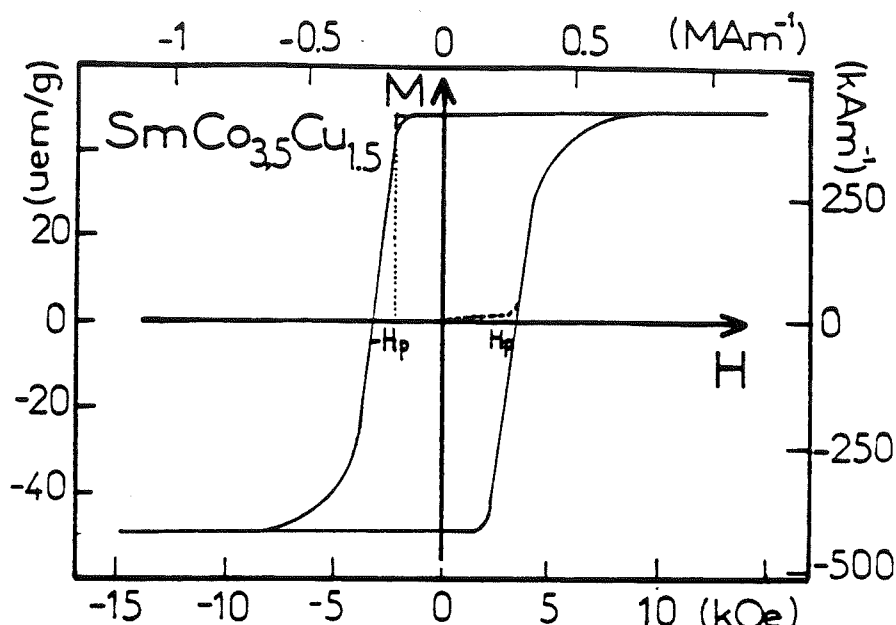


Figure I-20 / Cycle d'hystérésis d'un monocristal de $\text{SmCo}_{3,5}\text{Cu}_{1,5}$ à température ambiante [UEH 75].

La variation thermique du champ coercitif dans le monocristal étudié ci-dessus est présentée figure I-21. A 4,2 K, H_c vaut 2900 kA/m ; il décroît d'un facteur 10 environ entre 4,2 K et 300 K soit 5 fois plus que le champ d'anisotropie (figure I-21). Cette décroissance est beaucoup plus rapide que dans les aimants frittés SmCo_5 , en particulier à basses températures. Cette propriété illustre les différences entre les mécanismes de coercitivité dans ces deux types d'aimants.

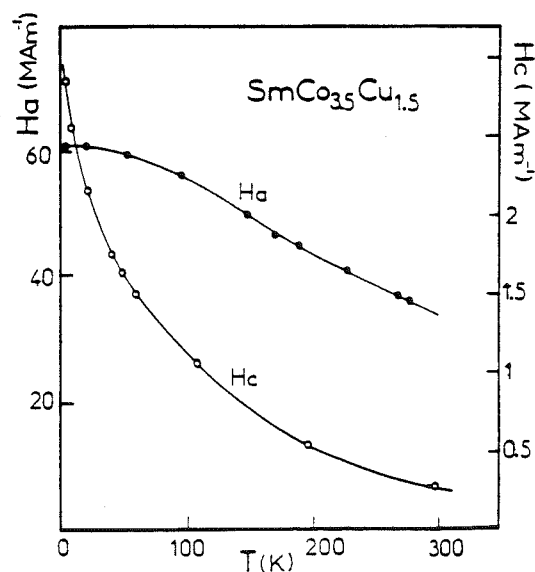


Figure I-21 : Variation thermique du champ coercitif et du champ d'anisotropie dans un monocristal de $\text{SmCo}_{3,5}\text{Cu}_{1,5}$ [UEH 75].

I-4-2 - Les aimants de type $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_{7-8}$

La valeur de l'aimantation rémanente dans les composés $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ est relativement faible. Il en résulte que le produit énergétique maximum est inférieur à celui obtenu dans les aimants SmCo_5 frittés. Une coercitivité à l'état massif peut être obtenue dans d'autres alliages pour lesquels la valeur de l'aimantation rémanente est nettement supérieure à celle des alliages $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$.

Dans le système $\text{Sm}(\text{CoFeCu})_z$ deux effets permettent d'augmenter l'aimantation rémanente. D'une part, un taux de 15 % [MEN 76] environ de fer peut être substitué au cobalt. D'autre part la concentration z en métal de transition peut être supérieure à 5. Pour $z \approx 6$ [MEN 75, PER 75, NAG 76a], une induction rémanente de l'ordre de 0,7 T et une coercitivité de 800 kA/m sont obtenues dans un échantillon trempé contenant 22 % de cuivre. La microstructure est du même type que celle des aimants $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$. Pour z de l'ordre de 7 à 8, l'induction rémanente est de l'ordre de 1,2 T [MEN 76]. Le traitement thermique approprié (850°C pendant une demi-heure) permet d'obtenir une coercitivité de l'ordre de 560 kA/m [LIV 77]. Une microstructure de type nid d'abeille est observée [LIV 77]. Les cellules de 500 Å de diamètre sont de type 2:17 rhomboédrique. Les frontières entre cellules sont constituées, suivant les auteurs, d'une phase de type 1:5 [RAB 83, HAD 82a, FID 83a] ou d'une alternance de couches de phases 2:7 et 5:19 [DER 87]. Ojima et al [OJI 77] ont montré que dans ce type d'alliage un faible ajout d'éléments tels que Zr (ou Nb, V, Ta, ...) permet d'obtenir des coercitivités de l'ordre de 2400 kA/m. Dans ce cas, le traitement thermique approprié consiste en un recuit isotherme à une température comprise entre 700 et 900°C suivi d'un refroidissement contrôlé jusqu'à 400°C, puis d'un traitement thermique isotherme à cette température pendant 10 heures. La structure en nid d'abeille est modifiée, la dimension des cellules atteignant 1000 Å environ [HAD 82b]. Le cuivre et le zirconium tendent à migrer dans les frontières de cellules, le fer dans les cellules [HUI 83]. De fines lamelles (~ 30 Å) apparaissent à l'intérieur des cellules. Leur structure est soit de type 1:3 [RAB 82b, HAD 82b, DER 87], soit de type 2:17 hexagonal [FID 83a, FID 83b].

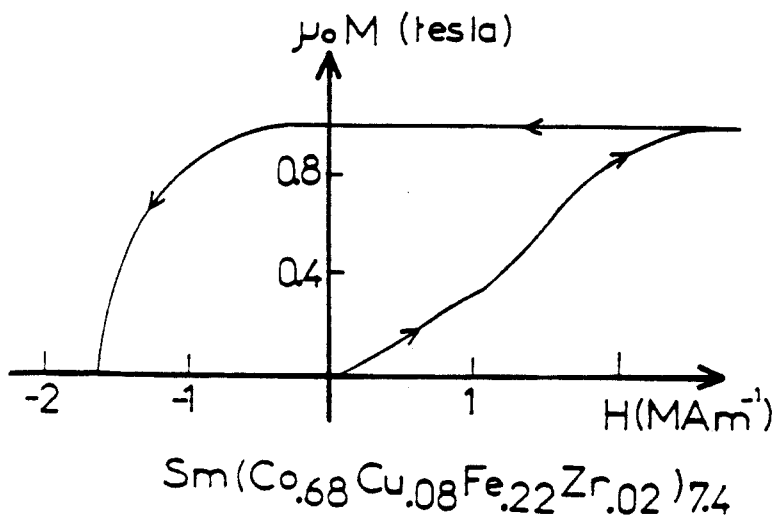


Figure I-22 : Courbe de première aimantation et courbe de recul d'un aimant $\text{Sm}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.02})_{7.4}$ à température ambiante [HUI 83].

A ces changements structuraux est associé un changement de comportement magnétique. La courbe de première aimantation (figure I-22) se sature progressivement avec une susceptibilité à peu près constante [HUI 83]. La courbe de recul présente un arrondi important [MIS 81]. Ces deux observations montrent l'existence d'une très forte inhomogénéité dans le processus coercitif.

L'augmentation de coercitivité de 560 à 2400 kA/m correspond à une évolution de la structure en domaines, les parois présentant des formes plus complexes dans les aimants à forte coercitivité [LI 84]. Hadjipanayis [HAD 82b] a suggéré qu'un phénomène supplémentaire peut être responsable de l'augmentation de coercitivité, la redistribution des atomes de métal de transition dans chacune des phases augmente la différence des propriétés magnétiques (A, K) entre les cellules et leurs frontières.

La variation thermique du champ coercitif d'un aimant $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,02})_{7,6}$ est présentée figure I-23. H_c vaut 6 MA/m à 4,2 K. Il s'annule à la température de Curie de l'aimant [DUR 86]. Cette variation est du même type que dans les aimants $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$; elle est cependant moins rapide, propriété qui peut être reliée qualitativement à la différence entre les températures de Curie des deux composés.

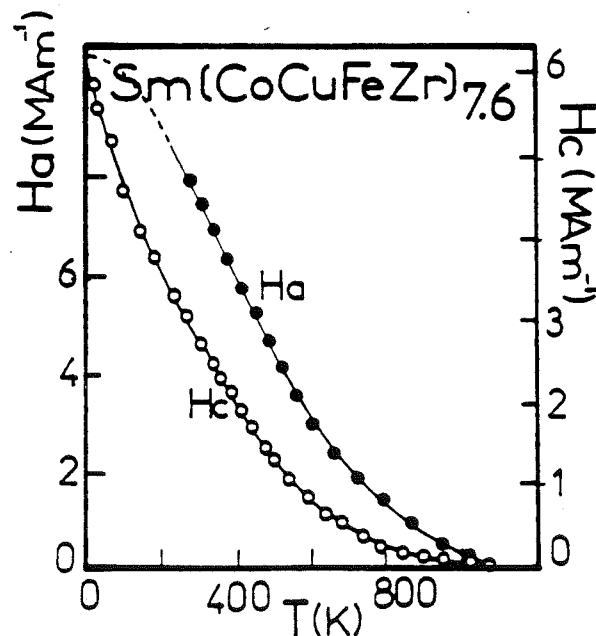


Figure 23 : Variation thermique du champ coercitif et du champ d'anisotropie dans un aimant $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,02})_{7,6}$ [DUR 86].

I-5 - DESCRIPTION QUALITATIVE DES MECANISMES DE RETOURNEMENT D'AIMANTATION

A la lumière des résultats expérimentaux exposés dans les paragraphes précédents, différents mécanismes de retournement d'aimantation peuvent être proposés.

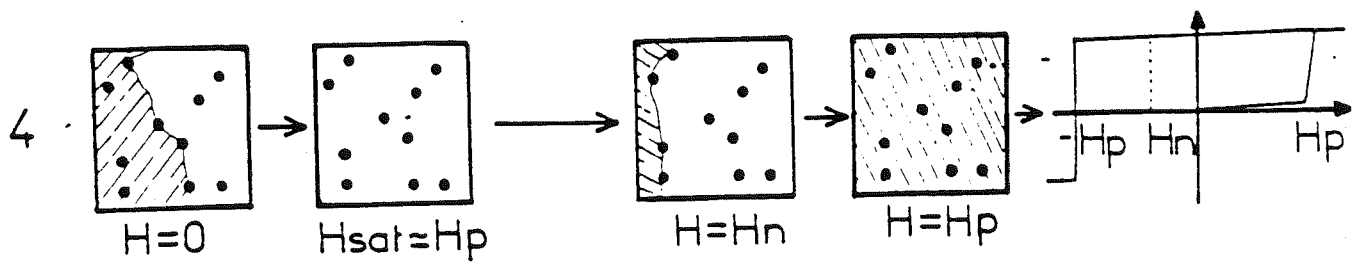
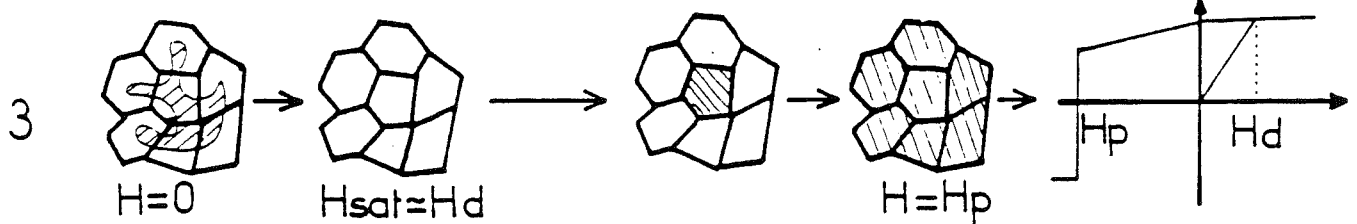
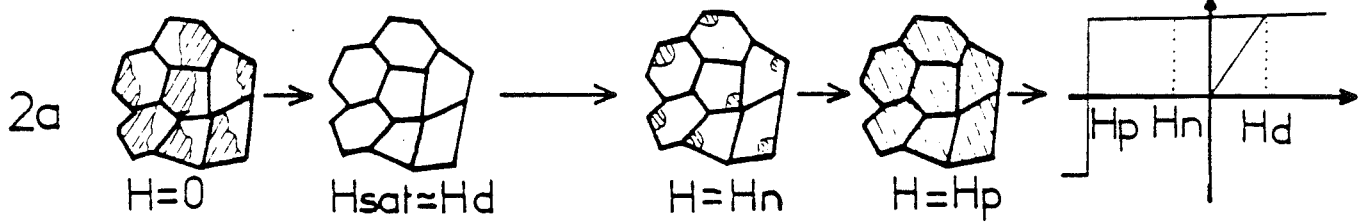
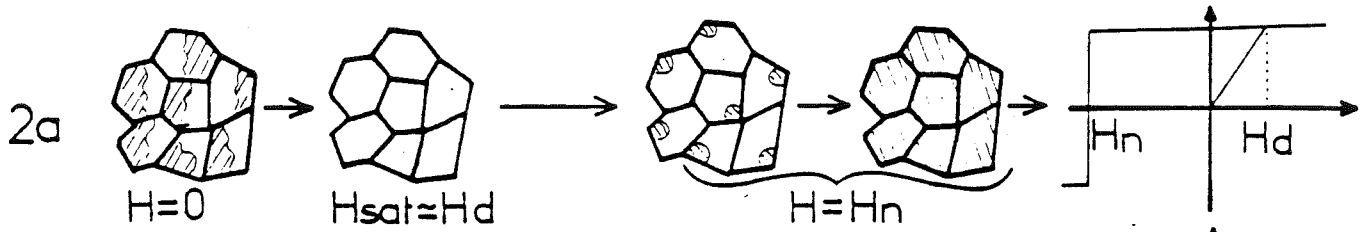
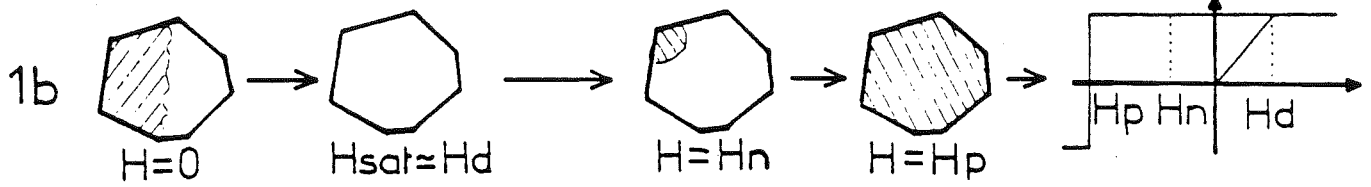
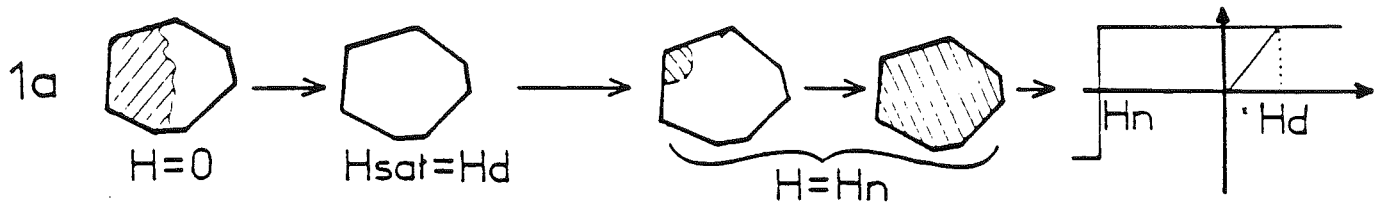
I-5-1 - Grains isolés

Nucléation

Considérons un grain isolé dont la taille est supérieure à la taille critique d'une particule monodomaine. Le mécanisme de retournement d'aimantation par nucléation peut être décrit simplement selon le schéma la présenté sur la figure I-24. Partant de l'état désaimanté thermiquement, un champ positif de saturation, égal au champ démagnétisant local, permet d'éliminer tout domaine inverse. En effet, la suppression d'une paroi est associée à un gain d'énergie de champ appliqué aussi bien que d'énergie de paroi, elle ne nécessite pas le franchissement d'une barrière d'énergie. Après saturation, le retournement d'aimantation se produit par nucléation sur un défaut à la surface du grain selon le mécanisme décrit dans le paragraphe I-1-2.

Figure I-24 : Représentation schématique des mécanismes de coercitivité :

- 1a : nucléation dans une particule isolée,
- 1b : dépiégeage de paroi à la surface d'une particule isolée,
- 2a : nucléation dans les grains d'un aimant fritté lorsqu'il n'y a pas d'interaction d'échange entre grains.
- 2b : dépiégeage de paroi à la surface des grains lorsqu'il n'y a pas d'interaction d'échange entre grains.
- 3 : dépiégeage des parois entre les grains lorsqu'il existe des interactions d'échange résiduelles entre grains.
- 4 : dépiégeage des parois en volume.



Dépiégeage local en surface

Un autre mécanisme peut être à l'origine du retournement de l'aimantation dans un grain isolé. De nombreux défauts à la surface des grains peuvent être le site d'une nucléation facile en raison d'une réduction locale de l'énergie d'anisotropie. Les noyaux ainsi formés ne peuvent s'étendre librement car les parois sont piégées à la surface des grains où leur énergie est réduite du fait de la plus grande densité de défauts. L'extension des noyaux se produit lorsque le champ atteint la valeur du champ de propagation H_p permettant le dépiégeage des parois. Du point de vue de la plupart des comportements physiques, ce mécanisme décrit sur le schéma 1b (figure I-24) ne peut être différencié du mécanisme 1a. En effet le volume des noyaux d'aimantation inverse formés lorsque $H_p < H < H_N$ (< 0) est négligeable par rapport au volume de l'échantillon dont l'aimantation reste apparemment saturée jusqu'à $H = H_p$.

Les processus de nucléation et de dépiégeage ci-dessus rendent compte de façon qualitative des propriétés magnétiques des particules de faibles dimensions (§ I-2) : variation du champ coercitif en fonction du volume ou de l'état de surface des grains, extension des domaines à partir de la surface des grains. La différence entre les variations thermiques du champ coercitif et du champ d'anisotropie peut être attribuée à l'influence des défauts. La variation angulaire du champ coercitif s'interprète simplement dans un mécanisme de dépiégeage ; cependant, elle ne permet pas d'exclure un mécanisme de nucléation sur un défaut, pour lequel il n'existe pas de traitement mathématique satisfaisant.

I-5-2 - Aimants frittés sans interaction d'échange entre grains -

Nucléation ou dépiégeage à la surface des grains

Dans les aimants frittés, les grains de la phase principale sont séparés par des phases annexes aux propriétés magnétiques différentes. De telles inhomogénéités réduisent considérablement les interactions d'échange entre grains. Dans certains cas, tel celui des aimants ferrites, celles-ci peuvent être négligées. Les mécanismes qui déterminent le retournement d'aimantation dans ces aimants sont donc semblables à ceux décrits ci-dessus pour les particules isolées (schémas 2a et 2b, figure I-24). Cependant, les grains restent couplés par interactions dipolaires. On peut ainsi observer (§ I-3-3) que de grandes régions allongées, d'aimantation opposée à l'aimantation macroscopique se forment, correspondant à une réduction de l'énergie magnétostatique du système.

I-5-3 - Aimants frittés avec interactions d'échange résiduelles :

dépiégeage entre grains

La structure en domaines d'un aimant SmCo_5 désaimanté thermiquement suggère la persistance d'interactions d'échange résiduelles entre grains (§ I-3-2). Le mécanisme d'aimantation correspondant à un tel système est présenté sur le schéma 3 de la figure I-24. La forte susceptibilité initiale mesurée sur un aimant désaimanté thermiquement correspond à un déplacement pratiquement libre de parois. Dans le champ démagnétisant macroscopique, les parois ne sont pas complètement supprimées car elles sont piégées à la surface des grains. Un champ intense est nécessaire pour les supprimer. Après saturation, le processus de retournement d'aimantation se produit en deux étapes. En champ négatif faible, un phénomène de nucléation et/ou de dépiégeage à la surface des grains, semblable à ceux déjà décrits a lieu. Il lui correspond un retournement d'aimantation dans une faible proportion des grains qui se manifeste par l'existence d'une pente P_1 sur la courbe de désaimantation. Le retournement global de l'aimantation se produit lorsque le champ atteint la valeur $H = H_p$. ce champ permet le dépiégeage des parois séparant les grains d'aimantation opposée.

I-5-4 - Aimants massifs : dépiégeage en volume

La coercitivité des aimants massifs ($\text{Sm}(\text{CoCu})_5$, $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_{7-8}$) résulte d'inhomogénéités à l'échelle de la dimension des parois. La répartition de ces inhomogénéités est telle que le déplacement réversible des parois sur un échantillon désaimanté thermiquement est relativement faible (schéma 4, figure I-24). La saturation n'est obtenue que lorsque le champ appliqué atteint la valeur H_p nécessaire au dépiégeage des parois. En champ négatif, la nucléation est facile (H_N faible) ; un champ tel que $|H| \approx H_p$ entraîne le retournement complet de l'aimantation selon un processus similaire à celui qui se produit lors de la première aimantation.

I-6 - APPROCHE THEORIQUE DU RETOURNEMENT D'AIMANTATION

Les approches théoriques de la coercitivité tentent de modéliser les différents types de défauts, auxquels est attribuée dans les systèmes réels, la réduction du champ coercitif par rapport à la valeur idéale du champ d'anisotropie.

I-6-1 - Nucléation et dépiégeage à partir d'un état saturé

Les calculs du champ coercitif associés à une réduction locale d'anisotropie magnétocristalline reposent sur la résolution d'équations différentielles non-linéaires dans le cadre de la théorie du micromagnétisme [AHA 86]. Du fait de la complexité du problème, les auteurs recherchent des représentations schématiques à une dimension (chaîne d'atomes) qui respectent les caractéristiques essentielles de la réalité physique.

Le défaut le plus simple, étudié par Aharoni, consiste en un profil d'anisotropie en escalier [AHA 60] (schéma I-25a) :

$$\begin{aligned} K(x) &= 0 \text{ pour } x < d \\ K(x) &= K \text{ pour } x > d \end{aligned} \quad (I-17)$$

où d est la largeur du défaut et K l'anisotropie de la zone non perturbée. Partant de l'état d'aimantation saturée selon la direction positive, un champ négatif est appliqué. Le champ de nucléation H_N représente le champ auquel le premier écart à la saturation se produit. Ce champ entraîne le retournement complet de l'aimantation tant que la largeur du défaut est inférieure à $\delta/4$ ($\delta = 4 \sqrt{A/K}$ est la largeur de paroi). Le module du champ de nucléation décroît lorsque d augmente ; il vaut environ $0,5 H_A$ pour $d = \delta/4$ (figure I-26). Pour des largeurs de défauts plus grandes, un noyau dans lequel l'aimantation n'est pas saturée est stable après nucléation. Le retournement d'aimantation se propage dans toute la chaîne d'atomes lorsque le champ atteint la valeur du champ de propagation H_p . Pour des défauts dont l'étendue est supérieure à δ , H_N est nul ; H_p tend vers $0,25 H_A$, limite inférieure de la coercitivité dans ce modèle. Abraham et Aharoni [ABR 60] dans un modèle plus élaboré supposent que l'anisotropie varie linéairement selon une pente $1/m$ entre la zone d'anisotropie nulle et la zone non perturbée (schéma I-25b). Le processus de nucléation est similaire à celui décrit ci-dessus. Au contraire, du fait de la variation progressive d'anisotropie entre la zone idéale et celle perturbée, le module du champ de propagation est fortement réduit. Un champ coercitif d'un ordre de grandeur inférieur au champ d'anisotropie est alors obtenu ($d > \delta, m > 3$).

Pour se rapprocher davantage de la réalité physique, Kronmüller [KRO 82, KRO 87] étudie le cas d'une perturbation gaussienne de l'anisotropie (schéma I-25c)

$$K(x) = K_{\text{def}} + (K - K_{\text{def}}) (1 - \exp(-x^2/r_o^2)) \quad (I-18)$$

où K_{def} est l'anisotropie minimale dans le défaut de largeur r_o .

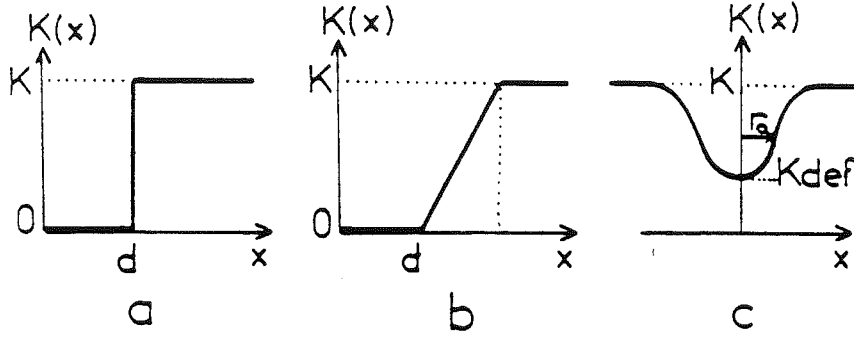


Figure I-25 : Modélisation des défauts d'anisotropie d'après a) Aharoni [AHA 60], b) Abraham et Aharoni [ABR 60], c) Kronmuller [KRO 82, KRO 87].

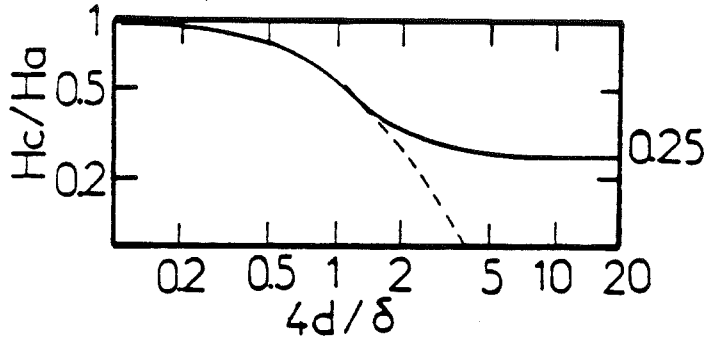


Figure I-26 : Champ coercitif en fonction de la largeur d'un défaut de type a) dans la figure I-25 [AHA 60].

Le champ de nucléation vaut :

$$|H_N| = \frac{2K_{def}}{\mu_0 M_s} + \frac{2K}{\mu_0 M_s} \frac{\delta}{\pi r_0}, \quad (I-19)$$

le champ de propagation :

$$|H_p| = \frac{\sqrt{2} K}{\mu_0 M_s} \frac{\delta}{\pi r_0}. \quad (I-20)$$

Dans ce modèle $|H_p|$ est toujours inférieur à $|H_N|$, la coercitivité est déterminée par la nucléation. $|H_N|$ tend vers $2K_{def}/M_s\mu_0$ lorsque r_0 tend vers l'infini ; cette valeur correspond au champ coercitif théorique dans un milieu homogène où l'anisotropie est caractérisée par la constante K_{def} .

Les modèles théoriques rendent compte de la réduction du champ coercitif par rapport au champ d'anisotropie lorsque la taille des défauts est au moins égale à l'épaisseur de paroi. Dans les aimants permanents, la taille et les propriétés magnétiques des défauts sont généralement mal connues. Une confrontation quantitative des prédictions théoriques aux résultats expérimentaux est donc difficile [LIV 87]. Cependant, on note que la variation thermique du champ coercitif calculée est toujours inférieure à celle du champ d'anisotropie. Dans la plupart des systèmes expérimentaux, un résultat contraire est observé. De plus, dans les processus de nucléation décrits par les modèles ci-dessus, la réduction de coercitivité est associée à une forte réduction locale d'anisotropie. Un champ appliqué dans une direction θ_{gH} , différente de celle de facile aimantation, et de l'ordre de grandeur du champ coercitif, doit provoquer une rotation cohérente réversible des moments dans la zone perturbée. Dans ce cas, la dépendance angulaire du champ coercitif n'est pas proportionnelle à $1/\cos\theta_{gH}$. Cette loi est pourtant observée dans les particules isolées (§ I-2-4) ; nous montrerons qu'elle est également à la base de la variation angulaire du champ coercitif dans les aimants frittés.

I-6-2 - Dépiégeage sur des inhomogénéités d'anisotropie et d'échange

Dépiégeage dans une chaîne d'atomes

Les études magnétiques et microstructurales montrent que dans certains types d'aimants, la nucléation est facile : la coercitivité est déterminée par le piégeage des parois sur des inhomogénéités. Les modèles qui décrivent le retournement de l'aimantation à partir de l'état saturé ne sont pas adaptés. Les auteurs [FRI 75, HILZ 77, ZIJ 82] considèrent une chaîne d'atomes dont une région de largeur d admet des propriétés d'anisotropie K_b et d'échange A_b différentes de celles de la

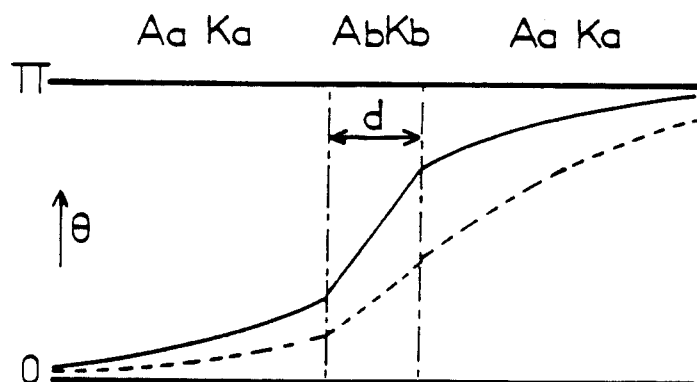


Figure I-27 : Variation angulaire des moments magnétiques associée à la présence d'un défaut d'échange et/ou d'anisotropie sur une chaîne d'atomes [ZIJ 82] (trait plein, en champ appliqué nul; trait pointillé en champ appliqué positif).

matrice : K_a , A_a (schéma I-27). En champ nul, l'état d'énergie minimum est tel que le centre de la paroi coïncide avec le centre du défaut (Schéma I-27, trait plein). Lorsqu'un champ magnétique faible est appliqué, la paroi se déforme et se déplace pour diminuer l'énergie magnétostatique de la chaîne d'atomes (schéma I-27, trait pointillé). Si les écarts entre A_a , K_a et A_b , K_b ne sont pas très importants ($\Delta K = K_b - K_a \ll K_a$; $\Delta A = A_b - A_a \ll A_a$), Zijlstra montre que le champ permettant le dépiégeage de la paroi vaut [ZIJ 82] :

$$|H_p| = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \frac{d}{\delta} \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta K}{K} \right) \quad (I-21)$$

si la largeur du défaut est petite par rapport à la largeur de paroi.

Dans le cas où d est très supérieur à δ , le champ de propagation vaut :

$$|H_p| = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta K}{K} \right). \quad (I-22)$$

Les valeurs de H_p ainsi calculées peuvent correspondre aux valeurs expérimentales pour $\Delta A/A$ et/ou $\Delta K/K$ de l'ordre de 1/10. Supposant que $\Delta A/A + \Delta K/K$ ne varie pas avec la température, on note que la variation thermique du champ coercitif est plus importante ($d \ll \delta$) ou identique ($d \gg \delta$) à celle du champ d'anisotropie. Cette propriété est en accord avec de nombreux résultats expérimentaux.

Dans ce modèle, le champ coercitif est proportionnel à la différence d'anisotropie entre la matrice et la zone non perturbée ; il est d'un ordre de grandeur inférieur au champ d'anisotropie local en tout point de l'échantillon. Lorsqu'un champ de l'ordre de grandeur du champ coercitif est appliqué dans une direction faisant un angle θ_{gH} avec la direction de facile aimantation, la rotation réversible des moments peut être négligée. Il en résulte une variation angulaire du champ coercitif en $1/\cos\theta_{gH}$.

Dans les aimants $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_{7-8}$ [DUR 86, DER 87], la variation thermique du champ coercitif est proportionnelle à la différence d'anisotropie des phases 2:17 et 1:5 [DUR 86]. L'accord entre l'expérience et ce modèle à une dimension suggère que la coercitivité résulte du piégeage des parois sur des plans de grandes dimensions, orthogonaux à la direction de propagation des parois, constitués par les frontières de cellules mises en évidence par analyse microstructurale.

Dépiégeage dans un modèle à trois dimensions

Les résultats précédents ont été obtenus dans des modèles à une dimension. Des mécanismes différents interviennent lorsque les parois sont bloquées par une assemblée de défauts de dimensions finies. Pour illustrer les processus mis en jeu, considérons une paroi piégée sur deux défauts (figure I-28). Le champ coercitif n'est pas celui calculé précédemment car la paroi peut se déformer sous l'influence du champ appliqué. L'énergie magnétostatique gagnée $-\mu_0 2MH\Delta V \sim -2MH \mu_0 x a^2$ équilibre l'augmentation d'énergie de paroi $\gamma\Delta S \sim \gamma x^2$. La position d'équilibre en fonction du champ est telle que :

$$x \sim \frac{\mu_0 M H a^2}{\gamma} \quad (I-23)$$

Selon Zijlstra, au-delà d'une valeur critique du champ appliqué, la déformation de la paroi ne permet plus de minimiser l'énergie du système ; la paroi quitte le défaut. Dans cette hypothèse le champ coercitif H_p vaut :

$$H_p \sim - \frac{\gamma}{\mu_0 M_s a} \frac{x_c}{a} \quad (I-24)$$

où x_c est la valeur critique de x .

Dans un formalisme différent, Gaunt considère une paroi de surface A piégée par une inhomogénéité. Le champ coercitif est simplement donné par la relation :

$$H_p = - f/2MA \mu_0 \quad (I-25)$$

où f est la force d'attraction de chaque défaut.

Dans le cas d'un grand nombre de défauts distribués de façon aléatoire, on définit le paramètre A_0 qui représente la surface moyenne de paroi associée à chaque défaut : $A_0 = 1/\delta\rho$, où ρ est la densité de défauts. Le champ coercitif n'est pas donné par la relation $H_p = - f/2MA_0 \mu_0$. En raison de la distribution aléatoire des défauts, les surfaces associées à chacun d'eux peuvent être supérieures ou inférieures à A_0 . Le module du champ coercitif est donc supérieur à $f/2MA_0 \mu_0$. Dans le cas de la propagation des dislocations, Friedel [FRI 63] a développé un modèle statistique selon lequel la contrainte appliquée, qui provoque le déplacement global des dislocations, est telle que le volume balayé à la suite de chaque dépiégeage élémentaire est réduit à un volume contenant une seule dislocation en moyenne. Gaunt [GAU 83, GAU 88] a étendu ce modèle au cas du dépiégeage des parois magnétiques. Dans un champ H donné, la surface correspondant au critère de Friedel vaut :

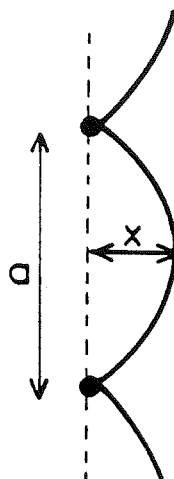


Figure I-28 : Déformation schématique d'une paroi piégée sur des défauts ponctuels sous l'effet du champ appliqué

$$A = (\Pi\gamma/3M\hbar\rho)^{1/2} \quad (\text{I-26})$$

Le champ coercitif déduit est :

$$H_p = - \frac{3\rho f^2}{4\Pi\gamma M \mu_0} \quad (\text{I-27})$$

Ce modèle dit de "piégeage fort" s'applique lorsque la valeur de A calculée au champ coercitif ($A_c = 2\Pi\gamma/3\rho f$) est bien inférieure à A_0 , soit :

$$3f/2\Pi\gamma\delta \gg 1. \quad (\text{I-28})$$

Ainsi, le piégeage fort correspond aux fortes valeurs de f ou aux faibles valeurs de $\gamma\delta$.

Dans le cas $A_c > A_0$, le dépiégeage des parois s'effectue sur de nombreux défauts simultanément. Le mécanisme est dit de "piégeage faible". Considérons une paroi rigide interagissant avec un grand nombre de défauts. L'énergie de la paroi est indépendante de sa position. Si la distribution des défauts est uniforme, le champ coercitif est nul. Des fluctuations locales de densités de défauts sont à l'origine de la coercitivité [TRA 66, PFE 67]. Si v est le volume balayé lors du déplacement d'une paroi, la fluctuation statistique correspondante du nombre de défauts est $\sqrt{\rho v}$. La coercitivité résulte du déplacement de la paroi de son minimum d'énergie vers son maximum d'énergie. Ce problème a été traité par simulation numérique par Hilzinger et Kronmüller [HIL 76]. Pour une paroi rigide de grandes dimensions, le volume balayé v est très grand ; la variation de la densité de défaut $\rho' = \sqrt{\rho/v}$ est faible, le champ coercitif également.

Le modèle ci-dessus est trop schématique. En fait la paroi se courbe en champ nul pour minimiser davantage son énergie. Sous l'effet du champ appliqué, elle se déplace par gonflement local. Le volume v balayé lors du déplacement, d'une portion de paroi est très inférieur à celui correspondant au déplacement global de la paroi. La variation de densité ρ' peut alors être importante. La valeur du champ coercitif est directement associée à celle du volume v sur lequel la fluctuation de densité doit être prise en compte. v peut être calculé en considérant la répartition spatiale des défauts dans la matière [HIL 76]. Cependant, Gaunt a montré le rôle essentiel de l'activation thermique dans ce mécanisme. Il obtient pour le champ coercitif la valeur :

$$H_p = - 0,258 f^2 \rho / \gamma M_s \mu_0 \quad (I-29)$$

peu différente de celle obtenue dans le cas du piégeage fort.

Pour un calcul quantitatif du champ coercitif, il reste à évaluer la force d'attraction par piège. Elle peut s'exprimer [GAU 88] :

$$f = 2\pi r_0 \Delta\gamma \quad (I-30)$$

où r_0 est le rayon d'un défaut supposé sphérique dans lequel l'énergie de paroi vaut $\gamma - \Delta\gamma$. Dans le cas d'un défaut d'anisotropie, il en résulte :

$$f = 4\pi r_0 \sqrt{\frac{A}{K}} \Delta K. \quad (I-31)$$

Pour un aimant SmCo_5 fritté, supposant $\Delta K/K = 58\%$ (précipités de la phase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$), que le diamètre moyen des défauts $2r_0$ de l'ordre de l'épaisseur de paroi, le volume total occupé par les défauts de 7,5 % du volume de l'échantillon, le champ coercitif calculé est de 80 kA/m ; Gaunt en conclut que les fortes coercitivités expérimentales mesurées dans ce composé (4000 kA/m) doivent être attribuées à une densité importante de défauts fortement localisés, à la surface des grains.

Supposant ΔK proportionnel à K , la variation thermique du champ coercitif calculé est proportionnelle à celle de l'énergie de paroi γ ; elle est inférieure en général aux variations thermiques expérimentales. Cependant, les processus d'activation thermique sont à l'origine d'une décroissance supplémentaire du champ coercitif lorsque la température augmente ; ces effets sont discutés dans le § I-8.

I-7 - EFFET DES INTERACTIONS DIPOLAIRES LOCALES

Les interactions dipolaires sont souvent à l'origine d'une réduction du champ coercitif [SHT 60]. Elles sont représentées par un champ dipolaire local H_d^{loc} que l'on exprime sous la forme αM_s . Dans les aimants ferrites, α est de l'ordre de 1,7 (cf. § I-3-3). Cette valeur permet de rendre compte de la variation particulière du champ coercitif en fonction de la température (figure I-19). Dans les aimants Nd-Fe-B, nous verrons dans les chapitres suivants que H_d^{loc} est du même ordre de grandeur que dans les aimants ferrites. Ces valeurs importantes des interactions dipolaires ne peuvent représenter le champ dipolaire moyen agissant sur un grain donné. En fait le champ dipolaire intervenant lors du processus de retournement d'aimantation est celui agissant sur le noyau inverse initial. Sur le volume de ce noyau, H_d^{loc} peut être supérieur à M_s en raison d'inhomogénéités à la surface des grains (angles vifs, coins,...). H_d^{loc} est cependant inférieur à $2M_s$, champ dipolaire maximal créé par une géométrie conique sur le volume d'un atome [ZIJ 82]. Dans les systèmes à fort champ coercitif (aimants Sm-Co à température ambiante et au-dessous), la valeur de H_d^{loc} est inférieure à 10 % de la valeur de H_c . Le rôle du champ dipolaire local est secondaire. Dans les aimants ferrites ou NdFeB au-dessus de 300 K, H_c^{loc} est du même ordre de grandeur que le champ coercitif. Les interactions dipolaires locales jouent dans ce cas un rôle important dans les mécanismes de coercitivité.

I-8 - ACTIVATION THERMIQUE

Dans un système à deux niveaux d'équilibres stables séparés par une barrière d'énergie E , une transition peut se produire sous l'effet de l'agitation thermique. Le temps de relaxation caractérisant un tel phénomène est :

$$\tau = \tau_0 \exp (E/kT) \quad (I-32)$$

où τ_0 représente le temps minimal de transition, de l'ordre de 10^{-11} s [STA 60]. De façon schématique les barrières d'énergie d'amplitude

$$E = kT \ln t/\tau_0 \quad (I-33)$$

sont activées thermiquement au temps t [STR 49, PRE 80]. Ce formalisme permet de discuter la contribution du traînage au processus de retournement d'aimantation dans les aimants. Dans ce cas un grand nombre de barrières d'énergie de hauteurs différentes sont présentes. Soit $f(E)$ la fonction de distribution associée.

Lorsqu'un ensemble de barrières d'énergie, dont la hauteur est comprise entre E et $E+dE$, est activé thermiquement, l'aimantation décroît de dM ,

$$dM = -2M_s f(E)dE \quad (I-34)$$

$2M_s$ est l'amplitude de chacun des sauts d'aimantation et $f(E)dE$ le nombre de barrières franchies. Dans cette relation on a supposé que toutes les barrières d'énergie activées thermiquement correspondent à un retournement de l'aimantation par rapport à la direction initiale de saturation. La viscosité magnétique S définie par la relation :

$$S = dM/d \ln t \quad (I-35)$$

vaut

$$S = 2M_s f(E) kT \quad (I-36)$$

Dans la mesure où la fonction de distribution des barrières d'énergie peut être schématisée par une fonction de distribution large [STR 49, STR 50], $f(E)$ est une constante autour de E . Dans ces conditions les relations I-35 et I-36 montrent que la variation d'aimantation est proportionnelle au logarithme du temps. Ce comportement caractérise en général le trainage dans les aimants permanents [BAR 54]. De la relation I-34 on obtient également :

$$\frac{dM}{dH} = 2M_s f(E) \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)_T \quad (I-37)$$

qui représente la susceptibilité irréversible χ^{irr} . Des relations I-36 et I-37 on déduit le coefficient de viscosité S_v

$$S_v = \frac{S}{\chi^{irr}} = \frac{kT}{(\partial E / \partial H)_T} \quad (I-38)$$

qui est indépendant de la distribution $f(E)$. Ainsi les mesures de trainage magnétique permettent un accès direct au paramètre $(\partial E / \partial H)_T$ caractéristique de la barrière d'énergie. Plusieurs études expérimentales ont montré qu'à température fixe, S_v est indépendant du champ H ; l'énergie d'activation est donc une fonction linéaire du champ ; elle s'écrit :

$$E = E_0 - H(\partial E / \partial H)_T \quad (I-39)$$

Si l'on considère que E_0 est l'énergie qui caractérise le processus coercitif, $H(\partial E / \partial H)_T$ représente l'énergie magnétostatique dans le volume d'activation v ; on en déduit :

$$v = \frac{H(\partial E / \partial H)_T}{\mu_0 M_s} \quad (I-40)$$

Du bilan énergétique

$$kT \ln t/\tau_0 = E_0 + \mu_0 v \vec{M}_s \vec{H}_c \quad (I-41)$$

dans lequel H_c est négatif par convention, on déduit :

$$-H_c = \frac{E_0 - kT \ln t/\tau_0}{\mu_0 v M_s} \quad (I-41')$$

Le champ coercitif dépend du temps t de mesure. Entre 1 et 1000 s, $\ln t/\tau_0$ varie seulement entre 25 kT et 32 kT. On écrit en général :

$$-H_c = \frac{E_0 - 25 kT}{\mu_0 v M_s} \quad (I-42)$$

On peut définir également le champ coercitif H_0 relatif au volume d'activation v réel et qui serait mesuré en l'absence d'activation thermique, c'est-à-dire en temps infiniment court :

$$E_0 + \mu_0 v M_s H_0 = 0 \quad (I-43)$$

H_0 , H_c et S_v sont reliés par la relation :

$$H_0 = H_c - 25 S_v \quad (I-44)$$

où $25 S_v$ représente le champ de fluctuation H_f positif [NEE 50, NEE 51] qui s'ajoute au champ appliqué, aidant ainsi au franchissement de E_0 .

Barbier a noté [BAR 53] que S_v est d'autant plus grand que le champ coercitif est important (figure I-29). La loi empirique obtenue est approximativement :

$$S_v \sim H_c^{3/2} \quad (I-45)$$

Considérant que le volume d'activation est de l'ordre de δ^3 , cette loi s'interprète en remarquant que $S_v \sim \frac{1}{v} \sim K^{3/2}$ et en supposant que $H_c \sim K$.

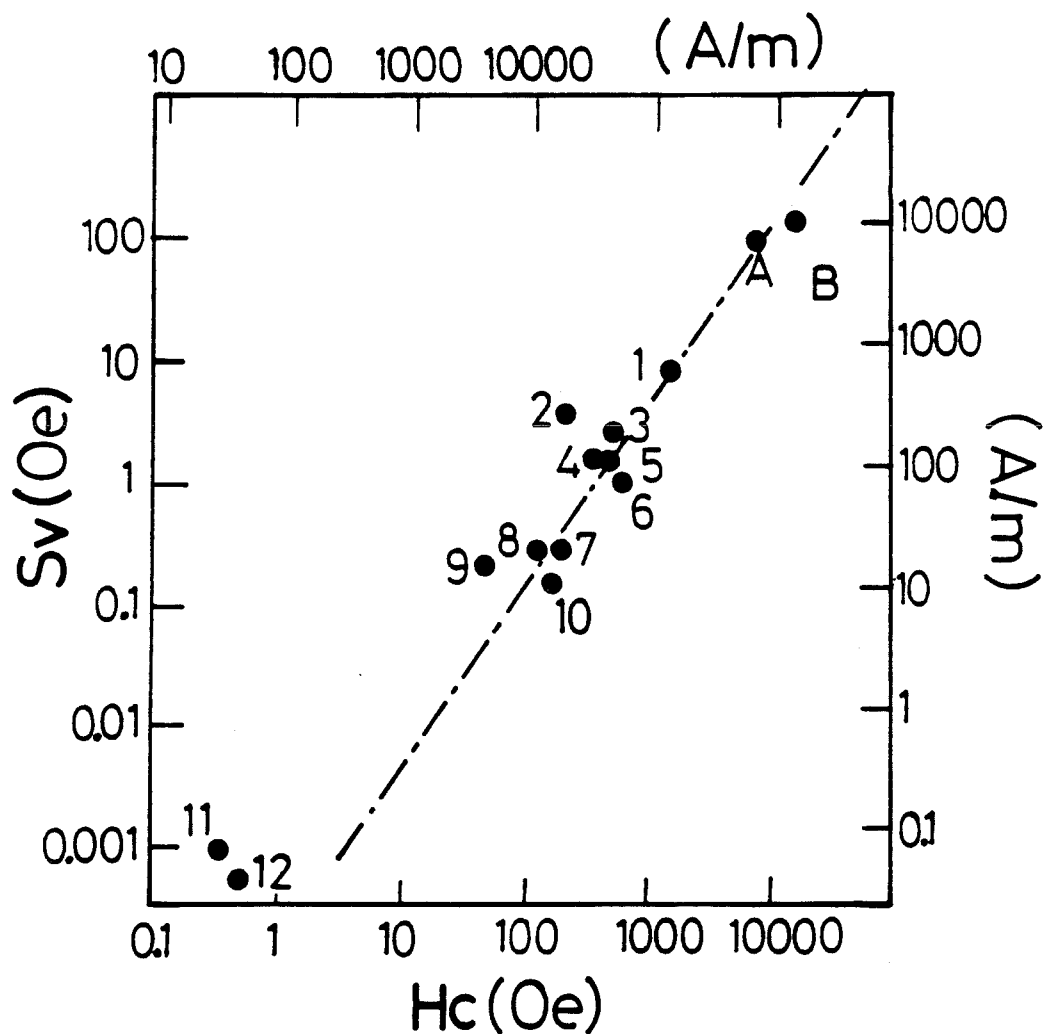


Figure I-29 : Coefficient de trainage S_v en fonction du champ coercitif H_c , dans différents matériaux magnétiques d'après Barbier [BAR 53] :

1 - ferrite de Co, 2 - magnétite, 3 - alnico, 4 - alnico, 5 - poudre de Fe, 6 - alnico, 7 - alnico recuit, 8 - Poudre de Ni, 9 - ferro-cobalt, 10 - ferro-cobalt, 11- ferrite Ni-Zn, 12 - fer doux, A - NdFeB refema 35, B - NdFeB vacodm 370.

C H A P I T R E I I

CYCLES D'HYSTERESIS ET TEXTURES DES AIMANTS NdFeB FRITTES

II-1 - METHODES EXPERIMENTALES

Les résultats expérimentaux que nous présentons dans les chapitres II, III et IV ont été obtenus sur différents aimants Nd-Fe-B préparés par la méthode de métallurgie des poudres. Ce procédé de fabrication présente de nombreuses similitudes avec celui permettant l'obtention des aimants ferrites ou SmCo_5 . Certains aimants appelés par la suite NdFeB-LN ont été préparés au Laboratoire Louis Néel en suivant les étapes suivantes (schéma, figure II-1) :

- fusion de l'alliage en creuset froid à partir des éléments néodyme (13 à 16 % at), fer (77 à 79 % at), bore (6 à 8 % at) et aluminium (~ 1 % at),
- broyage de l'alliage obtenu en présence de trichloro-trifluoro-ethane. A l'issue du broyage, la granulométrie moyenne déterminée par la méthode de Fisher est de 3 μm ,
- compactage de la poudre sous une pression de 2 t/cm^2 , en présence d'un champ magnétique de 2T appliqué perpendiculairement à l'axe de la presse,
- frittage à 1110°C pendant une heure,
- traitement de recuit pendant une heure à des températures comprises entre 700°C et 800°C selon la composition de l'alliage initial.

D'autres aimants (REFEMA 35 et REFEMA 30H) nous ont été fournis par AIMANTS UGIMAG S.A. Leur méthode de fabrication est similaire. L'aimant VACODYM 370 a été fourni par VACUUMSCHMELZE. Les aimants REFEMA 30H et VACODYM 370 contiennent environ 15 % de dysprosium substitué au néodyme.

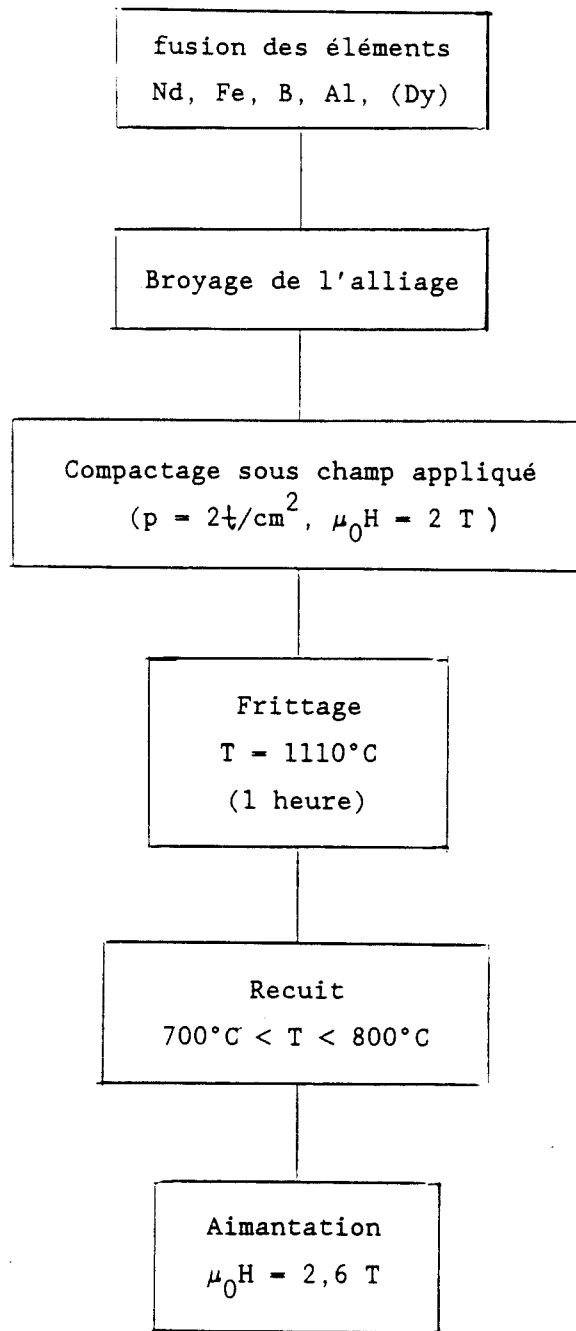


Figure II-1 : Etapes d'élaboration des aimants Nd-Fe-B frittés.

Les mesures d'aimantation ont en général été effectuées sur l'installation du Laboratoire Louis Néel qui est schématisée sur la figure II-2. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice en fil de Nb-Ti ; sa longueur est de 260 mm, son diamètre intérieur de 50 mm. Le champ maximal est de 7,6 T pour un courant de 73 A. Il est homogène à 0,1 % près dans une zone de 80 mm. Les aimantations sont mesurées par la méthode d'extraction axiale. Le principe de la mesure consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement de l'échantillon selon le champ magnétique entre des bobines de mesure. L'échantillon dont le diamètre maximal est de 8,5 mm est collé sur un porte-échantillon lui-même vissé sur une tige en fibre de verre. Les mesures étant effectuées à des températures comprises entre 1,5 K et 300 K, on utilise un anticryostat à circulation d'hélium formé de deux tubes concentriques séparés par un espace sous vide. Le tube intérieur est raccordé dans sa partie inférieure à un cylindre en cuivre rempli de fil de cuivre. La partie inférieure du cylindre est connectée à un tube capillaire en acier inoxydable qui trempe dans le bain d'hélium. L'hélium liquide se vaporise dans ce capillaire par perte de charge dans un bouchon d'alumine. L'échantillon, placé à 45 mm de l'extrémité du tube intérieur, se trouve dans un flux gazeux d'hélium grâce au pompage effectué en permanence ; il est en équilibre thermique avec ce gaz dont la température naturelle est de 1,5 K. Pour des températures supérieures, l'hélium est chauffé par l'intermédiaire d'une résistance bobinée sur le cylindre en cuivre. La température est stabilisée grâce à une régulation asservie à deux sondes de mesure noyées dans le cylindre en cuivre, l'une en carbone utilisée en dessous de 50 K, l'autre en platine pour les températures supérieures. Le système de bobines de mesure comprend quatre bobines connectées en série-opposition formant un ensemble de 100.000 spires. Deux d'entre elles jouent essentiellement le rôle de bobines de détection, et les deux autres servent de bobines de compensation dont le but est de réduire les fluctuations du champ dues en particulier aux déplacements de vortex. Le diamètre utile des bobines est de 19,5 mm, la distance d'extraction est de 40 mm. Le signal induit dans les bobines de mesure est intégré par un voltmètre digital, 1 digit correspond à $3,482 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$.

Pour les mesures aux températures supérieures à 300 K, nous avons utilisé l'installation récemment construite au Laboratoire Louis Néel. La production de champs magnétiques et la méthode de mesure sont similaires à celles utilisées à basses températures. L'échantillon suspendu à la tige d'extraction est placé dans un anticryostat qui permet de l'isoler du bain d'hélium liquide. Pour éviter les pertes par rayonnement qui deviendraient très importantes à haute température, on interpose entre le tube-échantillon rempli d'hélium gazeux et l'enveloppe intérieure de l'anticryostat, deux écrans refroidis, l'un par une circulation d'alcool, l'autre par les vapeurs d'hélium. La température de l'échantillon peut être réglée entre 300 K et 850 K grâce à une résistance chauffante bobinée sur le tube contenant l'échantillon.

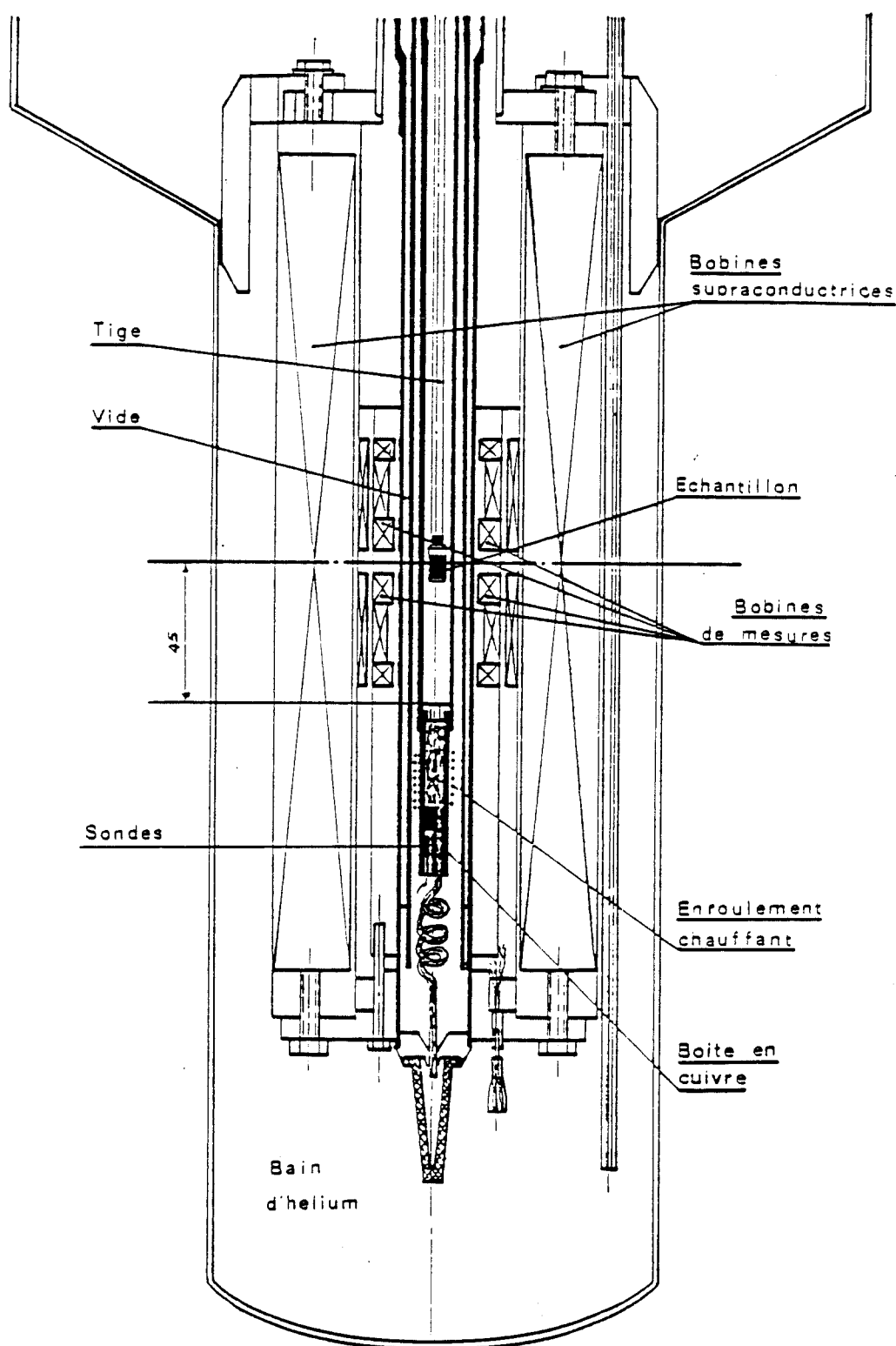


Figure II-2 : Schéma de l'installation de mesures d'aimantation par extraction en champ fixe dans une bobine supraconductrice.

Les mesures d'aimantation nécessitant une grande sensibilité ont été réalisées dans un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). La bobine supraconductrice, fournissant un champ maximum de 7,6 T, le cryostat, la régulation thermique entre 1,5 et 300 K, sont semblables à ceux décrits ci-dessus. Seule la méthode de détection du signal est différente. Le détecteur de flux magnétique utilisé est un SQUID fonctionnant en mode asservi. Il comporte essentiellement une boucle en matériau supraconducteur (niobium) fermée par une jonction Josephson. Cette boucle est couplée par mutuelle inductance à un circuit haute fréquence (≈ 19 MHz) d'une part et au circuit d'entrée d'autre part. Ce dernier est constitué de deux bobines de mesures en NbTi, bobinées en série-opposition autour de l'anticryostat de l'appareil. La caractéristique en marche d'escalier, de période $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Weber de la boucle, munie de sa jonction, fait que la tension aux bornes du circuit RF varie également de façon périodique avec la valeur moyenne Φ_0 du flux fourni par le circuit d'entrée, la période étant toujours un quantum de flux Φ_0 . Une modulation d'amplitude à une fréquence plus basse ($\approx 0,1$ MHz) suivie d'une détection synchrone permet d'obtenir une tension continue proportionnelle à la partie fractionnaire du flux Φ en unité Φ_0 . Ce signal est utilisé pour fournir une contre-réaction à l'entrée de telle sorte que le flux Φ soit asservi à une valeur constante à $10^{-4} \Phi_0$ près. Le SQUID est donc utilisé comme détecteur ultrasensible dans une méthode de zéro : les variations du courant de contre-réaction suivent fidèlement toutes les variations de flux magnétique du circuit d'entrée.

II-2 - AIMANTATION REMANENTE

Un échantillon de forme cubique ($4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$) a été découpé par électroérosion dans un aimant préparé au Laboratoire Louis Néel. Après saturation dans un champ de 6 MA/m, les courbes d'aimantation ont été mesurées à différentes températures (figure II-3). L'aimantation rémanente à 300 K vaut $M_r = 1,01$ MA/m. Lorsque la température décroît, M_r augmente jusqu'à une température de 130 K environ. Aux températures inférieures une anomalie caractérisée par une décroissance rapide de l'aimantation en champs faibles se produit. A 4,2 K, en faible champ négatif, l'aimantation est inférieure de 35 % à celle mesurée en champ positif. La variation d'aimantation associée à cette anomalie est réversible (encart, figure II-3), elle ne correspond pas à un phénomène coercitif.

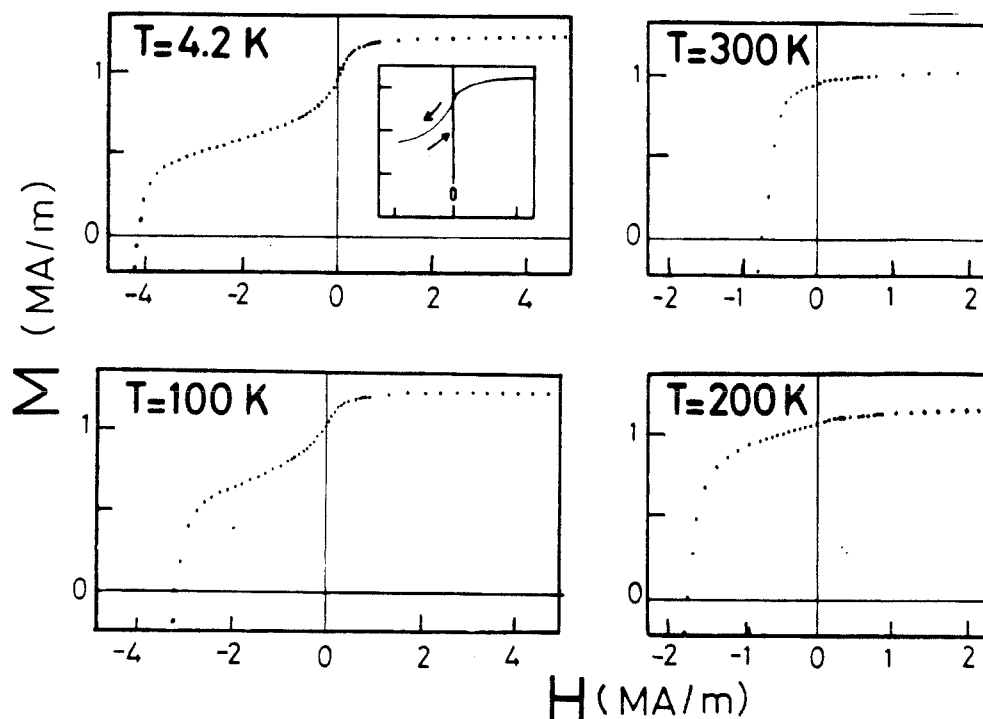


Figure II-3 : Cycles d'hystérésis d'un aimant Nd-Fe-B LN à différentes températures.

II-3 - TEXTURE DES AIMANTS NdFeB FRITTES

II-3-1 - Introduction

La valeur de l'aimantation rémanente à température ambiante d'un aimant NdFeB ($\sim 1,01$ MA/m) est inférieure à la valeur de l'aimantation spontanée d'un monocristal de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\sim 1,28$ MA/m). Des études de microstructure [SAG 84, FID 85, FID 87] ont montré que les aimants sont composés de grains de la phase principale $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ généralement entourés par une phase riche en néodyme. Des grains de la phase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ sont également présents, ainsi que des oxydes. Ces phases annexes représentent un total de 15 % environ du volume de l'aimant. La valeur de l'aimantation rémanente déduite pour un aimant est de l'ordre de 1,09 MA/m ; cette valeur est supérieure de 8 % à la valeur expérimentale. Cette différence résulte de l'alignement imparfait des grains lors du compactage sous champ magnétique. Dans les paragraphes suivants nous décrivons la détermination du taux d'orientation des grains dans les aimants NdFeB par analyse aux rayons X et mesure des courbes de première aimantation.

II-3-2 - Détermination du taux d'orientation par analyse aux rayons X

Les aimants élaborés par frittage de poudre peuvent être considérés comme une assemblée de monocristaux dont les axes $\vec{c}$ sont distribués dans un certain angle solide autour d'un axe moyen d'orientation $\vec{z}$. Soit θ_{gz} l'angle entre l'axe $\vec{c}$ du grain et l'axe $\vec{z}$, ϕ_g l'angle azimuthal associé (schéma II-4) ; la fonction de distribution angulaire des axes $\vec{c}$ $p(\theta_{gz})$ est indépendante de ϕ_g en raison de la symétrie de révolution autour de $\vec{z}$. La probabilité $d^2p(\theta_{gz})$ pour un axe $\vec{c}$ d'être dans l'angle solide élémentaire $\sin\theta_{gz} d\theta_{gz} d\phi_g$ est égale à $p(\theta_{gz}) \sin\theta_{gz} d\theta_{gz} d\phi_g$.

La méthode de détermination du taux d'orientation des grains par analyse aux rayons X est fondée sur la comparaison des spectres de diffraction X obtenus sur un aimant et sur une poudre d'orientation aléatoire. Pour une réflexion $[hkl]$, la diffraction de Bragg n'a lieu que si la direction $[hkl]$ est suivant le vecteur de diffusion $\vec{K}$ défini par la bissectrice de l'angle entre les directions des faisceaux incident et diffracté. Dans une poudre d'orientation aléatoire la probabilité d'être selon $\vec{K}$ est constante. Dans un monocristal, il faut ajuster l'orientation du cristal pour aligner $[hkl]$ selon $\vec{K}$. Dans un aimant, si l'axe $\vec{z}$ est aligné selon $\vec{K}$, la probabilité $d^2P(\omega_{hkl})$ pour une direction $[hkl]$ du réseau réciproque à un angle ω_{hkl} de la direction $[001]$, d'être en position de

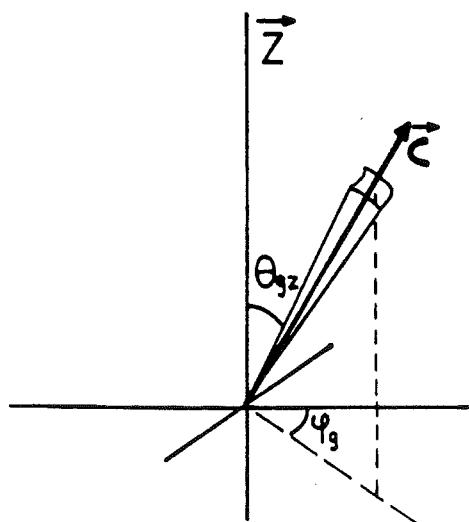


Figure II-4 : Représentation schématique d'un grain désorienté dont l'axe $\vec{c}$ est dans l'angle solide $\sin\theta_{gz} d\theta_{gz} d\phi_g$.

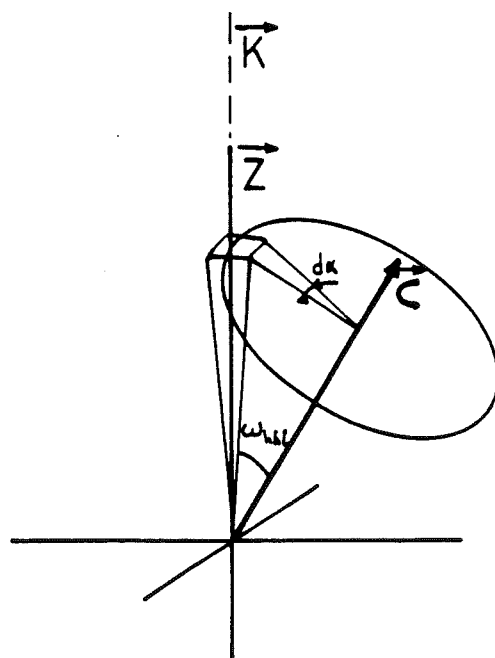


Figure II-5 : Représentation schématique du vecteur de diffusion $\vec{K}$ en position de diffraction, c'est-à-dire dans l'angle solide $\sin\omega_{hkl} d\omega_{hkl} d\alpha$.

diffraction, c'est-à-dire dans un angle solide élémentaire autour de $\vec{z}$ est $(d\alpha/2\pi) \cdot p(\omega_{hkl}) 2\pi \sin \omega_{hkl} d\omega_{hkl}$ où l'angle $d\alpha$ est défini sur le schéma II-5. L'intensité d'une réflexion $[hkl]$ est donc proportionnelle au nombre de grains qui se trouvent à l'angle $\theta_{gz} = \omega_{hkl}$ de $\vec{z}$. La comparaison de l'intensité I_{hkl}^{aimant} à celle mesurée sur une poudre I_{hkl}^{poly} permet la mesure de la proportion de cristallites désorientées. Les diffractogrammes d'une poudre de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et d'un aimant NdFeB sont présentés sur les figures II-6a et II-6b. L'intensité normalisée $I_{hkl}^{\text{aimant}}/I_{hkl}^{\text{poly}}$ est tracée en fonction de ω_{hkl} sur la figure II-7. $\ln(I_{hkl}^{\text{aimant}}/I_{hkl}^{\text{poly}})$ décroît de façon pratiquement linéaire avec ω_{hkl}^2 (figure II-8). La distribution d'orientation peut s'écrire sous la forme d'une gaussienne :

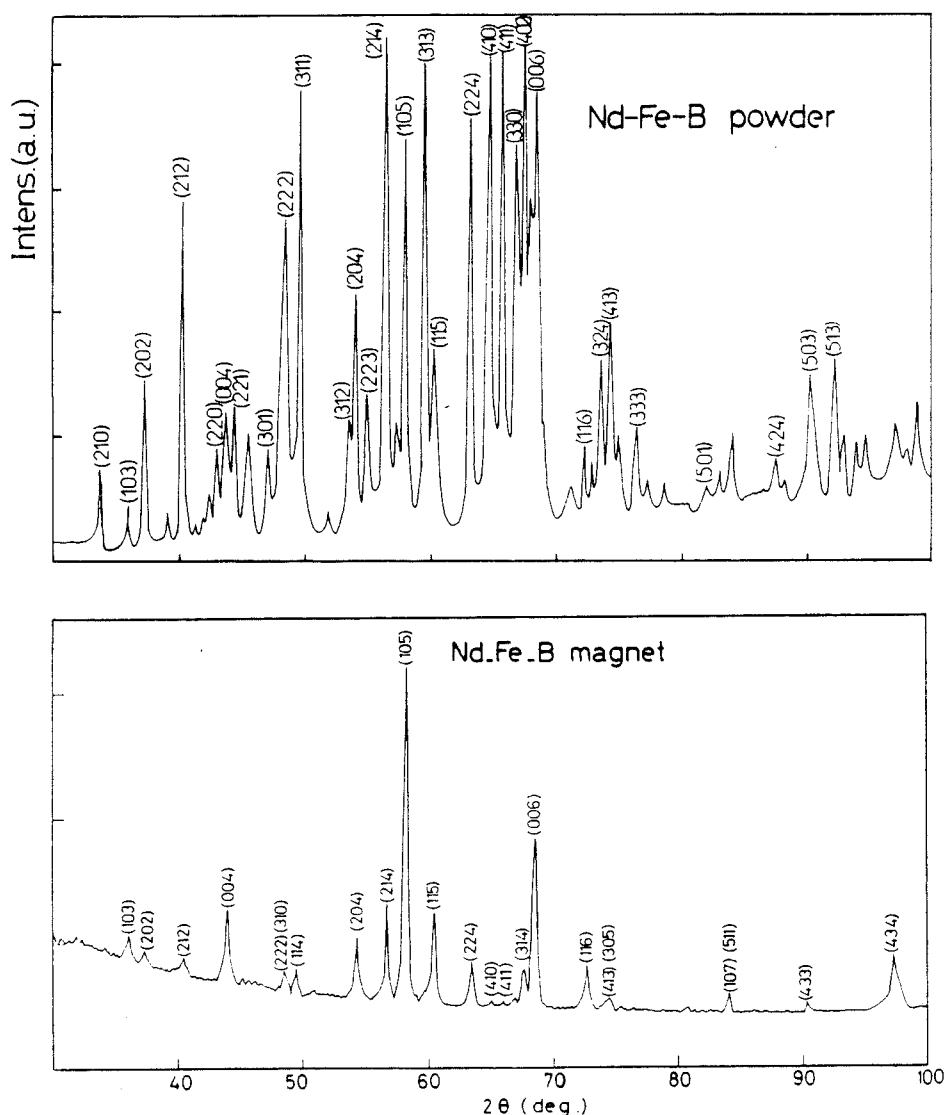


Figure II-6 : Diffractogramme aux rayons X ; a) d'une poudre du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ d'orientation aléatoire ; b) de la face polaire d'un aimant Nd-Fe-B fritté.

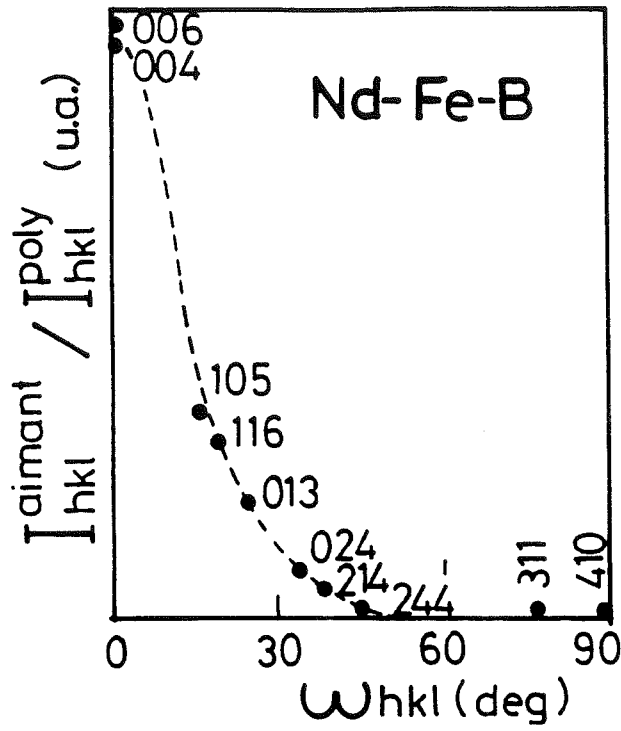


Figure II-7 : Rapport des intensités I_{hkl}^{aimant} et I_{hkl}^{poudre} en fonction de l'angle ω_{hkl} .

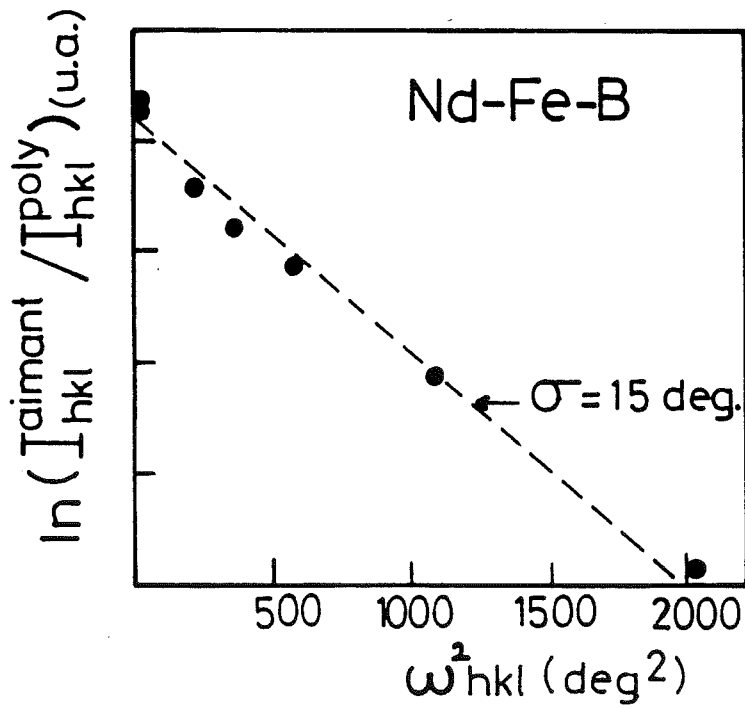


Figure II-8 : $\ln(I_{hkl}^{\text{aimant}} / I_{hkl}^{\text{poudre}})$ en fonction de ω_{hkl}^2 .

$$p(\theta_{gz}) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-\theta_{gz}^2 / 2\sigma^2) \quad (\text{II-1})$$

Elle est caractérisée par la largeur σ qui peut être déduite de la pente de la droite sur la figure II-8. Les valeurs de σ obtenues pour les différents aimants étudiés sont très semblables (tableau II-1).

NdFeB1	REFEMA 35	REFEMA 30 H
$\sigma = 16^\circ$	$\sigma = 15^\circ$	$\sigma = 16^\circ$

II-3-3 - Détermination du taux d'orientation par mesures magnétiques

Courbe de première aimantation d'un monocristal

La dépendance en champ de l'aimantation d'un monocristal uniaxial en fonction de l'angle θ_{gH} entre le champ appliqué et l'axe de facile aimantation $\vec{c}$ a été calculée par Néel et al [NEE 60]. En champs faibles, le monocristal est divisé en domaines. L'aimantation tourne légèrement dans la direction du champ, elle fait un angle θ ou $\Pi - \theta$ avec $\vec{c}$. Dans le repère orthonormé $(0 \vec{i} \vec{j})$ (schéma, figure II-9), l'aimantation du monocristal s'écrit :

$$\vec{M} = M_s [\sin\theta \vec{i} + (2\lambda - 1) \cos\theta \vec{j}] \quad (\text{II-2})$$

où λ et $1-\lambda$ sont les proportions de domaines dont les aimantations sont respectivement à θ et $\Pi - \theta$ de l'axe $\vec{c}$. L'énergie totale est la somme de l'énergie d'anisotropie $K_1 \sin^2\theta$, de l'énergie de champ appliqué $-\mu_0 \vec{M} \vec{H}$ et de l'énergie dipolaire $\mu_0 \frac{1}{2} n M^2$ (n est le coefficient de champ démagnétisant du monocristal). Soit :

$$E = K_1 \sin^2\theta - \mu_0 M H [\sin\theta \sin\theta_{gH} + (2\lambda-1) \cos\theta \cos\theta_{gH}] + \mu_0 \frac{1}{2} n M_s^2 [\sin^2\theta + (2\lambda-1)^2 \cos^2\theta] \quad (\text{II-3})$$

A l'équilibre : $\partial E / \partial \lambda = 0$ et $\partial E / \partial \theta = 0$, soit :

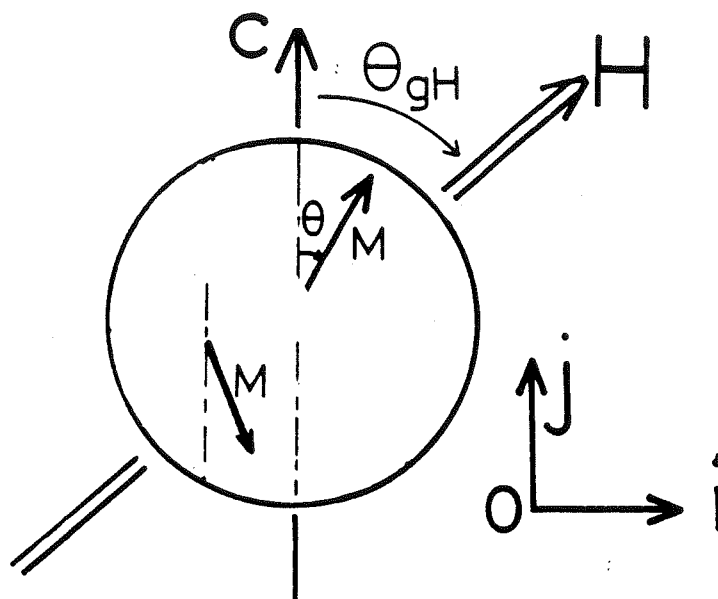


Figure II-9 : Définition des angles θ_{gH} et θ dans le repère $(0, i, j)$

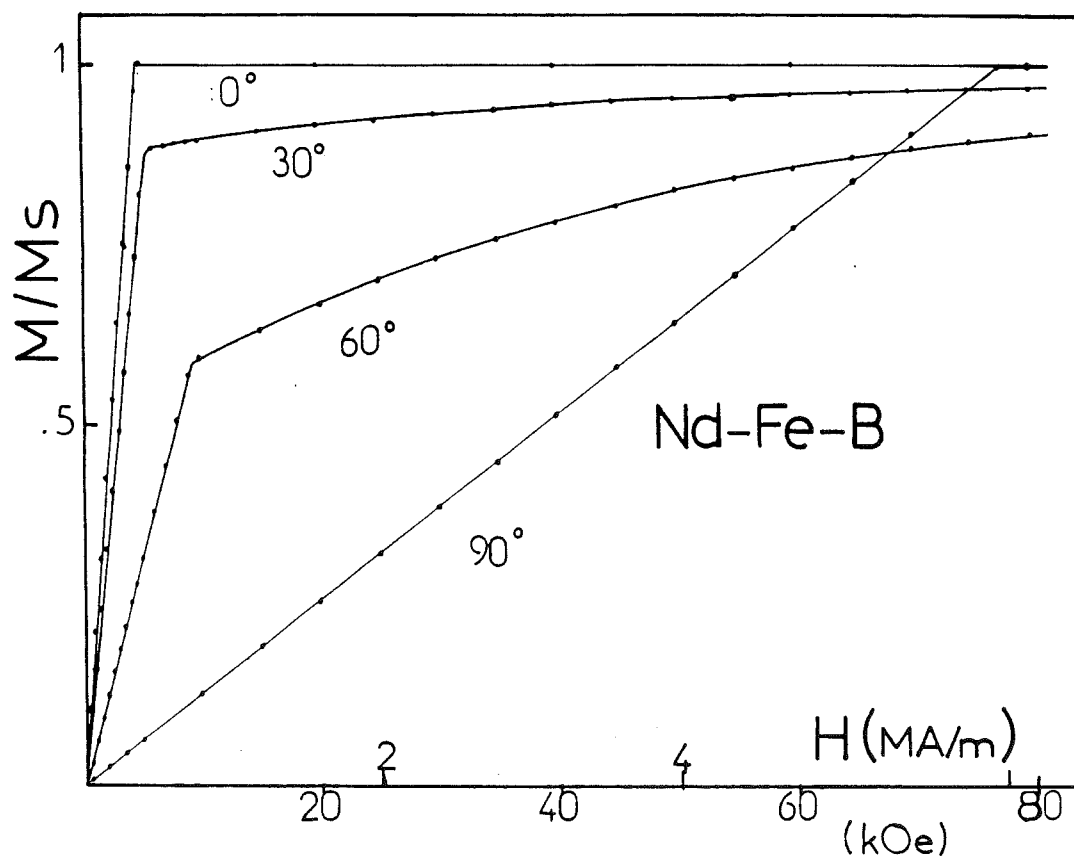


Figure II-10 : Courbes de première aimantation calculées pour différentes valeurs de l'angle θ_{gH} ($H_D = 0,34$ MA/m ; $H_A = 5,76$ MA/m).

$$\lambda = \frac{1}{2} + \frac{H \cos \theta_{gH}}{2H_D \left[1 - \frac{H^2 \sin^2 \theta_{gH}}{(H_A + H_D)^2} \right]^{1/2}} \quad (\text{II-4})$$

où $H_A = 2K_1/\mu_0 M_s$ et $H_D = nM_s$. En champ nul, $\lambda = 1/2$. Pour $\lambda = 1$, le grain est monodomaine, le champ seuil associé vaut :

$$H_s = \left[\left(\frac{\cos \theta_{gH}}{H_D} \right)^2 + \left(\frac{\sin \theta_{gH}}{H_A + H_D} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (\text{II-5})$$

En champ inférieur à H_s , l'aimantation $m_{\theta_{gH}}(H)$ mesurée parallèlement au champ vaut :

$$m_{\theta_{gH}}(H) = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H} = HM_s \left[\frac{\cos^2 \theta_{gH}}{H_D} + \frac{\sin^2 \theta_{gH}}{H_A + H_D} \right] \quad (\text{II-6})$$

Lorsque H est supérieur à H_s , l'énergie totale s'écrit :

$$E = K_1 \sin^2 \theta - \mu_0 HM_s \cos(\theta_{gH} - \theta) + \mu_0 \frac{1}{2} n M_s^2 \quad (\text{II-7})$$

L'aimantation mesurée suivant le champ vaut :

$$m_{\theta_{gH}}(H) = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H} = M_s \cos(\theta_{gH} - \theta) \quad (\text{II-8})$$

où θ est déduit de la relation $dE/d\theta = 0$.

Les courbes de première aimantation calculées sont présentées sur la figure II-10.

Courbe de première aimantation d'un aimant

Les aimants frittés sont formés d'une assemblée de grains monocristallins dont les axes $\vec{c}$ sont distribués autour d'une direction moyenne z . Le nombre de grains dont l'axe $\vec{c}$ fait un angle θ_{gH} avec le champ, appliqué lui-même dans une direction faisant un angle θ_H avec z , est :

$$N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH} \sim \int_{\alpha=0}^{2\pi} \sin \theta_{gH} p(\theta_{gz}) d\alpha d\theta_{gH} \quad (\text{II-9})$$

où α est un angle courant dans un plan orthogonal à H (schéma figure II-11), θ_{gz} est relié à θ_{gH} , θ_H et α par la relation :

$$\cos \theta_{gz} = \cos \theta_H \cos \theta_{gH} - \sin \theta_H \sin \theta_{gH} \sin \alpha \quad (\text{II-10})$$

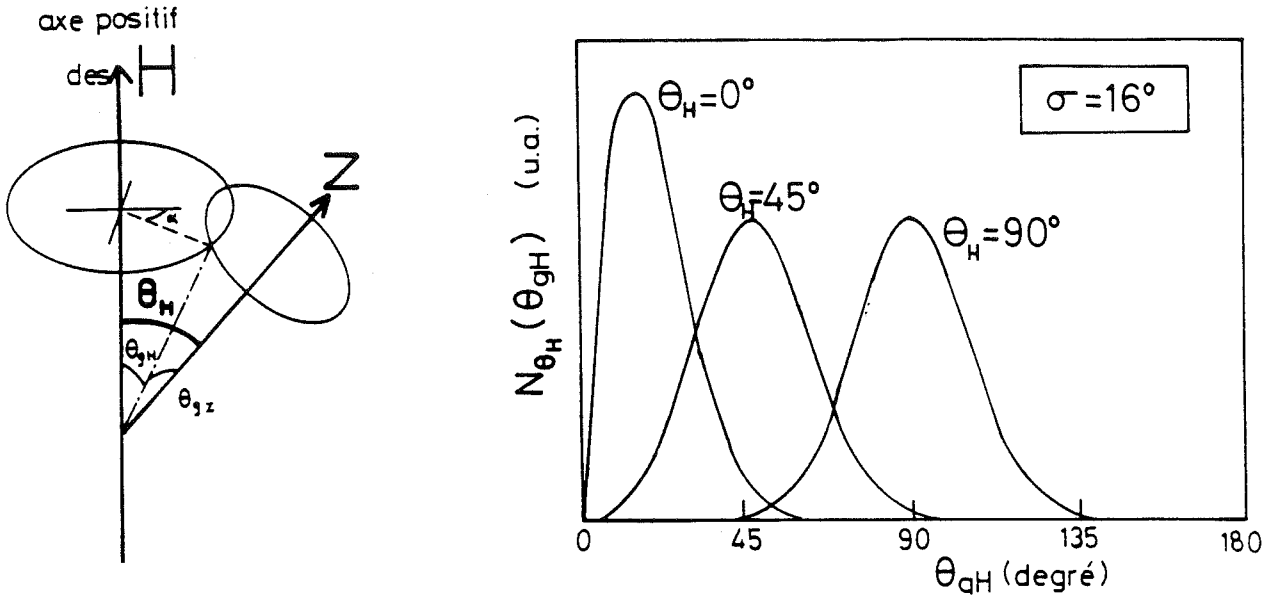


Figure II-11 : a : Définition des angles θ_H , θ_{gH} et α par rapport à l'axe moyen de facile aimantation (axe z).

b : Tracés de la fonction $N_{\theta_H}(\theta_{gH})$ pour $\theta_H = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ calculées avec $\sigma = 16^\circ$.

Appliquant le formalisme développé ci-dessus, l'aimantation mesurée parallèlement à l'axe du champ vaut, lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe z ,

$$M_{//}(H) = \frac{\int_0^{\pi/2} m_{\theta_{gH}}(H) N_{\theta_H=0}(\theta_{gH}) d\theta_{gH}}{\int_0^{\pi/2} N_{\theta_H=0}(\theta_{gH}) d\theta_{gH}} \quad (\text{II-11})$$

et lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe z

$$M_{\perp}(H) = \frac{\int_0^{\pi/2} m_{\theta_{gH}}(H) N_{\theta_H=\pi/2}(\theta_{gH}) d\theta_{gH}}{\int_0^{\pi/2} N_{\theta_H=\pi/2}(\theta_{gH}) d\theta_{gH}} \quad (\text{II-12})$$

où $m_{\theta_{gH}}(H)$ est donné par les relations II-6 ou II-8.

Le coefficient de champ démagnétisant de l'échantillon NdFeB étudié a été déterminé expérimentalement sur un échantillon de fer doux de forme identique. Le champ d'anisotropie a été pris égal à celui de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ soit 6 MA/m. Un accord satisfaisant entre le calcul et l'expérience est obtenu pour $\sigma = 16$ degrés comme le montre la figure II-12. L'écart observé aux alentours de 400 kA/m, lorsque le champ est parallèle à l'axe z , est vraisemblablement dû aux inhomogénéités de champ démagnétisant.

En conclusion les deux méthodes décrites ci-dessus permettent de déterminer le taux d'orientation des cristallites dans les aimants. La méthode utilisant la diffraction des rayons X est plus précise mais plus longue à mettre en oeuvre que la méthode utilisant les mesures magnétiques.

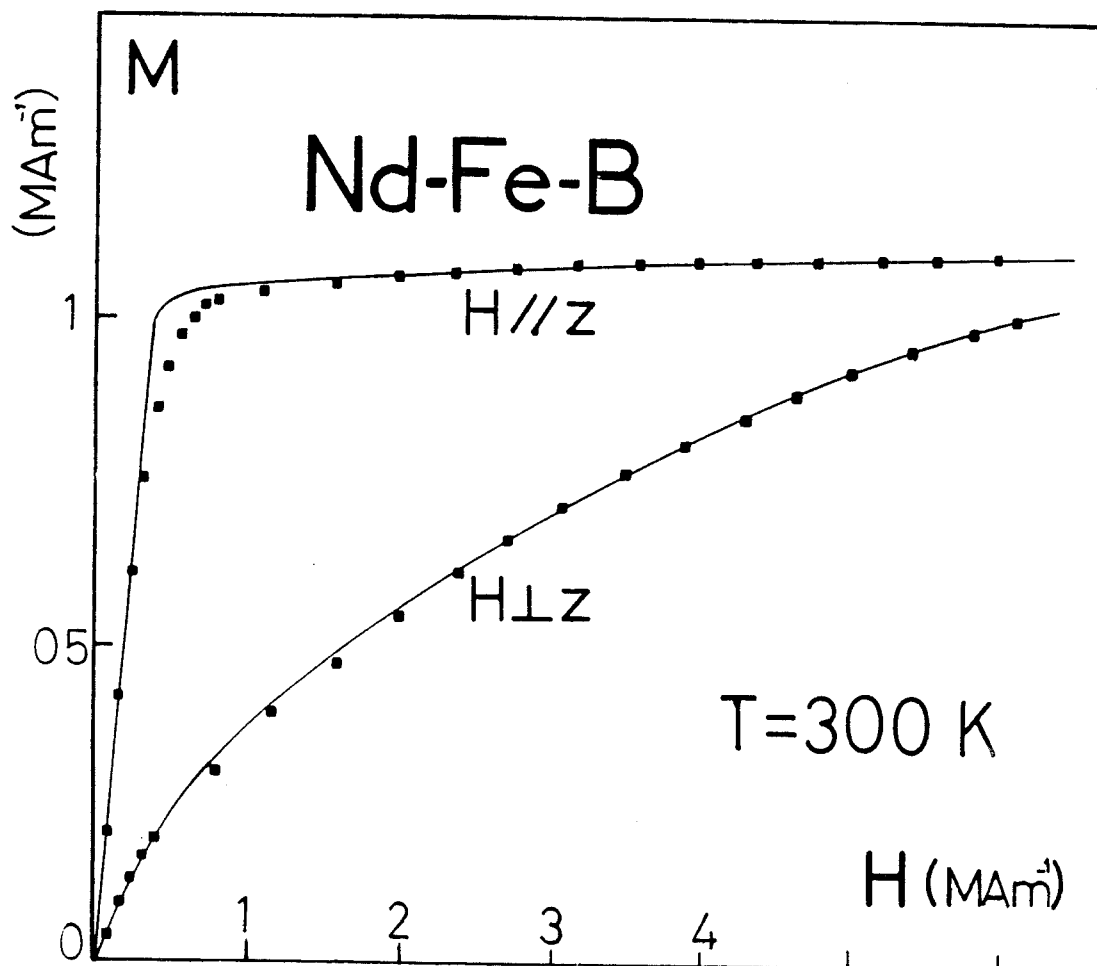


Figure II-12 : Courbes de première aimantation expérimentales et calculées d'un aimant NdFeB fritté à 300 K lorsque le champ est appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe $\vec{z}$ (paramètres du calcul : $H_D = 0,34 \text{ MA/m}$; $H_A = 5,76 \text{ MA/m}$; $M_S = 1,125 \text{ MA/m}$).

II-4 - ANALYSE DE L'ANOMALIE DES CYCLES D'HYSTERESIS A BASSES TEMPERATURES

II-4-1 - Cas d'un monocristal de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Le cycle théorique d'un monocristal uniaxial ($K_1 > 0$) a été décrit au paragraphe I-1. Il est parfaitement rectangulaire (schéma a, figure II-13). Dans le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à 4,2 K, K_1 est négatif ; l'aimantation spontanée est située dans un plan (110) et fait un angle θ_s avec l'axe $\vec{c}$ tel que :

$$\theta_s = \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}} = 30^\circ \quad (\text{II-13})$$

Il existe quatre directions équivalentes de facile aimantation.

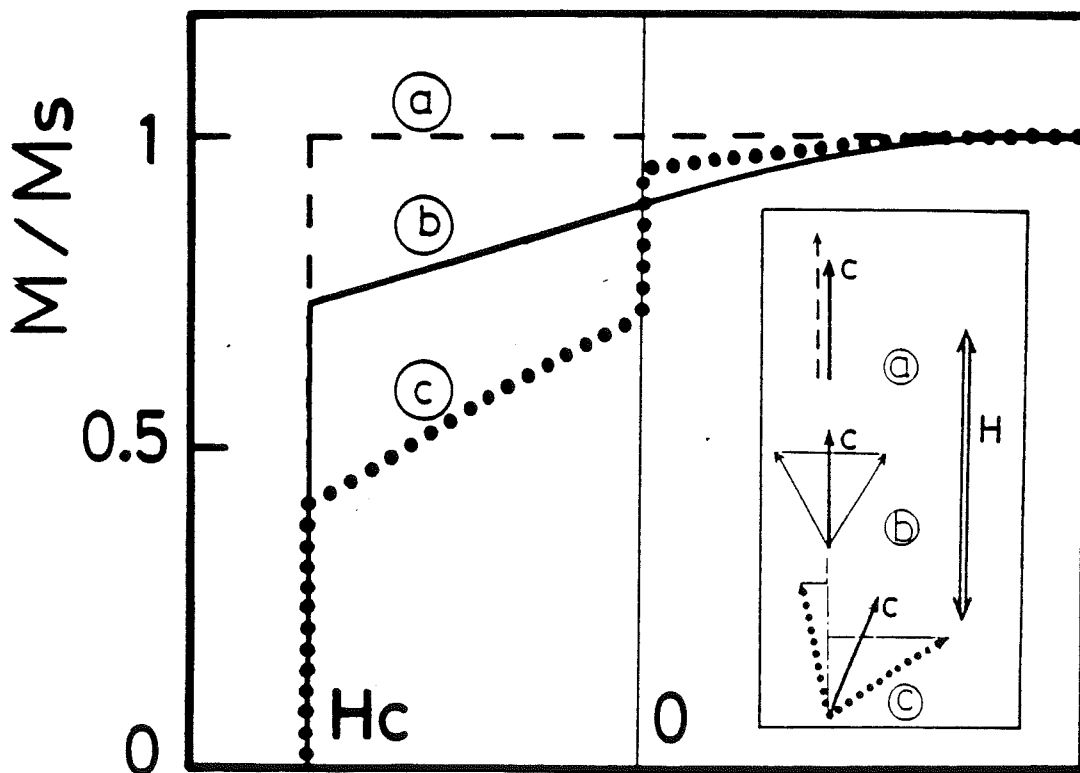


Figure II-13 : Représentation schématique du cycle d'hystérésis

- a : $K_1 > 0$; $\theta_{gH} = 0$
- b : $K_1 < 0$; $\theta_{gH} = 0$
- c : $K_1 < 0$; $\theta_{gH} \neq 0$

Le cycle d'hystérésis théorique obtenu dans ce cas est présenté sur le schéma b de la figure II-13. Il est semblable à celui d'un monocristal uniaxial, seule une faible susceptibilité superposée est présente résultant de la non colinéarité entre M_s et le champ appliqué. Dans ce calcul, les quatre directions de facile aimantation sont par hypothèse parfaitement équivalentes. Cette hypothèse n'est plus justifiée lorsque le champ est appliqué suivant une direction faisant un angle θ_{gH} avec l'axe $\vec{c}$. Considérons parmi les quatre directions de facile aimantation, la direction D_1 la plus proche du champ, et la direction D_2 la plus éloignée. Afin de minimiser l'énergie de champ appliqué $-\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}$, l'aimantation spontanée se situe suivant D_1 en faibles champs positifs, suivant D_2 en faibles champs négatifs. Il en résulte une discontinuité d'aimantation, due au passage en champ nul de D_1 à D_2 , qui vaut :

$$\Delta M = M_s (\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \quad (II-14)$$

où θ_1 (resp. θ_2) est l'angle entre D_1 (resp. D_2) et l'axe positif du champ appliqué (schéma c, figure II-13).

II-4-2 - Cas d'un aimant fritté

Soit un grain dans un aimant dont l'axe $\vec{c}$ fait un angle θ_{gz} avec l'axe z d'orientation moyenne. A basses températures ($T < 130$ K), la discontinuité d'aimantation en champ nul est :

$$\Delta M(\theta_{gz}) = M_s (\cos(\theta_{gz} + \theta_s) - \cos(\theta_{gz} - \theta_s)) \quad (II-15)$$

La discontinuité totale dans l'aimant vaut :

$$\Delta M = \int_{\theta_{cz}} \Delta M(\theta_{gz}) p(\theta_{gz}) 2\pi \sin \theta_{gz} d\theta_{gz} \quad (II-16)$$

où $p(\theta_{gz})$ est la fonction gaussienne de distribution angulaire de direction des axes $\vec{c}$, déterminée aux paragraphes II-3-2 et II-3-3.

Compte tenu de $\sigma = 16^\circ$ et $\theta_s = 30^\circ$ à 4,2 K, l'amplitude de la discontinuité d'aimantation $\Delta M/M$ déduite vaut 34 % ; elle est en excellent accord avec les résultats expérimentaux (figure II-14). L'amplitude de cette discontinuité décroît lorsque la température augmente, en accord avec la décroissance de θ_s . Elle s'annule aux températures supérieures à 130 K, lorsque l'axe $\vec{c}$ devient la direction unique de facile aimantation.

II-4-3 - Effets dipolaires

Trois échantillons ayant respectivement la forme d'une aiguille, d'un cube, ou d'une plaquette ont été analysés. Les coefficients de champ démagnétisant macroscopique valant respectivement 0, 0,3, 0,8. La figure II-14 montre que les anomalies à 4,2 K mesurées dans chacun de ces échantillons sont différentes. Cette propriété est due aux effets dipolaires. Ceux-ci ne peuvent être convenablement décrits par le seul champ démagnétisant macroscopique (anomalie en champ négatif de l'échantillon en forme d'aiguille). Considérons un grain de coefficient de champ démagnétisant N' dans un aimant de coefficient de champ démagnétisant N . Trois champs dipolaires agissent sur ce grain :

- le champ démagnétisant macroscopique $-N\langle M \rangle$, associé à l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ de l'aimant,
- le champ démagnétisant microscopique $-N'M_g$, créé par le grain considéré, d'aimantation M_g ,
- le champ de Lorentz (ou champ de cavité) $+N'\langle M \rangle$, créé par les grains voisins.

L'énergie dipolaire totale est donc :

$$E_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \mu_0 N \langle M \rangle^2 + \frac{1}{2} \mu_0 N' M_g^2 - \frac{1}{2} \mu_0 N' \langle M \rangle^2 \quad (\text{II-17})$$

Soit x la proportion de moments parallèles à D_1 ($1-x$ suivant D_2), l'aimantation moyenne de l'aimant, parallèle à l'axe moyen d'orientation des cristallites vaut :

$$\langle M \rangle = M_s x \cos \theta_1 + M_s (1-x) \cos \theta_2 \quad (\text{II-18})$$

L'aimantation du grain portée par un axe compris entre D_1 et D_2 est telle que :

$$M_g^2 = M_s^2 (\cos^2 \theta_s + (1 - 2x)^2 \sin^2 \theta_s) \quad (\text{II-19})$$

L'énergie magnétique totale est alors :

$$E = E_{\text{dip}} - \mu_0 \langle \vec{M} \rangle \cdot \vec{H} \quad (\text{II-20})$$

A l'équilibre $\partial E / \partial x = 0$, d'où :

$$x(H) = x(0) + \frac{H}{2M_s} \frac{\sin\theta_{gH}}{\sin\theta_s (N\sin^2\theta_{gH} + N'\cos^2\theta_{gH})} \quad (\text{II-21})$$

avec :

$$x(0) = \frac{N'[\sin\theta_{gH} \cos(\theta_s + \theta_{gH}) + \sin\theta_s] - N \sin\theta_{gH} \cos(\theta_s + \theta_{gH})}{2\sin\theta_s [N' \cos^2\theta_{gH} + N \sin^2\theta_{gH}]} \quad (\text{II-22})$$

Admettant que la forme moyenne des grains est sphérique ($N' = 1/3$), la variation d'aimantation calculée pour les 3 échantillons est en bon accord avec l'expérience (figure II-14).

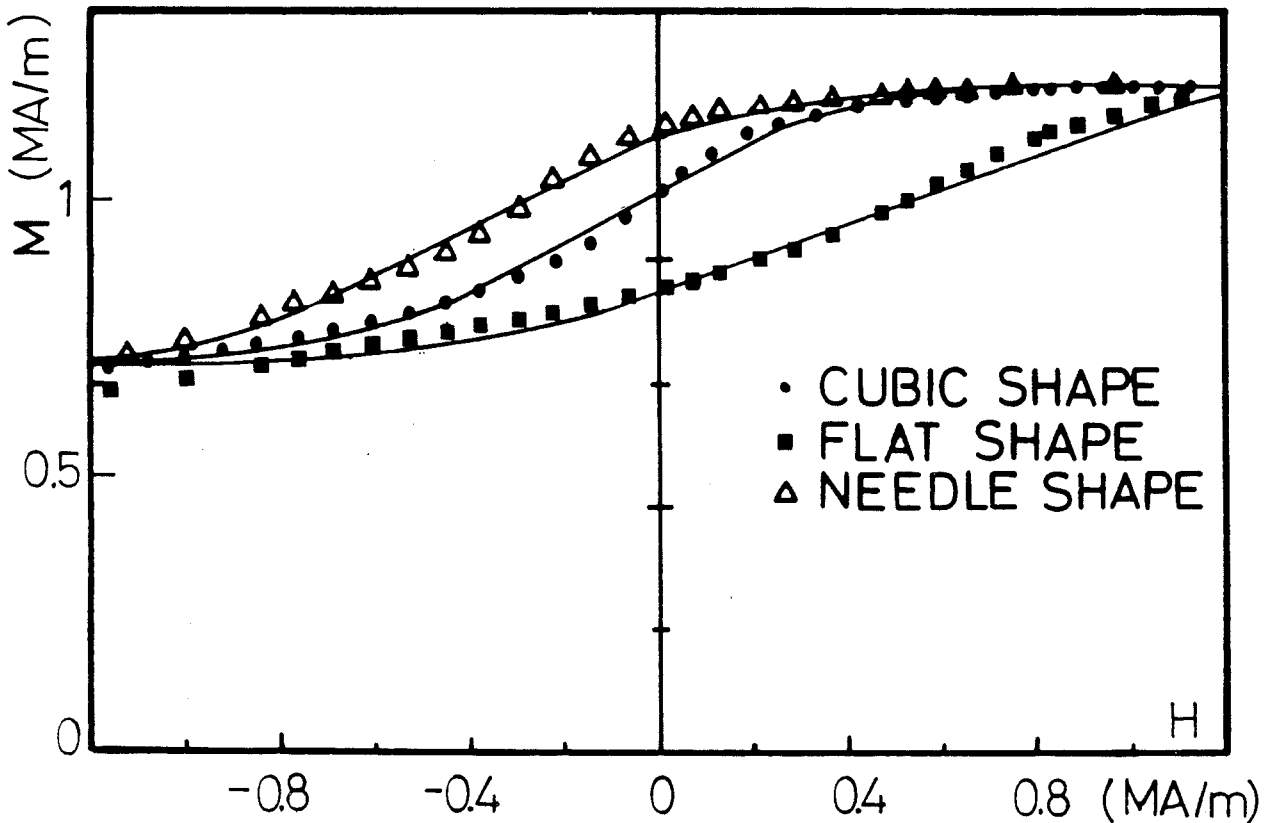


Figure II-14 : Courbes d'aimantation expérimentales et calculées d'un aimant Nd-Fe-B fritté ayant la forme d'une aiguille ($N = 0$), d'un cube ($N = 0,3$) ou d'une plaquette ($N = 0,8$).

II-5 - ANOMALIE A TEMPERATURE AMBIANTE DANS LES AIMANTS FRITES DE FAIBLES DIMENSIONS

II-5-1 - Résultats expérimentaux

Sept échantillons de tailles différentes ont été isolés à partir d'aimants NdFeB-LN. Après découpe par électroérosion, ils ont subi une attaque chimique dans une solution 5 % HNO_3 -95 % ethanol. Leur forme est cylindrique, leur longueur vaut 5 mm, leur rayon varie entre 0,45 mm et 0,02 mm. L'aimantation spontanée est le long de l'axe des cylindres. Les courbes de désaimantation des 5 échantillons les plus gros ont été mesurées sur le magnétomètre décrit au paragraphe II-1 ; les plus petits échantillons ont été mesurés sur le magnétomètre à SQUID.

La figure II-15 montre les courbes de désaimantation mesurées à température ambiante après saturation dans un champ de 6 MA/m. Dans les échantillons les plus gros, l'aimantation s'annule dans un champ de l'ordre de -800 kA/m. La valeur de ce champ est réduite à -320 kA/m dans l'échantillon de plus petit volume. Une discontinuité d'aimantation se produit dans un champ de l'ordre de -80 kA/m. La figure II-15 montre que cette discontinuité est associée à un phénomène irréversible. La coercitivité correspondante est de l'ordre de 80 kA/m. L'amplitude de la discontinuité augmente lorsque la taille de l'échantillon décroît.

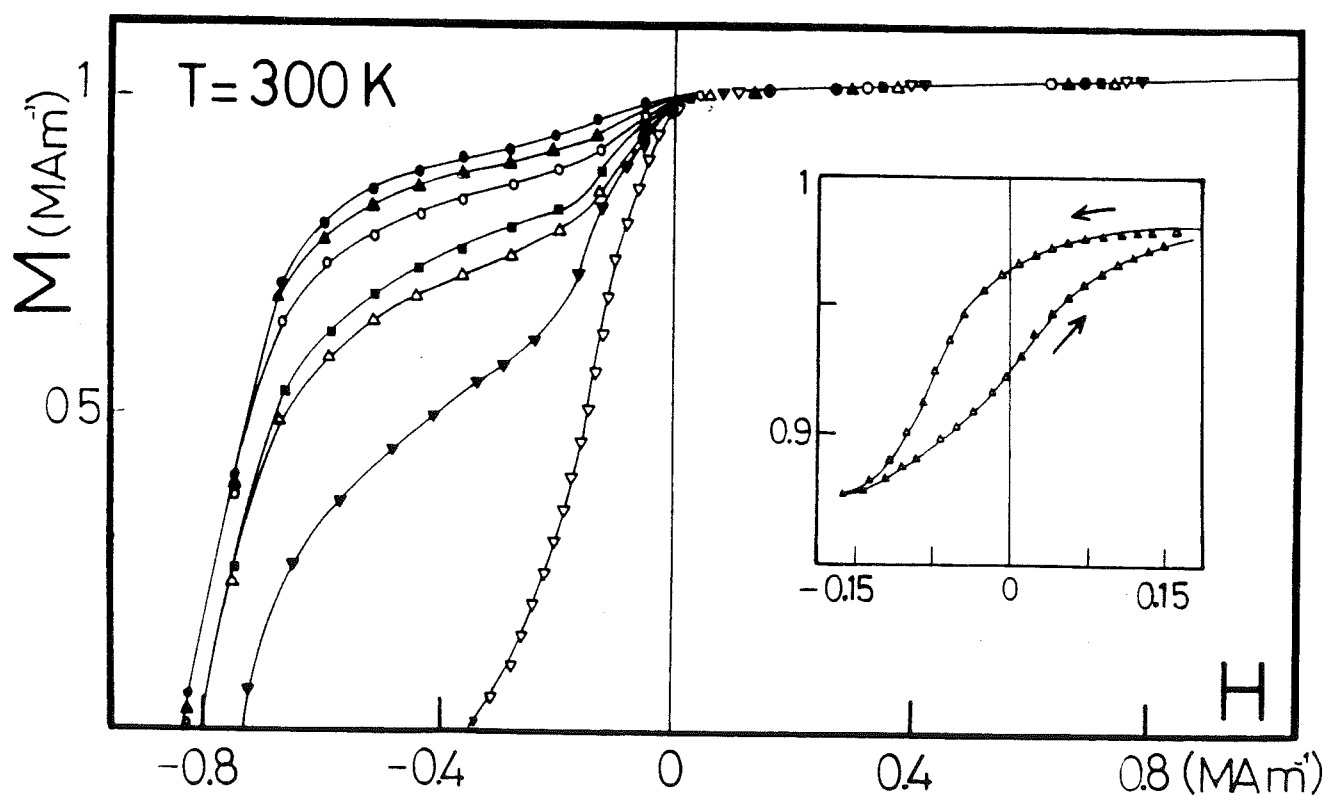


Figure II-15 : Cycles d'hystérésis à température ambiante d'un aimant NdFeB ayant la forme d'une aiguille dont le rayon varie entre 0,47 mm et 0,02 mm.

II-5-2 - Analyse des résultats

Le comportement ci-dessus montre que chaque aimant étudié peut être considéré comme une assemblée de α grains de forte coercitivité ($H_{c1} \approx -800$ kA/m) et $1-\alpha$ grains de coercitivité réduite ($H_{c2} \approx -80$ kA/m). Dans un champ magnétique négatif tel que $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$, l'aimantation résultante vaut approximativement :

$$M = \alpha M_s + (1 - \alpha)(-M_s) \quad (\text{II-23})$$

L'amplitude de la discontinuité vaut donc :

$$\Delta M = M_s - M = 2(1 - \alpha)M_s \quad (\text{II-24})$$

La variation de $\Delta M/2M_s$ est tracée sur la figure II-16) en fonction de l'inverse du rayon de l'échantillon. La linéarité obtenue s'interprète en supposant que la coercitivité des grains situés à la surface de l'échantillon est réduite sur une couche d'épaisseur ϵ . Il en résulte que :

$$\alpha = \frac{\pi l (R - \epsilon)^2}{\pi l R^2} \approx 1 - \frac{2\epsilon}{R} \quad \text{lorsque } \epsilon \ll R \quad (\text{II-25})$$

Soit, compte tenu de la relation (II-24) :

$$\frac{\Delta M}{2M_s} = \frac{2\epsilon}{R} \quad (\text{II-26})$$

De la pente de la droite obtenue sur la figure II-16 on déduit $\epsilon = 10\mu\text{m}$.

L'épaisseur de la couche faiblement coercitive correspond au diamètre moyen des grains dans les aimants NdFeB frittés.

Tokunaga et al ont montré l'existence d'une même réduction de la coercitivité en surface dans les aimants SmCo_5 frittés [TOK 83]. Dans ce cas, une attaque chimique ou un traitement thermique approprié permettent d'obtenir à la surface de l'aimant une coercitivité identique à celle de l'état massif. Dans les aimants NdFeB, les attaques chimiques que nous avons effectuées se sont révélées inefficaces. Un recuit à 700°C pendant une heure a permis un recouvrement partiel de la coercitivité ($H_{c2} \approx -400$ kA/m). Ainsi, dans les aimants NdFeB les propriétés des grains situés à la surface des aimants ne sont pas représentatives des propriétés macroscopiques. Il est important de tenir compte de ce phénomène dans les méthodes d'analyse de surface telle que l'observation des domaines par effet Kerr.

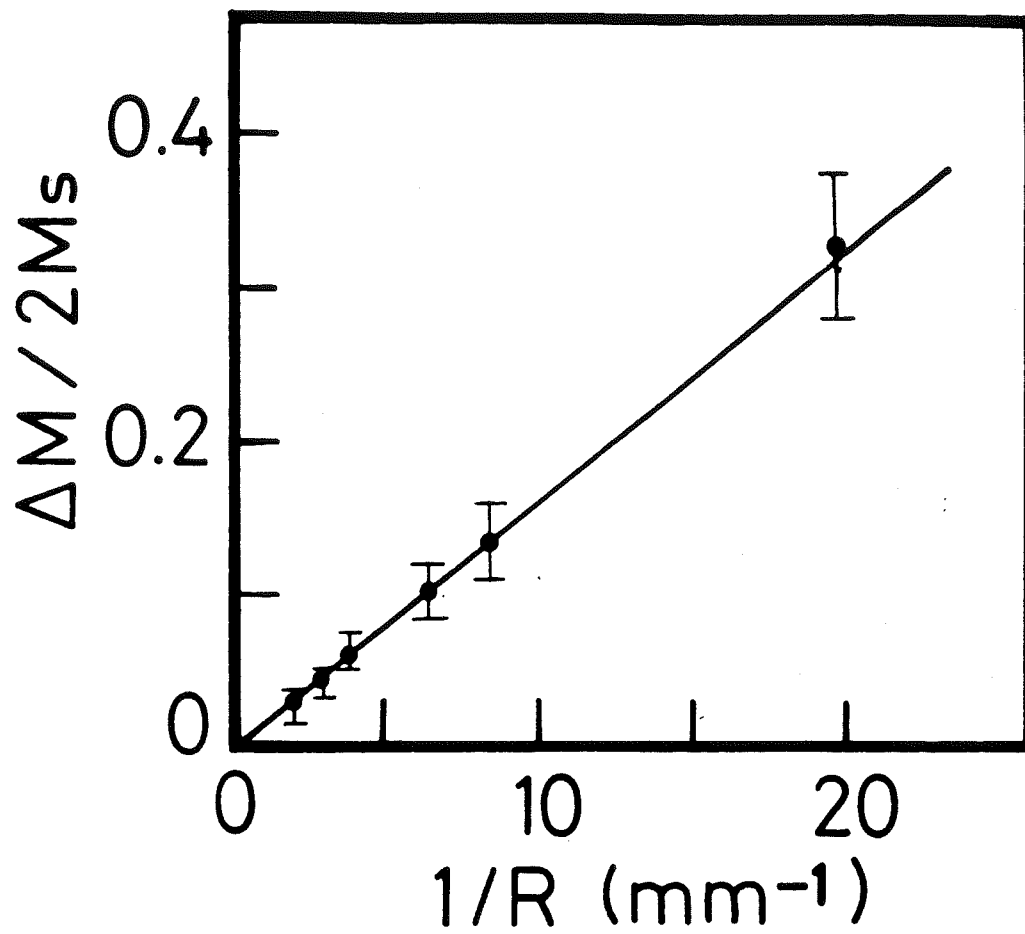


Figure II-16 : Amplitude de l'anomalie d'aimantation sur la figure II-16 en fonction de l'inverse du rayon de l'aiguille.

CHAPITRE III

COERCITIVITE DES AIMANTS NdFeB FRITES

III-1 - DEFINITION DU CHAMP COERCITIF

Dans une particule isolée, le champ coercitif défini au chapitre I représente le champ auquel se produit le retournement brutal de l'aimantation. Les aimants frittés étant constitués d'un grand nombre de particules, le champ coercitif peut être défini comme le champ moyen associé au retournement de l'aimantation dans l'ensemble des grains ; il correspond au champ dans lequel la susceptibilité irréversible est maximale. Lorsque le champ est appliqué antiparallèlement à la direction de saturation initiale, cette définition du champ coercitif est équivalente à celle, habituelle, selon laquelle l'aimantation s'annule à H_c . Lorsque le champ appliqué fait un angle θ_H quelconque avec la direction de saturation initiale, le champ auquel est associé le maximum de susceptibilité irréversible représente toujours le champ moyen de retournement d'aimantation dans l'ensemble des grains. Le champ dans lequel l'aimantation s'annule n'a pas alors de signification physique précise.

III-2 - VARIATION THERMIQUE DU CHAMP COERCITIF

Nous avons mesuré la variation thermique du champ coercitif dans cinq aimants NdFeB frittés (Nd-Fe-B LN, REFEMA 35 recuit, REFEMA 35 non recuit, appelé par la suite REFEMA 35NR, REFEMA 30H et VACODYM 370). A température ambiante le champ coercitif de ces aimants est compris entre -0,45 MA/m et -1,45 MA/m. A chaque température les courbes de recul ont été mesurées après saturation dans un champ positif de 6 MA/m. Les variations thermiques du champ coercitif dans les aimants recuits sont présentées sur la figure III-1. H_c est de l'ordre de -4 MA/m à la

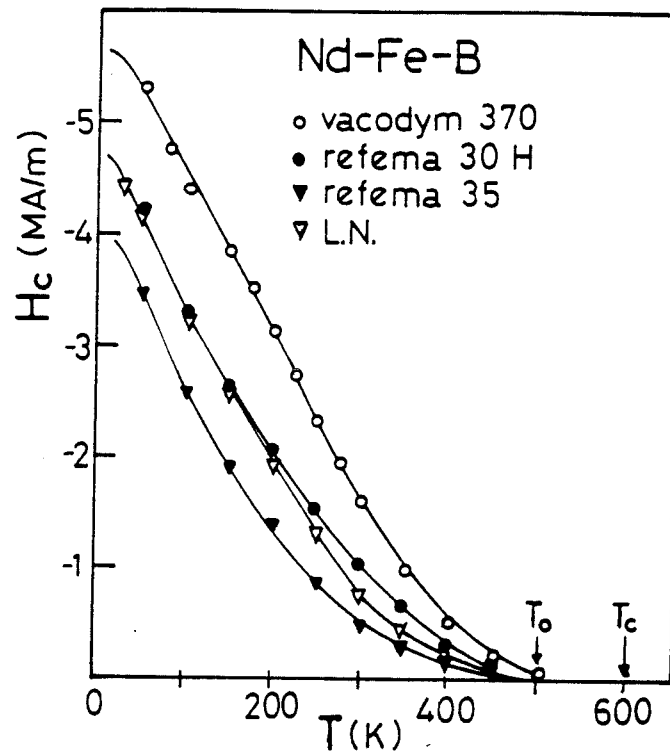


Figure III-1 : Variation thermique du champ coercitif des aimants Nd-Fe-B LN, refema 35, refema 30H et vacodym 370.

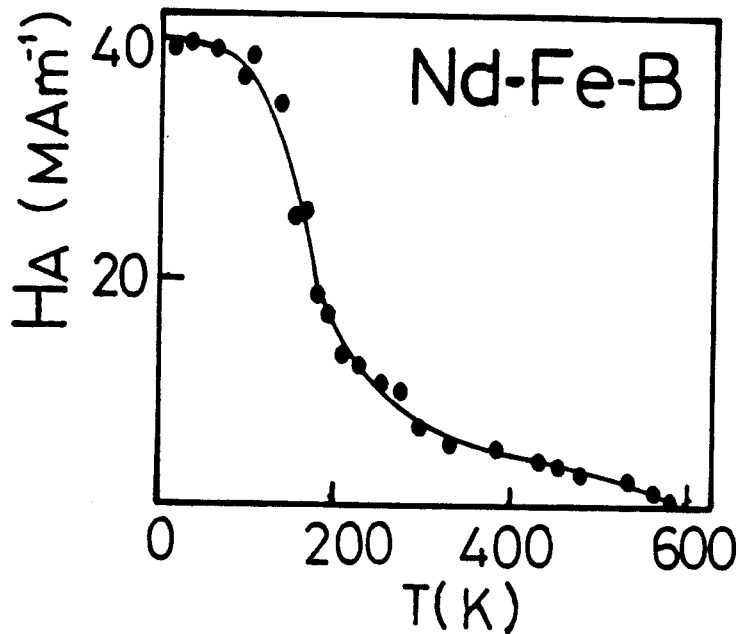


Figure III-2 : Variation thermique du champ d'anisotropie du composé $Nd_2Fe_{14}B$ ($H_A = 2K_1/\mu_0 M_s + 4K_2/\mu_0 M_s$) [KRO 86].

température de l'hélium liquide. Il décroît d'un facteur 5 à 8 entre 4,2 K et 300 K. Il s'annule à une température T_0 de l'ordre de 500 K, inférieure de 100 K environ à la température de Curie de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La variation thermique du champ d'anisotropie $H_A = 2K_1/\mu_0 M_s + 4K_2/\mu_0 M_s$ est également tracée sur la figure III-2. A 4,2 K, la valeur du champ coercitif est de l'ordre de 1/10 de celle du champ d'anisotropie ; elle n'est que de 1/15 de H_A environ à température ambiante.

Afin de caractériser l'effet d'un traitement thermique de recuit, les variations thermiques de la coercitivité des aimants REFEMA 35 et REFEMA 35NR sont comparées sur la figure III-3. A 4,2 K les coercitivités valent respectivement - 3,93 MA/m et - 3,85 MA/m. La différence de champ coercitif (80 kA/m) est à peu près constante entre 4,2 K et 400 K.

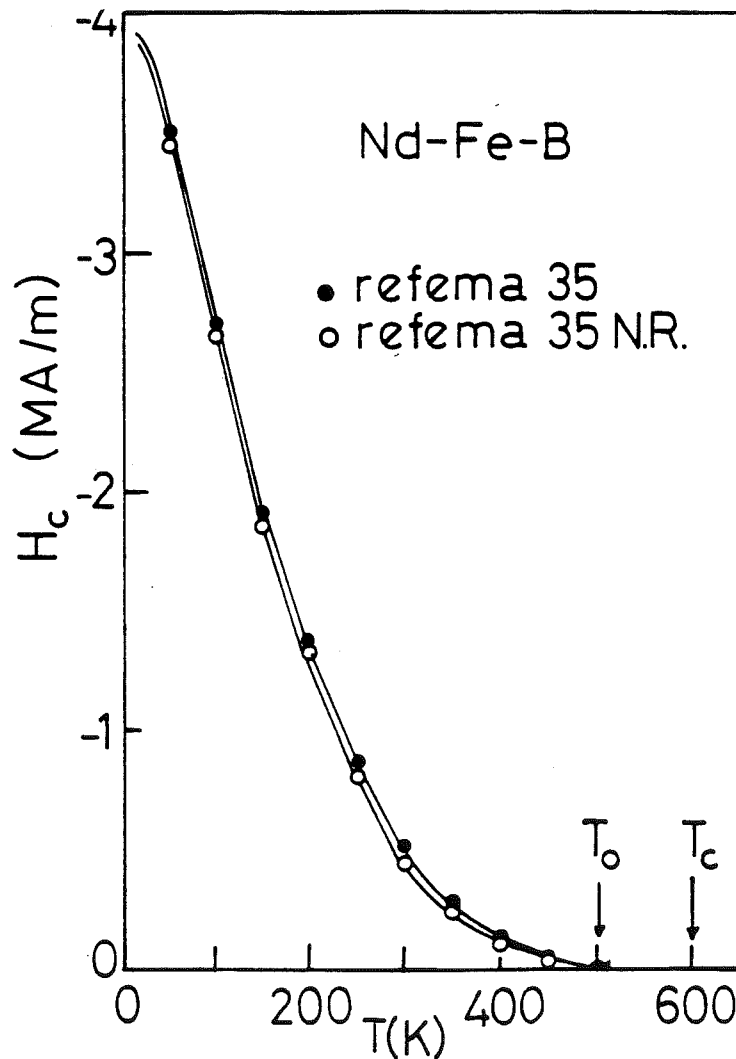


Figure III-3 : Variation thermique du champ coercitif des aimants refema 35 et refema 35 non recuit.

III-3 - VARIATION ANGULAIRE DU CHAMP COERCITIF

III-3-1 - Résultats expérimentaux

La mesure de la variation angulaire du champ coercitif constitue en général un test intéressant des mécanismes de coercitivité mis en jeu (cf. § I-2-4). Une telle mesure, sur des grains monocristallins de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dont la coercitivité ne dépasse pas 100 kA/m en général, n'est a priori pas représentative des propriétés des aimants NdFeB frittés. Nous avons donc directement mesuré la variation angulaire de la coercitivité sur un aimant. L'échantillon étudié a été découpé par électroérosion en forme de cylindre ($l = 6 \text{ mm}$, $\varnothing = 5 \text{ mm}$). L'axe du cylindre est orthogonal à la direction moyenne de l'aimantation (axe $\vec{z}$). Selon une direction quelconque du plan de base, le coefficient de champ démagnétisant N vaut 0,38. Les mesures ont été effectuées de la façon suivante : l'aimantation a été saturée le long de l'axe $\vec{z}$ dans un champ de 6 MA/m, puis un champ négatif a été appliqué selon une direction orthogonale à l'axe du cylindre faisant un angle θ_H avec $\vec{z}$ (schéma III-4a). Les courbes de désaimantation obtenues à 300 K pour différentes valeurs de θ_H ($\theta_H = 0, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}$), sont présentées sur la figure III-4b. L'aimantation rémanente en champ nul $M_r(\theta_H)$, décroît lorsque θ_H augmente. La relation

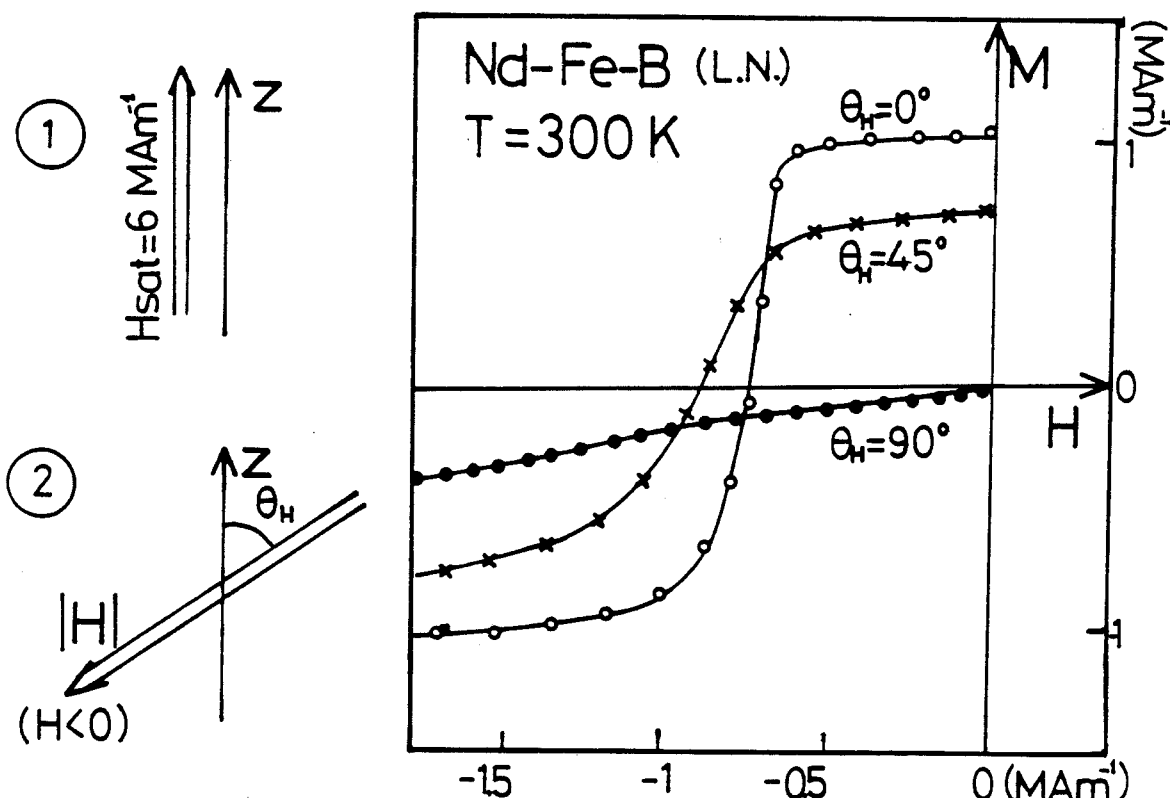


Figure III-4 : a : Représentation schématique de la procédure expérimentale
b : Courbe de désaimantation d'un aimant Nd-Fe-B LN à 300 K pour différentes valeurs de θ_H .

$$M_r(\theta_H) = M_r(0) \cos \theta_H \quad (\text{III-1})$$

permet une mesure précise de l'angle θ_H . La susceptibilité mesurée en champ faiblement négatif est réversible ; elle augmente avec θ_H . Elle est caractéristique de la faible rotation de la direction de l'aimantation vers la direction du champ, qui résulte de la compétition entre l'énergie d'anisotropie et l'énergie de champ appliqué. Au maximum de susceptibilité irréversible de chacune des courbes $M_{\theta_H}(H)$ (figure III-4) correspond un champ coercitif de valeur $H_c(\theta_H)$. Dans une particule isolée aucun phénomène irréversible n'est observé lorsque θ_H est supérieur à $\pi/2$, c'est-à-dire lorsque le champ est appliqué dans le demi-espace associé à la direction de facile aimantation. Dans les aimants on note cependant une contribution irréversible au processus d'aimantation pour $\theta_H > \pi/2$: en raison de la distribution d'orientation des grains, les axes $\vec{c}$ de certains d'entre eux font un angle supérieur à $\pi/2$ avec la direction d'application du champ. Les variations angulaires du champ coercitif mesurées à 300 K et 200 K sont respectivement tracées sur les figures III-5 et III-6. $|H_c|$ augmente avec θ_H . A 300 K, $H_c(\pi/2)/H_c(0)$ vaut 2. A 200 K, $H_c(\pi/2)/H_c(0)$ est de l'ordre de 1,65.

III-3-2 - Détermination de la loi de dépendance angulaire du champ coercitif dans chaque grain

Les courbes expérimentales $M_{\theta_H}(H)$ de la figure III-4 résultent d'une part d'une rotation réversible de l'aimantation, déterminée par la compétition entre l'énergie d'anisotropie et l'énergie de champ appliqué, d'autre part du retournement irréversible de l'aimantation déterminé par le processus de coercitivité. Ces différentes contributions sont analysées dans ce paragraphe. La description qualitative des courbes d'aimantation obtenues permet de déduire la loi de dépendance angulaire du champ coercitif $h_c(\theta_{gH})$ de chaque grain dans l'aimant.

Processus réversibles

Les courbes $M_{\theta_H}(H)$ présentent toutes une susceptibilité superposée, caractéristique de la rotation réversible de l'aimantation dans chaque grain. Considérons un grain dont l'axe $\vec{c}$ fait un angle θ_{gH} avec l'axe du champ. La rotation de l'aimantation qui fait un angle θ avec l'axe $\vec{c}$ est décrite par la minimisation de l'énergie E :

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mu_0 M_s H \cos(\theta_{gH} - \theta). \quad (\text{III-2})$$

Remarquant que le champ appliqué reste bien inférieur au champ d'anisotropie, les solutions θ^+ et θ^- sont au premier ordre :

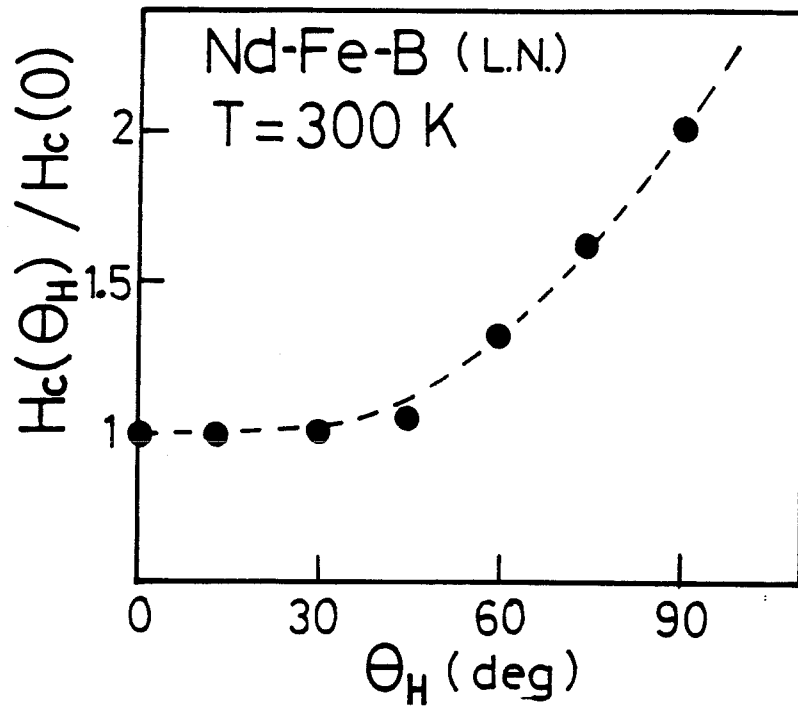


Figure III-5 : Champ coercitif d'un aimant Nd-Fe-B LN à 300 K en fonction de l'angle θ_H .

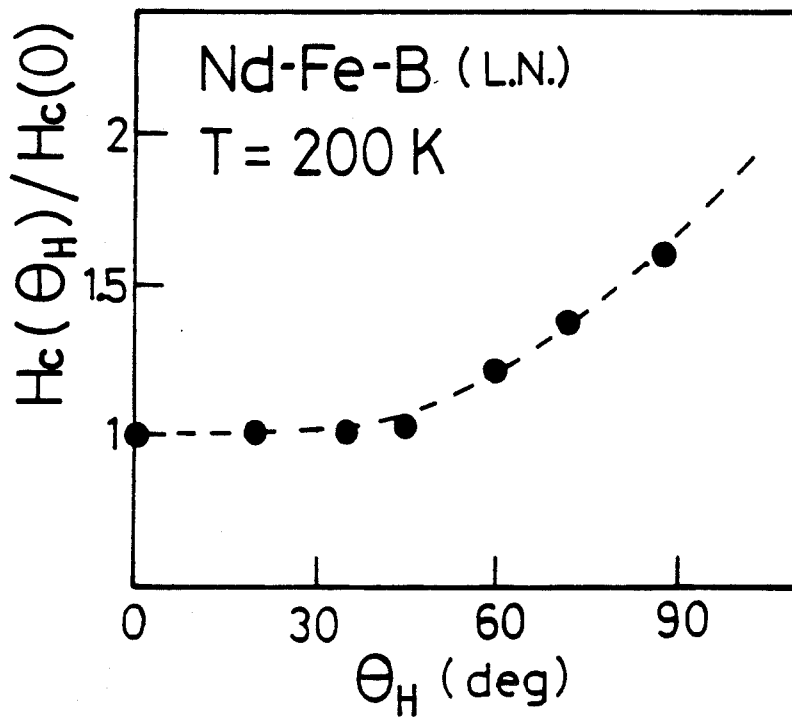


Figure III-6 : Champ coercitif d'un aimant Nd-Fe-B LN à 200 K en fonction de l'angle θ_H .

$$\theta^+ = \frac{H \sin \theta_{gH}}{\frac{2K_1}{\mu_0 M_s} + H \cos \theta_{gH}} \quad (\text{III-3})$$

$$\theta^- = -\pi - \theta^+ \quad (\text{III-4})$$

La contribution réversible au processus d'aimantation dans l'aimant $M_{\theta_H}^{\text{rev}}$ vaut :

$$M_{\theta_H}^{\text{rev}}(H) = \int_{\theta_{gH}} M_s \cos(\theta_{gH} - \theta) N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH} \quad (\text{III-5})$$

où $N_{\theta_H}(\theta_{gH})$ défini au paragraphe II-3 représente le nombre de grains dont l'axe $\vec{c}$ fait un angle θ_{gH} avec le champ. On déduit en particulier la susceptibilité réversible χ^{rev} en champ nul pour $\theta_H = 0$ et $\theta_H = \pi/2$ avec $\sigma = 16^\circ$:

$$\chi_0^{\text{rev}}(0) = 0,133 \frac{\mu_0 M_s^2}{2K_1} = 0,022(\text{S.I.}) \quad (\text{III-6})$$

$$\chi_{\pi/2}^{\text{rev}}(0) = 0,933 \frac{\mu_0 M_s^2}{2K_1} = 0,155(\text{S.I.}) \quad (\text{III-7})$$

en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

Contribution irréversible

Pour chaque valeur de θ_H , la contribution irréversible au processus d'aimantation est simplement déduite de l'aimantation mesurée, à partir de la relation :

$$M_{\theta_H}^{\text{irr}}(H) = M_{\theta_H}(H) - M_{\theta_H}^{\text{rev}}(H) \quad (\text{III-8})$$

$M_{\theta_H}^{\text{irr}}(H)$ déduite est tracée en fonction du champ, à différentes valeurs de θ_H , sur la figure III-7.

Dépendance angulaire du champ coercitif

Nous supposons dans ce paragraphe que la distribution des champs coercitifs est entièrement déterminée par la distribution d'orientation des grains. Soit $h_c(\theta_{gH})$ le champ coercitif d'un grain dont l'axe $\vec{c}$ est à θ_{gH} de l'axe du champ, la contribution irréversible au processus d'aimantation s'écrit :

$$M_{\theta_H}^{irr}(H) = \int_{|h_c(\theta_{gH})| < |H|} -M_s \cos\theta_{gH} N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH} + \int_{|h_c(\theta_{gH})| > |H|} M_s \cos\theta_{gH} N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH} \quad (III-9)$$

où le premier terme représente la contribution des grains dont le champ coercitif $|h_c|$ est inférieur à $|H|$, leur aimantation irréversible vaut donc $-M_s \cos\theta_{gH}$; le second terme représente la contribution des grains d'aimantation $+M_s \cos\theta_{gH}$ dont le champ coercitif $|h_c|$ est supérieur à $|H|$.

La variation angulaire du champ coercitif mesurée dans l'aimant $|H_c(\theta_H)|$ est une fonction strictement croissante (cf. figures III-5 et III-6); nous avons donc supposé que la fonction $|h_c(\theta_{gH})|$ l'est également. Dans cette hypothèse le premier terme de la relation III-9 représente les grains dont l'angle θ_{gH} est compris entre 0 et un angle limite, fonction de H, $\theta_1(H)$; le second terme représente les grains tels que $\theta_1(H) < \theta_{gH} < \pi/2$. D'où :

$$M_{\theta_H}^{irr}(\theta_1) = \int_0^{\theta_1} -M_s \cos\theta_{gH} N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH} + \int_{\theta_1}^{\pi/2} M_s \cos\theta_{gH} N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH} \quad (III-9')$$

Cette fonction est tracée sur la figure III-8. Pour un θ_H donné, les grains dont l'aimantation se retourne dans le champ H font un angle $\theta_{gH} = \theta_1$ avec le champ. On peut donc écrire :

$$H(\theta_1) = h_c(\theta_{gH}) \quad (III-10)$$

La fonction $h_c(\theta_{gH})$ peut donc être déduite point par point en comparant les figures III-7 et III-8. Elle est tracée sur la figure III-9. Elle suit approximativement la variation de la fonction $1/\cos\theta_{gH}$. Ce résultat est similaire à celui obtenu par mesure directe sur des particules isolées des composés RCo_5 et ferrites (cf. § I-2-4).

Le même procédé a été utilisé à partir des courbes d'aimantation mesurées à 200 K (figure III-10). La fonction $h_c(\theta_{gH})$ obtenue est dans ce cas inférieure à $1/\cos\theta_{gH}$. Nous analyserons cette propriété au chapitre V.

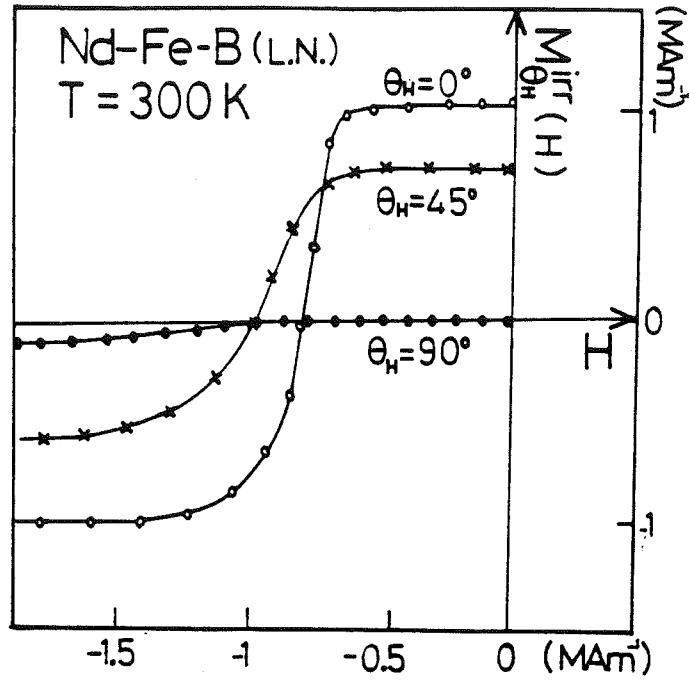


Figure III-7 : Contribution irréversible à l'aimantation déduite de la figure III-4 et de la contribution réversible calculée.

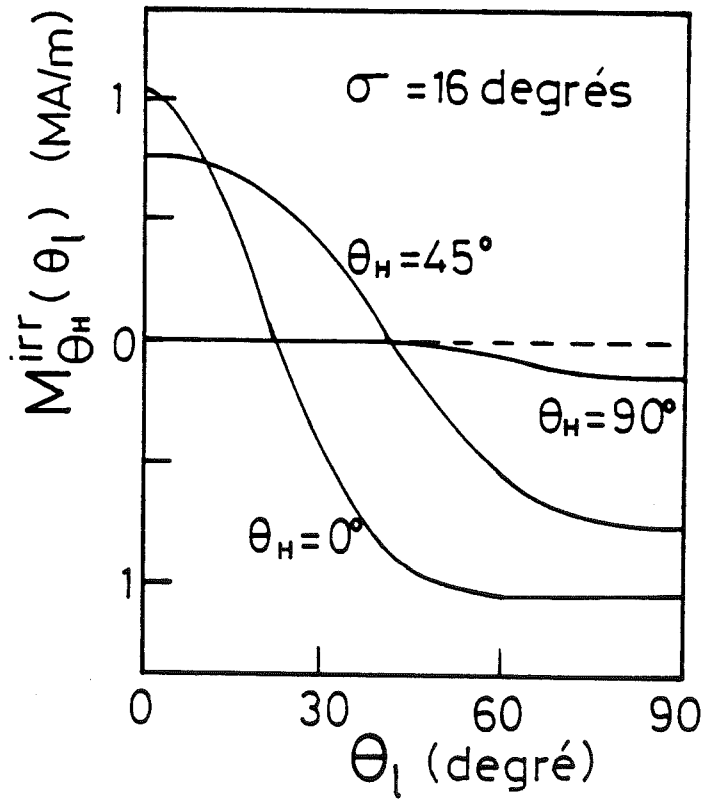


Figure III-8 : Contribution irréversible à l'aimantation calculée pour chaque valeur de θ_l (voir texte, formule III-9').

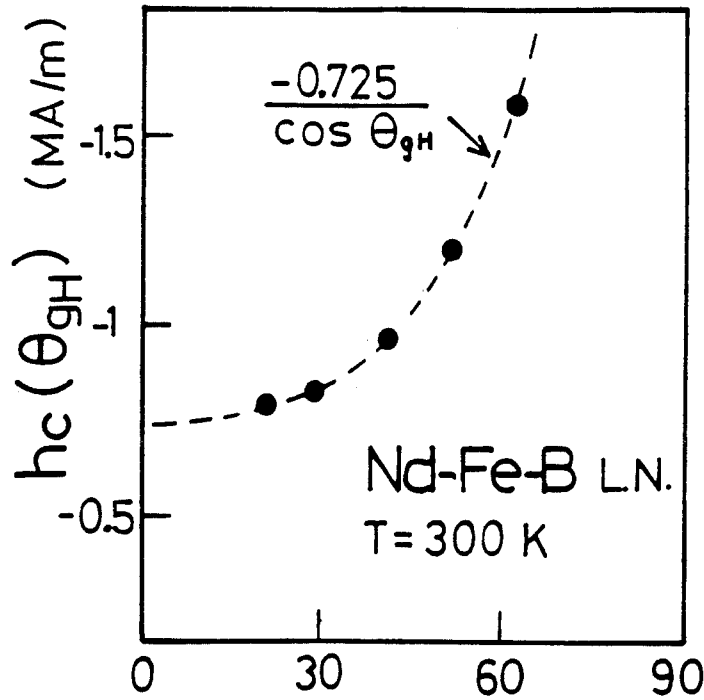


Figure III-9 : Variation du champ coercitif de chaque grain $h_c(\theta_{gH})$ à 300 K déduite de l'analyse du § III-3-2. Par exemple, pour $\theta_H = 90^\circ$, le maximum de susceptibilité irréversible se produit dans un champ de -1,55 MA/m : il lui correspond $M_{90}^{irr}(H_c(90)) = -0,07$ MA/m (figure III-7) ; selon la figure III-8, cette aimantation est associée à la valeur $\theta_1 = 63^\circ$, soit $h_c(63^\circ) = -1,55$ MA/m. La courbe obtenue a la même variation que la fonction $1/\cos\theta_{gH}$ (traits pointillés).

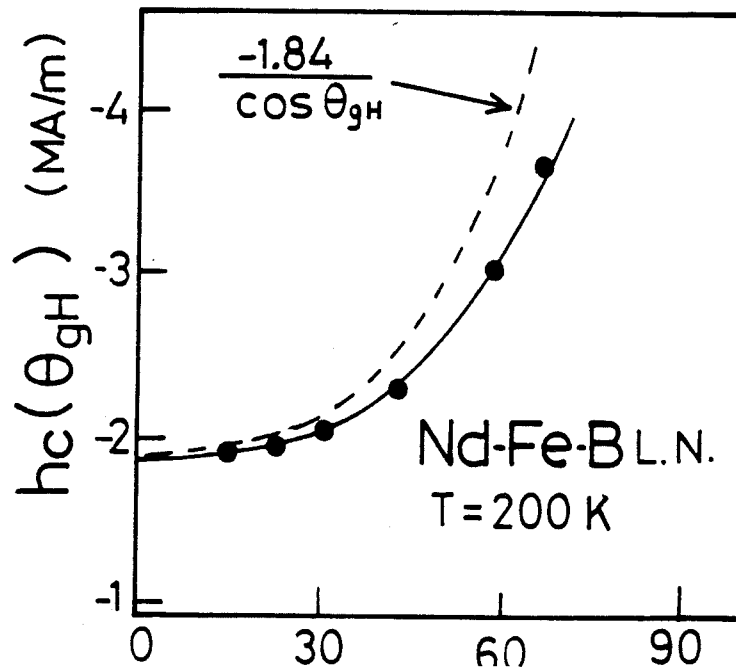


Figure III-10 : Variation angulaire du champ coercitif de chaque grain $h_c(\theta_{gH})$ à 200 K déduite de l'analyse de la variation angulaire du champ coercitif dans les aimants.

III-3-3 - Calcul de la courbe d'aimantation d'un aimant fritté à température ambiante

Les courbes d'aimantation à 300 K pour différentes valeurs de θ_H peuvent être calculées à partir de la connaissance de la fonction $h_c(\theta_{gH}) = h_c(0)/\cos\theta_{gH}$. L'aimantation totale dans le champ H vaut :

$$M_{\theta_H}(H) = \int_0^{\arccos(h_c(0)/H)} -M_s \cos(\theta_{gH} - \theta^-) N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH}$$

$$+ \int_{\arccos(h_c(0)/H)}^{\pi} +M_s \cos(\theta_{gH} - \theta^+) N_{\theta_H}(\theta_{gH}) d\theta_{gH} \quad (III-11)$$

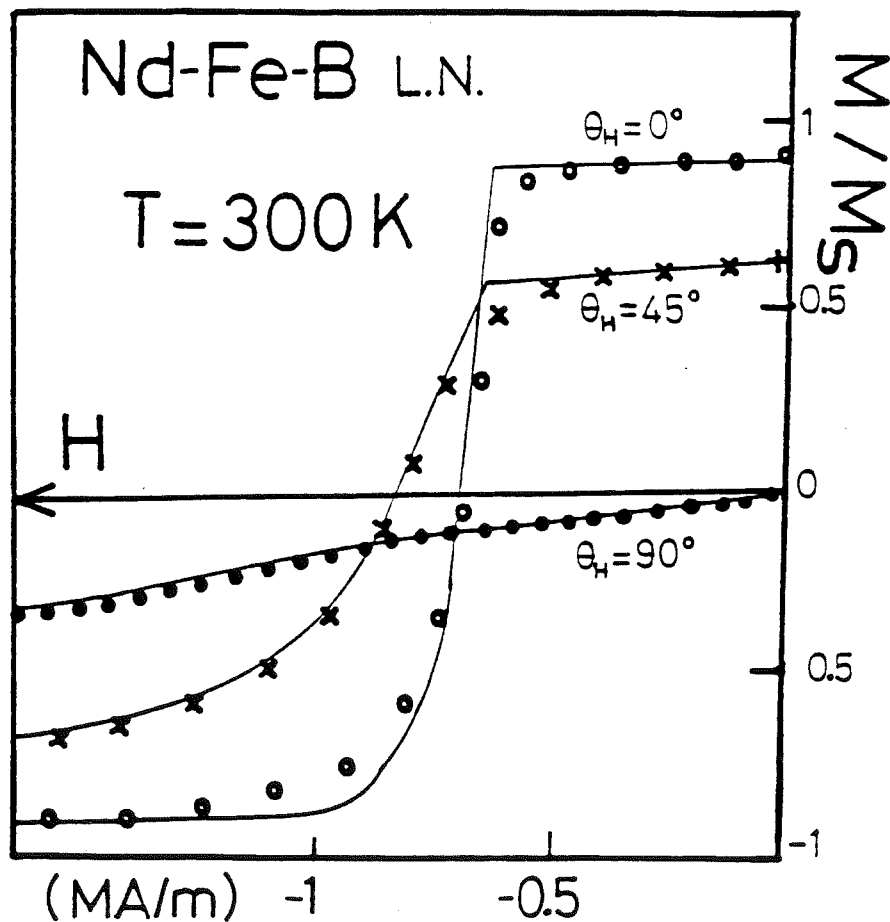


Figure III-11 : Comparaison des courbes d'aimantation expérimentales et calculées d'un aimant Nd-Fe-B LN à 300 K pour différentes valeurs de l'angle θ_H .

où θ^+ et θ^- sont calculés pour chaque couple (H, θ_{gH}) à partir des équations III-3 et III-4. Les courbes calculées et expérimentales sont comparées sur la figure III-11. L'accord est très satisfaisant. Les faibles écarts indiquent que la distribution de champ coercitif expérimentale n'est pas exactement décrite par la distribution de champ coercitif calculée. Cette dernière est entièrement déterminée par la distribution angulaire des axes $\vec{c}$, il doit exister aussi une distribution de champs coercitifs résultant de la dispersion des valeurs de $h_c(0)$ dans les différents grains.

III-3-4 - Dissymétrie de la susceptibilité irréversible

La variation de la susceptibilité irréversible à 300 K, en fonction du champ appliqué est tracée sur la figure III-12. La courbe obtenue est fortement dissymétrique : elle décroît lentement aux champs supérieurs à H_c . Cette propriété est caractéristique de la distribution angulaire des axes $\vec{c}$ des grains dans l'aimant. La susceptibilité irréversible calculée est donnée par la dérivation de l'équation III-10 :

$$\chi_{\theta_H}^{\text{irr}}(H) = 2M_s \cos\theta_1 N_{\theta_H}(\theta_1) \frac{d\theta_1}{dH} \quad (\text{III-12})$$

Compte tenu de la loi $H = h_c(0)/\cos\theta_1$,

$$\chi_{\theta_H}^{\text{irr}}(H) = 2M_s \frac{\cos^3\theta_1}{\sin\theta_1} N_{\theta_H}(\theta_1) \quad (\text{III-13})$$

où $\theta_1 = \arccos\left(\frac{h_c(0)}{H}\right)$.

La susceptibilité irréversible calculée, $\chi_{\theta_H=0}^{\text{irr}}(H)$ est tracée sur la figure III-13 en fonction du champ appliqué. En champs inférieurs à $|h_c(0)|$, χ^{irr} est strictement nulle puisque l'aimantation ne se renverse dans aucun des grains de l'aimant. A partir de $h_c(0)$, la susceptibilité augmente très rapidement en raison de la prépondérance du terme $d\theta_1/dH$, puis décroît progressivement. La variation de la susceptibilité irréversible expérimentale est plus étalée que la variation calculée. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, la distribution intrinsèque des champs coercitifs $h_c(0)$ n'a pas été considérée dans ce calcul.

En conclusion, la dissymétrie de la susceptibilité irréversible est caractéristique du fait que des grains d'orientations θ_{gH} différentes se retournent dans des champs $h_c(0)/\cos\theta_{gH}$ différents. Cette propriété suggère que le retournement de l'aimantation s'effectue de façon relativement indépendante dans les différents grains de l'aimant.

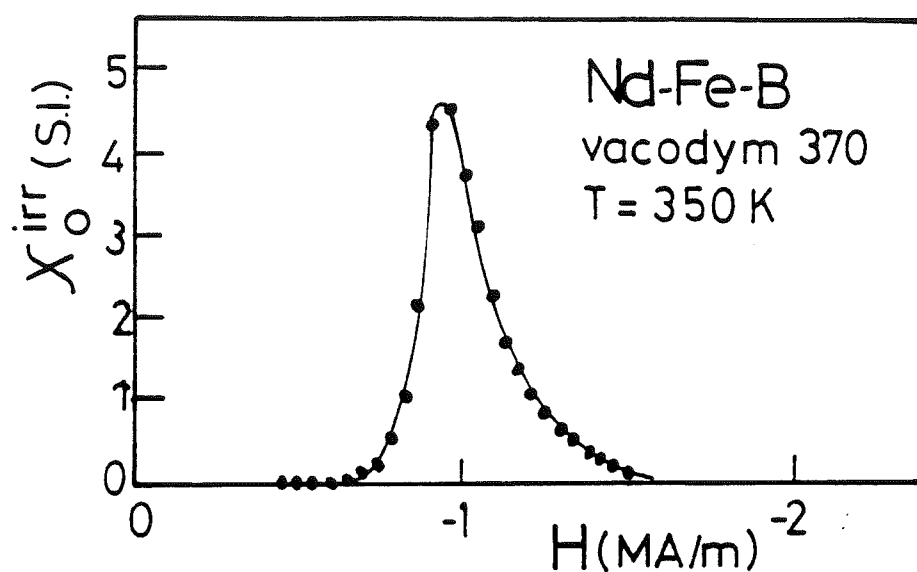


Figure III-12 : Susceptibilité irréversible expérimentale d'un aimant Nd-Fe-B ($\theta_H = 0$).

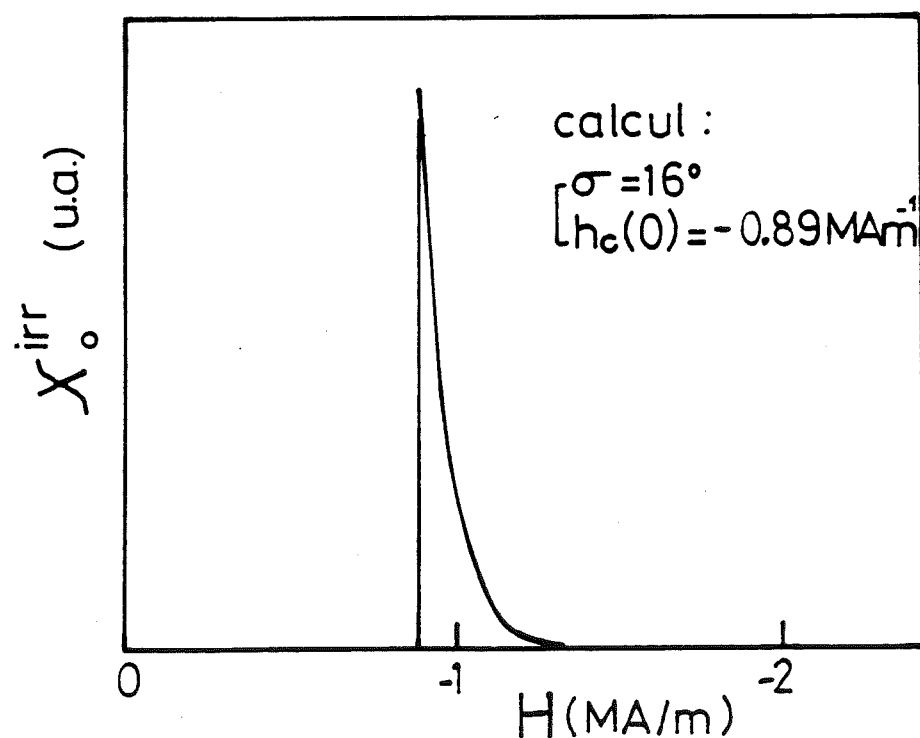


Figure III-13 : Susceptibilité irréversible calculée ($\sigma = 16^\circ$, $\theta_H = 0$).

III-4 - CHAMP COERCITIF EN FONCTION DU CHAMP DE SATURATION

III-4-1 Résultats expérimentaux à 300 K

Un aimant vacodym 370 a été découpé par électroérosion sous forme d'un parallélépipède de dimensions $2,5 \times 2,5 \times 4,5 \text{ mm}^3$. L'axe $\vec{z}$ est suivant la grande dimension. Le coefficient de champ démagnétisant vaut $N = 0,12$ suivant cet axe. Après désaimantation thermique, l'échantillon a été saturé dans un champ positif dénoté H_{sat} . Les courbes de désaimantation obtenues pour différentes valeurs de H_{sat} ont été mesurées à 300 K suivant la méthode décrite au paragraphe II-1. Elles sont tracées sur la figure III-14. Pour les faibles champs de saturation (640 kA/m) l'aimantation décroît très rapidement lorsque le champ appliqué devient négatif. Cette partie de la courbe est pratiquement réversible tant que le champ appliqué est en valeur absolue inférieure à 1,2 MA/m (figure III-15). Elle peut être attribuée à un processus de déplacement de parois dans des grains non saturés. A partir de $H = -0,8 \text{ MA/m}$, la variation de l'aimantation avec le champ est faible. Dans un champ voisin du champ coercitif, l'aimantation subit une deuxième discontinuité. Le processus de retournement associé est irréversible (figure III-15). Il doit correspondre au retournement brutal d'aimantation dans les grains qui ont été saturés par le champ appliqué initial. Lorsque le champ de saturation augmente, l'amplitude de la première discontinuité correspondant au processus réversible décroît, celle de la seconde discontinuité correspondant au processus irréversible augmente. Le champ dans lequel se produit le processus irréversible est à peu près constant, proche du champ coercitif, lorsque H_{sat} passe de 240 kA/m à 1,2 MA/m (figure III-16).

III-4-2 - Analyse des résultats

Les processus d'aimantation décrits ci-dessus s'interprètent simplement en supposant qu'une certaine proportion n_g des grains dans l'aimant devient coercitive après application d'un champ de saturation H_{sat} , une proportion $1-n_g$ restant dans l'état polydomaine avec déplacement pratiquement libre des parois. La valeur de α déduite des courbes d'aimantation est tracée sur la figure III-17 en fonction du champ de saturation. n_g est faible tant que H_{sat} est inférieur à 400 kA/m, il augmente rapidement lorsque H_{sat} augmente de 400 kA/m à 1000 kA/m ; dans ce champ, 95 % des grains sont coercitifs.

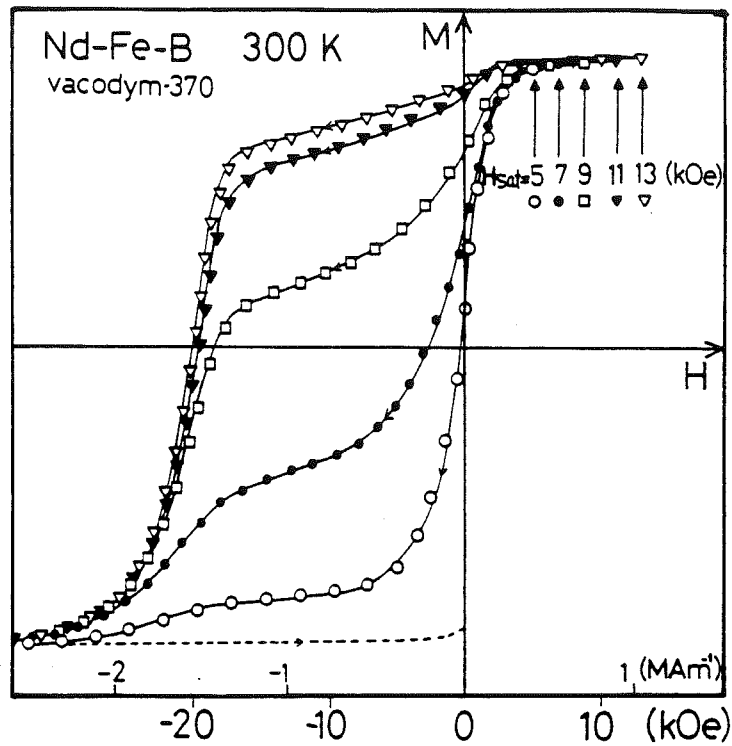


Figure III-14 : Courbes de désaimantation à 300 K d'un aimant vacodym 370 obtenues après différents champs de saturation.

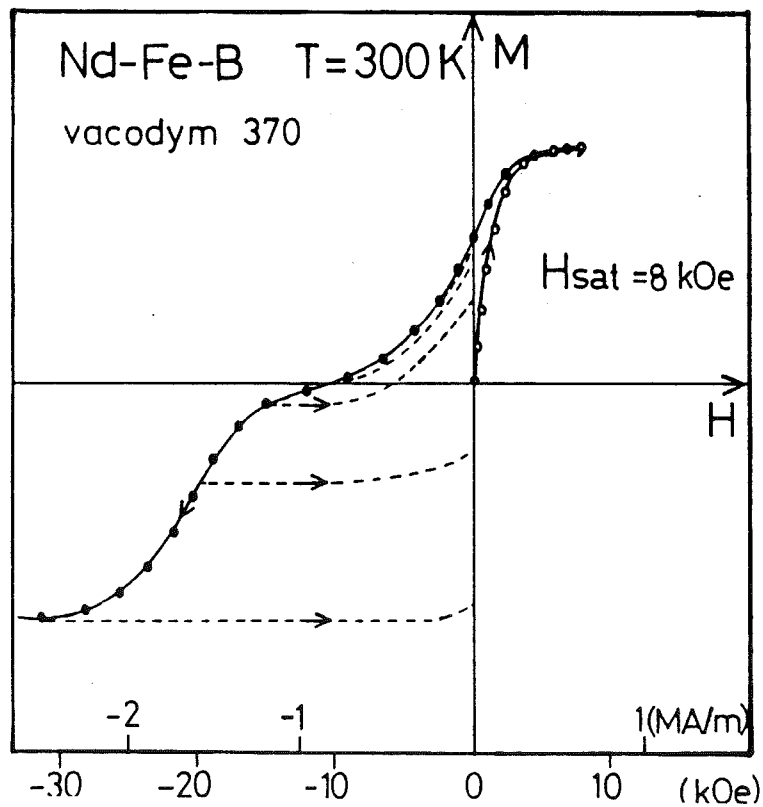


Figure III-15 : Courbe de désaimantation après saturation dans un champ de 640 kA/m d'un aimant vacodym 370 à 300 K. Mise en évidence des processus réversibles et irréversibles.

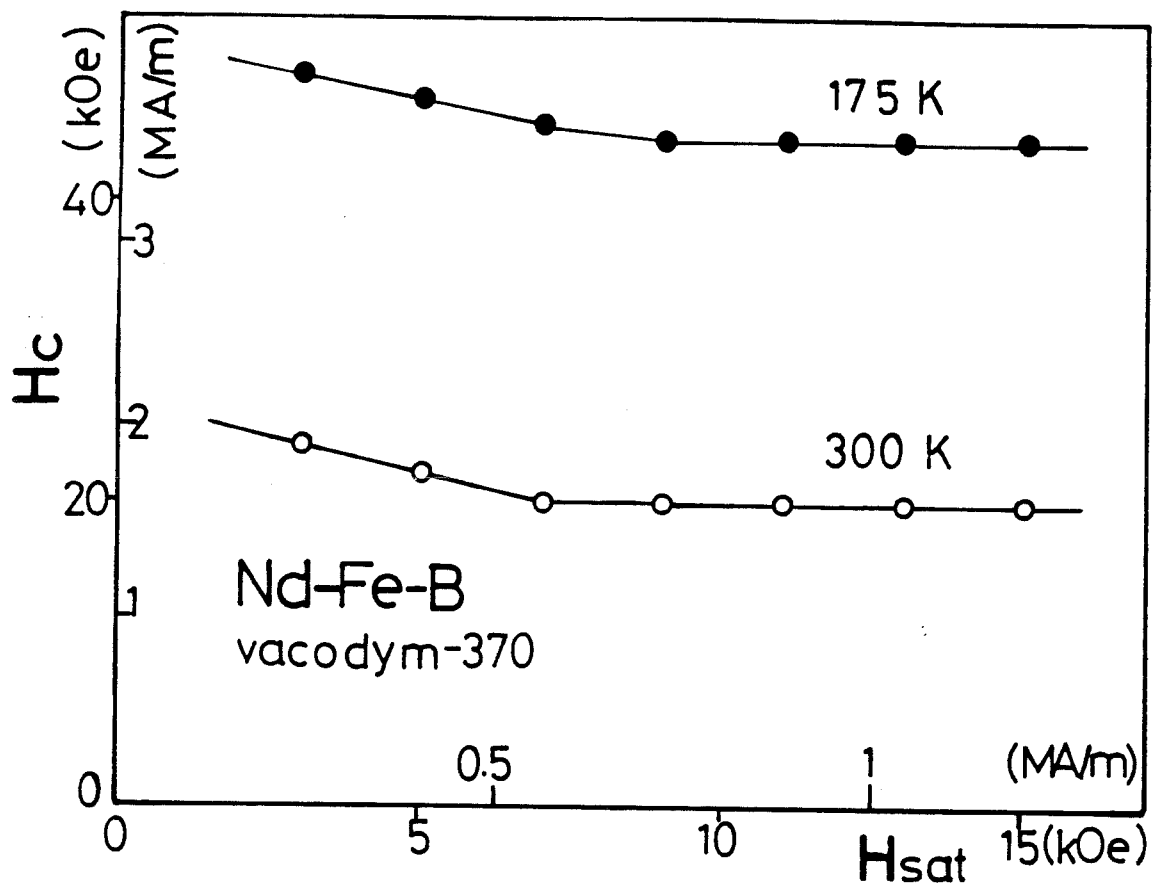


Figure III-16 : Variation du champ coercitif en fonction du champ de saturation dans un aimant vacodym 370.

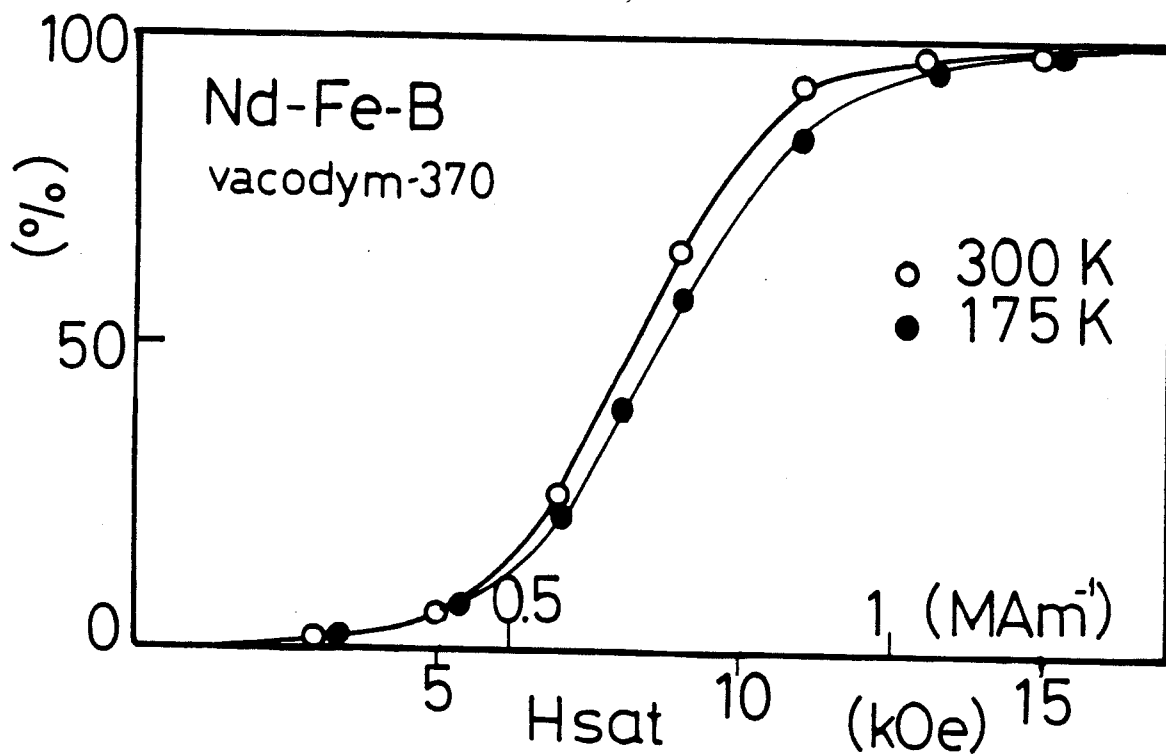


Figure III-17 : Proportion de grains rendus coercitifs par l'application d'un champ de saturation à 175 K et 300 K dans un aimant vacodym 370.

Sur la figure III-15, la pente de la variation réversible de l'aimantation en champs décroissants faibles est inférieure à celle observée sur la courbe de première aimantation. Cette propriété s'interprète en reprenant l'expression de l'énergie dipolaire totale déjà écrite au paragraphe II-4-3. La pente de champ démagnétisant calculée vaut :

$$p(n_g) = (1-n_g)^2 / [N' + (N-N')(1-n_g)^2] \quad (\text{III-14})$$

Elle est d'autant plus faible que la proportion n_g de grains saturés est grande.

La propriété remarquable déduite des courbes de la figure III-14 est que le champ coercitif des n_g grains saturés est pratiquement indépendant du champ de saturation. Une légère décroissance est même observée.

III-4-3 - Effet de la température sur le développement de la coercitivité

Les processus de développement de la coercitivité à 175 K sont similaires à ceux observés à 300 K (figure III-18). La variation du champ coercitif avec le champ de saturation est présentée sur la figure III-16. La même faible décroissance en valeur absolue du champ coercitif déjà décrite à 300 K est observée à 175 K. La proportion n_g des grains coercitifs en fonction de H_{sat} à 175 K est présentée sur la figure III-17. Les courbes obtenues à 175 K et 300 K sont pratiquement identiques : le champ de saturation moyen, nécessaire pour saturer la moitié des grains décroît de 650 A/m à 610 kA/m entre 175 K et 300 K ; le champ coercitif est multiplié par 2 dans la même gamme de températures.

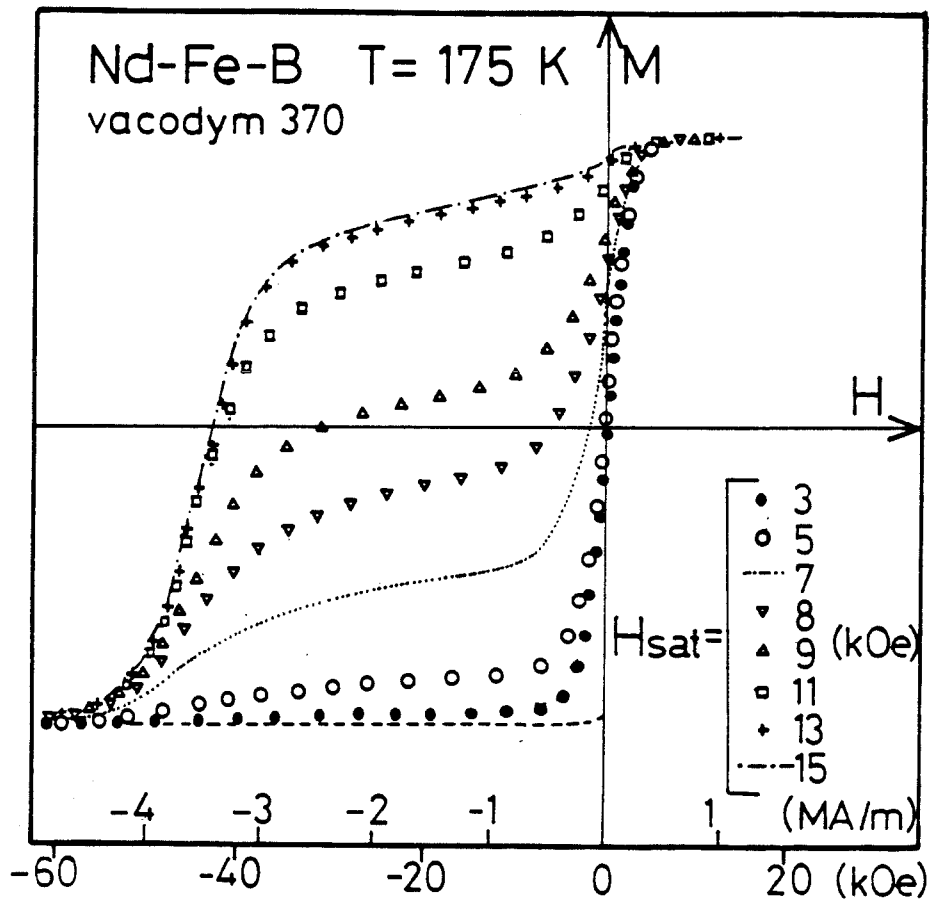


Figure III-18 : Courbes de désaimantation à 175 K d'un aimant vacodym 370 obtenues après différents champs de saturation.

CHAPITRE IV

TRAINAGE MAGNETIQUE DANS LES AIMANTS NdFeB FRITES

IV-1 - PROCEDURE EXPERIMENTALE

Nous avons mesuré la variation de l'aimantation de différents aimants NdFeB frittés en fonction du temps, sous champ appliqué et température fixes. Lorsque le champ appliqué est proche du champ coercitif, la variation d'aimantation en fonction du temps est significative. Elle peut aisément être mesurée par la méthode d'extraction en champ fixe décrite au paragraphe II-1. Lorsque le champ appliqué est loin du champ coercitif, les effets de trainage sont très faibles. Des mesures à l'aide d'un magnétomètre à SQUID sont alors nécessaires. Au Laboratoire Louis Néel, une sensibilité maximale en champ appliqué nul de 10^{-10} Am^2 est atteinte. Le retournement de l'aimantation dans un grain de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de $10 \mu\text{m}$ de diamètre correspond à un signal de 10^{-9} Am^2 . Lors de telles mesures, les conditions expérimentales doivent être très stables. Par exemple, à 300 K, une variation de température de 0,01 K induit sur un échantillon de 20 mm^3 une variation de l'aimantation spontanée correspondant à un signal de 10^{-7} Am^2 .

IV-2 - VARIATION DE L'AIMANTATION AVEC LE TEMPS

A titre d'exemple, les résultats expérimentaux obtenus à 200 K et 300 K sur un échantillon NdFeB-LN mesuré par méthode d'extraction sous des champs voisins du champ coercitif sont présentés sur les figures IV-1 et IV-2. La variation de l'aimantation est proportionnelle au logarithme du temps. Dans des champs plus éloignés du champ coercitif, les mesures au SQUID indiquent une même variation logarithmique de l'aimantation. Un comportement similaire est obtenu à différentes

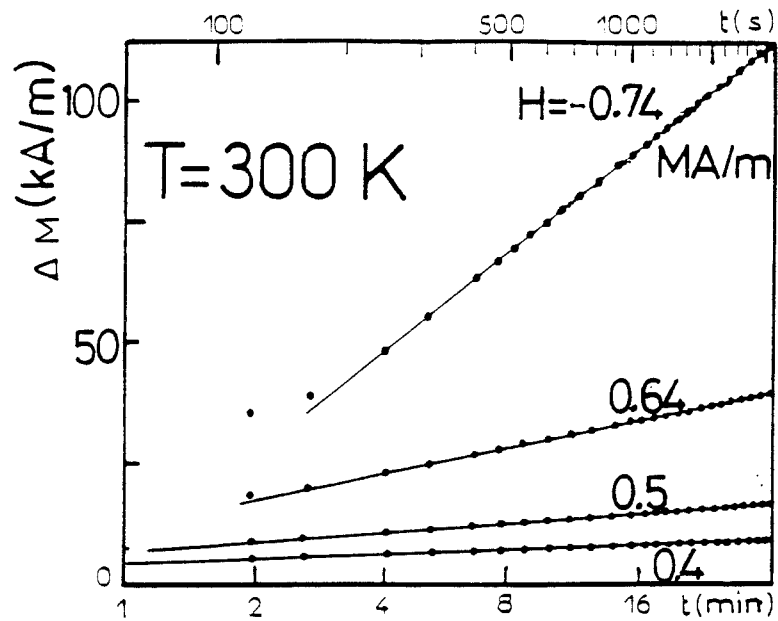


Figure IV-1 : Variation de l'aimantation en fonction du temps dans un aimant Nd-Fe-B fritté à 300 K pour différentes valeurs du champ appliqué.

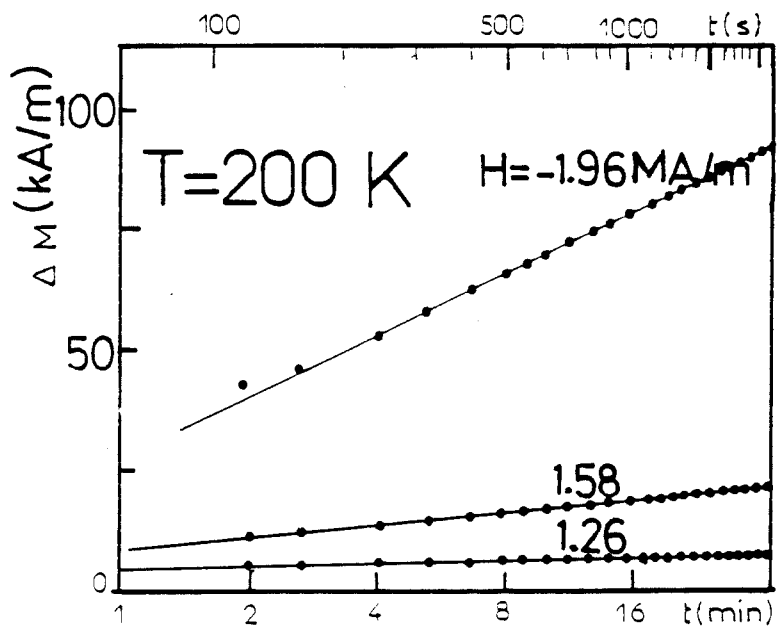


Figure IV-2 : Variation de l'aimantation en fonction du temps dans un aimant NdFeB fritté à 200 K pour différentes valeurs du champ appliqué.

températures dans les 5 types d'aimants étudiés. Selon la discussion du paragraphe I-8, ce résultat indique que la distribution $f(E)$ varie peu dans la gamme des énergies d'activation associée à nos temps de mesures.

Par ailleurs, nous avons mesuré dans le magnétomètre SQUID la variation de l'aimantation d'un échantillon en forme de plaquette. Le champ démagnétisant $-M_s$ est de l'ordre de $-0,95$ MA/m, voisin du champ coercitif. Il provoque à lui seul, en champ appliqué nul, une variation temporelle de l'aimantation. Sur une période de $5 \cdot 10^4$ s environ, une variation logarithmique de l'aimantation apparaît (figure IV-3). A l'échelle de la seconde, la variation d'aimantation est en fait constituée d'une superposition de sauts dont l'amplitude moyenne est de l'ordre de 10^{-9} Am². Cette valeur correspond approximativement au retournement de l'aimantation dans un volume de l'ordre de 10^{-15} m³, voisin de celui des grains de la phase Nd₂Fe₁₄B dans les aimants frittés NdFeB. Ce résultat illustre le caractère individuel du retournement d'aimantation dans les grains.

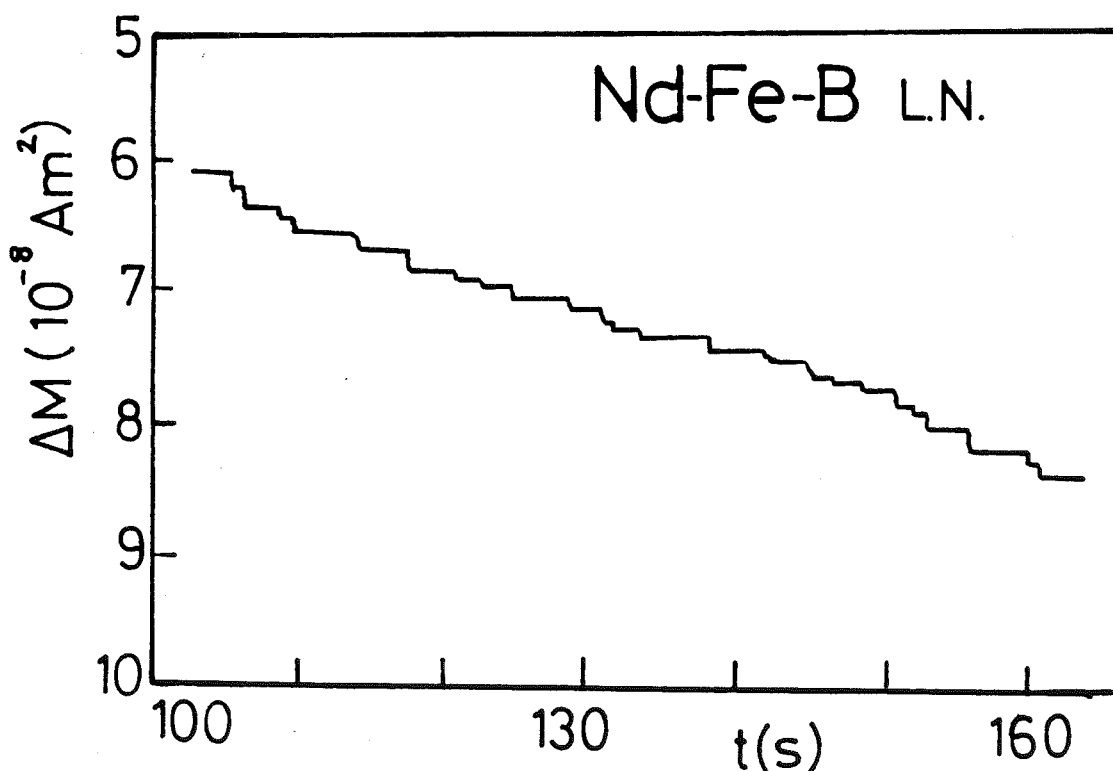


Figure IV-3 : Variation de l'aimantation en fonction du temps, mesurée au magnétomètre à SQUID à 300 K, dans le champ démagnétisant de l'aimant en forme de plaquette.

IV-3 - COEFFICIENT DE TRAINAGE

La viscosité $S = dM/d \ln t$ est simplement la pente des droites obtenues sur les figures IV-1 et IV-2. Elle est tracée en fonction du champ à température fixe sur les figures IV-4 et IV-5. S est maximale lorsque le champ appliqué est proche du champ coercitif. La susceptibilité irréversible χ^{irr} mesurée sous différents champs appliqués est également portée sur ces figures. Dans la gamme des champs étudiés S et χ^{irr} sont proportionnelles. A cette propriété correspond une variation linéaire de l'énergie d'activation thermique en fonction du champ (cf. formule I-39, § I-8). Les coefficients de trainage $S_v = S/\chi^{irr}$ obtenus dans les différents échantillons étudiés sont tracés en fonction de la température sur la figure IV-6. S_v présente un maximum aux alentours de 75 K. Les variations thermiques du coefficient $(\partial E/\partial H)_T = kT/S_v$ (relation II-38) sont présentées dans les encarts de la figure IV-6. $(\partial E/\partial H)_T$ augmente de façon monotone avec la température. Le maximum obtenu dans la variation thermique de S_v résulte simplement de la compétition entre les variations thermiques opposées du terme kT dominant à basses températures, et $1/(\partial E/\partial H)_T$ dominant à hautes températures.

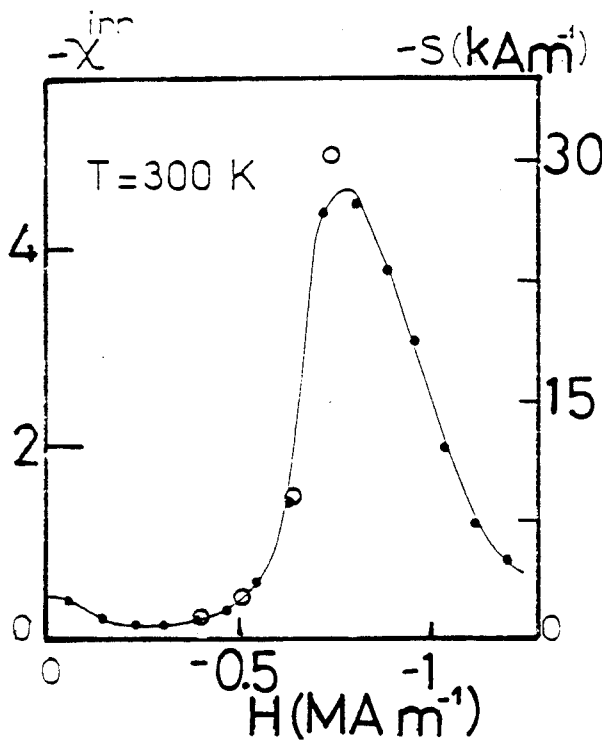


Figure IV-4 : Viscosité et susceptibilité irréversible d'un aimant Nd-Fe-B fritté en fonction du champ appliqué à 300 K.

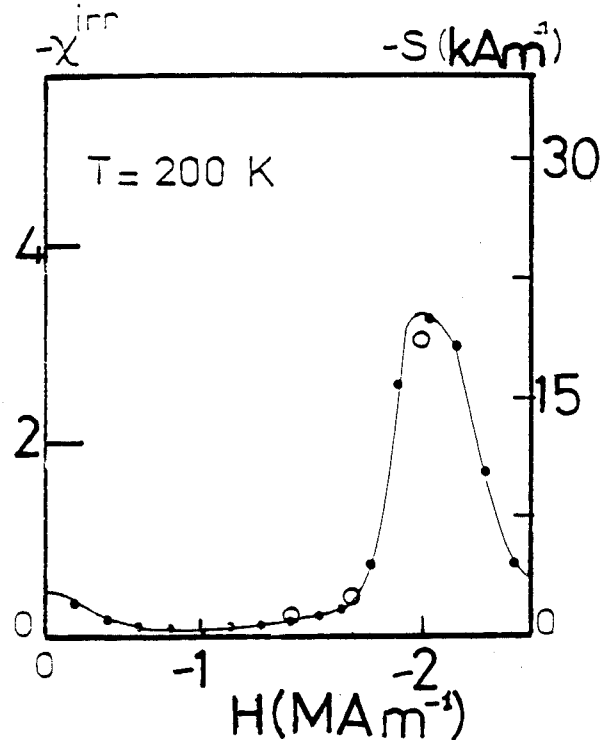


Figure IV-5 : Viscosité et susceptibilité irréversible d'un aimant Nd-Fe-B fritté en fonction du champ appliqué à 200 K

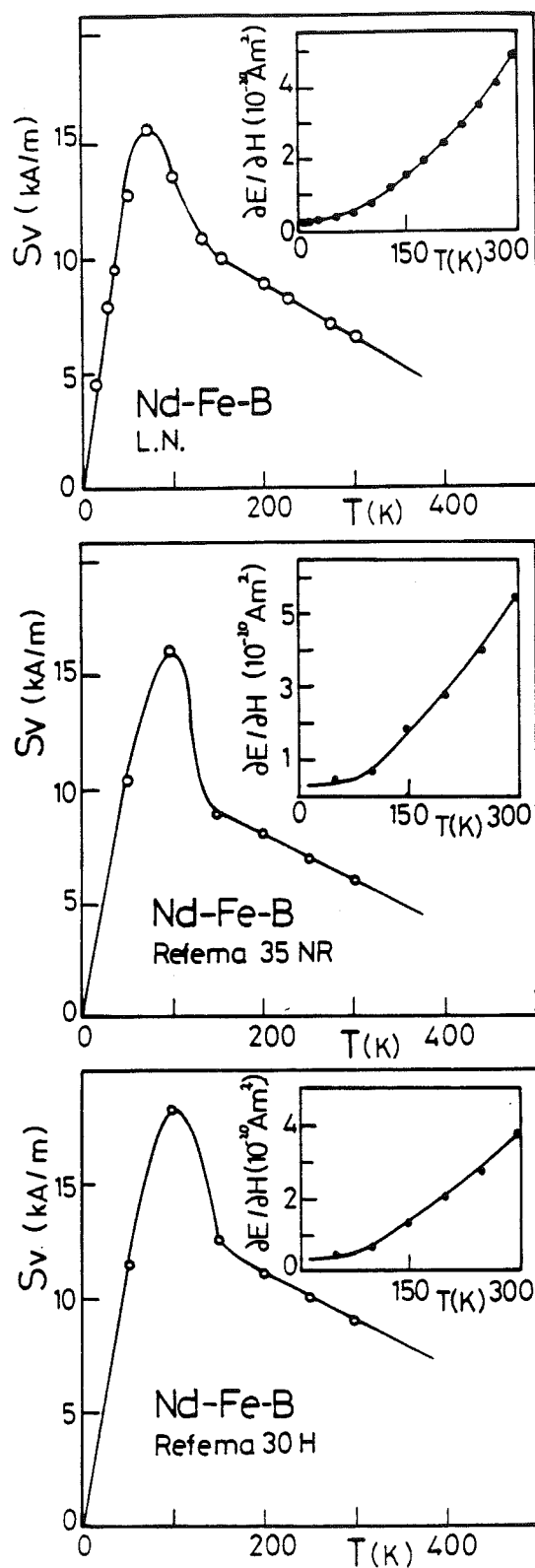


Figure IV-6 : Variation thermique du coefficient de trainage S_V et de $(\partial E / \partial H)_T$

IV-4 - VOLUME D'ACTIVATION

Selon la relation I-40, le volume d'activation v se déduit simplement de $(\partial E / \partial H)_T$. Les variations thermiques de v , obtenues dans chaque aimant étudié sont présentées sur la figure IV-7. En dessous de 100 K, v représente le volume de 12^3 atomes environ ; il augmente rapidement avec la température.

Nous avons comparé la variation thermique du volume d'activation à celle du cube de l'épaisseur de paroi δ^3 . Connaissant les variations thermiques de l'aimantation spontanée M_s de l'énergie linéique d'échange A et des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 , δ a été calculé par résolution numérique de l'équation différentielle décrivant la paroi :

$$2A \frac{d^2 \theta}{dx^2} = \frac{d}{d\theta} [K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta] \quad (IV-1)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Si } K_1 > 0 \quad x = +\infty \quad \theta = 0 \\ \quad \quad \quad x = -\infty \quad \theta = \pi \end{aligned} \quad (IV-2)$$

$$\begin{aligned} \text{Si } K_1 < 0 \quad x = +\infty \quad \theta = \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}} \\ \quad \quad \quad x = -\infty \quad \theta = \pi - \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}} \end{aligned} \quad (IV-3)$$

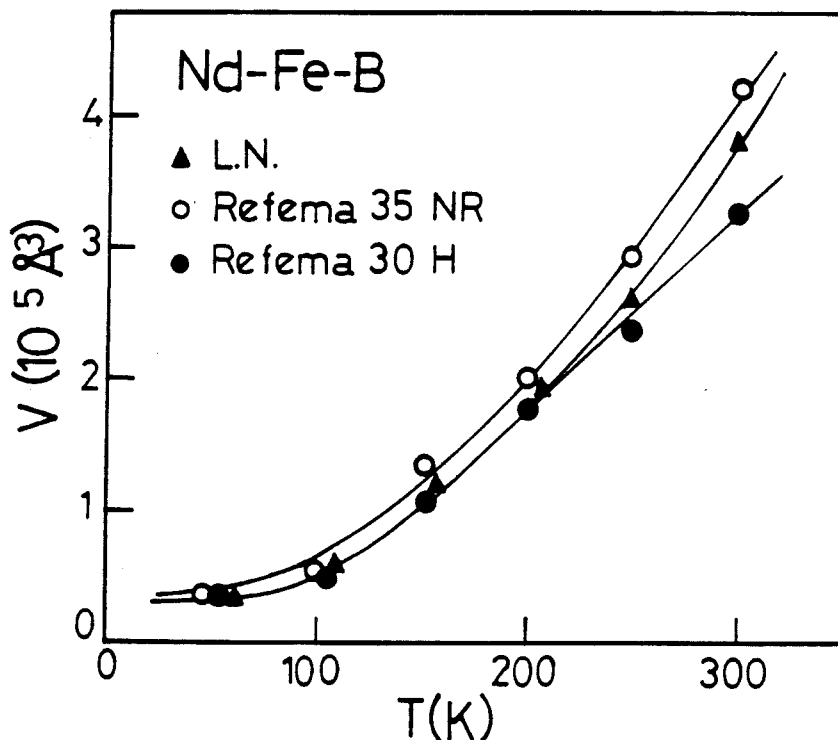


Figure IV-7 : Variation thermique du volume d'activation dans les aimants Nd-Fe-B LN, refema 35 non recuit et refema 30 H.

La variation thermique de δ est tracée sur la figure IV-8. Le volume d'activation v et δ^3 sont du même ordre de grandeur à toutes températures. v est tracé sur la figure IV-9 en fonction de δ^3 . Les variations thermiques de v et δ^3 sont approximativement proportionnelles.

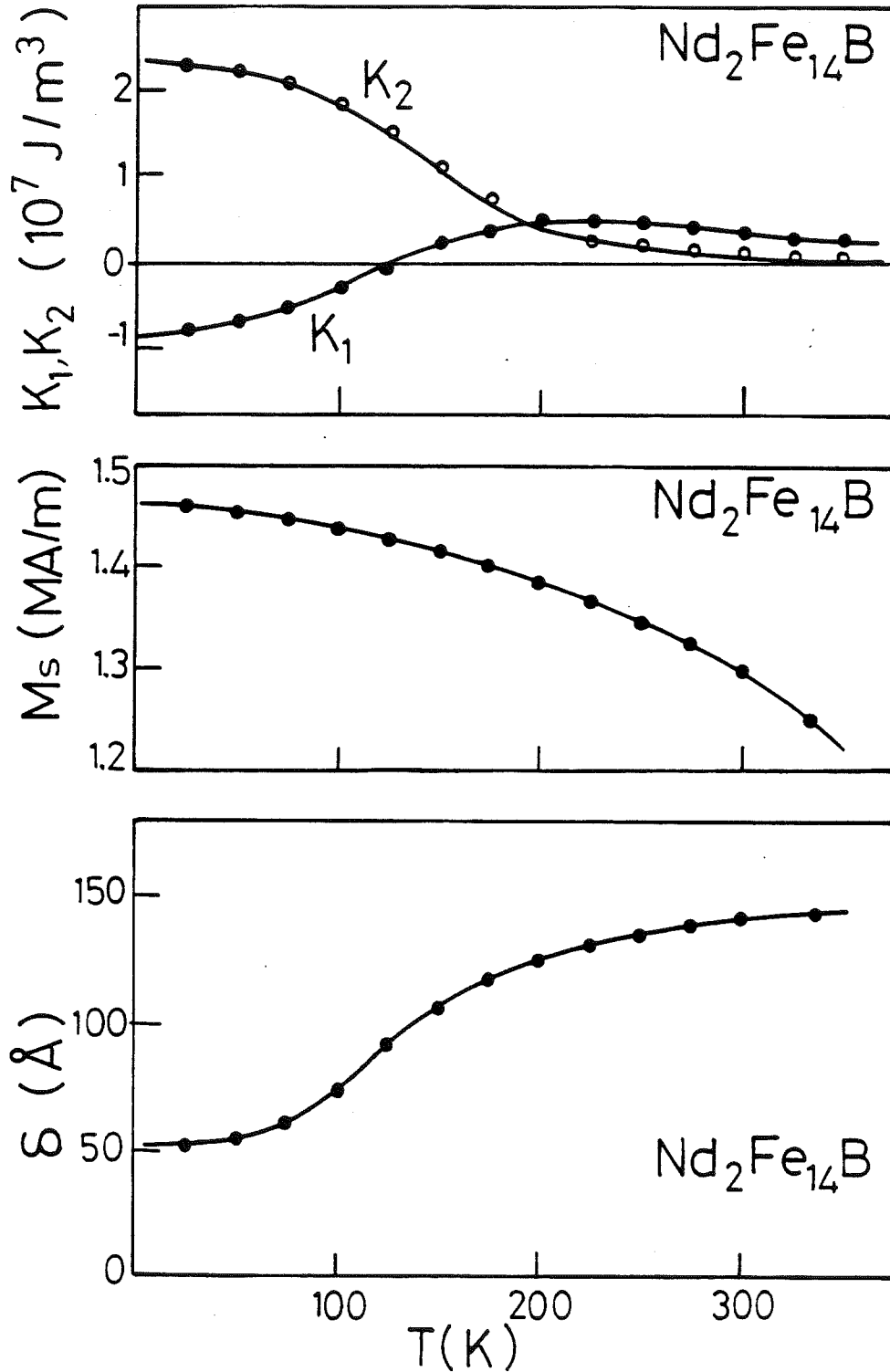


Figure IV-8 : Variation thermique a) des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; b) de l'aimantation spontanée du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (l'énergie linéique d'échange vaut $A(T) = A_0(M_s(T)/M_s(0))^2$ où $A_0 = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ J/m}$) ; c) de l'épaisseur de paroi déduite de la relation IV-1.

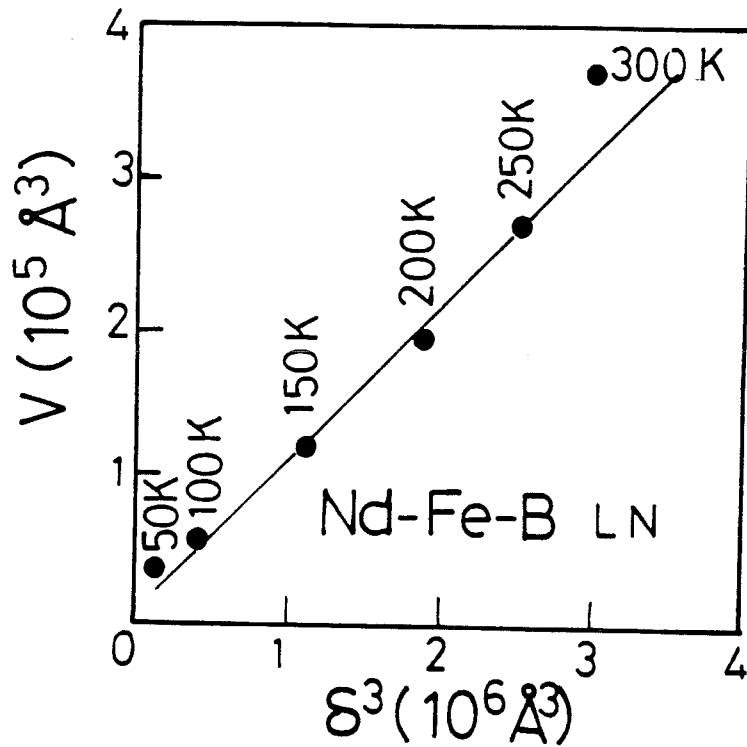


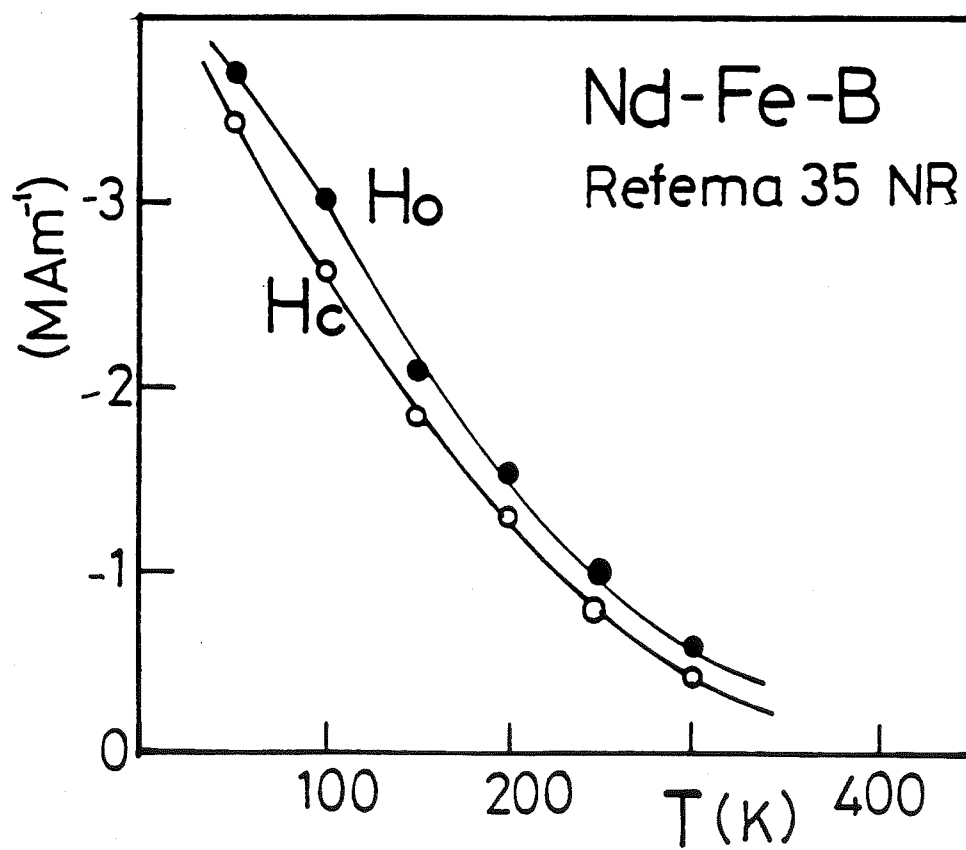
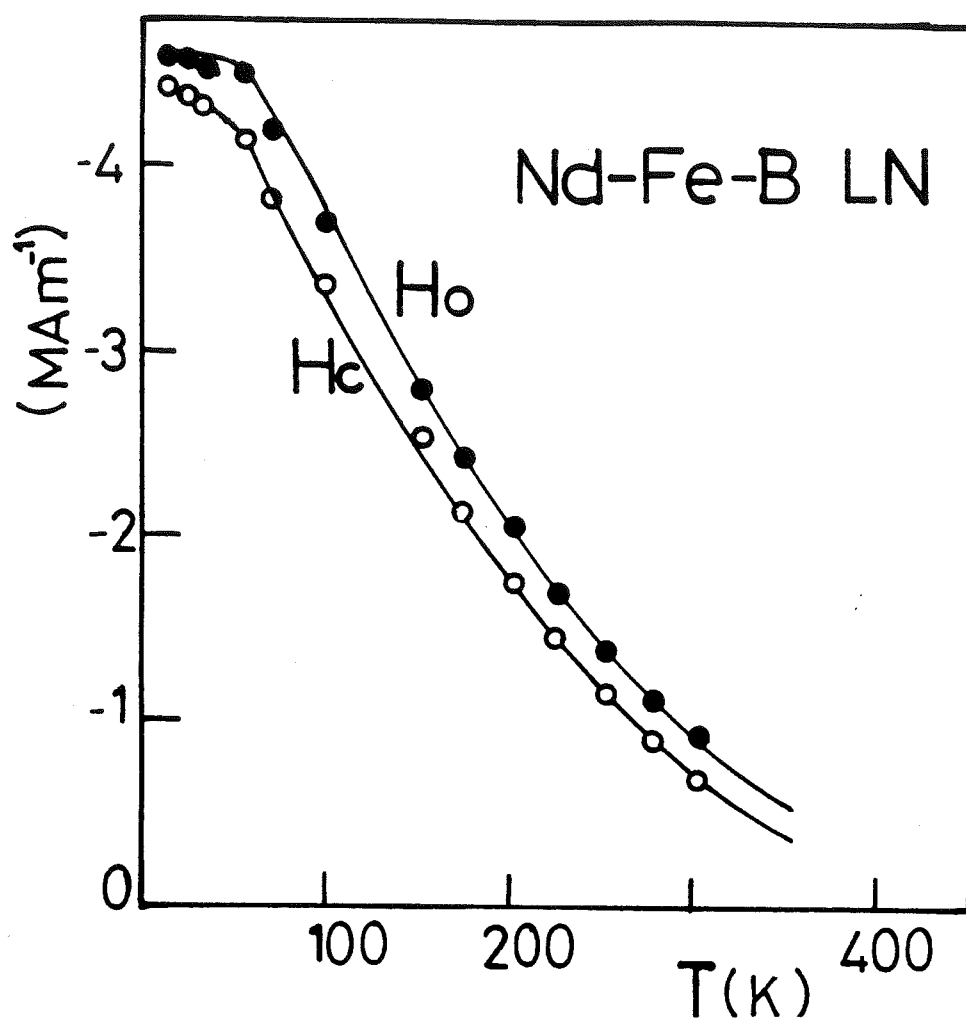
Figure IV-9 : Volume d'activation de l'aimant Nd-Fe-B LN en fonction de l'épaisseur de paroi dans le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

IV-5 - CHAMP COERCITIF INTRINSEQUE

Du coefficient de trainage S_v on déduit le champ coercitif intrinsèque H_0 , correspondant au retournement d'aimantation sans activation thermique, par le seul effet du champ appliqué (cf. § II-8)

$$H_0 = H_c - 25 S_v \quad (\text{IV-4})$$

Les variations thermiques $H_0(T)$ déduites des variations expérimentales du champ coercitif $H_c(T)$ pour les différents aimants étudiés sont présentées sur la figure IV-10. A basse température H_0 est supérieur de 8 % à H_c . la décroissance de H_0 lorsque la température augmente est similaire à celle de H_c .



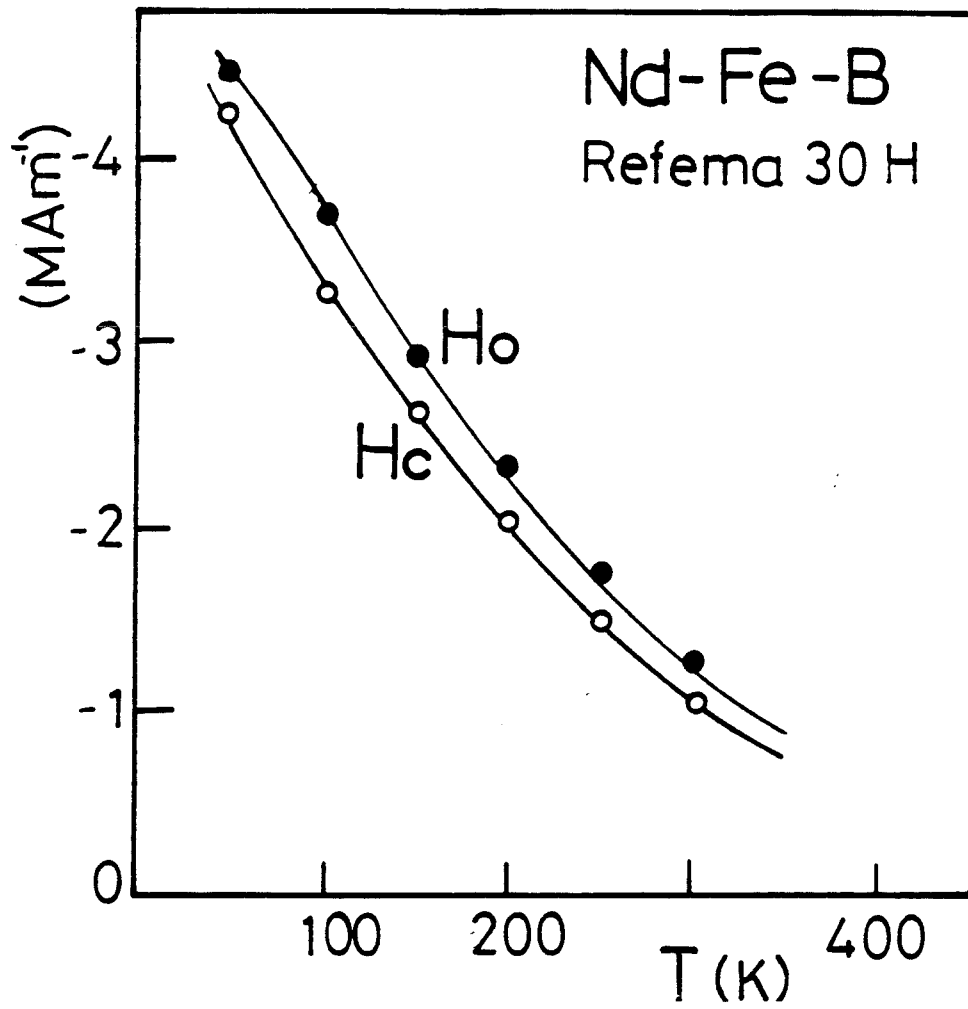


Figure IV-10 : Variation thermique des champs coercitifs H_c et H_0 dans les aimants Nd-Fe-B LN, refema 35 NR et refema 30 H.

C H A P I T R E V

ANALYSE DES MECANISMES DE COERCITIVITE

V-I - MODELE PHENOMENOLOGIQUE DU RETOURNEMENT D'AIMANTATION

Différents modèles décrits au chapitre 1, tentent de décrire les phénomènes de retournement d'aimantation dans les aimants. Les modèles les plus simples tel celui de la rotation cohérente rendent compte de façon très incomplète des phénomènes physiques observés. Les modèles les plus complexes font appel à des paramètres dont il est difficile d'obtenir un ordre de grandeur expérimental. Dans ce chapitre, les processus coercitifs sont discutés selon une approche différente utilisant les résultats expérimentaux décrits dans les chapitres III et IV. Pour les aimants Nd-Fe-B, les résultats les plus significatifs dans ce contexte sont les suivants :

- 1 - Dans ces composés fortement anisotropes, une coercitivité importante est observée. La valeur du champ coercitif vaut environ 1/10 de celle du champ d'anisotropie. Les variations thermiques du champ coercitif et du champ d'anisotropie sont similaires mais non identiques. En particulier, le champ coercitif s'annule à une température inférieure de 100 K environ à la température de Curie du composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.
- 2 - Les mesures de traînage magnétique mettent en évidence une réduction du champ coercitif par agitation thermique. Elles peuvent s'interpréter en considérant que le processus coercitif débute dans un petit volume appelé volume d'activation. L'analyse des mesures de traînage indique que ce volume est approximativement égal au cube de l'épaisseur de paroi.

- 3 - A 300 K, la variation angulaire du champ coercitif dans chaque grain correspond à la loi $h_c(\theta_{gH}) = h_c(0)/\cos\theta_{gH}$. Ainsi lorsque le champ est appliqué suivant une direction faisant un angle θ_{gH} avec l'axe de facile aimantation d'un grain, seule la projection du champ selon cet axe est active lors du processus de retournement d'aimantation. Cette propriété signifie que l'état physique du système est le même quelle que soit la direction d'application du champ : les processus de rotation réversible de l'aimantation sont négligeables en première approximation.
- 4 - Partant de l'état désaimanté thermiquement, lorsque le champ de saturation atteint une valeur critique dépendant du grain considéré, la coercitivité passe brutalement d'une valeur pratiquement nulle à la valeur maximale. Le champ critique de saturation dépend peu de la température. Dans un grain donné, aucun phénomène irréversible n'est observé tant que le champ de saturation est inférieur à sa valeur critique. La valeur du champ de saturation n'est donc pas reliée au processus déterminant la coercitivité des aimants NdFeB.

Nous décrivons dans ce paragraphe un modèle phénoménologique simple qui est en accord avec l'ensemble des observations expérimentales ci-dessus. Au champ coercitif d'un grain, l'aimantation se retourne dans le volume d'activation v par franchissement d'une barrière d'énergie E_0 sous l'effet du champ appliqué et de l'agitation thermique. On peut écrire :

$$E_0 = -\mu_0 v \vec{M}_s \cdot \vec{H}_c + \mu_0 \alpha v M_s^2 + 25 \text{ kT} \quad (\text{V-1})$$

où $\mu_0 \alpha v M_s^2$ représente de façon schématique les interactions dipolaires dans la matière. Le champ dipolaire associé αM_s est approximativement de l'ordre de grandeur de l'aimantation spontanée, soit environ 1 MA/m dans les aimants Nd-Fe-B. L'aimantation dans le volume d'activation est séparée de l'aimantation dans le reste du grain par une paroi d'énergie surfacique γ' . L'énergie perdue dans la formation de la paroi peut être associée à la barrière d'énergie E_0 :

$$E_0 = \gamma' s \quad (\text{V-2})$$

où s est la surface du volume d'activation.

Pour l'analyse des résultats expérimentaux, deux hypothèses simplificatrices supplémentaires ont été faites : d'une part la surface s du volume d'activation a été supposée proportionnelle à $v^{2/3}$, d'autre part γ' a été supposé proportionnel à l'énergie surfacique γ de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Il en résulte $E_0 = \beta \gamma v^{2/3}$, soit :

$$|H_c| = \beta \frac{\gamma}{\mu_0 M_s v^{1/3}} - \alpha M_s - 25 S_v \quad (\text{V-3})$$

et

$$|H_0| = \beta \frac{\gamma}{\mu_0 M_s v^{1/3}} - \alpha M_s \quad (\text{V-4})$$

V-2 - CONFRONTATION DU MODELE AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

V-2-1 - Analyse de la variation thermique du champ coercitif

Le champ coercitif intrinsèque H_0 peut être calculé en utilisant la relation (V-4). Les valeurs de M_s et γ ont été déduites des données magnétiques intrinsèques des phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou $(\text{Nd-Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La valeur du volume d'activation a été déduite des mesures de trainage. Au-dessus de 400 K, ces mesures n'ayant pas été effectuées, le volume d'activation a été obtenu par extrapolation. Les paramètres α et β indépendants de la température ont été ajustés afin que la variation thermique du champ coercitif calculé $H_0(T)$ corresponde le mieux possible à la variation thermique $H_0(T)$ déduite des mesures expérimentales (cf § IV-5). La figure V-1 montre que dans tous les cas l'accord entre le calcul et l'expérience est satisfaisant. Les valeurs des paramètres α et β déduits sont données dans le tableau V-1.

T A B L E A U V-1

Valeurs des paramètres α et β dans les différents aimants étudiés.

	NdFeB	Refema 35 NR	Refema 35	Refema 30 H
β	0,40	0,40	0,40	0,43
α	0,70	0,88	0,81	0,60

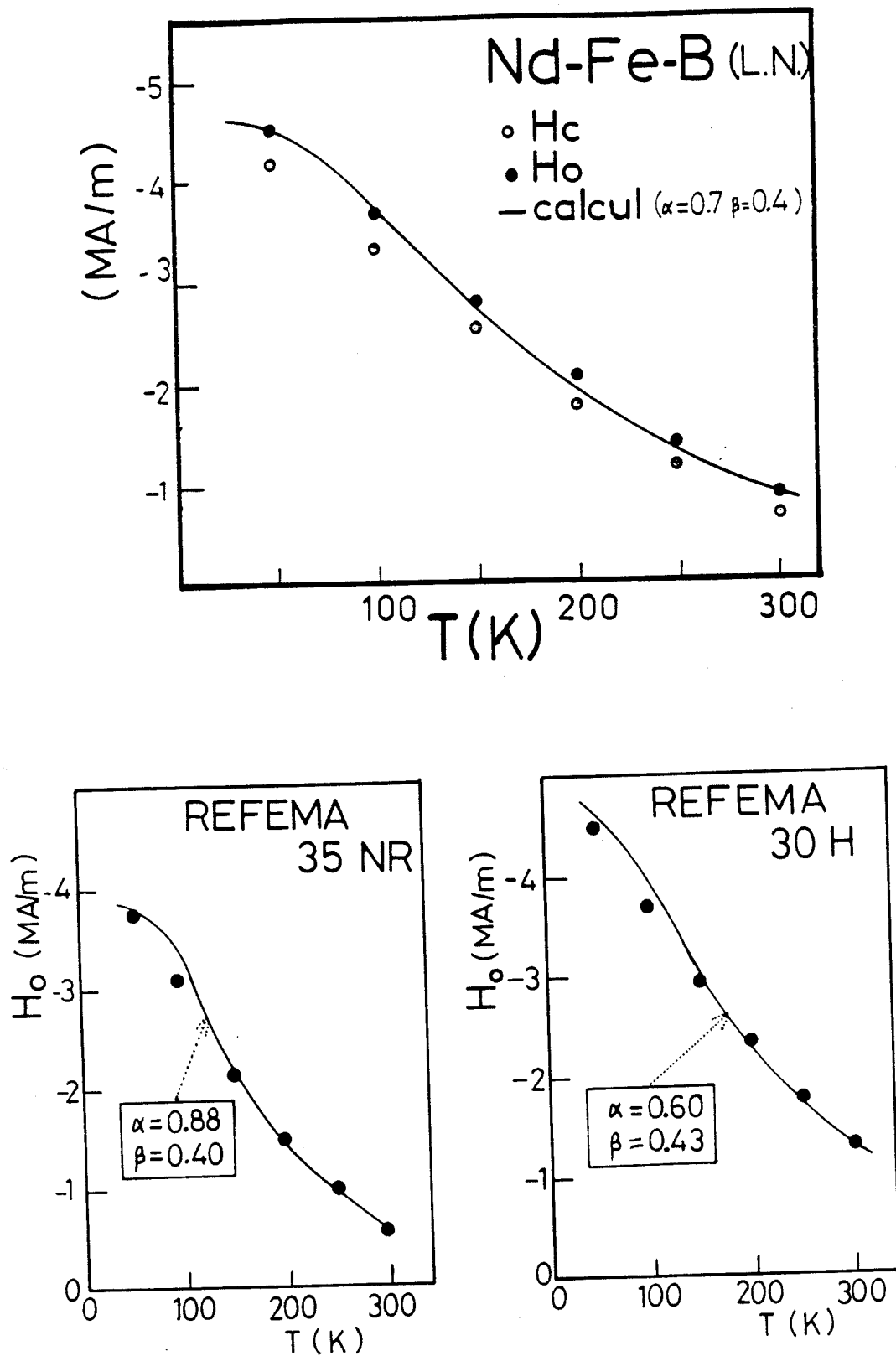


Figure V-1 : Variation thermique des champs coercitifs $H_0(T)$ expérimentaux et calculés dans les aimants Nd-Fe-B LN, Refema 35 NR et Refema 30H.

Le paramètre β , qui représente l'énergie perdue dans la formation du volume d'activation est de l'ordre de 0,4 dans les différents aimants étudiés ; les valeurs du paramètre α , associé à l'intensité des interactions dipolaires, sont comprises entre 0,60 et 0,88. Ainsi la variation de la coercitivité d'un aimant à l'autre résulte plutôt d'une variation des interactions dipolaires associées probablement à des différences de microstructure, que d'une variation du terme $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$ déterminant le processus coercitif. En particulier, les valeurs de β sont identiques dans les aimants Refema 35 recuit et non recuit, suggérant qu'un recuit modifie essentiellement la microstructure des aimants. Dans les aimants contenant du dysprosium (Refema 30 H), la forte valeur de la coercitivité résulte d'une part de l'augmentation d'anisotropie associée à la présence des ions Dy^{3+} , d'autre part de la réduction des interactions dipolaires. Une analyse microstructurale détaillée pourrait éventuellement mettre en évidence une forme plus arrondie des grains dans ces aimants.

Les variations thermiques respectives des termes $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$ et $-\alpha M_s$ qui contribuent à la variation thermique de H_0 selon la relation V-4 sont tracées à titre d'exemple sur la figure V-2 pour l'aimant Nd-fe-B Refema 35 NR. Le terme $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$ est largement dominant à basse température. Il décroît rapidement lorsque la température augmente. A 300 K il vaut 1/3 de sa valeur à 4,2 K. Le terme

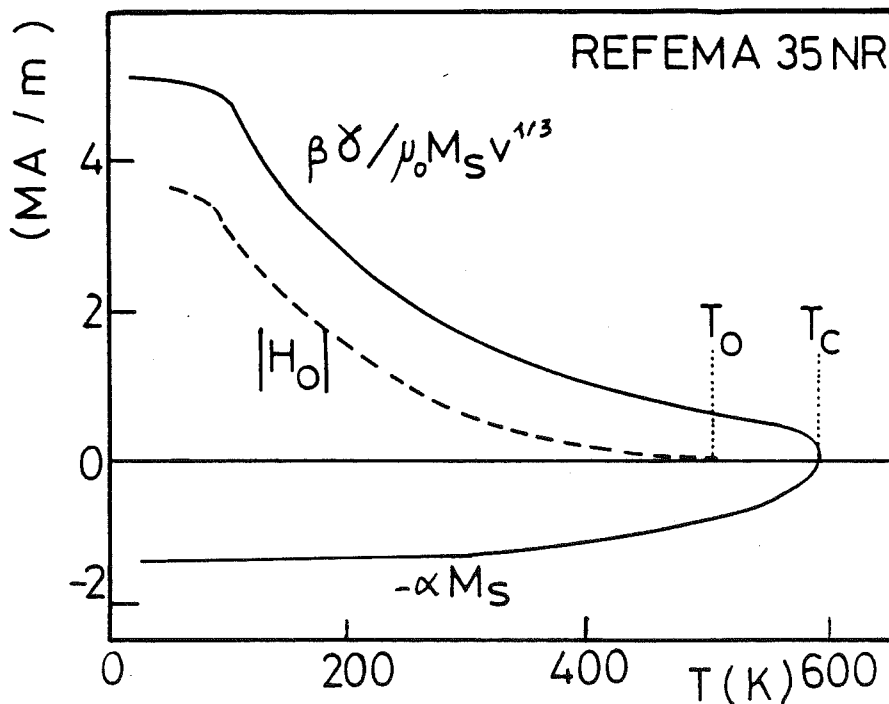


Figure V-2 : Variation thermique des termes $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$ et $-\alpha M_s$ qui contribuent à la variation thermique de H_0 dans un aimant Refema 35 NR.

$-\alpha M_s$ représente à basse température 34 % du champ coercitif. Jusqu'au voisinage de la température de Curie, sa variation thermique est relativement faible. A une température T_0 voisine de 500 K, αM_s devient supérieur à $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$; le champ coercitif est alors nul : les interactions dipolaires dans la matière provoquent en champ appliqué nul la désaimantation de l'aimant. Ainsi l'annulation de la coercitivité à une température inférieure à la température de Curie s'interprète naturellement.

V-2-2 - Analyse de la variation angulaire du champ coercitif

La loi $h_c(\theta_{gH}) = h_c(0)/\cos\theta_{gH}$ obtenue à 300 K signifie que le champ appliqué, quelle que soit sa direction, ne provoque pas de rotation réversible importante des moments magnétiques. Ce comportement indique que le champ d'anisotropie dans le volume d'activation doit être d'un ordre de grandeur supérieur au champ coercitif et correspond donc approximativement au champ d'anisotropie de la phase $Nd_2Fe_{14}B$ qui, à température ambiante, est d'environ 6 MA/m. Dans un champ de -1 MA/m correspondant approximativement au champ coercitif, la rotation réversible calculée des moments magnétiques dans un grain dont l'axe $\vec{c}$ fait un angle de 20 degrés avec la direction du champ appliqué vaut seulement 2,5 degrés.

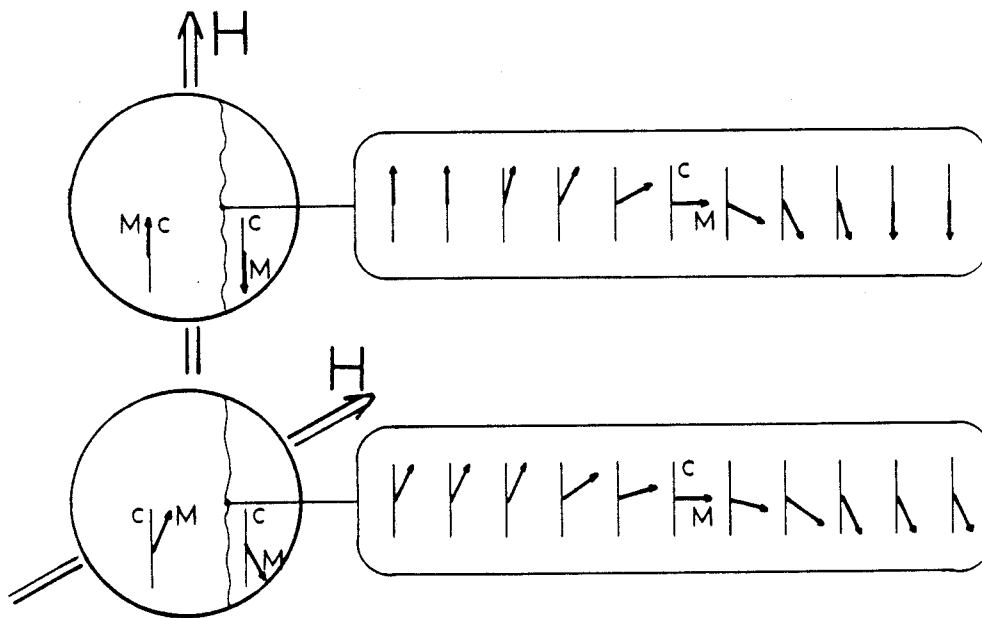


Figure V-3 : Représentation schématique de la réduction de paroi due à la rotation réversible de l'aimantation dans un grain désorienté.

La loi de dépendance angulaire du champ coercitif mesurée à 200 K diffère de celle mesurée à 300 K. A cette température les constantes d'anisotropie de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ valent $K_1 = 4,2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$, $K_2 = 4 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$. Dans un champ de -2MA/m voisin du champ coercitif, la rotation réversible calculée des moments magnétiques est de 7 degrés environ dans un grain désorienté de 20 degrés par rapport à la direction d'application du champ : elle n'est pas négligeable. L'énergie des moments dans le champ s'exprime dans ces conditions :

$$-\mu_0 \vec{M} \vec{H}_c = -\mu_0 M_s H_c \cos(\theta_{gH} + \theta) \quad (\text{V-5})$$

où θ est déterminé par la relation (III-3). De plus, la variation angulaire des moments magnétiques dans la paroi, qui sépare le volume d'activation du reste de l'échantillon, vaut approximativement $\Pi - 2\theta$ (schéma, figure V-3). La largeur et l'énergie de paroi sont réduites. L'énergie surfacique de paroi $\gamma(\theta)$ a été recalculée pour chaque valeur de θ :

$$\gamma(\theta) = \sqrt{A} \int_{\theta}^{\Pi-\theta} \sqrt{K_1 \sin^2 \theta' + K_2 \sin^4 \theta' + K_0} d\theta' \quad (\text{V-6})$$

où K_0 est une constante telle que l'énergie d'anisotropie soit nulle à une distance infinie de la paroi. La variation du champ coercitif dans chaque grain, obtenue à partir des relations (V-3), (V-5) et (V-6), est :

$$h_c(\theta_{gH}) = \frac{\beta \gamma(\theta) v^{2/3} - \mu_0 \alpha v M_s^2 - 25 kT}{\mu_0 v M_s \cos(\theta_{gH} - \theta)} \quad (\text{V-7})$$

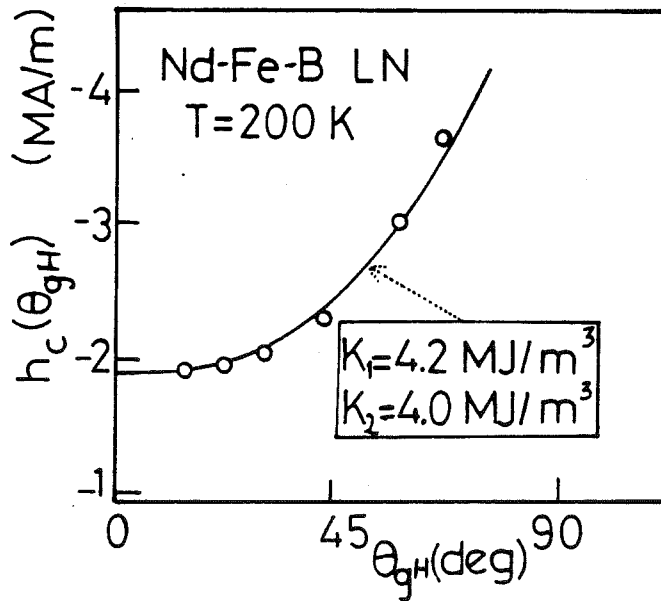


Figure V-4 : Variations angulaires expérimentale et calculée du champ coercitif de chaque grain $h_c(\theta_{gH})$ dans un aimant Nd-Fe-B LN à 200 K.

Comme le montre la figure V-4, cette variation est en accord avec celle déduite de l'expérience. A 200 K, comme à 300 K, l'anisotropie dans le volume d'activation peut donc, au moins en première approximation, être supposée identique à celle de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

V-2-3 - Analyse des effets de champ de saturation initial

Les propriétés magnétiques décrites au paragraphe III-4 indiquent que le déplacement des parois peut être considéré comme libre tant que le champ de saturation n'a pas atteint une valeur critique pratiquement indépendante de la température. Dans ce champ la coercitivité passe brutalement d'une valeur nulle à sa valeur maximale. Ces propriétés signifient que la valeur critique du champ de saturation n'est pas reliée au processus coercitif. Elle est donc déterminée par la valeur des champs dipolaires dans la matière.

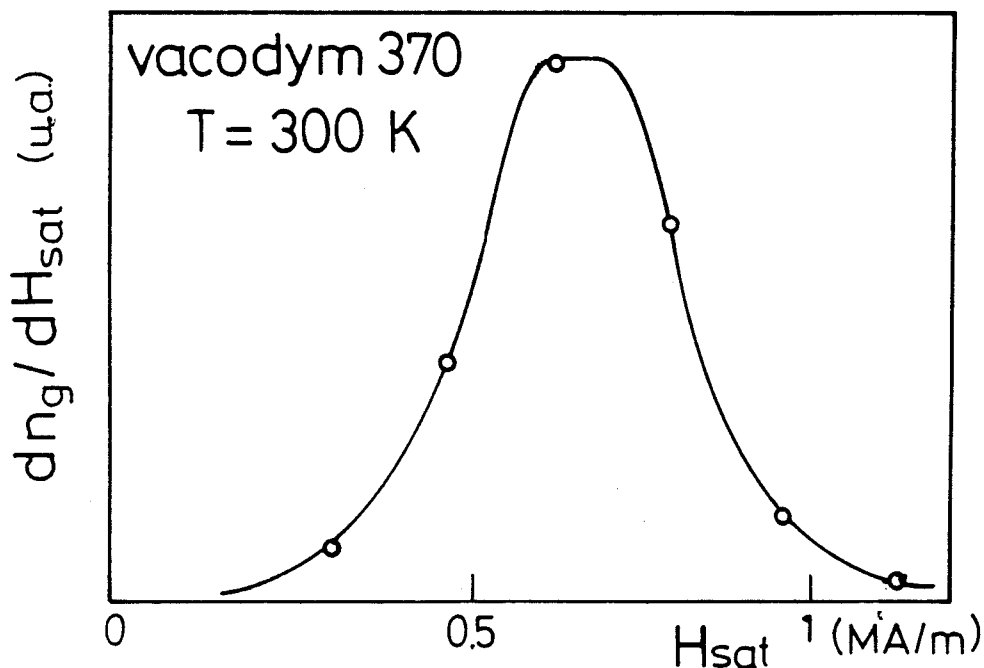


Figure V-5 : Fonction dn_g/dH_{sat} en fonction de H_{sat} dans un aimant vacodym 370 à 300 K.

Rôle des interactions dipolaires dans le développement de la coercitivité

Le champ de saturation critique diffère d'un grain à l'autre. Sa distribution, proportionnelle à la fonction $dn_g/dH_{sat}(H_{sat})$ (figure V-5) représente la distribution des interactions dipolaires. Sa valeur moyenne vaut 650 kA/m à 300 K. Pour l'échantillon analysé, le champ démagnétisant supposé homogène vaut 120 kA/m. La valeur moyenne du champ dipolaire local est donc de 530 kA/m. Ce champ s'oppose au champ appliqué. Si on l'exprime sous la forme $-\alpha' M_s$ on en déduit $\alpha' = 0,41$.

L'augmentation du champ de saturation critique observée à 175 K peut être attribuée à une variation des interactions dipolaires. De la valeur $\alpha' = 0,41$ obtenue à 300 K, on déduit que les interactions dipolaires à 175 K valent 575 kA/m. L'augmentation de champ dipolaire calculée, 45 kA/m, correspond à l'augmentation du champ de saturation critique observée expérimentalement (figure III-17).

Dans un grain donné, on peut distinguer deux contributions aux interactions dipolaires locales. A la répartition des charges magnétiques à la surface du grain correspond le champ dipolaire local $H_{d,1}^{self}$. Au voisinage de la saturation ce champ s'oppose au champ appliqué. A la répartition des charges magnétiques sur les grains environnants correspond le champ $H_{d,1}^{env}$. Au voisinage de la saturation, ce champ est de même sens que le champ appliqué. L'ensemble des interactions dipolaires locales s'opposant au champ appliqué, on en déduit $|H_{d,1}^{self}| > |H_{d,1}^{env}|$. Notons que la coercitivité d'un grain reste nulle tant qu'il existe une région où les interactions dipolaires peuvent s'opposer au champ appliqué : les champs $|H_{d,1}^{self}|$ et $|H_{d,1}^{env}|$ discutés ci-dessus correspondent respectivement à des valeurs minimales et maximales dans un grain donné.

Champ coercitif en fonction du champ de saturation. Effet des interactions dipolaires

La valeur moyenne du champ coercitif des n_g grains rendus coercitifs par l'application d'un champ de saturation donné est pratiquement indépendante de ce champ (figure III-16). En effet, le développement de la coercitivité étant uniquement déterminé par la distribution des interactions dipolaires locales, la valeur moyenne du terme $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$ est indépendante de n_g . Cependant, le champ coercitif moyen décroît légèrement de 320 kA/m lorsque n_g augmente de 0 à 1. D'une part le champ démagnétisant au champ coercitif décroît de 120 kA/m environ, d'autre part, une certaine variation des interactions dipolaires locales doit être prise en compte. En effet on a montré que seaturent en premier les grains pour lesquels $|H_{d,1}^{self}|$ est faible et $|H_{d,1}^{env}|$ est fort. Lorsque la proportion de grains coercitifs augmente, la valeur moyenne du champ $|H_{d,1}^{self}|$ augmente, celle de $|H_{d,1}^{env}|$ diminue. Dans le troisième quadrant, ces deux champs

aident au retournement d'aimantation. La diminution expérimentale du champ coercitif observée (figure III-15) indique l'effet dominant du champ $H_{d,1}^{self}$. Ce résultat est en accord avec la discussion précédente sur la valeur du champ de saturation.

V-3 - MECANISME DE COERCITIVITE : NUCLEATION OU DEPIEGEAGE

L'étude expérimentale de la coercitivité dans les aimants NdFeB permet de discuter les mécanismes responsables du retournement d'aimantation à l'échelle du volume d'activation. Le déplacement libre des parois à l'intérieur des grains indique que les seuls mécanismes possibles correspondent soit à la nucléation d'un noyau d'aimantation inverse, soit au dépiégeage de paroi à partir de la surface des grains. Selon le modèle phénoménologique proposé, le volume d'activation correspond dans le cas de la nucléation au volume du noyau initial ; dans le cas du dépiégeage il correspond à l'augmentation du volume d'aimantation inverse par déformation de la paroi.

La variation du champ coercitif en fonction du champ de saturation s'interprète simplement dans un modèle de nucléation : le champ de saturation critique d'un grain est le champ à partir duquel le champ interne local est positif en tout point. Dans un modèle de dépiégeage on considère en général que le développement de la coercitivité s'effectue progressivement, lorsque le champ de saturation augmente, par franchissement de barrières d'énergie successives [CHI 86] (schéma a, figure V-6). Ce processus n'est pas observé dans les aimants Nd-Fe-B où la coercitivité atteint brutalement sa valeur maximale. Pour rendre compte de ce comportement, le profil d'énergie vu par la paroi lors de son déplacement doit présenter une forme simple, sans barrière d'énergie, et avec un minimum unique (schéma b, figure V-6).

La loi de dépendance angulaire du champ coercitif $h_c(\theta_{gH}) = h_c(0)/\cos\theta_{gH}$ signifie qu'il n'y a pas de réduction importante de l'anisotropie dans le volume d'activation. Cette loi s'interprète simplement dans un mécanisme de dépiégeage car des coercitivités importantes peuvent résulter d'une réduction locale de l'énergie de paroi, correspondant à une faible fraction de son énergie totale (cf. § I-6-2). Le traitement habituel de la nucléation, décrite schématiquement comme une rotation cohérente de l'aimantation dans le volume d'activation, suggère que celle-ci se produit dans une région où l'anisotropie est fortement réduite. La variation angulaire du champ coercitif prévue (figure V-7) :

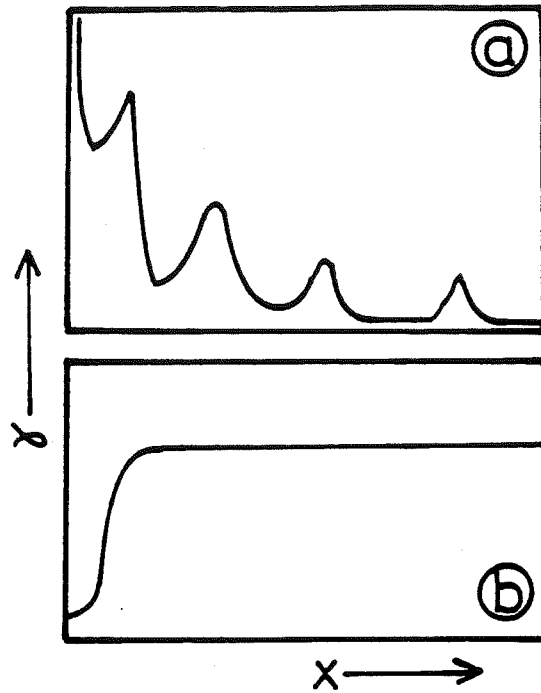


Figure V-6 : Représentation schématique du profil d'énergie vu par la paroi lors de son déplacement a) d'après Chikazumi [CHI 86] ; b) dans le seul mécanisme de dépiégeage cohérent avec notre étude.

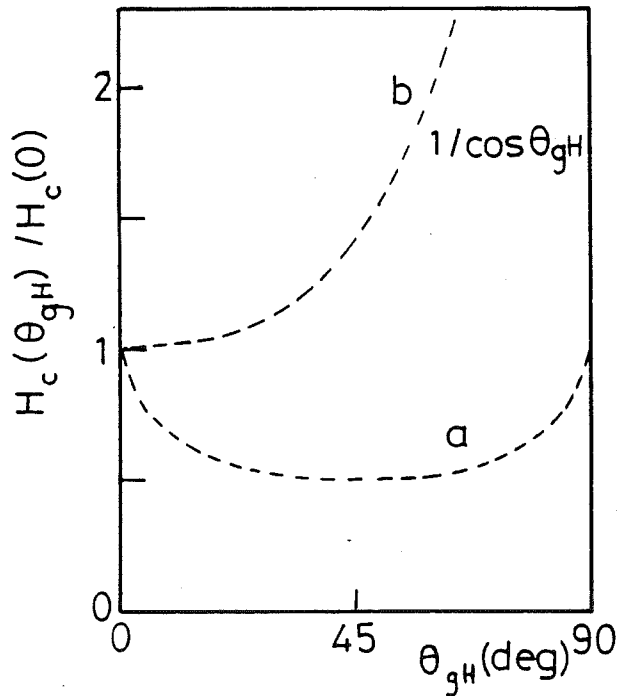


Figure V-7 : Variation angulaire du champ coercitif de chaque grain $h_c(\theta_{gH})$
 a - dans un modèle de nucléation, assimilée à la rotation cohérente de l'aimantation,
 b- dans un modèle de dépiégeage.

$$h_c(\theta_{gH}) = h_c(0) \frac{1}{\cos\theta_{gH}} \frac{1}{(1 + (\tan\theta_{gH})^{2/3})^{3/2}} \quad (V-7)$$

est très différente de la variation expérimentale. Cependant le phénomène réel de nucléation ne correspond certainement pas à l'image simple de la rotation cohérente de l'aimantation. Il serait intéressant d'étudier des modèles de nucléation plus élaborés tenant compte du caractère fortement inhomogène du retournement d'aimantation.

V-4 - AUTRES AIMANTS FRITES

Nous comparons, dans ce paragraphe, les propriétés magnétiques des aimants de type SmCo_5 et ferrites à celles des aimants Nd-Fe-B frittés.

V-4-1 - Aimants SmCo_5

Une forte susceptibilité initiale associée à un déplacement libre des parois caractérise les aimants SmCo_5 désaimantés thermiquement. Les courbes de désaimantation obtenues après différents champs de saturation (figure V-8) sont similaires à celles observées dans les aimants Nd-Fe-B. Elles indiquent que dans un champ de saturation donné, les grains peuvent être séparés en deux catégories : d'une part $1-n_g$ grains dont la coercitivité est nulle, d'autre part n_g grains dont la coercitivité est maximale. La variation de n_g en fonction de H_{sat} (figure V-9) est du même type que celle mesurée dans les aimants Nd-Fe-B. le champ de saturation critique moyen vaut 400 kA/m à 300 K.

La variation angulaire du champ coercitif dans un aimant SmCo_5 est présentée sur la figure V-10. Tenant compte de la distribution gaussienne d'orientation des grains avec $\sigma = 16$ degrés (cf § II-3-2), elle s'interprète en supposant que la variation angulaire du champ coercitif correspond à la loi $h_c(\theta_{gH}) = h_c(0)/\cos\theta_{gH}$.

La variation thermique du champ coercitif (figure I-16) montre que celui-ci s'annule à une température de l'ordre de 750 K, inférieure de 200 K environ à la température de Curie. Comme dans les Nd-Fe-B cette propriété peut être attribuée à l'influence des interactions dipolaires locales dans la matière.

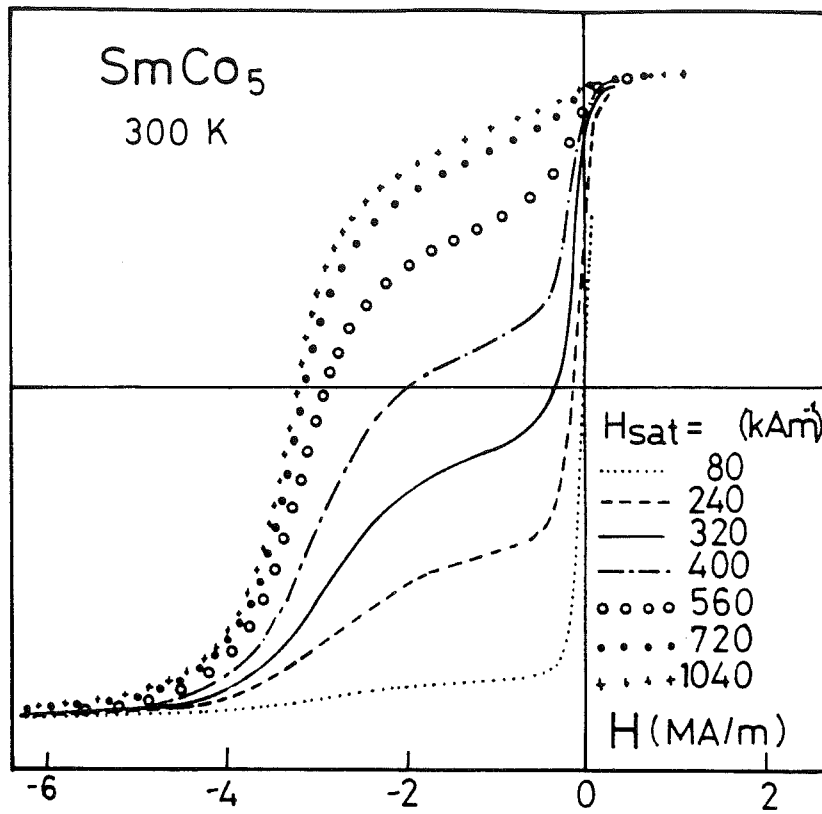


Figure V-8 : Courbes de désaimantation dans un aimant SmCo₅ à 300 K obtenues après différents champs de saturation.

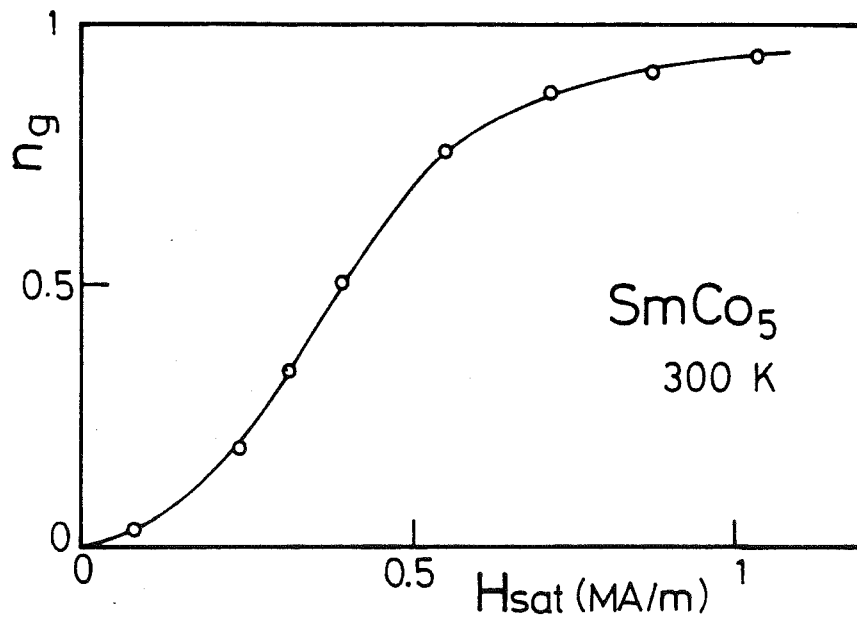


Figure V-9 : Proportion n_g de grains rendus coercitifs par l'application d'un champ de saturation H_{sat} dans un aimant SmCo₅ à 300 K.

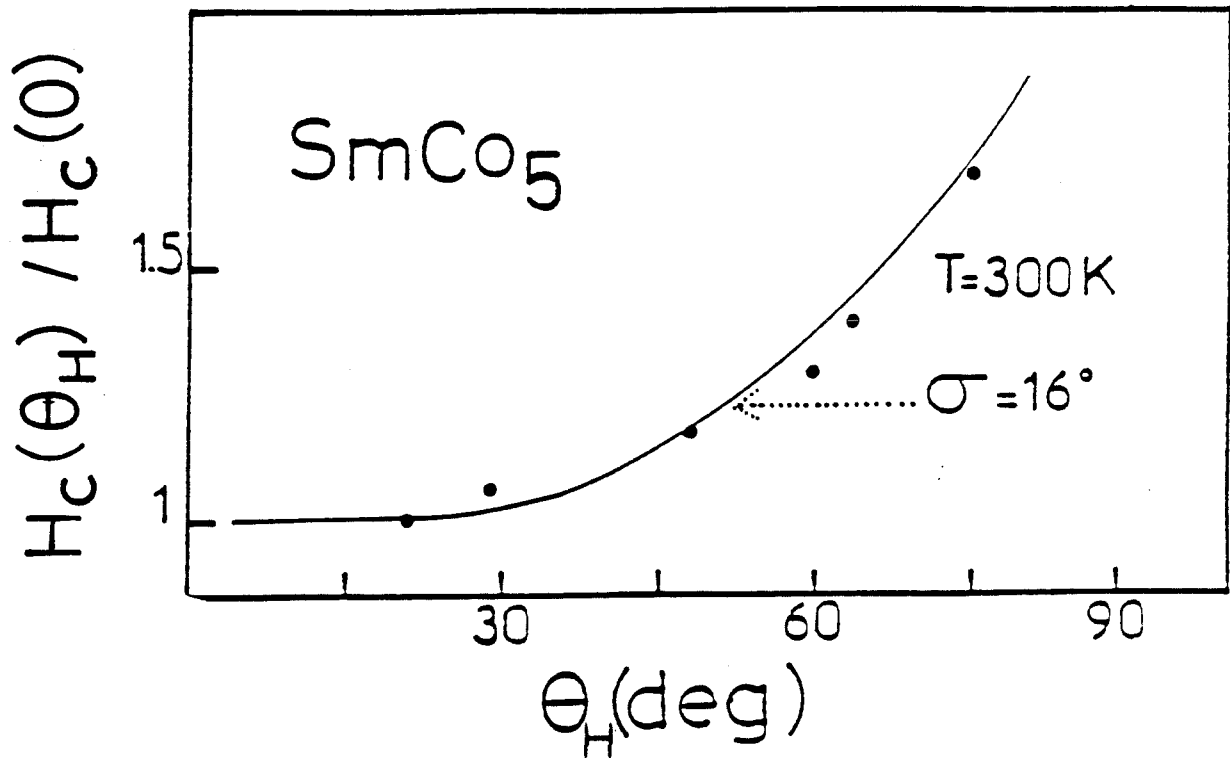


Figure V-10 : Variations angulaires expérimentale et calculée du champ coercitif $H_c(\theta_H)$ d'un aimant SmCo_5 à 300 K.

V-4-2 - Aimants ferrites

La susceptibilité initiale d'un aimant ferrite est en général inférieure à celle mesurée dans les aimants NdFeB ou SmCo_5 . Cette propriété résulte du caractère monodomaine d'une partie ou de tous les grains de l'aimant. Malgré cette différence de comportement, le modèle phénoménologique proposé ci-dessus permet de rendre compte des processus coercitifs. La variation thermique du coefficient de trainage S_v est présentée sur la figure V-11. La valeur du volume d'activation déduite est de l'ordre de grandeur, et approximativement proportionnelle à δ^3 (figure V-12). Les variations thermiques expérimentales des champs coercitifs $H_c(T)$ et $H_0(T)$ sont présentées sur la figure V-13. Le champ coercitif augmente avec la température jusqu'à 500 K. Cette variation correspond à la variation calculée (relation V-4) pour les valeurs $\alpha = 1,36$, $\beta = 0,85$ (figure V-13).

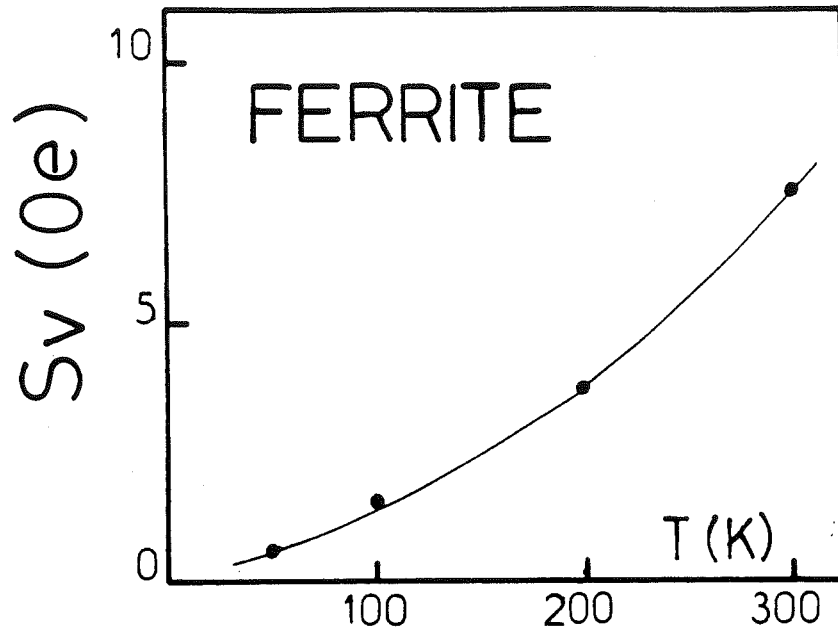


Figure V-11 : Variation thermique du coefficient de trainage S_v dans un aimant ferrite.

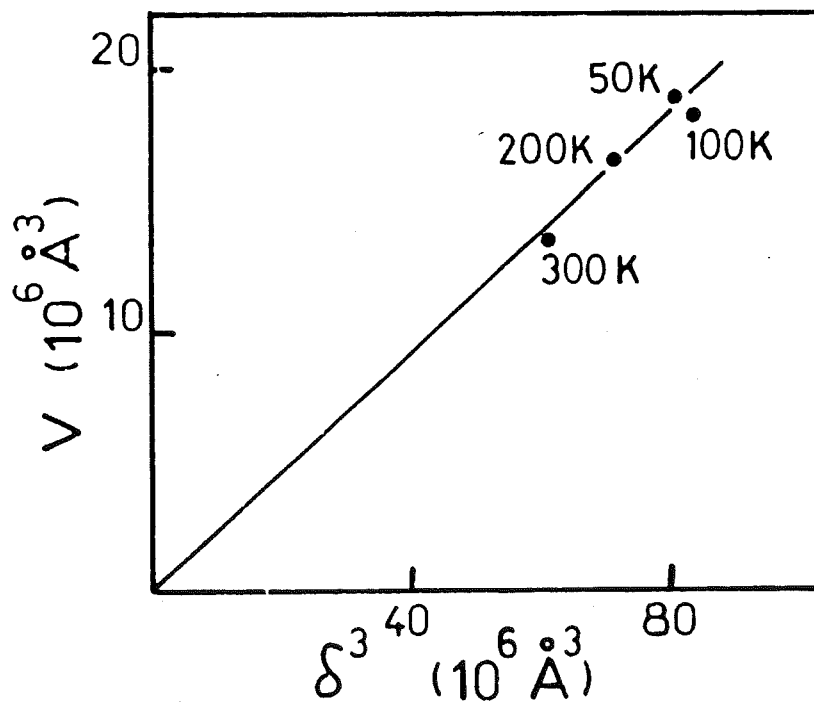


Figure V-12 : Volume d'activation en fonction du cube de l'épaisseur de paroi dans un aimant ferrite.

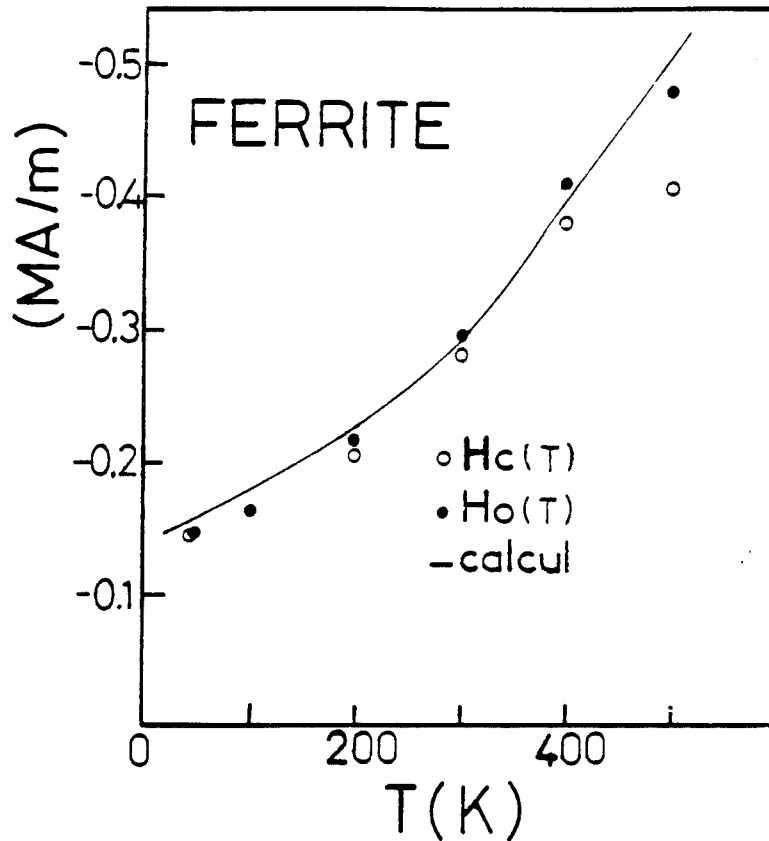


Figure V-13 : Variation thermique expérimentale des champs coercitifs H_c et H_0 dans un aimant ferrite et variation thermique calculée de H_0 ($\alpha = 1,35$, $\beta = 0,85$).

L'augmentation du champ coercitif avec la température résulte essentiellement de la décroissance thermique de l'aimantation spontanée, le terme $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$ étant approximativement constant jusqu'à 500 K. Le paramètre β est supérieur à celui déterminé dans les aimants Nd-Fe-B indiquant que le champ coercitif est plus proche de sa valeur théorique maximale. La forte valeur de α indique l'importance des interactions dipolaires.

Notons enfin que v étant approximativement proportionnel à δ^3 , $\beta\gamma/\mu_0 M_s v^{1/3}$ est proportionnel à $\gamma/\mu_0 \delta M_s$, c'est-à-dire à H_A , dans la mesure où les termes d'ordre supérieur à 2 dans le développement de l'anisotropie peuvent être négligés ($H_A = 2K_1/\mu_0 M_s$). Dans cette hypothèse la relation V-4 est équivalente à la relation I-16 proposée par Kools (cf. § I-3-3 et ref. KOO 85). Les paramètres obtenus par cet auteur valent $\alpha = 1,7$ et $\beta = 0,87$ dans notre formalisme. Ils sont proches de ceux obtenus dans la présente étude.

La variation angulaire du champ coercitif $H_c(\theta_H)$ est présentée sur la figure V-14. La variation calculée compte tenu de $\sigma = 20$ degrés et d'une loi $h_c(\theta_{gH}) = h_c(0)/\cos\theta_{gH}$ est tracée en trait plein sur cette figure. L'accord est médiocre pour les valeurs de θ_H supérieures à $\pi/2$. Dans ces aimants, la rotation réversible de l'aimantation n'est pas négligeable : sur un grain désorienté de 20° par rapport à l'axe $\vec{z}$, sachant que $H_c \approx -320$ kA/m et $H_A = 2K_1/M_s = 1280$ kA/m, l'aimantation se situe à un angle de l'ordre de 7 degrés par rapport à l'axe $\vec{c}$ (relation III-3). La variation angulaire calculée compte tenu de la rotation réversible (relation V-7) est tracée en trait pointillé. l'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant. Comme dans les aimants Nd-Fe-B, la coercitivité n'est pas associée à la présence de défauts d'anisotropie importants.

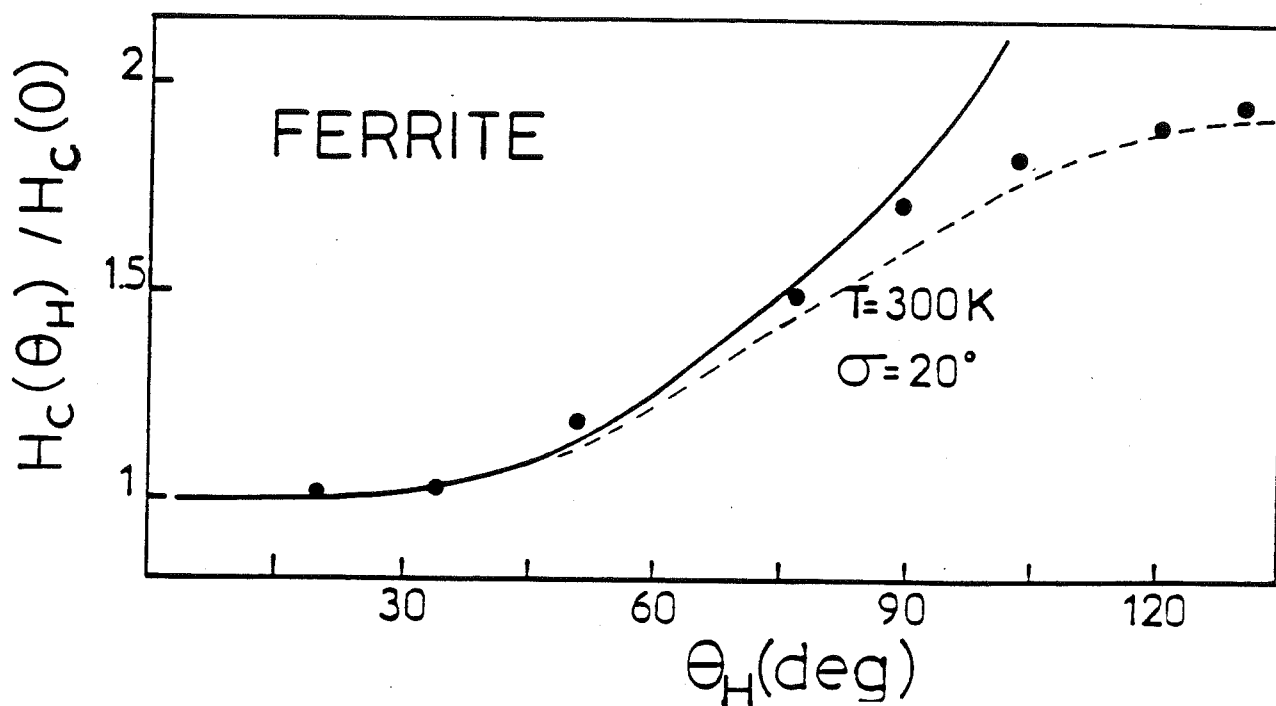


Figure V-14 : Variation angulaire expérimentale du champ coercitif $H_c(\theta_H)$ d'un aimant ferrite.

- en trait plein : variation calculée avec $\sigma = 20^\circ$ sans tenir compte de la rotation réversible de l'aimantation ($h_c(\theta_{gH}) = h_c(0)/\cos\theta_{gH}$)
- en traits pointillés : variation calculée avec $\sigma = 20^\circ$ en tenant compte de la rotation réversible de l'aimantation (formule V-7).

P A R T I E B

ETUDE DES COMPOSES $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$

PHASE INTERMEDIAIRE DES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE EAST ASIAN LIBRARY

540 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
540 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
540 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

C H A P I T R E I

STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$

Dès 1983, Sagawa et al ont mentionné parmi les phases additionnelles présentes dans les aimants NdFeB un composé riche en bore, de symétrie quadratique et de composition approximative $Nd_2Fe_7B_6$ [SAG 84]. Nous avons entrepris, en collaboration avec J.M. Moreau du Laboratoire de Structure de la Matière à Annecy, la détermination de la structure cristallographique de ce composé, ainsi que celle des composés similaires formés avec les autres terres rares.

I-1 - METHODE EXPERIMENTALE

La pureté des éléments utilisés était de 99,9 % pour les terres rares, de 99,99 % pour le fer et le bore. Les constituants ont été fondus par haute fréquence dans un creuset froid sous atmosphère d'argon. L'alliage étant fondu, l'alimentation du four a été coupée brutalement. Une cavité s'est formée au sommet du lingot, couverte de petits cristaux en forme d'aiguilles parfaitement parallélépipédiques, de l'ordre de 1 mm de long et de 0,1 mm de côté. Dans une première étape, les analyses aux rayons X ont été réalisées par méthode de cristal tournant utilisant la radiation K_α du chrome ($\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$) et par méthode de précession utilisant les radiations K_α du cuivre ($\lambda = 1,5718 \text{ \AA}$) et K_α du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Les déterminations précises des structures ont été effectuées sur des petits cristaux obtenus par fragmentation d'aiguilles. Ces cristaux ont été étudiés sur le diffractomètre 4 cercles ENRAF NONIUS du Laboratoire de Structure de la Matière dans le mode $\theta/2\theta$ avec la longueur d'onde K_α du molybdène diffractée par un monochromateur de graphite. Les paramètres de maille ont été affinés de façon précise par méthode des moindres carrés sur 25 réflexions. Trois réflexions standard-mesurées toutes les 3600 s ont permis d'établir que la reproductibilité des résultats était meilleure

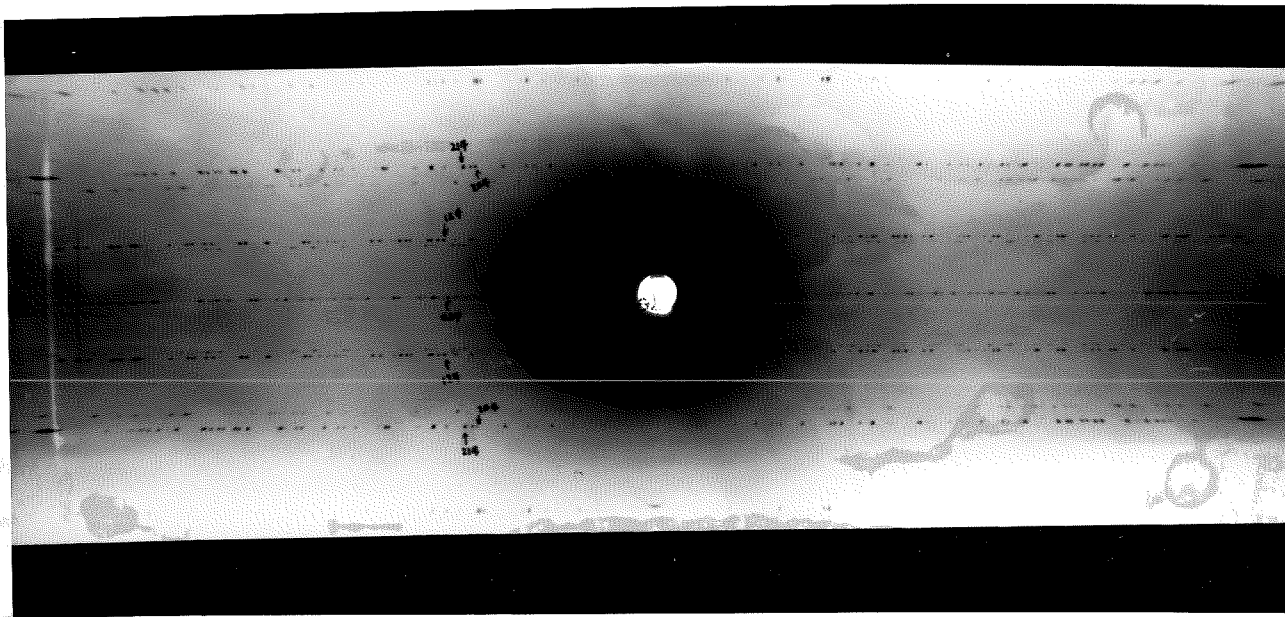


Figure I-1 : Cliché de cristal tournant du composé $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$.

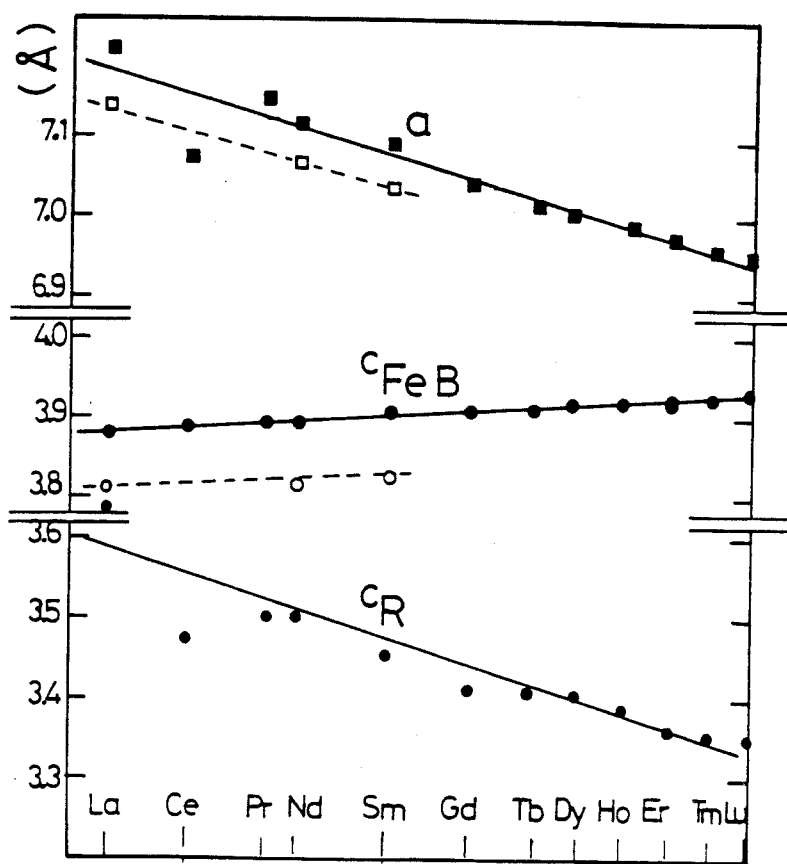


Figure I-2 : Valeurs des paramètres de maille a , c_{FeB} , c_{R} dans les composés $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ en fonction de la terre rare alliée. En traits pointillés : a et c dans les composés RCo_4B_4 .

que 1 %. Les intensités mesurées ont été corrigées de la contribution du bruit de fond ainsi que des facteurs de Lorentz et de polarisation à l'aide du programme START [FRE 83]. Les corrections d'absorption ont été effectuées en assimilant le cristal à une sphère. Le coefficient d'absorption sphérique σ_{abs} ($I_{\text{exp}} = \sigma_{\text{abs}} I_0$) s'exprime en fonction de μR , où μ est le coefficient d'absorption linéique et R le rayon du cristal. La valeur de μ calculée est approximativement 400 cm^{-1} et conduit à $\mu R = 2$. L'affinement de la structure a été obtenu en comparant les intensités expérimentales à celles calculées à l'aide du programme SPD [FRE 83].

I-2 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES COMPOSES $R_{1+\epsilon} \text{Fe}_4 \text{B}_4$

I-2-1 - Cristal tournant sur le composé du néodyme

L'axe de l'aiguille monocristalline étudié a été orienté sur une chambre de cristal tournant, perpendiculairement au faisceau incident. Le cliché obtenu est présenté sur la figure I-1. Il révèle une particularité originale. Les deux premières strates sont très proches l'une de l'autre. L'indexation la plus simple du cliché est obtenue en supposant que les strates 1 et 3 d'une part, 2 et 4 d'autre part, appartiennent à deux familles de raies indépendantes A et B, la strate 0 appartenant seule simultanément aux deux familles. Dans une telle hypothèse, l'indexation des réflexions A indique que la direction $[001]$ associée est perpendiculaire au faisceau incident. Les règles d'existence $hk0 : h+k = 2n$; $h0l : l = 2n$; $0kl : l = 2n$ sont observées. Il leur est associé une structure quadratique simple de groupe d'espace $P4_2/\text{ncm}$ et de paramètres $a_A = 7,117 \text{ \AA}$ et $c_A = 3,897 \text{ \AA}$. L'indexation des réflexions B indique également que la direction $[001]$ associée est perpendiculaire au faisceau incident. A la règle d'existence $hkl : h+k+l = 2n$ correspond le groupe quadratique centré $I4/\text{mmm}$. Les paramètres de maille sont : $a_B = 7,117 \text{ \AA}$ et $c_B = 3,502 \text{ \AA}$.

I-2-2 - Affinement des structures des composés $R_{1+\epsilon} \text{Fe}_4 \text{B}_4$ au diffractomètre 4-cercles

dans un modèle à deux réseaux

Les structures des composés avec $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ont été déterminées. Selon les cristaux, de 1000 à 3000 intensités indépendantes ($h > 0, k > 0, l > 0$) ont été mesurées. L'affinement des intensités révèle que le réseau A est constitué d'atomes de fer et de bore uniquement, distribués en position 8i du groupe d'espace $P4_2/\text{ncm}$. Les paramètres de maille de ce sous-réseau, indicé désormais Fe-B, sont donnés pour les différents composés dans le tableau I-1 et sur la figure I-2. Ces paramètres évoluent peu à travers la série des terres rares. A titre d'exemple, les positions atomiques du composé du néodyme sont données

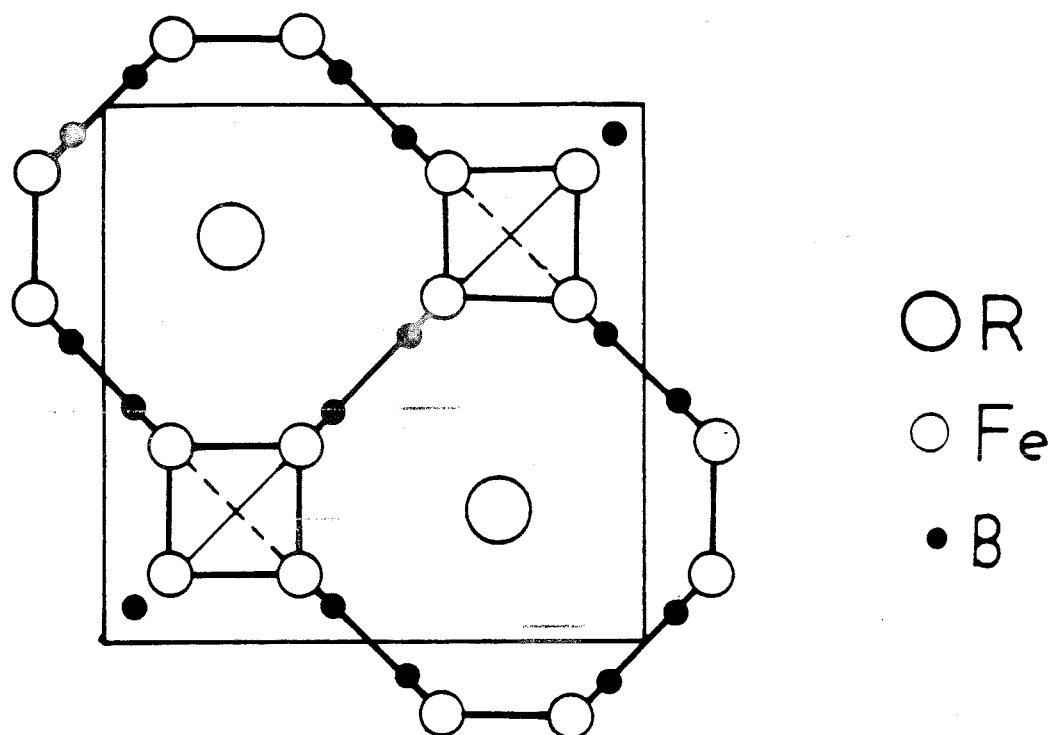


Figure I-3 : Projection de la structure des composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ dans le plan de base de la structure quadratique.

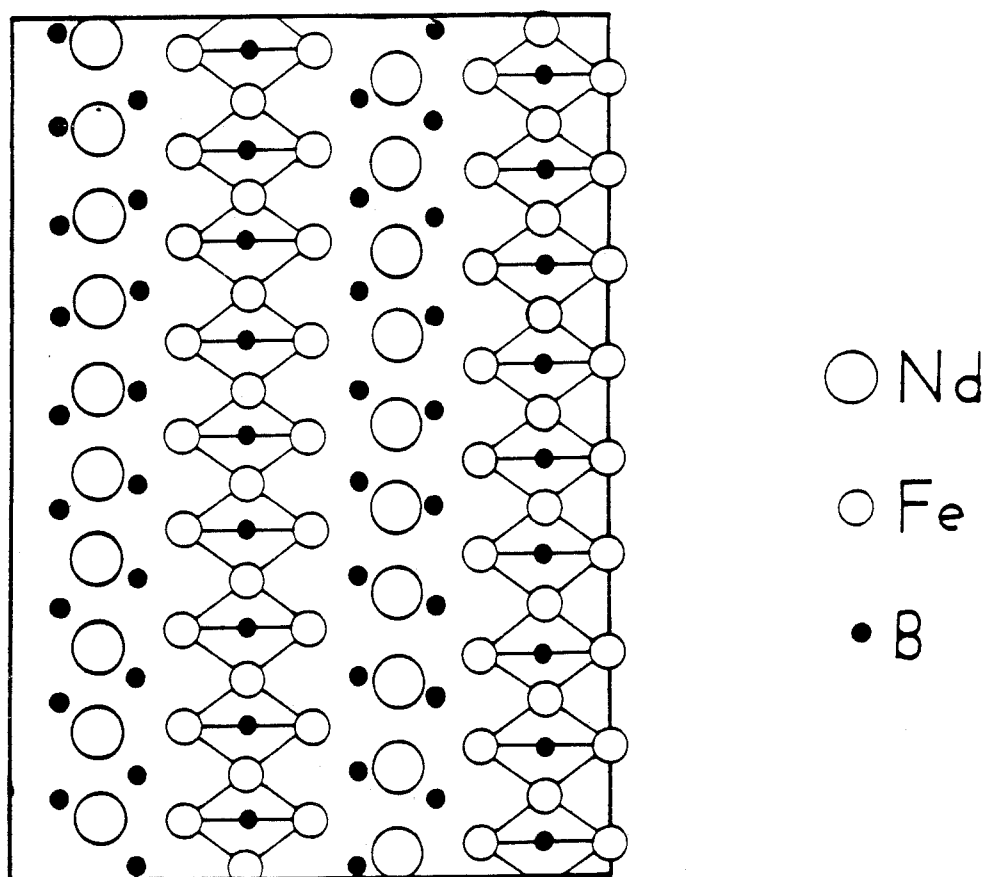


Figure I-4 : Projection de la structure du composé $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ suivant une direction [110].

T A B L E A U I-1

Paramètres de maille a , c_{FeB} , c_{R} et valeurs de ϵ , m et p en fonction de la terre rare alliée dans les composés $R_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$.

	a (Å)	c_{FeB} (Å)	c_{R} (Å)	$1+\epsilon = \frac{c_{\text{FeB}}}{c_{\text{R}}}$	m/p
$\text{La}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,205	3,878	3,636	1,067	16/15
$\text{Ce}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,072	3,898	3,477	1,121	19/17
$\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,150	3,896	3,499	1,112	10/9
$\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,117	3,896	3,502	1,112	10/9
$\text{Sm}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,098	3,912	3,457	1,132	17/15
$\text{Gd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,051	3,913	3,408	1,148	8/7
$\text{Tb}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,030	3,915	3,408	1,148	8/7
$\text{Dy}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,020	3,920	3,408	1,149	8/7
$\text{Ho}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	7,007	3,921	3,407	1,151	15/13
$\text{Er}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	6,988	3,921	3,392	1,156	15/13
$\text{Tm}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	6,974	3,926	3,357	1,169	7/6
$\text{Lu}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	6,960	3,927	3,352	1,171	7/6

T A B L E A U I-2

Positions atomiques dans chaque sous-réseau du composé $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$

Sous-réseau Nd : groupe d'espace I_4/mmm

	x	y	z	site
Nd	0	0	0	2a

Sous-réseau Fe-B : groupe d'espace $P4_2/ncm$

	x	y	z	site
Fe	0,127	0,127	0,1349	8i
B	0,068	0,068	0,639	8i

dans le tableau I-2. Une projection de la structure dans le plan de base est présentée sur la figure I-3. Les atomes de fer sont distribués aux sommets de tétraèdres de côté 2,48 Å, formant des chaînes parallèles à l'axe $\vec{c}$ centrées en position $(1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4)$ du plan de base. Les chaînes de tétraèdres sont connectées entre elles par des paires d'atomes de bore distants de 1,74 Å.

Le sous-réseau B, indicé désormais R, est occupé par des atomes de terre rare en position 2a, $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ du groupe d'espace $I4/mmm$. Le paramètre a de ce sous réseau est identique à celui du sous-réseau de fer. Le paramètre c_R (correspondant à c_B dans le paragraphe précédent) est donné dans le tableau I-1. il décroît régulièrement à travers la série des terres rares selon la loi de contraction des lanthanides (figure I-2). Les atomes de terres rares, distants de 3,5 Å environ, forment des empilements compacts suivant l'axe $\vec{c}$, centrés en position $(1/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4)$ du plan de base. Les distances entre chaînes sont de 5 Å environ. Une projection de la structure du composé du néodyme suivant l'axe $[110]$ est donnée en figure I-4. Les chaînes de néodyme et les tétraèdres de fer forment des empilements, imbriqués le long de l'axe $\vec{c}$, de périodicités différentes. La composition chimique varie d'un composé à l'autre. On peut l'écrire sous la forme $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ où $1+\epsilon = c_{FeB}/c_R$ (tableau I-1).

I-2-3 - Indexation dans un groupe d'espace unique

L'analyse ci-dessus révèle que la structure cristallographique des composés considérés est formée de deux réseaux interpénétrés, avec des périodicités différentes le long de l'axe $\vec{c}$. Si les paramètres c_{FeB} et c_R sont indépendants, il n'est pas possible de définir une maille finie décrivant la structure dans son ensemble. Cependant pour tous les composés, il apparaît qu'aux incertitudes expérimentales près, les paramètres de maille sont tels que :

$$m c_R = p c_{FeB} \quad (I-1)$$

où m et p sont des entiers naturels (tableau I-1). Ce résultat suggère que les deux sous-réseaux sont commensurables. la structure peut alors être décrite dans une maille plus grande de paramètre $c = m c_R = p c_{FeB}$. Une raie indexée (hkl) dans le sous-réseau de fer-bore s'indexe dans la grande maille (h,k,pl) . De même une raie (hkl) du sous-réseau de terre rare s'indexe (h,k,ml) . Les règles d'existence déduites de celles existant dans chaque sous-réseau sont :

$$hk0 : h+k \text{ pair}$$

(I-2)

$$001 : l \text{ pair.}$$

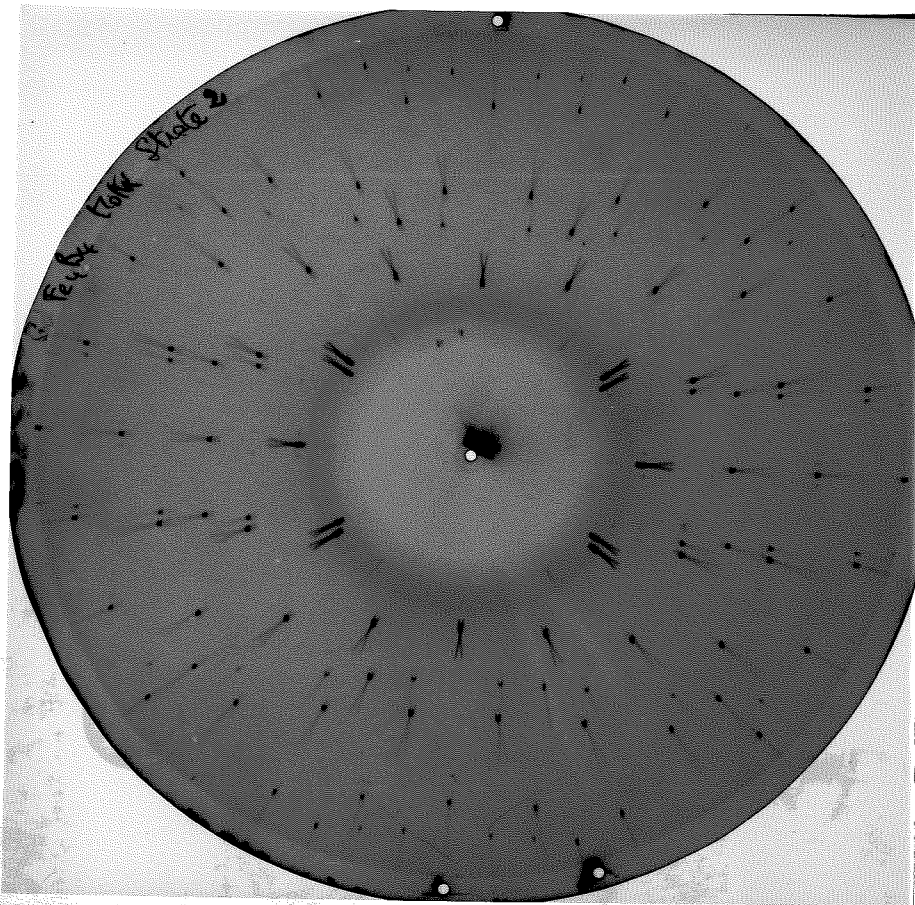
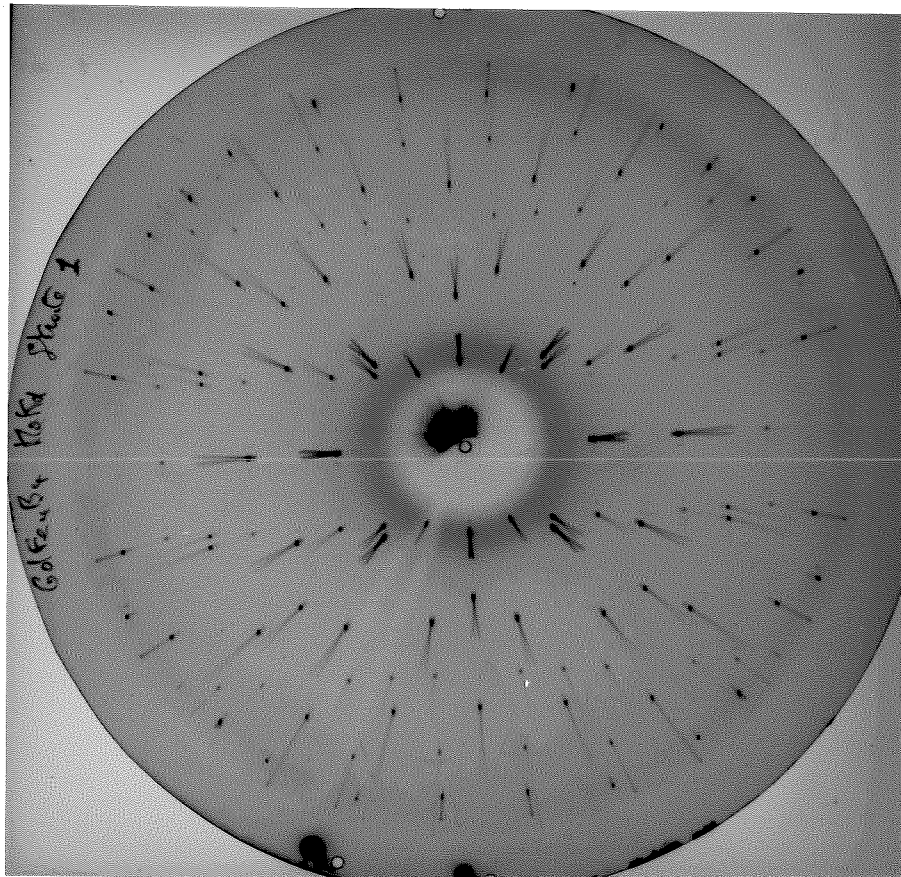


Figure I-5 : Clichés de précession du composé $\text{Gd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ décrivant les strates $h = 1$ et $h = 2$ du réseau réciproque.

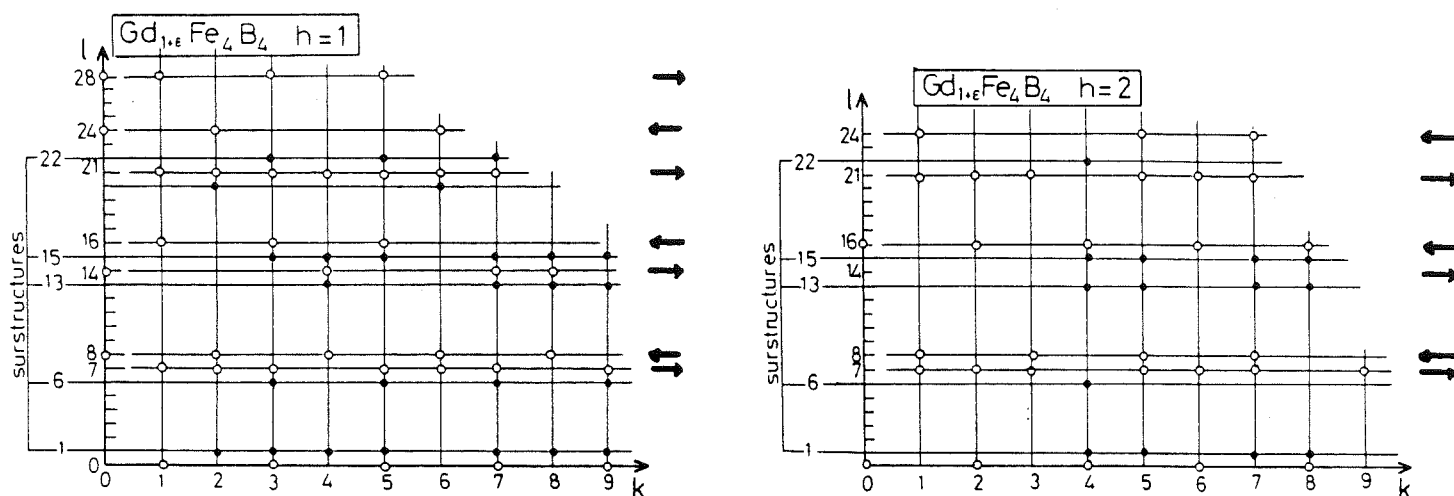


Figure I-5' : Indexation dans le groupe d'espace Pccn des clichés de précession du composé $Gd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ représentant les strates $h = 1$ et $h = 2$. Les cercles blancs représentent les raies principales du sous-réseau de fer-bore (lignes →) et du sous-réseau de gadolinium (lignes +). Les raies de surstructure sont représentées par des cercles noirs.

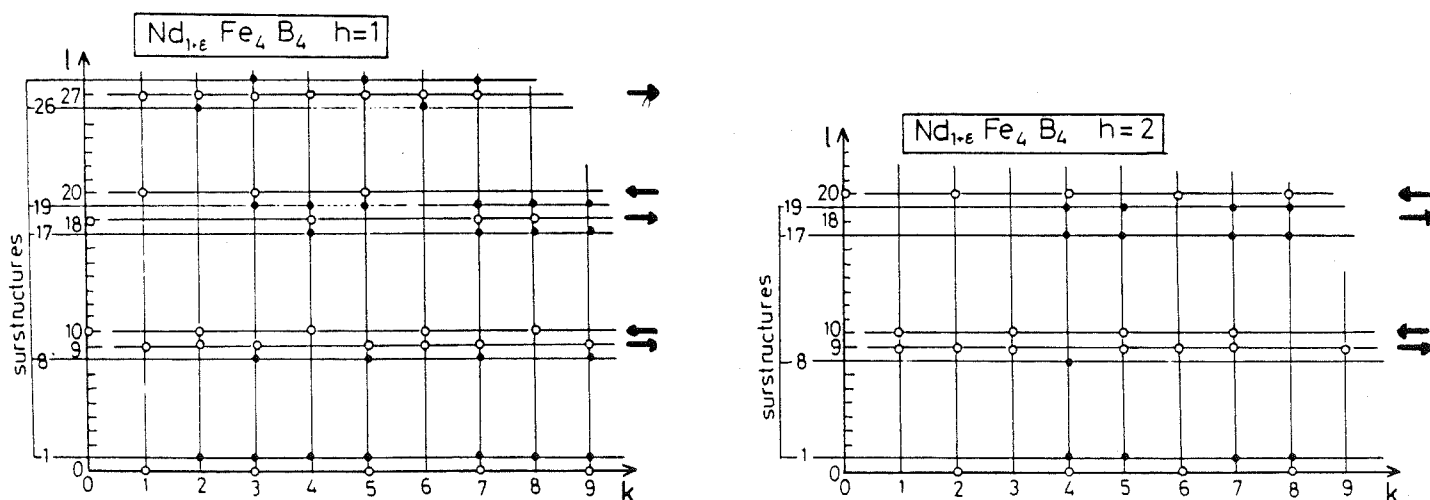


Figure I-5'' : Indexation dans le groupe d'espace Pccn des clichés de précession du composé $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ représentant les strates $h = 1$ et $h = 2$. Les cercles blancs représentent les raies principales du sous-réseau de fer-bore (lignes →) et du sous-réseau de néodyme (lignes +). Les raies de surstructure sont représentées par des cercles noirs.

Une troisième règle peut être déduite, dépendant de la parité de m

$$\begin{aligned} hkl : \quad & l \text{ pair si } m \text{ est pair} \\ & h+k+l \text{ pair si } m \text{ est impair.} \end{aligned} \quad (I-3)$$

Le groupe d'espace est alors [GUI 64] :

- Pccn si m est pair (La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy) : les atomes de fer et de bore sont respectivement distribués sur p sites 8e, les atomes de terres rares sur $m/2$ sites 4d,
- $P4_2/n$ si m est impair (Ce, Ho, Er, Tm, Lu) : les atomes de fer et bore sont respectivement distribués sur p sites 8g, ceux de terres rares sur $(m-1)/2$ sites 4f et un site 2a.

I-3 - RAIES DE SURSTRUCTURE : INTERACTION ENTRE LES DEUX SOUS-RESEAUX

I-3-1 - Clichés de précession

Des clichés de précession des composés du néodyme et du gadolinium décrivant les plans du réseau réciproque $h = 1$ et $h = 2$ sont présentés sur la figure I-5. Toutes les réflexions intenses s'indexent dans le modèle de structure décrit ci-dessus. Les raies $l = pn$ (indiquées par le signe $\rightarrow$ sur le schéma adjoint à chaque cliché) sont relatives au sous-réseau de fer-bore. Les raies $l = mn$ (signe $\leftarrow$) sont relatives au sous-réseau de terre rare. En outre, sur ces clichés volontairement surexposés, des raies supplémentaires de faible intensité sont visibles ; elles apparaissent en $l = pn + 1$. Cette indexation illustre une propriété très importante de ces clichés : l'écart entre les lignes de ces raies supplémentaires et les lignes $l = pn$ caractéristiques du sous-réseau de fer-bore, évolue en fonction de la terre rare alliée ; il est égal à l'écart entre les lignes $l = p$ et $l = m$ des sous-réseaux de fer-bore et de terre rare respectivement. Ainsi, les raies supplémentaires sont des raies de surstructure résultant d'une interaction entre les deux sous-réseaux ; elles peuvent s'indexer $(h, k, l_{FeB} + c_R^*)$: le sous-réseau de fer-bore admet une distorsion périodique, déterminée par le sous-réseau de terre rare ; le vecteur de propagation τ est égal à c_R^* .

I-3-2 - Caractérisation de la modulation

Les intensités des raies de surstructure, mesurées sur un film de précision ont été classées en 4 catégories : m = moyenne, f = faible, tf = très faible, - = inexistant (tableau I-3). L'analyse de ces intensités permet de déterminer la nature de la modulation de type soit longitudinal, soit transversal. Une modulation longitudinale admet les positions atomiques suivantes :

$$\vec{R} = (x_0, y_0, z_0 + \delta \cos(2\pi r z_0 + \Phi_z)) \quad (I-4)$$

$\vec{R}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ représente la position atomique moyenne telle qu'elle a été affinée précédemment. Φ_z est un facteur de phase à déterminer. Le facteur de structure de l'atome considéré s'écrit :

$$F = \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{R}) \quad (I-5)$$

où $\vec{H} = (hkl)$. En effectuant un développement limité de z autour de z_0 ,

$$F = \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{R}_0) \cdot (1 + 2\pi i l \delta \cos[2\pi r z + \Phi_z]) \quad (I-6)$$

soit :

$$F = \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{R}_0) + \pi i l \delta e^{i\Phi_z} \exp[2\pi i (\vec{H} + \vec{\tau}) \cdot \vec{R}_0] + \pi i l \delta e^{-i\Phi_z} \exp[2\pi i (\vec{H} - \vec{\tau}) \cdot \vec{R}_0] \quad (I-7)$$

Le premier terme correspond à la réflexion (hkl) relative à la position moyenne des atomes, les deux derniers représentent les raies de surstructure respectivement en $(h, k, l - \tau)$ et $(h, k, l + \tau)$ associés à la modulation des positions atomiques. L'intensité de ces raies $(h, k, l + \tau)$ est proportionnelle à l^2 .

Une modulation transversale admet les positions atomiques suivantes :

$$\vec{R} = (x_0 + \delta \cos[2\pi i r z_0 + \Phi_x], y_0 + \delta \cos[2\pi i r z_0 + \Phi_y], z_0) \quad (I-8)$$

d'où :

$$F = \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{R}_0) + \pi i (h e^{i\Phi_x} + k e^{i\Phi_y}) \delta \exp[2\pi i (\vec{H} + \vec{\tau}) \cdot \vec{R}_0] + \pi i (h e^{-i\Phi_x} + k e^{-i\Phi_y}) \delta \exp[2\pi i (\vec{H} - \vec{\tau}) \cdot \vec{R}_0] \quad (I-9)$$

$\text{Ce}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$:1=	2 or 2	15	32	36	49	53
$\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4, \text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$:1=	1 or 1	8	17	19	26	28
$\text{Gd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$:1=	1 or 1	6	13	15	20	22

h	k	obs calc		obs calc		obs calc		obs calc		obs calc		obs calc	
0	2	-	0	f	26	-	0	-	0	-	0	f	26
0	6	-	0	m	230	-	0	-	0	-	0	m	230
1	2	f	2	-	0	-	2	-	2	f	12	-	0
1	3	f	12	f	26	-	8	f	12	-	0	f	26
1	4	f	26	-	0	f	36	f	26	-	3	-	0
1	5	f	12	f	26	-	8	f	12	-	0	f	26
1	6	-	2	-	0	-	2	-	2	m	116	-	0
1	7	m	48	m	100	tf	32	m	48	-	0	m	100
1	8	m	100	-	0	m	134	m	100	-	3	-	0
1	9	m	48	m	100	tf	32	m	48	-	0	m	100
2	4	m	48	f	26	f	36	m	48	-	0	f	26
2	5	m	40	-	0	m	53	m	40	-	12	-	0
2	7	m	78	-	0	m	109	m	70	-	12	-	0
2	8	m	100	-	6	m	130	m	100	-	0	-	6

T A B L E A U I-3

Intensité des raies de surstructure observées dans différents composés $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$

(m = moyenne, f = faible, tf = très faible, - = inexistant)

et calculées avec la relation (I-7) compte tenu de $r = c_R^*$ et des facteurs de phase donnés dans le tableau I-4.

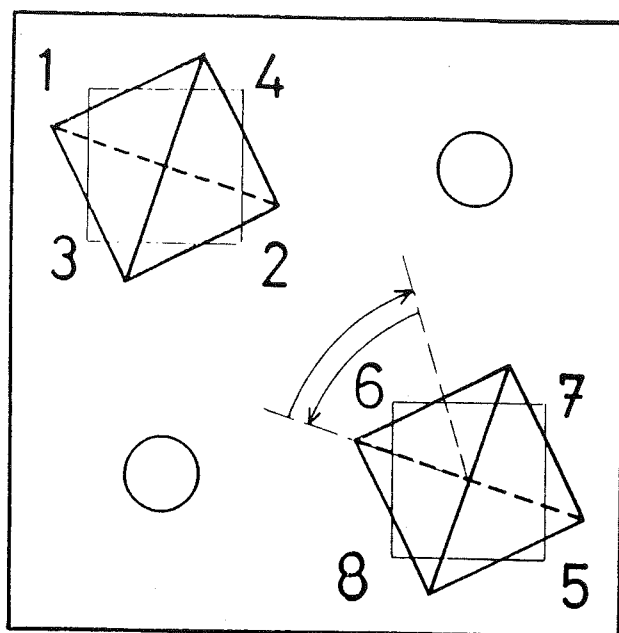


Figure I-6 : Représentation schématique de l'oscillation des tétraèdres de fer autour de l'axe $\vec{c}$ dans les composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$.

T A B L E A U I-4

Facteurs de phase ϕ_x^i et ϕ_y^i de chacun des 8 atomes de fer du sous-réseau de fer-bore (le nombre i correspond à celui défini sur la figure I-6)

$i =$	1	2	3	4	5	6	7	8
$a_x^i =$	0	Π	Π	0	0	Π	Π	0
$\phi_y^i =$	Π	0	Π	0	Π	0	Π	0

Les intensités des raies de surstructure $(h,k,l+\tau)$ sont proportionnelles au carré de combinaisons linéaires de h et k .

L'examen des intensités des raies de surstructure indique que celles-ci sont fonction de h^2 , k^2 , hk mais non de l^2 (voir tableau I-3). Ceci signifie que la modulation des positions atomiques est de type transversal. Dans une première analyse, nous n'avons considéré que les atomes de fer dont le facteur de diffusion est bien supérieur à celui des atomes de bore. La comparaison détaillée des intensités observées et calculées pour différents jeux des phases (ϕ_x^i, ϕ_y^i) , $1 \leq i \leq 8$, de chacun des 8 atomes de fer génériques permet de comprendre l'effet de la modulation. Nous nous sommes a priori limités aux valeurs de phases suivantes 0 , $\pi/2$, π et $3\pi/2$. Seuls deux ensembles de phases sont compatibles avec les règles d'existence pour les raies observées. L'analyse détaillée des intensités permet de déterminer les 8 valeurs de couples $\phi_x^i \phi_y^i$ reportées dans le tableau I-4. La modulation associée correspond à une oscillation des tétraèdres de fer autour de l'axe $\vec{c}$ comme le montre la figure I-6. Les nouvelles positions atomiques déduites restent compatibles avec une description de la structure dans les groupes d'espace $Pccn$ et $P4_2/n$ dans lesquels la structure a été initialement décrite sans tenir compte de la modulation.

I-3-3 - Affinement final de la structure des composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ($R = Nd, Gd$)

L'examen des raies de surstructure décrit dans le paragraphe précédent permet une analyse quantitative de la modulation des tétraèdres de fer. L'amplitude de cette modulation, caractérisée par le paramètre δ , peut être déduite de la comparaison des intensités des raies de surstructure et de celles des raies principales. L'ensemble des raies a été mesuré sur le diffractomètre 4-cercles ENRAF NONIUS. La valeur de δ déduite de l'affinement est $\delta = 0,012$ ($\delta a = 0,085 \text{ \AA}$) pour le composé du néodyme. Les positions atomiques sont données dans le tableau I-5. A la modulation des positions x_{Fe} et y_{Fe} correspond une rotation des tétraèdres de fer d'un angle de $11,6^\circ$. Une modulation semblable des atomes de bore est déduite de l'affinement. Les autres positions atomiques sont identiques, à la précision des mesures près, à celles déduites des affinements séparés décrits précédemment. Dans le composé du gadolinium, δ est égal à $0,013$ ($\delta a = 0,093 \text{ \AA}$). Les positions atomiques et les distances interatomiques sont données dans les tableaux I-6 et I-7 respectivement. La figure I-7 montre une projection en perspective de la structure de ce composé.

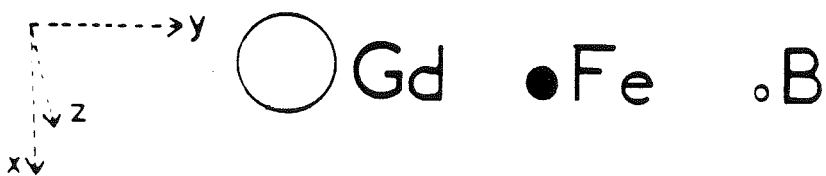
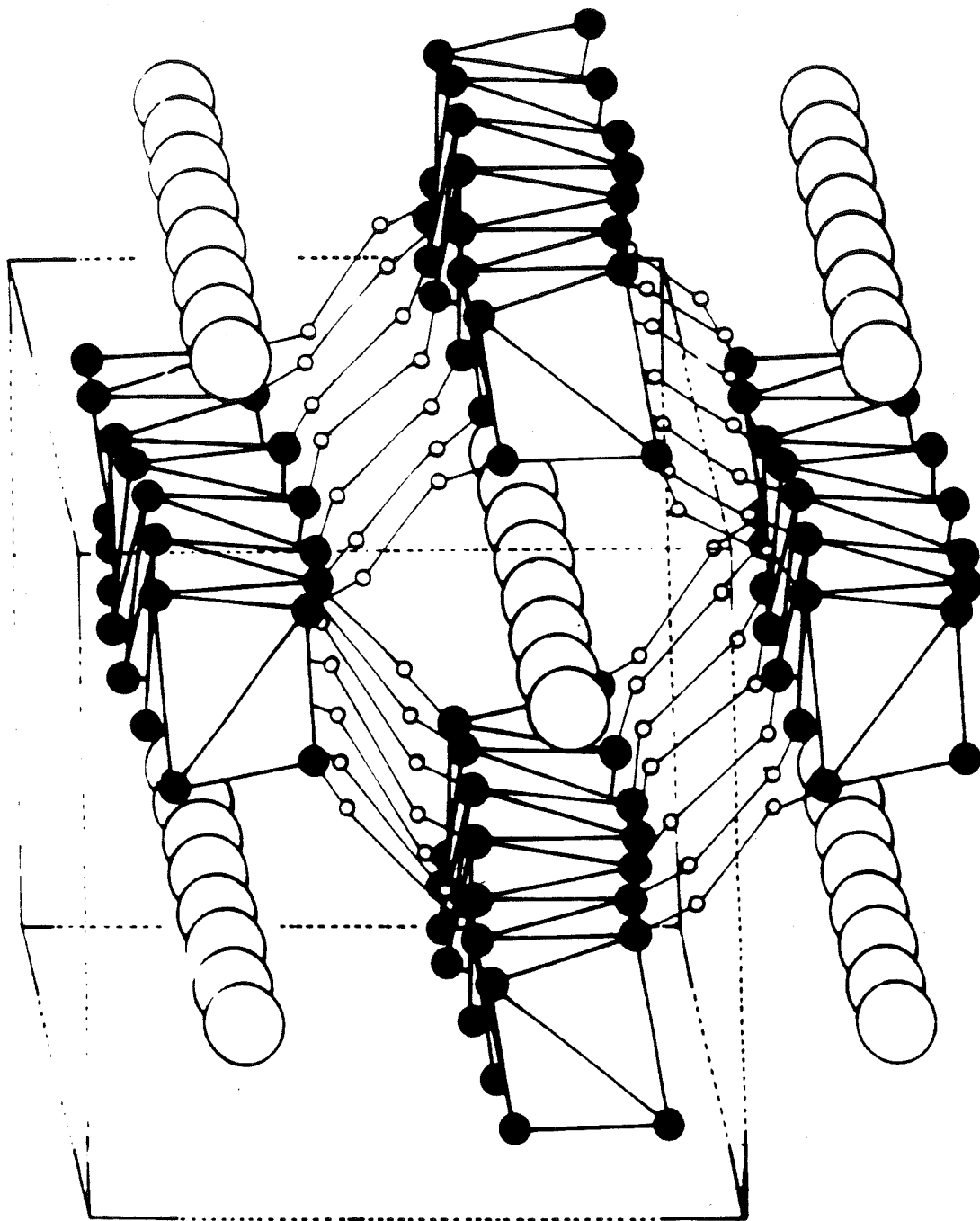


Figure I-7 : Projection en perspective de la structure du composé $\text{Gd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Le volume de la maille orthorhombique est tracé en traits pointillés.

T A B L E A U I-5

Positions atomiques dans le groupe d'espace Pccn
pour le composé $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$.

	x	y	z
Nd1	0.2500	0.7500	0.0750
Nd2	0.2500	0.7500	0.1750
Nd3	0.2500	0.7500	0.2750
Nd4	0.2500	0.7500	0.3750
Nd5	0.2500	0.7500	0.4750
Fe1	0.1367	0.1173	0.0149
Fe2	0.1390	0.1150	0.1261
Fe3	0.1356	0.1184	0.2372
Fe4	0.1284	0.1256	0.3482
Fe5	0.1203	0.1337	0.4594
Fe6	0.1155	0.1385	0.5705
Fe7	0.1160	0.1380	0.6816
Fe8	0.1217	0.1323	0.7927
Fe9	0.1299	0.1241	0.9039
B1	0.0564	0.0796	0.0710
B2	0.0572	0.0788	0.1821
B3	0.0630	0.0730	0.2932
B4	0.0712	0.0648	0.4043
B5	0.0779	0.0581	0.5154
B6	0.0809	0.0551	0.6265
B7	0.0765	0.0595	0.7376
B8	0.0690	0.0671	0.8487
B9	0.0610	0.0749	0.9598

T A B L E A U I-6

Positions atomiques dans le groupe d'espace Pccn

pour le composé $\text{Gd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$.

	x	y	z
Gd1	0.2500	0.7500	0.0937
Gd2	0.2500	0.7500	0.2187
Gd3	0.2500	0.7500	0.3437
Gd4	0.2500	0.7500	0.4687
Fe1	0.1367	0.1159	0.0185
Fe2	0.1389	0.1137	0.1611
Fe3	0.1311	0.1215	0.3049
Fe4	0.1191	0.1335	0.4491
Fe5	0.1133	0.1393	0.5905
Fe6	0.1165	0.1361	0.7330
Fe7	0.1276	0.1250	0.8770
B1	0.0541	0.0799	0.0914
B2	0.0578	0.076D2	0.2343
B3	0.0684	0.0656	0.3772
B4	0.0780	0.0560	0.5200
B5	0.0793	0.0547	0.6629
B6	0.0714	0.0626	0.8057
B7	0.0601	0.0739	0.9486

T A B L E A U I-7

Distances interatomiques dans le composé $Gd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ (en Å). Les plus courtes distances Fe-Fe, Gd-Gd et B-B ne sont données que pour l'atome 1. Pour les autres atomes, elles sont similaires. Les distances interatomiques données dans ce tableau correspondent à $d(Fe-Gd) < 3,75 \text{ Å}$, $d(B-Gd) < 3,6 \text{ Å}$ et $d(Fe-B) < 2,15 \text{ Å}$

Fe1-Fe1	2.476	Fe1-Gd4	2.907	B1-Gd1	2.706	B1-Fe2	2.011
Fe4	2.565	Gd1	3.042	Gd4	2.955	Fe5	2.024
Fe4	2.595	Gd1	3.394	Gd3	3.030	Fe1	2.091
Fe5	2.623	Fe2-Gd3	2.909	B2-Gd2	2.703	B2-Fe3	2.023
Fe5	2.647	Gd2	3.109	Gd2	2.804	Fe6	2.071
		Gd1	3.253	Gd3	3.280	Fe2	2.097
Gd1-Gd2	3.416	Fe3-Gd2	2.908	B3-Gd1	2.714	B3-Fe4	2.054
Gd4	3.416	Gd3	2.948	Gd3	2.726	Fe3	2.063
		Gd2	3.621	Gd4	3.584	Fe5	2.123
B1-B7	1.738	Fe4-Gd4	2.907	B4-Gd4	2.705	B4-Fe5	2.029
		Gd1	2.969	Gd4	2.845	Fe4	2.034
		Gd4	3.535	Gd1	3.191	Fe1	2.056
		Fe5-Gd1	2.911	B5-Gd3	2.706	B5-Fe6	2.017
		Gd4	3.129	Gd2	2.896	Fe2	2.031
		Gd3	3.226	Gd1	3.105	Fe5	2.080
		Fe6-Gd2	2.907	B6-Gd2	2.707	B6-Fe7	2.036
		Gd2	3.011	Gd3	2.743	Fe6	2.078
		Gd3	3.423	Gd2	3.478	Fe2	2.137
		Fe7-Gd1	2.917	B7-Gd4	2.704	B7-Fe1	2.007
		Gd3	2.926	Gd1	2.767	Fe7	2.046
		Gd4	3.744	Gd4	3.381	Fe4	2.105

Dans une étude indépendante, Braun et al ont récemment analysé la structure des composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ [BRA 82]. Ils ont en particulier obtenu une détermination précise de la structure du composé $Sm_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ [BEZ 85]. Leurs résultats sont en accord essentiel avec ceux décrits dans notre étude. Le paramètre δ caractérisant la modulation des atomes de fer vaut $\delta = 0,014$.

I-4 - DISCUSSION

L'examen des distances interatomiques permet de comprendre les particularités des structures des composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$. Considérons tout d'abord le sous-réseau fer-bore. Les distances fer-fer premiers voisins dans une chaîne de tétraèdres sont des distances de contact (2,5 Å) et les liaisons entre chaînes sont associées à de courtes distances ($d_{Fe-B} = 2,01$ Å ; $d_{BB} = 1,74$ Å). Ainsi, le sous-réseau fer-bore forme un arrangement à trois dimensions. Les atomes de terre rare occupent les colonnes libres parallèles à l'axe $\vec{c}$ dans cet arrangement. Le long d'une chaîne de terres rares les distances interatomiques sont des distances de contact ($d = 3,5$ Å). Au contraire, les distances terre rare-terre rare entre chaînes sont de 5 Å. La cohésion des composés est assurée dans le plan de base par des distances de contact entre atomes de fer et de terres rares. L'environnement des atomes de terre rare est formé par 8 atomes de fer distribués dans quatre plans perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$. Dans cette hypothèse nous avons calculé la distance interatomique moyenne entre atomes de terres rares et de fer, $\overline{d_{R-Fe}}$, pour tout décalage possible le long de l'axe $\vec{c}$ entre les colonnes de fer-bore et les chaînes de terres rares (figure I-8). $\overline{d_{R-Fe}}$ évolue faiblement entre 3,02 Å et 3,05 Å. Des périodicités différentes pour chacun des deux sous-réseaux peuvent alors se développer. L'énergie de liaison entre atomes de fer et terres rares ne dépend que faiblement des positions atomiques respectives le long de l'axe $\vec{z}$. La différence entre les évolutions des paramètres c_{Fe-B} et c_R à travers la série des composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ (figure I-2) est en accord avec la description ci-dessus. Le paramètre c_R suit la contraction des lanthanides. Au contraire le paramètre c_{FeB} croît très faiblement lorsque le rayon atomique de la terre rare alliée décroît. En effet, une décroissance du paramètre a résulte de la loi de contraction des lanthanides ; à la décroissance associée de la distance fer-fer dans le plan de base correspond une augmentation du paramètre c_{Fe-B} qui tend à maintenir constant le volume occupé par un tétraèdre d'atomes de fer.

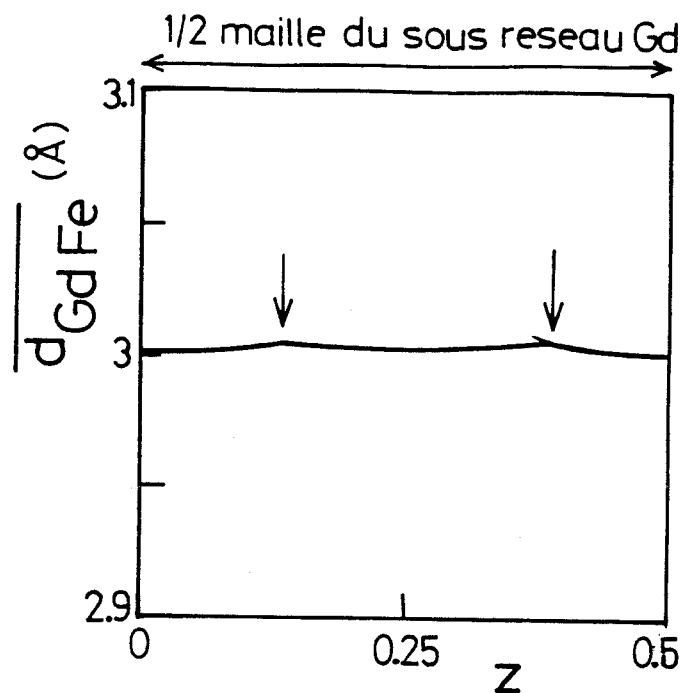


Figure I-8 : Distance moyenne terre rare-fer dans le composé $Gd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ en fonction d'un décalage d'origine entre les deux sous-réseaux suivant c. Les flèches indiquent les positions des plans de fer déduites de l'affinement.

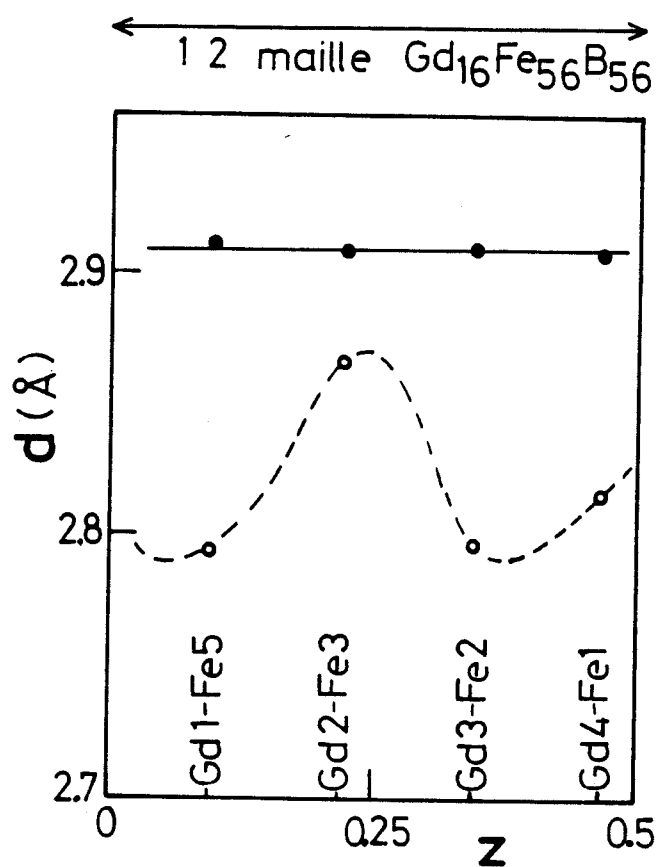


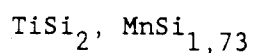
Figure I-9 : Distances Gd-Fe premiers voisins dans le composé $Gd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$.
 - en traits pointillés : sans tenir compte de la modulation ($\delta = 0$)
 - en trait plein : en tenant compte de la modulation ($\delta = 0,013$).

L'origine de la modulation des tétraèdres de fer dans les composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ s'interprète dans une discussion détaillée des distances interatomiques terre rare-fer. La figure I-9 montre l'évolution de la distance d_{R-Fe} la plus courte pour les différents atomes de terre rare le long d'une chaîne dans le composé $Gd_2Fe_7B_7$. La courbe pointillée correspond au modèle décrit dans le paragraphe I-1-2 qui ne prend pas en compte la modulation. La plus courte distance d_{RFe} varie entre 2,79 Å et 2,91 Å. La ligne continue représente la variation de d_{R-Fe} tenant compte de la modulation : d_{R-Fe} est constant aux incertitudes expérimentales près. La modulation permet donc une minimisation de l'énergie de liaison entre les deux sous-réseaux au détriment de l'énergie de cohésion du sous-réseau fer-bore.

La structure des composés RCo_4B_4 [KUZ 78] ($R = La, Pr, Nd, Sm$) de type $NdCo_4B_4$ peut être décrite de manière similaire à celle des composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$. Les deux sous-réseaux Co-B et R correspondent respectivement aux sous-réseaux Fe-B et R des alliages RCo_4B_4 . Cependant les périodicités c_{Co-B} et c_R sont égales. Comme le montre la figure I-2, le paramètre c est à peu près constant à travers la série RCo_4B_4 , c'est donc le réseau Co-B qui impose la périodicité de la terre rare le long de l'axe $\vec{c}$. D'une part, les atomes de cobalt étant plus petits que les atomes de fer, le paramètre de ce sous-réseau le long de l'axe $\vec{c}$ est de 3,8 Å, légèrement plus proche du paramètre c_R que dans les composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ où il vaut 3,9 Å. D'autre part, la différence d'électronégativité entre atomes de cobalt et de terre rare est plus forte que celle entre atome de fer et de terre rare. Cette propriété est illustrée par le plus grand nombre de composés R-Co que de composés R-Fe. En raison de la forte interaction entre les atomes de terre rare et de cobalt, les chaînes de terres rares se dilatent pour faire correspondre le paramètre c_R au paramètre c_{Co-B} . Lorsque l'atome de terre rare devient trop petit, l'augmentation de la distance terre rare-terre rare le long d'une chaîne devient trop importante : la phase de type $NdCo_4B_4$ n'existe pas à partir du gadolinium.

Des ordres à longue distance entre deux arrangements périodiques ont été précédemment observés dans les composés de type TSi_{2-x} et TGe_{2-x} ($T = Ti, V, Cr, Mn, Mo$) appartenant aux phases dites de "Nowotny en cheminée" [SCH 63, NOW 67]. Les structures de ces composés sont quadratiques ; elles consistent en un empilement le long de l'axe $\vec{c}$ d'atomes de métal de transition. Les colonnes laissées vacantes sont occupées par des chaînes de silicium ou germanium dont la périodicité le long de l'axe $\vec{c}$ diffère de celle des atomes de métal de transition. Une périodicité de 112 Å a ainsi été observée dans le composé $MnSi_{2-x}$. Comme dans les composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ des raies de structure apparaissent. Elles caractérisent une modulation le

long de l'axe $\vec{c}$ des atomes de silicium (ou germanium) qui se déplacent pour se placer à égale distance des deux atomes de métaux de transition proches voisins. Les différents composés observés correspondent aux stoechiométries



et



La variation de composition chimique est due à un effet électronique [NOW 67]. En effet, chaque atome de transition n'apporte pas le même nombre d'électrons de valence. La composition chimique est telle que, pour chaque atome de silicium ou germanium, ce nombre soit fixe. Cette propriété distingue les composés appartenant aux phases de Nowotny des composés de type $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Dans ces derniers, le nombre d'électrons apporté par chaque atome de terre rare est le même (cérium excepté). L'ordre à longue distance entre les arrangements de terre rare et de fer ne peut être d'origine électronique, il résulte de l'effet stérique décrit précédemment.

C H A P I T R E I I

PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$

II-1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Des échantillons polycristallins des composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ avec $R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy$ ont été préparés par fusion à l'arc suivie d'un recuit à $900^\circ C$ pendant 12 heures. En raison de la fusion péritectique, il n'a jamais été possible d'obtenir des échantillons monophasés. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons contenant en impureté la seule phase $R_2Fe_{14}B$ à un taux, déduit des analyses magnétiques, pouvant atteindre 10 %. Les mesures de températures de Curie ont été réalisées sur des échantillons en poudre libre. Un monocristal du composé $Nd_5Fe_{18}B_{18}$ obtenu par tirage selon la méthode Czokralski a également été étudié. Après découpe par électroérosion, le cristal de dimensions $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$ a été orienté par diffraction de rayons X selon la méthode de Laue. Les mesures magnétiques ont été effectuées dans une bobine supraconductrice produisant un champ maximum de 7,6 T dans une gamme de températures de 1,5 K à 300 K (l'appareillage est décrit dans la partie A, paragraphe II-1).

II-2 - CARACTERISATION MAGNETIQUE DES COMPOSES $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ POLYCRISTALLINS

Les composés formés avec les éléments de terres rares non magnétiques (Y, La) et le cérium présentent au-dessus de 1,5 K une susceptibilité de l'ordre de 10^{-3} (SI) dépendant peu de la température. Un tel comportement suggère que ces composés sont des paramagnétiques de Pauli, les atomes de fer ne portant pas de moment magnétique permanent. Une aimantation spontanée est observée à 1,5 K pour les composés du praséodyme au dysprosium. Elle caractérise un ordre de type ferro- ou ferrimagnétique. Le tableau II-1 donne la valeur de l'aimantation spontanée M_s après correction de la contribution de la phase $R_2Fe_{14}B$ en impureté. M_s vaut $14,2 \mu_B$

T A B L E A U II-1

Valeur de la température de Curie et de l'aimantation spontanée dans quelques composés $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$. La valeur de l'aimantation spontanée de l'ion libre $g_J J \mu_B$ est également donnée.

R	Y	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Dy
T_c (K)	-	-	< 1,5	3	14	21	12
M_s (μ_B)	-	-	-	1,5	2,25	7,1	5,7
$g_J J \mu_B$	0	0	1,2	3,2	3,27	7	10

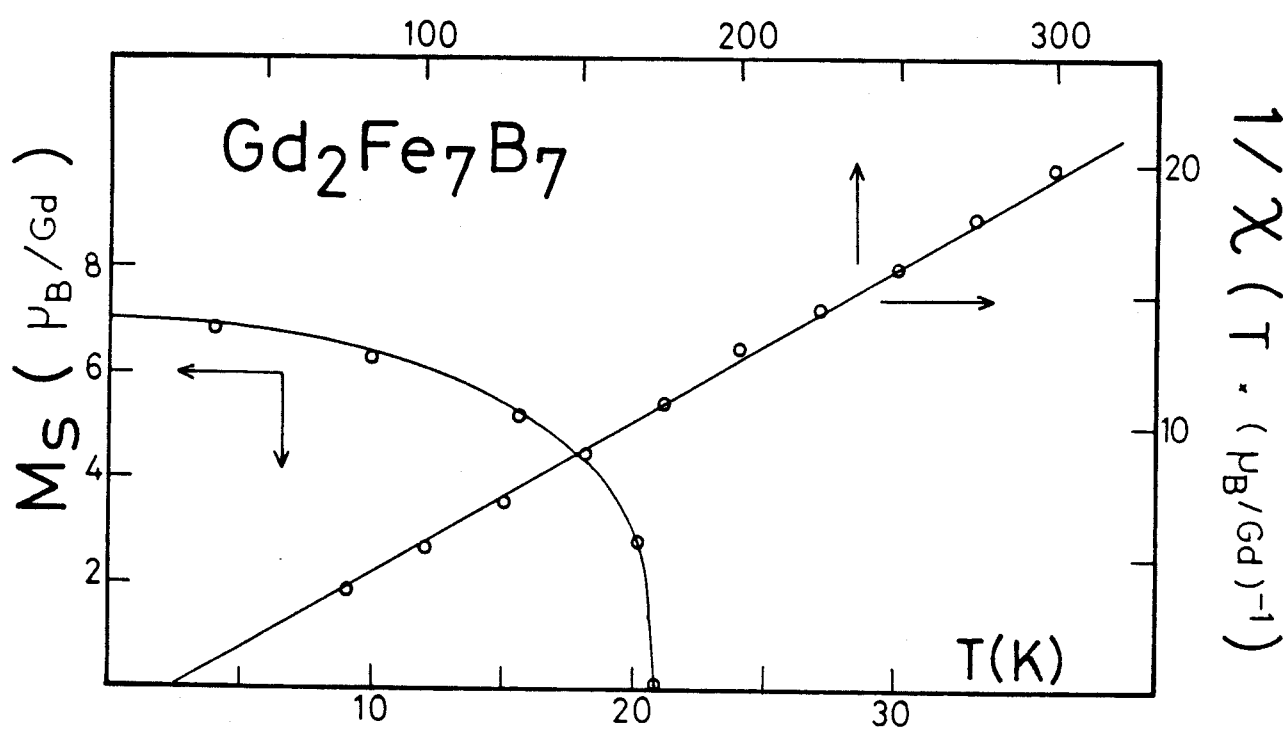


Figure II-1 : Variations thermiques expérimentales et calculées de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique dans le composé $Gd_2Fe_7B_7$.

par formule dans le composé $Gd_2Fe_7B_7$. Cette valeur suggère d'une part un ordre ferro-magnétique colinéaire entre atomes de gadolinium, d'autre part que le moment magnétique induit sur les terres rares par interaction R-Fe est très faible. Dans les autres composés, la valeur de M_s à 1,5 K est inférieure à celle déduite de l'aimantation maximale de l'ion R^{3+} , $g_J J \mu_B$. Cette réduction peut être attribuée à des effets de champ cristallin importants.

La température d'ordre des différents composés a été déduite de l'anomalie de susceptibilité mesurée dans un champ de 100 Oe (tableau II-1). Elle est maximale pour le composé $Gd_2Fe_7B_7$ et suit approximativement la loi de De Gennes caractérisant des interactions magnétiques entre spins d'atomes de terres rares.

La variation thermique de l'aimantation spontanée du composé $Gd_2Fe_7B_7$ est présentée sur la figure II-1. Elle s'interprète dans un modèle de champ moléculaire avec une constante de champ moléculaire $n_{Gd-Gd} = 1,61 \cdot 10^{24}$ ($\mu_0 H_{mol} = 11,8$ T).

II-3 - ETUDE DU MONOCRISTAL $Nd_5Fe_{18}B_{18}$

La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué suivant les trois directions cristallographiques principales du monocristal de $Nd_5Fe_{18}B_{18}$ à 4,2 K est présentée sur la figure II-2. L'axe [110] est de plus facile aimantation. Lorsque le champ est appliqué suivant cette direction, une forte susceptibilité caractérisant un déplacement de parois est observée jusqu'à un champ de l'ordre de 0,2 T. Dans ce champ une aimantation spontanée de $11,2 \mu_B$ par formule est mesurée, soit $2,25 \mu_B$ par atome de néodyme. En champ plus intense l'aimantation tend à se saturer, une susceptibilité significative ($9 \cdot 10^{-4}$ SI) subsiste dans le champ maximal utilisé, 7,6 T. Suivant la direction [100], l'aimantation spontanée vaut $8,3 \mu_B$ /formule, en accord avec la règle des phases :

$$M_s^{[110]} / M_s^{[100]} = 1,35 \approx \sqrt{2} \quad (II-1)$$

L'axe [001] est de plus difficile aimantation. Dans 7,6 T, l'aimantation n'atteint que $0,8 \mu_B$ /formule caractérisant ainsi une très forte anisotropie. Une analyse semi-quantitative de ces propriétés peut être obtenue en première approximation par un Hamiltonien de champ cristallin simplifié, identique pour tous les atomes de terres rares dans la maille :

$$CF = B_{20} O_{20} + B_{22}^C O_{22}^C + B_{22}^S O_{22}^S + \dots \quad (II-2)$$

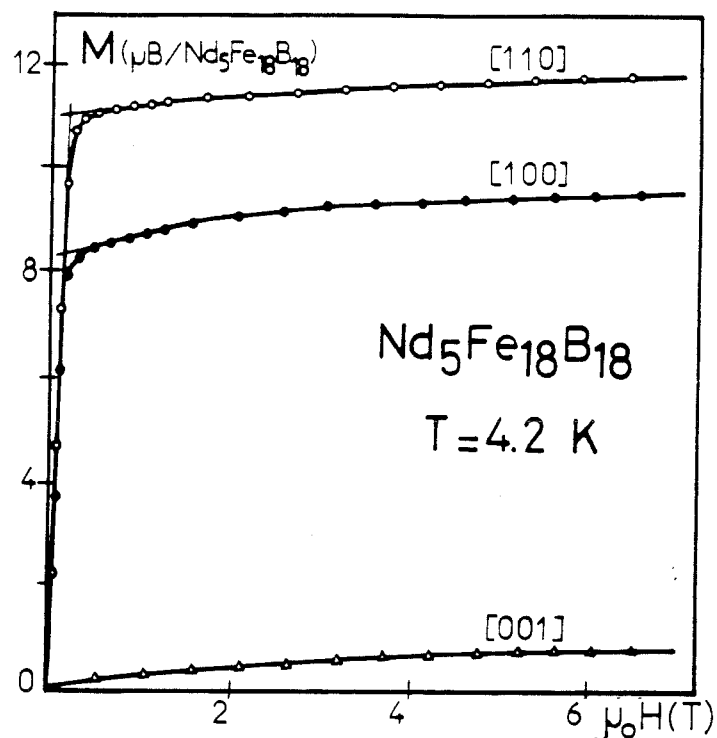


Figure II-2 : Courbes d'aimantation d'un monocristal du composé $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$ mesurées suivant les axes $[110]$, $[100]$ et $[001]$ à 4,2 K.

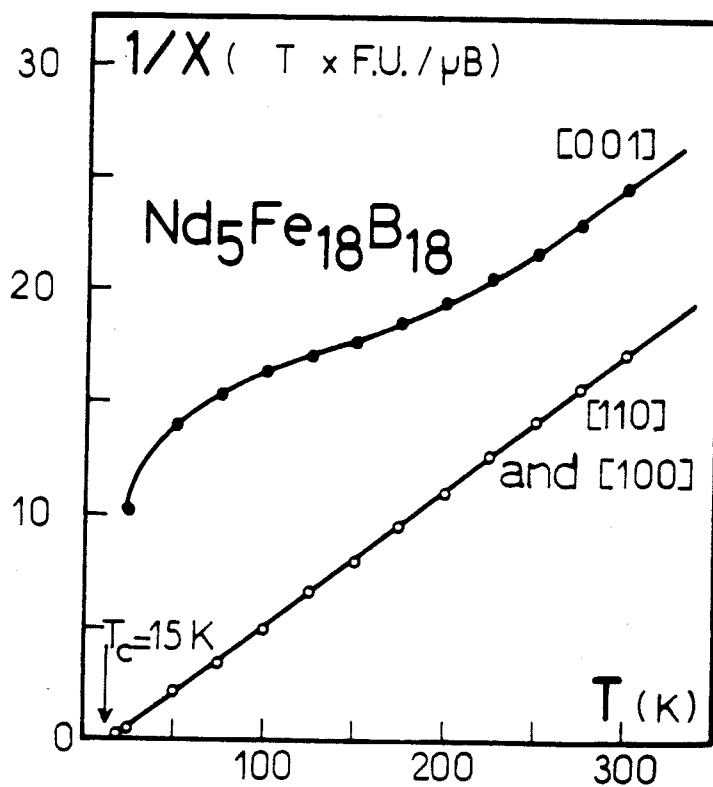


Figure II-3 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique mesurée suivant les axes $[110]$, $[100]$ et $[001]$ dans un monocristal du composé $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$.

L'analyse des mesures de susceptibilité dans l'état paramagnétique permet d'évaluer l'intensité des termes d'ordre 2 (figure II-3). L'inexistence d'anisotropie entre les axes [100] et [010] signifie que $B_{22}^c = 0$ et $B_{22}^s = 0$; la différence d'ordonnée à l'origine des courbes $\chi^{100}(T)$ et $\chi^{001}(T)$ permet de déduire $B_{20} = 2,06$ K. A 0 K, dans l'état d'ordre magnétique, la diagonalisation de l'Hamiltonien en ne considérant que les interactions d'échange $n_{R-R}g_J\langle J \rangle \mu_B J$ et les termes d'ordre 2 du champ cristallin conduit à la valeur de l'aimantation spontanée par atome de néodyme $M_s = 2,9 \mu_B$. Cette valeur calculée est inférieure à la valeur obtenue pour l'ion libre $g_J J \mu_B = 3,27 \mu_B$, mais supérieure à la valeur expérimentale, à 1,5 K, de $2,25 \mu_B$. Cette propriété indique l'influence des termes d'ordre supérieur à 2 de l'Hamiltonien de champ cristallin. De même l'anisotropie calculée en ne considérant que les termes d'ordre 2, est inférieure à l'anisotropie observée entre l'axe $\vec{c}$ et le plan de base (figure II-2).

C O N C L U S I O N

Dans le cadre de ce travail, les propriétés magnétiques des aimants frittés Nd-Fe-B ont été analysées. Un modèle phénoménologique a été proposé, qui permet de rendre compte de l'ensemble des propriétés observées. Le retournement de l'aimantation sous l'effet du champ appliqué, des interactions dipolaires et de l'agitation thermique débute dans un petit volume, dit volume d'activation, par franchissement d'une barrière d'énergie associée schématiquement à la formation ou à la déformation d'une paroi. La valeur de l'énergie associée au franchissement de cette barrière a été déduite de la variation thermique du champ coercitif ; elle est approximativement la même dans les divers aimants étudiés. Au contraire, l'influence des interactions dipolaires varie d'un aimant à l'autre. Le volume d'activation, déduit des mesures de trainage magnétique, est du même ordre de grandeur et approximativement proportionnel au cube de l'épaisseur de paroi. La variation angulaire observée du champ coercitif indique que l'anisotropie dans le volume d'activation n'est pas fortement réduite par rapport à sa valeur dans le reste du matériau. Le développement de la coercitivité dans un échantillon désaimanté thermiquement montre que les grains dans l'aimant peuvent être séparés en deux catégories : ceux dont la coercitivité est nulle, les parois étant libres de se déplacer dans la matière ; ceux dont la coercitivité est maximale, les parois étant bloquées à la surface des grains ou totalement supprimées.

A la lumière des résultats expérimentaux, il apparaît que la coercitivité peut être déterminée par nucléation à partir d'un état saturé ; cependant la variation angulaire du champ coercitif ne correspond pas à celle prévue pour une rotation cohérente de l'aimantation dans le volume d'activation selon l'image habituelle de la nucléation. La coercitivité peut également résulter d'un dépiégeage de paroi à la surface des grains ; dans ce cas le développement de la coercitivité avec le champ initial de saturation implique que le profil d'énergie vu par la paroi lors de son déplacement doit avoir une forme très simple, avec un puits de potentiel unique localisé à la surface des grains.

Les processus coercitifs observés dans les aimants ferrites et SmCo_5 sont semblables à ceux observés dans les aimants Nd-Fe-B frittés. L'étude de la coercitivité dans les aimants Nd-Fe-B préparés à partir de rubans trempés sur roue (MQ) permettrait de déterminer la validité de l'approche proposée dans ce travail et les modifications probables à apporter à notre modèle pour décrire des systèmes à microstructure très différente.

Par ailleurs, la structure cristallographique des composés $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ a été déterminée. Elle est formée de deux sous-réseaux imbriqués présentant des périodicités différentes selon l'axe $\vec{c}$ de leur structure quadratique. Une modulation à longue période est observée, résultant d'une interaction d'origine stérique entre les deux sous-réseaux. Les propriétés magnétiques des composés $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ont été déterminées. En particulier, le composé $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ n'est pas magnétique au-dessus de 14 K. Dans les aimants, cette phase, comme la phase riche en néodyme, contribue à l'isolation magnétique des grains de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

REFERENCES

- ABR 60 C. ABRAHAM, A. AHARONI
Phys. Rev., 120, 1576 (1960)
- AHA 58 A. AHARONI, S. SHTRIKMAN
Phys. Rev., 109, 1522 (1958).
- AHA 60 A. AHARONI
Phys. Rev., 119, 127 (1960).
- AHA 62 A. AHARONI
Rev. Mod. Phys., 34, 227 (1962).
- AHA 86 A. AHARONI
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-22, 478 (1986).
- BAR 53 J.C. BARBIER
Thèse, Université de Grenoble (1953).
- BAR 54 J.C. BARBIER
Ann. Phys. Paris, 9, 84 (1954).
- BEC 68 J.J. BECKER
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-4, 239 (1968).
- BEC 71a J.J. BECKER
J. Appl. Phys., 42, 1537 (1971).
- BEC 71b J.J. BECKER
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-7, 644 (1971).
- BEC 71c J.J. BECKER
A.I.P. Conf. Proc., 5, 1067 (1971).

- BEC 72 J.J. BECKER
I.E.E.E. Trans. magn., MAG-8, 520 (1972).
- BEN 72 M.G. BENZ, D.L. MARTIN
Gal. Electr. Techn. Inf. Series, 72CRD034 (1972).
- BEN 70 M.G. BENZ, D.L. MARTIN
Appl. Phys. Lett., 17, 176 (1970).
- BEZ 85 A. BEZINGE, H.F. BRAUN, J. MULLER, K. YVON
Sol. Stat. Commun., 55, 131 (1985).
- BOS 87 P.G. BOSWELL, T. RENKO
An assessment of the economic impact of neodymium-iron based magnetic materials in selected countries, Ed. by the C.E.C., XII/199/87-EN (March 1987).
- BRA 82 H.F. BRAUN, M. PELIZZONE, K. YVON
Proc. 7th Intern. Conf. on Sol. Compounds of Transition Elements, II-B-11, Grenoble (1982).
- BRO 45 W.F. BROWN
Rev. Modern Phys., 17, 15 (1945).
- BRO 69 W.F. BROWN
Ann. New-York, Acad. Sci., 147, 463 (1969).
- BRO 76 F.J.A. DEN BROEDER, H. ZIJLSTRA
J. Appl. Phys., 47, 2688 (1976).
- BUS 69 K.H.J. BUSCHOW, P.A. NAASTEPAD, F.F. WESTENDORP
J. Appl. Phys., 40, 4029 (1969).
- BUS 73 K.H.J. BUSCHOW, F.J.A. DEN BROEDER
J. Less Comm. Metals, 33, 191 (1973).

- CAD 87 J.M. CAGOGAN, J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, H.S. LI
J. Phys. F : Met. Phys., 18, 779 (1987).
- CAS 59 H. CASIMIR, J. SMIT, U. ENZ, J.F. FAST, H. WIJN, E. GORTER,
A. DUYVESTHEYEN, J.D. FAST, J. JONG
J. Phys. Rad., 20, 360 (1959).
- CHI 86 S. CHIKAZUMI
J. Magn. Magn. Mat., 54-57, 1551 (1986).
- CRO 84 J.J. CROAT, J.F. HERBST, R.W. LEE, F.E. PINKERTON
J. Appl. Phys., 55, 2078 (1984).
- CUR 71 R.A. McCURRIE, G.P. CARSWELL
Phil. Mag., 23, 333 (1971).
- DAS 69 D.K. DAS
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-5, 214 (1969).
- DEC 82 B. DECROP
Thèse I.N.P.G. (grenoble, 1982).
- DER 87 S. DERKAOUI
Thèse 3e Cycle, U.S.T.M.G. (Grenoble, 1987).
- DUR 86 K. DURST
Thesis (Stuttgart, 1986).
- FID 83a J. FIDLER, P. SKALICKY, F. ROTHWART
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-19, 2041 (1983).
- FID 83b J. FIDLER, P. SKALICKY, F. ROTHWARD
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-19, 2725 (1983).
- FID 85 J. FIDLER
8th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications
(Dayton), 647 (1985).
- FID 87 J. FIDLER
9th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications
(Bad Soden), 363 (1987).

- FRE 57 E.H. FREI, S. SHTRIKMAN, D. TREVES
Phys. Rev., 106, 446 (1957).
- FRE 83 B.A. FRENZ
Structure Determination Package, ENRAF-NONIUS, Delft, Holland (1983).
- FRI 63 K. FRIEDEL
Electron Microscopy & Strength of Crystals, 605 (ed. G. Thomas & J. Washburn, Interscience, New-York, 1963).
- FRI 75 R. FRIEDBERG, D. PAUL
Phys. Rev. Lett., 34, 1234 (1975).
- GAS 74 V.G. GASS, Y.S. SHUR, A.A. GLAZER
Sov. Phys. Sol. Stat., 16, 1108 (1974).
- GAS 77 V.G. GASS, Y.S. SHUR, A.A. GAZER
Fiz. Met. Metal., 43, 217 (1977).
- GAU 83 P. GAUNT
Phil. Mag., B48, 261 (1983).
- GAU 88 P. GAUNT
A paraître.
- GIR 85 D. GIRODIN, C. ALLIBERT, F. GIVORD, R. LEMAIRE
J. Less Comm. Metals, 110, 149 (1985).
- GIV 84a D. GIVORD, H.S. LI, J.M. MOREAU
Sol. Stat. Commun., 50, 497 (1984).
- GIV 84b D. GIVORD, H.S. LI, J.M. MOREAU
Sol. Stat. Commun., 51, 857 (1984).
- GUI 64 A. GUINIER
Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris (1964).

- HAD 82a G.C. HADJIPANAYIS
J. Appl. Phys., 53, 2386 (1982).
- HAD 82b G.C. HADJIPANAYIS
6th Intern. Workshop on RE-CO Permanent Magnets and their Applications
(Baden/Vienna) 609 (1982).
- HIL 76 H.R. HILZINGER, H. KRONMULLER
J. Magn. Magn. Mat., 2, 11 (1976).
- HIL 77 H.R. HILZINGER
Appl. Phys., 12, 253 (1977).
- HOF 66 G. HOFFER, K.J. STRNAT
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-2, 487 (1966).
- HOF 70 F. HOFER
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-6, 221 (1970).
- HUI 83 L. HUIQING
Proc. 7th Intern. Workshop on RE-Co Permanent Magnets, 429 (Pékin, 1983).
- JAH 67 L. JAHN
Phys. Stat. Sol., 19, K75 (1967).
- KAT 76 T. KATAYAMA, M. OHKOSHI, Y. KOIZUMI, T. SHIBATA, T. TSUSHIMA
Appl. Phys. Lett., 28, 635 (1976).
- KIT 46 C. KITTEL
Phys. Rev., 70, 965 (1946).
- KOJ 82 H. KOJIMA
in Ferromagnetic Materials, ed. E.P. Wohlfarth (North-Holland,
Amsterdam, 1982), vol. 3, Chap. 5.
- KON 40 E. KONDORSKY
J. Phys. (U.S.S.R.), 2, 161 (1940).
- KON 52 E. KONDORSKY
Dokl. Nauk. SSR 80, 197 et 82, 365 (1952).
- KOO 85 F. KOOLS
J. de Phys., 46, C6-349 (1985).

- KRO 82 H. KRONMULLER
6th Intern. Workshop on RE-Co Permanent Magnets and their Applications
(Baden/Vienna), 555 (1982).
- KRO 87 H. KRONMULLER
Phys. Stat. Sol. (b), 144, 352 (1987).
- KUZ 78 Y.B. KUZMA, N.S. BILONIZHOKO
Dopov Akad. Nauk., Ukr. SSR, Ser. A, 3, 275 (1978).
- LEA 73 H.J. LEAMY, M.L. GREEN
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-9, 205 (1973).
- LI 84 D. LI, K.J. STRNAT
J. Appl. Phys., 55, 2103 (1984).
- LIV 73 J.D. LIVINGSTON
Phys. Stat. Sol. (a), 18, 579 (1973).
- LIV 77 J.D. LIVINGSTON, D.L. MARTIN
J. Appl. Phys., 48, 1350 (1977).
- LIV 87 J.D. LIVINGSTON,
Gal. Electr. Inf. Series, 87CRD046 (1987).
- MAR 72 D.L. MARTIN, M.G. BENZ
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-8 (1972).
- MEL 76 K.N. MELTON, R.S. PERKINS
J. Appl. Phys., 47, 2671 (1976).
- MEL 77 K.N. MELTON, H. NAGEL
J. Appl. Phys., 48, 2608 (1977).
- MEY 87 F. MEYER, S. DERKAoui, C. ALLIBERT
J. Less. Comm. Metals, 127, 231 (1987).
- MEN 72 A. MENTH, K. BACHMANN
A.I.P. Conf. Proc., 10, 578 (1972).
- MEN 75 A. MENTH
A.I.P. Conf. Proc., 29, 600 (1975).

- MEN 76 A. MENTH, H. NAGEL
Appl. Phys. Lett., 29, 270 (1976).
- MIS 81 R.K. MISHRA, G. THOMAS
J. Appl. Phys., 52, 2517 (1981).
- NAG 74 H. NAGEL, H.P. KLEIN
A.I.P. Conf. Proc., 24, 695 (1974).
- NAG 76 H. NAGEL, A. PERRY, A. MENTH
J. Appl. Phys., 47, 2662 (1976).
- NEE 47 L. NEEL
C.R. Acad. Sc., 224, 1488 (1947).
- NEE 50 L. NEEL
J. Phys. Radium, 11, 49 (1950).
- NEE 51 L. NEEL
J. Phys. Radium, 12, 339 (1951).
- NEE 60 L. NEEL, R. PAUTHENET, G. RIMET, V.S. GIRON
J. Appl. Phys., 31, 27S (1960).
- NES 68 E.A. NESBITT, R.H. WILLENS, R.C. SHERWOOD, F. BUEHLER, J.H. WERNICK
Appl. Phys. Lett., 12, 361 (1968).
- NES 69 E.A. NESBITT
J. Appl. Phys., 40, 1259 (1969).
- NES 73 E.A. NESBITT, J.H. WERNICK
in Rare Earth Permanent Magnets, Academic Press, New-York & London
(1973).
- NOW 67 H. NOWOTNY, W. JEITSCHKO, H. GORETZKI, A. WITTMANN, H. VOLLENKLE
Propriétés Thermodynamiques Physiques et Structurales des Dérivés semi-
métalliques, Coll. Int. C.N.R.S., 150, Editions du C.N.R.S. (1967).
- OJI 77 T. OJIMA, S. TOMIZAWA, T. YONCYAMA, T. HORI
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG13, 1317 (1977).

- PER 87 R. PERRIER DE LA BATHIE, J. CHAVANNE
Brevet PCT/FR 87/00175 (mai 1987).
- PER 88 R. PERRIER DE LA BATHIE, J.P. NOZIERES, J. GAVINET
J. de Phys. (to appear).
- PER 75 R.S. PERKINS, S. GAIFFI, A. MENTH
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-11, 1431 (1975).
- PER 75 A.J. PERRY, A. MENTH
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-11, 1423 (1975).
- PER 77 A.J. PERRY
J. Less Comm. Metals, 51, 153 (1977).
- PFE 67 K.H. PFEFFER
Phys. Stat. Sol., 19, 735 (1967).
- PIN 88 PINGAUD
Communication personnelle.
- PRE 80 J.J. PREJEAN, J. SOULETIE
J. de Phys., 41, 1335 (1980).
- RAB 82 L. RABENBERG, R.K. MISHRA, G. THOMAS
J. Appl. Phys., 53, 2389 (1982).
- RAB 83 L. RABENBERG, R.K. MISHRA, G. THOMAS
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-19, 2723 (1983).
- RAT 52 G.W. RATHENAU, J. SMIT, A.L. STUYTS
Z. Phys., 133, 250 (1952).
- RAT 72 D.V. RATNAM, W.R. BUESSEM
J. Appl. Phys., 43, 1291 (1972).
- REI 65 S. REICH, S. SHTRIKMAN, D. TREVES
J. Appl. Phys., 36, 140 (1965).

- SAG 84a M. SAGAWA, S. FUJIRAMA, M. TOGAWA, H. YAMAMOTO, Y. MATSUURA
J. Appl. Phys., 55, 2083 (1984).
- SAG 84b M. SAGAWA, S. FUJIRAMA, H. YAMAMOTO, Y. MATSUURA, K. HIRAGA
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-20, 1584 (1984).
- SCH 63 D. SCHWOMMA, H. NOWOTNY, A. WITTMANN
Mh. Chem. Bd 94, H.4, 683 (1963).
- SCH 84 R. SCHIPPMAN, K.A. HEMPEL
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-20, 1602 (1984).
- SEA 73 C.W. SEARL, W.G.D. FREDERICK, H.J. GARRETT
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-9, 164 (1973).
- SHI 69 B.T. SHIRK, W.R. BUESSEM
J. Appl. Phys., 40, 1294 (1969).
- SHI 71 B.T. SHIRK, W.R. BUESSEM
I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-7, 659 (1971).
- SHI 73 Y. SHIMADA, H. KOJIMA
Phys. Stat. Sol. (a) 20, 177 (1973).
- SHI 60 S. SHTRIKMAN, D. TREVES
J. Appl. Phys., 31, 72S (1960).
- SHU 70 Y.S. SHUR, A.V. DERYAGIN, T.V. SYSOLINA, G.S. KANDAUROVA
Fiz. Met. Metal., 30, 908 (1970).
- SHU 75 Y.S. SHUR, A.A. GLAZER, V.G. GASS
Sov. Phys. Sol. Stat., 17, 627 (1975).
- SIX 56 K.J. SIXTUS, K.J. KRONENBERG, R.K. TENZER
J. Appl. Phys., 27, 1051 (1956).
- STA 82 H. STABLEIN
in Ferromagnetic Materials, ed. E.P. Wohlfarth (North Holland,
Amsterdam, 1982), vol. 3, Chap. 7.
- STR 49 R. STREET, J.C. WOOLEY
Proc. Phys. Soc., 62A, 562 (1949).

- STR 50 R. STREET, J.C. WOOLEY
Proc. Phys. Soc., 63B, 509 (1950).
- STR 67 K.A. STRNAT, G. HOFFER, J. OLSEON, W. OSTERTAG, J.J. BECKER
J. Appl. Phys., 38, 1001 (1967).
- TAW 68 Y. TAWARA, H. SENNO
Japan J. Appl. Phys., 7, 966 (1968).
- TOK 83 M. TOKUNAGA, H. HARADA
7th Workshop on RE-Co Permanent Magnets, 527, Pékin (1983).
- TRA 66 H. TRAUBLE
Moderne Probleme der Metallphysik, ed. A. Seeger, vol. 2
(Springer-verlag, 1966).
- UEH 75 M. UEHARA
Thèse, Université de Grenoble (1975).
- UEH 80 M. UEHARA
J. Appl. Phys., 51, 5495 (1980).
- VEL 63 W. VELGE, K.J. DE VOS
J. Appl. Phys., 34, 3568 (1963).
- VEL 68 M. VELGE, K.H.J. BUSCHOW
J. Appl. Phys., 39, 1717 (1968).
- WEN 52 J.J. WENT, G.W. RATHENAU, E.W. GORTER, G.W. VAN OOSTERHOUT
Phil. Techn. Rev., 13, 194 (1952).

- ZIJ 67 H. ZIJLSTRA
Experimental Methods in Magnetism, vol. 1, 135 (North-Holland,
Amsterdam, 1967).
- ZIJL 71 H. ZIJLSTRA
J. Appl. Phys., 42, 1510 (1971).
- ZIJ 82 H. ZIJLSTRA
in Ferromagnetic Materials, ed. E.P. Wohlfarth (North-Holland,
Amsterdam, 1982), vol. 3, chap. 2.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PARTIE A : COERCITIVITE DANS LES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES</u>	
<u>CHAPITRE I : COERCITIVITE DANS LES MATERIAUX MAGNETIQUES DURS</u>	5
I-1 - ORIGINE DE LA COERCITIVITE	5
I-1-1 - Coercitivité dans un système idéal	5
I-1-2 - Nucléation, propagation. Influence des défauts	8
I-2 - COERCITIVITE DANS LES PARTICULES DE FAIBLES DIMENSIONS	10
I-2-1 - Influence de la taille et de l'état de surface des particules sur la valeur du champ coercitif	10
I-2-2 - Observation de domaines et cycles d'hystérésis	12
I-2-3 - Variation du champ coercitif avec le champ appliqué ou la température	14
I-2-4 - Dépendance angulaire du champ coercitif	14
I-3 - COERCITIVITE DANS LES AIMANTS FRITTES	16
I-3-1 - Méthodes d'obtention des aimants frittés	16
I-3-2 - Les aimants SmCo_5	17
I-3-3 - Les aimants ferrites	20

	Pages
I-4 - COERCITIVITE DANS LES AIMANTS MASSIFS	23
I-4-1 - Les aimants de type $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$	23
I-4-2 - Les aimants de type $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_{7-8}$	26
I-5 - DESCRIPTION QUALITATIVE DES MECANISMES DE RETOURNEMENT D'AIMANTATION	28
I-5-1 - Grains isolés	28
I-5-2 - Aimants frittés sans interaction d'échange entre grains	30
I-5-3 - Aimants frittés avec interaction d'échange résiduelle	31
I-5-4 - Aimants massifs : dépiégeage en volume	31
I-6 - APPROCHE THEORIQUE DU RETOURNEMENT D'AIMANTATION	31
I-6-1 - Nucléation et dépiégeage à partir d'un état saturé	32
I-6-2 - Dépiégeage sur des inhomogénéités d'anisotropie et d'échange	34
I-7 - EFFET DES INTERACTIONS DIPOLAIRES LOCALES	38
I-8 - ACTIVATION THERMIQUE	38
 <u>CHAPITRE II : CYCLES D'HYSTERESIS ET TEXTURE DES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES</u>	 43
II-1 - METHODES EXPERIMENTALES	43
II-2 - AIMANTATION REMANENTE	47
II-3 - TEXTURE DES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES	48
II-3-1 - Introduction	48
II-3-2 - Détermination du taux d'orientation par analyse aux rayons X	49
II-3-2 - Détermination du taux d'orientation par mesures magnétiques	52
II-4 - ANALYSE DE L'ANOMALIE DES CYCLES D'HYSTERESIS A BASSE TEMPERATURE	57
II-4-1 - Cas d'un monocristal de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	57
II-4-2 - Cas d'un aimant fritté	58
II-4-3 - Effets dipolaires	59
II-5 - ANOMALIE A TEMPERATURE AMBIANTE DANS LES AIMANTS FRITTES DE FAIBLES DIMENSIONS	61
II-5-1 - Résultats expérimentaux	61
II-5-2 - Analyse des résultats	62

CHAPITRE III : COERCITIVITE DES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES

65

III-1 - DEFINITION DU CHAMP COERCITIF

65

III-2 - VARIATION THERMIQUE DU CHAMP COERCITIF

65

III-3 - VARIATION ANGULAIRE DU CHAMP COERCITIF

68

III-3-1 - Résultats expérimentaux

68

III-3-2 - Détermination de la loi de dépendance angulaire du champ coercitif dans chaque grain

69

III-3-2 - Calcul de la courbe d'aimantation d'un aimant fritté à température ambiante

75

III-3-4 - Dissymétrie de la susceptibilité irréversible

76

III-4 - CHAMP COERCITIF EN FONCTION DU CHAMP DE SATURATION

78

III-4-1 - Résultats expérimentaux à 300 K

78

III-4-1 - Analyse des résultats

78

III-4-3 - Effet de la température sur le développement de la coercitivité

81

CHAPITRE IV : TRAINAGE MAGNETIQUE DANS LES AIMANTS Nd-Fe-B FRITTES

83

IV-1 - PROCEDURE EXPERIMENTALE

83

IV-2 - VARIATION DE L'AIMANTATION AVEC LE TEMPS

83

IV-3 - COEFFICIENT DE TRAINAGE

86

IV-4 - VOLUME D'ACTIVATION

88

IV-5 - CHAMP COERCITIF INTRINSEQUE

90

	Pages
CHAPITRE V : ANALYSE DES MECANISMES DE COERCITIVITE	93
V-1 - MODELE PHENOMENOLOGIQUE DU RETOURNEMENT D'AIMANTATION	93
V-2 - CONFRONTATION DU MODELE AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX	95
V-2-1 - Analyse de la variation thermique du champ coercitif	95
V-2-2 - Analyse de la variation angulaire du champ coercitif	98
V-2-3 - Analyse des effets de champ de saturation initial	100
V-3 - MECANISME DE COERCITIVITE : NUCLEATION OU DEPIEGEAGE	102
V-4 - AUTRES AIMANTS FRITES	104
V-4-1 - Aimants SmCo_5	104
V-4-2 - Aimants ferrites	106

PARTIE B : ETUDE DES COMPOSES $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$
PHASE INTERMEDIAIRE DES AIMANTS Nd-Fe-B FRITES

CHAPITRE I : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	
I-1 - METHODE EXPERIMENTALE	111
I-2 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES COMPOSES $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$	113
I-2-1 - Cristal tournant sur le composé du néodyme	113
I-2-2 - Affinement des structures des composés $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ au diffractomètre 4-cercles dans un modèle à deux sous-réseaux	113
I-2-3 - Indexation dans un groupe d'espace unique	117
I-3 - RAIES DE SURSTRUCTURE : INTERACTION ENTRE LES DEUX SOUS-RESEAUX	118
I-3-1 - Clichés de précession	118
I-3-2 - Caractérisation de la modulation	121
I-3-3 - Affinement final de la structure des composés $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (R = Nd, Gd)	124
I-4 - DISCUSSION	129

<u>CHAPITRE II : PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$</u>	133
II-1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS	133
II-2 - CARACTERISATION MAGNETIQUE DES COMPOSES $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ POLYCRISTALLINS	133
II-3 - ETUDE DU MONOCRISTAL $Nd_5Fe_{18}B_{18}$	135
<u>CONCLUSION</u>	139
<u>REFERENCES</u>	141

LISTES DES PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL

- 1 - $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$, a new Nowotny-like phase: structural and magnetic properties
D. Givord, J.M. Moreau, P. Tenaud
Solid State Commun. 55 (1985) 303
- 2 - Modulation of Fe tetrahedra driven by interaction with R atoms in $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ compounds
D. Givord, J.M. Moreau, P. Tenaud
J. of Less Common Metals, 115 (1986) L7
- 3 - Refinement of the crystal structure of $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ compounds, R = Nd, Gd
D. Givord, J.M. Moreau, P. Tenaud
J. of Less Common Metals, 123 (1986) 109
- 4 - ^{155}Gd et ^{161}Dy Mossbauer study of $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ alloys
M. Bogé, C. Jeandey, J.L. Oddou, H. Rechenberg, P. Sanchez, P. Tenaud
Solid State Commun. 64 (1987) 277
- 5 - Determination of crystallites orientation in permanent magnets by X-ray scattering & magnetic measurements
D. Givord, A. Lienard, R. Perrier de la Bâthie, P. Tenaud, T. Viadieu
J. de Phys. 46-C6 (1985) 313
- 6 - Rare Earth - Transition Metal permanent magnets
D. Givord, J. Laforest, H.S. Li, A. Liennard, R. Perrier de la Bâthie, P. Tenaud
J. de Phys. 46-C6 (1985) 213
- 7 - Analysis of hysteresis loops in Nd-Fe-B magnets
D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu
J. Appl. Phys. 60 (1986) 3263

- 8 - Magnetic properties of R-Fe-B ternary compounds
D. Givord, H.S. Li, J.M. Moreau, P. Tenaud
J.M.M.M. 54-57 (1986) 445
- 9 - Magnetic viscosity in sintered Nd-Fe-B magnets
D. Givord, A. Liennard, P. Tenaud, T. Viadieu
J.M.M.M. 67 (1987) L281
- 10- Magnetic viscosity in different Nd-Fe-B magnets
D. Givord, G. Hadjipanayis, P. Tenaud, T. Viadieu
J. Appl. Phys. 61 (1987) 3454
- 11- Magnetic properties of R-Fe-B magnets
J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, P. Tenaud, T. Viadieu
Proc. of the 3th Int. Conf. on Phys. of Magn. Mat. World Scient. Publish. Co.,
Singapore (1987), 201
- 12- Texture in Nd-Fe-B magnets analysed on the basis of the determination of
Nd₂Fe₁₄B single crystal easy growth axis
P. Tenaud, A. Chamberod, F. Vanoni
Solid State Commun. 63 (1987) 303
- 13- Coercitivity mechanisms in ferrites & RE-TM sintered magnets
D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu
I.E.E.E. Trans. Magn. 24 (1988) 1921
- 14- Dependence of coercive field & magnetic viscosity on the magnetic history in
sintered magnets
D. Givord, C. Heiden, A. Hoehler, P. Tenaud, T. Viadieu, K. Zeibig
I.E.E.E. Trans. Magn. 24 (1988) 1918
- 15- Angular dependence of coercivity in sintered magnets
D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu
J.M.M.M. 72 (1988) 247
- 16- Preparation & ⁵⁷Fe Mössbauer of PrCo₃FeB, NdCo₃FeB, SmCo₃FeB and SmCo₂Fe₂B
Y. Cros, M.A. Fremy, F. Hartmann-Boutron, C. Meyer, P. Tenaud
to be published in J.M.M.M. (1988)

- 17- Experimental study of the coercivity in Nd-Fe-B magnequench (MQI, MQII, MQIII)
D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu
to be published in J. de Phys. (1988).
- 18- Development of coercivity as a function of the saturation field in sintered magnets
D. Givord, Q. Lu, P. Tenaud, T. Viadieu
to be published.
- 19- A new modelisation of permanent magnet materials for computer aided design
J. Chavanne, P. Tenaud
to be published in J. de Phys. (1988).

RESUME

Les processus coercitifs dans les aimants Nd-Fe-B frittés sont étudiés à partir d'une approche expérimentale. La coercitivité résulte de l'association des propriétés ferromagnétiques anisotropes de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et d'une microstructure adaptée.

Les mesures de trainage magnétique mettent en évidence une faible réduction du champ coercitif par agitation thermique ; elles donnent accès au volume d'activation. L'analyse de la variation angulaire du champ coercitif montre que l'anisotropie dans le volume d'activation n'est pas fortement réduite par rapport à celle dans le reste du matériau. Le développement de la coercitivité en fonction du champ initial de saturation sur des échantillons désaimantés thermiquement s'interprète en supposant une apparition brutale de la coercitivité dans chaque grain ; il met en évidence l'influence d'effets dipolaires locaux importants. Un modèle phénoménologique de coercitivité est déduit de l'ensemble des résultats expérimentaux. Sous l'effet du champ appliqué, des interactions dipolaires et de l'agitation thermique, le renversement d'aimantation débute dans le volume d'activation par franchissement d'une barrière d'énergie associée à la formation (nucléation) ou à la déformation (dépiégeage en surface) d'une paroi.

La phase $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ présente aux joints de grains dans les aimants Nd-Fe-B frittés est étudiée. Sa structure cristallographique est composée de deux sous-réseaux quadratiques imbriqués, de périodicités différentes le long de l'axe $\vec{c}$. Une interaction entre les deux sous-réseaux caractérisée par une distorsion périodique est mise en évidence. L'étude des propriétés magnétiques montre en particulier que ces composés sont paramagnétiques à température ambiante.

MOTS CLES

Aimants permanents
Coercitivité
Trainage magnétique
Nd-Fe-B

$\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$
Structure cristallographique
Propriétés magnétiques

RESUME

Les processus coercitifs dans les aimants Nd-Fe-B frittés sont étudiés à partir d'une approche expérimentale. La coercitivité résulte de l'association des propriétés ferromagnétiques anisotropes de la phase $\text{Nd}_{2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ et d'une microstructure adaptée.

Les mesures de trainage magnétique mettent en évidence une faible réduction du champ coercitif par agitation thermique ; elles donnent accès au volume d'activation. L'analyse de la variation angulaire du champ coercitif montre que l'anisotropie dans le volume d'activation n'est pas fortement réduite par rapport à celle dans le reste du matériau. Le développement de la coercitivité en fonction du champ initial de saturation sur des échantillons désaimantés thermiquement s'interprète en supposant une apparition brutale de la coercitivité dans chaque grain ; il met en évidence l'influence d'effets dipolaires locaux importants. Un modèle phénoménologique de coercitivité est déduit de l'ensemble des résultats expérimentaux. Sous l'effet du champ appliqué, des interactions dipolaires et de l'agitation thermique, le renversement d'aimantation débute dans le volume d'activation par franchissement d'une barrière d'énergie associée à la formation (nucléation) ou à la déformation (dépiégeage en surface) d'une paroi.

La phase $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ présente aux joints de grains dans les aimants Nd-Fe-B frittés est étudiée. Sa structure cristallographique est composée de deux sous-réseaux quadratiques imbriqués, de périodicités différentes le long de l'axe $\vec{c}$. Une interaction entre les deux sous-réseaux caractérisée par une distorsion périodique est mise en évidence. L'étude des propriétés magnétiques montre en particulier que ces composés sont paramagnétiques à température ambiante.

MOTS CLES

Aimants permanents

Coercitivité

Trainage magnétique

Nd-Fe-B

$\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$

Structure cristallographique

Propriétés magnétiques