

INFLUENCE DU BROYAGE ÉNERGÉTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MAGNÉTIQUES DES INTERMÉTALLIQUES GdNi₂ ET GdCu₂

M. Nakhl^{1,3}, B. Chevalier², M. Zakhour¹, N. Ouaini³ et J.-L. Bobet²

¹ Laboratoire de Chimie-Physique des matériaux, (LCPM), Université Libanaise, Faculté des Sciences II, B.P. 26110217 Fanar, Beyrouth, Liban

² Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, (ICMCB), CNRS [UPR 9048], Université Bordeaux 1, Avenue du Docteur A. Schweitzer, 33608 Pessac, France

³ Université Saint-Esprit de Kaslik, Faculté des Sciences et de Génie Informatique, Kaslik, Liban
mnakhl@usek.edu.lb

(Received 30 March 2005 - Accepted 11 November 2005)

RESUME

Les intermétalliques binaires GdNi₂ et GdCu₂ ont été soumis à un broyage mécanique à l'aide d'un broyeur planétaire. Les produits de broyage ont été caractérisés par diffraction X sur poudre, microscopie électronique à balayage et par des mesures d'aimantation. Ce traitement n'a pas entraîné une amorphisation des composés initiaux comme le confirment les analyses par diffraction X. D'autre part, le broyage ne modifie pas le comportement ferromagnétique de GdNi₂ mais induit une transition antiferromagnétique ($T_N = 40$ K) → "verre de spins" ($T_f = 26$ K) pour GdCu₂.

Mots clés : broyage énergétique, diffraction X, transition magnétique

ABSTRACT

GdNi₂ et GdCu₂ were submitted to a high-energy ball-milling using a planetary ball-miller. The products were investigated by X-ray powder diffraction, electron microscopy and magnetic measurements. The X-ray diffraction patterns of these products did not show any amorphization after the milling treatment. Furthermore, this treatment preserves the ferromagnetic behavior of GdNi₂ but induces a magnetic transition from antiferromagnetism ($T_N = 40$ K) to spin glass ($T_f = 26$ K) for GdCu₂.

Keywords : ball-milling, X-ray powder diffraction, magnetic transition

INTRODUCTION

La Réfrigération Magnétique (RM), appliquée dans des systèmes de climatisation et de liquéfaction de gaz, est basée sur l'effet magnétocalorique de matériaux ferromagnétiques utilisés à des températures proches de leur température de Curie T_C ; c'est à dire que

l'absorption et l'élimination de la chaleur se fait par le changement de température produit par l'aimantation/désaimantation adiabatique du matériau réfrigérant (Pecharsky & Gschneidner, 1999). La différence essentielle entre la technique classique RCG (Réfrigération Classique basée sur la compression des Gaz) et celle de RM est le meilleur rendement énergétique de cette dernière. Dans la technique RCG, la compression et l'expansion des gaz sont à l'origine de pertes d'énergie importantes qui n'existent pas durant les cycles aimantation/désaimantation adiabatique. La technique RM permet d'avoir une efficacité supérieure de 50 % à celle basée sur RCG.

L'une des applications visée par la Réfrigération Magnétique, est par exemple la liquéfaction de l'hydrogène. Dans ce type d'application, les matériaux amorphes présentent des propriétés intéressantes : faible conductivité électrique, forte surface spécifique, transition magnétique sur un large domaine de températures,...(Foldeaki *et al.*, 1997). L'utilisation de tels matériaux pour la RM, permet d'envisager l'exploitation d'une large gamme de température allant de 20 à 200 K (Larica *et al.*, 1995).

Le broyage énergétique (mécanique) d'intermétalliques magnétiques a souvent été utilisé ces dernières années pour obtenir des matériaux amorphes, micro- ou nanocristallins. Mais ce traitement modifie le plus souvent les propriétés magnétiques des intermétalliques considérés. Par exemple, le broyage énergétique des composés binaires à base de gadolinium GdX_2 ($X = Mg, Al, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Pt$) induit diverses transitions magnétiques (Zhou & Bakker, 1994; 1995; Chevalier *et al.*, 2001; Tribuzy *et al.*, 1999; Modder *et al.*, 1999) : (i) d'un état ferromagnétique à celui de "verres de spins" dans le cas de $GdAl_2$; (ii) d'un état antiferromagnétique à celui de ferromagnétique pour $GdMn_2$; (iii) à une augmentation de la température de Curie pour $GdPt_2$. Ces diverses transitions ont été expliquées en considérant que le broyage énergétique entraîne d'une part l'existence d'un désordre atomique et d'autre part une diminution des distances interatomiques Gd-Gd qui gouvernent en partie le mécanisme d'échange magnétique indirect de type RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida).

L'influence du broyage énergétique sur les propriétés structurales et magnétiques des composés binaires $GdNi_2$ et $GdCu_2$ est présentée ici. Le premier cristallise dans une structure cubique ($a = 0,7206$ nm) de type $MgCu_2$ (phase de Laves C15), s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de $T_C = 76,5$ K (von Ranke *et al.*, 2003) et présente, comme les autres phases $RENi_2$ (RE = terre rare), des propriétés magnétocaloriques intéressantes. En revanche, $GdCu_2$ adopte une structure orthorhombique de type $CeCu_2$ ($a = 0,4315$ nm, $b = 0,6888$ nm et $c = 0,7321$ nm) dans laquelle les atomes de gadolinium forment des prismes trigonaux $[Gd_6]$ occupés par les atomes de cuivre. Ce composé a un comportement antiferromagnétique en dessous de $T_N = 40$ K (Koyanagi *et al.*, 1998).

Les résultats obtenus lors de la caractérisation par microscopie électronique à balayage, diffraction X sur poudre et mesure d'aimantation des produits issus du broyage énergétique de $GdNi_2$ et $GdCu_2$ sont présentés et discutés ici.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les échantillons polycristallins de $GdNi_2$ et $GdCu_2$ ont été synthétisés par fusion d'un mélange stoechiométrique des éléments constitutifs (Gd, Ni et Cu de pureté 3N) sous une

atmosphère d'argon purifié. Pour obtenir un produit homogène, la fusion, réalisée à l'aide d'un four à arc, a été répétée plusieurs fois. Ensuite, les échantillons ont été recuits à 800°C sous vide pendant 10 jours, afin de minimiser les contraintes ou les défauts accumulés lors des fusions. Après ce traitement thermique, les échantillons ont été pulvérisés et tamisés à 100 µm.

Le broyage énergétique a été réalisé en utilisant un broyeur planétaire Fritsch R de type P5. Ce traitement a nécessité l'emploi d'un conteneur cylindrique (diamètre intérieur = 4 cm et volume = 80 cm³) et de billes (diamètre = 1 cm et masse = 4 g) en acier inoxydable; le rapport masse des billes / masse de poudre est égal à 15. Afin d'éviter toute oxydation ou nitruration, le conteneur a été fermé à l'intérieur d'une boîte à gants sous une atmosphère d'argon purifié. L'échantillon pulvérulent initial a été broyé pendant 12 heures à diverses vitesses de rotation du plateau (de 200 à 300 tours par minute).

Les échantillons ont été caractérisés, avant et après broyage énergétique, par diffraction des rayons X sur poudre (diffractomètre Philips utilisant la radiation K_α du cuivre). La morphologie et la taille des particules issues de ce broyage ont été examinées à l'aide d'un microscope Jeol 840. Les mesures d'aimantation ont été réalisées en utilisant un magnétomètre de type SQUID.

RESULTATS ET DISCUSSION

Broyage énergétique de GdNi₂

La Figure 1 présente les diffractogrammes de rayons X d'une poudre de GdNi₂ obtenue avant et après un broyage de 12 heures à diverses vitesses de rotation. Le diffractogramme relatif à la poudre initiale est parfaitement indexé en considérant une structure cubique de type MgCu₂ (les indices de Miller sont donnés). Le broyage énergétique de GdNi₂ n'induit pas une amorphisation comme le montrent les diffractogrammes des poudres résultantes de ce traitement (Figure 1). Un élargissement des raies de diffraction et une diminution de leur intensité sont toutefois observés ce qui indique une diminution de la taille des cristallites. Il est à noter que les pics de diffraction relatifs au produit du broyage à 300 tours par minute, sont plus intenses que ceux observés pour des broyages réalisés à des vitesses plus faibles. Ceci suggère que le broyage à grande vitesse conduit à un échauffement local des particules qui favorise leur recristallisation.

Le broyage énergétique n'a pas permis d'amorphiser GdNi₂. Ce résultat est à rapprocher à celui que nous avons précédemment obtenu sur l'intermétallique 'YNi₂' (Nakhl *et al.*, 2001). Dans ce cas aussi, aucune amorphisation n'a été observée. Les propriétés mécaniques des phases de type RENi₂ (RE = terres rares) pourraient être à l'origine de ce comportement.

La morphologie des particules de GdNi₂ change au cours du broyage (Figure 2). La poudre initiale présente de nombreuses facettes alors qu'après le traitement mécano-chimique, les particules sont très inhomogènes en forme et en taille. Certaines sont petites de l'ordre de 2 µm, mais des agglomérats sont aussi mis en évidence.

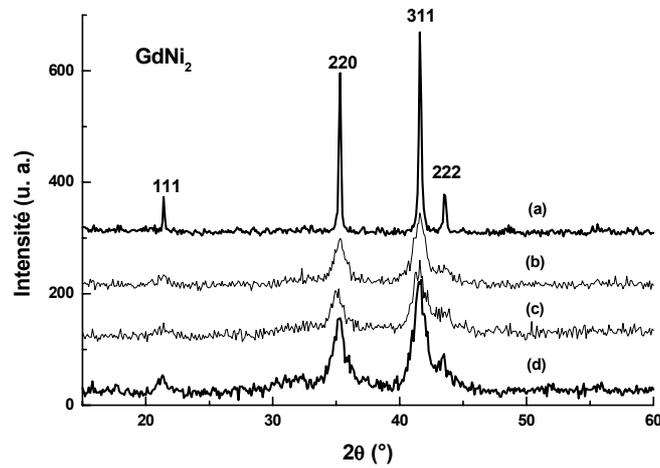


Figure 1. Diffractogrammes de GdNi₂ avant (a) et après broyage énergétique à une vitesse de 200 (b), 250 (c) ou 300 (d) tours par minute.

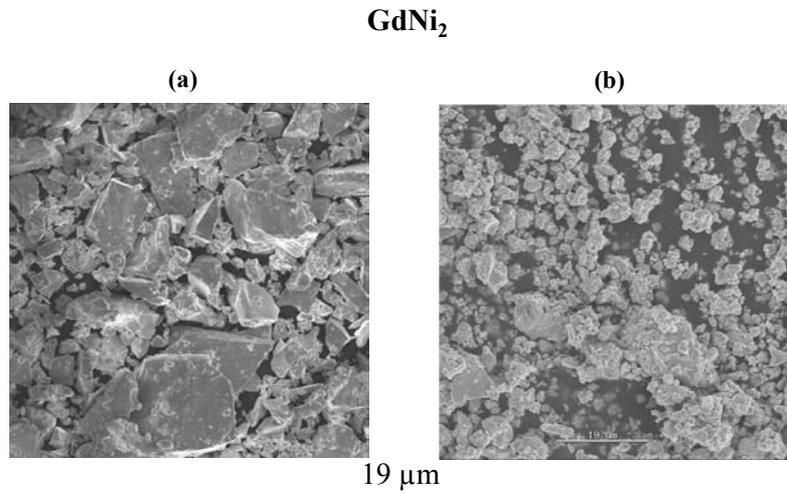


Figure 2. Morphologie des particules de GdNi₂ avant (a) et après broyage énergétique à une vitesse de 300 tours par minute (b).

L'effet du broyage énergétique sur les propriétés magnétiques de GdNi₂ a été étudié. La Figure 3 montre la variation thermique de l'aimantation mesurée dans un champ appliqué de 0,1 T pour l'échantillon initial et celui obtenu après un broyage à 250 tours par minute. C'est pour ce dernier que les pics de diffraction X sont les moins intenses (Figure 1).

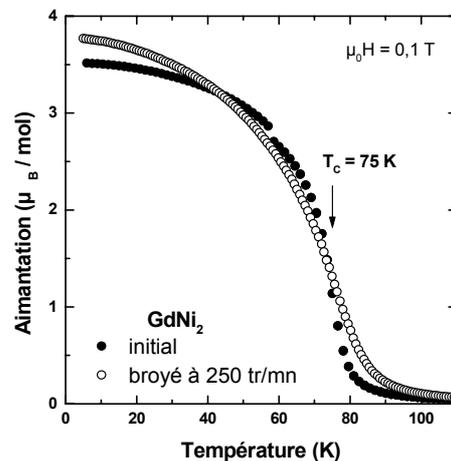


Figure 3. Variation thermique de l'aimantation de $GdNi_2$ avant et après broyage à 250 tours par minute.

La variation thermique de l'échantillon initial est caractéristique d'un composé ferromagnétique. Sa température de Curie $T_C = 75$ K est définie par l'apparition d'un minimum sur la variation thermique de la dérivée de son aimantation. Cette valeur de T_C est proche de celle déterminée précédemment ($T_C = 76,5$ K (von Ranke *et al.*, 2003)). Après broyage, un comportement ferromagnétique est toujours observé à la même température T_C mais il apparaît un étalement de la transition magnétique en fonction de la température. Ce dernier témoigne de l'existence de désordre cristallographique dans l'échantillon issu du broyage.

L'absence d'évolution de T_C après broyage est en accord avec la non amorphisation de $GdNi_2$ lors du traitement mécanique. Des films de $GdNi_2$ amorphes présentent une température $T_C = 38$ K beaucoup plus basse (Lee & Heiman, 1974).

Broyage énergétique de $GdCu_2$

Après broyage, ce composé devient moins bien cristallisé comme le montrent les diffractogrammes présentés à la Figure 4. Mais dans ce cas aussi, l'amorphisation du produit n'a pas été observée.

La variation thermique de l'aimantation, mesurée sous un faible champ de $\mu_0H=0,1T$, de $GdCu_2$ non broyé met en évidence un comportement antiferromagnétique (Figure 5) avec une température de Néel T_N de 40 K. Celle-ci est en accord avec celle reportée précédemment (Koyanagi *et al.*, 1998).

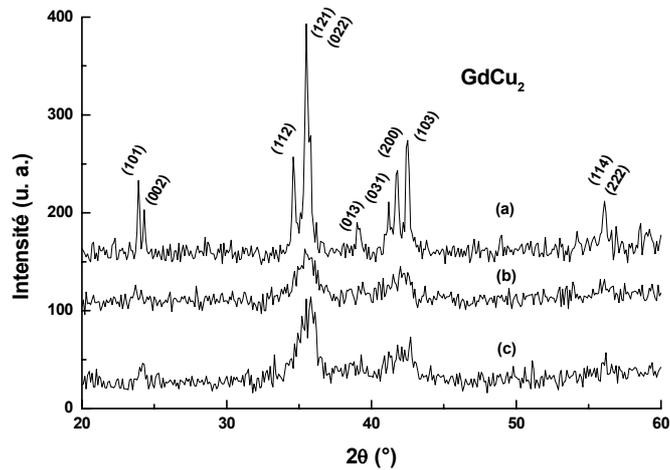


Figure 4. Diffractogrammes de GdCu₂ avant (a) et après broyage énergétique à une vitesse de 200 (b) ou 250 (c) tours par minute. Les indices de Miller relatifs à la structure orthorhombique de type CeCu₂ sont indiqués pour l'échantillon initial.

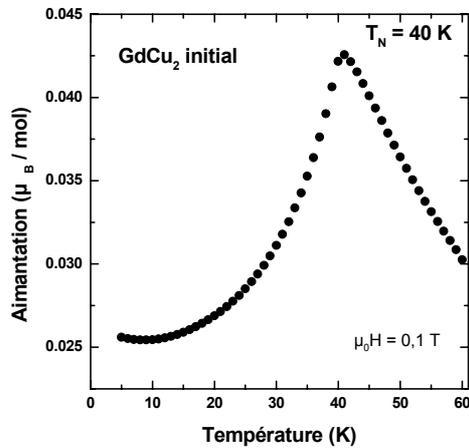


Figure 5. Variation thermique de l'aimantation de GdCu₂ avant le broyage énergétique.

Après broyage, l'aimantation à 4,2 K des divers échantillons de GdCu₂ est bien plus forte que celle déterminée pour l'échantillon initial (Figure 6). Par exemple, cette aimantation augmente de 0,026 μ_B/mol à 0,89 μ_B/mol après un broyage à 250 tours par minute. D'autre part, la comparaison de la variation thermique de l'aimantation M de ces échantillons mesurée

soit en mode ZFC (la mesure s'effectue en augmentant la température après que l'échantillon ait été refroidi sans champ appliqué) soit en mode FC (la mesure est réalisée en diminuant la température sous champ appliqué) permet de visualiser une caractéristique de ceux-ci. Une irréversibilité est observée entre les deux courbes $M = f(T)$ relatives aux modes ZFC et FC. Cette caractéristique suggère un comportement de "verre de spins" pour les échantillons issus du broyage (Mydosh, 1993). Il peut être remarqué que l'irréversibilité apparaît en dessous de 26 K.

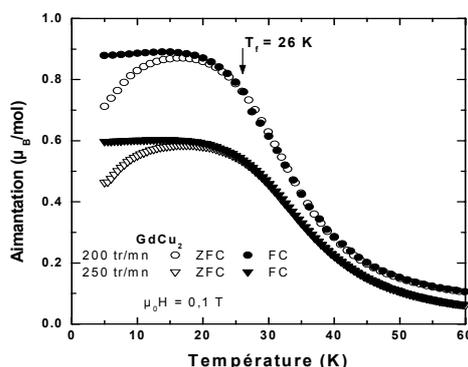


Figure 6. Variation thermique de l'aimantation de GdCu₂ broyé à 200 ou 250 tours/min, en mode ZFC ou FC.

Ce résultat est confirmé par des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif, réalisée sur l'échantillon de GdCu₂ broyé à 200 tours par minute. La Figure 7 montre la variation thermique de la partie réelle χ' de cette susceptibilité à trois fréquences différentes entre 1,25 et 125 Hz. Le maximum de χ' se déplace vers les hautes températures de 26,0 K à 27,0 K lorsque la fréquence augmente. Ce comportement confirme l'apparition en-dessous de 26 K d'une phase de type "verre de spins".

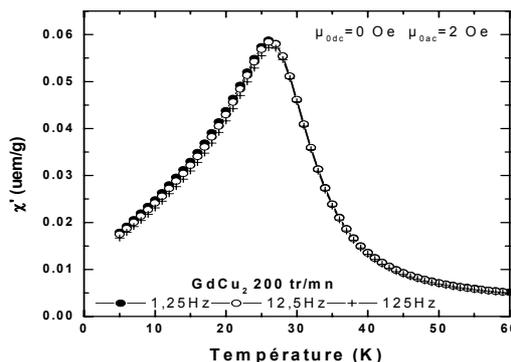


Figure 7. Variation thermique, à diverses fréquences, de la partie réelle χ' de la susceptibilité alternative de GdCu₂ broyé à 200 tours/minute.

CONCLUSION

Le broyage énergétique n'a pas permis d'amorphiser GdNi₂ et GdCu₂. Toutefois, ce traitement permet d'obtenir des particules de GdNi₂ nanostructurées qui présentent un comportement ferromagnétique semblable à celui de l'échantillon massif. En revanche, le broyage énergétique de GdCu₂ modifie fortement ses propriétés magnétiques en induisant une transition d'un état antiferromagnétique ($T_N = 40$ K) à celui de "verre de spins" ($T_f = 26$ K). Ce résultat indique que le broyage crée pour GdCu₂ de nombreux défauts qui détruisent l'ordre magnétique à longue distance. De plus, l'influence de ces défauts est forte bien avant que le matériau soit amorphe. Ce même type de comportement a été mis en évidence lors du broyage mécanique de GdAl₂ cristallisé (Zhou & Bakker, 1994).

REFERENCES

- Chevalier, B., Bobet, J.-L., Nakhl, M., Etourneau, J. 2001. Influence of the mechanical grinding on the magnetic properties of GdMn₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 320: 33-39.
- Foldeaki, M., Giguère, A., Gopal, B. R., Chahine, R., Bose, T. K., Liu, X. Y., Barclay, J. A. 1997. Composition dependence of magnetic properties in amorphous rare-earth-metal-based alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 174: 295-308.
- Koyanagi, A., Yoshida, Y., Kimura, Y., Settai, R., Sugiyama, K. and Onuki, Y. 1998. Magnetic and Electrical properties of GdCu₂. *Journal of Physical Society of Japan*, 67: 2510-2513.
- Larica, C., Alves, K. M. B., Baggio-Saitovitch, E., Guimarães, A. P. 1995. The effects of high-energy milling on the structural and hyperfine properties of YFe₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 145: 306-312.
- Lee, K., Heiman, N. 1974. Magnetism in rare earth-transition metal amorphous alloy films. *AIP-Conference-Proceedings*, 24: 108-109.
- Modder, I. W., Bakker, H., Zhou, G. F. 1999. Defects and magnetism in cubic GdX₂ Laves phase compounds. *Physica B.*, 262: 141-158.
- Mydosh, J. A. 1993. *Spin glass: an experimental introduction*, Taylor & Francis, London.
- Nakhl, M., Chevalier, B., Bobet, J.-L., Darriet, B. 2001. Structural and hydriding properties of the intermetallic Y_{1-x}Ni₂ synthesized by mechanical alloying or submitted to mechanical grinding. *Journal of Alloys and Compounds*, 314: 275-280.
- Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr., K. A. 1999. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200: 44-56.
- Tribuzy, C. V. B., Biondo, A., Larica, C., Alves, K. M. B., Guimaraes, A.P. 1999. NMR measurements in milled GdCo₂ and GdFe₂ intermetallic compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 195: 49-56.
- Von Ranke, P. J., Grangeia, D. F., Caldas, A., de Oliveira, N. A. 2003. Investigations on magnetic refrigeration: Application to RNi₂ (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho and Er). *Journal of Applied Physics*, 93: 4055-4059.
- Zhou, G.F. and Bakker, H. 1994. Spin-glass behavior of mechanically milled crystalline GdAl₂. *Physical Review Letters*, 73: 344-347.
- Zhou, G.F. and Bakker, H. 1995. Mechanically induced structural and magnetic changes in the GdAl₂ Laves phase. *Physical Review*, B52: 9437-9445.