

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار- عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE DES SOLIDES



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

EN PHYSIQUE

Option : NANOMATÉRIAUX ET APPLICATIONS

Elaboration et étude de matériaux magnétiques
nanostructurés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$

Par

Afef Brahimi

Directrice de Thèse Safia ALLEG

Professeure UBM Annaba

Devant le jury :

Président: Bouguerra BOUZABATA

Professeur UBM Annaba

Examineurs: Mohamed AZZAZ

Professeur USTHB Alger

Nadia BENSEBAA

Professeure UBM Annaba

Amara OTHMANI

Professeure U Skikda

Sofiane LOUIDI

MCA U Skikda

2019

Remerciements

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique, Université Badji Mokhtar, Annaba-Algérie, en étroite collaboration avec le Laboratoire des Matériaux et Thermodynamique de l'université de Girona-Espagne, le Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) de l'université du Maine, le Mans (France) et le Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS de Grenoble sous la direction du Professeure **Safia ALLEG** de l'Université Badji Mokhtar Annaba.*

*Je tiens à remercier sincèrement ma directrice de thèse Professeure **Safia ALLEG**, pour ses conseils judicieux, son encouragement, et sa patience qui m'ont permis de mener à terme mon travail. Je la remercie plus particulièrement pour l'autonomie et la confiance qu'elle m'a accordée au cours de ces années de thèse et pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir. Travailler avec vous fut un réel plaisir. Un grand merci pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir différents aspects de la physique.*

*Je remercie le Professeur **J. J. Suñol** du département de physique de l'université de Girona (Espagne) pour sa collaboration fructueuse. Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Dr **Mourad Zergoug**, Directeur de recherche au Centre de Recherche dans les Technologies Industrielles (CRTI) de Chéraga –Alger pour les mesures magnétiques. J'adresse mes sincères remerciements à Mme Zeineb Yamkane, Dr. à l'Université Hassan II de Casablanca (Maroc) pour les calculs théoriques concernant l'anisotropie aléatoire.*

*Je voudrais adresser mes remerciements à Mr **Bouguerra BOUZABATA**, Professeur à L'UBM Annaba, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, Monsieur **Mohamed AZZAZ**, Professeur à L'USTHB Alger, Madame **Nadia BENSEBAA**, Professeure à L'UBM Annaba, Monsieur **Amara OTHMANI**, Professeur à l'université de Skikda, et Monsieur **Sofiane LOUIDI**, Maître de Conférences A à l'université de Skikda qui ont accepté de juger ce travail.*

Et bien sûr j'adresse un grand merci à tous les doctorants qui se sont succéder au cours de ces années au laboratoire (LM2S) spécialement : Laila, Asma, Rima, Thaounza, Ahlem, Karima, Samira, Meriem, Alima et Sihem pour les bons moments que nous avons partagé. Je

remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse et que j'ai peut être oublié de mentionner ci-dessous - soyez assurés de mes sincères sentiments.

Enfin, Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à ma mère, mon père, mon mari Tarek, mes sœurs Warda, Yamina et Wafa et mes frères Aissa et Nasridinne pour leurs encouragements et surtout leur amour qui a toujours été une source motivante. Je ne peux pas oublier, bien sûr, de dédier cette thèse à mes petites filles Doaa et Isra.

Merci à vous tous

Résumé

Le broyage mécanique haute énergie a été utilisé pour élaborer les phosphures $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ (avec $x=0,15, 0,25, 0,40$ et $0,75$) dans un broyeur planétaire type Retsch PM 400/2. Les propriétés morphologiques, microstructurales, structurales, magnétiques et thermiques des poudres broyées ont été suivies par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld, spectrométrie Mössbauer, magnétomètres et analyse calorimétrique différentielle, respectivement. Les résultats de la diffraction des rayons X révèlent la coexistence des structures cubique centré type-Fe(Mn), hexagonales type-Fe₂P et type-Mn₂P, tétragonale type-Fe₃P et orthorhombique type-MnP/FeP pour tous les échantillons. Les spectres Mössbauer, à 300K, confirment la formation de la solution solide type-Fe(Mn) et les phases non stœchiométriques type-Fe₂P, -Fe₃P et -FeP. L'aimantation à saturation montre un comportement comparable à celui du champ hyperfin moyen. L'aimantation à saturation, la coercivité et le rapport Mr/Ms diminuent avec l'augmentation de la température entre 5 et 400 K. Les pics endothermiques et exothermiques, qui ont été observés dans les courbes DSC, peuvent être liés à différentes transitions de phases. Le pic endothermique situé vers 582–589°C peut être attribué à la température de Curie de la solution solide type-Fe(Mn). Plusieurs paramètres magnétiques fondamentaux ont été déduits à partir de l'approche à la saturation de l'aimantation.

Mots clés: *Broyage mécanique haute énergie; Système $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$; Diffraction des rayons X; Spectrométrie Mössbauer ; Propriétés magnétiques; DSC.*

Abstract

The mechanical alloying process has been used to elaborate the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ phosphides (with $x = 0.15, 0.25, 0.40,$ and 0.75) in a high energy planetary ball-mill Retsch PM 400/2. Morphological, microstructural, structural, magnetic and thermal properties of the ball milled powders were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction by using the MAUD program which is based on the Rietveld method, Mössbauer spectrometry, magnetometers and differential scanning calorimetry. The XRD results reveal the coexistence of the centered cubic Fe(Mn)-type, hexagonal Fe_2P -type and Mn_2P -type, orthorhombic MnP/FeP-type and tetragonal Fe_3P -type structures for all samples. The room temperature Mössbauer spectra confirm the formation of the Fe(Mn)-type solid solution and non-stoichiometric Fe_2P -, Fe_3P - and FeP-type phases. The saturation magnetization exhibits a comparable behavior to that of the average hyperfine magnetic field. The saturation magnetization, coercivity, and squariness M_r/M_s ratio values decrease with increasing the temperature from 5 to 400 K. The endothermic and exothermic peaks, that have been observed in the DSC curves, can be related to different phase transitions. The endothermic peak at about 582–589°C can be attributed to the Curie temperature of the Fe(Mn)-type solid solution. Several fundamental magnetic parameters have been extracted from the approach to saturation magnetization.

Keywords: *Mechanical alloying; $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system; X-ray diffraction; Mössbauer spectrometry; Magnetic properties; DSC.*

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I Etude bibliographique	3
I.1 Les nanomatériaux.....	4
I.1.1 Propriétés des nanomatériaux	5
I.1.1.1 Propriétés mécaniques et thermiques	5
I.1.1.2 Propriétés structurales	6
I.1.1.3 Propriétés magnétiques	7
I.1.2 Magnétisme des nanoparticules.....	8
I.2 Classification des matériaux magnétiques.....	8
I.2.1 Matériau paramagnétique.....	9
I.2.2 Matériau ferromagnétique.....	9
I.3.3 Matériau antiferromagnétique.....	10
I.3 Interaction d'échange.....	10
I.4 Anisotropie magnétique	11
I.4.1 Anisotropie magnétocritalline.....	11
I.4.2 Anisotropie de forme.....	11
I.4.3 Anisotropie magnétoélastique et magnétostriction.....	12
I.5 Constante d'anisotropie et loi d'approche à la saturation.....	12
I.5.1 Rôle du terme en $1/H$	13
I.5.2 Rôle du terme en $1/H^2$	14
I.5.3 Rôle du terme en $1/\sqrt{H}$	15
I.5.4 Rôle des termes en $\sigma H^{1/2}$, $\chi_0 H$ et BH^2	16
I.6 Broyage mécanique.....	16
I.6.1 Paramètres influençant le produit final.....	17
I.7 Les phosphures.....	19
I.7.1 Alliages à base de Fe-P.....	20
I.7.2 Alliages à base de Mn-Fe-P.....	20
I.7.3 Alliages type-Fe ₂ P.....	22

Chapitre II Procédures expérimentales	24
II.1 Préparation des échantillons.....	25
II.2 Techniques de caractérisation.....	26
II.2.1 Diffraction des rayons X	26
II.2.1.1 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X.....	27
II.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	30
II.2.3 Spectrométrie Mössbauer.....	31
II.2.3.1 Interactions hyperfines.....	32
II.2.3.1.1 Interaction monopolaire électrique.....	32
II.2.3.1.2 Interaction quadripolaire électrique.....	33
II.2.3.1.3 Interaction dipolaire magnétique.....	34
II.2.3.2 Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer.....	35
II.2.4 Mesures magnétiques.....	36
II.2.4.1 Magnétomètre à échantillon vibrant.....	37
II.2.4.2 Magnétomètres à extraction BS1 et BS2	37
II.2.5 Analyse calorimétrique différentielle	38
Chapitre III Étude structurale et microstructurale	40
III.1 Etude morphologique	41
III.2 Etude structurale.....	44
III.2.1 Paramètres cristallins	52
III.2.2. Paramètres microstructuraux.....	58
III.2.3. Proportions relatives des phases.....	59
III.3 Conclusion	59
Chapitre IV Propriétés magnétiques et thermiques	61
IV.1. Etude hyperfine.....	62
IV.1.1 Solution solide type–Fe(Mn).....	63
IV.1.2 Composantes paramagnétiques.....	66
IV.1.3 Phosphure type–Fe ₃ P.....	69
IV.1.4 Paramètres hyperfins moyens.....	70

IV.1.5 Proportions relatives des différentes phases.....	73
IV.2 Mesures magnétiques.....	74
IV.2.1 Cycles d'hystérésis.....	74
IV.2.1.1 Champ coercitif.....	74
IV.2.1.2 Aimantation à saturation.....	77
IV.2.1.3 Aimantation rémanente réduite.....	78
IV.2.2 Cycles d'hystérésis à différentes températures.....	79
IV.2.2.1 Champ coercitif.....	81
IV.2.2.2 Aimantation à saturation.....	81
IV.2.2.3 Aimantation rémanente réduite.....	82
IV.2.3 Analyse thermomagnétique $M-T$	83
IV.2.4 Constante d'anisotropie magnétique.....	87
IV.3 Propriétés thermiques.....	90
IV.4 Conclusion.....	95
Conclusion générale.....	97
Annexe.....	99
Références bibliographiques.....	105

Liste des symboles

ΔH	Enthalpie de mélange
θ	Angle de diffraction.
Rp	Facteur de profil.
y_i	Intensité mesurée au point i.
y_{ci}	Intensité calculée au point i.
i	Point du diagramme.
R_{wp}	Facteur de profil pondéré.
χ	Goodness of fit.
SQ	Séparation quadripolaire
$\langle B_{hf} \rangle$	Champ hyperfin moyen
$\langle DI \rangle$	Déplacement isomérique moyen
Ms	Aimantation à saturation
Hc	Champ coercitif
T	Température
Tc	Température de Curie
T _N	Température de Néel
nm	Nanomètre
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
μ_B	moment magnétique de Bohr.
K ₁	Constante d'anisotropie locale aléatoire.
K _B	Constante de Boltzmann
V	Volume
H _{ex}	Champ d'échange
H _u	Champ d'anisotropie cohérent
χ_m	Susceptibilité magnétique

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Figure I.1</i>	Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat	6
<i>Figure I.2</i>	Intégrale d'échange en fonction du rapport entre la distance interatomique (r_a) et le rayon de l'orbitale 3d (r_{3d})	11
<i>Figure I.3</i>	Relations géométriques entre le champ H, l'aimantation M_s et l'axe facile [0 0 0 1] pour le cristal de Co.	15
<i>Chapitre II</i>		
<i>Figure II.1</i>	Principe du broyage mécanique haute énergie.	25
<i>Figure II.2</i>	Broyeur planétaire type Retsch PM 400/2.	26
<i>Figure II.3</i>	MEB type DSM 960A Zeiss.	31
<i>Figure II.4</i>	Absorption résonante.	32
<i>Figure II.5</i>	Représentation du déplacement isomérique.	33
<i>Figure II.6</i>	Représentation de la séparation quadripolaire.	34
<i>Figure II.7</i>	Séparation magnétique des niveaux d'énergie du ^{57}Fe et spectre Mössbauer correspondant.	35
<i>Figure II.8</i>	Montage du spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission.	36
<i>Figure II.9</i>	Magnétomètre à échantillon vibrant.	37
<i>Figure II.10</i>	Schéma du magnétomètre à extraction.	38
<i>Figure II.11</i>	Calorimétrie différentielle à balayage Q2000.	39
<i>Chapitre III</i>		
<i>Figure III.1</i>	Morphologie des particules de poudre des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$.	42
<i>Figure III.2</i>	Evolution de la distribution de la taille des particules des poudres broyées.	43
<i>Figure III.3</i>	Évolution des diffractogrammes de rayons X des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ en fonction de la concentration de Mn.	45
<i>Figure III.4</i>	Structure hexagonale de la phase $\text{Fe}_2\text{P}/\text{Mn}_2\text{P}$.	46
<i>Figure III.5</i>	Représentation schématique de la structure hexagonale type Fe_2P .	47

Figure III.6	Arrangement des atomes et des spins dans une cellule unitaire de composé riche en Mn ($(\text{Mn},\text{Fe})_2(\text{P},\text{Si})$).	47
Figure III.7	(a) La structure tétragonale $I\bar{4}$ des phases Fe_3P et Mn_3P . (b) La structure Fe_3P projetée sur le plan (001) le long de l'axe c	48
Figure III.8	Vue 3D de la structure orthorhombique du cristal MnP . Les atomes Mn forment des chaînes en zigzag le long de l'axe c.	49
Figure III.9	Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})_2\text{P}$ (Gof=1,04).	50
Figure III.10	Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_2\text{P}$ (Gof=1,03).	50
Figure III.11	Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(\text{Fe}_{0,60}\text{Mn}_{0,40})_2\text{P}$ (Gof=1,07).	50
Figure III.12	Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{P}$ (Gof=1,07).	51
Figure III.13	Schématisation du diagramme de phase du système $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$.	52
Figure III.14	Evolution du volume de la maille élémentaire de la solution solide type- $\text{Fe}(\text{Mn})$ en fonction de la proportion de Mn.	53
Figure III.15	Evolution du rapport c/a en fonction de la proportion de Mn.	55
Figure III.16	Evolution du volume des phases type- Fe_2P , $-\text{Mn}_2\text{P}$ et $-\text{MnP}$ en fonction de la proportion de Mn.	57
Figure III.17	Evolution du rapport c/a du phosphure type- Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.	57
Figure III.18	Variation du volume de la maille du phosphure type- Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.	58
Figure III.19	Évolution des proportions relatives des phases formées en fonction de la proportion de Mn.	60
Chapitre IV		
Figure IV .1	Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ en fonction du pourcentage de Mn.	62
Figure IV .2	Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})_2\text{P}$.	65
Figure IV .3	Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_2\text{P}$.	65
Figure IV .4	Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(\text{Fe}_{0,60}\text{Mn}_{0,40})_2\text{P}$.	65
Figure IV .5	Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{P}$.	66
Figure IV .6	Evolution du champ hyperfin moyen, $\langle B_{\text{hf}} \rangle$, et de l'aire relative des phases type- $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$ en fonction de la proportion de Mn.	71
Figure IV .7	Variations du déplacement isomérique moyen, $\langle \text{DI} \rangle$, et de l'aire relative du phosphure Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.	72

Figure IV .8	Variations du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, et du volume de la structure type- Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.	72
Figure IV .9	Variation de la proportion relative des phases en fonction de la teneur en Mn.	73
Figure IV .10	Cycles d'hystérésis et agrandissements de la partie centrale des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ à 300 K.	75
Figure IV.11	Variations du champ coercitif et de la taille moyenne des particules de poudre en fonction de la proportion de Mn.	76
Figure IV.12	Variations de l'aimantation à saturation et du champ hyperfin moyen en fonction de la proportion de Mn.	77
Figure IV.13	Evolution de l'aimantation rémanente réduite en fonction de la proportion de Mn.	79
Figure IV.14	Cycles d'hystérésis des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ à différentes températures.	80
Figure IV.15	Evolution du champ coercitif en fonction de la température.	81
Figure IV.16	Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température.	82
Figure IV.17	Evolution de l'aimantation rémanente réduite en fonction de la température pour les différentes proportions de Mn.	83
Figure IV.18	Dépendance en température de l'aimantation $M(T)$ des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$, sous un champ magnétique de 0,05 T.	84
Figure IV.19	Dépendance en température de la dérivée de M par rapport à la température (dM/dT).	86
Figure IV.20	Dépendance en température de l'aimantation normalisée à basse température.	86
Figure IV.21	Aimantation en fonction du champ magnétique des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$. Les lignes solides représentent l'ajustement aux données expérimentales, qui sont calculées à partir de l'équation (IV.1).	88
Figure IV.22	Courbes DSC des mélanges de poudre $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ en fonction de la proportion de Mn.	91
Figure IV.23	Courbes DSC dans le domaine de température 150–550°C.	93
Figure IV.24	Courbes DSC dans le domaine de température 540–700°C.	94
Annexe		
Figure A.1	Diagramme d'équilibre du système Fe–P.	102
Figure A.2	Diagramme d'équilibre du système binaire Fe–Mn.	103
Figure A.3	Diagramme d'équilibre du système binaire Mn–P.	104

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre II		
Tableau II.1	Propriétés des magnétomètres BS1 et BS2.	38
Chapitre III		
Tableau III.1	Analyse élémentaire des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.	
Tableau III.2	Paramètres cristallins (a, b et c) des différentes phases et déviations relatives (Δa , Δb et Δc).	54
Tableau III.3	Taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et taux moyen de microdéformation, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$.	58
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI, 2ε et Γ) de la solution solide type Fe(Mn).	66
Tableau IV.2	Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI, SQ et Γ) des composantes paramagnétiques.	67
Tableau IV.3	Paramètres hyperfins (DI et SQ) du phosphure Fe_2P obtenus dans différents composés.	68
Tableau IV.4	Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI, 2ε et Γ) des composantes ferromagnétiques.	69
Tableau IV.5	Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI et 2ε) et distance entre l'atome central et les atomes de Fe (d_{Fe}) et de P (d_P) plus proches voisins	70
Tableau IV.6	Températures de Curie déduites des courbes M(T) des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.	85
Tableau IV.7	Paramètres magnétiques ($a_{1/2}$, a_2 , H_{ex} , $H_u + H_{ex}$, H_r , et H_u) de l'ajustement théorique des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.	88
Tableau IV.8	Valeurs de H_r , K_1 , λ , T_c , A, et R_a pour différentes proportions de Mn.	90
Tableau IV.9	Températures des pics et enthalpies dégagées pour différentes proportions de Mn.	92
Annexe		
Tableau A.1	Quelques propriétés des éléments purs.	101
Tableau A.2	Différentes phases du système Fe-P. GS: Groupe d'espace et ΔH^S : enthalpie de formation.	102
Tableau A.3	Les différentes phases du système Mn-P (Fruchart, et al. 1969; Rundquist 1962). GS: Groupe d'espace.	104

Introduction
générale

Introduction générale

Les nanomatériaux sont des matériaux qui possèdent au moins une dimension nanométrique (1 à 100 nm). Ils sont au cœur du développement scientifique et technologique moderne en raison de leurs applications potentielles dans divers secteurs tels que, la production et le stockage de l'énergie, les technologies de stockage de l'information, la réfrigération magnétique, etc. La réduction de la taille des grains d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier la plupart de ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et magnétiques. En plus, le comportement magnétique des particules nanométriques est très sensible aux perturbations extérieures comme le magnétisme des particules voisines et le champ magnétique extérieur. Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont liées principalement à la prédominance du rapport surface/volume et du nombre important d'atomes situés en surfaces (nanoparticules), aux interfaces (multicouches nanocristallins) et dans les joints de grains (poudres nanostructurées).

La fabrication des nanomatériaux nécessite diverses techniques et conditions de préparation selon l'utilisation et la dimensionnalité. Les nanomatériaux se présentent sous forme de nanotubes, alliages nanocristallins, films minces, clusters, nanoparticules, etc. Parmi les techniques d'élaboration de ces matériaux, on cite les procédés chimiques (sol-gel; citrate gel, etc.), les procédés physiques (sputtering, solidification rapide, électrodéposition, etc.), et les procédés mécaniques tel que le broyage mécanique haute énergie. Ce dernier est simple à mettre en œuvre et permet la préparation de poudres nanostructurées amorphes, cristallines, nanocomposites, intermétalliques, etc. (Azzaza, *et al.* 2016; Azzaza, *et al.* 2015; Bensebaa, *et al.* 2014; Souilah, *et al.* 2012). De plus, il permet l'obtention de quantités importantes reproductibles d'alliages à moindre coûts.

Les métaux de transition et leurs alliages ont été largement étudiés au cours des dernières décennies afin de produire de nouvelles architectures offrant de meilleures performances. La structure hexagonale Fe₂P présente des propriétés magnétiques intéressantes qui sont très sensibles aux paramètres externes tels que la pression, la concentration des éléments d'alliage, la température et le champ magnétique. Par exemple, la pression externe réduit à la fois le volume de la maille et le rapport c/a, et conduit à une structure magnétique non colinéaire à l'état antiferromagnétique (Fujiwara, *et al.* 1980). Dans les composés non

stœchiométriques Fe_{2-x}P , les paramètres cristallins et la température de Curie (T_c) diminuent légèrement et rapidement, respectivement, avec l'augmentation de x . Par conséquent, l'état magnétique se transforme en état métamagnétique et/ou antiferromagnétique (Khartsev, et al. 1992). Les changements importants de T_c et la nature de la transition sont liés à l'extrême sensibilité de la transition de phase, la présence des lacunes et/ou le nombre d'atomes impuretés. Les systèmes type- Fe_2P ont fait l'objet de plusieurs recherches en raison de leurs propriétés souhaitables dans diverses applications, en particulier la réfrigération magnétique (Fries, et al. 2017; Guillou, et al. 2014; Lai, et al. 2018; Miao, et al. 2016; Ou, et al. 2018).

L'objectif du présent travail est de comprendre le mécanisme de formation des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$, par broyage mécanique haute énergie, dans le domaine de composition $0,15 \leq x \leq 0,75$ qui correspond au rapport Mn/Fe de 0,17, 0,33, 0,66 et 3. L'effet de la substitution du Fe par le Mn sur les propriétés morphologiques, microstructurales, structurales, magnétiques et thermiques a été suivi par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et analyse calorimétrique différentielle, respectivement.

Le manuscrit est formé de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Le **chapitre I** comporte des généralités sur les nanomatériaux, le magnétisme et les travaux antérieurs relatifs aux systèmes Fe-P, Fe-Mn-P et type- Fe_2P . Le **chapitre II** présente la méthode d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation des poudres broyées. Le **chapitre III** est consacré aux études morphologiques, structurales et microstructurales. Le **chapitre IV** est dédié à l'étude hyperfine, magnétique (courbes M-H et M-T), le calcul de la constante d'anisotropie magnétique aléatoire d'après la loi de l'approche à la saturation et l'étude thermique. Enfin, **une conclusion générale** résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

Dans ce chapitre seront présentés des généralités sur les nanomatériaux, la classification des matériaux magnétiques, les différents types d'anisotropie magnétique, l'effet des paramètres de broyage sur les propriétés du produit final ainsi que les travaux antérieurs relatifs aux phosphures Fe-P, Fe-Mn-P et type-Fe₂P.

I.1 Les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux dans lesquels au moins une dimension est de l'ordre du nanomètre (1 à 100 nm). Les matériaux nanostructurés peuvent se présenter sous forme de phases cristallines (nanocristallines), quasi-cristallines ou amorphes (*Suryanarayana 1995*). Ils peuvent aussi être des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites. Selon la dimension, les nanomatériaux peuvent être classés en plusieurs catégories: (i) dimension zéro, 0D (clusters d'atomes), (ii) 1 dimension, 1D (nanofils ou nanotubes), (iii) 2 dimensions, 2D (couches minces) et (iiii) 3 dimensions, 3D (particules nanocristallines).

La fabrication des nano-objets nécessite des outils et des techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire. Il y a deux voies pour la fabrication des nanomatériaux : la voie ascendante ou « bottom up » et la voie descendante ou « top down ». Les méthodes ascendantes permettent l'assemblage ou le positionnement des atomes ou des molécules de façon précise, et la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. L'approche ascendante fait appel à des procédés d'élaboration physico-chimiques comme l'électrodéposition, la pulvérisation et la méthode sol-gel. Cependant, les méthodes descendantes consistent en la miniaturisation des systèmes existants. Les structures sont, ainsi, graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des tailles nanométriques. Les méthodes « top down » sont essentiellement fondées sur l'application de sollicitations mécaniques sévères tels que les chocs violents ou les déformations plastiques sévères. Parmi ces techniques, on cite le broyage mécanique haute énergie, la déformation à grande vitesse, etc.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude structurale et microstructurale des nanomatériaux (*Alleg, et al. 2018; Alleg, et al. 2015; Mebrek, et al. 2018; Nowosielecka, et al. 2017; Souilah, et al. 2017*). L'interprétation de la plupart des résultats a été basée sur la considération de deux composantes différentes : l'une associée aux grains et l'autre aux joints de grains. Dans la composante associée aux grains, la structure atomique est identique pour toutes les cristallites et la seule différence réside dans l'orientation cristallographique des grains. Cette composante est caractérisée par un arrangement atomique à longue distance. Pour la composante associée aux joints de grains, la densité atomique moyenne et la coordination entre atomes plus proches voisins sont différentes de celles des cristallites qui sont faiblement organisées. La fraction volumique des atomes dans les joints de grains peut atteindre 50, 30 et 3 % pour des tailles des cristallites de l'ordre de 5, 10 et 100 nm,

respectivement (*Suryanarayana 2001*). En général, les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux sont contrôlées par les joints de grains car les atomes situés dans les joints de grains sont très peu organisés à cause des restrictions imposées par les réseaux cristallins des grains adjacents mal orientés.

I.1.1 Propriétés des nanomatériaux

Les propriétés d'un matériau dépendent de la taille des grains, la densité des interfaces et la composition chimique. Suite à la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique, la structure particulière des nanomatériaux leur confère des propriétés physiques, mécaniques et magnétiques modifiées par rapport aux mêmes matériaux à gros grains.

I.1.1.1 Propriétés mécaniques et thermiques

Les nanomatériaux possèdent des propriétés mécaniques et plastiques meilleures que celles des matériaux de taille conventionnelle. Ces propriétés sont liées à leurs caractéristiques structurales et microstructurales. La dureté augmente dans les nanostructures en raison de la fraction élevée des joints de grains qui empêchent le mouvement des dislocations (*He, et al. 2000*). Desai et al. ont observé que la microdureté des dépôts Ni-Fe augmente linéairement avec la réduction de la taille des grains (*Desai and Kumar 2016*). L'addition de 2,5 % (en volume) de nanoparticules TiCN au composite Al-11Si a augmenté la microdureté d'un facteur de 54 % par rapport à l'alliage de la matrice (*Wang, et al. 2016*). Avec la diminution de la taille des grains, la formation et le déplacement des dislocations sous l'effet d'une contrainte affectent fortement la résistance mécanique et influent sur la limite élastique du matériau. Il a été rapporté que la résistance à la compression du cuivre nanocristallin (500 MPa), est plus forte que celle du cuivre à gros grains (~260 MPa) (*Suryanarayanan, et al. 1996*).

La diffusivité augmente grâce à la densité élevée des défauts structuraux qui jouent le rôle de courts-circuits de diffusion et par conséquent, la majeure partie du transport de matière s'effectue par diffusion intergranulaire. En revanche, la présence de contraintes internes permet de modifier les contraintes élastiques et conduit à l'augmentation de la limite d'élasticité (*Cuenot, et al. 2004*). Zhu et al. ont trouvé que la limite élastique maximale des nanofils d'argent (2,64 GPa), est égale à 50 fois la valeur de l'argent massif (*Zhu, et al. 2012*).

La réduction de la dimension caractéristique du matériau en-dessous du libre parcours moyen mène à la prédominance des interactions entre porteurs et interfaces au lieu des interactions entre porteurs. Ceci résulte en une diminution de la conductivité thermique (Hu, et al. 2015). Alors que l'expansion thermique varie en fonction de la composition et la technique d'élaboration des alliages. Le coefficient d'expansion thermique des matériaux nanocristallins est plus grand que celui des matériaux à gros grains à cause du grand volume interfacial. Dans les alliages Ni-P nanocristallins, le coefficient d'expansion thermique diminue avec l'augmentation de la taille des grains (Lu and Sui 1995).

I.1.1.2 Propriétés structurales

La principale caractéristique des nanomatériaux repose sur l'importante surface spécifique, c'est-à-dire la proportion importante des atomes de la surface. Cette proportion diminue avec l'augmentation de la taille de l'agrégat comme le montre la figure I.1. Dans les cristaux réels macroscopiques, la contribution de la surface est négligeable et devient comparable à celle du volume. En effet, le passage du cristal macroscopique à l'agrégat de taille finie entraîne la perte de la périodicité du réseau cristallin, d'où l'apparition d'arrangements atomiques tout à fait originaux (Martin 1996). Il faut noter que l'énergie de surface croît avec la surface spécifique qui est inversement proportionnelle à la taille de la particule. Donc, la structure la plus stable est celle qui a le meilleur équilibre entre l'énergie de surface et l'énergie de déformation élastique. Certaines nanoparticules de Fe₈₀Rh₂₀ adoptent un arrangement atomique différent de celui du massif de même composition (Ciuculescu 2007). Cette différence se traduit par la transition d'une structure cubique centrée (cc) thermodynamiquement stable vers une structure cubique à faces centrées (cfc) avec la réduction de la taille des particules. Ceci indique le changement d'environnements structuraux des atomes de Fe dans les nanoparticules.

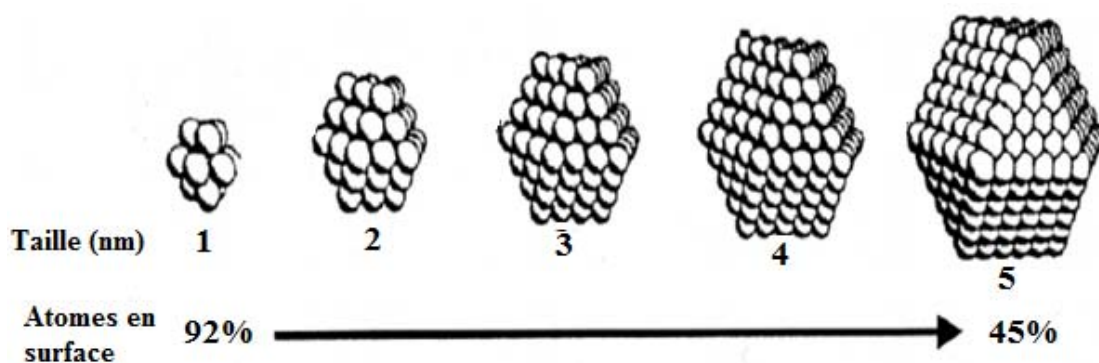


Figure I.1 : Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat (Gaffet 2004).

Avec l'augmentation de la taille des particules, les limites de solubilité coïncident avec les compositions de l'état d'équilibre (*Jesser, et al. 2004; Shirinyan and Gusak 2004*). Cela signifie que le diagramme de solubilité et le diagramme de phase coïncident dans le cas massif. Cependant, la diminution de la taille d'un système jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à l'augmentation de la limite de solubilité (*Shirinyan and Wautelet 2004*).

I.1.1.3 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques sont également influencées par la nanostructuration. Elles dépendent fortement de la distribution de la taille des grains, des défauts structuraux, des phases en présence et des impuretés (*Ibrir 2011, Azzaza 2009, Souilah 2012, Kartout 2013, Boussaha 2018*). Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par une faible perte électromagnétique, une grande perméabilité magnétique et une faible coercivité. Pour une taille de grains suffisamment petite, les distorsions structurales associées aux interfaces peuvent entraîner la diminution de la température de Curie, T_c , et réduire l'aimantation à saturation, M_s . Gleiter et al. ont trouvé une valeur de M_s du fer pur nanocristallin (130 uem/g) inférieure à celle du fer polycristallin (220 uem/g) (*Gleiter 1989*). Azzaza et al. ont rapporté que M_s du fer pur augmente après 3 h de broyage, et diminue rapidement jusqu'à 211 uem/g après 9 h (*Azzaza, et al. 2006*). Dans le cas du composé Ni_3Fe , il a été constaté que la valeur de M_s diminuait au-delà de 20 h de broyage en raison de la présence du désordre anti-site dans la structure (*Chicinaş, et al. 2003*). La diminution de la taille des grains d'un matériau polycristallin jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à des modifications dans la structure électronique et la réduction notable de la coercivité à cause des effets de confinement des électrons dans la particule (*Koike, et al. 2016*). Le broyage mécanique des poudres $(Fe_{50}Co_{50})_{62}Nb_8B_{30}$ conduit à la réduction de la taille des particules jusqu'à $\sim 0,1 \mu m$ après 125 h de broyage. Ceci mène à la diminution du champ coercitif de 280 Oe jusqu'à 160 Oe (*Azzaza 2009*). Li et al. ont trouvé que la réduction de la taille moyenne des particules des nanorubans $NiFe_{2-x}Ge_xO_3$ jusqu'à des dimensions inférieures à la taille des particules monodomains résulte en une diminution de la coercivité (*Li, et al. 2017*).

Avec la réduction de la taille des grains jusqu'à 10 nm environ, les nanoparticules deviennent superparamagnétiques car l'énergie d'anisotropie magnétocristalline devient inférieure à l'énergie thermique (*Liu, et al. 2000*). Le superparamagnétisme est un comportement des matériaux ferromagnétiques qui apparaît lorsque la taille des particules est

inférieure à la taille critique des interactions de spin. Dans ce cas, l'aimantation peut se renverser spontanément sous l'influence de la température (Janot 1972).

I.1.2 Magnétisme des nanoparticules

Le magnétisme d'un matériau est porté par chacun de ses atomes. En particulier, les électrons sont responsables de l'apparition d'un moment magnétique dans ces atomes. Les propriétés magnétiques des nanoparticules sont très sensibles à la taille et l'environnement chimique donnant lieu ainsi à de nombreux phénomènes physiques. Un matériau ferromagnétique de grande dimension se divise en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss. Chaque domaine comporte de nombreux atomes et présente une aimantation spontanée dont la direction est différente des autres. La zone de transition entre deux domaines voisins est appelée paroi de domaine, ou paroi de Bloch. Cette dernière constitue un certain nombre de plans atomiques qui altèrent l'orientation des moments magnétiques qui passe progressivement d'un domaine à l'autre. Durant l'application d'un champ magnétique extérieur, le retournement de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique de grande dimension est effectué par le déplacement des parois de Bloch. Lorsque la taille du matériau diminue jusqu'à un diamètre critique, où l'énergie requise pour ajouter une paroi devient plus grande que l'énergie du champ démagnétisant, l'état monodomaine devient l'état d'aimantation le plus stable et le renversement de l'aimantation est effectué par la rotation des moments magnétiques. Le diamètre critique est donné par la relation suivante (Néel 1954) :

$$D_c = \frac{18\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (I.1)$$

où A est la constante d'échange (J/m), K_{eff} la constante d'échange (J/m), μ_0 la perméabilité du vide ($4\pi \cdot 10^{-7}$ N/A²) et M_s l'aimantation à saturation (uem/g). Selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur du champ coercitif (H_c), les matériaux magnétiques peuvent être groupés en deux grandes classes: les matériaux magnétiques doux et les matériaux magnétiques durs.

I.2 Classification des matériaux magnétiques

Les propriétés magnétiques d'un matériau sont fortement liées à l'environnement, la distance des premiers proches voisins, l'interaction des électrons entre eux et leur interaction avec les noyaux. Elles sont indépendantes de la quantité de matière. Lorsqu'un matériau subit un champ magnétique, le moment magnétique d'un atome résulte de deux origines, l'une

dépendante du mouvement orbital autour du noyau qui donne un moment orbital (μ_L), et l'autre du mouvement de spin autour de lui-même qui donne un moment de spin (μ_S). La somme des deux moments donne le moment magnétique, μ , porté par l'atome. Ce dernier dépend du remplissage de chaque sous-couche. Dans le cas où les sous-couches sont remplies ($J=0$), les moments magnétiques se compensent, donc pas de magnétisme. Mais lorsque les sous-couches ne sont pas remplies, l'atome est magnétique. Dans ce cas, les moments portés par chaque atome peuvent être ordonnés (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme) ou désordonnés (paramagnétisme). Cet ordre dépend fortement de l'énergie d'interaction entre deux moments. Les matériaux peuvent être classés selon leurs moments magnétiques et les interactions magnétiques présentent à l'intérieur de ces matériaux. On distingue les matériaux paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

I.2.1 Matériaux paramagnétiques

Dans les matériaux paramagnétiques, les atomes ont des électrons non appariés dans leurs couches électroniques, ce qui indique l'existence de moments magnétiques. Ces moments n'interagissent pas entre eux car l'énergie thermique est supérieure à l'énergie de couplage. Cet effet donne lieu à un désordre et l'aimantation s'annule. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ. Dans ce cas, l'aimantation induite est positive et possède une valeur très faible. La susceptibilité magnétique diminue en fonction de la température et sa valeur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} .

I.2.2 Matériaux ferromagnétiques

Ces matériaux possèdent une forte interaction magnétique entre leurs atomes voisins suite à l'alignement parallèle des moments magnétiques. Cet alignement produit une forte aimantation spontanée en l'absence du champ magnétique. Un corps ferromagnétique est caractérisé par une température de Curie (T_c) au-delà de laquelle le matériau devient paramagnétique suite à la perte de son aimantation spontanée. Cette transition de phase est réversible. La valeur de la susceptibilité magnétique dépend de la température. Elle s'écrit selon la loi de Curie Weiss comme suit (*Kittel, et al. 1996*):

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (I.2)$$

Où C est la constante de Curie, et T la température. Il existe deux types de matériaux ferromagnétiques : (i) les matériaux dont le magnétisme provient des électrons localisés d'atomes qui produisent le moment magnétique, c'est le cas des métaux des terres rares (4f), et (ii) les matériaux dont le magnétisme provient des électrons délocalisés, tel est le cas des métaux de transition (3d), où la structure électronique est précisée par des bandes plutôt que par des orbitales. Selon l'état de spin des électrons, les bandes sont séparées en deux sous-bandes où le décalage en énergie entre les deux produit le magnétisme du matériau.

I.2.3 Matériaux antiferromagnétiques

Ces matériaux sont constitués de deux réseaux magnétiques dans lesquels les moments magnétiques sont couplés antiparallèlement. L'aimantation macroscopique de ce type de matériau est nulle en raison de la compensation des moments entre les deux réseaux, tandis que la susceptibilité est faible et positive. Elle a un comportement particulier en-dessous de la température critique ou température de Néel (T_N). La susceptibilité est donnée par la relation suivante (*Kittel, et al. 1996*) :

$$\chi_m = \frac{C}{(T + T_N)} \quad (I.3)$$

I.3 Interaction d'échange

Du point de vue physique, chaque effet quantique accroît ou décroît l'énergie d'un ou plusieurs électrons lorsque leurs fonctions d'ondes se superposent. Il s'agit de l'interaction d'échange. Selon le principe d'exclusion de Pauli, ce changement d'énergie est le résultat de l'identité des particules, de la symétrie d'échange et de la force électrostatique. Dans les métaux de transition, les interactions entre les électrons de la bande 3d sont décrites dans le cadre du magnétisme itinérant. Ces interactions varient en fonction de la distance interatomique et interviennent dans les phénomènes d'ordre magnétique d'une couche magnétique donnée par rapport aux couches magnétiques adjacentes (*Trémolet de Lacheisserie 2000*). Le diagramme de Slater-Néel présente, qualitativement, le changement de l'interaction d'échange en fonction de la distance entre les états 3d dans les métaux de transition (figure I.2). Les interactions sont ferromagnétiques pour une distance interatomique $d_{Fe-Fe} > 0,247$ nm, et deviennent antiferromagnétiques en-dessous de cette valeur.

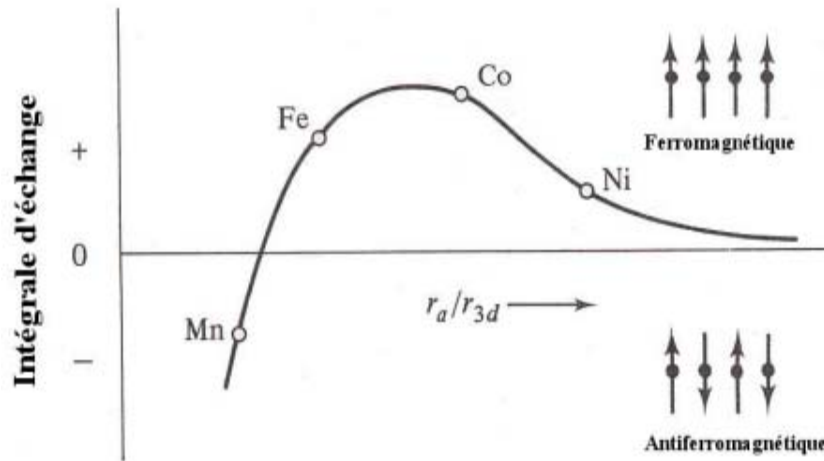


Figure I.2 : Intégrale d'échange en fonction du rapport entre la distance interatomique (r_a) et le rayon de l'orbitale 3d (r_{3d}) (de Lacheisserie 2000).

I.4 Anisotropie magnétique

Un matériau magnétique peut présenter des propriétés magnétiques qui dépendent de la direction selon laquelle on les observe. Le terme anisotropie magnétique est utilisé pour décrire l'effet de l'énergie libre qui oriente les moments d'un cristal suivant les directions de facile aimantation, selon lesquelles l'aimantation spontanée aura tendance à s'aligner de manière à minimiser l'énergie libre du système. La présence de l'anisotropie magnétique dans les matériaux ferromagnétiques est confirmée par les cycles d'hystérésis, où on peut observer une nette différence des allures des cycles d'hystérésis suivant les directions de facile/difficile aimantation.

I.4.1 Anisotropie magnétocritalline

L'anisotropie magnétocritalline représente l'orientation préférentielle de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. L'origine de cette anisotropie est la forte interaction spin-orbite qui rend la structure de bande sensible à la direction de l'aimantation. Dans ce cas, l'énergie libre dépend de l'alignement du moment magnétique dans le sens des axes de symétrie de l'échantillon étudié car l'anisotropie produit un couplage entre l'aimantation et les axes de symétrie. Dans les métaux à symétrie cubique comme le fer, l'expression doit respecter deux conditions : (i) l'énergie ne doit pas être modifiée si le vecteur aimantation \vec{M} est inversé, et (ii) l'énergie ne doit pas varier avec l'échange de deux axes entre eux.

I.4.2 Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme résulte de l'interaction dipolaire directe entre les moments magnétiques μ_i et μ_j , associés aux spins de deux atomes séparés par une distance, r_{ij} ,

liés aux sites du réseau cristallin. Ces interactions sont de caractère anisotrope et leur énergie, E_d , est la somme de toutes les interactions entre moments magnétiques au sein d'un matériau. Cette anisotropie joue un rôle très important pour les systèmes de dimensions limitées comme les couches minces et ultraminces. Le champ dipolaire est le champ créé par l'ensemble des pseudo-charges magnétiques qui est opposé à la composante normale de l'aimantation, appelé aussi champ démagnétisant.

I.4.3 Anisotropie magnétoélastique et magnétostriction

L'anisotropie magnétoélastique est décrite par l'énergie libre d'un cristal aimanté dans une certaine direction suivant les puissances croissantes des déformations (ε_{ij}). Le terme linéaire en ε_{ij} est appelé énergie magnétoélastique. La formation des contraintes internes à partir de la déformation du réseau cristallin conduit à la modification des propriétés magnétiques d'un matériau puisque le moment magnétique est fortement lié aux orbites atomiques. Dans un échantillon polycristallin qui ne présente pas de texture d'orientation, la magnétostriction à saturation, λ_s , est la variation de la longueur entre l'état désaimanté statistiquement et l'état aimanté à saturation en direction du champ. Pour le fer et le nickel $\lambda_s = -2.10^{-6}$ et -34.10^{-6} , respectivement (*Herpin 1968*).

I.5 Constante d'anisotropie et loi d'approche à la saturation

Lorsque le champ H croît, l'aimantation d'un ferromagnétique cubique polycristallin tend vers la saturation (M_s) selon la loi d'approche (*Akulov 1931*) :

$$M = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) \quad (I.3)$$

Où $b = 8K^2/105 M_s^2$ est la moyenne des valeurs obtenues pour des monocristaux, et K la constante d'anisotropie. Cette théorie n'est pas correcte puisqu'elle a été obtenue en négligeant les interactions magnétiques entre les cristallites dont le rôle est considérable comme les tensions internes résiduelles. Après le développement de cette loi, il a été trouvé une loi d'approche rigoureuse. Cependant, dans l'intervalle 200–1000 Oe, elle peut se mettre approximativement sous la forme (I.3) avec une valeur de b presque deux fois plus petite que celle donnée au-dessus. La constante d'anisotropie est donnée par :

$$K = \frac{b105M_s^2}{8} \quad (I.4)$$

Afin de simuler théoriquement les données expérimentales de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique, Polley (Polley 1939) a repris l'étude du nickel polycristallin et a montré qu'en réalité il fallait remplacer la loi d'approche par une loi plus complexe de forme :

$$M = M_S \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_0 H \quad (I.5)$$

où M_S est l'aimantation à saturation, b un paramètre d'anisotropie, χ_0 la susceptibilité magnétique, et a un paramètre d'inhomogénéité qui décrit l'influence des lacunes, des distorsions du réseau et la concentration des fluctuations locales qui réduisent la mobilité du vecteur aimantation par l'interaction des parois des domaines avec les distorsions.

I.5.1 Rôle du terme en 1/H

Les calculs de la variation de la courbe d'aimantation due aux contraintes locales ont montré que le terme $1/H$ est valide dans une plage de champs intermédiaires seulement. Ce terme est justifié par plusieurs explications avec plus ou moins de succès. Les deux explications les plus importantes ont été données par Néel et Brown (Brown Jr 1940; Brown Jr 1941; Néel 1948). Brown a démontré théoriquement que certaines déformations dues à des dislocations du réseau donneraient lieu à une approche en $1/H$. Ces déformations font apparaître, selon la théorie de Becker (*Becker and Döring 1939*), des directions privilégiées d'aimantation et pour dévier l'aimantation, il faut dépenser une énergie proportionnelle à la contrainte élastique et la constante λ de la magnétostriction. Le résultat de Brown est incompatible avec la remarque de Weiss. Dans une autre interprétation, Brown a pris pour base l'existence de forces perturbatrices internes comme l'agitation thermique où ne s'applique pas la remarque de Weiss. Il a décomposé alors la substance en domaines polyatomiques caractérisés chacun par un moment résultant, de grandeur constante mais de direction variable. Il a appliqué la loi du paramagnétisme de Langevin à ces domaines, considérés comme des porteurs distincts de moment, et a obtenu ainsi une loi d'approche en $1/H$ (*Brown Jr 1941*). Devant la difficulté à démontrer théoriquement l'existence d'un terme en $1/H$, Brown a proposé des termes en $1/H^{(n+1)/2}$ ($n=0, 1, 2, \dots$).

Néel a démontré théoriquement et expérimentalement que les cavités et/ou les inclusions non magnétiques, irrégulièrement réparties, provoquent l'apparition d'une loi d'approche sensible au régime en $1/H$. Cette loi est comprise dans un domaine de champs magnétiques s'étendant de quelques milliers jusqu'à 50000 Oe. L'aimantation est déviée de sa direction uniforme par ces types de défauts (*Néel 1948*).

I.5.2 Rôle du terme en $1/H^2$

En l'absence d'anisotropie et avec l'application d'un champ extérieur, H , l'aimantation mesurée est définie par la composante M_H , qui est l'aimantation selon la direction du champ. Dans ce cas, l'énergie libre est constituée d'un seul terme qui est l'énergie potentielle :

$$E_H = -M_H H \quad (I.6)$$

En présence d'une anisotropie magnétique, l'énergie d'anisotropie, E_A , privilégie les axes de facile aimantation. Dans le cas d'un monocristal, si la direction du champ, H , coïncide avec la direction facile, l'aimantation est alignée selon la direction de H . Quand la direction de H est différente de la direction facile, l'aimantation est orientée dans deux directions antagonistes, l'une selon la direction facile et l'autre suivant le champ. Elle prend une position d'équilibre entre les deux directions. Dans ce cas, l'énergie libre totale s'écrit :

$$E = E_A + E_H + E_d \quad (I.7)$$

où E_d est l'énergie magnétostatique du champ démagnétisant, E_H l'énergie potentielle et E_A l'énergie d'anisotropie. Pour un monocristal avec une anisotropie magnétocritalline uniaxe de constante K , l'énergie libre par unité de volume pour un monodomaine est donnée par :

$$E = -\mu_0 H M_s \cos(\varphi - \theta) + K \sin^2 \theta \quad (I.8)$$

où $-\mu_0 H M_s \cos(\varphi - \theta)$ est l'énergie de champ, $K \sin^2 \theta$ l'énergie d'anisotropie magnétocritalline, μ_0 la perméabilité du vide, φ l'angle entre H et l'axe facile $[0\ 0\ 0\ 1]$, et θ l'angle entre M_s et l'axe facile (Figure I.3). Les solutions de θ sont déterminées par $dE/d\theta = 0$. Les composants de l'aimantation le long de la direction du champ peuvent être calculées par :

$$M = M_s \cos(\varphi - \theta) \quad (I.9)$$

Selon la théorie de Akulov (*Akulov 1931*), les conditions d'équilibre exigent que :

$$\frac{dE}{d\theta} = -\mu_0 M_s H \sin(\varphi - \theta) + 2K \cos\theta \cdot \sin\theta = 0 \quad (I.10)$$

Avec $H_A = 2K/\mu_0 M_s$, le champ d'anisotropie magnétocritalline, et $h = H/H_A$ la variable réduite :

$$h \cdot \sin(\varphi - \theta) = \cos\theta \cdot \sin\theta = \frac{\sin 2\theta}{2} \quad (I.11)$$

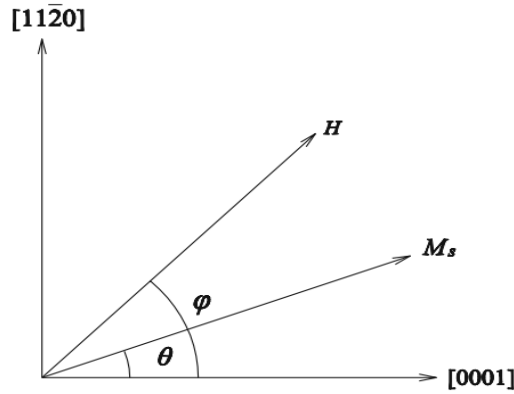


Figure I.3 : Relations géométriques entre le champ H , l'aimantation M_s et l'axe facile $[0\ 0\ 1]$ pour le cristal de Co.

Si $H \gg H_A$ ($h \gg 1$), l'angle $\varepsilon = \varphi - \theta$ est petit, donc l'expression (I.11) devient :

$$h \cdot \sin \varepsilon = \frac{\sin 2(\varphi - \varepsilon)}{2} = \frac{\sin 2\varphi \cdot \cos 2\varepsilon - \sin 2\varepsilon \cdot \cos 2\varphi}{2} = \frac{\cos 2\varepsilon \cdot \sin 2\varphi}{2} - \sin \varepsilon \cdot \cos \varepsilon \cdot \cos 2\varphi$$

soit $\sin \varepsilon = (\cos 2\varepsilon \cdot \sin 2\varphi) / 2h + \cos \varepsilon \cdot \cos 2\varphi = \sin 2\varphi / 2h$ et $\cos 2\varepsilon = \cos \varepsilon = 1$, $h \gg \cos 2\varphi$

donc :

$$M_H = M_s \cos \varepsilon \approx M_s \left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \right) \approx M_s \left(1 - \frac{\sin^2 2\varphi}{8h^2} \right) \quad (I.12)$$

Cette formule représente la loi d'approche à la saturation : $M_H = M_s \cdot (1 - b/H^2 - \dots)$, avec $b = (H_A \sin 2\varphi)^2 / 8 = (K \cdot \sin 2\varphi)^2 / 2M_s^2$. La valeur de b est nulle pour $\varphi = 0^\circ$ et 90° , et maximale pour $\varphi = 45^\circ$.

Dans le modèle de polycristaux uniaxes, les grains de la poudre homogène sont supposés sphériques, monodomains et orientés aléatoirement. Ces grains interagissent seulement avec le champ démagnétisant, où les courbes théoriques d'aimantation $\langle m_H \rangle_p$ présentent la moyenne (calculée numériquement) pour toutes les directions qui sont comprises dans l'angle solide du demi-espace aligné vers le champ. Ainsi, les dérivées premières et secondes de $\langle m_H \rangle_p$ présentent les points d'inflexion et de rebroussement, respectivement. Ces derniers peuvent être utilisés pour calculer expérimentalement le champ d'anisotropie d'un matériau.

I.5.3 Rôle du terme en $1/\sqrt{H}$

En 1988, Chudnovsky (*Chudnovsky 1988*) a développé le terme en $1/\sqrt{H}$ prôné par Brown. Il a trouvé ce terme en champ faible ou moyen et le régime $1/H^2$ en champ élevé dans

des alliages amorphes. Le régime en $1/\sqrt{H}$ est appelé anisotropie locale aléatoire. Ce régime a été utilisé pour étudier le comportement magnétique anormal des films minces (*Delille, et al. 2005; Denisova, et al. 2017*).

Komogortsev et al. ont étudié la théorie de la perturbation qui est caractérisée par l'évolution des modes de la loi de puissance avec la variation du champ appliqué au moins par trois ordres de grandeur. Ils ont proposé une nouvelle loi d'approche à la saturation en utilisant un mode de transition entre les lois de puissance. Cette loi convient pour un ajustement fiable de l'approche à la saturation dans les matériaux ferromagnétiques nanocristallins et amorphes (*Komogortsev and Iskhakov 2017*).

Michalik et al. ont étudié le comportement magnétique des joints de grains dans des céramiques, en particulier le désordre. Ils ont appliqué le modèle $M(H) = a(1 - b/\sqrt{H})$ pour ajuster les données expérimentales de l'aimantation, où a est l'unité de l'aimantation et b une constante en fonction de l'anisotropie aléatoire (*Michalik, et al. 2007*).

I.5.4 Rôle des termes en $\sigma H^{1/2}$, $\chi_0 H$ et BH^2

À très basse température, la grandeur du vecteur aimantation est considérée comme constante et l'on ne tient compte que des rotations pour orienter tous les moments magnétiques suivant la direction du champ. Dans ce cas, l'aimantation spontanée $M_s(T, H) = M(T, 0)$ et l'aimantation à saturation $M_s(T)$ sont identiques à l'aimantation à saturation absolue $M_0 = M(0, 0)$. Par exemple, un cubique simple ferromagnétique a un seul atome par maille de spin S et de moment $\mu = g\beta S \approx 2\beta S$ ($\beta = 1$ magnéton de Bohr). Pour une mole de N mailles, le moment total maximum est $N\mu = 2N\beta S$ et l'aimantation spontanée est $M(T, 0) = M_s(T) < M_0$ à une température donnée.

I.6 Broyage mécanique

Le broyage mécanique haute énergie est un procédé d'élaboration de poudres à l'état solide. Il permet la préparation de divers types de matériaux nanostructurés et la production de grandes quantités de poudres amorphes ou nanocristallines qui peuvent être ensuite compactées à chaud ou à froid pour obtenir un massif. La nature hors équilibre de ce processus permet de produire des matériaux avec des comportements magnétiques, électriques et physiques modifiés. L'énergie transférée aux poudres au cours du broyage, D_m , est définie comme étant le travail effectué sur la poudre par rapport à sa masse, m_p . Cette quantité est donnée par la formule suivante (*Butyagin and Pavlichev 1986*):

$$D_m = \langle E_d \rangle \cdot \frac{\tau}{m_p} \quad (I.13)$$

où $\langle E_d \rangle$ est le taux moyen de la dissipation d'énergie, et τ le temps de broyage. Donc, le changement du taux de dissipation d'énergie conduit à la modification des propriétés de la poudre broyée. En effet, les propriétés des nanomatériaux magnétiques doux sont très sensibles à la méthode de préparation et la composition chimique. La synthèse des nanomatériaux par des voies chimiques humides telles que la méthode sol-gel (*Zahi, et al. 2007*), la coprécipitation chimique (*Gul, et al. 2008*) et la microémulsion (*Gubbala, et al. 2004*) montrent la présence des quelques difficultés comme le faible taux de production, la sensibilité des produits au pH, et la procédure relativement complexe et coûteuse. En revanche, plusieurs facteurs rendent difficile l'utilisation des réactions à l'état solide comme la forte résistance à la diffusion, et l'obtention d'un mélange des composants de réaction inadéquat. En plus, les particules obtenues sont grandes et de taille non-uniforme (*Chinnasamy, et al. 2002; Jadhav 2001*). Pour dépasser toutes les difficultés, l'attention a été dirigée vers le broyage mécanique.

I.6.1 Paramètres influençant le produit final

Le broyage mécanique haute énergie est un processus hors équilibre qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ont un effet direct sur le produit final. Donc, il faut bien choisir les différents paramètres pour atteindre la microstructure et les propriétés désirées. Parmi ces paramètres on peut citer: le type de broyeur, le temps de broyage, la vitesse de rotation des jarres, le rapport masse bille/masse poudre, la température, l'atmosphère et le degré de remplissage. Tous ces facteurs sont liés les uns aux autres.

Chaque type de broyeur est caractérisé par une énergie particulière. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide. En revanche, une grande énergie peut influencer négativement le processus à travers l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres et peut conduire à l'oxydation des poudres broyées.

Le temps de broyage peut être défini comme le temps nécessaire pour obtenir la phase désirée. Il est habituellement employé pour atteindre une condition d'équilibre entre la fracture et le soudage à froid des particules de poudre. Il dépend du type de broyeur, de l'intensité de broyage, de la température de broyage et du rapport masse poudres/masse billes. *Pękała, et al.* ont trouvé que l'aimantation à saturation augmente et la température de Curie

(Tc) diminue avec l'augmentation du temps de broyage (*Pekala, et al. 1999*). La réduction de Tc est liée au changement de la configuration atomique.

La vitesse de rotation des jarres et du plateau est liée à l'énergie de broyage. Elle joue un rôle critique dans la formation des structures spécifiques. Une vitesse élevée conduira à l'obtention d'un alliage dans un temps de broyage relativement court. L'intensité du broyage peut être associée au rapport masse billes/masse poudres selon l'équation suivante (*Suryanarayana 2004*) :

$$I = M_b \cdot V_{max} \cdot f / M_p \quad (I.14)$$

où M_b , M_p , V_{max} et f sont la masse des billes, la masse des poudres, la vitesse maximale des billes et la fréquence d'impact des billes, respectivement. L'intensité de broyage a une influence sur le mécanisme et la cinétique de formation du produit final (*Bentayeb, 2005*). Lors d'un broyage intensif, les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et la température augmente à l'intérieur de la jarre (*Suryanarayana 2001*).

Le degré de remplissage de la jarre est un paramètre important. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus de broyage. Le taux optimal de remplissage est de 50–60 % environ du volume de la jarre.

Le rapport masse billes/masse poudres influe sur la formation des phases. Sa variation dépend de la capacité de la jarre, de la vitesse de rotation et du temps de broyage. De ce fait, l'augmentation du rapport masse billes/masse poudres peut réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final car le nombre de collision augmente et par conséquent, l'énergie transférée aux particules de poudres est suffisante pour allier rapidement les éléments initiaux.

La température de broyage est un facteur important dans la formation du produit final. On distingue deux types de température : la température moyenne des outils de broyage (jarre + billes) et la température locale aux points des collisions bille-poudre-bille. L'augmentation de la température peut être avantageuse dans certains cas, car elle favorise le phénomène de diffusion et favorise aussi l'homogénéisation et la formation d'alliages. Mais dans d'autres cas, l'augmentation excessive de la température accélère le processus de transformation et la décomposition de solutions solides sursaturées ou de phases métastables formées durant le broyage, ou encore la cristallisation de la phase amorphe.

L'atmosphère devient un facteur important lorsque les matériaux sont sensibles à l'oxydation. Les gaz inertes tels que l'argon et l'hélium sont souvent utilisés pour éviter la

contamination. Tandis que, l'air, l'azote ou l'hydrogène sont utilisés durant le broyage réactif pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures, respectivement. Molaei et al. ont étudié l'effet de l'atmosphère durant le broyage sur la formation de nanocomposites BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄. Les résultats obtenus montrent que le broyage sous argon et sous air conduit à la formation de la magnétite après 20 h et 15 h, respectivement. De plus, ils ont trouvé que le processus de réduction de Fe₂O₃ sous argon était plus rapide que sous air (Molaei, et al. 2012).

Le grand défi du broyage mécanique est la contamination. Elle provient essentiellement des outils de broyage et de l'atmosphère. Pour réduire cette contamination, il est préférable d'utiliser des billes et des jarres de même nature que les matériaux broyés.

I.7 Les phosphures

Les phosphures des métaux de transitions M₂P (M = Fe, Mn, Ni, Co, Cr) ont attiré beaucoup d'attention grâce à leurs importantes propriétés magnétiques, électroniques, catalytiques et transition de phase magnéto-élastique, ainsi que leur large champ d'applications en tant que semi-conducteurs, dispositifs luminescents, composants électroniques et hydro-catalyseurs (Callejas, et al. 2016; Dutta and Pradhan 2016; Franco, et al. 2012; Oyama 2003). Il a été rapporté que les systèmes (Fe_{1-x}Mn_x)₂P, (Mn_{1-x}Ni_x)₂P et (Fe_{1-x}Cr_x)₂P montrent trois régions monophasées, alors que les composés (Co_{1-x}Fe_x)₂P, (Co_{1-x}Mn_x)₂P, (Co_{1-x}Ni_x)₂P et (Mn_{1-x}Cr_x)₂P exhibent deux régions monophasées (Fruchart, et al. 1969). Ces régions présentent soit une structure hexagonale type-Fe₂P, ou une structure orthorhombique type-Co₂P (Carlsson, et al. 1973; Nowotny and Schubert 1946). Les composés type-Fe₂P sont des candidats prometteurs pour les applications magnétocaloriques en raison de leurs bonnes propriétés telles qu'une aimantation à saturation relativement importante, la transition de phase du premier ordre et la température de Curie près de la température ambiante (Guillou, et al. 2014; Thang, et al. 2016b).

Les phosphures métalliques ternaires (Fe_{1-x}Ni_x)₂P avec x= 0,015, 0,025 et 0,1 cristallisent dans une phase type-Fe₂P où le site pyramidal (3g) est occupé par les atomes de Fe, tandis que les atomes de Fe et de Ni sont distribués aléatoirement dans le site tétraédral (3f). La substitution du Fe par le Ni entraîne une augmentation rapide de la température de Curie qui passe de 217 K à 313 K pour x=0 et x=0,025, respectivement. La transition ferromagnétique-paramagnétique est accompagnée d'une modification des paramètres

cristallins. Le composé $(\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025})_2\text{P}$ est un candidat prometteur comme réfrigérant magnétique au voisinage de la température ambiante (*Balli, et al. 2007*).

I.7.1 Alliages à base de Fe-P

Les résultats obtenus dans le mélange de poudres Fe_{92}P_8 , élaboré par broyage mécanique, montrent la formation d'une solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ inhomogène composée de deux phases $\alpha\text{-Fe1}$ et $\alpha\text{-Fe2}$ de structures cubiques centrées dans laquelle sont dispersés des nanograins de phosphures. Les deux phases ont le même paramètre cristallin et différentes tailles de grains, différents paramètres hyperfins et différentes températures de Curie. Le recuit à 210°C conduit à l'homogénéisation et l'augmentation de la proportion de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ ainsi que la formation du phosphure FeP (*Tebib 2009*). L'addition du P et du Si aux alliages à base de Fe-P augmente la résistivité du fer et favorise la réduction de la coercivité de manière significative (*Das, et al. 2008*).

Yanhui Wue et al. ont montré que l'alliage amorphe Fe-P, préparé par électrodéposition, révèle la formation des phases $\alpha\text{-Fe}$ et Fe_3P durant la réduction de la proportion de P et l'augmentation du potentiel appliqué. Après recuit, la coercivité et le rapport M_r/M_s ont été améliorés significativement, tandis que la constante d'anisotropie magnétique a diminué avec l'augmentation de la température (*Wu and Han 2016*).

I.7.2 Alliages à base de Mn-Fe-P

Le système Fe-Mn-P peut former une solution solide type-Fe(Mn, P) et des phosphures type Mn_3P , Fe_3P , Fe_2P , Mn_2P , MnP et FeP . Il a fait l'objet de plusieurs recherches en raison de leurs propriétés intéressantes comme la petite hystérésis thermique, les variations importantes de l'entropie magnétique, ΔS , et de la température adiabatique (*Miao, et al. 2014; Ou, et al. 2013*). De ce fait, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude d'alliages à base de Mn-Fe-P tels que les composés $(\text{Mn, Fe})_2(\text{P, As})$, $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,41-x}\text{Ge}_x$ (*Thanh, et al. 2007*), MnFe(P,Ge) (*Trung, et al. 2009*), $\text{Mn}_{1,15}\text{Fe}_{0,85}\text{P}_{0,52}\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,03}$ (*Yu, et al. 2015*) et $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ (*Tealdi, et al. 2016*). Les composés riches en manganèse peuvent être utilisés comme aimants alternatifs pour le refroidissement magnétique. Cependant, l'addition du Mn aux systèmes à base de métaux de transition (3d) conduit à des valeurs de l'aimantation relativement importantes et les interactions d'échange entre les moments magnétiques sont fortement dépendantes des distances Mn-Mn (*Tegus, et al. 2002*).

Les composés $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}Ge_y$ (avec $x=0,8$ et $0,9$, $y=0,2$ et $0,24$) cristallisent dans une structure hexagonale type- Fe_2P et subissent des transitions structurale et magnétique (paramagnétique-ferromagnétique) du premier ordre. L'augmentation du taux de remplacement des atomes de Fe par ceux de Mn dans le site $3f$ entraîne la diminution de ΔS de $48,4$ à $35,5$ $J\ kg^{-1}K^{-1}$ et la variation des moments magnétiques en fonction de la température ($M_{fu}(T)$, de $4,7$ à $3,41\ \mu_B$) et du champ magnétique ($M_{fu}(B)$, de $5,5$ à $4,59\ \mu_B$). Toutefois, l'hystérésis diminue considérablement avec la réduction de la température de 15 K à 2 K, et la valeur du champ magnétique appliqué nécessaire pour produire la transition PM-FM proche de T_c diminue jusqu'à $0,9$ T (Liu, et al. 2016).

Le changement du rapport Mn/Fe dans le composé $Mn_{2-x}Fe_xP_{0,6}Si_{0,25}Ge_{0,15}$ (avec $x=0,7, 0,8, 0,9$, et $1,0$) induit une modification des paramètres du réseau, ce qui conduit au changement de la température de transition. Les mesures magnétiques indiquent que l'élargissement du cycle hystérésis thermique dépend de la présence de la transition de phase du premier ordre dans tous les échantillons. La valeur maximale de l'entropie $|\Delta S_T|$, sous un champ variable de 0 à 9 T, est de $22,4$ J/kg K pour $x=1,0$ (Wang, et al. 2013).

Un fort couplage magnétoélastique a été observé dans les composés Mn-Fe-P-Si type Fe_2P , élaborés par broyage mécanique dans un broyeur planétaire type Pulverisette. Ce couplage varie avec le changement de la composition. Pendant la transition du premier ordre, la variation de l'entropie $|\Delta S|$ est liée aux changements discontinus des paramètres du réseau ($\Delta a/a$ et $\Delta c/c$) et du volume. La réduction de l'hystérésis entraîne une diminution de $|\Delta S|$. Cependant, une petite hystérésis a été obtenue avec de bonnes propriétés magnétocaloriques (Nguyen 2012).

La température de Curie du système $(Fe_{1-x}Mn_x)_3P$ (avec $0 < x < 0,25$) diminue linéairement et rapidement avec l'augmentation de la teneur en Mn. Les résultats de la diffraction des neutrons montrent que les paramètres cristallins et le volume de la maille élémentaire du phosphore type- Fe_3P augmentent progressivement avec l'augmentation de la proportion de Mn. Toutefois, l'aimantation à saturation, les moments magnétiques locaux et les champs hyperfins des différents sites de fer diminuent. Le taux de substitution des atomes de Fe par ceux de Mn est plus élevé dans le site FeI que le site FeIII (Broddefalk, et al. 2000). Dans le domaine de concentration $0,67 \leq x \leq 1$, l'ordre antiferromagnétique est prédominant. Cet ordre entraîne la réduction rapide des moments magnétiques et l'augmentation du volume de la maille du phosphore Fe_3P (Liu, et al. 2003). Dans le système

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{P}$ avec $x < 0,33$, le calcul de la constante d'anisotropie, K , par la loi d'approche à la saturation, révèle que la direction de facile aimantation se trouve dans le plan ab du phosphure Fe_3P . La valeur de K diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec la proportion de Co (Broddefalk, et al. 1998).

I.7.3 Alliages type- Fe_2P

Srivistata et al. ont étudié les évolutions structurale et magnétique des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$. Ils ont trouvé que ces composés cristallisent dans une structure hexagonale type- Fe_2P pour $x < 0,24$ et $x > 0,70$, et dans une structure orthorhombique type- Co_2P pour $0,26 < x < 0,68$. La substitution du Fe par le Mn dans le site $\text{Fe}(2)$ conduit à l'augmentation du couplage antiferromagnétique et des paramètres cristallins. L'apparition de la structure orthorhombique est due à l'augmentation de l'interaction Fe-Mn par rapport aux interactions Fe-Fe et Mn-Mn . La température de Curie diminue jusqu'à 170 K pour $x = 0,01$. Les spectres Mössbauer, pris à 10 K, montrent que la présence des atomes de Mn comme plus proches voisins d'un atome de Fe conduit à une diminution importante du champ hyperfin du site $\text{Fe}(1)$ que le site $\text{Fe}(2)$ (Srivastava, et al. 1987).

Le système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1,95-x}\text{P}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ (avec $x = 1,20-1,30$) a été préparé par broyage mécanique pendant 10 h. Après recuit, ce système cristallise dans une phase type- $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{P}$ dont les paramètres cristallins diminuent avec l'augmentation de la teneur en Mn . Pour un champ de 1T, la variation du moment à saturation est faible (M_s) mais la température de Curie et l'hystérésis thermique diminuent avec l'augmentation de x . La valeur maximale intrinsèque de la variation de l'entropie $|\Delta S|$, pour un champ appliqué compris entre 0 et 5 T, correspond au composé $\text{Mn}_{1,20}\text{Fe}_{0,75}\text{P}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ (Dung, et al. 2012).

Les rubans monophasés $(\text{Mn}, \text{Fe})_{1,95}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ avec $0 \leq x \leq 0,42$ ont été élaborés par solidification rapide. Tous les composés cristallisent dans une structure hexagonale type- Fe_2P , sauf le composé $\text{Mn}_{0,66}\text{Fe}_{1,29}\text{P}$ qui cristallise dans une structure orthorhombique type- Co_2P . Les composés présentent une transition de phase FM-PM pour $0,24 \leq x \leq 0,42$ et une transition AFM-PM pour $x < 0,24$. Dans le système $\text{Mn}_{0,66}\text{Fe}_{1,29}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$, la température de Curie augmente avec l'augmentation de la teneur en Si mais l'hystérésis thermique diminue. Ce système exhibe un grand moment magnétique de $4,57 \mu_B/\text{f.u.}$ et de bonnes propriétés magnéto-caloriques comme la petite hystérésis thermique (Ou, et al. 2017). L'addition d'azote aux composés $(\text{Mn}, \text{Fe})_2(\text{P}, \text{Si})$ conduit à l'augmentation du rapport c/a soit pour l'état

ferromagnétique (150 K) ou pour l'état paramagnétique (500 K). Alors que le volume de la maille du phosphure type-Fe₂P diminue suite à l'insertion des atomes d'azote et augmente dans le cas de la substitution. L'addition d'azote préserve les propriétés magnétocaloriques, diminue la température de Curie et améliore la stabilité mécanique (Thang, et al. 2016a).

Ou et al. ont étudié l'effet de la substitution des métaux de transition (T= Co, Ni et Cu) dans le système (Mn,Fe)_{1,95}P_{0,50}Si_{0,50}, élaboré par broyage mécanique et la réaction à l'état solide. Après recuit, la substitution des atomes des métaux 3d par le Mn (3g) et/ou le Fe (3f) diminue le moment magnétique et l'ordre ferromagnétique. Ce dernier montre des effets complexes sur la barrière d'énergie de la transition de phase du premier ordre, d'où la diminution de la température de Curie. L'hystérésis thermique, ΔT_{hys} , diminue avec les substitutions des atomes de Mn et de Fe par ceux de Ni, et augmente dans le cas du Cu. Toutefois, les substitutions de Mn par le Co réduisent l'hystérésis thermique mais le remplacement du Fe par le Co ne change pas ΔT_{hys} (Ou, et al. 2018).

Lai et al. ont étudié la relation entre la température de Curie de la phase type-Fe₂P, la température et le temps de recuit dans l'alliage (Mn,Fe)₂(P, Si, B) préparé par arc-melting. Les auteurs ont trouvé que la température de Curie du composé Mn_{1,15}Fe_{0,85}P_{0,55}Si_{0,45} diminue de 302 à 275,3 K avec l'augmentation de la température de recuit de 1123 à 1423 K pour 80 h. Alors que T_c du composé Mn_{1,15}Fe_{0,85}P_{0,52}Si_{0,45}B_{0,03} diminue de 263,8 K jusqu'à 232,8 K après un recuit à 1423 K avec un maintien pendant 12 h et 136 h, respectivement. Ces changements de T_c ont été liés à la fraction atomique de Si et Mn dans la phase Fe₂P (Lai, et al. 2018)

Chapitre II

Procédures expérimentales

Dans ce chapitre seront présentées la méthode d'élaboration des poudres $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ nanostructurées, ainsi que les techniques de caractérisation structurale, microstructurale, thermique, hyperfine et magnétique à savoir, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la calorimétrie différentielle programmée, la spectrométrie Mössbauer et les magnétomètres à échantillon vibrant (VSM) et à extraction (BS1 et BS2).

II.1 Préparation des échantillons

Le broyage mécanique haute énergie est une technique d'élaboration de poudres à l'état solide. Cette technique consiste en des phénomènes répétés de soudage, fracture et ressoudage des particules de poudres par une succession de chocs bille-poudre-bille et/ou bille-poudre-paroi de la jarre (figure II.1). Ceci provoque la réduction de la taille des particules jusqu'à l'échelle nanométrique. Le broyage mécanique a prouvé sa convenance comme l'une des puissantes et simples techniques pour produire différents types d'alliages, tels que les amorphes (*Souilah, et al. 2012*), les intermétalliques (*Abraham, et al. 2015; Zadorozhnyy, et al. 2017*), les matériaux nanostructurés et les solutions solides (*Alleg, et al. 2013; Dekhil, et al. 2015; Souilah, et al. 2017*)

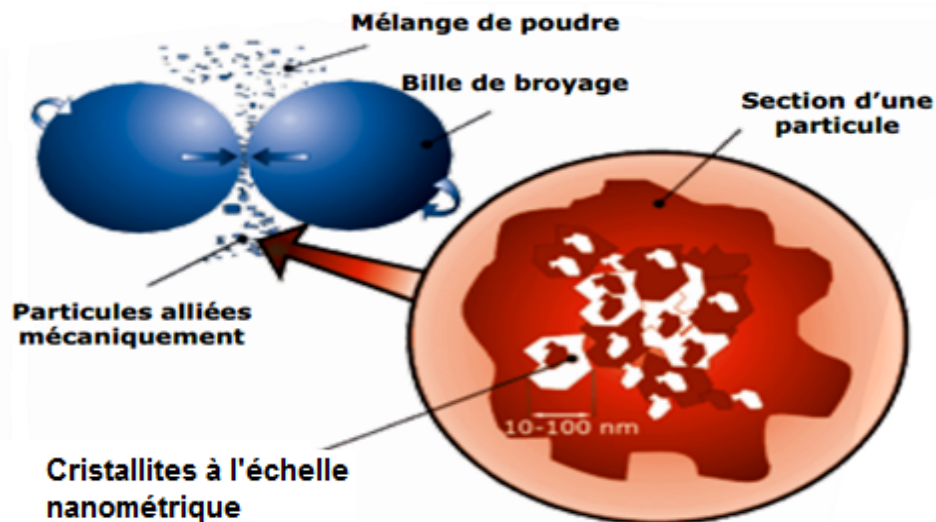


Figure II.1 : Principe du broyage mécanique haute énergie.

Les mélanges de poudres $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ ont été élaborés à partir des éléments purs de Fe (99,7%), Mn (99,95%) et P (99,9%), dans un broyeur planétaire type Retsch PM 400/2. Ce broyeur est constitué de deux stations de broyage (figure II. 2). Comme le plateau et les jarres tournent dans des sens inverses, les forces centrifuges générées sont alternées et synchronisées. Le broyage a été réalisé à température ambiante avec une vitesse de rotation de l'ordre de 700 trs/min, un rapport massique billes/poudres de 8/1(5 gr de poudres) et un temps de broyage de 24 heures. Afin d'éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres, le broyage à été interrompu toutes les 15 min après 30 min de broyage. Pour éliminer l'oxydation, les jarres ont été scellées sous atmosphère d'argon.



Figure II.2 : Broyeur planétaire type Retsch PM 400/2.

II.2 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées pour la caractérisation des poudres broyées. L'analyse structurale et microstructurale des mélanges de poudres broyées ont été suivies par la diffraction des rayons X, la morphologie et l'analyse EDX par microscopie électronique à balayage. Les températures de transition ont été déterminées à travers l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Le comportement magnétique des échantillons a été suivi par les mesures magnétiques à l'échelle macroscopique et microscopique.

II.2.1 Diffraction des rayons X

Pour caractériser la structure des poudres broyées, la diffraction des rayons X est souvent utilisée. Cette technique non destructive fournit des informations qualitatives et quantitatives. Les diffractogrammes des rayons X des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre type Bruker Advance D8 en géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) avec une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15406$ nm. Le domaine angulaire de l'enregistrement des diffractogrammes X est de 20 – 105° en 2θ avec un incrément angulaire de $0,02^\circ$.

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de mesurer la taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformation d'un matériau, alors que la position des pics permet de remonter au paramètre de maille. La formation de solutions solides de substitution

ou d'insertion peut être détectée par le décalage des pics de Bragg de la matrice hôte. Les nouvelles phases se manifestent par l'apparition de nouveaux pics de diffraction. La diffraction des rayons X est basée sur la condition de diffraction établie par Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II. 1})$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X incidents ; d_{hkl} : la distance entre plans réticulaires ; n : l'ordre de la réflexion et θ_{hkl} : l'angle d'incidence de rayons X.

II.2.1.1 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X a été fait à l'aide du programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) (Lutterotti 2000) qui est basé sur la méthode de Rietveld (Rietveld 1969). Cette méthode permet d'ajuster les positions atomiques, le facteur de Debye-Waller, le taux d'occupation, les paramètres de maille, les coefficients de la fonction représentant le bruit de fond ainsi que les paramètres décrivant la largeur et la forme des pics de diffraction. Elle consiste à comparer les profils des pics expérimentaux avec ceux générés par une fonction des intensités intégrées, par la minimisation des moindres carrés de l'équation suivante :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II. 2})$$

où y_i et y_{ci} sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurée et calculée à l'étape i ; w_i est le poids statistique associé à chaque intensité y_i :

$$w_i = \frac{1}{y_i} \quad (\text{II. 3})$$

$$y_i = y_{iBF} + hs \sum_h L_h |F_h|^2 G(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \quad (\text{II. 4})$$

Avec y_{iBF} l'intensité du fond continu ; h , la multiplicité de la réflexion ; s , le facteur d'échelle ; L_h , le facteur de Lorentz et de polarisation ; F_h , le facteur de structure ; G , la fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux ; $2\theta_i$, l'angle de diffraction pour l'abscisse i ; $2\theta_h$, l'angle de diffraction pour la réflexion h ; A_h , la fonction d'asymétrie et P_h la fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites.

Les quantités les plus fréquemment employées pour l'affinement des diffractogrammes X sont les facteurs de profil, R_p , de profil pondéré, R_{wp} et de Bragg, R_{Bragg} définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \sum(y_i - y_{ci})/y_i \quad (\text{II. 5})$$

$$R_{wp} = [\sum(y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (\text{II. 6})$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_{kc}|}{\sum_k I_k} \quad (\text{II. 7})$$

où I_k et I_{kc} sont les intensités intégrées mesurée et calculée du pic de Bragg k , respectivement. Pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé, la qualité de l'affinement Rietveld est suivie à travers la valeur de la grandeur :

$$(Gof)^2 = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{II. 8})$$

Avec

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II. 9})$$

où N et P sont, respectivement, les nombres de points mesurés et de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement, χ^2 doit tendre vers 1.

La fonction de profil des pics de diffraction, $h(2\theta)$, représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg 2θ . Elle est décrite par un ensemble de paramètres de forme de la raie. Cette fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (\text{II. 10})$$

où la fonction $g(2\theta)$ représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et $f(2\theta)$ est liée à l'état microstructural de l'échantillon. Chacune de ces fonctions comporte deux fonctions principales permettant de modéliser la forme d'un pic de diffraction : gaussienne $G(2\theta_i)$ et lorentzienne $L(2\theta_i)$ qui sont données par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_G} \left[\frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{4\ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right] \quad (\text{II. 11})$$

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2} - 1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1} \quad (\text{II. 12})$$

où H_G et H_L sont les largeurs à mi-hauteur des raies gaussienne et lorentzienne, respectivement, et θ_{hkl} correspond à la position du pic de diffraction théorique. Généralement, ces fonctions ne sont pas adaptées pour un affinement fiable d'un diagramme de diffraction X. Pour cela, l'utilisation d'une fonction pseudo-Voigt (pV) est particulièrement bien adaptée au profil des pics obtenus. Cette fonction est une combinaison linéaire des fonctions gaussienne et lorentzienne. Elle est donnée par :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta) \quad (\text{II. 13})$$

où η est la fraction lorentzienne dans le profil total. Sa valeur est comprise entre 0 (G) et 1 (L). Ce paramètre dépend de la largeur intégrale :

$$\beta = \eta\beta_L + (1 - \eta)\beta_G \quad (\text{II. 14})$$

où β_L et β_G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement. Ces composantes peuvent être directement liées aux paramètres microstructuraux moyens du matériau étudié. La taille des cristallites est inversement proportionnelle à l'élargissement total du pic de Bragg, β , et est donnée par la formule de Scherrer :

$$\langle L \rangle = \lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{II. 15})$$

où λ est la longueur d'onde. Dans un matériau, les déformations peuvent produire des effets sur les diagrammes de diffraction comme la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, etc.). L'effet des micro-contraintes se traduit par une distribution des distances inter-réticulaires autour de la valeur normale d_0 sans la présence des contraintes. Cette distribution entraîne un élargissement du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine donné par l'expression :

$$\beta_f = 4\sigma \tan\theta \quad (\text{II. 16})$$

où $\sigma = \frac{\Delta d}{d}$ est un paramètre de déformation qui tient compte de la variation de la distance inter-réticulaire, d , pour quantifier la distorsion du réseau cristallin. La déformation moyenne est donnée par la formule suivante :

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan\theta} \quad (\text{II. 17})$$

Dans l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld, la variation angulaire de la largeur des pics est bien décrite par l'équation de Caglioti (*Caglioti, et al. 1958*):

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (\text{II. 18})$$

où U , V et W sont les coefficients de Caglioti et H la largeur à mi-hauteur. L'affinement de la position des raies et de la largeur à mi-hauteur permet de calculer la taille des grains et le taux de microdéformation, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$.

II.2.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires accélérés. Ces électrons sont émis par un filament chauffé par effet thermoélectronique qui balaye la surface observée suivant deux directions. Le signal détecté est transmis à un écran dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau. En sélectionnant les différents types d'électrons, il est possible d'obtenir une image du contraste topographique où les électrons secondaires proviennent des interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique. Ils proviennent d'une zone située à moins de $0,1\mu\text{m}$ de la surface. Leur intensité est fonction de l'orientation de la surface. Ainsi, cette technique permet d'identifier les espèces chimiques présentes dans le composé à partir des énergies des rayons X caractéristiques de l'atome émetteur. Ceci est connu par l'analyse EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie). Les résultats quantitatifs et les spectres de rayons X sont obtenus par traitement informatique basé sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

L'évolution morphologique et l'analyse EDS des poudres broyées, en fonction de la proportion de Mn, ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage type DSM 960 A Zeiss (université de Girona, Espagne), dont le grossissement est de 4 à 300000 fois et la résolution est de 25 à 4 nm (figure II. 3). La tension utilisée est de 20 kV.



Figure II. 3 : MEB type DSM 960A Zeiss.

II.2.3 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique très sélective, moins coûteuse, et un instrument compétitif dans le domaine de l'application et du contrôle. Cette technique permet de détecter l'existence de très faibles déplacements des niveaux énergétiques induits par les changements d'environnements et représente un observateur vigilant des modifications des propriétés de l'état solide. Elle repose sur l'absorption résonnante sans recul des photons γ .

L'émission d'un photon γ d'énergie $E_0 = E_e - E_f$ par la désexcitation d'un noyau émetteur qui passe d'un niveau excité E_e vers un niveau fondamental E_f , provoque l'excitation du noyau absorbeur (figure II.4). Le phénomène de résonance nucléaire γ se produit lorsque les photons γ sont absorbés par un noyau absorbeur identique qui passe alors à un état excité d'énergie E_e (Janot 1976). Ce processus d'absorption résonnante n'est possible que si une fraction d'atomes résonnants, f , liée au réseau cristallin, effectue des transitions nucléaires par absorption ou émission de photons γ sans recul. La fraction résonnante, f , est appelée facteur de Lamb-Mössbauer. L'énergie de recul, E_R , et la fraction f sont définies par les relations suivantes :

$$E_R = \frac{E_p h^2}{2Mc^2} \approx 0 \quad (\text{II. 19})$$

$$f = \exp - \left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar c^2} \right) \quad (\text{II. 20})$$

avec E_γ l'énergie du photon ($E_\gamma = E_0$); $\langle x^2 \rangle$, le déplacement quadratique moyen de l'atome résonnant ; c , la vitesse de la lumière et $\hbar = h/2\pi$, où h est la constante de Planck. Pour cette fraction f de noyaux, la transition nucléaire de photons γ se fait sans modification des états vibratoires du réseau.

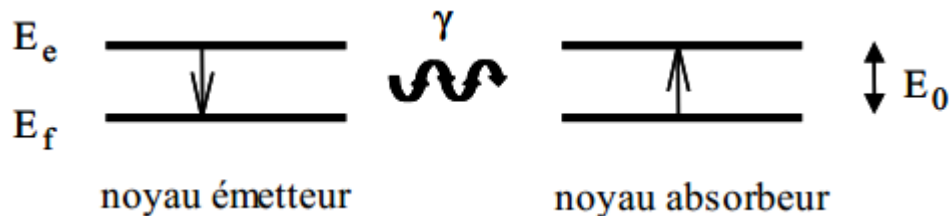


Figure II.4 : Absorption résonante.

Le spectre Mössbauer se présente sous la forme de pics d'absorption centrés sur certaines énergies propres E_0 , et ayant le profil lorentzien des résonances :

$$I(E_0) = \frac{I_0}{(E - E_0) + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{II. 21})$$

où Γ est la largeur à mi-hauteur du pic appelée aussi largeur naturelle. Elle est reliée à la durée de vie τ_N de l'état excité par la relation $\Gamma = \hbar/\tau$.

II.2.3.1 Interactions hyperfines

Dans les corps solides, le noyau est soumis à l'action des champs électrique et magnétique créés par son environnement électronique qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaires. Ces perturbations appelées interactions hyperfines sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et peuvent être résolues par spectrométrie Mössbauer. Il existe trois types d'interactions hyperfines : l'interaction monopolaire électrique, l'interaction quadrupolaire électrique et l'interaction dipolaire magnétique. Ces interactions traduisent l'effet des modifications de l'environnement local sur les niveaux d'énergie nucléaire de l'isotope Mössbauer étudié.

II.2.3.1.1 Interaction monopolaire électrique–déplacement isomérique

L'interaction électrostatique entre la distribution de charge du noyau Mössbauer et la densité de charges électriques ou ioniques de son environnement se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires fondamentale et excité de quantités ΔE_f et ΔE_e (figure II.5). L'énergie du photon γ s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle] \quad (\text{II. 22})$$

avec Ze la charge nucléaire ; ϵ_0 , la permittivité électronique du vide ; $|\psi(0)|^2$ la densité de charges électroniques au noyau qui est déterminée par la somme des électrons s ; $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$ les rayons quadratiques moyens du noyau dans l'état excité et dans l'état fondamental, respectivement. Lorsque les environnements électroniques des noyaux émetteurs, S, et absorbeur, A, sont différents, la raie d'absorption est décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité, DI , appelée déplacement isomérique. Ce dernier est donné par :

$$DI = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle] (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) \quad (\text{II. 23})$$

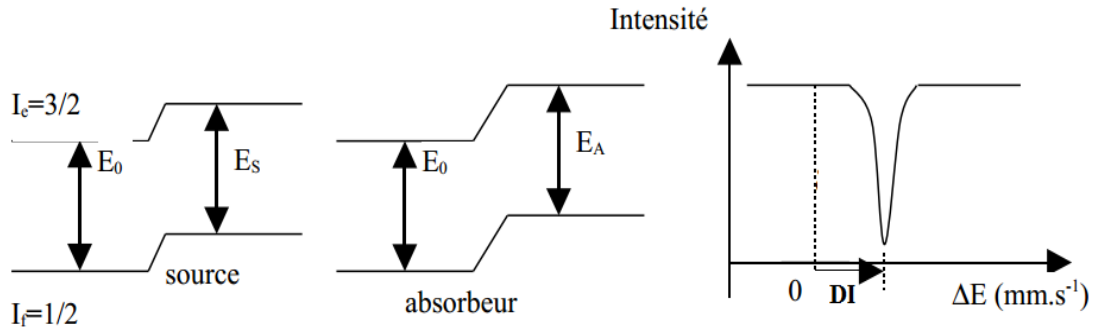


Figure II.5 : Représentation du déplacement isomérique.

II.2.3.1.2 Interaction quadripolaire électrique –séparation quadripolaire

Le moment quadripolaire électrique provient de la distribution asymétrique des charges électriques autour du noyau Mössbauer. Cette distribution résulte en un gradient de champ électrique. L'interaction entre le moment quadripolaire, Q , et le gradient de champ électrique, GCE, est appelée interaction quadripolaire électrique. Les valeurs propres de l'Hamiltonien associé à cette interaction sont données par :

$$EQ = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (\text{II. 24})$$

où V_{zz} est la composante du GCE suivant l'axe principal oz ; η le paramètre d'asymétrie du GCE donné par $\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|$, avec $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, I le spin nucléaire et m_I le nombre quantique magnétique nucléaire.

Cet effet engendre une levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires d'ordre $(2I+1)$ (figure II.6). Pour le ^{57}Fe , la dégénérescence se produit au niveau excité $I = \frac{3}{2}$

qui est partiellement levé donnant deux sous niveaux $m = \pm 1/2$ et $m = \pm 3/2$, alors que le niveau fondamental reste entièrement dégénéré. L'écart énergétique entre deux raies de transitions est appelé séparation quadripolaire, SQ, (s'exprime en mms^{-1}) et est donné par :

$$SQ = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{II.25})$$

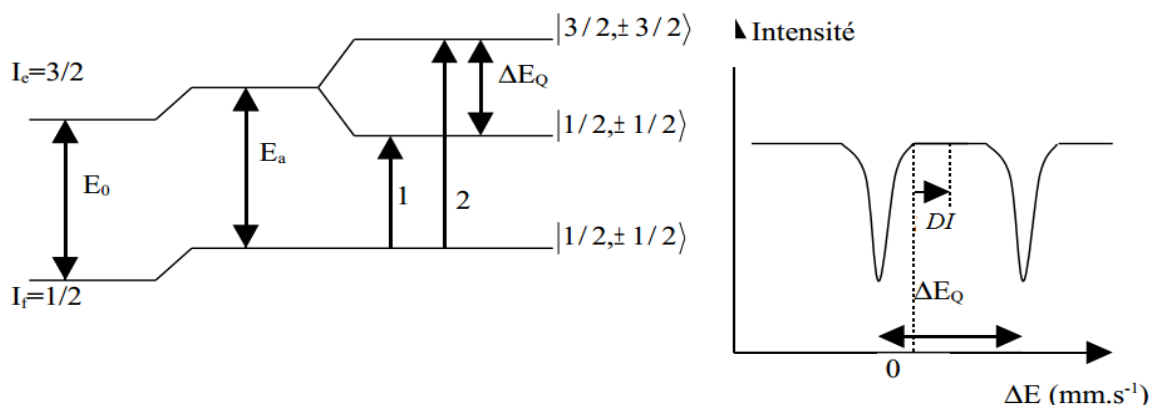


Figure II.6 : Représentation de la séparation quadripolaire.

La séparation quadripolaire permet d'accéder à des informations concernant la symétrie locale des sites occupés par les atomes de fer.

II.2.3.1.3. Interaction dipolaire magnétique –champ magnétique effectif

Le mouvement des électrons autour du noyau produit un champ magnétique effectif, B_{eff} , qui est la somme du champ magnétique local, B_{loc} , créé par le réseau et le champ magnétique hyperfin, B_{hyp} . L'interaction magnétique hyperfine contient un terme d'origine nucléaire où les différentes contributions du champ interne proviennent des électrons propres de l'atome considéré. Ces contributions sont :

- La contribution orbitale, B_L résultant de la partie non bloquée du moment orbital provient d'un mouvement des charges électroniques autour du noyau.
- La contribution dipolaire, B_{dip} décrite par le moment magnétique dû au spin électronique.
- La contribution de contact, B_S ; elle est issue du couplage direct entre le noyau et les électrons « s » non appariés.
- La contribution d'échange, B_D résulte de l'interaction entre le spin nucléaire du noyau observé et les moments magnétiques des autres atomes du cristal. Cette contribution peut être vue comme la somme du champ démagnétisant et du champ de Lorentz.

$$B_{hyp} = B_L + B_S + B_{dip} + B_D \quad (\text{II. 16})$$

Si le noyau est soumis à un champ extérieur, B_{app} , alors l'interaction du champ total (B_{eff}) avec le moment magnétique nucléaire, μ , est appelée interaction dipolaire magnétique. Elle est décrite par l'Hamiltonien Zeeman, H_m , donné par l'expression :

$$H_m = -g\mu_n m_I B_{eff} \quad (\text{II. 17})$$

où g_I est le facteur de Landé nucléaire ; μ_n est le magnéton nucléaire et m_I la projection du spin I selon l'axe de quantification.

Cette interaction entraîne une levée totale de la dégénérescence de chaque état de spin. Dans le cas du ^{57}Fe , l'état excité $I = 3/2$ se scinde en quatre sous niveaux et l'état fondamental $I = 1/2$ en deux sous niveaux. D'après les règles de sélection ($\Delta I = \pm 1, \Delta m = \pm 1, 0$) six transitions sont permises et donnent un spectre Mössbauer correspondant à un sextuplet Zeeman (figure II.7). L'écart énergétique entre les raies de transitions est proportionnel à l'induction magnétique appelée champ hyperfin (B_{hyf}). Ce dernier donne des informations sur l'ordre et les structures magnétiques.

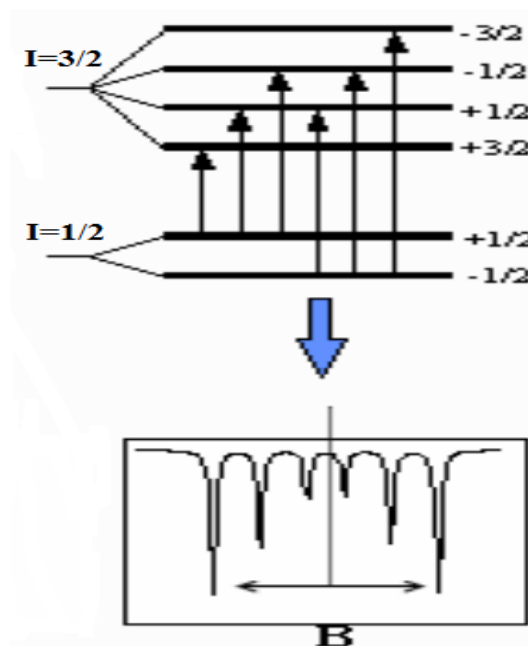


Figure II.7 : Séparation magnétique des niveaux d'énergie du ^{57}Fe et spectre Mössbauer correspondant.

II.2.3.2 Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer

Le spectromètre classique comporte un transducteur, une source, un échantillon et un détecteur de rayonnement γ (figure II.8). La source utilisée est du ^{57}Co diffusé dans une

matrice de Rhodium. L'émission de photons γ s'effectue entre le premier niveau nucléaire excité ($I = 3/2$) et le niveau fondamental ($I = 1/2$) du ^{57}Fe avec une énergie de transition de 14,4 keV. Pour enregistrer le spectre Mössbauer, il est nécessaire de moduler l'énergie E_0 des photons γ incident par effet Doppler, afin de détecter les différentes transitions de l'absorbant, en déplaçant la source par rapport à l'échantillon avec une vitesse croissante puis décroissante dans le domaine de vitesse $[-V, +V]$ mm/s, à température ambiante ($T = 300$ K).

L'ajustement des spectres Mössbauer est effectué à l'aide du programme MOSFIT (Varret et al. 1986). Ce dernier permet d'ajuster les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global par minimisation de la différence d'aires des spectres théorique et expérimental, par la méthode des moindres carrés. Les paramètres hyperfins (champ hyperfin, B_{hf} , déplacement isomérique, DI, séparation quadripolaire, SQ ou déplacement quadripolaire, 2ε et largeur de raie, Γ) sont estimés et introduits comme étant des paramètres indépendants et ajustables.

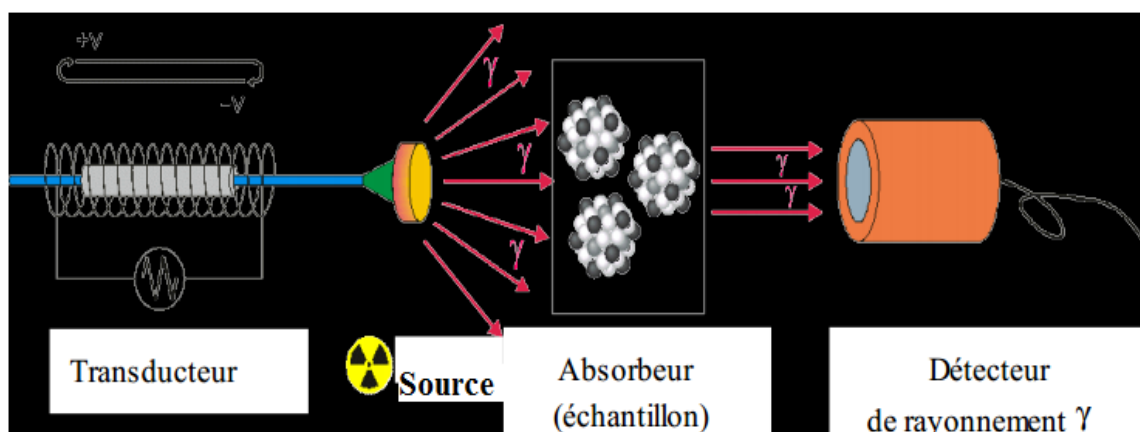


Figure II.8 : Montage du spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission.

II.2.4 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été faites à l'aide du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) type MicroSine. Les cycles d'hystérésis des différentes compositions ont été obtenus à température ambiante (300K) sous un champ magnétique appliqué de l'ordre de 20 kOe. Les mesures d'aimantation, $M(T)$, à haute température ont été enregistrées sur le magnétomètre BS1 dans la gamme de températures 200–750 K sous un champ magnétique appliqué de 0,05 T, alors que les mesures de $M(T)$ à basse température ont été obtenues à l'aide du magnétomètre BS2 entre 1,5 et 330 K sous un champ magnétique appliqué de 0,05 T. Les magnétomètres BS1 et BS2 ont été utilisés pour l'enregistrement des cycles d'hystérésis à différentes températures (4, 200, 300 et 400 K) sous un champ magnétique

appliqué de l'ordre de 6 T. La constante d'anisotropie magnétique locale K_1 et de nombreux paramètres fondamentaux ont été déduits par l'application de la loi d'approche à la saturation à partir des données expérimentales de l'aimantation en fonction du champ extérieur, $M(H)$.

II.2.4.1 Magnétomètre à échantillon vibrant

Le principe de fonctionnement de ce magnétomètre (figure II.9) repose sur une méthode de flux. L'échantillon vibre verticalement à une fréquence fixe et une amplitude constante et génère une variation du flux magnétique dans les bobines de mesure, qui est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Ce flux résulte en une force électromotrice. L'application d'un champ magnétique continu permet de calculer l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Ce champ est créé par un électro-aimant qui permet d'atteindre des valeurs d'aimantation proches de la saturation.



Figure II.9 : Magnétomètre à échantillon vibrant.

II.2.4.2 Magnétomètres à extraction BS1 et BS2

Les magnétomètres à extraction BS1 et BS2 fonctionnent selon le principe d'extraction axiale de l'échantillon (figure II.10). Ils sont automatisés à l'aide d'un système informatique. L'échantillon est déplacé parallèlement au champ magnétique présent entre les deux bobines (supraconductrice et de mesure). Le changement du flux induit est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. Le dispositif contient un voltmètre intégrateur qui intègre la

tension induite dans les bobines pendant le déplacement de l'échantillon de volume V_0 et de moment magnétique μ .

Les magnétomètres BS1 et BS2 utilisent un insert à variation thermique (ou anticryostat) pour réguler la température de l'échantillon. L'insert est plongé dans l'hélium liquide contenu dans le cryostat. Une pompe permet de faire le vide dans le volume intérieur. Les performances des deux magnétomètres sont présentées dans le tableau II.1

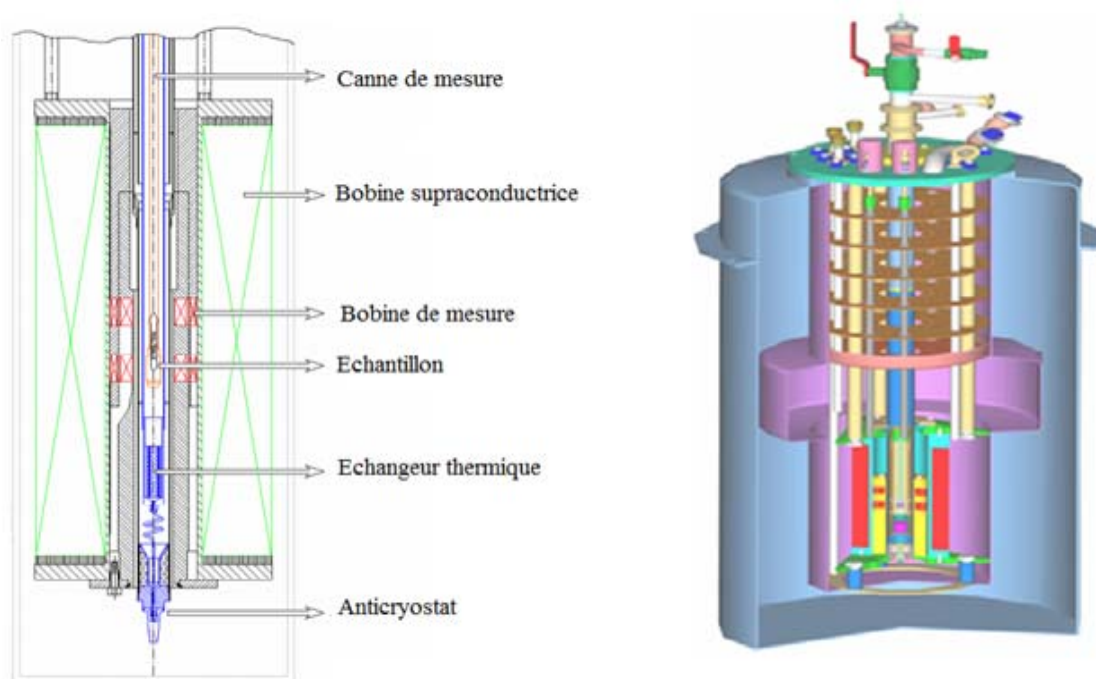


Figure II.10 : Schéma du magnétomètre à extraction.

Tableau II.1 : Caractéristiques des magnétomètres BS1 et BS2.

Paramètres	BS1	BS2
Résolution	10^{-4} uem (10^{-7} Am ²)	10^{-4} uem (10^{-7} Am ²)
Températures	290 à 900k	1,5 à 300K
Champ magnétique maximum	7 Tesla (pas 0,001T)	11 Tesla (pas 0,001T)
Dimensions de l'échantillon	$\Phi=6$ mm, h=6mm	$\Phi= 4,5$ mm, h=5mm

II.2.5 Analyse calorimétrique différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique de caractérisation thermique des matériaux qui permet de mesurer les variations d'enthalpie qui résultent du

changement d'état d'un corps lorsqu'il est soumis à une programmation en température, sous atmosphère contrôlée. Le principe de base de cette technique consiste à déposer symétriquement un échantillon et une référence dans un four où les deux sont connectés par une résistance chauffante par flux correspondant à un disque métallique. La réponse est enregistrée soit en termes de différence de flux de chaleur, ou en termes de puissance. Pour étudier la stabilité thermique des poudres broyées, on peut faire des mesures de calorimétrie différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Par cette méthode, la température d'un échantillon est mesurée et comparée à celle d'une référence qui ne manifeste pas de transformations dans l'intervalle de température choisie. L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence nous donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur sous forme de pics endothermiques et/ou exothermiques. L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer la température de Curie (T_c), la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et les enthalpies des réactions comme la mise en ordre, les changements de phases et la cristallisation.

Les mesures thermiques des échantillons ont été réalisées dans un appareil Q2000 (université de Girona, Espagne) (figure II.11) sous atmosphère d'argon, dans le domaine de températures 30–700°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.



Figure II.11 : Calorimétrie différentielle à balayage Q2000.

Chapitre III

Étude structurale et microstructurale

Ce chapitre est consacré à l'étude morphologique, structurale et microstructurale des phosphures $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ préparés par broyage mécanique haute énergie. L'effet du rapport Mn/Fe sur les différentes propriétés est suivie par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX et par diffraction de rayons X en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld.

III.1 Etude morphologique

Au cours du broyage mécanique, les phénomènes répétés de fracture, soudage à froid et ressoudage conduisent à l'agglomération/désagglomération des particules de poudres. Durant les collisions bille-poudre-bille et/ou billes-poudre-paroi de la jarre, les particules sont déformées plastiquement puis aplaties par micro-forgeage. Ces déformations induisent des défauts ponctuels et des bandes de cisaillement à travers les interfaces des grains. Les cisaillements conduisent à l'apparition de dislocations qui se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints de grains et des sous-grains. De ce fait, l'énergie d'activation des différents éléments diminue et par conséquent, leur diffusivité augmente.

La figure III.1 présente l'évolution morphologique des particules de poudres des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ après 24 h de broyage. On constate que la couleur des poudres devient graduellement gris-argenté avec l'augmentation de la teneur en Mn. De plus, les micrographies MEB en électrons secondaires montrent une distribution non homogène de la taille et la forme des particules. L'hétérogénéité de la taille peut être attribuée à la nature des poudres initiales (fragiles /ductiles) et les phénomènes répétés de fracture et de soudage durant le broyage mécanique. Dans les échantillons 0,15 Mn et 0,25 Mn, la morphologie peut être décrite comme étant constituée de fines particules qui sont majoritaires et dont la taille est comprise entre 0,01 et 0,9 μm . Avec les déformations plastiques continues, les particules de poudres atteignent un certain niveau de durcissement. La fracture se fait par mécanisme de fatigue et/ou par fragmentation des flocons fragiles. Ce mécanisme continu conduit à la diminution de la taille des particules en l'absence de forces d'agglomération. Pour le composé 0,40 Mn, la présence de grosses particules peut être liée à l'agglomération des fines particules suite à l'augmentation de la température locale. La présence de particules aplaties dans l'échantillon 0,75 Mn peut être due à la déformation plastique sévère des particules ductiles par les forces compressives. En revanche, la présence de Mn dans le mélange de poudre influence la taille et la morphologie des particules et par conséquent, la cinétique du processus de broyage.

La distribution de la taille des particules a été estimée par analyse des micrographies MEB à l'aide du programme Image J (*Rasband 1997*). La figure III.2 présente l'évolution de la distribution des particules de poudres broyées pour les différentes teneurs en Mn. Les résultats révèlent que les petites particules dont la taille est inférieure à 1 μm sont majoritaires et représentent 80 %, 75 %, 71 % et 43 % pour 0,15, 0,25, 0,4 et 0,75 Mn, respectivement.

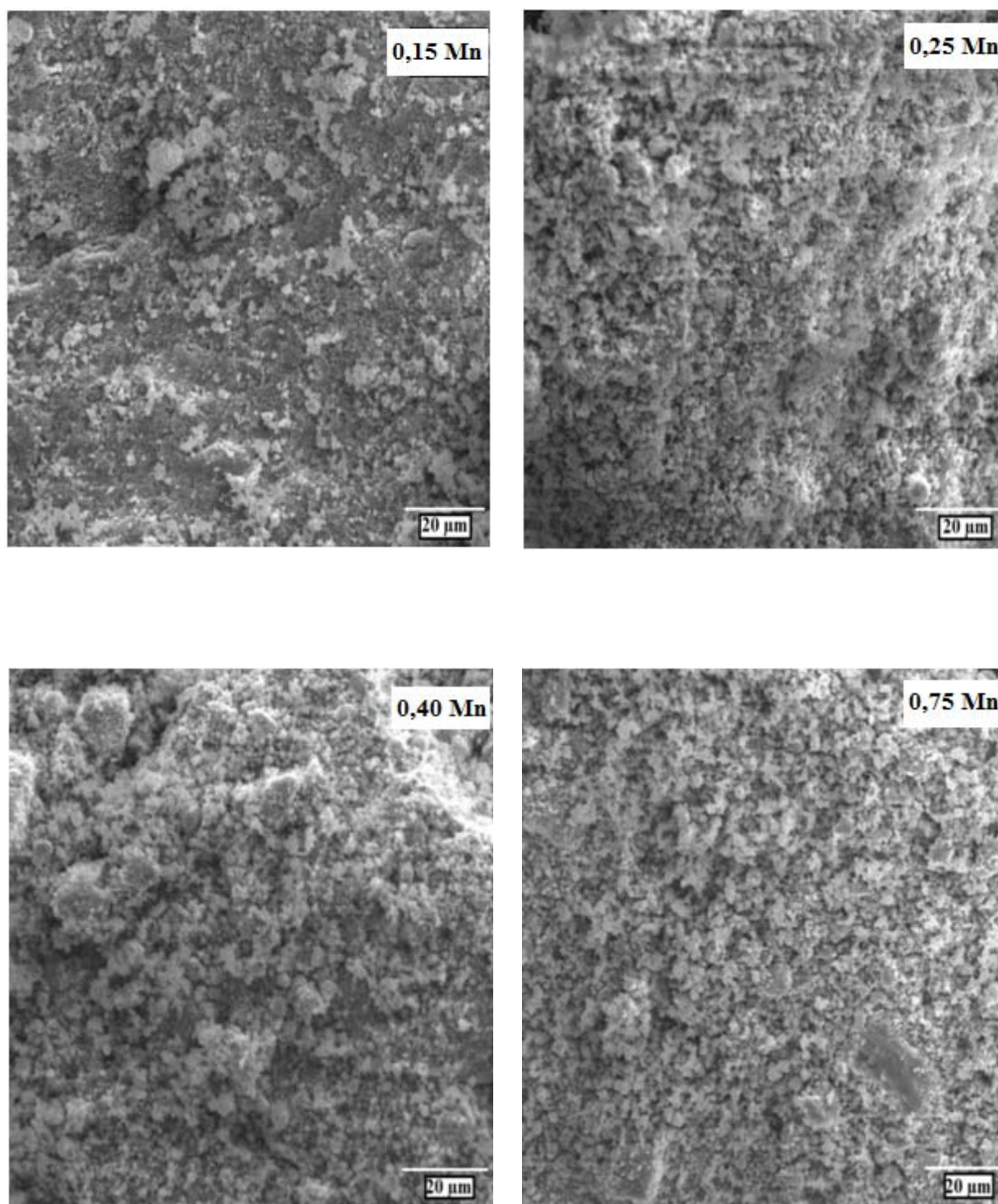


Figure III.1 : Morphologie des particules de poudre en électrons secondaires des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.

La diminution de la proportion des fines particules jusqu'à 43% avec l'augmentation du pourcentage de Mn, conduit à une distribution de taille très étroite ($< 2 \mu\text{m}$) pour l'échantillon 0,75 Mn. Dans ce cas, le durcissement augmente avec les petites tailles suite à l'accumulation de l'énergie des contraintes. En revanche, la proportion des particules dont la taille est supérieure à $10 \mu\text{m}$ ne dépasse pas 10% pour tous les composés. L'inhomogénéité de la taille des particules indique que l'équilibre entre les processus de fracture et de soudage est difficile à atteindre. L'inhomogénéité peut être liée à la nature des poudres élémentaires (Mn, Fe, P), et en particulier le manganèse qui est extrêmement fragile et dur.

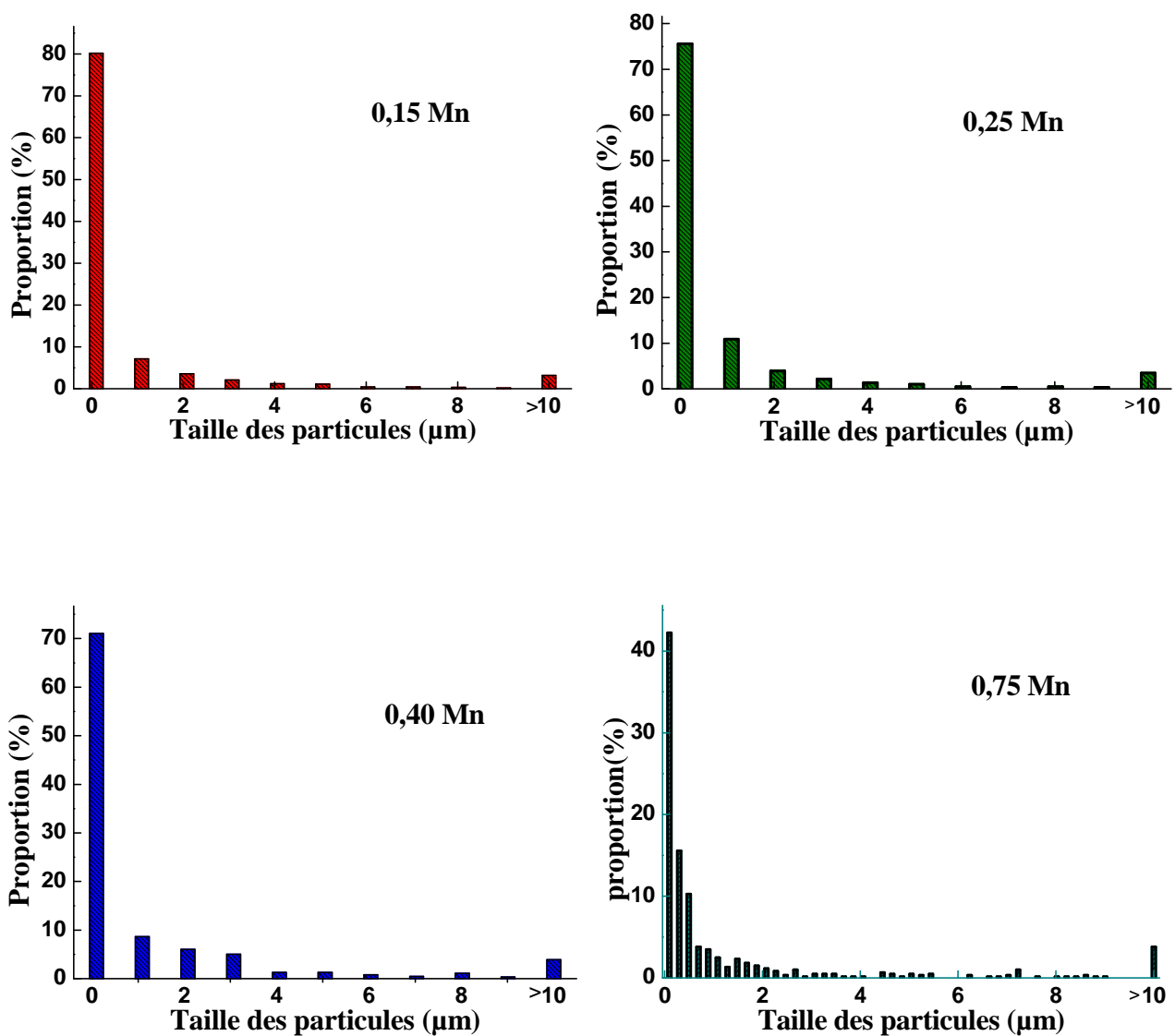


Figure III.2 : Evolution de la distribution de la taille des particules des poudres broyées.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie d'énergie des rayons X (EDS) des différents composés sont présentés dans le tableau III.1. Les résultats montrent que chaque particule contient tous les éléments de départ (Fe, Mn et P). La composition du mélange est presque similaire à celle prévue initialement sauf pour l'échantillon 0,40 Mn où l'écart relatif de la teneur en Mn est de 30,7 % environ. La variation des compositions peut être attribuée à la perte de masse et/ou l'hétérogénéité des particules de poudres broyées.

Tableau III.1 : Analyse élémentaire des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.

Composé	Elément [at.%]		
	Phosphore	Manganèse	Fer
	± 0,6	± 1	±1,5
0,15 Mn	11,89	14,95	73,16
0,25 Mn	16,39	20,35	63,26
0,40 Mn	16,55	23,13	60,32
0,75 Mn	14,94	62,84	22,22

III.2 Etude structurale

La figure III.3 présente les diffractogrammes X des poudres broyées $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$. L'effet de la déformation plastique sévère est mis en évidence clairement par l'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités. Ceci est dû à la réduction de la taille des grains et l'augmentation du taux de microdéformations. Les diffractogrammes X des composés 0,15 Mn, 0,25 Mn et 0,40 Mn montrent la présence d'un large pic (halo) entre $41,8$ et $51,7^\circ$ en 2θ auquel sont superposés les pics des phases nanocristallines. Cet halo peut être lié à une structure fortement désordonnée. Avec l'augmentation de la proportion de Mn, il est observé l'apparition et la disparition de certains pics de Bragg en plus du décalage du pic de diffraction le plus intense vers les petits angles. Ce décalage est accompagné d'une augmentation significative de l'intensité des pics du phosphore de manganèse type Mn_2P . Ces comportements peuvent être liés à la distorsion des structures cristallines suite au remplacement des atomes de fer par ceux du manganèse et/ou phosphore.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes X des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ a été obtenu avec cinq phases : une solution solide (SS) type $Fe(Mn)$ de groupe d'espace $Im\bar{3}m$ et

de paramètre cristallin $a_0 = 2,866 \text{ \AA}$; une structure hexagonale type-Fe₂P de groupe d'espace $P\bar{6}2m$ et de paramètres cristallins $a_0 = 5,867 \text{ \AA}$ et $c_0 = 3,458 \text{ \AA}$; une structure type-Mn₂P de groupe d'espace $P\bar{6}2m$ et de paramètres cristallins $a_0 = 6,081 \text{ \AA}$ et $c_0 = 3,460 \text{ \AA}$; une structure tétragonale type-Fe₃P de groupe d'espace $I4$ et de paramètres cristallins $a_0 = 9,107 \text{ \AA}$ et $c_0 = 4,460 \text{ \AA}$, et une structure orthorhombique type-MnP de groupe d'espace $Pnma$ et de paramètres cristallins $a_0 = 5,259 \text{ \AA}$, $b_0 = 3,173 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,920 \text{ \AA}$.

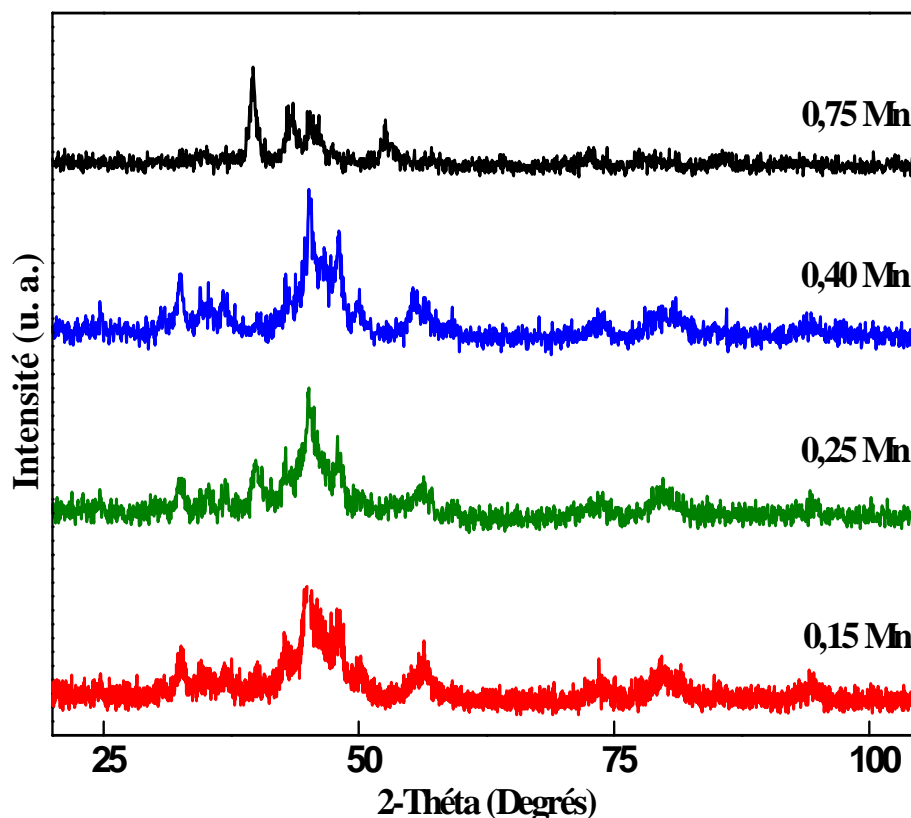


Figure III.3 : Évolution des diffractogrammes de rayons X des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ en fonction de la concentration de Mn.

Dans les composés 0,15 Mn, 0,25 Mn et 0,40 Mn, le chevauchement d'un nombre significatif de pics de diffraction rend l'identification détaillée et l'interprétation des diagrammes de diffraction difficiles. Le diffractogramme X du composé $(\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})_2\text{P}$ (figure III.4) montre que le pic le plus intense correspondant à la solution solide $\alpha\text{-Fe}(\text{Mn})$, et les autres pics de Bragg sont relatifs aux phosphures type-Fe₂P, -Mn₂P, -MnP et -Fe₃P. La formation de la solution solide type-Fe(Mn), qui est due à la dissolution du manganèse dans la matrice du fer, est favorisée par une enthalpie de mélange négative qui est de $\Delta H = -9,28 \text{ kJ/mol}$ (Witusiewicz, et al. 2003). D'après les diagrammes d'équilibres binaires Fe-Mn et Fe-P (Annexes), les limites de solubilité solide du manganèse et du phosphore dans le fer sont

de l'ordre de 3 at.% et < 0,026 at.%, respectivement. Ces limites de solubilité peuvent être augmentées par le processus de broyage. L'extension de la solubilité est souvent expliquée par l'énergie emmagasinée dans le cristal (joints de grains, dislocations, etc.) qui sert de force motrice aux réactions entre les poudres de départ. Donc, La formation de plusieurs phosphures peut être due au surplus de phosphore. En plus, le broyage mécanique haute énergie favorise le mélange à l'échelle atomique et l'obtention d'une structure de grains ultrafins qui inclut deux ou plusieurs phases. En effet, la présence de trois poudres élémentaires dans le mélange initial signifie que trois interfaces peuvent être créées lors du broyage mécanique à savoir : Fe/Mn, Fe/P et Mn/P. Ceci peut être confirmé par le diagramme de phase magnétique du système Mn–Fe–P qui montre la formation de différentes phases cristallographiques et magnétiques (*Beckman and Lundgren 1991*).

La diminution de l'intensité des pics de Bragg de la solution solide, pour l'échantillon 0,25 Mn (figure III.5), peut être liée à la réduction de la taille des cristallites et l'introduction de différents types de défauts à l'intérieur des domaines de diffraction. Cependant, les pics de diffraction des phases Fe₃P et Fe₂P présentent un faible décalage vers les petits angles avec une légère augmentation de l'intensité des pics de la phase type–Mn₂P. Avec l'augmentation de la teneur en Mn, les pics de diffraction deviennent de plus en plus résolus (figure III.6) et le pic le plus intense montre un décalage vers les petits angles pour le composé 0,75 Mn (figure III.7). Ce décalage peut être corrélé à la formation du phosphure Mn₂P et la diminution de la fraction volumique des phases α–Fe(Mn), type–Fe₂P et –MnP et par conséquent, la disparition de quelques pics de Bragg.

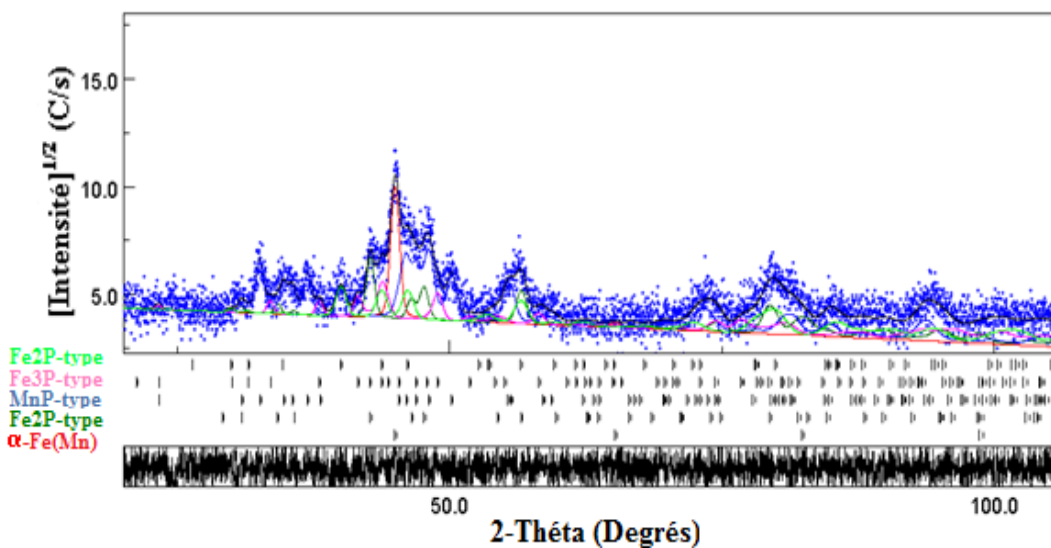


Figure III.4 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(Fe_{0,85}Mn_{0,15})_2P$ ($Gof=1,04$).

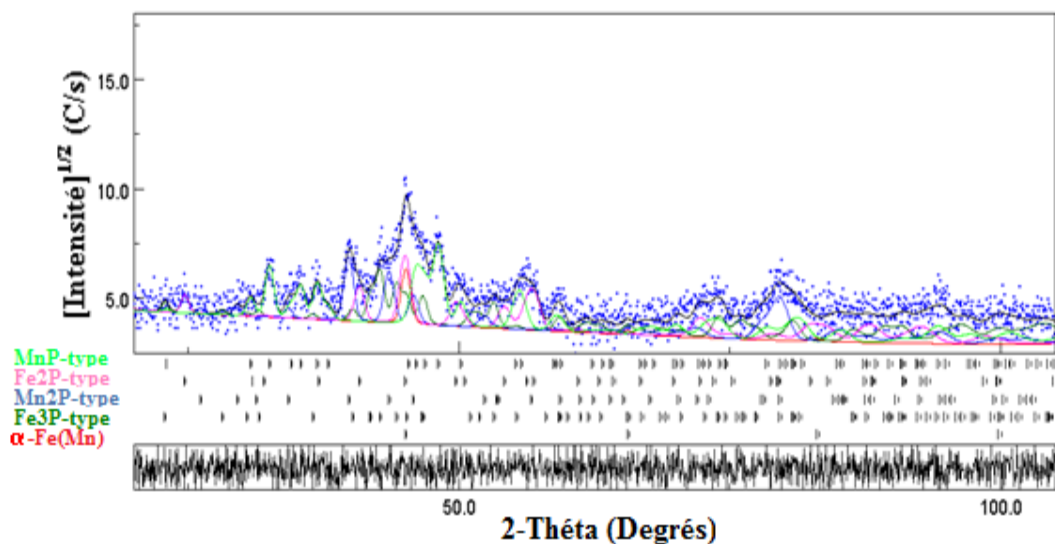


Figure III.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(Fe_{0,75}Mn_{0,25})_2P$ ($Gof=1,03$).

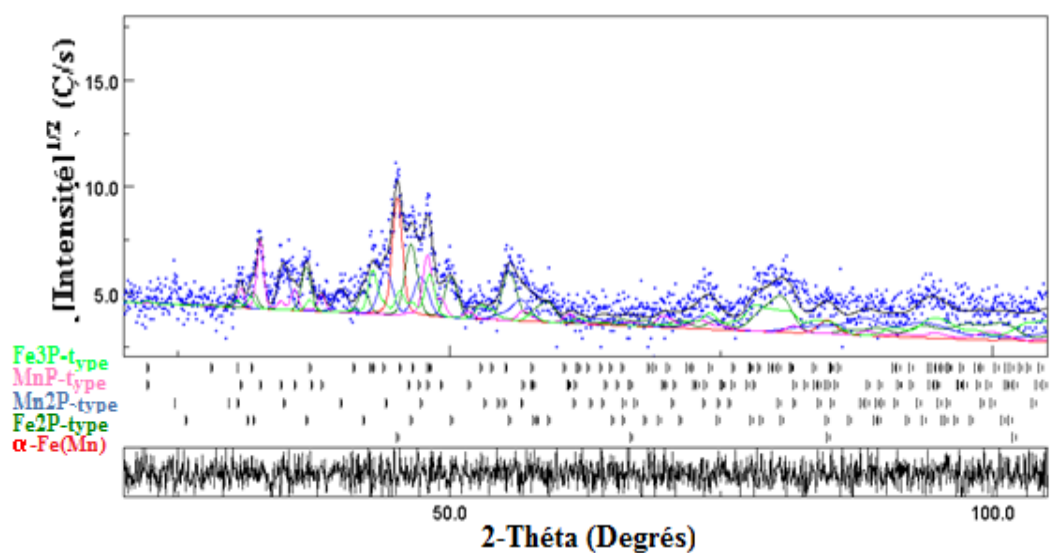


Figure III.6 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(Fe_{0,60}Mn_{0,40})_2P$ ($Gof=1,07$).

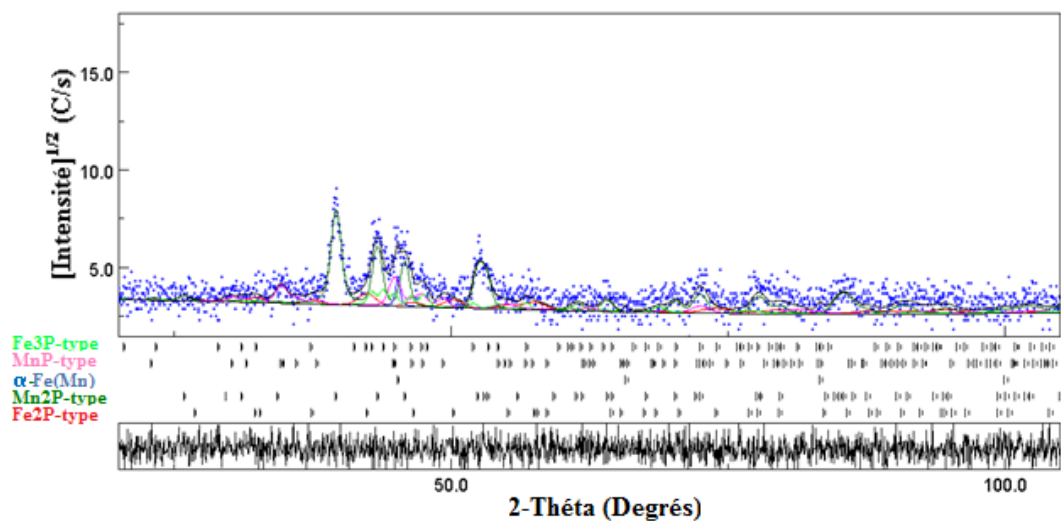


Figure III.7 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du composé $(Fe_{0,25}Mn_{0,75})_2P$ ($Gof=1,07$).

La grande énergie fournie par le processus de broyage conduit à une augmentation de la température à l'intérieur des jarres. Par conséquent, les particules de poudre sont fortement activées et des réactions se produisent entre les poudres élémentaires (Fe, Mn et P). De plus, les mécanismes de transport de masse sont améliorés pendant le processus de broyage, ce qui entraîne une liaison plus efficace entre les particules de poudre. Le processus hors-équilibre du broyage mécanique haute énergie et les propriétés thermodynamiques du phosphore telles que, sa combustion pendant un impact ou un frottement et la faible température de fusion (250°C) peuvent expliquer la formation de nombreux phosphures pour chaque concentration de Mn. Par conséquent, le diagramme de phase proposé (Figure III.8) pour le système $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ a été modifié par rapport à celui de la littérature (Fruchart, et al. 1969; Srivastava, et al. 1987) où il est observé la présence d'une structure hexagonale type- Fe_2P et $-Mn_2P$ pour $x < 0,31$ et $x > 0,62$, respectivement, et une structure orthorhombique type- Co_2P pour $0,31 \leq x \leq 0,62$. Toutefois, le broyage mécanique haute énergie conduit à la formation de nouvelles phases telles que la solution solide type- $Fe(Mn)$ de structure cubique centré, et la phase Fe_3P de structure tétragonale. De plus, on retrouve l'ensemble des phases formées pour toutes les compositions.

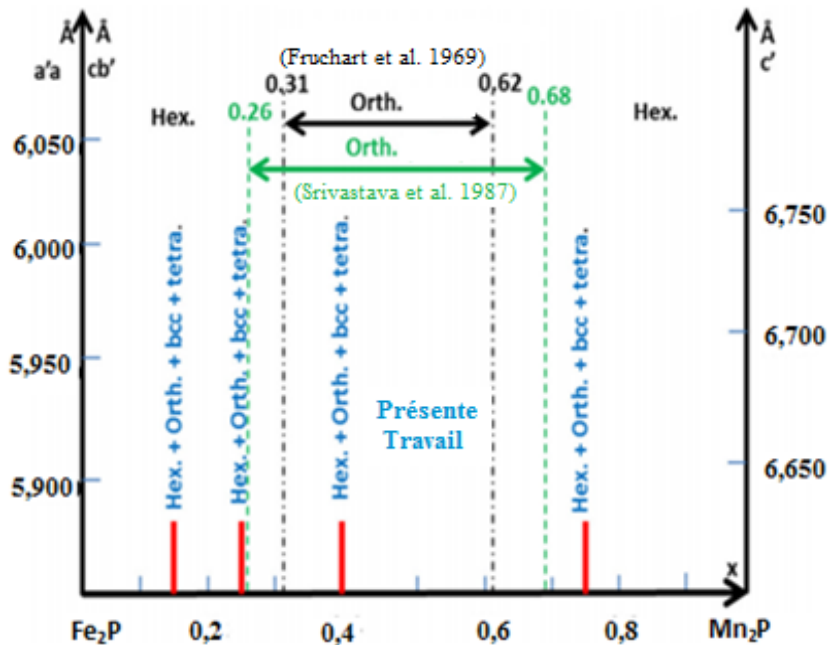


Figure III.8 : Schématisation du diagramme de phase du système $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.

Selon le diagramme de phase du système Fe-Mn, la phase α -Fe(Mn) est stable jusqu'à 3 at.% Mn à température ambiante (Hansen and Ardenko, 1958). Cette solubilité peut être étendue jusqu'à 8 at.% Mn par un refroidissement conventionnel à l'air (Schumann 1967)

et plus de 11 at.% Mn par le travail à froid (*Yamauchi, et al. 1974*). Le manganèse sépare les joints de grains dans la matrice de fer, ce qui affaiblit la liaison inter-granulaire. L'augmentation de la concentration de Mn dans les joints de grains résulte de la ségrégation du phosphore. Aussi, il a été rapporté que le manganèse interagit avec le phosphore dans le fer (*Yu-Qing and McMahon 1987*). L'enthalpie de formation de la solution solide $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ qui est de $\Delta H_\alpha = (-9280 \pm 660) \cdot (1-x)$ (Jmol⁻¹) est indépendante de la température (*Witusiewicz, et al. 2003*).

La structure hexagonale Fe₂P présente deux sites métalliques différents : le site tétrahédral FeI (3f) dans la position (x₁, 0, 0) avec x₁=2,56 où l'atome de fer est entouré par quatre atomes de phosphore, et le site pyramidal FeII (3g) dans la position (x₂, 0, 1/2) avec x₂= 0,596 où l'atome de Fe est entouré de cinq atomes de P. Toutefois, les atomes de phosphore préfèrent les sites 1b et 2c (figure III.9). La phase Fe₂P se forme généralement à hautes températures et pressions mais elle a été obtenue à une température comprise entre 300 et 350°C dans l'alliage amorphe Fe₈₂P₉B₉ (*Hu, et al. 1995*). Donc, on peut supposer que la température locale atteinte à l'intérieur des jarres est aux alentours de 300°C. L'enthalpie de formation de cette phase, à température ambiante, est de -160,2 kJ/mol. La formation de cette phase peut être expliquée par sa faible température adiabatique qui est de l'ordre de 1740 K. Le phosphore Fe₂P a été observée au début du broyage des composés Fe₇₇Cr₄P₈C₁₁ (*Bensebaa, et al. 2005*) et Fe₉₂P₈ (*Tebib 2009*).

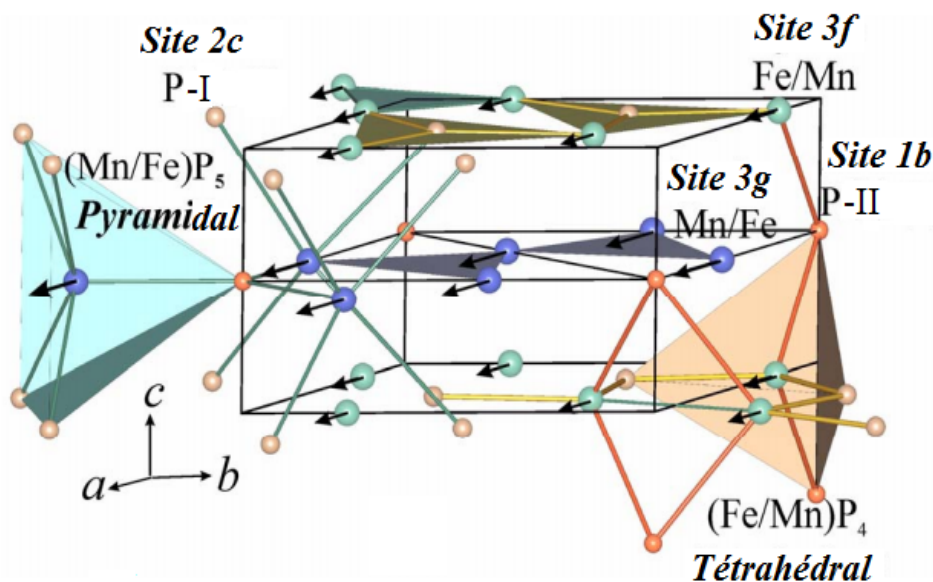


Figure III.9 : Différents sites atomiques dans la structure hexagonale de la phase Fe₂P/Mn₂P (*Liu, et al. 2009a*).

Dans le système $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{P}, \text{X})$ (avec $\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$), les atomes de Mn et de Fe préfèrent les positions $3g$ et $3f$, respectivement, alors que les atomes de P et de X sont distribués aléatoirement sur les sites $1b$ et $2c$ (figure III.10) (Bartok, et al. 2016; Höglin, et al. 2011; Leitão, et al. 2013; Liu, et al. 2009b; Miao, et al. 2014). Les couples Mn–P/X ($1b$) et Fe–P/X ($2c$) forment des multicouches alternées le long de l'axe c . Comme la distance Mn–P/X est plus grande que la distance Fe–P/X, et que les électrons $3d$ du Mn sont plus localisés que les électrons $3d$ du Fe, la liaison chimique entre le Fe et le P/X est beaucoup plus forte que celle entre le Mn et le P/X (Nguyen 2012).

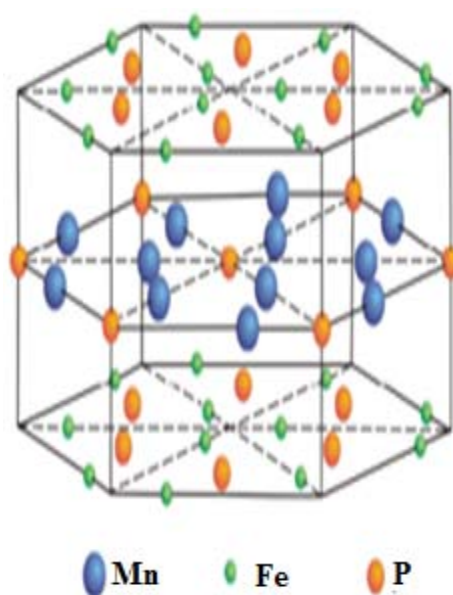


Figure III.10 : Représentation schématique de la structure hexagonale type- Fe_2P (Nguyen 2012).

La phase type- Mn_2P de structure hexagonale est isomorphe de la phase Fe_2P mais avec un paramètre cristallin a différent. Elle a une structure type C22 avec les positions des atomes suivantes (Rundqvist 1961): 3Mn_I dans $3(f)$ avec $x_1 = 0,2546 \pm 0,0004$, 3Mn_{II} dans $3(g)$ avec $x_2 = 0,5943 \pm 0,0004$, 2P_I dans $2(c)$ et 1P_{II} dans $1(b)$. Sa structure magnétique est constituée de deux tiers ($2/3$) d'atomes M_{II} ayant un moment magnétique de $0,84 \mu_B$, et deux tiers d'atomes M_I ayant un moment magnétique de $0,01 \mu_B$ (Yessik 1968). La figure III.11 représente la distribution des atomes de Mn et de Fe dans la structure non stœchiométrique type- Mn_2P , et l'alignement du moment magnétique dans le plan ab et selon la direction c (Dung et al. 2012b).

Le phosphure Fe_3P est isomorphe de Mn_3P (structure type- Ni_3P). Il y a trois positions cristallographiques non équivalentes distinctes Fe_I , Fe_{II} et Fe_{III} pour le Fe où l'atome non métallique (P) est distribué sur l'une des huit positions. Cette phase est ferromagnétique à 80

K et 300 K (Wäppling, et al. 1971). L'enthalpie de formation du phosphure Fe_3P , à 300 K, est de $-164,0(84)$ kJ/mol. La figure III.12 présente la structure tétragonale Fe_3P projetée sur le plan (001). Cette phase a été formée par différentes techniques et dans différents alliages tels que la poudre broyée $Fe-6P-1,7 C$ (Dekhil, et al. 2015), l'alliage amorphe de revêtement $Fe_x Al_2 (P_{10,83} C_{7,47} B_{1,7})_{98-x}$ (avec $76 \leq x \leq 78$) (Jung, et al. 2014), les lingots d'alliages $(Fe_{77} Mo_5 P_9 C_{7,5} B_{1,5})_{100-x} Cu_x$ (Guo and Su 2017), et les compositions $Fe_x P_y$ ($x=1-4$ et $y=1$, et $x=1$ et $y=2$) (Zhao, et al. 2017).

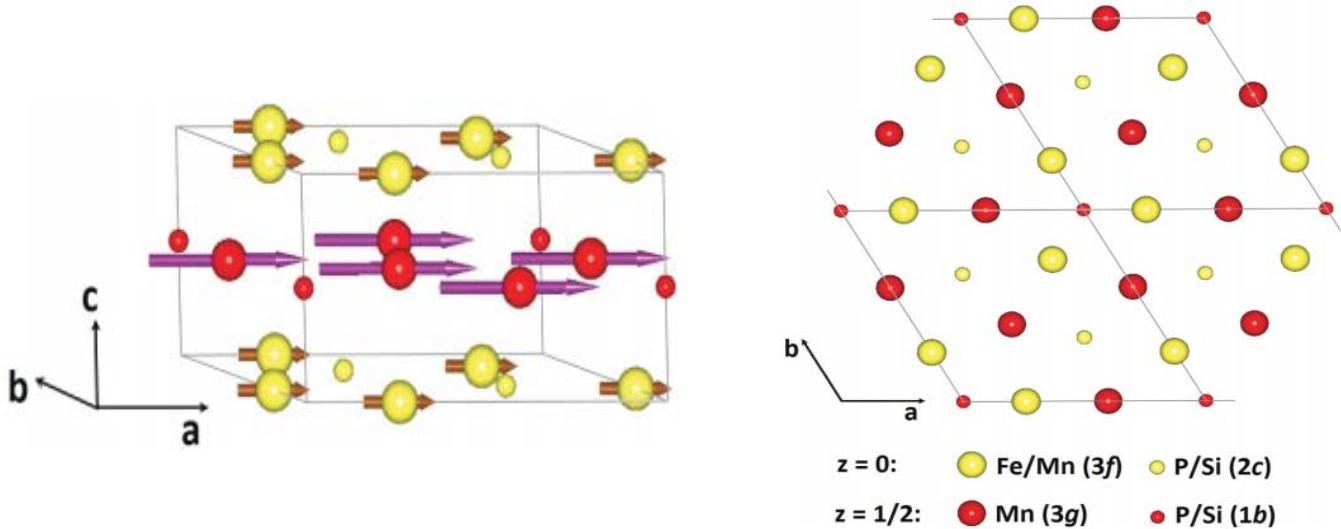


Figure III.11 : Arrangement des atomes et des spins dans une cellule unitaire de composé riche en Mn ($Mn,Fe)_2(P,Si)$ (Dung et al. 2012b).

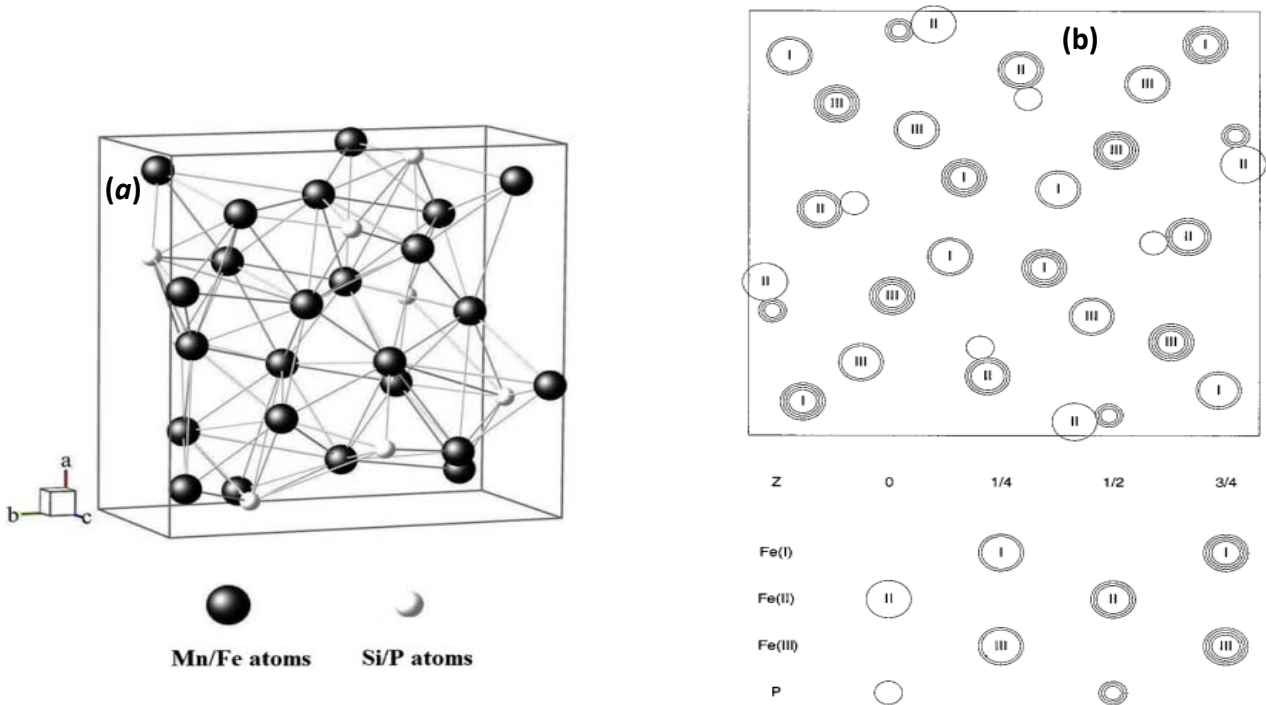


Figure III.12 : (a) La structure tétragonale $I\bar{4}$ des phases Fe_3P et Mn_3P (Leitão, et al. 2012). (b) La structure Fe_3P projetée sur le plan (001) le long de l'axe c (Broddefalk, et al. 2000).

La phase type– MnP est cristallographiquement isomorphe de la phase FeP. La figure III.13 présente la structure orthorhombique de la phase MnP. Cette phase subit une première transition antiferromagnétique–ferromagnétique à la température $T_N = 50$ K et une deuxième transition ferromagnétique–paramagnétique à $T_c=292$ K (*Huber Jr and Ridgley 1964*).

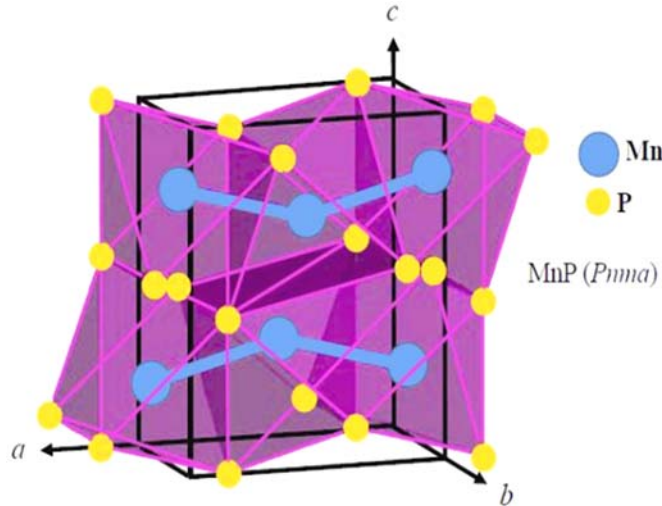


Figure III.13 : Vue 3D de la structure orthorhombique du cristal MnP. Les atomes Mn forment des chaînes en zigzag le long de l'axe c (*Norman 2015*).

III.2.1 Paramètres cristallins

La déformation d'un réseau cristallin par expansion ou contraction de la maille cristalline peut être liée à la substitution ou l'insertion des atomes étrangers. Ceci conduit à la variation dans les distances interatomiques. Le processus de broyage peut générer plusieurs défauts comme les dislocations et les lacunes qui influencent les paramètres cristallins. Le tableau III.2 présente les paramètres cristallins (a , b et c) des différentes phases et leurs déviations relatives par rapport à celles de la littérature. Les déviations relatives des paramètres cristallins sont données par :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad \Delta b = \frac{b - b_0}{b_0}, \quad \Delta c = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (\text{III. 1})$$

où a , b et c sont les paramètres cristallins après un certain temps de broyage ; a_0 , b_0 et c_0 sont ceux d'un cristal parfait obtenus à partir des fiches ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Les variations du paramètre cristallin de la solution solide type–Fe(Mn) (tableau III.2) et du volume de la maille élémentaire (figure III.14) sont indépendantes du rapport Mn/Fe.

Le paramètre a atteint un minimum de 0,2845 nm pour 0,25 Mn. La contraction du réseau cristallin par rapport à celui du Fe pur (0,2866 nm) peut être liée à la déformation plastique sévère. L'expansion du paramètre cristallin du Fe atteint des valeurs de l'ordre de 1,19 %, 3,28 % et 0,84 % pour les échantillons 0,15 Mn, 0,40 Mn et 0,75 Mn, respectivement. Cette extension peut être attribuée à la déformation et/ou la diffusion des atomes de P et de Mn dans la matrice du fer sachant que le rayon atomique du fer ($r_{Fe}=0,125$ nm) est inférieur à ceux du phosphore ($r_P=0,128$ nm) et du manganèse ($r_{Mn}=0,136$ nm). Cependant, la déviation importante (3,28 %) est probablement liée au désordre atomique induit par le processus de broyage, la diminution de la taille des cristallites jusqu'à 39 nm et l'augmentation du taux de microdéformations moyens jusqu'à 0,74%. Ce comportement a été observé dans la plupart des alliages nanocristallins préparés par différentes méthodes (Tebib 2009, Kartout 2013, Boussaha 2018). Dans le système $Fe_{1-x}Mn_x$, l'augmentation graduelle du paramètre cristallin a été attribuée à l'augmentation de la teneur en Mn (Sumiyama, et al. 1981).

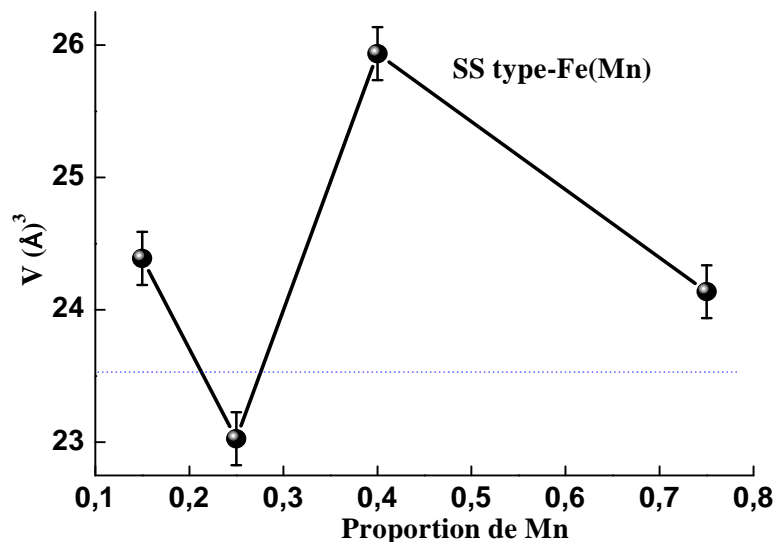


Figure III.14 : Evolution du volume de la maille élémentaire de la solution solide type-Fe(Mn) en fonction de la proportion de Mn.

Les distorsions des réseaux cristallins des différents phosphures peuvent être décrites par les changements des paramètres cristallins, du rapport c/a et du volume de la maille élémentaire en fonction du rapport Mn/Fe. Les paramètres de maille a et c de la phase type- Fe_2P présentent des comportements opposés pour les composés 0,15 Mn et 0,25 Mn où le paramètre a diminue et le paramètre c augmente. Cependant, la contraction du réseau cristallin des composés 0,40 Mn et 0,75 Mn peut être traduite par les valeurs négatives des déviations relatives des paramètres cristallins qui sont de l'ordre de $\Delta a = -0,57\%$, $-3,59\%$ et

Tableaux III.2 : Paramètres cristallins (a, b et c) des différentes phases et déviations relatives (Δa , Δb et Δc).

Phases	Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Δa (%)	Δb (%)	Δc (%)
		$\pm 10^{-3}$	$\pm 10^{-3}$	$\pm 10^{-3}$			
SS type-Fe(Mn)	0,15	2,900	----	----	1,19	----	----
	0,25	2,845	----	----	-0,73	----	----
	0,40	2,960	----	----	3,28	----	----
	0,75	2,890	----	----	0,84	----	----
Type- Fe₂P	0,15	5,930	----	3,139	1,07	----	-9,22
	0,25	5,605	----	3,612	-4,46	----	4,45
	0,40	5,833	----	3,482	-0,57	----	0,69
	0,75	5,656	----	3,392	-3,59	----	-1,9
Type- Mn₂P	0,15	6,113	----	3,477	0,52	----	0,49
	0,25	6,056	----	3,415	-0,41	----	-1,3
	0,40	6,135	----	3,613	0,88	----	4,42
	0,75	6,161	----	3,522	1,31	----	1,79
Type-MnP	0,15	5,275	3,196	5,919	0,29	0,72	0,72
	0,25	5,206	3,132	5,819	-1,0	-1,29	-1,7
	0,40	5,354	3,205	5,926	1,8	1,0	1,1
	0,75	5,284	3,303	6,049	0,47	4,10	2,17
Type-Fe₃P	0,15	8,637	----	4,425	-5,16	----	-0,78
	0,25	8,987	----	4,328	-1,31	----	-2,86
	0,40	9,103	----	4,417	-0,004	----	-0,93
	0,75	8,918	----	4,350	-2,07	----	-2,46

$\Delta c = 0,69 \%$, $-1,9 \%$, respectivement. Les déviations importantes des paramètres cristallins de la structure Fe_2P peuvent être attribuées à la densité élevée des défauts ponctuels à l'intérieur des cristallites. La présence de ces défauts peut perturber la structure cristalline au voisinage des lacunes, d'où sa distorsion. Ces déviations peuvent être aussi liées au remplacement des atomes de Fe par ceux du Mn dans le site pyramidal 3g, et la formation de la phase type-(Fe, Mn) $_2\text{P}$. Dans le système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1,95-x}\text{P}_{0,50}\text{Si}_{0,50}$, les paramètres cristallins a et c du phosphure type- Fe_2P diminuent progressivement avec l'augmentation de la proportion de Mn (Dung, et al. 2012). Le rapport c/a (figure III.15) atteint un maximum pour le composé 0,25 Mn puis diminue et reste presque constant entre 0,40 Mn et 0,75 Mn.

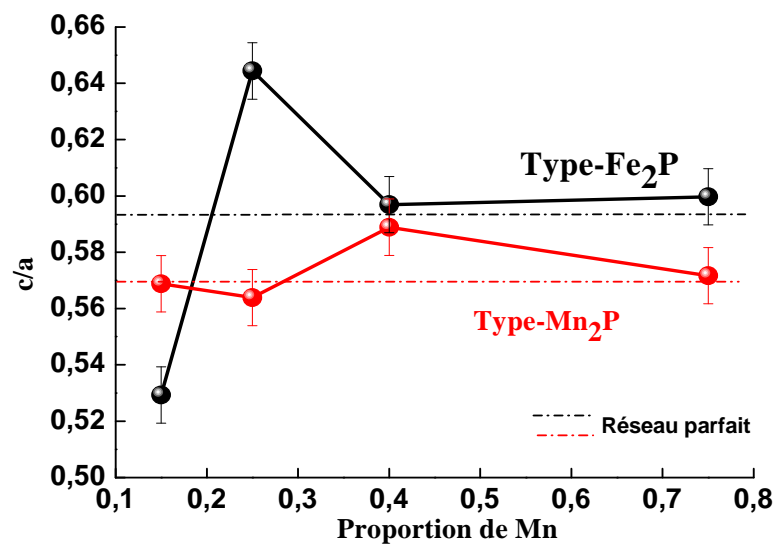


Figure III.15 : Evolution du rapport c/a en fonction de la proportion de Mn.

Les fluctuations des paramètres cristallins a et c de la phase hexagonale type- Mn_2P avec la variation de la teneur en Mn sont semblables (tableau III.2). Les paramètres a et c augmentent pour les différentes proportions sauf pour 0,25 Mn où ils diminuent. Les déviations relatives sont de l'ordre de $\Delta a = 0,52 \%$, $-0,41 \%$, $0,88 \%$, $1,31 \%$ et $\Delta c = 0,49 \%$, $-1,3 \%$, $4,42 \%$, $1,79 \%$ pour 0,15, 0,25, 0,40 et 0,75 Mn, respectivement. Pour le composé 0,25 Mn, la distorsion du réseau cristallin peut être liée au surplus du fer dans le site tétraédral (3f) qui peut entraîner une diminution des paramètres cristallins. Le rapport c/a (figure III.15) montre une légère augmentation jusqu'à 0,588 pour 0,40 Mn, puis il diminue jusqu'à une valeur proche de celle d'un réseau parfait. Ces variations peuvent être expliquées par l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la proportion de Mn (tableau III.3). Plus la taille des grains est petite, plus la solubilité des lacunes dans la matrice est grande et plus la distorsion cristalline est significative.

Liu et al. ont étudié le système broyé $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}Ge_y$. Ils ont constaté que le surplus de Mn dans le site $3f$ dépend du rapport Mn/Fe. Ils ont trouvé également que le paramètre a diminue de 6,104 Å à 6,069 Å, mais c augmente de 3,448 Å à 3,457 Å pour $x=0,8$ et $0,9$, respectivement. Ces variations conduisent à l'augmentation du rapport c/a de 0,5648 à 0,5696 (Liu, et al. 2016).

Les variations des paramètres cristallins a , b et c de la phase orthorhombique type-MnP en fonction du pourcentage de Mn sont présentées dans le tableau III.2. Ces paramètres montrent une augmentation par rapport à ceux d'un cristal parfait, sauf pour l'échantillon 0,25 Mn où ils diminuent avec des déviations relatives de l'ordre de $\Delta a = -1,0\%$, $\Delta b = -1,29\%$ et $\Delta c = -1,7\%$. Les paramètres cristallins atteignent des valeurs maximales avec $b = 0,3303$ nm et $c = 0,6049$ nm pour 0,75 Mn, et $a = 0,5354$ nm pour 0,40 Mn. Les variations des paramètres cristallins peuvent être corrélées à l'évolution du taux moyen de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (tableau III.3). La variation considérable du volume de la maille des phases type- Fe_2P , $-Mn_2P$ et $-MnP$ (figure III.16) est assignable à la compression/dilatation du réseau cristallin. Cette variation est liée aux fluctuations des compositions qui peuvent s'écarter de la stœchiométrie avec l'introduction de plusieurs types de défauts et la substitution des atomes de Fe par ceux du manganèse ou l'inverse.

Dans le cas de la phase Fe_3P , la distorsion du réseau cristallin est traduite par le changement des paramètres cristallins (tableau III.2), le rapport c/a (figure III.17) et le volume V (figure III.18). Les paramètres cristallins a et c montrent une diminution pour tous les échantillons. Ce résultat est différent de celui obtenu dans les composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_3P$ avec $x \leq 0,25$, élaborés par induction à haute fréquence, où les paramètres a et c du phosphore Fe_3P augmentent progressivement avec l'augmentation de la teneur en Mn (Broddefalk, et al. 2000). Le rapport c/a atteint un minimum pour le composé 0,25 Mn puis augmente légèrement jusqu'à 0,487 pour l'échantillon 0,75 Mn. La diminution du rapport c/a peut être corrélée à l'affinement considérable de la taille des cristallites qui varie entre 55 et 80 nm. Dans l'alliage Fe-8P, le rapport c/a du phosphore Fe_3P augmente avec l'augmentation de la taille des cristallites (Tebib 2009). Le volume de la maille élémentaire du phosphore Fe_3P exhibe une compression pour les différentes proportions de Mn. Le grain déformé plastiquement dans la particule possède des régions de sa maille élémentaire dans des dispositions élastiques ou condition de déformation et/ou dans un état de compression.

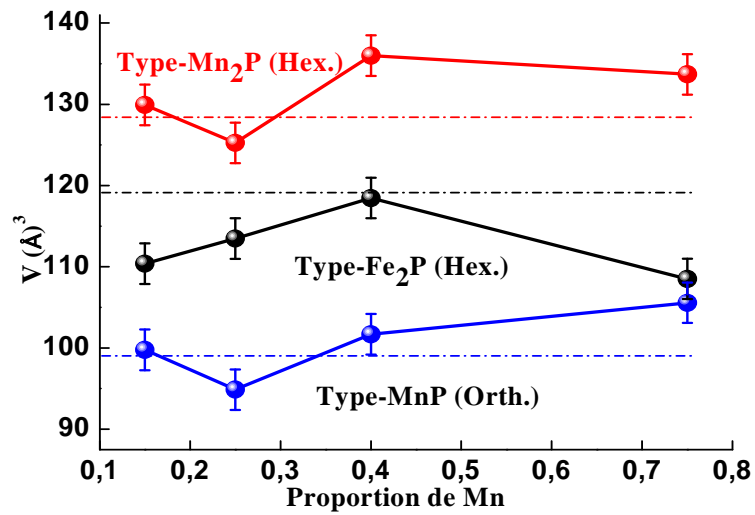


Figure III.16 : Evolution du volume des phases type- Fe_2P , - Mn_2P et - MnP en fonction de la proportion de Mn.

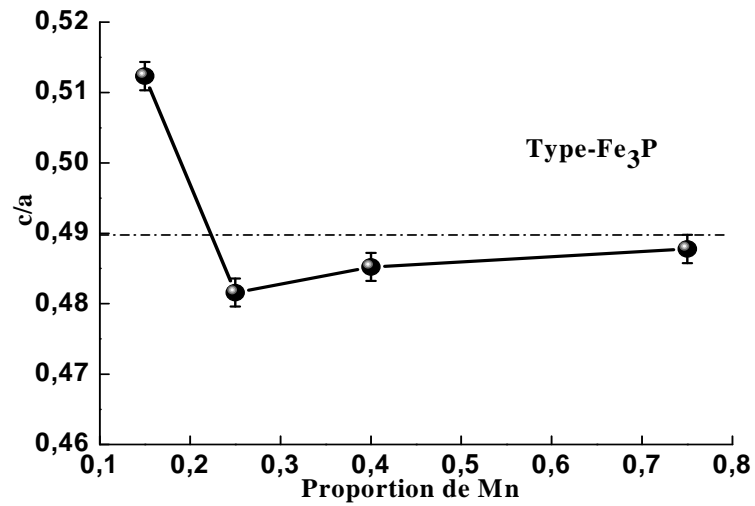


Figure III.17 : Evolution du rapport c/a du phosphure type- Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.

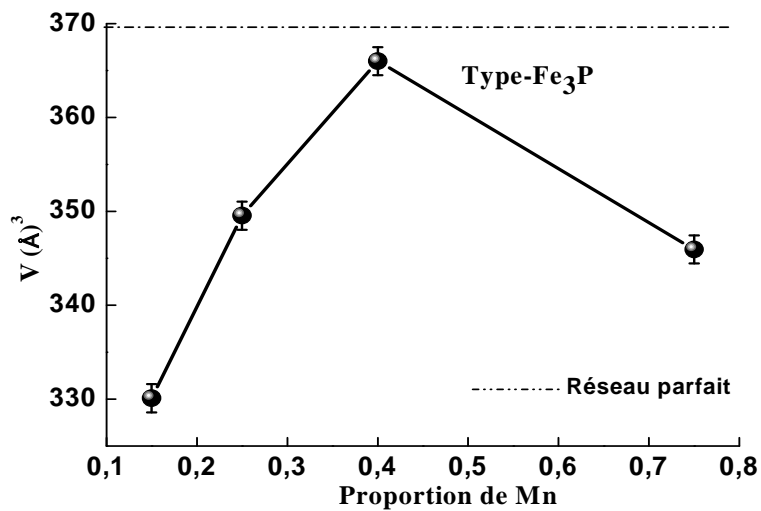


Figure III.18 : Variation du volume de la maille du phosphure type- Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.

III.2.2 Paramètres microstructuraux

La taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et le taux moyen de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, des différents phases sont résumés dans le tableau III.3. On remarque que les variations des paramètres microstructuraux sont indépendantes de la concentration de Mn. La taille moyenne des cristallites de la solution solide type-Fe(Mn) est comprise entre 39 et 65 nm, et celle des phosphures type-Fe₂P, type-Mn₂P, type-MnP et type-Fe₃P varie de 50 à 70 nm, 48 à 79 nm, 27 à 60 nm et 55 à 84 nm, respectivement. Cependant, les valeurs du taux moyen de microdéformations des différentes phases sont comprises entre 0,16 % et 1,45 %. La présence de différentes tailles des cristallites dans toutes les phases peut être attribuée à la compétition entre les phénomènes répétés de soudage et de fracture qui gouvernent le produit final, et résulte en une distribution de la taille des cristallites et /ou un changement de la composition chimique. Les valeurs plus ou moins importantes du taux moyen de microdéformation signifient qu'une grande énergie est emmagasinée dans les particules de poudres. Ces valeurs sont dues à la production de bandes de cisaillement durant la déformation plastique. Ces bandes contiennent une densité élevée de dislocations. L'augmentation du taux de microdéformation peut être aussi liée à la différence de taille entre les constituants.

Tableau III.3 : Taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et taux moyen de microdéformation, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$.

Composé	SS type Fe(Mn)		Type Fe ₂ P		Type Mn ₂ P		Type MnP		Type Fe ₃ P	
	$\langle L \rangle$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	$\langle L \rangle$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	$\langle L \rangle$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	$\langle L \rangle$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	$\langle L \rangle$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$
	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)
	±10	±10 ⁻³	±10	±10 ⁻³	±10	±10 ⁻³	±10	±10 ⁻³	±10	±10 ⁻³
0,15 Mn	55	0,62	70	0,66	48	0,87	27	0,61	84	0,71
0,25 Mn	50	0,44	67	0,68	75	0,61	60	0,58	58	0,39
0,40 Mn	39	0,74	67	0,88	79	1,24	60	0,67	55	0,74
0,75 Mn	65	0,16	50	1,45	65	0,64	50	0,84	80	0,55

III.2.3 Proportions relatives des phases

Les variations des proportions relatives des phases formées en fonction de la teneur en Mn sont représentées sur la figure III.19. On constate que la fraction volumique de la solution solide type-Fe (Mn) et celle de la phase type-Fe₂P décroît progressivement pour atteindre 12 % et 10 %, respectivement, pour le composé 0,75 Mn. Simultanément, la proportion relative des phosphures type-Fe₃P et type-Mn₂P augmente avec la proportion de Mn jusqu'à 24 % et 29 %, respectivement. En revanche, la proportion de la phase type-MnP augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 33,9% pour le composé 0,40 Mn suivie d'une diminution jusqu'à 25 % pour le composé riche en Mn (0,75 Mn). Ces évolutions peuvent être corrélées à la complexité du processus de broyage, et le mouvement des atomes suite aux déformations plastiques sévères. De fait que, les différents types de défauts cristallins jouent le rôle de court circuit, d'où la diffusion rapide des atomes. Toutefois, la compétition entre la fracture, le soudage et le phénomène de diffusion favorise la décomposition de certaines phases comme la solution solide type-Fe(Mn) et le phosphure type-Fe₂P, et la formation des phosphures type-MnP, type-Mn₂P et type-Fe₃P avec l'augmentation de la teneur en Mn.

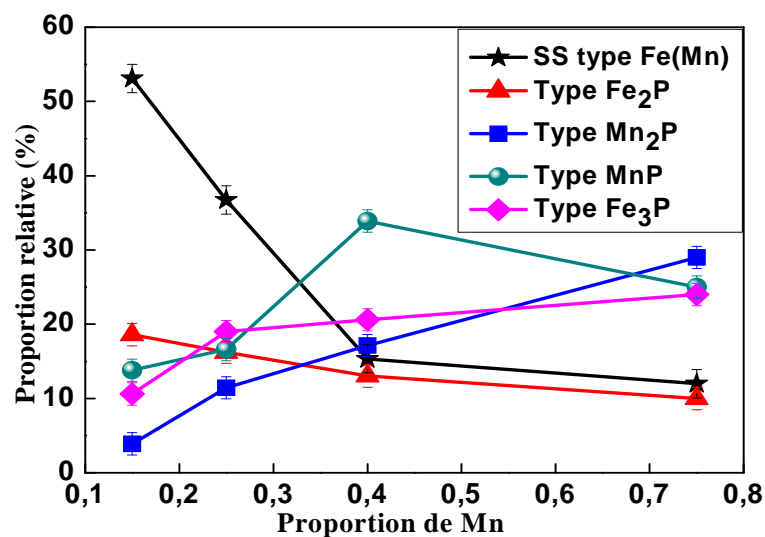


Figure III.19: Évolution des proportions relatives des phases formées en fonction de la proportion de Mn.

III.3 Conclusion

L'évolution structurale et microstructurale des composés (Fe_{1-x}Mn_x)₂P broyés a été suivie par microscope électronique à balayage, et par diffraction de rayons X. Les principaux résultats sont :

- L'analyse microstructurale montre une distribution non homogène de la taille et la forme des particules.
- La proportion des particules dont la taille est inférieure à $1\mu\text{m}$ diminue de 80 % jusqu'à 43 % avec l'augmentation de la teneur en Mn.
- L'affinement Rietveld des diffractogrammes X montre la formation de la solution solide type-Fe(Mn) et des phosphures type-Fe₂P, -Fe₃P, -MnP et -Mn₂P pour tous les échantillons.
- La taille moyenne des cristallites des différentes phases varie entre 27 nm et 84 nm.
- La diminution de la proportion relative des phases type-Fe(Mn) et type-Fe₂P se fait au profit du pourcentage des phosphures type-Fe₃P et type-Mn₂P.
- Le diagramme de phase du système (Fe_{1-x}Mn_x)₂P a été modifié par le broyage mécanique haute énergie.

Chapitre IV

Propriétés magnétiques et thermiques

Ce chapitre est consacré à l'étude hyperfine, magnétique et thermique des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ par spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et analyse calorimétrique différentielle.

IV.1 Etude hyperfine

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de sonde locale qui permet d'examiner l'environnement du fer à travers l'évaluation quantitative de la structure locale et les changements de composition. La charge électronique et le spin des noyaux du Fe sont sensibles aux perturbations de l'environnement par les densités de charges des atomes étrangers et leurs moments magnétiques. Ces perturbations peuvent être détectées sur la première, la deuxième et parfois la troisième sphère de coordination. Les interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements sont décrites par les paramètres hyperfins à savoir le déplacement isomérique, DI , la séparation quadripolaire, SQ , et le champ magnétique hyperfin, B_{hf} .

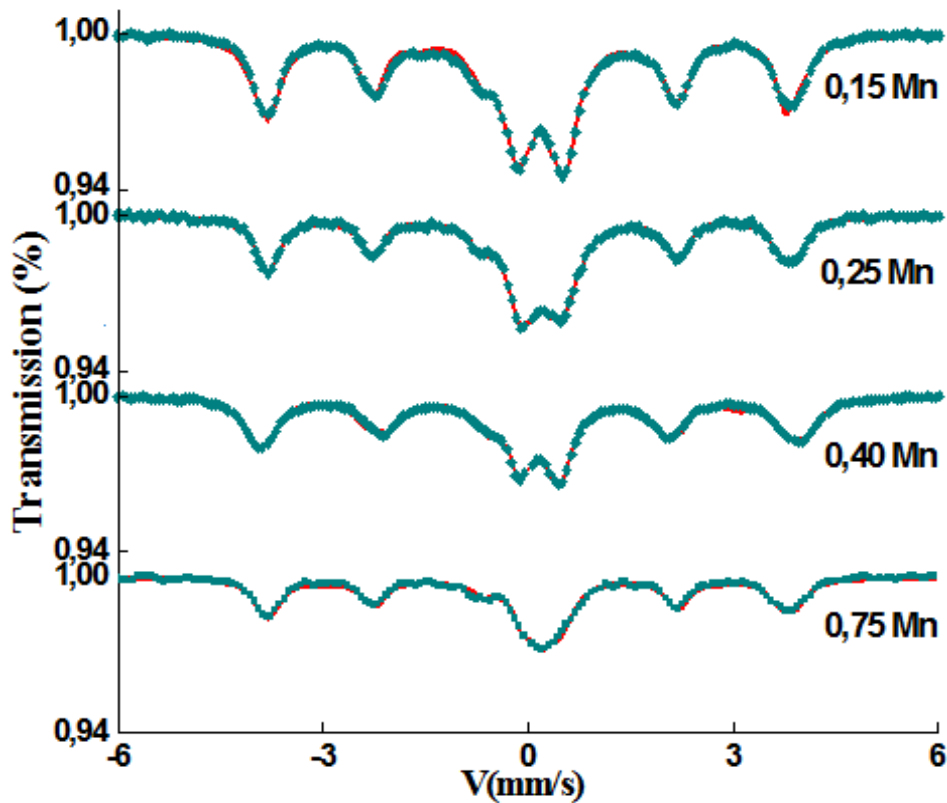


Figure IV.1: Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ en fonction du pourcentage de Mn.

Les spectres Mössbauer, pris à 300 K, des composés broyés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ (avec $x=0,15, 0,25, 0,40$ et $0,75$) sont présentés sur la figure IV.1. L'effet de la substitution des atomes de fer par ceux du manganèse et/ou du phosphore est mis en évidence clairement par la forme des spectres Mössbauer et en particulier, le doublet paramagnétique central. Cette forme est caractérisée par un élargissement plus ou moins important des sextuplets magnétiques, un abaissement de la ligne de base et une diminution de l'intensité des raies.

Cette dernière peut être attribuée à la variation de la proportion relative des phases avec l'augmentation de la proportion de Mn. La largeur de raie des spectres Mössbauer est liée principalement à la durée de vie de l'état excité qui contribue à la transition. De ce fait, toute modification de la durée de vie apparente est dénoncée par la largeur et la forme des raies. La forme des spectres Mössbauer et les paramètres hyperfins sont affectés par plusieurs facteurs dont le changement du réseau cristallin suite à la dissolution des atomes impuretés dans la matrice du Fe. Aussi, la variation des distances interatomiques et l'hétérogénéité structurale se traduisent par l'élargissement des raies et l'abaissement de la ligne de base du spectre. La partie centrale paramagnétique apparaît sous la forme d'un doublet dont l'intensité des raies diminue avec l'augmentation du pourcentage de Mn. En effet, la réduction de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à la diminution du temps de relaxation des moments au sein des cristallites et fait évoluer la signature des grains magnétiquement ordonnés (sextuplet) vers un doublet ou un singulet.

Les spectres Mössbauer des poudres $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ ont été ajustés à l'aide de plusieurs composantes indépendantes. Pour les composés 0,15 Mn (figure IV.2), 0,25 Mn (figure IV.3) et 0,75 Mn (figure IV.5), l'ajustement a été fait avec une composante caractéristique de la solution solide type-Fe(Mn), deux doublets pour la contribution paramagnétique et deux sextuplets. Toutefois, le spectre Mössbauer de l'échantillon 0,40 Mn (figure IV.4) a été ajusté avec un doublet et quatre sextuplets. L'existence de plusieurs sextuplets est liée à des environnements où les atomes de Fe sont diversement substitués par des atomes de Mn et/ou P.

IV.1.2 Solution solide type-Fe(Mn)

Les paramètres hyperfins des composantes caractéristiques de la solution solide type-Fe(Mn) sont regroupés dans le Tableau IV.1. Les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques indiquent la présence d'atomes étrangers (Mn, P) au voisinage immédiat de l'atome de Fe. En effet, il est bien connu que la présence d'un atome de P comme premier ou second plus proche voisin réduit le champ hyperfin de 2 T et augmente le déplacement isomérique de 0,1 mm/s (*Maurer, et al. 1979*). Cependant, la présence d'un atome de Mn comme premier ou second plus proche voisin diminue le champ hyperfin de 2,5 T et 1 T, respectivement (*Vincze and Campbell 1973*), et augmente le déplacement isomérique de 0,016 mm/s (*Van Der Woude and Sawatzky 1974*). Dans ce cas, le champ hyperfin $B=23,1$ T peut être dû à la présence d'au moins quatre atomes de Mn comme premiers plus proches voisins des atomes de Fe. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans

les échantillons massifs Fe–Mn (*Paduani, et al. 1991*). La diminution linéaire du champ hyperfin avec l'augmentation du nombre d'atomes de Mn plus proches voisins dans les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ a été attribuée à la polarisation des électrons de conduction des atomes de Fe (*Giu Kang, et al. 1974*).

Les valeurs positives du déplacement isomérique de la solution solide type–Fe(Mn) peuvent être dues à la diminution de la densité de charge au noyau du fer et/ou la modification de la densité d'électrons de la bande d de l'atome impureté situé comme premier plus proche voisin. En plus, l'augmentation du nombre d'atomes de Mn entraîne une augmentation du transfert de charge. Ceci conduit à la réduction de la contribution des électrons de conduction ($4s+4p$) et une augmentation de la contribution des électrons $3d$ qui ont des signes différents de la densité de spins des noyaux de fer. Cette augmentation provoque un fort écrantage des électrons $3s$ (*Stern and Geary 1957*) et diminue ainsi, la densité de charge et la polarisation de spins des électrons $3s$ au noyau du fer. Il convient de noter que la diminution de la densité de charge ne peut être attribuée aux atomes de Fe situés dans les joints de grains. Les différents changements dans les champs magnétiques hyperfins peuvent être expliqués en termes de changement du moment magnétique déterminé en grande partie par les spins des électrons $3d$ ($n_{3d}^{\uparrow} - n_{3d}^{\downarrow}$) et la densité de spins des électrons $4s$ ($n_{4s}^{\uparrow} - n_{4s}^{\downarrow}$). La modification de ces quantités peut être divisée en deux contributions: (i) les effets de polarisation de spin qui dépendent de l'interaction d'échange avec le moment localisé de l'impureté (contribution des électrons de conduction des atomes voisins), et (ii) les effets résultants des changements des densités de charges accompagnés de changements de la densité de spins seulement car les bandes de conduction sont polarisées par spin. Cette dernière contribution dépend de celle du moment magnétique orbital. Comme les moments de Fe et de Mn s'alignent antiparallèlement, la substitution du Fe par le Mn entraîne une diminution du couplage d'échange magnétique des atomes de Fe. Van Der Woude et al. ont supposé que les moment de Mn s'alignent parallèlement aux spins des électrons itinérants $3d$ (état ferromagnétique) et antiparallèlement aux moments des atomes de fer voisins (état antiferromagnétique) (*Van Der Woude and Sawatzky 1974*). En revanche, la modification de la distance atomique métal–métal et le couplage antiparallèle des atomes de Mn peuvent changer les moments magnétiques et le type d'ordre de spin au noyau du Fe (*Niculescu, et al. 1983*). La valeur de la séparation quadripolaire $2\varepsilon=0,18$ mm/s pour le composé 0,40 Mn reflète la distorsion importante du réseau cristallin du fer suite à l'introduction des défauts cristallins (lacunes, joints de grains, etc.).

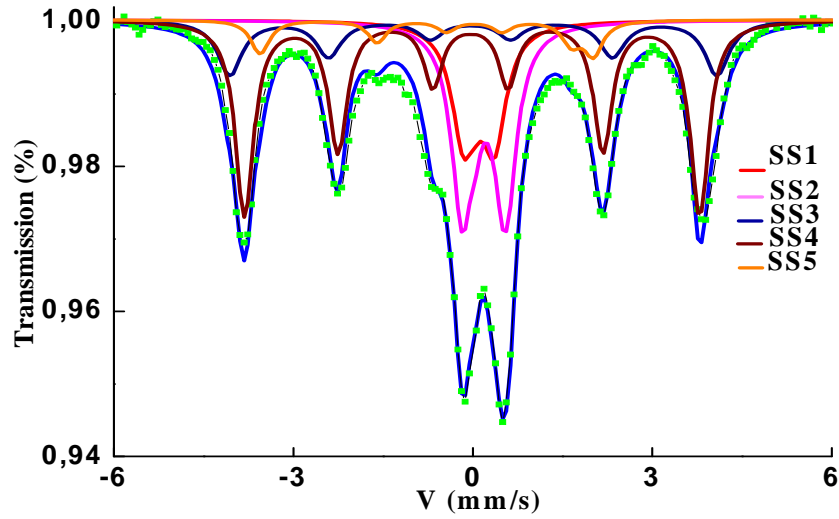


Figure IV.2 : Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(Fe_{0,85}Mn_{0,15})_2P$.

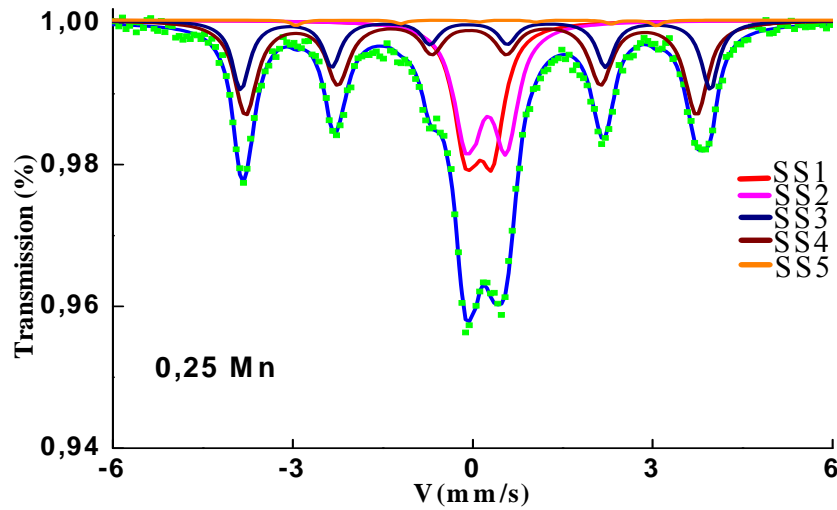


Figure IV.3 : Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(Fe_{0,75}Mn_{0,25})_2P$.

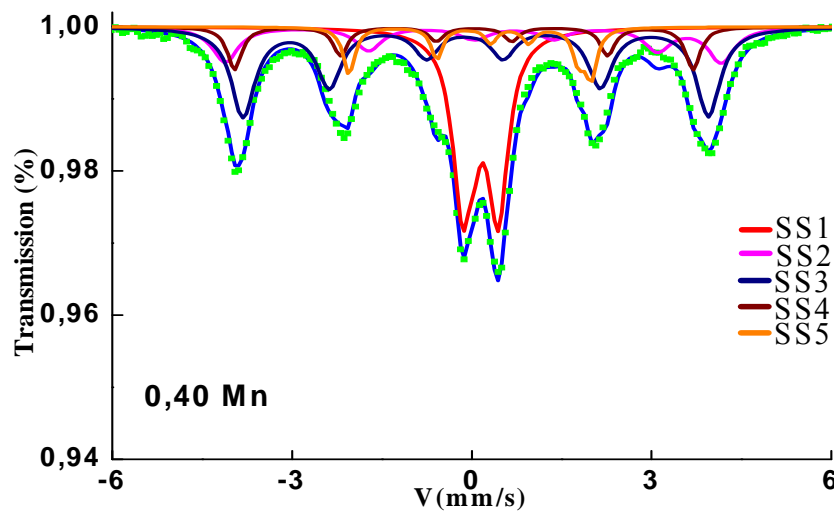


Figure IV.4 : Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(Fe_{0,60}Mn_{0,40})_2P$.

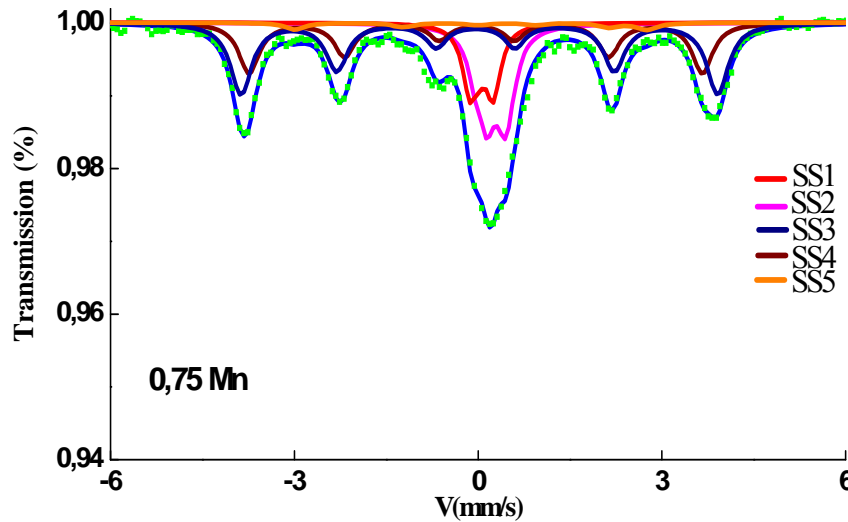

 Figure IV.5 : Ajustement du spectre Mössbauer du composé $(Fe_{0,25}Mn_{0,75})_2P$.

 Tableau IV.1: Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI , 2ε et Γ) de la solution solide type $Fe(Mn)$.

Composé	Sous spectre	B_{hf} (T) ($\pm 0,8$)	DI (mm /s) $\pm 0,02$	2ε (mm/s) $\pm 0,02$	Γ (mm/s) $\pm 0,02$
0,15 Mn	SS 4	23,4	0,09	0,03	0,37
0,25 Mn	SS 4	23,1	0,08	0,03	0,46
0,40 Mn	SS 3	23,9	0,09	0,18	0,43
0,75 Mn	SS 3	24,0	0,13	0,06	0,41

V.1.2 Composantes paramagnétiques

La partie centrale paramagnétique se compose de deux doublets pour les composés 0,15 Mn, 0,25 Mn et 0,75 Mn et un seul doublet pour le composé 0,40 Mn. Le spectre Mössbauer de la structure paramagnétique Fe_2P , à température ambiante, peut être résolu en quatre raies d'absorption dont deux ont une intensité plus faible que la paire restante. Ainsi, il existe deux sites de fer cristallographiquement non équivalents : un site tétraédral 3(f) noté Fe(1) et un site pyramidal 3(g) noté Fe(2) (figure III.5). Les sites tétraédral et pyramidal sont dégénérés en trois sous niveaux, le site P-I (2c) en deux sous niveaux et le site P-II (1b) est non dégénéré. Dans la structure Mn_2P , la vibration thermique dans le site Mn(2) est plus élevée que celle du site Mn(1). Comme la structure Fe_2P est isomorphe de la phase Mn_2P , la fraction sans recul pour les atomes de Fe(2) doit être plus petite que celle des atomes de Fe(1). Par conséquent, la paire des raies d'absorption de faible intensité correspond aux atomes de Fe(2). Ainsi, les études Mössbauer permettent une détermination directe du site préférentiel

de l'atome soluté Mn. En effet, un atome de fer dans la position tétraédral Fe(1) qui est entouré par des atomes de phosphore peut donner un singulet ou un doublet avec une petite séparation quadripolaire, tandis que l'atome de fer dans le site pyramidal Fe(2) devrait donner un doublet avec une grande séparation quadripolaire (*Maeda and Takashima 1973*).

Les paramètres hyperfins des doublets paramagnétiques SS1 et SS2 sont regroupés dans le tableau IV.2. Pour les composés 0,15 Mn, 0,25 Mn et 0,75 Mn, les faibles valeurs du déplacement isomérique et de la séparation quadripolaire (SS1) sont assignables aux atomes de fer dans le site tétraédral Fe(1) de la phase type-Fe₂P. Cependant, les grandes valeurs du *DI* et de *SQ* (SS2 et SS1 pour 0,40 Mn) sont comparables à celles du phosphore FeP où *DI*= 0,32 mm/s et *SQ*= + 0,66 mm/s (*Hägström and Narayanasamy 1982*). L'absence de la phase type-Fe₂P dans l'échantillon 0,40 Mn peut être expliquée par l'enrichissement en phosphore suite à la fusion locale des particules de poudre qui sont piégées entre les billes et/ou les billes et la paroi de la jarre. Ceci conduit à sa transformation en une phase type-FeP suivant la réaction : Fe₂P + P → 2 FeP. La proportion relative de cette structure atteint 30 % environ. Ce résultat confirme celui de la diffraction des rayons X où la proportion relative de la phase type-MnP/FeP augmente de 16,6 % pour 0,25 Mn jusqu'à 34 % environ pour 0,40 Mn.

Tableau IV.2: Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI , SQ et I) des composantes paramagnétiques.

Composé	Sous spectre	Phase	DI (mm/s) ±0,02	SQ (mm/s) ±0,02	I (mm/s) ±0,02
0,15 Mn	SS 1	Type-Fe ₂ P	0,22	0,45	0,48
	SS 2	Type-FeP	0,31	0,65	0,44
0,25 Mn	SS 1	Type-Fe ₂ P	0,22	0,39	0,47
	SS 2	Type-FeP	0,34	0,6	0,49
0,40 Mn	SS 1	Type-FeP	0,27	0,52	0,41
0,75 Mn	SS 1	Type-Fe ₂ P	0,19	0,31	0,30
	SS2	Type-FeP	0,39	0,32	0,36

La phase FeP possède un seul site où l'atome de Fe est entouré par 6 atomes de Fe et 6 atomes de P plus proches voisins. Le comportement magnétique de cette phase n'est pas totalement déterminé. En effet, la plupart des études expérimentales suggèrent que la phase FeP est paramagnétique à température ambiante jusqu'à 130 K environ. En-dessous de cette

température, une spirale antiferromagnétique ou, éventuellement en raison de la similarité avec MnP, une double spirale est développée (*Wäppling, et al. 1971*). Alors que les études par diffraction des neutrons révèlent que la phase FeP subit une transition antiferromagnétique–ferromagnétique à la température de Néel, $T_N = 125$ K (*Felcher, et al. 1971*).

Les paramètres hyperfins des structures type–Fe₂P et type–FeP sont différents de ceux des phosphures purs en raison des distorsions structurales et de la non-stœchiométrie causées par le remplacement des atomes de Fe par ceux de Mn dans les différents sites. Selon l'électronégativité et le facteur de taille, il convient de noter que dans le système (Fe_{1-x}Mn_x)₂P, le site pyramidal est occupé préférentiellement par le manganèse et le site tétraédral par les atomes de fer. L'analyse par la diffraction des neutrons de ce système a révélé que le manganèse se place préférentiellement en site pyramidal sous l'effet du champ cristallin (*Sénateur, et al. 1977*). Srivastava et al. ont trouvé que l'intensité relative de la composante correspondant au site pyramidal (3g) diminuait avec l'augmentation de la teneur en Mn. Ceci indique que les atomes de Mn préfèrent les positions substitutionnelles dans ce site (*Srivastava, et al. 1987*). Pratiquement, les structures hexagonales non stœchiométriques type–Fe_{2-x}P possèdent des paramètres du réseau proches de ceux de la phase Fe₂P stœchiométrique. De ce fait, il est difficile de distinguer la structure cristallographique Fe₂P pur dans les composés Fe_{2-x}P. Le phosphure Fe₂P a été obtenu dans plusieurs composés broyés avec différentes valeurs du déplacement isomérique et de la séparation quadripolaire qui s'écartent de celles du phosphure pur élaboré par fusion (tableau IV.3)

Tableau IV.3 : Paramètres hyperfins (DI et SQ) du phosphure Fe₂P obtenus dans différents composés.

	DI (mm /s) ±0,02	SQ (mm/s) ±0,02
Composé Fe–8P broyé (<i>Tebib 2009</i>)	0,23	0,75
Composé Fe–6P–1,7C broyé (<i>Dekhil, et al. 2015</i>)	0,35	1,08
Composé Fe ₇₇ Cr ₄ P ₈ C ₁₁ broyé (<i>Bensebaa 2005</i>)	0,35	0,78
Phase Fe ₂ P (<i>Wäppling, et al. 1975</i>)	0,19	0,10
Fe ₂ P, présent travail	0,19–0,22	0,31–0,45

IV.1.3 Phosphure type-Fe₃P

L'ajustement des spectres Mössbauer des phosphures (Fe_{1-x}Mn_x)₂P confirme la formation de la phase ferromagnétique type-Fe₃P. Cette phase est caractérisée par trois sites non équivalents des atomes de fer. Chaque site subit des interactions magnétiques et électriques où le FeI est entouré par 12 atomes de Fe et 2 atomes de P plus proches voisins. Le FeII est entouré par 10 atomes de Fe et 4 atomes de P plus proches voisins, alors que le FeIII est entouré par 10 atomes de Fe et 3 atomes de P plus proches voisins (*Wäppling, et al. 1971*). Les composés 0,15 Mn et 0,25 Mn (tableau IV.4) montrent l'existence des sites FeII (SS3) et FeIII (SS5). Cependant, le composé 0,40 Mn montre la formation des sites FeII (SS2) et FeIV (SS4), alors que l'échantillon 0,75 Mn révèle la présence des sites FeIV et FeIII du phosphure type-Fe₃P. La déviation des paramètres hyperfins des différents sites par rapport à ceux de la littérature (tableau IV.5) peut être liée aux conditions d'élaboration et la composition du mélange.

Tableau IV.4: Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI , 2ε et Γ) des composantes ferromagnétiques.

Composé	Sous spectre	Phase, Site	$B_{hf}(T)$ $\pm 0,8$	$DI (mm/s)$ $\pm 0,02$	$2\varepsilon(mm/s)$ $\pm 0,02$	$\Gamma(mm/s)$ $\pm 0,02$
0,15 Mn	SS 3	Fe ₃ P, site FeII	25,1	0,10	0,05	0,50
	SS 5	Fe ₃ P, site FeIII	17,1	-0,25	-0,79	0,37
0,25 Mn	SS 3	Fe ₃ P, site FeII	24,1	0,11	0,11	0,36
	SS 5	Fe ₃ P, site FeIII	18,5	0,42	-0,49	0,2
0,40 Mn	SS 2	Fe ₃ P, site FeII	25,5	0,48	-0,66	0,53
	SS 4	Fe ₃ P, site FeIV	23,6	0,07	-0,17	0,23
	SS5	Type-Fe _{3-x} P	12,4	0,41	-0,63	0,24
0,75 Mn	SS4	Fe ₃ P, site FeIV	22,8	0,11	-0,01	0,43
	SS5	Fe ₃ P, site FeIII	17,6	0,30	-0,57	0,40

Les changements du champ hyperfin et du déplacement isomérique sont liés principalement aux densités de spin et de charge, respectivement. La contraction du réseau cristallin peut être due à l'augmentation de la densité des électrons s , d'où la diminution du déplacement isomérique. Cette explication est en bon accord avec la compression du volume de la maille élémentaire de la phase Fe₃P avec l'augmentation de la proportion de Mn (figure

III.18). Pour le composé 0,40 Mn, le champ hyperfin $B=12,4$ T et le déplacement isomérique $DI=0,41$ mm/s du sous spectre SS5 sont différents de ceux du phosphore Fe_3P mais comparables à ceux du site Fe(1) de la phase Fe_2P ($B =10,9$ T et $DI=0,41$ mm/s) à basse température (80 K). L'enrichissement en Mn du site FeIII de la phase tétragonale Fe_3P entraîne une diminution du champ hyperfin et la formation d'une structure type-(Fe, Mn) $_3P$.

Tableau IV.5 : Paramètres hyperfins (B_{hf} , DI et $2\mathcal{E}$) et distance entre l'atome central et les atomes de Fe (d_{Fe}) et de P (d_P) plus proches voisins (Wäppling, et al. 1971).

Sites	B_{hf} (T) ($\pm 0,1$)	DI (mm/s) ($\pm 0,001$)	$2\mathcal{E}$ (mm/s) ($\pm 0,001$)	d_{Fe} (Å)	d_P (Å)
Fe I	27,87	0,287	0,034	2,73	2,35
Fe II	25,17	0,28	-0,122	2,75	2,33
Fe III	17,56	0,367	-0,136	2,68	2,34
Fe IV	22,84	0,271	0,435	—	—

IV.1.4 Paramètres hyperfins moyens

La figure IV.6 montre que la variation du champ hyperfin moyen, $\langle B_{hf} \rangle$, est indépendante de la concentration du Mn. De plus, elle exhibe un comportement antagoniste avec la fraction relative de la partie paramagnétique (type- Fe_2P et type- FeP). Le champ hyperfin moyen diminue jusqu'à 12,9 T pour 0,25 Mn, augmente rapidement pour atteindre 15,9 T pour 0,40 Mn, puis montre une légère diminution jusqu'à 15,4 T pour le composé 0,75 Mn. L'augmentation du champ hyperfin moyen est tributaire de la diminution rapide de l'aire totale de la contribution paramagnétique qui passe de 45 % à 29,9% pour 0,25 Mn et 0,40 Mn, respectivement. Ainsi, ces variations peuvent être liées au mouvement des atomes de manganèse et de phosphore, où la présence d'une fraction élevée de défauts favorise la dissolution de ces éléments dans la matrice du Fe. En revanche, l'augmentation du nombre de coordination Fe-P autour du Fe peut expliquer le comportement magnétique comme étant dû à l'élévation de l'effet d'hybridation de la bande d'électrons type- $s-d$ du fer et les orbitales $s-p$ du phosphore, c'est-à-dire le transfert des électrons de la couche $3p$ du P vers la couche $3d$ du Fe. Il en résulte une réduction du moment magnétique, d'où une diminution du champ hyperfin.

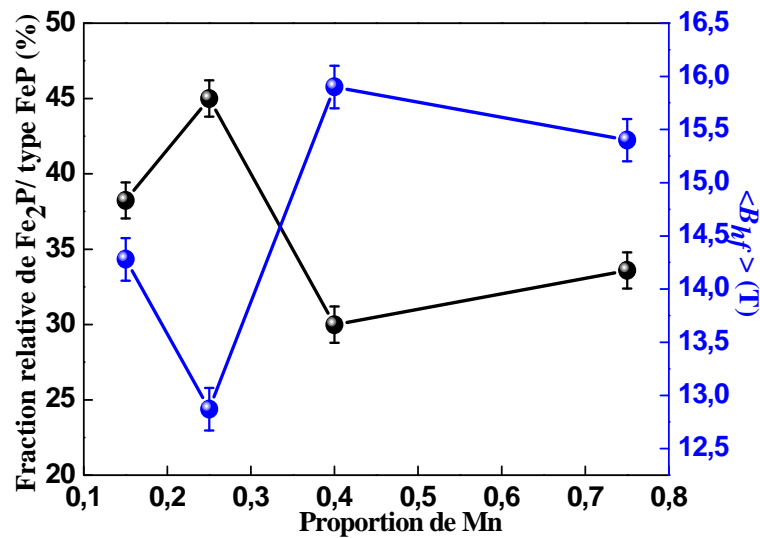


Figure IV.6 : Evolution du champ hyperfin moyen, $\langle B_{hf} \rangle$, et de l'aire relative des phases type- Fe_2P/FeP en fonction de la proportion de Mn.

L'évolution du déplacement isomérique moyen montre un comportement similaire à celui de l'aire relative et du volume de la maille de la phase type- Fe_3P (figures IV.7 et IV.8). Le déplacement isomérique augmente linéairement et rapidement avec l'augmentation de la proportion de Mn, atteint une valeur de l'ordre de 0,23 mm/s pour 0,40 Mn, suivie d'une légère diminution jusqu'à 0,19 mm/s pour 0,75 Mn. L'augmentation du déplacement isomérique moyen confirme la présence d'atomes de Mn et/ou de P au voisinage immédiat de l'atome de Fe. En effet, l'incrément de la quantité d'atomes de P au voisinage d'un atome de Fe entraîne une augmentation de la densité des électrons $3d$ des atomes de Fe à travers le transfert de charge à partir des électrons externes s du Fe ($3s + 4s$). Ce comportement conduit à la réduction de la densité de charge effective des électrons s au noyau du Fe et par conséquent, une augmentation du déplacement isomérique. Pour l'échantillon 0,75 Mn, la réduction du déplacement isomérique peut être expliquée en termes de l'électronégativité des éléments de transition $3d$ qui augmente en partant de gauche à droite dans le tableau périodique des éléments. De ce fait, le transfert de charge aux atomes du Fe augmente dans le cas du Mn, d'où la diminution du déplacement isomérique au niveau des atomes de Fe.

Plusieurs facteurs contribuent à la complexité du système $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ et peuvent influencer les paramètres hyperfins comme la structure extrêmement fine et fortement désordonnée et la présence d'une proportion importante des atomes dans les joints de grains et les zones distordues. Cette complexité est liée particulièrement à l'atome de manganèse qui produit un couplage antiferromagnétique Fe-Mn et/ou Mn-Mn. Comme la teneur en Mn

augmente, le couplage antiferromagnétique devient prédominant pour les atomes de Fe ayant beaucoup d'atomes de Mn comme plus proches voisins. Le moment magnétique peut être réduit lorsqu'une petite fraction de Mn remplace le Fe (*Broddefalk, et al. 2000*).

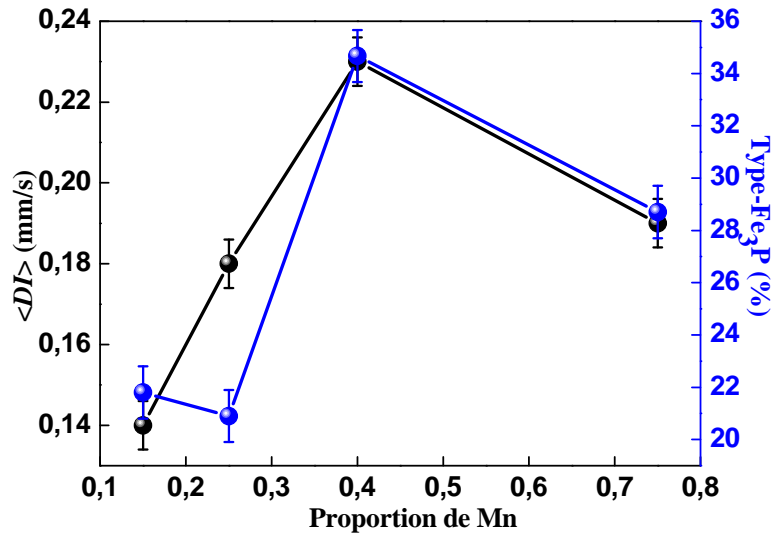


Figure IV.7 : Variations du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, et de l'aire relative du phosphure Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.

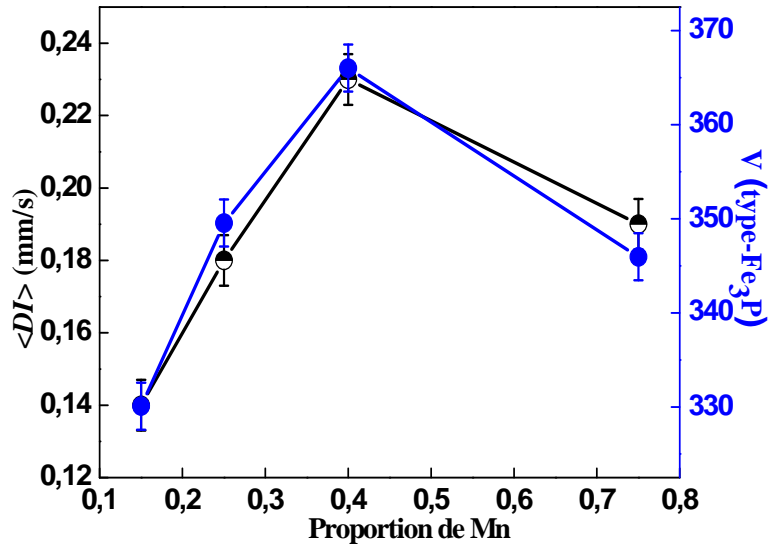


Figure IV.8: Variations du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, et du volume de la structure type- Fe_3P en fonction de la proportion de Mn.

IV.1.5 Proportions relatives des différentes phases

L'évolution des proportions relatives de la solution solide type-Fe(Mn) et des phosphures, en fonction de la teneur du Mn, est présentée sur la figure IV.9. Les proportions relatives de la solution solide type-Fe(Mn) et de la phase type-Fe₃P diminuent jusqu'à ~34 % et ~21 %, respectivement pour 0,25Mn. Simultanément, la proportion relative des phosphures type-Fe₂P et type-FeP atteint un maximum de 45 %. Pour 0,25 < x ≤ 0,75, la proportion de la solution solide augmente linéairement et légèrement avec l'augmentation de la proportion de Mn jusqu'à 37,7 %. Cependant, le phosphure type-Fe₃P atteint un maximum de 34,67 % pour 0,40 Mn, suivi d'une diminution jusqu'à 28,7 % environ. En revanche, la proportion relative de la contribution paramagnétique passe par un minimum de 30% environ, puis augmente pour atteindre 33,6 % pour 0,75 Mn. Le comportement antagoniste de la fraction relative des phosphures type-Fe₃P et type-Fe₂P/type-FeP peut être lié à la variation du nombre de coordination Fe-P suite au mouvement de *va-et-vient* des atomes de P entre les phosphures. Le réarrangement atomique joue un grand rôle dans la formation de la solution solide type-Fe(Mn) et les phases type-Fe₂P/type-FeP à partir du phosphure Fe₃P. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans le composé Fe₇₇Cr₄P₈C₁₁ où la disparition du phosphure Fe_xP (1 < x < 2) a été expliquée par la diffusion du phosphore dans la matrice du fer (Bensebaa, *et al.* 2005).

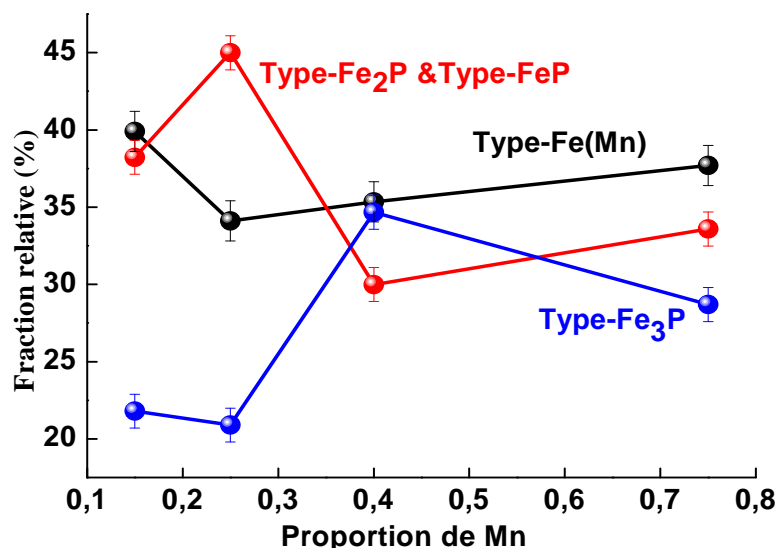


Figure IV.9 : Variation de la proportion relative des phases en fonction de la teneur en Mn.

IV.2 Mesures magnétiques

Dans les métaux de transition, les électrons de conduction délocalisés du fer sont responsables de l'apparition du magnétisme. En revanche, la diminution de la taille des particules du matériau ferromagnétique jusqu'à l'échelle nanométrique a pour effet de redistribuer les rôles joués par les différentes énergies qui contrôlent le comportement magnétique à savoir les énergies d'échange, d'anisotropie et magnétostatique. De plus, plusieurs propriétés intéressantes sont modifiées lorsque les dimensions des objets magnétiques deviennent comparables aux longueurs d'échelles caractéristiques du magnétisme. Dans le cas des petites particules, il y a deux comportements caractéristiques et complètement différents : l'un est lié au volume de la particule (cœur) et l'autre aux atomes de la surface où la compétition entre les deux va déterminer l'état fondamental de la particule. La coordinence réduite en surface, où la moitié des atomes magnétiques manquent, change évidemment les propriétés près et sur la surface. Ceci peut induire des effets pouvant engendrer un moment magnétique plus grand et induire éventuellement du ferromagnétisme dans des nanomatériaux qui ne s'ordonnent pas magnétiquement en surface (*Freeman and Fu 1987*).

IV.2.1 Cycles d'hystérésis

L'évolution des cycles d'hystérésis des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$, en fonction de la proportion du manganèse, est montrée sur la figure IV.10. Les cycles sont fermés, étroits, saturés et ont une forme sigmoïdale caractéristique des matériaux ferromagnétiques. Le très faible décalage des cycles par rapport à l'origine peut être lié à l'effet d'anisotropie d'échange qui est associée à l'interaction de l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique. Les faibles pertes sont généralement des propriétés nécessaires dans les matériaux magnétiques doux qui représentent l'énergie consommée en cyclant un matériau entre $-H$ et $+H$. Alors que la différence importante dans l'amplitude de l'aimantation peut être liée au fait que les propriétés magnétiques des matériaux nanostructurés peuvent être influencées par la composition chimique, la taille des cristallites, la taille des particules, la morphologie et l'anisotropie magnétique.

IV.2.1.1 Champ coercitif

Le champ coercitif (H_c) d'un matériau ferromagnétique est l'intensité du champ magnétique, H , inversé. La mesure de sa valeur est déterminée par la demi-largeur de la courbe d'hystérésis. La coercitivité est une propriété magnétique qui dépend de la taille et la

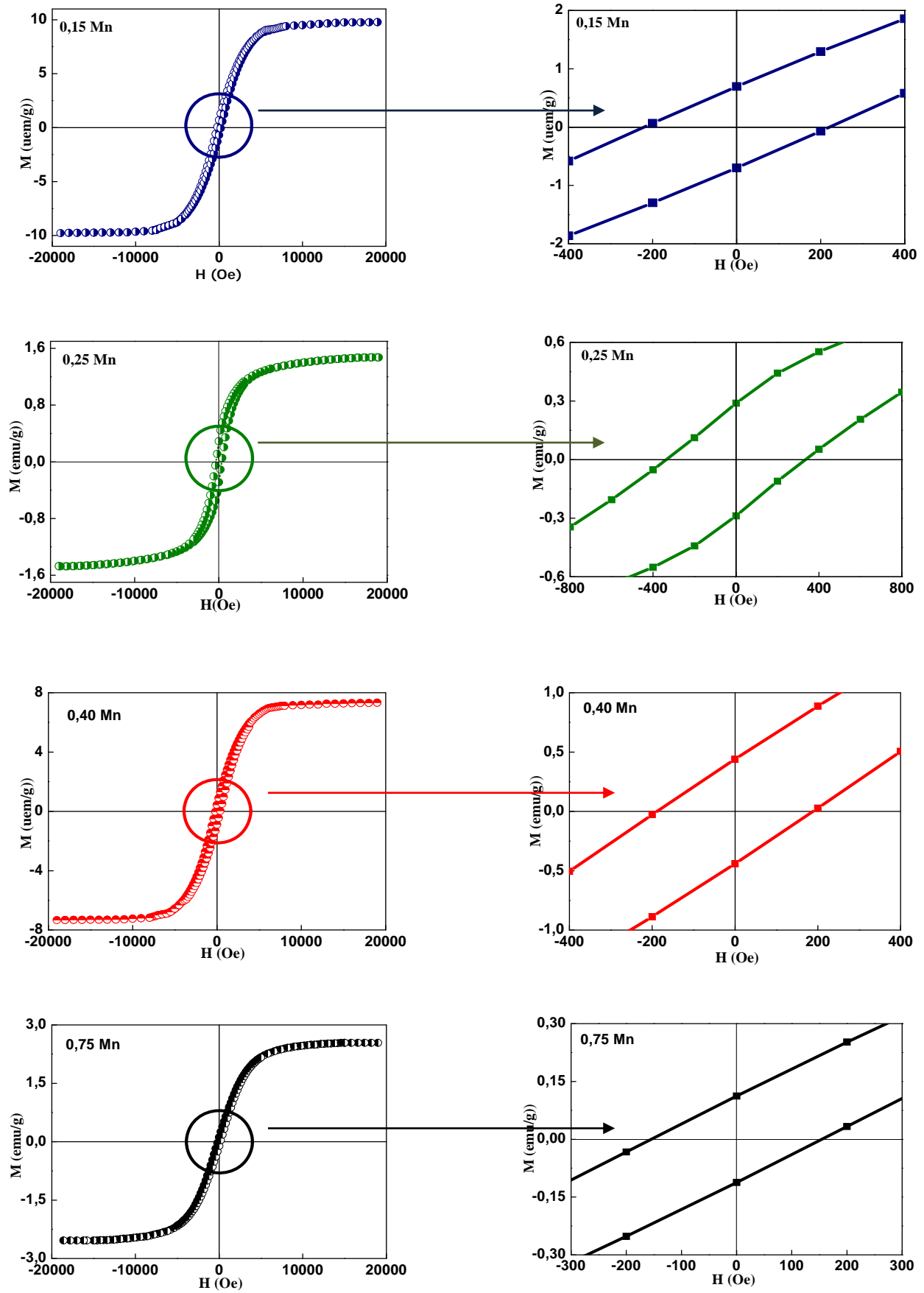


Figure IV.10: Cycles d'hystérésis et agrandissements de la partie centrale des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ à 300 K.

forme des grains, les contraintes internes qui augmentent l'énergie interne et la densité de dislocations, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de forme qui est liée à la géométrie du matériau. La figure IV.11 montre la variation du champ coercitif en fonction de la teneur en Mn. Les valeurs importantes de H_c peuvent être dues aux inclusions non magnétiques et les défauts structuraux telles que les lacunes et les dislocations qui bloquent le mouvement des parois des domaines magnétiques durant le retournement de l'aimantation. Le champ coercitif atteint un maximum de 336 Oe environ pour 0,25 Mn, puis diminue progressivement jusqu'à ~ 154 Oe pour 0,75 Mn. L'augmentation de H_c peut être liée à la fraction volumique de la contribution paramagnétique type- Fe_2P/FeP qui atteint un maximum pour le composé 0,25 Mn (figure VI.9). Cependant, la présence de petites particules magnétiques (taille moyenne $\sim 0,83 \mu m$) mène à un système ferromagnétique hétérogène où les grains ferromagnétiques riches en Fe sont séparés par les phases riches en Mn et/ou P. De ce fait, le couplage entre les grains ferromagnétiques devient moins efficace donnant lieu à un durcissement magnétique. La morphologie des particules de poudre, l'anisotropie de surface et les interactions magnétiques entre les particules individuelles peuvent être à l'origine de l'augmentation de H_c . La forme de l'objet est une première source évidente de l'anisotropie de forme, et l'alignement du moment total est réalisé selon la direction énergétiquement plus favorable.

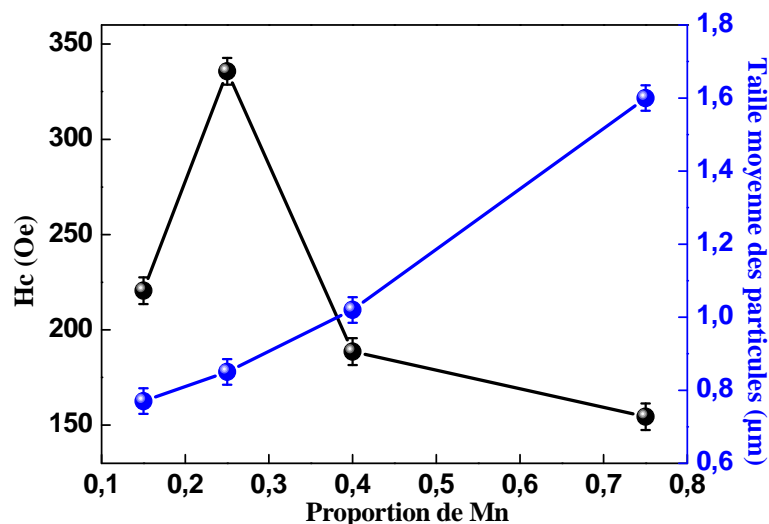


Figure IV.11 : Variations du champ coercitif et de la taille moyenne des particules de poudre en fonction de la proportion de Mn.

La diminution du champ coercitif à partir de 0,25 Mn peut être attribuée à la réduction de l'anisotropie magnétique et magnétocristalline avec l'augmentation de la fraction relative de la solution solide type- $Fe(Mn)$ (figure IV.9). La réduction de la coercivité peut être aussi

associée à l'augmentation importante de la taille moyenne des particules de poudres broyées (figure IV.11). En effet, la présence de quelques grosses particules favorise la formation de plusieurs domaines magnétiques et l'aimantation se fait par le déplacement des parois de Bloch. De ce fait, la réduction de l'énergie des parois des domaines magnétiques entraîne la diminution de H_c . Une dépendance similaire a été observée dans les composés broyés $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ (Azzaza 2009) et $Fe_{50}Mn_{100}Al_{40}$ (Pérez Alcázar, et al. 2013).

IV.2.1.2 Aimantation à saturation

La figure IV.12 montre la variation de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration de Mn. M_s diminue rapidement pour atteindre un minimum de 1,47 uem/g pour le composé 0,25 Mn, puis augmente jusqu'à 7,33 uem/g environ pour le composé 0,40 Mn, ensuite elle diminue de nouveau jusqu'à $\sim 2,6$ uem/g pour le composé riche en Mn (0,75 Mn). L'évolution de l'aimantation confirme les résultats de la spectrométrie Mössbauer. En fait, M_s présente un comportement similaire à celui du champ hyperfin moyen et du volume de la maille de la solution solide type-Fe(Mn) (figure III.14). Cependant, la variation de M_s présente un comportement antagoniste avec la proportion relative de la structure type- Fe_2P/FeP (figure IV.9).

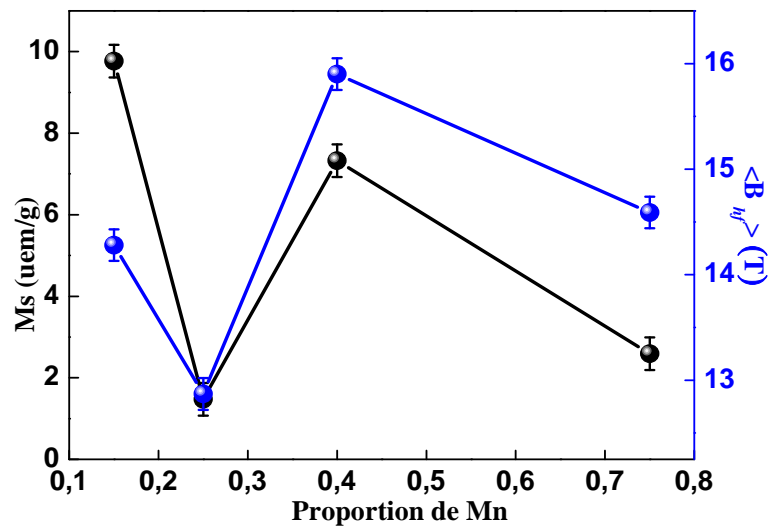


Figure IV.12: Variations de l'aimantation à saturation et du champ hyperfin moyen en fonction de la proportion de Mn.

La diminution de M_s peut être liée au changement du moment magnétique suite à la modification de la configuration électronique des plus proches voisins de l'atome de Fe. La diminution de M_s avec l'augmentation de la proportion de Mn peut être expliquée par le couplage antiparallèle des spins du fer et du manganèse. La substitution du Fe par le Mn dans

les sites $3f$ du phosphure Fe_2P entraîne une diminution du moment magnétique dans ce site (*Dung, et al. 2012a; Höglin, et al. 2011*). Aussi, dans les alliages Fe–Mn riches en Fe, l'état magnétique de la structure cubique centrée type–Fe(Mn) dépend de la composition chimique. Pour les faibles teneurs en Mn, l'interaction ferromagnétique est dominante, alors que pour une concentration de Mn supérieure à 11 at.%, l'interaction antiferromagnétique devient importante et conduit à une forte diminution du moment magnétique moyen et de l'aimantation à saturation (*Paduani and Da Silva 1996; Paduani, et al. 1991*).

L'augmentation de l'aimantation à saturation peut être corrélée à celle du paramètre cristallin qui peut être influencé par les déformations plastiques et la densité des défauts produits par le broyage mécanique haute énergie. Cette augmentation peut être aussi liée à l'hétérogénéité chimique du composé 0,40 Mn. La diminution de M_s pour le composé riche en Mn peut être due à la non stœchiométrie des phases et la présence des éléments non magnétiques au voisinage des atomes de Fe. L'augmentation des microdéformations et la fraction volumique des joints de grains entraînent une variation dans les distances interatomiques entre atomes voisins. Ceci conduit à la réduction du moment magnétique effectif par la modification des interactions magnétiques d'échange des atomes magnétiques voisins et la diminution de M_s .

Dans les composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{P}$ riches en Mn (avec $0,67 \leq x \leq 1$), la diminution des moments magnétiques dans les trois sites de Fe a été liée à la réduction de l'interaction ferromagnétique. En plus, l'augmentation du volume de la maille du phosphure Fe_3P avec l'augmentation du nombre d'atomes par maille, de 32 à 96 atomes, produit des contraintes internes. Ces contraintes changent les directions et les valeurs des moments magnétiques des atomes, d'où la diminution de M_s (*Liu, et al. 2003*). Dans les composés Mn–Fe–P–Si riches en Mn, la substitution du fer par le manganèse dans les sites $3f$ (Mn/Fe) peut entraîner une diminution linéaire du moment magnétique de ces sites, alors que celui des sites $3g$ reste constant. Cette diminution a été liée aux changements dans la distance interatomique et les paramètres cristallins (*Dung, et al. 2012a; Miao, et al. 2014*).

IV.2.1.3 Aimantation rémanente réduite

Le rapport M_r/M_s représente l'aimantation rémanente réduite. C'est un paramètre important dans la détermination de l'énergie magnétique. Ce paramètre permet de déterminer le type de domaine : monodomaine (single domain, SD), multidomaine (multidomain, MD) ou pseudo-monodomaine (pseudo-single domain, PMD). La figure III.13 montre la variation

de l'aimantation rémanente réduite en fonction de la teneur en Mn. Le comportement du rapport M_r/M_s est semblable à celui de H_c . Ce rapport atteint un maximum pour 0,25 Mn, suivi d'une diminution avec l'augmentation de la proportion de Mn. La valeur de M_r/M_s qui est inférieure à 0,1 correspond aux multidomaines, et celle comprise entre 0,1 et 0,5 aux pseudo-monodomaines (Fallot 1936). Les valeurs du rapport M_r/M_s sont comprises entre 0,04 et 0,2. La réduction de M_r/M_s est tributaire de la réduction de l'anisotropie magnétocritalline avec l'augmentation de la taille moyenne des particules.

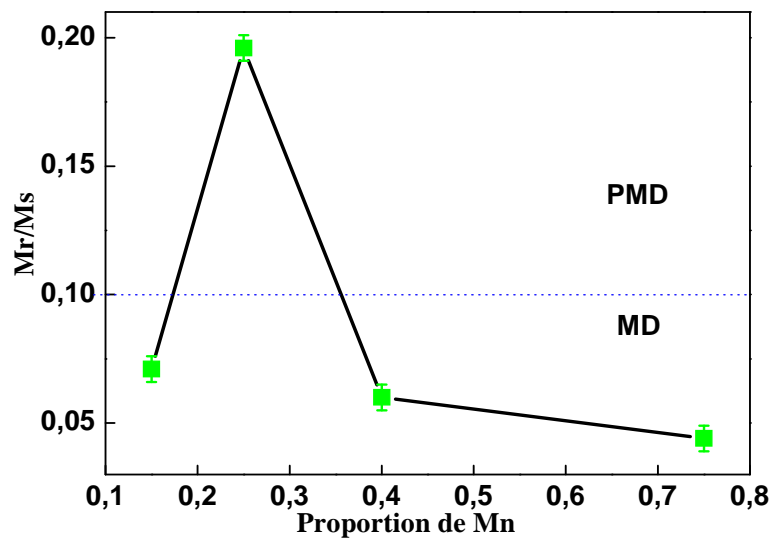


Figure IV.13 : Evolution de l'aimantation rémanente réduite en fonction de la proportion de Mn.

IV.2.2 Cycles d'hystérésis à différentes températures

Les propriétés magnétiques dépendent de l'état métallurgique du matériau (défauts, phases, ordre/désordre, histoire thermique, etc.). La mesure de l'aimantation en fonction de la température représente un outil très puissant pour étudier les propriétés magnétiques des systèmes qui subissent des transitions magnétiques. Cependant, l'évolution de l'aimantation avec le champ magnétique appliqué suggère que les poudres broyées (Figure IV.14) exhibent des comportements différents avec la proportion de Mn. Ces comportements sont liés à la coexistence des structures antiferromagnétique (AFM), ferromagnétique (FM) et paramagnétique (PM). Tous les cycles ont une forme sigmoïdale, étroits et non saturés même pour des champs élevés, en particulier à $T=5\text{ K}$ et $T=200\text{ K}$.

Les courbes de première aimantation sont quasi-linéaires pour les champs faibles ($H \leq 0,45\text{ T}$) à cause du mouvement réversible des parois de Bloch. L'augmentation progressive de l'aimantation avec le champ appliqué ($0,45 < H < 1\text{ T}$) peut être expliquée par la croissance des

domaines magnétiques suite à l'élimination des parois de Bloch. Dans ce cas, le mouvement des parois se produit de façon irréversible. En revanche, à champ fort ($1 \text{ T} \leq H \leq 6 \text{ T}$) la saturation de l'aimantation n'est pas atteinte ce qui suggère que les dipôles magnétiques élémentaires ne s'alignent pas complètement parallèlement au champ appliqué. On remarque aussi que l'amplitude de l'aimantation diminue progressivement avec l'augmentation de la température et dépend fortement de la composition, l'hétérogénéité des échantillons et la distribution de la taille des particules.

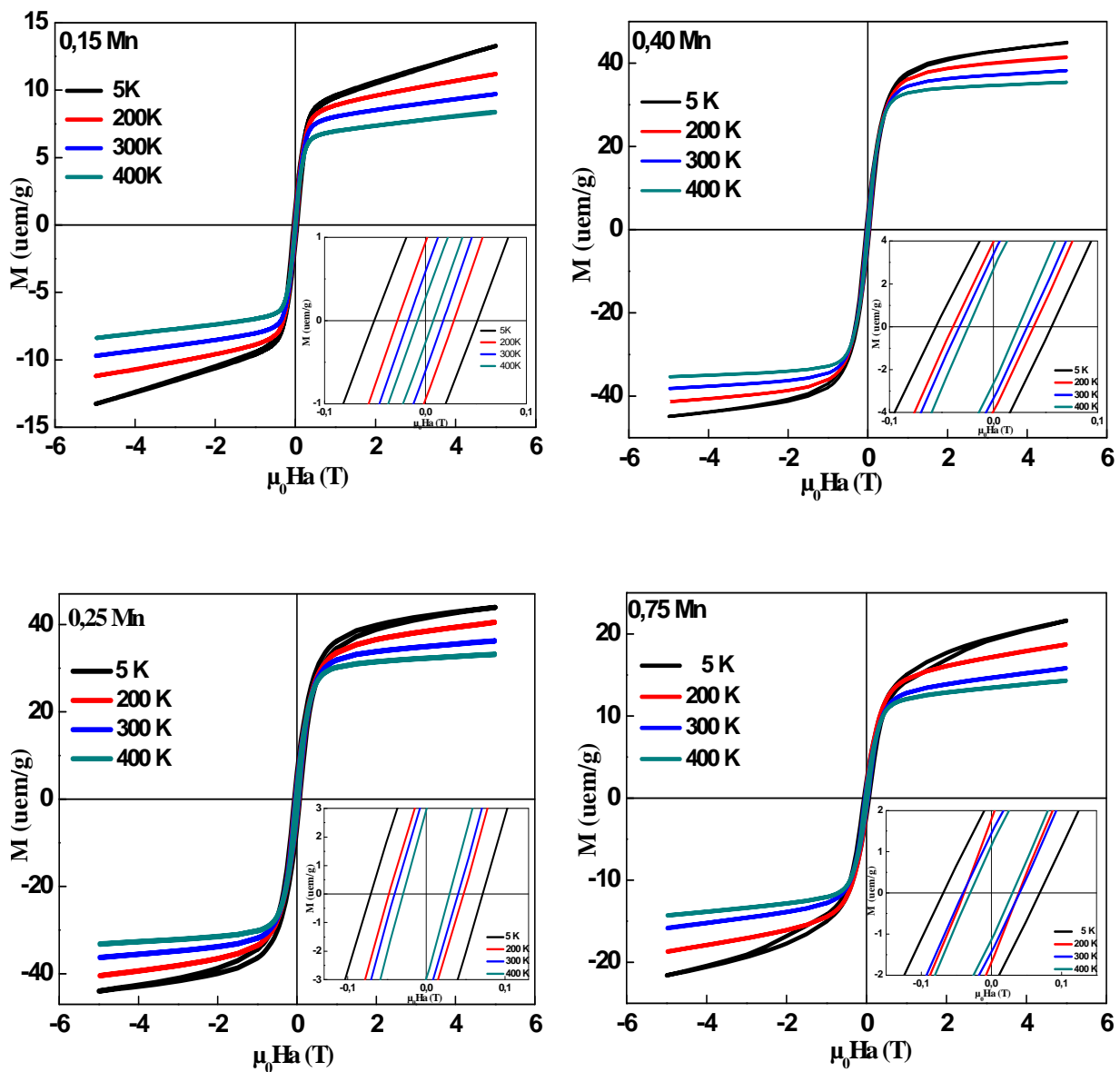


Figure IV.14 : Cycles d'hystérésis des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ à différentes températures.

IV.2.2.1 Champ coercitif

La valeur du champ coercitif résulte des différents processus mis en jeu dans le renversement de l'aimantation (nucléation des domaines, propagation des parois, rotation cohérente des spins, etc.). L'évolution du champ coercitif en fonction de la température est représentée sur la figure IV.15. Le champ coercitif décroît linéairement avec l'augmentation de la température pour tous les composés sauf pour 0,75 Mn. Les valeurs élevées de H_c peuvent être liées à l'augmentation de la magnétostriction en volume qui dépend de la variation du volume soit par le champ magnétique appliqué ou la variation de la température. La diminution rapide de la coercitivité peut être liée à la réduction de l'anisotropie magnétique par l'agitation thermique. Les valeurs relativement importantes de H_c suggèrent que les composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ peuvent être considérés comme étant des matériaux durs à très basse température. Il a été rapporté que la constante d'anisotropie magnétocristalline du cristal Fe_3P diminue avec l'augmentation de la température (Broddefalk, et al. 1998). L'augmentation de H_c à basse température a été attribuée à l'apparition de l'anisotropie d'échange (El Bahoui, et al. 2013).

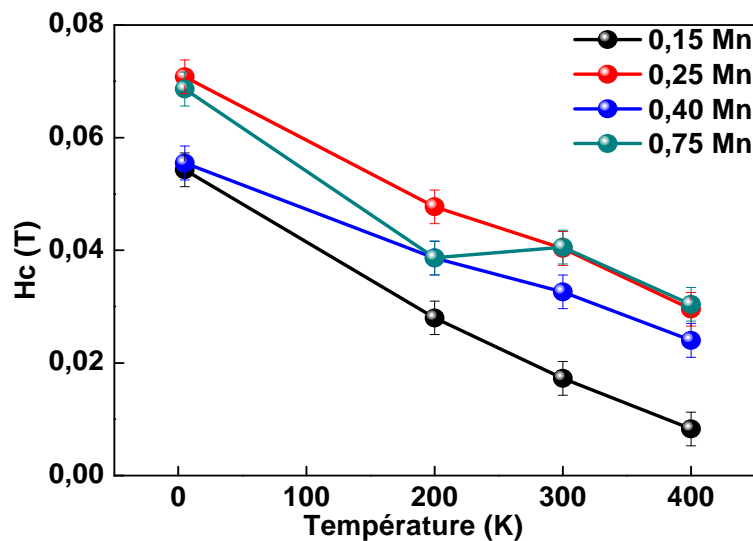


Figure IV.15 : Evolution du champ coercitif en fonction de la température.

IV.2.2.2 Aimantation à saturation

Le magnétisme dans les métaux de transition 3d dépend fortement de la structure électronique et du changement de l'ordre atomique local. La figure IV.16 montre la variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction de la température. M_s diminue légèrement avec la température mais varie avec la proportion de Mn. La réduction de M_s peut être attribuée à

la compétition entre les structures magnétiques et non magnétiques. Pour le composé 0,15 Mn, la diminution de l'aimantation à saturation peut être liée à la présence d'un comportement magnétique désordonné en surface des nanoparticules causé par une anisotropie de surface, ce qui conduit à une orientation des moments magnétiques dans une direction différente de celle du volume, diminuant ainsi la contribution à l'aimantation des nanoparticules. Cependant, la réduction de M_s pour 0,75 Mn peut être attribuée à l'augmentation du nombre d'atomes de Mn ce qui favorise à l'interaction directe Mn–Mn. La coexistence des arrangements ferromagnétiques et antiferromagnétiques de spins ainsi que des interfaces Fe/P et Mn/P conduit au désordre magnétique et la réduction du moment magnétique.

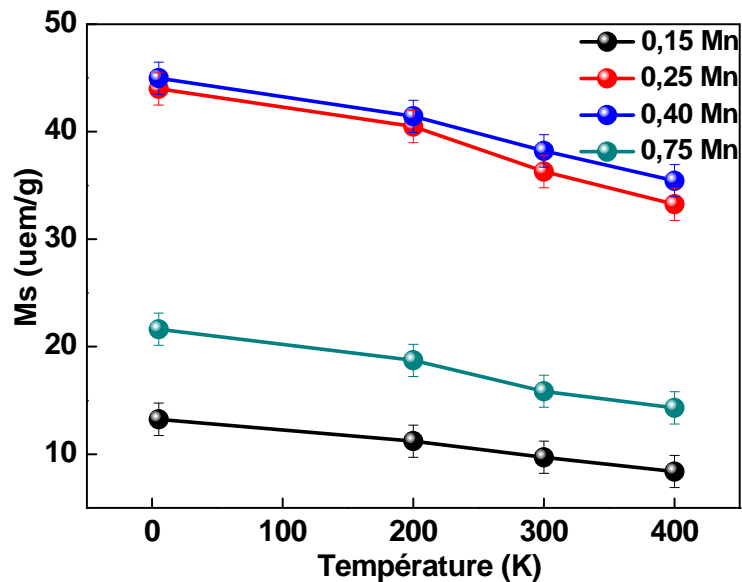


Figure IV.16 : Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température.

Les composés Mn–Fe–P–Si type–Fe₂P montrent la présence d'un fort couplage magnétoélastique. Ce couplage peut entraîner des changements des paramètres cristallins et du volume durant l'application d'un champ magnétique ou la variation de la température. En revanche, les changements des paramètres donnent lieu à la redistribution des électrons de valence et les liaisons chimiques, entraînant des variations de l'amplitude des moments magnétiques, du couplage d'échange et de l'ordre magnétique (*Dung, et al. 2012b*). Ceci conduit à la diminution de l'aimantation à saturation.

IV.2.2.3 Aimantation rémanente réduite

La figure IV.17 montre la variation de l'aimantation rémanente réduite (M_r/M_s), en fonction de la température, pour les différentes proportions de Mn. Les valeurs du rapport

M_r/M_s sont inférieures à 0,15. Par conséquent, tous les échantillons sont multidomaines (MD) jusqu'à 200 K et pseudo-monodomaines à plus basse température (5 K). Le pseudo-monodomaine magnétique peut être défini par la présence de petits grains monodomaines ayant une aimantation rémanente élevée (type-monodomaine) et un faible champ coercitif (type-multidomaine). Les faibles valeurs du rapport M_r/M_s peuvent être attribuées à la réduction de l'anisotropie magnétique et les valeurs importantes de la taille moyenne des particules. Cependant, les valeurs élevées à 5 K peuvent être liées à l'augmentation de l'anisotropie en raison de la suppression de l'agitation thermique (Nowosielecka, et al. 2017).

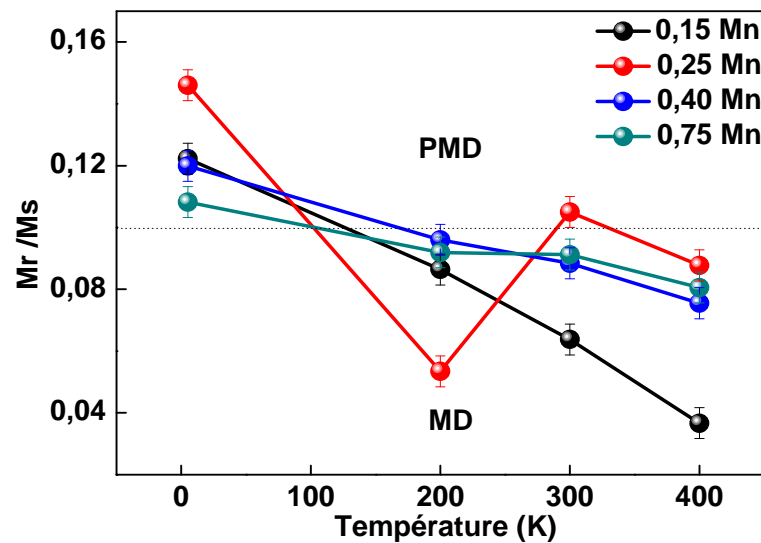


Figure IV.17: Evolution de l'aimantation rémanente réduite en fonction de la température pour les différentes proportions de Mn.

IV.2.3 Analyse thermomagnétique $M-T$

Les mesures thermomagnétiques montrent l'évolution des propriétés magnétiques, en particulier les transitions magnétiques qui se produisent dans les composés lors de la variation de la température. Les composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ présentent plusieurs phases non-stœchiométriques avec des comportements magnétiques différents. Par conséquent, les transitions magnétiques se produisent soit de l'état antiferromagnétique (AFM) à l'état ferromagnétique (FM) ou de l'état ferromagnétique (FM) à l'état paramagnétique (PM).

Les mesures de l'aimantation, $M(T)$, à haute température ont été enregistrées sur le magnétomètre BS1 dans l'intervalle 200–750 K, et à basse température à l'aide du magnétomètre BS2 (0–330 K), sous un champ magnétique appliqué de 0,05 T (figure IV.18). La réduction de l'aimantation en-dessous de 530 K reflète la complexité du diagramme de

phase magnétique des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$. Cependant, la diminution de l'aimantation au-dessus de la température de Néel, T_N , pour tous les composés avec l'augmentation de la température, peut être expliquée par la présence d'une transition ferromagnétique-paramagnétique. Les températures de Curie de ces transitions sont résumées dans le tableau IV.6. Les valeurs obtenues qui sont dans l'intervalle 490,8–582 K, peuvent être attribuées à la solution solide type-Fe(Mn), où T_c change avec la variation du taux de substitution du manganèse dans la matrice de fer. Ces températures de Curie sont différentes de celles obtenues dans le système $Fe_{1-x}Mn_x$, où T_c varie entre 800 K et 900 K (Nakai and Kunitomi 1975; Yamauchi, et al. 1974).

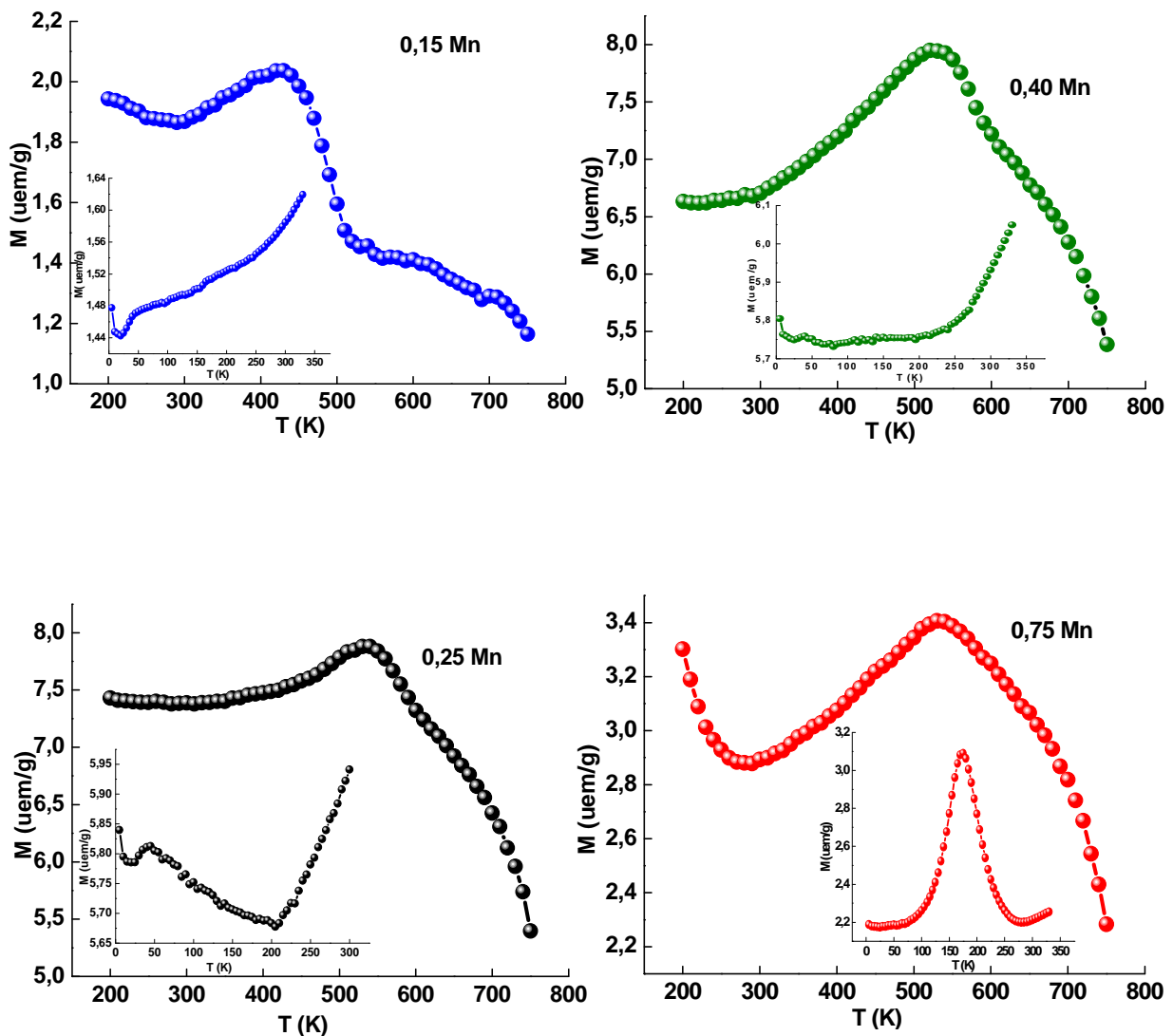


Figure IV.18 : Dépendance en température de l'aimantation $M(T)$ des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$, sous un champ magnétique de 0,05 T.

Pour les différentes proportions de Mn, on peut constater la présence d'une transition progressive. Elle s'apparente plus, à première vue, à une transition magnétique du second ordre. Sur les courbes dérivées dM/dT (figure IV.19), les petits pics observés dans le domaine de température 600–680 K, ($T_c(2)$), peuvent être attribués à la température de Curie du phosphure type- Fe_3P . Dans les composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_3P$ (avec $x < 0,25$), la température de Curie du phosphure Fe_3P passe de 700 K à 350 K environ avec l'augmentation de la proportion de Mn (Broddefalk, et al. 2000). Cependant, les résultats obtenus dans le système $Mn_xFe_{3-x}P$ montrent que T_c diminue jusqu'à 400 K pour 0,9 Mn (Leitão, et al. 2012).

Tableau IV.6 : Températures de Curie déduites des courbes $M(T)$ des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.

Composé	Température de Curie (K)	Phase
0,15 Mn	490,8	SS type- Fe(Mn)
	549,8	
	680	type- Fe_3P
0,25 Mn	582	SS type- Fe(Mn)
	640,3	type- Fe_3P
0,40 Mn	570	SS type- Fe(Mn)
	640	type- Fe_3P
	670,4	
0,75 Mn	580	SS type- Fe(Mn)
	610	type- Fe_3P
	629,6	
	680	

La dépendance en température de l'aimantation $M(T)$ à basse température révèle différents comportements (figure IV.20). On remarque que l'évolution de l'aimantation normalisée est indépendante de la concentration de Mn. L'échantillon 0,75 Mn présente un pic bien résolu relatif à la température de Néel $T_N \sim 173$ K. Cette température peut être liée au phosphure riche en Mn type- $(Fe, Mn)_3P$. Le couplage antiferromagnétique est dominant et produit un ordre AFM à basse température. Leitao et al. ont trouvé que la température de Néel de la phase type- Fe_3P est de l'ordre de 240 K (Leitão, et al. 2012). Dans les composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_3P$ (avec $0,67 \leq x \leq 1$) riches en Mn, les très petits moments magnétiques du Fe

conduisent au changement de T_N du phosphure Mn_3P (Liu, et al. 2003). Pour les composés 0,15 Mn, 0,25 Mn et 0,40 Mn, les petits pics situés vers ~ 43 K, ~ 38 K et ~ 42 K, respectivement, peuvent être corrélés à la température de Néel du phosphure type-MnP ($T_N = 50$ K). Les légères différences peuvent être dues à la variation de la composition chimique de la structure orthorhombique MnP. Reis et al. ont trouvé que la valeur de T_N du phosphure MnP est de l'ordre de 47 K (Reis, et al. 2008). Les résultats obtenus dans différents alliages à base de MnP montrent que la température de Néel de la structure MnP dépend de la pression appliquée ou la variation de la température (Matsuda, et al. 2016; Sun, et al. 2017; Zheng, et al. 2017; Zhigadlo, et al. 2017).

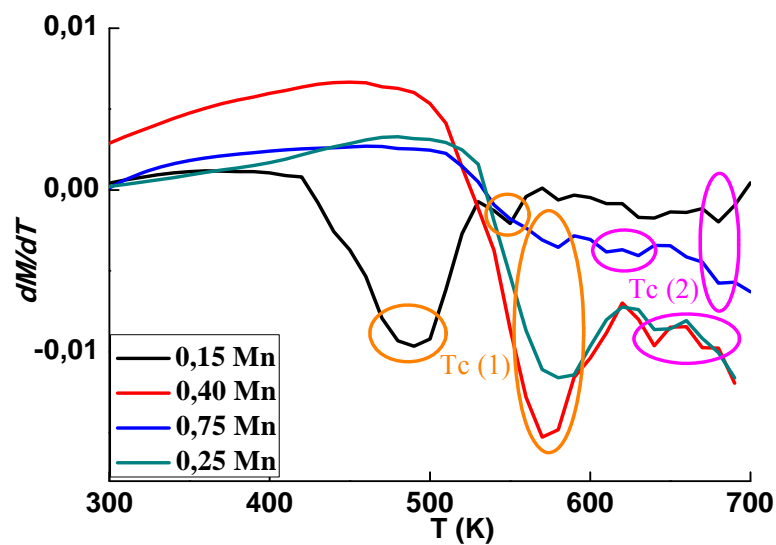


Figure IV.19: Dépendance en température de la dérivée de M par rapport à la température (dM/dT).

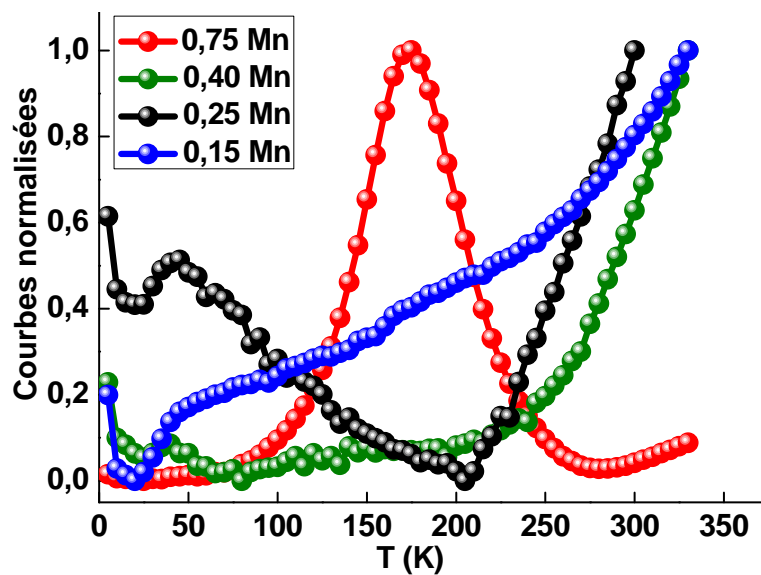


Figure IV.20 : Dépendance en température de l'aimantation normalisée à basse température.

Pour l'échantillon 0,25 Mn, l'aimantation diminue et montre une transition magnétique vers $T_c = 205$ K. Cette température de Curie est inférieure à celle du phosphure hexagonal type-Fe₂P qui est comprise entre 215 et 235 K (Lundgren, et al. 1978; Wäppling, et al. 1971). La déviation de la température de transition peut être attribuée aux défauts et aux atomes impuretés qui réduisent le moment magnétique des atomes de Fe. Selon le modèle de Bean-Rodbell, la variation du rapport c/a de la structure hexagonale conduit au changement de T_c (Ido, et al. 1983). La température de Curie de la phase Fe₂P est extrêmement sensible aux faibles changements de la composition chimique (Leitão, et al. 2013; Thang, et al. 2016).

IV.2.4 Constante d'anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique est liée à deux origines microscopiques: la première est due à l'interaction dipolaire qui est une interaction à longue portée ($\sim r^{-3}$) et qui va conduire à l'anisotropie de forme, et la seconde est l'interaction spin-orbite qui est le couplage entre les moments magnétiques et le réseau cristallin. Ces deux interactions vont jouer un rôle très important pour les petites particules. Toutefois, l'énergie libre de l'anisotropie magnétique dépend de la forme macroscopique du matériau et de ses axes cristallins. Chaque type de réseau cristallin donnera une direction privilégiée d'alignement des moments magnétiques, c'est l'axe de facile aimantation.

Les mesures de l'anisotropie locale aléatoire magnétique sont déduites de l'ajustement théorique des données expérimentales par la loi d'approche à la saturation. Dans le cas des systèmes nanocristallins, la loi peut être définie par l'expression suivante (Kronmuller 1979; Loudghiri, et al. 2007):

$$M(H) = M_0 \left(1 - \frac{a_{1/2}}{(H + H_u + H_{ex})^{1/2}} - \frac{a_2}{(H + H_u + H_{ex})} \right) \quad (IV.1)$$

où H est le champ magnétique appliqué, M_0 l'aimantation à saturation, H_{ex} le champ d'échange, et H_u le champ d'anisotropie cohérent. Les coefficients a_i ($i=1/2, 2$) sont liés à la quantité existante des différents défauts structuraux et des fluctuations intrinsèques. Le terme $a_{1/2}/(H + H_u + H_{ex})^{1/2}$ peut être corrélé aux défauts ponctuels et les fluctuations magnéto-statiques intrinsèques ou la distribution aléatoire de l'anisotropie magnétique (Neuweiler, et al. 1996). Alors que le terme $a_2/(H + H_u + H_{ex})$ est associé à l'interaction magnétoélastique des défauts internes (cavités, dislocation, etc.). La figure IV.21 présente les courbes d'aimantation des composés (Fe_{1-x} Mn_x)₂P, à 300 K, en fonction du champ

magnétique appliqué près de la saturation. Les paramètres obtenus par l'ajustement théorique sont regroupés dans le tableau IV.7.

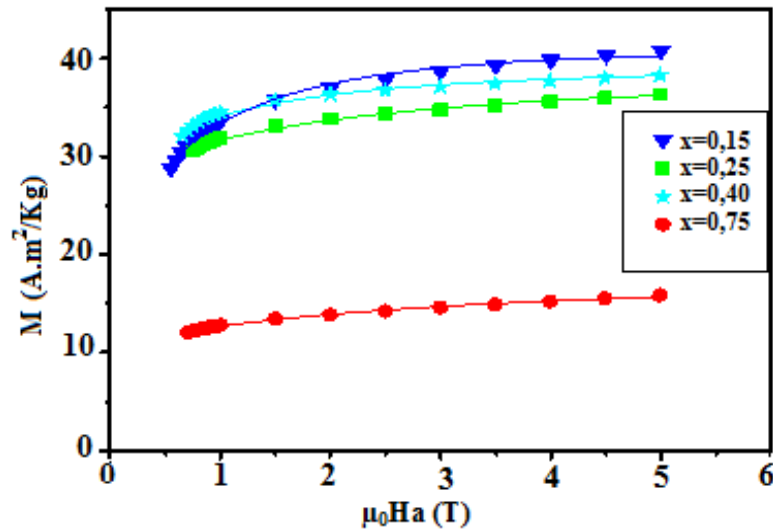


Figure IV.21: Aimantation en fonction du champ magnétique des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$. Les lignes solides représentent l'ajustement aux données expérimentales, qui sont calculées à partir de l'équation (IV.1).

Tableau IV.7 : Paramètres magnétiques ($a_{1/2}$, a_2 , H_{ex} , $H_u + H_{ex}$, H_r , et H_u) de l'ajustement théorique des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$.

Composé	M_0 (uem/g)	a_2 (kOe ²)	$a_{1/2}$ (kOe ^{1/2})	H_u (kOe)	H_{ex} (kOe)	$H_u + H_{ex}$ (kOe)
0,15 Mn	39,0	80	7,27	-3,13	4,94	1,81
0,25 Mn	39,25	260	8,51	-5,13	9,77	4,64
0,40 Mn	38,5	70	2,55	-6,61	9,09	2,48
0,75 Mn	16,0	300	7,01	-6,13	12,23	6,10

Les coefficients $a_{1/2}$ et a_2 sont liés au champ d'anisotropie H_r et au champ d'échange H_{ex} (Becker and Hafner 1994) par les formules suivantes :

$$a_{1/2} = \frac{H_r^2}{15H_{ex}^{3/2}} \quad (IV.2)$$

$$a_2 = \frac{H_r^2}{15} = \frac{1}{15} \left(\frac{2K_1}{M_s} \right)^2 \quad (IV.3)$$

où K_1 est la constante d'anisotropie locale aléatoire. Par l'utilisation du même modèle, H_{ex} peut également être écrit comme suit :

$$H_{ex} = \left(\frac{a_2}{a_{1/2}} \right)^{2/3} = \frac{2A}{M_s R_a^2} \quad (IV.4)$$

où R_a est la longueur sur laquelle l'axe d'anisotropie locale montre une corrélation. On peut remarquer que les directions d'anisotropie sont considérées comme étant orientées aléatoirement au-dessus de R_a où l'ordre à courte distance se produit; A est la constante d'échange qui peut être exprimée à l'aide de la formule suivante (*Lassri, et al. 2011*).

$$A = \frac{x_{Fe} S_{Fe} k_B}{4(1 + S_{Fe}) r_{Fe-Fe}} \quad (IV.5)$$

où x_{Fe} est la concentration du fer, S_{Fe} le spin du Fe, k_B la constante de Boltzmann et r_{Fe-Fe} la distance interatomique Fe-Fe ($d_{Fe-Fe}=2,5 \text{ \AA}$). Les termes H_{ex} , H_r et K_1 ont été déterminés à partir des paramètres $a_{1/2}$, a_2 et M_0 . Les valeurs obtenues de H_{ex} et de la constante d'échange, A , permettent de déterminer R_a à travers la relation suivante:

$$R_a = \left(\frac{2A}{M_s H_{ex}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.6)$$

On peut constater que la constante d'anisotropie locale aléatoire K_1 augmente avec l'augmentation de la proportion de Mn entre 0,15 Mn et 0,25 Mn, puis diminue graduellement jusqu'à une valeur de 2,98 pour 0,75 Mn. Ce comportement de l'anisotropie est similaire à celui du champ coercitif à 300 K (figure IV.11). L'augmentation de K_1 est tributaire du durcissement du système et l'introduction d'une importante densité de défauts cristallins. Toutefois, la diminution de K_1 peut être corrélée à la réduction de l'anisotropie de forme et/ou la désorientation partielle des moments microscopiques par rapport à leur axe de facile aimantation (*Inoue, et al. 2006; Yang, et al. 2012*). Les valeurs de T_c qui sont déterminées par l'ajustement théorique sont différentes de celles obtenues à partir des courbes $M(T)$ pour tous les échantillons. La variation de la température de Curie peut être liée à l'hétérogénéité structurale des poudres broyées.

Le paramètre sans dimension λ joue un rôle très important dans la distinction entre la forte anisotropie ($\lambda > 1$) et la faible anisotropie ($\lambda < 1$). Il peut être calculé par la relation suivante :

$$\lambda = \left(\frac{2}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{H_r}{H_{ex}}\right) \quad (IV.7)$$

Les valeurs de λ sont supérieures à 1 (tableau IV.8). Par conséquent, ce système est ferromagnétique avec une forte anisotropie aléatoire. Dans une poudre nanocristalline, préparée par broyage mécanique, l'anisotropie totale possède trois contributions selon le modèle d'anisotropie aléatoire : l'anisotropie magnéto-élastique à longue distance, l'anisotropie magnéto-élastique aléatoire à courte distance et l'anisotropie magnétocritalline aléatoire à courte distance. Les deux dernières contributions sont proportionnelles à D^6 (taille des cristallites), alors que la première contribution est liée à la fluctuation des tensions résiduelles et la densité des dislocations (*Shen, et al. 2005*).

Tableau IV.8 : Valeurs de H_r , K_1 , λ , T_c , A , et R_a pour différentes proportions de Mn.

Composé	H_r (kOe)	K_1 (10^5 erg/cm³)	λ	T_c (K)	A (10^{-7} erg/cm)	R_a (nm)
0,15 Mn	34,64	3,88	2,55	606,5	0,74	5,97
0,25 Mn	62,44	6,5	2,33	592	1,21	12,3
0,40 Mn	32,40	3,54	1,30	590	1,93	4,91
0,75 Mn	67,08	2,98	2	651	4	21,1

IV.3 Propriétés thermiques

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est utilisée pour examiner toute transformation intervenant dans un matériau durant le chauffage. En effet, les poudres broyées peuvent subir des transitions d'une structure désordonnée ou métastable vers une structure thermiquement stable. La DSC donne des informations quantitatives, thermodynamiques et cinétiques concernant les modifications physiques et/ou chimiques qui ont lieu dans les matériaux. Elle permet de déterminer l'énergie d'activation, E_a , et le coefficient d'Avrami, n , qui sont associés au mécanisme de la croissance cristalline.

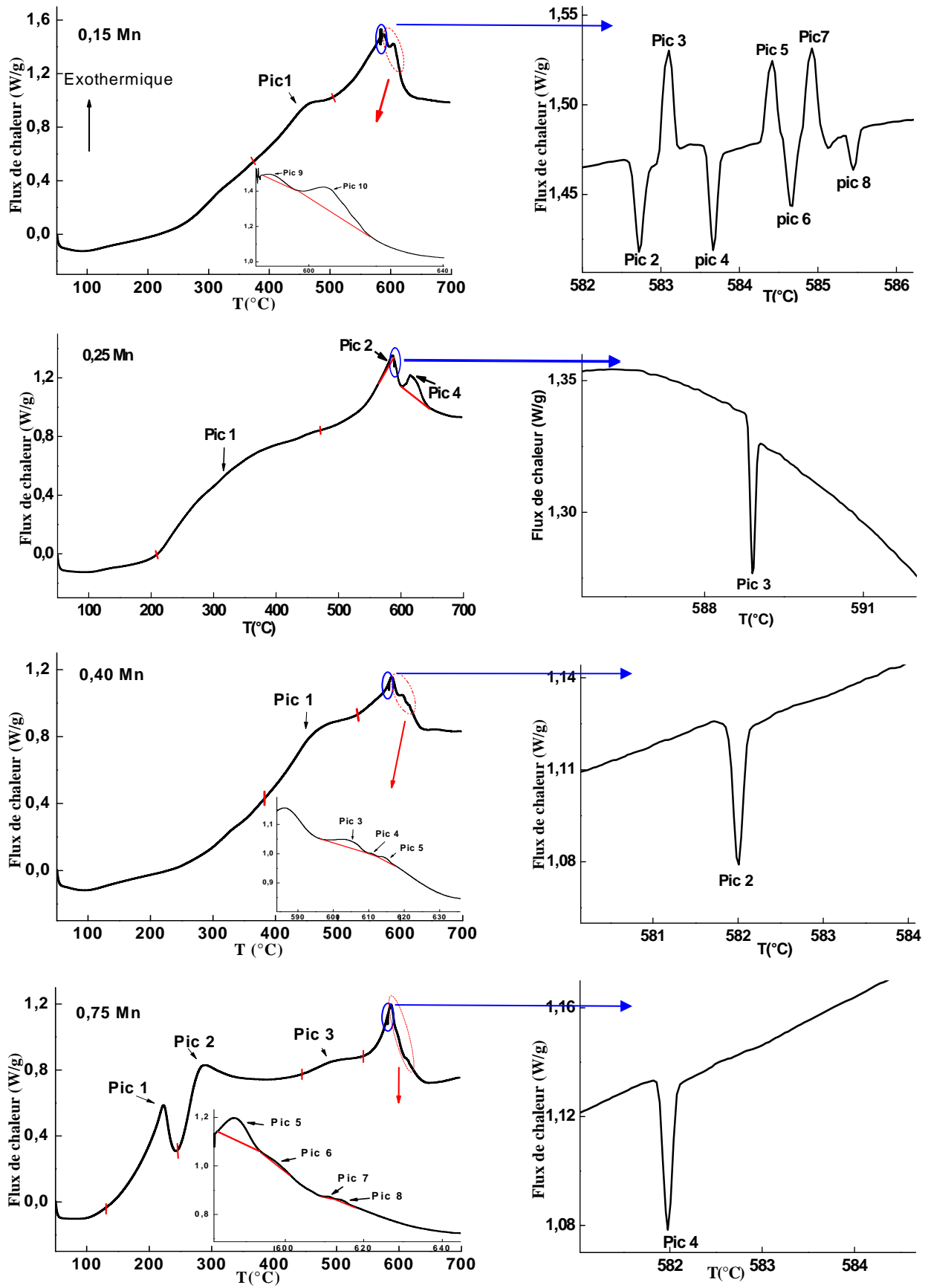


Figure IV.22 : Courbes DSC des mélanges de poudre $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ en fonction de la proportion de Mn.

L'évolution des thermogrammes DSC des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ est montrée sur la figure IV.22. On observe l'existence de plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui s'étalent sur le domaine de température 100–700°C (tableau IV.9). Ces pics résultent des états structuraux et microstructuraux des poudres broyées. Pour les composés 0,15 Mn, 0,25 Mn et 0,40 Mn, l'effet du désordre structural est mis en évidence par la présence d'un large pic exothermique qui s'étale sur les domaines de températures 374–507°C, 200–470°C et 383–529°C, respectivement (Figure IV.23). Un tel comportement, qui est souvent observé dans les thermogrammes DSC des poudres broyées, peut être attribué à la relaxation des contraintes, la relaxation structurale et au rétablissement puisque le processus de broyage mécanique induit plusieurs types de défauts structuraux. Ces fluctuations structurales et microstructurales sont en accord avec la présence de plusieurs températures de Curie dans les courbes dérivées dM/dT (figure IV.19). Pour l'échantillon 0,75 Mn, la réaction exothermique qui est centrée sur $\sim 222^\circ\text{C}$ peut être liée à la formation de l'oxyde de manganèse (MnO_2).

Tableau IV.9: Températures des pics et enthalpies dégagées pour différentes proportion de Mn.

Composé	Température Enthalpie	Pics exothermiques et endothermiques				
		Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4	Pic 5
0,15 Mn	Tmax (°C)	458,7	582,7	583,1	583,6	584,4
	H (J/g)	32,68	-0,042	0,044	-0,047	0,033
0,25 Mn	Tmax (°C)	331,5	584,5	589	615,7	---
	H (J/g)	184,8	2,12	-0,053	16,15	---
0,40 Mn	Tmax (°C)	463,1	582	604,5	611,1	614,8
	H (J/g)	55,23	-0,054	1,008	0,026	0,14
0,75 Mn	Tmax (°C)	222,2	285,3	492,2	582	587,6
	H (J/g)	74,13	220,4	6,75	-0,05	3,42
		Pic 6	Pic 7	Pic 8	Pic 9	Pic 10
0,15 Mn	Tmax (°C)	584,7	584,9	585,4	589,9	606,5
	H (J/g)	-0,035	0,039	-0,015	0,89	7,84
0,75 Mn	Tmax (°C)	597,6	611,1	614,7	---	---
	H (J/g)	0,17	0,043	0,076	---	---

Alors que les deux pics exothermiques qui sont situés à $\sim 285^\circ\text{C}$ et $\sim 492^\circ\text{C}$ ils peuvent être associés aux transformations de phases type- Fe_3P et la solution solide type $\text{Fe}(\text{Mn})$, respectivement.

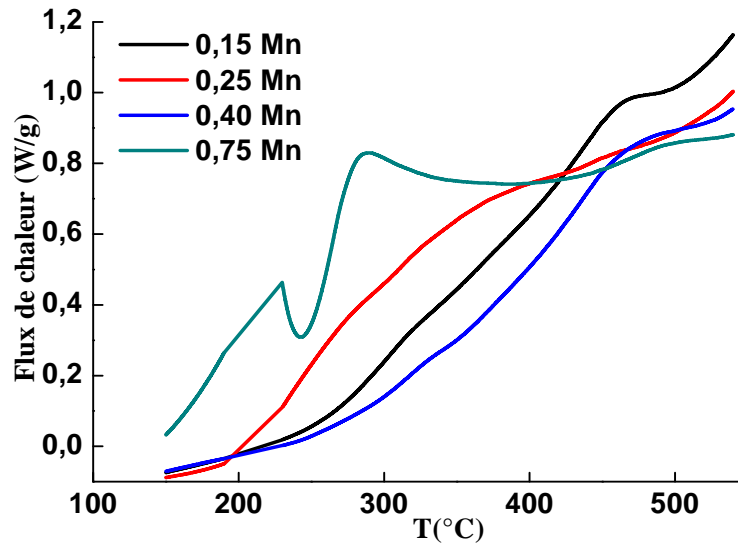


Figure IV.23 : Courbes DSC dans le domaine de température 150–550°C.

Le composé 0,25 Mn exhibe un second pic exothermique centré sur $584,5^\circ\text{C}$ environ dont l'enthalpie est de l'ordre de $2,12 \text{ J/g}$. Ce pic peut être associé à la formation de la solution solide type- $\text{Fe}(\text{Mn})$. Les pics endothermiques de très faibles enthalpies qui sont centrés sur $582,7^\circ\text{C}$, $583,6^\circ\text{C}$, $584,7^\circ\text{C}$ et $585,4^\circ\text{C}$ pour l'échantillon 0,15 Mn et vers $588,90^\circ\text{C}$, $\sim 582^\circ\text{C}$ et $\sim 582^\circ\text{C}$ pour 0,25 Mn, 0,40 Mn et 0,75 Mn, respectivement (Figure IV.24) peuvent être attribués à la température de transition ferromagnétique-paramagnétique, T_c , de la solution solide type- $\text{Fe}(\text{Mn})$. La température de Curie est la température à laquelle l'énergie de couplage magnétique n'est plus suffisante pour vaincre l'agitation thermique. Dans ce cas, les moments magnétiques se désorientent et l'aimantation spontanée devient nulle, d'où l'état paramagnétique du solide. La température de Curie est détectée par l'analyse calorimétrique comme étant un changement du flux de chaleur dû à une faible quantité d'énergie associée à cette transition. La présence de différentes valeurs de T_c pour l'échantillon 0,15 Mn peut être liée à la formation de clusters avec différents environnements locaux des atomes de Fe. La chaleur dégagée par une réaction exothermique se produit directement après chaque T_c car aucune énergie supplémentaire n'est nécessaire pour le désordre. On peut constater que la valeur de T_c diminue à partir de 0,25 Mn puis reste constante avec l'augmentation du rapport Mn/Fe. La valeur constante de la température de Curie avec l'augmentation de la teneur du Mn peut être liée à la faible limite de solubilité de

Mn dans le réseau du Fe qui est de l'ordre de 3 at.% (Okamoto 1993). L'évolution de T_c est tributaire du changement du taux de dissolution du Mn dans la matrice de fer ainsi que l'interaction d'échange négative J_{Mn-Mn} et le magnétisme antiferromagnétique du manganèse qui est responsable de la réduction de T_c avec l'augmentation de la concentration de manganèse (Fang, et al. 2009; Zhang, et al. 2013). La diminution de la température de Curie a été observée aussi dans les composés $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0,35}Co_{0,65}P$ ($x=0, 0,15, 0,20, 0,25$ et $0,48$) (Khadechi-Haj Khelifa 2016) et $Fe_{80-x}Mn_xB_{20}$ où T_c diminue linéairement avec l'augmentation de la proportion de Mn de 438 K pour $x=10$ jusqu'à 162 K pour $x=24$ (Caballero-Flores, et al. 2010).

Les pics exothermiques qui sont centrés sur 589,9°C et 606,5°C pour 0,15 Mn, 615,7°C pour 0,25 Mn et se trouvent dans les domaines de températures 604,5– 614,6°C et 587,6– 614,7°C pour 0,40 Mn et 0,75 Mn, respectivement, peuvent être liés à la formation de la solution solide type-Fe(P). A travers les phénomènes répétés de fracture et de soudage, les mélanges de poudres peuvent résulter en la formation de plusieurs couples de diffusion. Lorsque ces couples sont chauffés à des températures élevées, les réactions à l'état solide peuvent être activées, entraînant ainsi l'apparition de pics exothermiques. Dans la poudre broyée Fe-8P, la température de Curie de la solution solide α -Fe(P) obtenue à partir des courbes DSC est de l'ordre de 600°C (Tebib 2009).

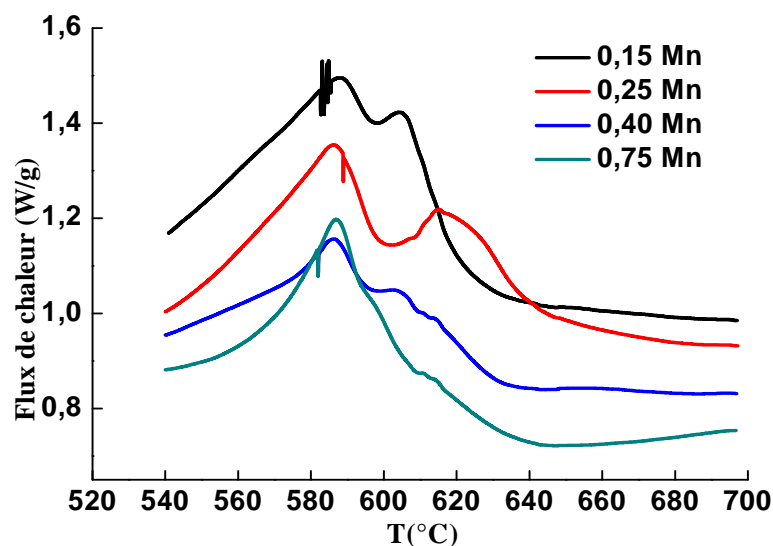


Figure IV.24 : Courbes DSC dans le domaine de température 540–700°C.

IV.4 Conclusion

L'évolution des comportements magnétiques et thermiques des poudres broyées ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$)₂P a été suivie par spectrométrie Mössbauer, VSM et DSC. Les principaux résultats obtenus se résument comme suit :

- La spectrométrie Mössbauer montre la formation de la solution solide type-Fe(Mn) et les phosphures type-Fe₃P, -Fe₂P et -FeP pour tous les échantillons sauf pour 0,40 Mn, où la phase type-Fe₂P n'est pas observée.
- L'aimantation à saturation présente un comportement similaire à celui du champ hyperfin moyen et du volume de la maille de la solution solide type-Fe(Mn).
- La coercivité, l'aimantation à saturation et le rapport Mr/Ms montrent une diminution avec l'augmentation de la température de 5 K à 400 K pour tous les échantillons.
- Différentes valeurs des températures de Curie ont été révélées à partir de la dépendance en température de l'aimantation et dans les courbes DSC. Les évolutions de la température de Curie montrent l'hétérogénéité structurale des poudres broyées.
- L'étude de l'approche à la saturation de l'aimantation montre que les valeurs de λ varient entre 1,30 et 2,55. Ceci indique que le système ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$)₂P est ferromagnétique avec une forte anisotropie magnétique aléatoire à température ambiante.
- Les thermogrammes DSC présentent plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui traduisent les processus de transformations de phases, relaxation structurale et transitions magnétiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur une étude expérimentale concernant l'élaboration de poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ (avec $0,15 \leq x \leq 0,75$) par broyage mécanique haute énergie. Ce processus hors-équilibre conduit à des modifications significatives dans le diagramme de phase du système $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$. La complexité du système $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ est liée principalement à l'atome de Mn qui produit un couplage antiferromagnétique Mn-Mn et/ou Mn-Fe. L'effet du rapport Mn/Fe sur les propriétés morphologiques, microstructurales, structurales, magnétiques et thermiques a été suivi par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et analyse calorimétrique différentielle, respectivement. Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

- ✓ les particules des poudres broyées présentent une distribution de forme et de taille. La proportion des particules dont la taille est inférieure à $1\mu\text{m}$ diminue de 80 % jusqu'à 43 % avec l'augmentation de la proportion de Mn ;
- ✓ l'affinement Rietveld des diffractogrammes X montre la formation de la solution solide type-Fe(Mn) et les phosphures type- Fe_2P , type- Fe_3P , type- Mn_2P et type-MnP/FeP ;
- ✓ les tailles moyennes des cristallites sont comprises entre 27 et 84 nm ;
- ✓ la spectrométrie Mössbauer confirme la formation de la solution solide type-Fe(Mn) et les phosphures type- Fe_{2-x}P ($1 < x < 2$) et type- Fe_3P ;
- ✓ l'aimantation à saturation (M_s) montre un comportement similaire à celui du champ hyperfin moyen $\langle B_{hf} \rangle$;
- ✓ la coercivité (H_c), à 300 K, diminue en fonction du pourcentage de Mn, sauf pour 0,25 Mn, où elle augmente ;
- ✓ H_c et M_s montrent une diminution avec l'augmentation de la température de 5 à 400 K pour tous les échantillons.
- ✓ Selon le rapport M_r/M_s , les échantillons sont multidomains jusqu'à 200 K et pseudo-monodomains à 5 K ;
- ✓ la dépendance en température de l'aimantation, $M-T$, montrent la présence de nombreuses transitions de phases ;

- ✓ la constante d'anisotropie locale aléatoire, K_1 , présente un comportement similaire à celui de H_c à température ambiante ;
- ✓ le système $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ est ferromagnétique avec une forte anisotropie magnétique aléatoire ;
- ✓ les thermogrammes DSC des poudres broyées présentent plusieurs pics exothermiques et endothermiques et révèlent ainsi la complexité des transformations structurales et magnétiques mises en jeu ;
- ✓ la température de Curie (T_c) de la solution solide type-Fe(Mn) varie de 582°C à 589°C ;
- ✓ différentes valeurs des températures de Curie ont été révélées dans les courbes de DSC et dans les courbes M-T. Les variations de la température de Curie révèlent l'hétérogénéité structurale des poudres broyées ;

Comme perspectives, nous envisageons de compléter ce travail par une étude détaillée sur les propriétés thermiques, l'effet magnétocalorique et le comportement critique des poudres nanostructurées $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ pour une éventuelle application de ces alliages dans la réfrigération domestique.

Annexe

Diagrammes d'équilibre binaires

A.1 Propriétés des éléments purs

A.1.1 Le fer

Le fer est un métal de transition ductile ferromagnétique. Il se trouve le plus souvent sous forme d'alliages comme les aciers alliés au carbone ou avec d'autres éléments d'addition. Le moment magnétique du fer est lié aux électrons partiellement délocalisés de la sous couche $3d$. Le couplage du champ cristallin est prédominant par rapport au couplage spin-orbite, ce qui provoque un blocage presque total du moment cinétique orbital. Ceci signifie que le moment cinétique de spin est la contribution principale du moment magnétique total. La différence du nombre d'électrons, Δn , entre les deux différents canaux du spin (up et down) permet d'induire le moment magnétique atomique: $\vec{m} = -g\mu_B\Delta n \vec{S}$, où g est le facteur de Landé, \vec{S} le moment cinétique de spin, et μ_B le magnéton de Bohr. Pour le fer α , la valeur du moment magnétique est de $2,2 \mu_B$.

A.1.2 Le Manganèse

Le manganèse (Mn) est un métal de transition dur et friable. Les composés à base de manganèse présentent des comportements intéressants pour la réfrigération magnétique car ils ont des températures de transitions magnétiques proches de la température ambiante comme les alliages d'Heusler Ni-Mn-Sn (*Wu, et al. 2012*). Le moment magnétique porté par le manganèse est en général le plus grand que l'on puisse trouver dans les composés intermétalliques à base de métaux de transition, où il est compris entre ~ 2 et $4 \mu_B$. Toutes les phases du manganèse ont une structure cubique, et seule la phase α est stable à pression atmosphérique. Cette phase présente une structure cubique centrée α -Mn contenant 58 atomes par maille élémentaire avec un paramètre cristallin $a = 8,865 \text{ \AA}$. Sa transition paramagnétique-antiferromagnétique autour de la température de Néel ($T_N = 95 \text{ K}$) est accompagnée d'une distorsion de la maille qui devient une structure tétragonale centrée.

A.1.3 Le phosphore

Le phosphore est le onzième élément de la croûte terrestre (0,12 %). Il se trouve sous forme de plusieurs variétés allotropiques à l'état solide à savoir, le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. Le changement du phosphore blanc vers le phosphore noir est pratiquement instantané à hautes températures et pressions, et est thermodynamiquement la forme la plus stable. Ainsi, le phosphore rouge s'obtient par chauffage du phosphore blanc à température modérée (200-300°C). Le phosphore existe en

général à l'état combiné soit avec les minéraux tels que les phosphates d'aluminium, de fer ou de manganèse, soit avec les terres rares mais de façon moins courante comme l'uranium ou le plomb. Le tableau A.1 présente quelques propriétés structurales, mécaniques, électriques et thermiques des éléments purs (Fe, Mn et P).

Tableau A.1 : Quelques propriétés des éléments purs.

	Fer	Manganèse	Phosphore rouge
Symbole, Numéro	Fe, 26	Mn, 25	P, 15
Série chimique	Métaux de transition	Métaux de transition	Non- métal
Masse volumique (g.cm ⁻³)	7,87 à (20°C)	7,21 à 7,44	2,16
Dureté	4	6	–
Propriétés atomiques			
Masse atomique (u ¹)	55,845 ±0,002	54, 938 ± 0,003.10 ⁻³	30,973 ± 5×10 ⁻⁹
Rayon atomique (nm)	0,125	0,140	0,128
Configuration électronique	[Ar]3d ⁶ 4S ²	[Ar]3d ⁵ 4S ²	[Ne] 3s ² 3p ³
Structure cristalline	cc	cc	cc
Paramètre cristallin	2,866 Å	8,865 Å	2,250 Å
Propriétés physiques			
Etat ordinaire point de fusion	Solide	Solide	Solide
Point de fusion	1538 °C	1246 °C	250 °C
Point d'ébullition	2750°C	1962 °C	–
Energie de fusion (kJ mol ⁻¹)	14,9	14,4	–
Energie de vaporisation (kJmol ⁻¹)	351	219,7	–
Diverses propriétés			
Electronégativité (Pouling)	1,83	1,55	2,19
Chaleur massique (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	440	480	769
Conductivité électrique (Sm ⁻¹)	9,93.10 ⁶	0,695.10 ⁶	1,0.10 ⁻⁹
Conductivité thermique (wm ⁻¹ K ⁻¹)	80,2	7,82	0,235

A.2 Diagrammes d'équilibres

A.2.1 Diagramme d'équilibre du système Fe-P

Le diagramme d'équilibre du système Fe-P (Figure A.1) montre que les phases α -Fe de structure cubique centrée, et γ -Fe de structure cubique à faces centrées se forment pour de très faibles pourcentages de phosphore (inférieur à 5 % mass.). Au-delà de 15 % mass. il y a plusieurs phosphures de structures cristallographiques différentes (Tableau A.2).

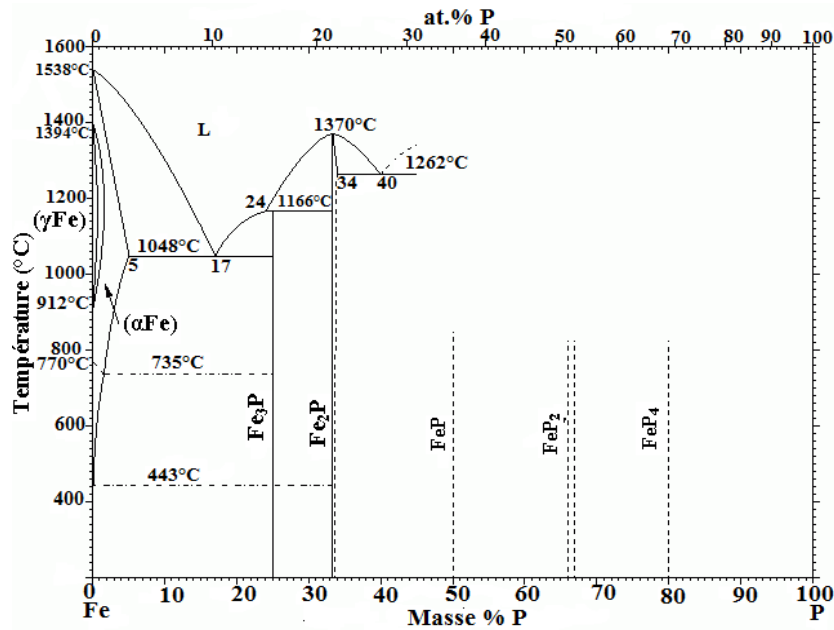


Figure A. 1 : Diagramme d'équilibre du système Fe-P (Okamoto 1993).

Tableau A.2: Différentes phases du système Fe-P. GS: Groupe d'espace et ΔH^S : enthalpie de formation.

Phase	Structure	Type	a(nm)	b(nm)	c(nm)	GS	ΔH^S
α -Fe	cc	---	0,2866	---	---	$Im\bar{3}m$	---
γ -Fe	cfc	---	0,3591	---	---	$Fm\bar{3}m$	---
Fe ₃ P	tetr	Ni ₃ P	0,9100	---	0,4460	$I\bar{4}$	-164,0
Fe ₂ P	hex	Ni ₂ P	0,5852	---	0,3453	$P\bar{6}2m$	-160,2
FeP	orth	---	0,5191	0,5790	0,30983	$Pna21$	-138,1
FeP ₂	orth	FeS ₂	0,4973	0,5657	0,27235	$Pnmm$	-220,9
FeP ₄	mon	---	0,4619	1,3670	0,7002	$P21/c$	---

I.11.2 Diagramme d'équilibre du système Fe-Mn

Le système Fe-Mn a été largement étudié à l'état massif (Figure A.2). La limite de solubilité du Mn dans le Fe est de 3 at.% Mn. Au-delà de cette valeur, il y a la transformation de phase α - γ . Par le refroidissement de la solution solide (γ -Fe, γ -Mn), deux transformations martensitiques se produisent. La transition de phase γ - $\bar{\alpha}$ de structure tétragonale (*Bogachev, et al. 1976*), se produit dans la gamme de concentration de 3 à 18 at.% Mn, et la transition de phase γ - ε de structure hexagonale (*Parr 1952*) entre 12 et 30 at. % Mn.

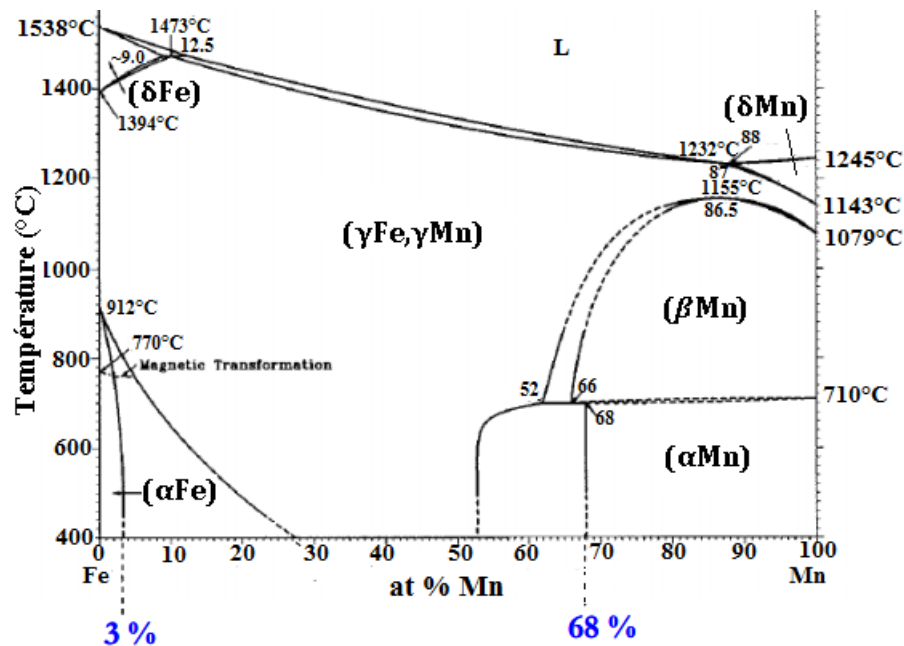


Figure A. 2 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-Mn (Okamoto 1993).

I.11.3 Diagramme d'équilibre du système Mn-P

Le diagramme d'équilibre du système Mn-P présente les phases β -Mn, γ -Mn et δ -Mn qui se forment pour des pourcentages en phosphore inférieurs à 7,8 % mass.P (Figure A.3). La phase β -Mn est stable entre 960 et 1100°C à pression atmosphérique. Cette phase paramagnétique contient 20 atomes par maille élémentaire avec un paramètre cristallin $a=6,30$ Å. La structure cubique à faces centrées γ -Mn est métastable entre 1100 et 1138°C avec un paramètre cristallin $a=3,863$ Å, et une température de Néel de 511 K. Au-dessus de 1138°C, se trouve la phase δ -Mn de structure cubique centré avec un paramètre cristallin $a=3,093$ Å (*Hafner and Hobbs 2003*). Au-delà de 15% mass.P et pour des températures supérieures à 960°C, on trouve plusieurs phosphures de structures cristallographiques différentes à savoir :

Mn₃P, Mn₂P, Mn₃P₂ et MnP. Le Tableau A.3 présente les différentes phases du système Mn-P.

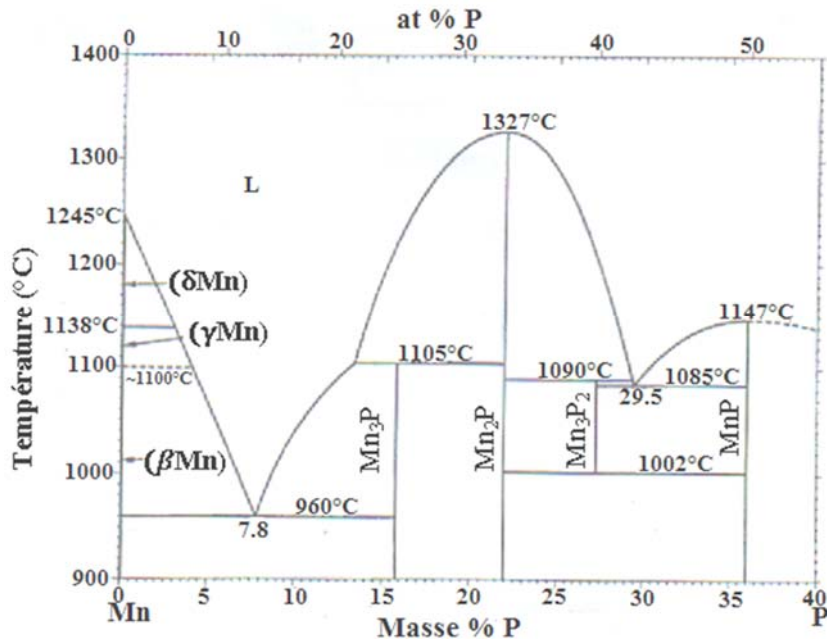


Figure A.3 : Diagramme d'équilibre du système binaire Mn-P (Berak and Heumann 1950).

Tableau A.3: Les différentes phases du système Mn-P (Fruchart, et al. 1969; Rundquist 1962). GS: Groupe d'espace.

Phase	Structure	Type	a[nm]	b[nm]	c[nm]	GS
Mn ₃ P	tétraгонаle	Ni ₃ P	0,9181	---	0,4568	$I\bar{4}$
Mn ₂ P	hexagonal	Fe ₂ P	0,6070	---	0,3450	$P\bar{6}2m$
MnP	orthorhombique	FeP	0,5916	0,5260	0,317	$Pnma$

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

A

- Abraham, A., Obamedo, J., Schoenitz, M. & Dreizin, E. L. (2015). Effect of composition on properties of reactive Al-B-I₂ powders prepared by mechanical milling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 83, 1-7.
- Akulov, N., Akulov, N., Zeits. f. Physik 69, 78 (1931). Zeits. f. Physik, 69, 78.
- Alleg, S., Brahimi, A., Azzaza, S., Souilah, S., Zergoug, M., Suñol, J. & Greneche, J. (2018). X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry and thermal studies of the mechanically alloyed (Fe_{1-x}Mnx)₂P powders. *Advanced Powder Technology*, 29, 257-265.
- Alleg, S., Hamza, L., Ibrir, M., Souilah, S., Tebib, W., Fenineche, N. E. & Greneche, J. M. (2015). Microstructural, Hyperfine, and Magnetic Properties of FeSiBCuNb Deposits. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28, 2431-2439.
- Alleg, S., Kartout, S., Ibrir, M., Azzaza, S., Fenineche, N. & Suñol, J. (2013) Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, 550-557.
- Azzaza, S., Alleg, S., Moumeni, H., Nemamcha, A., Rehspringer, J. & Greneche, J. (2006). Magnetic properties of nanostructured ball-milled Fe and Fe₅₀Co₅₀ alloy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 7257.
- Azzaza, S., Alleg, S. & Suñol, J.-J. (2015). Microstructure characterization and thermal stability of the ball milled iron powders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 1037-1046.
- Azzaza, S., Hadeif, F., Chater, R., Abbas, H., Zerniz, N., Benmoussa, A. & Bououdina, M. (2016). Structural and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed and Oxidized Fe-Based Powder Mixtures. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 1583-1592.
- Azzaza, S. (2009). Propriétés microstructurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré à base de FeCo. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.

B

- Balli, M., Fruchart, D., Gignoux, D., Tobola, J., Hlil, E. K., Wolfers, P. & Zach, R. (2007). Magnetocaloric effect in ternary metal phosphides (Fe_{1-x}Ni_x)₂P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, 358-360.

- Bartok, A., Kustov, M., Cohen, L. F., Pasko, A., Zehani, K., Bessais, L., Mazaleyrat, F. & LoBue, M. (2016). Study of the first paramagnetic to ferromagnetic transition in as prepared samples of Mn–Fe–P–Si magnetocaloric compounds prepared by different synthesis routes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 400, 333-338.
- Becker, R. & Döring, W. (1939). *Ferromagnetismus*, Berlin. Springer.
- Becker, C. & Hafner, J. (1994). Structural, electronic, and magnetic properties of Fe-Y alloys. *Physical Review B*, 50, 3913.
- Beckman, O. & Lundgren, L. (1991). Compounds of transition elements with nonmetals. *Handbook of Magnetic Materials*, 6, 181-287.
- Bensebaa, N., Alleg, S., Bentayeb, F., Bessais, L. & Greneche, J. (2005). Microstructural characterisation of Fe–Cr–P–C powder mixture prepared by ball milling. *Journal of alloys and compounds*, 388, 41-48.
- Bensebaa, N., Loudjani, N., Alleg, S., Dekhil, L., Suñol, J., Al Sae, M. & Bououdina, M. (2014). XRD analysis and magnetic properties of nanocrystalline Ni₂₀Co₈₀ alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 349, 51-56.
- Bensebaa, N. (2005). Mécanismes et cinétiques d'amorphisation par broyage mécanique haute énergie de l'alliage Fe₇₇Cr₄P₈C₁₁. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.
- Boussaha, A. (2018). Etude des propriétés physique des couches nanostructurées a base de nikel obtenue par électrodéposition. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.
- Berak, J. & Heumann, T. (1950). UBER Das system mangan-phosphor. *Zeitschrift für Metallkunde*, 41, 19-23.
- Bogachev, I., Charushnikova, G. & Chumakova, L. (1976). Study of crystal structure and properties of Fe-Mn and Fe-Ni low-low-carbon martensitic alloys. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 41, 1238-1244.
- Broddefalk, A., Granberg, P., Nordblad, P., Liu, H.-p. & Andersson, Y. (1998). Magnetocrystalline anisotropy of (Fe_{1-x}Co_x)₃P. *Journal of Applied Physics*, 83, 6980-6982.
- Broddefalk, A., James, P., Liu, H.-P., Kalska, B., Andersson, Y., Granberg, P., Nordblad, P., Häggström, L. & Eriksson, O. (2000). Structural and magnetic properties of (Fe_{1-x}Mn_x)₃P (x < 0,25). *Physical Review B*, 61, 413.

Brown Jr, W. F. (1940). Theory of the approach to magnetic saturation. *Physical Review*, 58, 736.

Brown Jr, W. F. (1941). The effect of dislocations on magnetization near saturation. *Physical Review*, 60, 139.

Butyagin, P. Y. & Pavlichev, I. (1986). Determination of energy yield of mechanochemical reactions. *Reactivity of solids*, 1, 361-372.

C

Caballero-Flores, R., Franco, V., Conde, A. & Kiss, L. F. (2010). Influence of Mn on the magnetocaloric effect of nanoperm-type alloys. *Journal of Applied Physics*, 108, 073921.

Caglioti, G., Paoletti, A. t. & Ricci, F. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3, 223-228.

Callejas, J. F., Read, C. G., Roske, C. W., Lewis, N. S. & Schaak, R. E. (2016). Synthesis, characterization, and properties of metal phosphide catalysts for the hydrogen-evolution reaction. *Chemistry of Materials*, 28, 6017-6044.

Carlsson, B., Gölin, M. & Rundqvist, S. (1973). Determination of the homogeneity range and refinement of the crystal structure of Fe₂P. *Journal of Solid State Chemistry*, 8, 57-67.

Chicinaş, I., Pop, V., Isnard, O., Le Breton, J. & Juraszek, J. (2003). Synthesis and magnetic properties of Ni₃Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, 352, 34-40.

Chinnasamy, C., Narayanasamy, A., Ponpandian, N., Joseyphus, R. J., Jeyadevan, B., Tohji, K. & Chattopadhyay, K. (2002). Grain size effect on the Néel temperature and magnetic properties of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 238, 281-287.

Chudnovsky, E. M. (1988). Magnetic properties of amorphous ferromagnets. *Journal of Applied Physics*, 64, 5770-5775.

Ciuculescu, E.-D. (2007). Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type coeur-coquille. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Cuenot, S., Frétny, C., Demoustier-Champagne, S. & Nysten, B. (2004). Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy. *Physical Review B*, 69, 165410.

D

- Das, J., Chandra, K., Misra, P. & Sarma, B. (2008). Novel powder metallurgy technique for development of Fe–P-based soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 906-915.
- De Lacheisserie, E. d. T. (2000). auteurs associés, Magnétisme, I. Fondements, chap 4-p144, Collection Grenoble Sciences. *EDP Sciences*.
- Dekhil, L., Alleg, S., Bououdina, M., Sunol, J. & Greneche, J. (2015). Phase transformations and magnetic properties of ball-milled Fe–6P–1.7 C powders. *Advanced Powder Technology*, 26, 519-526.
- Delille, F., Dieny, B., J.-B. Moussy, J.-B., Guittet, M.-J., Gota, S., Gautier-Soyer, M. & Marin, C. (2005). Study of the electronic paraprocess and antiphase boundaries as sources of the demagnetisation phenomenon in magnetite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 294, 27-39.
- Denisova, E., Komogortsev, S., Iskhakov, R., Chekanova, L., Balaev, A., Kalinin, Y. E. & Sitnikov, A. (2017). Magnetic anisotropy in multilayer nanogranular films $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{50}(\text{SiO}_2)_{50}/\alpha\text{-Si}$: H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 440, 221-224.
- Desai, J. A. & Kumar A. (2016). Effect of iron alloying in evolution of nanostructure and microstructural stability in nickel. *Metals and Materials International*, 22, 451-458.
- Dung, N. H., Zhang, L., Ou, Z. Q. & Brück, E. (2012a). Magnetoelastic coupling and magnetocaloric effect in hexagonal Mn–Fe–P–Si compounds. *Scripta Materialia*, 67, 975-978.
- Dung, N. H., Zhang, L., Ou, Z. Q., Zhao, L., Van Eijck, L., Mulders, A. M., Avdeev, M., Suard, E., Van Dijk, N. H. & Brück, E. (2012b). High/low-moment phase transition in hexagonal Mn-Fe-P-Si compounds. *Physical Review B*, 86.
- Dutta, A. & Pradhan, N. (2016). Developments of Metal Phosphides as Efficient OER Precatalysts. *The journal of physical chemistry letters*, 8, 144-152.

E

- El Bahoui, A., Genevois, C., Juraszek, J., Bordel, C. & Ledue, D. (2013). Structural and magnetic properties of (Fe/Mn) exchange-biased multilayers. *Physica B: Condensed Matter*, 416, 45-50.

F

- Fallot, M. (1936). *Ann. Phys.(Paris)* 6, 305 (1936).
- Fang, Y., Yeh, C., Hsieh, C., Chang, C., Chang, H., Chang, W., Li, X. & Li, W. (2009). Magnetocaloric effect in Fe–Zr–B–M (M= Mn, Cr, and Co) amorphous systems. *Journal of Applied Physics*, 105, 07A910.
- Felcher, G., Smith, F., Bellavance, D. & Wold, A. (1971). Magnetic structure of iron monophosphide. *Physical Review B*, 3, 3046.
- Franco, V., Blázquez, J., Ingale, B., & Conde, A., (2012). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models. *Annual Review of Materials Research*, 42.
- Freeman, A. & Fu, C. (1987). Strongly enhanced 2D magnetism at surfaces and interfaces. *Journal of applied physics*, 61, 3356-3361.
- Fries, M., Pfeuffer, L., Bruder, E., Gottschall, T., Ener, S., Diop, L. V., Gröb, T., Skokov, K. P. & Gutfleisch, O. (2017). Microstructural and magnetic properties of Mn-Fe-P-Si (Fe₂P-type) magnetocaloric compounds. *Acta Materialia*, 132, 222-229.
- Fruchart, R., Roger, A. & Senateur, J. (1969). Crystallographic and Magnetic Properties of Solid Solutions of the Phosphides M₂P, M= Cr, Mn, Fe, Co, and Ni. *Journal of Applied Physics*, 40, 1250-1257.
- Fujiwara, H., Kadomatsu, H., Tohma, K., Fujii, H. & Okamoto, T. (1980). Pressure-induced magnetic transition in Fe₂P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 21, 262-268.

G

- Gaffet, E. (2004). *Elaboration des NanoMatériaux*.
- Giu Kang, S., Onodera, H., Yamamoto, H. & Watanabe, H. (1974). Mössbauer Effect Study of bcc Fe-Mn Alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 36, 975-979.
- Gleiter, H. (1989). *Int. Rev. J-, Prog. Mater. Sci*, 33, 224.
- Gubbala, S., Nathani, H., Koizol, K. & Misra, R. (2004). Magnetic properties of nanocrystalline Ni–Zn, Zn–Mn, and Ni–Mn ferrites synthesized by reverse micelle technique. *Physica B: Condensed Matter*, 348, 317-328.

Guillou, F., Yibole, H., Porcari, G., Zhang, L., Van Dijk, N. & Brück, E. (2014). Magnetocaloric effect, cyclability and coefficient of refrigerant performance in the MnFe(P, Si, B) system. *Journal of Applied Physics*, 116, 063903.

Guillou, F., Yibole, H., Porcari, G. & Brück, E. (2014). Boron addition in MnFe (P, Si) magnetocaloric materials: interstitial vs. substitutional scenarii. *physica status solidi (c)*, 11, 1007-1010.

Gul, I., Ahmed, W. & Maqsood, A. (2008). Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 270-275.

Guo, S. & Su, C. (2017). Micro/nano ductile-phases reinforced Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity. *Materials Science and Engineering: A*, 707, 44-50.

H

Hafner, J. & Hobbs, D. (2003). Understanding the complex metallic element Mn. II. Geometric frustration in β -Mn, phase stability, and phase transitions. *Physical Review B*, 68, 014408.

Hägström, L. & Narayanasamy, A. (1982). Mössbauer study of the magnetic structure of FeP. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 30, 249-256.

He, J., M. Ice & Lavernia, E. J. (2000). Synthesis of nanostructured Cr₃C₂₋₂₅(Ni₂₀Cr) coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31, 555-564.

Höglin, V., Hudl, M., Sahlberg, M., Nordblad, P., Beran, P. & Andersson, Y. (2011). The crystal and magnetic structure of the magnetocaloric compound FeMnP_{0.5}Si_{0.5}. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 2434-2438.

Hu, Y., Zeng, L., Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S. & Chen, G. (2015). Spectral mapping of thermal conductivity through nanoscale ballistic transport. *Nature nanotechnology*, 10, 701.

Hu, Z., Fan, Y., Wu, Y., Yan, Q. & Chen, Y. (1995). A study on Fe-P-B ultrafine amorphous alloy particles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 140, 413-414.

Huber Jr, E. & Ridgley, D. (1964). Magnetic properties of a single crystal of manganese phosphide. *Physical Review*, 135, A1033.

I

Ibrir, M. (2011). Etude de couches amorphes et nanocristallines à caractère magnétique. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Aannaba-Algérie.

Ido, H., Suzuki, T. & Iguchi, I. (1983). Nature of interatomic exchange interaction in $Mn_{1-x}Ti_xAs$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 31, 159-160.

Inoue, K., Shima, H., Fujita, A., Ishida, K., Oikawa, K. & Fukamichi, K. (2006). Temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy constants in the single variant state of L10-type FePt bulk single crystal. *Applied physics letters*, 88, 102503.

J

Jadhav, S. (2001). Magnetic properties of Zn-substituted Li-Cu ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 224, 167-172.

Janot, C. (1972). *L'effet Mössbauer et ses applications: à la physique du solide et à la métallurgie physique*. Masson.

Janot, C. (1976). Mössbauer effect and atomic diffusion: A critical survey and... one more interpretation. *Journal de Physique*, 37, 253-265.

Jesser, W., Shneck, R. & Gile, W. (2004). Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys. *Physical review B*, 69, 144121.

Jung, S., Do, J., Lee, D.-G., Lee, B.-J., Cha, G.-u. & Lee, S. (2014). Design of cost-effective Fe-based amorphous coating alloys having high amorphous forming ability by thermodynamic calculation. *Metals and Materials International*, 20, 577.

K

Kartout, S. (2013). Propriétés magnétiques et structurales du composé $Fe_{73,5}Si_{13,5}Nb_3B_9Cu_1$. (Doctorat), Université du 20 aout 55-Skikda-Algérie.

Kittel, C., McEuen P., & McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics*. Wiley New York.

Khadechi-Haj Khelifa, S. (2016). Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures isotopes de $Mn(Fe, Co)P$. Grenoble Alpes.

- Khartsev, S., Medvedeva, L. & Zavadskii, E. (1992). Magnetic phase transformations in nonstoichiometric iron phosphide. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 111, 189-198.
- Koike, K., Kusano, T., Ogawa, D., Kobayashi, K., Kato, H., Oogane, M., Miyazaki, T., Ando, Y. & Itakura, M. (2016). Modification of the Interface Nanostructure and Magnetic Properties in Nd-Fe-B Thin Films. *Nanoscale research letters*, 11, 33.
- Komogortsev, S. & Iskhakov, R. (2017). Law of approach to magnetic saturation in nanocrystalline and amorphous ferromagnets with improved transition behavior between power-law regimes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 440, 213-216.
- Kronmuller, H. (1979). Micromagnetism in amorphous alloys. *IEEE Transactions on Magnetism*, 15, 1218-1225.

L

- Lai, J., Zheng, Z., Huang, B., Yu, H., Qiu, Z., Mao, Y., Zhang, S., Xiao, F., Zeng, D. & Goubitz, K. (2018). Microstructure formation and magnetocaloric effect of the Fe₂P-type phase in (Mn, Fe)₂(P, Si, B) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2567-2573.
- Li, J., Jing, P., Zhang, X., Cao, D., Wei, J., Pan, L., Liu, Z., Wang, J. & Liu, Q. (2017). Synthesis, characterization and magnetic properties of NiFe_{2-x}Ce_xO₄ nanoribbons by electrospinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 425, 37-42.
- Liu, C., Rondinone, A. J. & Zhang, Z. J. (2000). Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe₂O₄ nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. *Pure and applied chemistry*, 72, 37-45.
- Liu, D., Huang, Q., Yue, M., Lynn, J., Liu, L., Chen, Y., Wu, Z. & Zhang, J. (2009a). Temperature, magnetic field, and pressure dependence of the crystal and magnetic structures of the magnetocaloric compound Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.8}Ge_{0.2}). *Physical Review B*, 80, 174415.
- Liu, D., Yue, M., Zhang, J., McQueen, T., Lynn, J. W., Wang, X., Chen, Y., Li, J., Cava, R. & Liu, X. (2009b). Origin and tuning of the magnetocaloric effect in the magnetic refrigerant Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.8}Ge_{0.2}). *Physical Review B*, 79, 014435.
- Liu, D., Zhang, Z., Zhou, S., Huang, Q., Deng, X., Yue, M., Liu, C., Zhang, J. & Lynn, J. W. (2016). A pathway to optimize the properties of magnetocaloric Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}Ge_y for magnetic refrigeration. *Journal of Alloys and Compounds*, 666, 108-117.

- Liu, H.-p., Andersson, Y., James, P., Satula, D., Kalska, B., Häggström, L., Eriksson, O., Broddefalk, A. & Nordblad, P. (2003). The antiferromagnetism of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{P}$, $x \geq 0.67$, compounds. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 256, 117-128.
- Lu, K. & Sui, M. (1995). Thermal expansion behaviors in nanocrystalline materials with a wide grain size range. *Acta metallurgica et materialia*, 43, 3325-3332.
- Lassri, H., Msieh, O., Touraghe, O., Yamkane, Z., Omari, N. & Bessais, L. (2011). Random anisotropy studies in amorphous Co–Er–B ribbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 28-30.
- Leitão, J. V., Vander Haar, M., Lefering, A. & Brück, E. (2013). Magnetic and magnetocaloric exploration of Fe rich $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Ge})$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 344, 49-54.
- Leitão, J. V., Xinmin, Y., Caron, L. & Brück, E. (2012). Magnetostructural study of the $(\text{Mn,Fe})_3(\text{P,Si})$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 520, 52-58.
- Loudghiri, E., Belayachi, A., Hassanain, N., Touraghe, O., Hassini, A. & Lassri, H. (2007). Magnetic phase transition in ferromagnet $\text{Co}_{100-x}\text{Er}_x$ ($x= 55, 65$) with random anisotropy. *Physics Letters A*, 371, 504-507.
- Lutterotti, L. (2000). MAUD program, CPD, Newsletter (IUCr) No. 24. 2000.

M

- Maeda, Y. & Takashima, Y. (1973). Mössbauer studies of FeNiP and related compounds. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35, 1963-1969.
- Martin, C. R. (1996). Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chemistry of Materials*, 8, 1739-1746.
- Matsuda, M., Ye, F., Dissanayake, S. E., Cheng, J.-G., Chi, S., Ma, J., Zhou, H., Yan, J.-Q., Kasamatsu, S. & Sugino, O. (2016). Pressure dependence of the magnetic ground states in MnP. *Physical Review B*, 93, 100405.
- Maurer, M., M. Cadeville, M. & Sanchez, J. (1979). Electronic structure of dilute $\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9, 271.
- Mebrek, A., Alleg, S., Benayache, S. & Benabdeslem, M. (2018). Preparation and characterization of spinel type Zn_2TiO_4 nanocomposite. *Ceramics International*, 44, 10921-10928.

- Miao, X., Caron, L., Roy, P., Dung, N., Zhang, L., Kockelmann, W., De Groot, R., Van Dijk, N. & Brück, E. (2014). Tuning the phase transition in transition-metal-based magnetocaloric compounds. *Physical Review B*, 89, 174429.
- Miao, X. F., Caron, L., Gubbens, P. C. M., Yaouanc, A., Dalmas de Réotier, P., Luetkens, H., Amato, A., van Dijk, N. H. & Brück, E. (2016). Spin correlations in (Mn,Fe)₂(P,Si) magnetocaloric compounds above Curie temperature. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1, 147-151.
- Michalik, J., De Teresa, J., Blasco, J., Algarabel, P., Ibarra, M., Kapusta, C. & Zeitler, U. (2007). Temperature dependence of magnetization under high fields in Re-based double perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 506206.
- Molaei, M., Ataie, A., Raygan, S., Picken, S. & Tichelaar, F. (2012). The effect of heat treatment and re-calcination on magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ nano-composite. *Ceramics International*, 38, 3155-3159.
- Mondal, B. N., Basu Mallick, A., Nath, D. N. & Chattopadhyay, P. P. (2010). Effect of Mn on the Microstructure and Magnetic Properties in Cu-Fe-Co Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42, 517-523.
- Mondal, B., Basu Mallick, A., Nath, D. & Chattopadhyay, P. (2013). Solubility and magnetic properties enhancement in bi-phase nanostructure Cu-Fe-Mn alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341, 40-44.

N

- Nakai, Y. & Kunitomi, N. (1975). Magnetic Moment Distribution in bcc Fe-Mn Alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 39, 1257-1262.
- Néel, L. (1948). Relation entre la constante d'anisotropie et la loi d'approche à la saturation des ferromagnétiques. *Journal de Physique et le Radium*, 9, 193-199.
- Néel, L. (1954). Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *Journal de Physique et le Radium*, 15, 225-239.
- Neuweiler, A., Hofmann, B. & Kronmüller, H. (1996). Approach to magnetic saturation in manocrystalline and amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 153, 28-34.
- Nguyen, H. D. (2012). Moment formation and giant magnetocaloric effects in hexagonal Mn-Fe-P-Si compounds.

Nowosielecka, U., Pelka, R., Moszyńska, I., Guskos, N., Typek, J. & Żolnierkiewicz, G. (2017). Studies of magnetic properties of nanocrystalline iron of different sizes of nanocrystallites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 443, 324-333.

Nowotny, H. & Schubert, K. (1946). Zur Kenntnis des Systems Mangan (Eisen)-Zinn. Z. *Metallkd*, 37, 17-23.

Niculescu, V., Burch, T. & Budnick, J. (1983). A local environment description of hyperfine fields and atomic moments in $\text{Fe}_{3-x}\text{T}_x\text{Si}$ alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 39, 223-267.

Norman, M. R. (2015). Superconductivity with a Twist. *Physics*, 8, 24.

Nowosielecka, U., Pelka, R., Moszyńska, I., Guskos, N., Typek, J. & Żolnierkiewicz, G. (2017). Studies of magnetic properties of nanocrystalline iron of different sizes of nanocrystallites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 443, 324-333.

O

Okamoto, H. (1993). *Phase diagrams of binary iron alloys*. Asm Intl.

Ou, Z., Dung, N., Zhang, L., Caron, L., Torun, E. Van Dijk, N., Tegus, O. & Brück, E. (2018). Transition metal substitution in Fe_2P -based $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ magnetocaloric compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 730, 392-398.

Ou, Z., Zhang, L., Dung, N., van Eijck, L., Mulders, A., Avdeev, M., van Dijk, N. & Brück, E. (2013). Neutron diffraction study on the magnetic structure of Fe_2P -based $\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_{1.29}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ melt-spun ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 340, 80-85.

Ou, Z. Q., Zhang, L., Dung, N. H., Caron, L. & Brück, E. (2017). Structure, magnetism and magnetocalorics of Fe-rich $(\text{Mn,Fe})_{1.95}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 710, 446-451.

Oyama, S. T. (2003). Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides. *Journal of Catalysis*, 216, 343-352.

P

Paduani, C., Galvão da Silva, E., Perez-Alcazar, G. A. & McElfresh, M. (1991). Mössbauer effect and magnetization studies of $\alpha\text{-FeMn}$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 70, 7524-7531.

Paduani, C. & Da Silva, E. (1996). Electronic structure of disordered α -FeMn alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 161, 184-188.

Parr, J. G. (1952). X-ray Investigation of the Epsilon Phase in an Fe-Mn Alloy. *J. Iron and Steel Inst*, 171, 137.

Pérez Alcázar, G. A., Zamora, L. E., Tabares, J. A., Piamba, J. F., González, J. M., Greneche, J. M., Martinez, A., Romero, J. J. & Marco, J. F. (2013). Evidence of magnetic dipolar interaction in micrometric powders of the Fe₅₀Mn₁₀Al₄₀ system: Melted alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 327, 137-145.

Pękała, M., Oleszak, D., Jartych, E. & Żurawicz, J. (1999). Structural and magnetic study of crystalline Fe₈₀Ni₂₀ alloys with nanometer-sized grains. *Journal of non-crystalline solids*, 250, 757-761.

Polley, H. (1939). *Ann. d. Physik*, 36, 625.

R

Reis, M., Rubinger, R., Sobolev, N., Valente, M., Yamada, K., Sato, K., Todate, Y., Bouravleuv, A., Von Ranke, P. & Gama, S. (2008). Influence of the strong magnetocrystalline anisotropy on the magnetocaloric properties of MnP single crystal. *Physical Review B*, 77, 104439.

Rundqvist, S. (1961). X-ray investigations of Mn₃P, Mn₂P and Ni₂P. UPPSALA UNIV (SWEDEN).

Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2, 65-71.

Rundquist, S. (1962). *Binary transition metaal phosphides*.

S

Schumann, H. (1967). Die martensitischen Umwandlungen in kohlenstoffarmen Manganstählen. *steel research international*, 38, 647-656.

Sénateur, J., Fruchart, D., Boursier, D., Rouault, A., Montreuil, J. R. & Deyris, B. (1977). Analyse facteurs d'ordre des métaux de transition dans les phosphures et arséniures MM'P et MM'As. *Le Journal de Physique Colloques*, 38, C7-61-C7-66.

- Shen, T., Schwarz, R. & Thompson, J. (2005). Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials. *Physical Review B*, 72, 014431.
- Shirinyan, A. & Gusak, A. (2004). Phase diagrams of decomposing nanoalloys. *Philosophical Magazine*, 84, 579-593.
- Shirinyan, A. & Wautelet, M. (2004). Phase separation in nanoparticles. *Nanotechnology*, 15, 1720.
- Souilah, S., Alleg, S., Djebbari, C., Bensalem, R., & Suñol, J. J. (2012). Magnetic and microstructural properties of the mechanically alloyed Fe₅₇Co₂₁Nb₇B₁₅ powder mixture. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 766-772.
- Souilah, S., Alleg, S., Bououdina, M., Sunol, J. J. & Hlil, E. K. (2017). Magnetic and Structural Properties of the Nanostructured Cu₅₀Ni₅₀ Powders. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30, 1927-1935.
- Souilah, S. (2012). Propriétés magnétiques et stabilité thermique de l'alliage nanostructuré Fe₅₇Co₂₁Nb₇B₁₅. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.
- Sparchez, Z., Chicinas, I., Isnard, O., Pop, V. & Popa, F. (2007). Mechanical alloying of Ni₃Fe in the presence of Ni₃Fe nanocrystalline germs. *Journal of alloys and compounds*, 434, 485-488.
- Srivastava, B., Ericsson, T., Haggstrom, L., Verma, H., Andersson, Y. & Rundqvist, S. (1987). A Mossbauer study of the (Fe_{1-x}Mn_x)₂P system. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20, 463.
- Stern, M. & Geary, A. L. (1957). Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the electrochemical society*, 104, 56-63.
- Sumiyama, K., Kadono M., & Nakamura, Y. (1981). Metastable bcc Fe–Mn Alloys Produced by rf Sputtering. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 22, 686-690.
- Suryanarayana, C. (1995). Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders. *Intermetallics*, 3, 153-160.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46, 1-184.
- Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical alloying and milling*. CRC Press.

Suryanarayanan, R., Frey, C. A., Sastry, S. M., Waller, B. E., Bates, S. E. & Buhro, W. E. (1996). Mechanical properties of nanocrystalline copper produced by solution-phase synthesis. *Journal of Materials research*, 11, 439-448.

Sun, N., Ren, Z., Shen, L. Guo, J. & Si, P. (2017). Magnetic and magnetocaloric properties of $Mn_{0.98}Fe_{0.02}P_{1-x}As_x$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 598-603.

T

Tealdi, C., Ricci, M., Ferrara, C., Bruni, G., Quartarone, E. & Mustarelli, P. (2016). Electrochemical Study of $Na_2Fe_{1-x}Mn_xP_2O_7$ (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) as Cathode Material for Rechargeable Na-Ion Batteries. *Batteries*, 2, 1.

Tebib, W. (2009). Caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-8P élaboré par broyage haute énergie. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.

Tegus, O., Brück, E. & Zhang, L. (2002). Dagula; Buschow, KHJ; de Boer, FR. *Physica B: Condens. Matter*, 319, 174-192.

Thang, N. V., Dijk, N. H. V. & Brück, E. (2016a). Tuneable giant magnetocaloric effect in (Mn, Fe)₂(P, Si) materials by Co-B and Ni-B co-doping. *Materials*, 10, 14.

Thang, N. V., Miao, X. F., van Dijk, N. H. & Brück, E. (2016b). Structural and magnetocaloric properties of (Mn,Fe)₂(P,Si) materials with added nitrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 123-127.

Thanh, D. C., Brück, E., Tegus, O., Klaasse, J., & Buschow, K. (2007). Influence of Si and Ge on the magnetic phase transition and magnetocaloric properties of MnFe(P, Si, Ge). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, e1012-e1014.

Taghvaei, A., Ghajari, F., Markó, D. & Prashanth, K. (2015). Influence of milling time on microstructure and magnetic properties of Fe₈₀P₁₁C₉ alloy produced by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 395, 354-360.

Trémolet de Lacheisserie, É. (2000). Magnétisme: Matériaux et applications, tome II de Collection Grenoble Sciences. *EDP Sciences*.

Trung, N., Klaasse, J., Tegus, O., Thanh, D. C., Buschow, K., & Brück, E. (2009). Determination of adiabatic temperature change in MnFe(P, Ge) compounds with pulse-field method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, 015002.

V

Van Der Woude, F. & Sawatzky, G. (1974). Mössbauer effect in iron and dilute iron based alloys. *Physics Reports*, 12, 335-374.

Varret, F., & Teillet, J. (1986). Mosfit Program. Université du Maine, France.

Vincze, I. & Campbell, I. (1973). Mossbauer measurements in iron based alloys with transition metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 3, 647.

W

Wang, G. F., Zhao, Z. R., Song, L. & Tegus, O. (2013). Peculiar influence of Mn/Fe ratio on the magnetic and magnetocaloric properties of $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.6}Si_{0.25}Ge_{0.15}$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 554, 208-213.

Wang, K., Jiang, H., Wang, Y., Wang, Q., Ye, B. & Ding, W. (2016). Microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al–Si composite reinforced with TiCN nanoparticles. *Materials & Design*, 95, 545-554.

Wäppling, R., Häggström, L., Rundqvist, S., & Karlsson, E., (1971). Mössbauer study of phosphides containing iron. *Journal of Solid State Chemistry*, 3, 276-292.

Wäppling, R., Häggström, L., Ericsson, T., Devanarayanan, S., Karlsson, E., Carlsson, B. & Rundqvist, S. (1975). First order magnetic transition, magnetic structure, and vacancy distribution in Fe₂P. *Journal of Solid State Chemistry*, 13, 258-271.

Witusiewicz, V. T., Sommer, F. & Mittemeijer, E. J. (2003). Enthalpy of formation and heat capacity of Fe-Mn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34, 209-223.

Wu, D., Xue, S., Frenzel, J., Eggeler, G., Zhai, Q., & Zheng, H. (2012). Atomic ordering effect in Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ magnetocaloric ribbons. *Materials Science and Engineering: A*, 534, 568-572.

Wu, Y. & Han, M. (2016). Electrodeposited Fe-P nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide templates with controllable magnetic properties by thermal annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 783-789.

Y

Yamauchi, H., Watanabe, H., Suzuki, Y. & Saito, H. (1974). Magnetization of α -Phase Fe–Mn Alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 36, 971-974.

Yu, H. Y., Zhu, Z. R., Lai, J. W., Zheng, Z. G., Zeng, D. C. & Zhang, J. L. (2015). Enhance magnetocaloric effects in Mn_{1.15}Fe_{0.85}P_{0.52}Si_{0.45}B_{0.03} alloy achieved by copper-mould

casting and annealing treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 1043-1047.

Yang, W., Liu, H., Dun, C. , Zhao, Y., Dou, L. & Dou, L. (2012). Variations of the permeability with annealing conditions for Fe-based nanocrystalline alloys. *Materials & Design (1980-2015)*, 36, 428-431.

Yessik, M. (1968). The magnetic structure of Mn₂P. *Philosophical Magazine*, 17, 623-632.

Yu-Qing, W. & McMahon, C. (1987). Interaction of phosphorus, carbon, manganese, and chromium in intergranular embrittlement of iron. *Materials science and technology*, 3, 207-216.

Z

Zadorozhnyy, V. Y., Shahzad, A., Pavlov, M., Kozak, D., Chirkov, A., Zagrebin, D., Khasenova, R., Komarov, S. & Kaloshkin, S. (2017). Synthesis of the Ni-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 707, 351-357.

Zhang, H., Li, R., Xu, T., Liu, F. & Zhang, T. (2013). Near room-temperature magnetocaloric effect in FeMnPBC metallic glasses with tunable Curie temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 347, 131-135.

Zhao, Z., Liu, L., Zhang, S., Yu, T., Li, F. & Yang, G. (2017). Phase diagram, stability and electronic properties of an Fe–P system under high pressure: a first principles study. *RSC Adv.*, 7, 15986-15991.

Zahi, S., Hashim, M. & Daud, A. R. (2007). Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 177-182.

Zheng, P., Xu, Y., Wu, W., Xu, G., Lv, J., Lin, F., Wang, P., Yang, Y.-f. & Luo, J. (2017). Orbital-dependent charge dynamics in MnP revealed by optical study. *Scientific reports*, 7, 14178.

Zhigadlo, N. D., Barbero, N. & Shiroka, T. (2017). Growth of bulk single-crystal MnP helimagnet and its structural and NMR characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 1027-1034

Zhu, Y., Qin, Q. , Xu, F., Fan, F., Ding, Y., Zhang, T., Wiley, B. J. & Wang, Z. L. (2012). Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: In situ experiments. *Physical review B*, 85, 045443.

Effect of the Mn/Fe Ratio on the Microstructure and Magnetic Properties in the Powder Form $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ System

A. Brahimi¹ · S. Alleg¹ · Z. Yamkane² · H. Lassri² · J. J. Suñol³ · E. K. Hlil⁴

Received: 5 March 2017 / Accepted: 28 April 2017
© Springer Science+Business Media New York 2017

Abstract The structure, morphology, and magnetic properties of the mechanically alloyed iron manganese phosphides $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ with $0.15 \leq x \leq 0.75$ (Mn/Fe ratio = 0.17, 0.33, 0.66, and 3) have been studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectrometry, and BS1 and BS2 magnetometry. The powder form $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds exhibit multiphase structures that contain Fe(Mn)-type solid solution and Fe_2P -type, Mn_2P -type, Fe_3P -type, and MnP/FeP-type phosphides. The magnetization versus temperature reveals the existence of multiple magnetic phase transitions. The saturation magnetization, coercivity, and squariness M_r/M_s ratio values are discussed as a function of both the Mn content and the temperature. From the approach to saturation magnetization studies, several fundamental magnetic parameters were extracted. The local magnetic anisotropy constant K_1 was determined.

Keywords Mechanical alloying · $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds · Structure · Magnetic properties · Random magnetic anisotropy

1 Introduction

The high-energy ball milling or mechanical alloying (MA) process has received great attention for its wide range of applications, from cold welding, grain size control, synthesis of equilibrium and non-equilibrium materials, and mechanical coating. MA is a simple technique for the preparation of different types of alloys and compounds (amorphous, nanocrystalline, solid solutions, composites, and intermetallics) [1–8]. MA is a solid-state powder-processing method which consists of repeated phenomena of fracturing, cold soldering, and clustering of the powder particles in a high-energy ball mill. The heavy plastic deformation introduces a great amount of structural defects (vacancies, dislocations, grain boundaries, interstitials, triple defects, etc.) in the powder particles. The modified physical, chemical, mechanical, and magnetic properties in comparison to coarse grain counterparts' are mainly due to the reduction of the crystallite size down to the nanometer scale, the important fraction of atoms that are located in the grain boundaries, surfaces and interfaces as well as the structural defects.

Transition metal M_2P ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$) phosphides have attracted much attention due to their important phosphorescent, magnetic, electronic, and catalytic properties as well as to their large field of applications such as semiconductors, luminescent devices, electronic components, and hydro-processing catalysts [9–13]. Among the transition metal phosphides, the Fe_2P -based system is a candidate compound for magnetocaloric applications due to its relatively large saturation magnetization, first-order magnetic

✉ S. Alleg
safia.alleg@univ-annaba.dz

¹ Laboratoire de magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique, Université Badji Mokhtar Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algeria

² LPMMAT, Faculté des Sciences Ain Chock, Université Hassan II de Casablanca, B.P.5366 Maârif, Route d'El Jadida, km-8, Casablanca, Morocco

³ Departamento De Fisica, Universitat de Girona, Campus Montilivi, 17071 Girona, Spain

⁴ Institut NEEL, CNRS, Université Grenoble Alpes, 25 Rue des Martyrs BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France

phase transition, and readily tunable transition temperature with various substitutions [14–16]. The Fe–Mn–P-based system has the possibility of forming Fe(Mn, P) solid solution in addition to many phosphides such as Mn_3P , Fe_3P , Fe_2P , Mn_2P , MnP , and FeP . The $(\text{Mn, Fe})_2(\text{P, As})$ compounds are known for their good magnetocaloric properties such as small thermal hysteresis, high magnetic entropy change, and large adiabatic temperature changes [15–20]. Manganese compounds can be used as alternative materials for magnetic cooling since the 3d-metal-based compounds containing Mn atoms have relatively large magnetization values, and the exchange interactions between the magnetic moments are strongly dependent on the Mn–Mn distances. Consequently, they can be tuned by chemical pressure, magnetic field, and temperature [21]. The Mn/Fe element ratio of more than 1.2 leads to magnetic materials with stabilized phase formation and low thermal hysteresis [16]. In the hexagonal Fe_2P -type structure, space group $P\bar{6}2m$, the two transition metal atoms occupy different sites: Mn prefers the $3g$ site with five non-metal nearest neighbors at the pyramidal position, while Fe favors the $3f$ site at the tetrahedral position surrounded by four non-metal coordination atoms [17–19]. This leads to the appearance of strong and weak magnetism on the $3g$ and $3f$ sites, respectively. However, the non-metal element P occupies the $1b$ site at the $(0, 0, 1/2)$ position and the $2c$ site at the $(1/3, 1/3, 0)$ position [20].

The present paper is devoted to the preparation of powdered iron manganese $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ phosphides by MA in the composition range $0.15 \leq x \leq 0.75$ that corresponds to Mn/Fe ratios of 0.17, 0.33, 0.66, and 3. The effect of the Mn substitution for Fe on the structural, microstructural, morphological, and magnetic properties has been investigated by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy, and BS1 and BS2 magnetometry. Several fundamental magnetic parameters were deduced from the approach to saturation magnetization studies.

2 Experimental Details

Iron manganese $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ phosphides with $x = 0.15$, 0.25, 0.40, and 0.75 were prepared by planetary ball mill (Retsch PM 400/2) at 700 rpm, under argon atmosphere, from elemental Fe (99.7%), manganese (99.95%), and red phosphorus (99.9%) powders. The ball to powder weight ratio (BPR) was about 8/1, and the milling time was 24 h. The milling process was interrupted each 1/2 h for 1/4 h to prevent the excessive increase of the temperature inside the jars. The structure and phases were determined by X-ray diffraction (XRD) by means of a Brüker D8 Advance diffractometer in a $(\theta - 2\theta)$ Bragg Brentano geometry

using Cu– $K\alpha$ radiation ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056$ nm). The crystallite sizes, lattice strains, lattice parameters, and quantitative phase analysis were obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns with the MAUD program [22] which is based on the Rietveld method [23]. For quantitative phase analysis (QPA), the powder diffraction pattern is generated through the introduction of the Crystallographic Information File (CIF) of the constituents (solid solution and phosphides). The powder morphology was examined by a Zeiss DSM–960A scanning electron microscope (SEM) operating at a voltage of 20 kV and equipped with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) for the elemental composition determination. The magnetic measurements were performed using the BS1 and BS2 extraction-type magnetometers developed at Néel Institute for high and low temperatures, respectively. The local magnetic anisotropy constant K_1 as well as many fundamental parameters were deduced from the approach to saturation magnetization model.

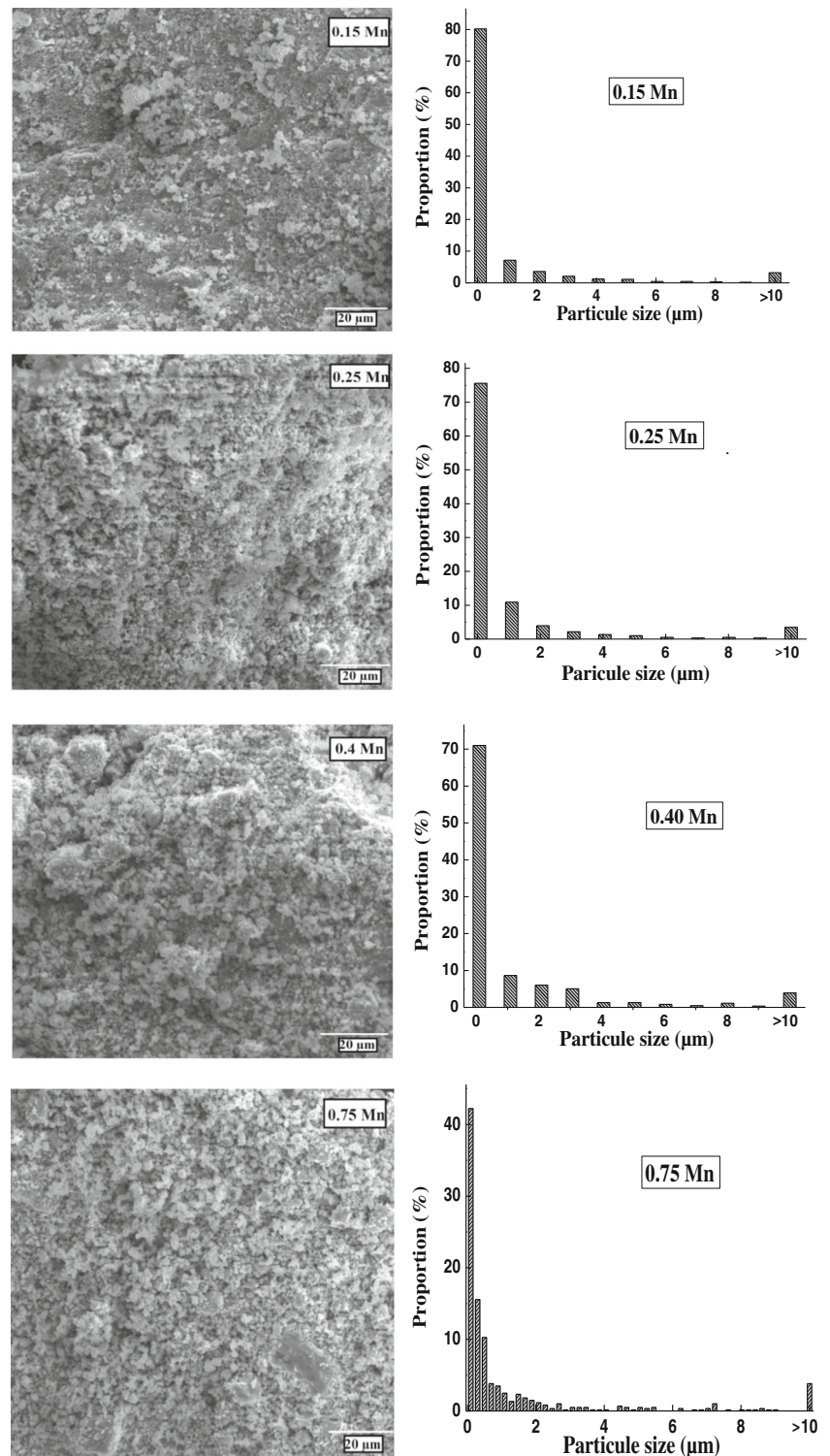
3 Results and Discussion

3.1 Morphology Analysis

During the MA process, the powder particles are subject to high-energy impact forces by the balls inside the vials that plastically deform the particles. Depending on the nature of the initial powders (brittle and/or ductile), the repeated fracturing, cold welding, agglomeration, and de-agglomeration give rise to a wide range of particle sizes and shapes. The morphology of the ball-milled $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders during 24 h (Fig. 1) reveals that the color of the powders becomes silver–gray with increasing manganese content and the shape of the particles becomes irregular. The particle size distribution shows that the majority of the powder particles have a size less than $1 \mu\text{m}$. This can be related to the manganese which is an extremely brittle and hard metal. Also, with the increase of the Mn content from 0.15 to 0.75, the maximum of the peak decreases from 80 to 42%, respectively, leading to a very narrow size distribution ($< 2 \mu\text{m}$).

The energy-dispersive X-ray spectrometry analysis reveals that each particle contains the starting Fe, Mn, and P elements and the product's composition is nearly similar to the intended one except that of 0.4 Mn where the relative deviation of the Mn content is about 30.7%. The obtained compositions are $(\text{Fe}_{83}\text{Mn}_{17})_2\text{P}$, $(\text{Fe}_{75.66}\text{Mn}_{24.34})_2\text{P}$, $(\text{Fe}_{72.3}\text{Mn}_{27.7})_2\text{P}$, and $(\text{Fe}_{26.1}\text{Mn}_{73.9})_2\text{P}$. The variation of compositions might be due to a less accurate control of the Fe/Mn ratio during the milling process, the mass loss of Mn, and/or the heterogeneity of the powder particles.

Fig. 1 SEM micrographs and particle size distribution of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds



3.2 Phase Analysis

The XRD patterns of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds are shown in Fig. 2. The effect of the heavy plastic deformation is evidenced by the enlargement of the diffraction peaks

which can be ascribed to the decrease of the crystallite size down to the nanometer scale and to the augmentation of the internal microstrains. The MA route introduces a great amount of lattice defects (vacancies, dislocations, grain boundaries, etc.) into the powder particles that leads to an

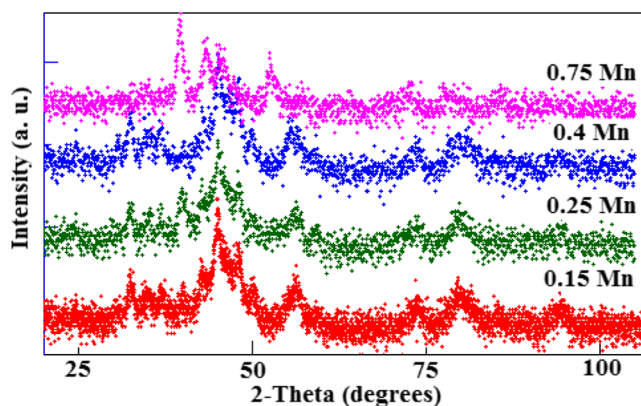


Fig. 2 XRD patterns of the mechanically alloyed $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds for 24 h

increase of the temperature inside the jars. Subsequently, the reaction between Mn, Fe, and P elemental powders occurs because the powder particles are highly activated. Also, the milling process enhances the mass transport mechanisms leading to more effective bonding of the powder particles. Accordingly, the non-equilibrium MA process gives rise to the formation of one multiphase region for all compositions instead of three single-phase regions [24, 25]. In the Mn-rich compound ($x = 0.75$), the XRD diffraction peaks shift towards small 2θ angles and the intensity of the Mn_2P -type peaks increases significantly. Accordingly, the XRD refinements (Fig. 3) were performed by introducing five phases: a body-centered cubic (bcc) Fe(Mn) solid solution (SS), space group $\text{Im}\bar{3}m$; hexagonal Fe_2P and Mn_2P -type phases, space group $P\bar{6}2m$; a tetragonal Fe_3P -type structure (Ni_3P prototype), space group $I\bar{4}$; and an orthorhombic MnP-type phosphide, space group Pnma . It is important to remember that the FeP compound has the orthorhombic MnP-type crystal structure (space group Pnma). The difficulty

in achieving single-phase samples might be explained by the extremely rich and complex phase diagram of the Fe–Mn–P system. For all compounds, the crystallite sizes are in the range 27–84 nm. The relative proportions of Fe(Mn)-type SS and Fe_2P -type structure diminish with increasing Mn content to about 12 and 10% for 0.15 and 0.75, respectively. Concurrently, the Mn_2P -type and Fe_3P -type relative fractions increase. Nonetheless, the proportion of MnP/FeP-type phosphide reaches a maximum value of about 34% for 0.4 Mn, and then drops to $\sim 25\%$ for 0.75 Mn. The relative phase's variation can be related mainly to the percentage of solute Mn atoms into the Fe lattice since the phosphorous content is nearly constant as revealed by EDX analysis. The diffusion process is enhanced by the presence of the crystalline defects (vacancies, grain boundaries, dislocations, etc.) as well as the low melting temperature of red phosphorus ($\sim 250^\circ\text{C}$). The non-equilibrium high-energy ball-milling process seems to be a simple route to produce phosphides at relatively low temperatures at the solid state compared to the conventional melting process where the product can be affected by the sublimation and the weight loss of the manganese. Crystalline defects and cell lattice distortions (Table 1) favor the formation of non-stoichiometric phosphides. It is known that the Goldschmidt radius and valence of Mn are higher than those of Fe. The excess valence electrons provided by Mn in the SS require vacancies for maintaining the ratio of electron to atom, leading to increased disorder. Such disorder and/or lattice distortion is introduced through the diffusion process by ball milling and disproportion incorporated by the enthalpies of mixing of P, Mn, and Fe during the alloy formation.

3.3 Magnetic Results

The magnetic properties depend sensitively on the metallurgical state (defects, phases, disorder/order, thermal history, etc.).

Fig. 3 Rietveld refinement of the XRD pattern of the $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{P}$ compounds

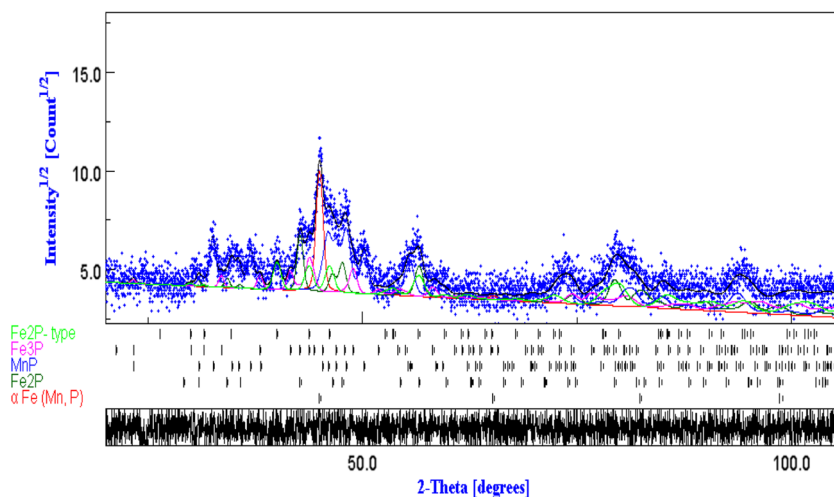


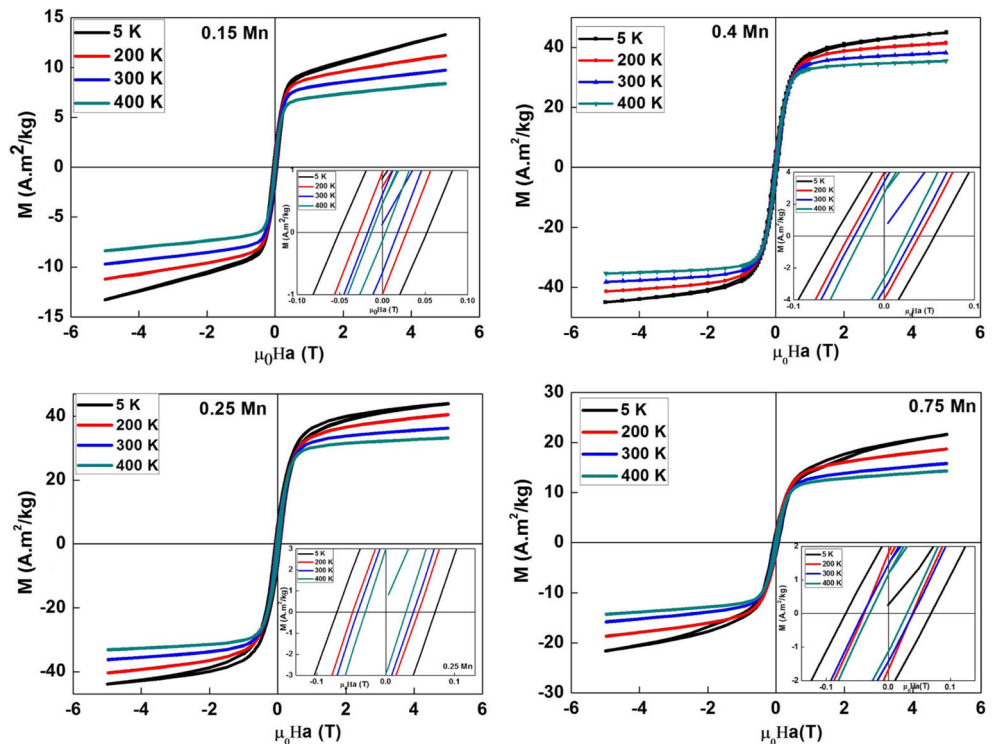
Table 1 Lattice parameters (a , b , and c), average crystallite size, $\langle L \rangle$, average microstrains $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, and phase's percentage of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders

Phases	Mn content	a (Å) $\pm 10^{-3}$	b (Å) $\pm 10^{-3}$	c (Å) $\pm 10^{-3}$	Δa (%)	Δc (%)	$\langle L \rangle$ (nm) ± 10	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) $\pm 10^{-3}$	Proportion (%) ± 2
Fe(Mn)-type SS	0.15	2.900	–	–	–	–	55	0.62	53
	0.25	2.845	–	–	–	–	50	0.44	36.7
	0.40	2.960	–	–	–	–	39	0.74	15.5
	0.75	2.890	–	–	–	–	65	0.16	12.0
Fe ₂ P-type	0.15	5.930	–	3.139	0.529	−9.22	70	0.66	18.6
	0.25	5.605	–	3.612	0.644	4.45	67	0.68	16.3
	0.40	5.833	–	3.482	0.596	0.69	67	0.88	13
	0.75	5.656	–	3.392	0.599	−1.9	50	1.45	10
Mn ₂ P-type	0.15	6.113	–	3.477	0.568	0.49	48	0.87	4
	0.25	6.056	–	3.415	0.563	−1.3	75	0.61	11.4
	0.40	6.135	–	3.613	0.588	4.42	79	1.24	17
	0.75	6.161	–	3.522	0.571	1.79	65	0.64	29.3
MnP-type	0.15	5.919	5.275	3.196	–	0.72	27	0.61	13.8
	0.25	5.819	5.206	3.132	–	−1.7	60	0.58	16.6
	0.40	5.926	5.354	3.205	–	0.1	60	0.67	33.9
	0.75	6.049	5.284	3.303	–	2.17	50	0.84	24.8
Fe ₃ P-type	0.15	8.637	–	4.425	0.512	−0.78	84	0.71	10.6
	0.25	8.987	–	4.328	0.481	−2.86	58	0.39	19.0
	0.40	9.103	–	4.417	0.485	−0.93	55	0.74	20.6
	0.75	8.918	–	4.350	0.487	−2.46	80	0.55	23.9

In the nanostructured materials, they can be influenced by the small volume, chemical composition, crystallite size, magnetic anisotropy, particle size and morphology as well

as the inter-atomic distances which changed the magnetic moment. The trend in magnetization saturation with the applied magnetic field suggests that the mechanically alloyed

Fig. 4 Hysteresis curves of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds at different temperatures. The inset shows the enlargement of the central part



powders (Fig. 4) exhibit different compartments with the Mn content due to the coexistence of antiferromagnetic (AFM), ferromagnetic (FM), and paramagnetic (PM) structures. The shape of a hysteresis curve is determined partly by the domain state which can be distinguished by the squareness ratio M_r/M_s and the coercivity, H_c . Figure 5 represents the variation of the saturation magnetization, M_s (Fig. 5a), squareness ratio M_r/M_s (Fig. 5b), and coercivity, H_c (Fig. 5c) as a function of Mn content for different temperatures. One observes that M_s decreases slightly with increasing temperature from 5 to 400 K for all compounds on the one hand, and reaches a maximum value for $x = 0.25$ and $x = 0.4$ on the other hand. The reduction of M_s can be attributed to the presence of non-magnetic atoms in the vicinity of iron ones and/or to the competition between the magnetic and nonmagnetic structures. In the small particle size, the structural distortions and consequent change in atomic distance reduce the magnitude of the saturation magnetization. Furthermore, the increase in electron transference from the $3p$ band of phosphorous to the $3d$ band of iron and/or manganese leads to the increase of the Fe–P and/or Mn–P coordinate numbers dropping thus the overall magnetic moment of the sample.

The M_r/M_s ratio values are lower than 0.14 (Fig. 5b). Accordingly, the samples are mostly multidomain (MD). Therefore, the change of magnetization can be accomplished simply by the translation of the domain wall, an energetically easy process. H_c increases with the Mn content and achieves a maximum value for $x = 0.25$. The increase of H_c can be caused by the pinning of magnetic domain walls by non-magnetic inclusions or highly anisotropic ferromagnetic particles. The main contribution to the H_c might arise from grain boundaries. The non-saturation of the magnetization in high fields (up to 5 T) and the relatively large H_c values mean that the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds can be classified as hard magnet at very low temperature (5 K).

The powder form $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds display multiple non-stoichiometric phases with different magnetic behaviors. Consequently, the magnetic transitions occur from either an AFM to FM phase or from FM to a PM state knowing that Mn_2P is AFM with a Néel temperature of $T_N = 103$ K [26], Fe_2P shows a magnetic transition from FM to PM state at a T_C in the range of 215–235 K [27–29], MnP undergoes AFM to FM transition at $T_N = 50$ K and FM–PM state at $T_C = 292$ K [30], and the occurrence of AFM in FeP was observed at 115 K [31]. The high temperature measurements of the magnetization were performed with the BS1 magnetometer in the temperature range 200–750 K under an applied magnetic field of 0.05 T as shown in Fig. 6. The drop in the magnetization below 530 K reflects the complicated magnetic phase diagram of the

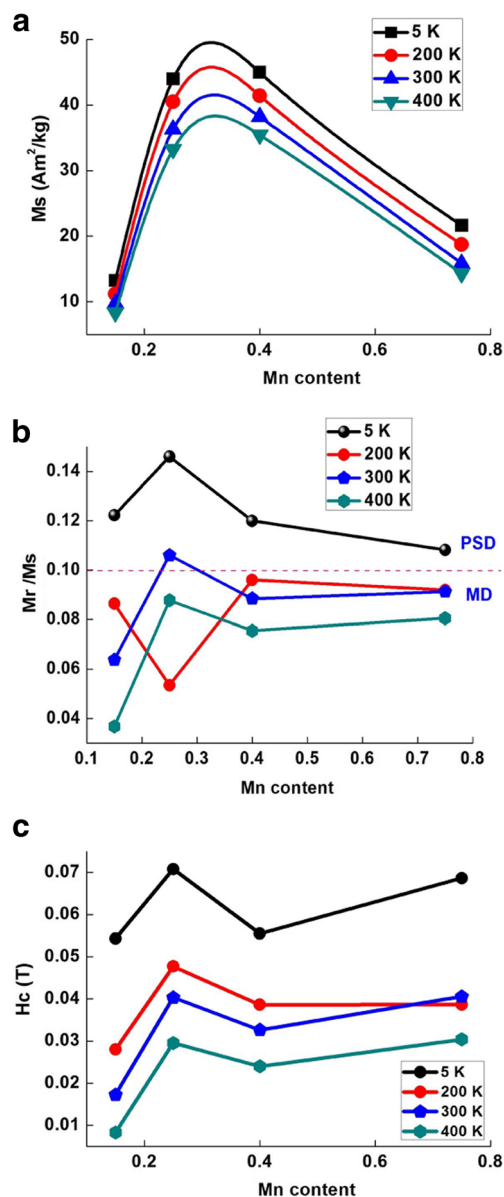
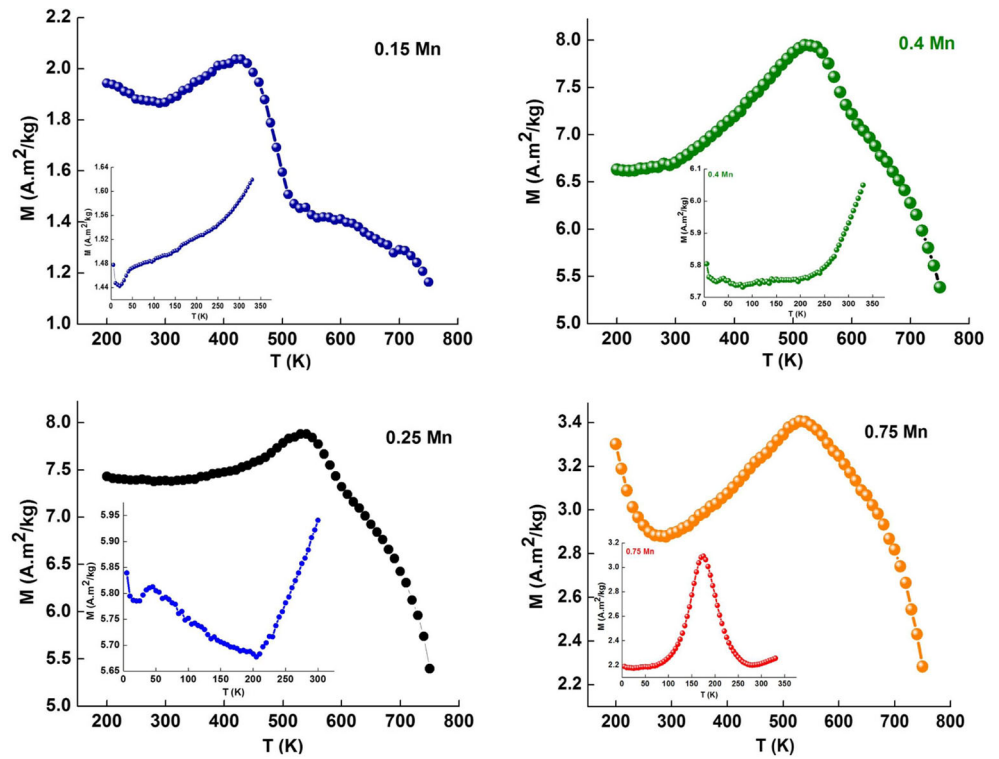


Fig. 5 Variation of the coercivity, H_c (a), saturation magnetization, M_s (b), and squareness ratio M_r/M_s (c) as a function of Mn content. The insets show the temperature dependence, H_c , M_s , and M_r/M_s

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds. Figure 7 displays details on the normalized AFM–FM transition, demonstrating the increase in T_N above $x = 0.15$ Mn. The decrease in magnetization above T_N for all compounds can be linked to the FM–PM transition. The Fe(Mn) SS exhibits different T_C of about 490.8, 582, 570, and 580 K for 0.15, 0.25, 0.4, and 0.75 Mn, respectively. Such a variation might be linked to the composition changes. The small peaks that are observed in the derivative curves dM/dT (not shown here) in the temperature range 600–680 K might be ascribed to the T_C of non-stoichiometric Fe_3P -type phosphide.

Fig. 6 Temperature dependence magnetization $M-T$ of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds measured under a magnetic field of 0.05 T



The low temperature measurements of the magnetization were performed with the BS2 magnetometer in the temperature range 0–330 K under an applied magnetic field of 0.05 T. The temperature dependence of the magnetization $M(T)$ reveals different compartments (inset in Fig. 6). The non-linear evolution of both transition temperature and overall magnetization with the change of the Mn content (Fig. 8) is indicative of the random occurrence of many phases in this system of compounds. Hence, a Mn-rich sample (0.75

Mn) exhibits a single and well-resolved peak with a maximum T_N of about 173 K. However, in the 0.15 Mn, 0.25 Mn, and 0.4 Mn samples, the magnetization-versus-temperature curves show a small peak at about $T_N = 43, 38,$ and 42 K, respectively, which could be attributed to the Néel temperature of the MnP-type phosphide ($T_N = 50$ K). The slight differences might be due to the non-stoichiometry. For 0.25 Mn, the magnetization decreases and exhibits a magnetic transition at about $T_C = 205$ K. The latter is slightly lower

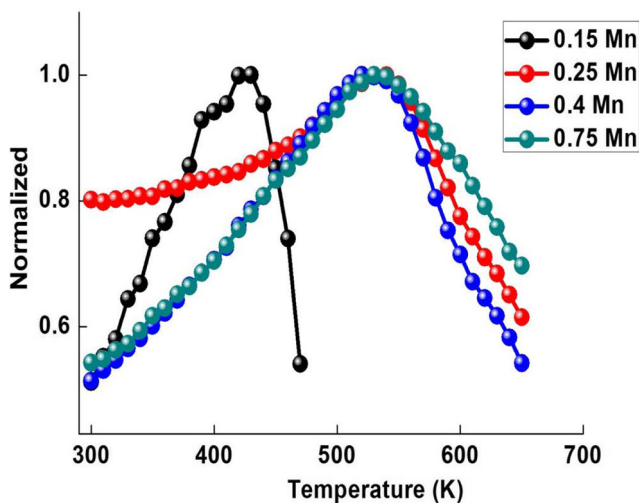


Fig. 7 Details on the normalized AFM-FM transition demonstrating the increase in T_N above $x = 0.15$ Mn

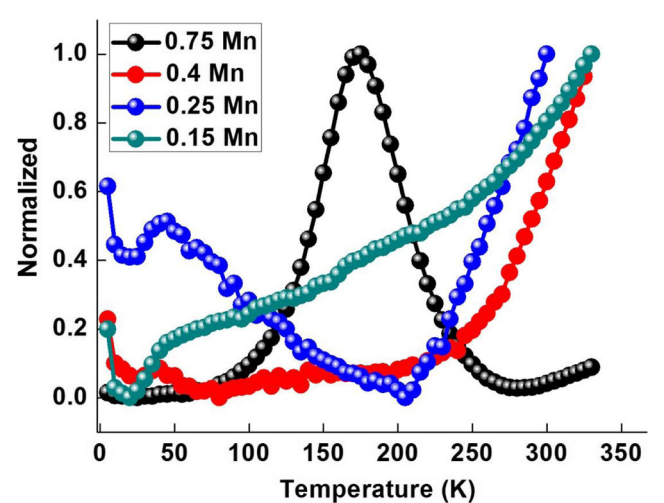


Fig. 8 Normalized temperature dependence magnetization at low temperatures

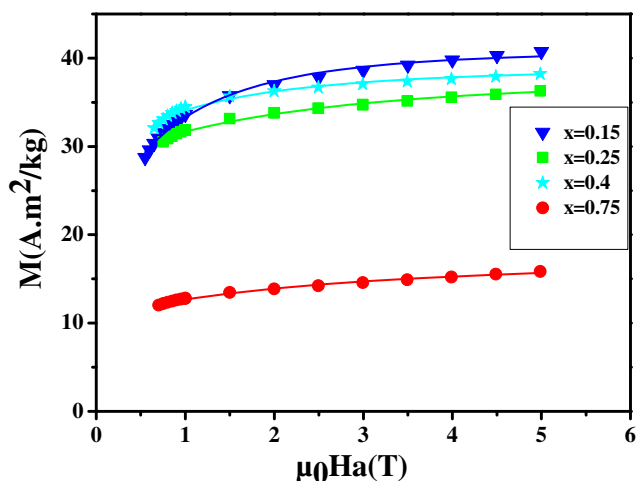


Fig. 9 Magnetization versus magnetic field of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders. The *solid lines* represent the fit to the experimental data, which are calculated from (1)

than that of the hexagonal Fe_2P -type phosphide. The deviation of the transition temperatures (T_N and T_C) from those of pure compounds can be attributed to the structural defects and non-stoichiometry. Indeed, impurities atoms, structural defects, and deviations from stoichiometry might affect T_C seriously.

3.4 Random Magnetic Anisotropy

The approach to saturation in the magnetization curves for nanocrystalline systems can be described using the following relation [32, 33]:

$$M(H) = M_0 \left(1 - \frac{a_{1/2}}{(H + H_u + H_{ex})^{1/2}} - \frac{a_2}{(H + H_u + H_{ex})} \right) \tag{1}$$

where H is the applied magnetic field, M_0 is the saturation magnetization, H_{ex} is the exchange field, and H_u is the coherent anisotropy field. The a_i coefficients ($i = 1/2, 2$) are linked to the amount of the different existing structural defects and intrinsic fluctuations. The first term $a_{1/2}/(H + H_u + H_{ex})^{1/2}$ can be originated from point-like defects, intrinsic magnetostatic fluctuations, or randomly distributed magnetic anisotropy [34], whereas

the $a_2/(H + H_u + H_{ex})^{1/2}$ term is associated with the magnetoelastic interaction of quasisdislocation dipoles. Figure 9 displays the magnetization curves near saturation for $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders with different concentrations of Mn ($x = 0.15, 0.25, 0.4, 0.75$) at 300 K. The points and solid lines represent the experimental data and theoretical fits obtained using (1), respectively. As shown in Fig. 9, (1) fits well the experimental data. The extracted parameters from the fits of (1) are listed in Table 2. One notes that the $a_{1/2}$ and a_2 coefficients are linked to the anisotropy field H_r and exchange field H_{ex} with the following formulas [35–37]:

$$a_{1/2} = \frac{H_r^2}{15H_{ex}^{3/2}} \tag{2}$$

$$a_2 = \frac{H_r^2}{15} = \frac{1}{15} \left(\frac{2K_1}{M_s} \right)^2 \tag{3}$$

K_1 is the random local anisotropy constant. Using the same model, H_{ex} can also be written as

$$H_{ex} = \left(\frac{a_2}{a_{1/2}} \right)^{2/3} = \frac{2A}{M_s R_a^2} \tag{4}$$

where R_a is the length over which the local anisotropy axis shows a correlation. One can notice that the anisotropy directions are considered to be randomly oriented above R_a where the short-range order occurs; A is the exchange constant which can be expressed using the following formula [38]:

$$A = \frac{x_{\text{Fe}} S_{\text{Fe}} k_B}{4(1 + S_{\text{Fe}}) r_{\text{Fe-Fe}}} \tag{5}$$

where x_{Fe} is the iron concentration, S_{Fe} is the Fe spin, k_B is Boltzmann’s constant, and $r_{\text{Fe-Fe}}$ is the interatomic Fe–Fe distance (2.5 Å). The terms H_{ex} , H_r , and K_1 were determined by using the extracted parameters $a_{1/2}$, a_2 , and M_0 from Table 2. Thus, the obtained values of H_{ex} and the constant exchange A allow determining R_a using the following relation:

$$R_a = \left(\frac{2A}{M_s H_{ex}} \right)^{1/2} \tag{6}$$

It can be seen from Table 3 that the random local anisotropy constant K_1 increases with increasing Mn content from $x = 0.15$ to $x = 0.25$, then decreases again at $x = 0.4$ and $x = 0.75$. The dimensionless parameter λ , which plays an

Table 2 Some magnetic parameters of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders: $a_{1/2}$, a_2 , H_{ex} , $H_u + H_{ex}$, H_r , and H_u

H_{ex} (kOe)	H_u (kOe)	$H_{ex} + H_u$ (kOe)	$a_{1/2}$ (kOe ^{1/2})	a_2 (kOe ²)	M_0 (emu/g)	Mn content
4.94	−3.13	1.81	7.27	80	39	0.15
9.77	−5.13	4.64	8.51	260	39.25	0.25
9.09	−6.61	2.48	2.55	70	38.5	0.4
12.23	−6.13	6.10	7.01	300	16	0.75

Table 3 The H_r , K_1 , λ , T_C , A , and R_a values for different Mn content in the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powder system

Mn content	H_r (kOe)	$K_1(10^5 \text{ erg/cm}^3)$	λ	T_C (K)	$A(10^{-7} \text{ erg/cm})$	R_a (nm)
0.15	34.64	3.88	2.55	606.5	0.74	5.97
0.25	62.44	6.5	2.33	592	1.21	12.3
0.40	32.40	3.54	1.30	590	1.93	4.91
0.75	67.08	2.98	2.00	651	4	21.1

important role in distinguishing between strong anisotropy ($\lambda > 1$) and weak anisotropy ($\lambda < 1$), was calculated:

$$\lambda = \left(\frac{2}{15}\right)^{1/2} \left(\frac{H_r}{H_{ex}}\right) \quad (7)$$

It is found that $\lambda > 1$ for the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds (Table 3), which corresponds to a ferromagnetic system with strong random anisotropy.

4 Conclusion

The influence of the Mn/Fe ratio on the microstructure, structure, morphology, and magnetic properties of the mechanically alloyed iron manganese $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ phosphides ($0.15 \leq x \leq 0.75$) was studied. The $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders do not exist as a single phase compound. The end product after 24 h of milling contains many phases such as Fe(Mn)-type SS and Fe_2P -type, Fe_3P -type, MnP/FeP-type, and Mn_2P -type phosphides. The temperature dependence of the magnetization reveals the existence of many phase transitions. According to the M_r/M_s ratio the samples are MD (< 0.1) except at $T = 5$ K where they are PSD (> 0.1). The approach to saturation magnetization studies reveals that the random local anisotropy constant K_1 decreases with increasing Mn content except for $x = 0.25$ where it increases. The $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system is ferromagnetic with strong random anisotropy at 300 K.

Acknowledgements The financial support from the Hubert-Curien “Maghreb” partnership PHC-Maghreb 15 MAG07, the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien, the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Marocain, and the Ministère des Affaires Etrangères et du Développement International français are gratefully acknowledged.

References

- Souilah, S., Alleg, S., Djebbari, C., Suñol, J.J.: *Mat. Chem. Phys.* **132**, 766–772 (2012)
- Azzaza, S., Hadeif, F., Chater, R., Abbas, H., Zerniz, N., Benmoussa, A., Bououdina, M.: *J. Supercond Nov. Magn.* **29**, 1583–1592 (2016)
- Alleg, S. In: Barker, J.M. (ed.) *Powder Engineering, Technology and Applications*, pp. 81–124. Nova Science Publishers, Inc. (2011)
- Dekhil, L., Alleg, S., Bououdina, M., Suñol, J.J., Greneche, J.M.: *Adv. Pow. Techn.* **26**(2), 519–526 (2015)
- Bensebaa, N., Loudjani, N., Alleg, S., Dekhil, L., Suñol, J.J., Alsae, M., Bououdina, M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 51–56 (2014)
- Azzaza, S., Alleg, S., Suñol, J.J.: *J. Therm. Anal. Calo.* **119**, 1037–1046 (2015)
- Bensebaa, N., Loudjani, N., Alleg, S., Dekhil, L., Suñol, J.J., Alsae, M., Bououdina, M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 51 (2014)
- Souilah, S., Alleg, S., Bououdina, M., Suñol, J.J., Hilal, E.K.: *J. Supercond Nov Magn.* doi:10.1007/s10948-017-4001-0
- Franco, V., Blasquez, J.S., Ingale, B., Conde, A.: *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 305–342 (2012)
- Oyama, S.T.: *J. Catal.* **216**, 343–352 (2003)
- Callejas, J.F., Read, C.G., Roske, C.W., Lewis, N.S., Schaak, R.E.: *Chem. Mater.* **28**(17), 6017–6044 (2016)
- Dutta, A., Pradhan, N.: *J. Phys. Chem. Lett.* **8**(1), 144–152 (2017)
- Kucernak, A.R.J., Naranammalpuram Sundaram, V.N.: *J. Mater. Chem. A* **2**, 17435 (2014)
- Thang, N.V., van Dijk, N.H., Brück, E.: *Materials* **10**, 14 (2017)
- Guillou, F., Yibole, H., Porcari, G., Zhang, L., van Dijk, N.H., Brück, E.: *J. Appl. Phys.* **116**, 063903 (2014)
- Thang, N., Miao, X., van Dijk, N., Brück, E.: *J. Alloys Compd.* **670**, 123–127 (2016)
- Koster, E., Turrell, B.G.: *Phys. Lett.* **39A**, 3 (1972)
- Dung, N.H., Zhang, L., Ou, Z.Q., Zhao, L., Van Eijck, L., Mulders, A.M., Avdeev, M., Suard, E., Van Dijk, N.H., Brück, E.: *Phys. Rev. B* **86**, 045134 (2012)
- Ou, Z.Q., Zhang, L., Dung, N.H., van Eijck, L., Mulders, A.M., Avdeev, M., van Dijk, N.H., Brück, E.: *J. Magn. Magn. Mat.* **340**, 80–85 (2013)
- Miao, X.F., Caron, L., Roy, P., Dung, N.H., Zhang, L., Kockelmann, W.A., de Groot, R.A., van Dijk, N.H., Brück, E.: *Phys. Rev. B* **89**, 174429 (2014)
- Tegus, O., Brück, E., Zhang, L., Dagula, Buschow, K.H.J., de Boer, F.R.: *Physica B* **319**, 174–192 (2002)
- MAUD program, www.ing.unitn.it/maud/
- Rietveld, H.M.: *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71 (1969)
- Fruchart, R., Roger, A., Senateur, J.P.: *J. Appl. Phys.* **40**, 1250–1257 (1969)
- Srivastava, B.K., Ericsson, T., Häggström, L., Verma, H.R., Andersson, Y., Rundqvist, S.: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 463–472 (1987)
- Yessik, M.: *Phil. Mag.* **17**, 623 (1968)
- Wäppling, R., Häggström, L., Rundqvist, S., Karlsson, E.: *J. Solid State Chem.* **3**, 276 (1971)
- Fujii, H., Hokabe, T., Kamigaichi, T., Okamoto, T.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 41 (1977)
- Lundgren, L., Tarmohamed, G., Beckman, O., Carlsson, B., Rundqvist, S.: *Phys. Scr.* **17**, 39 (1978)
- Huber, E.E. Jr., Ridgley, D.H.: *Phys. Rev. A* **135**, 1033 (1964)

31. Häggström, L., Narayanasamy, A.: *J. Magn. Magn. Mater.* **30**, 249–256 (1982)
32. Kronmüller, H.: *IEEE Trans. Magn.* **15**, 1218 (1979)
33. Loudghiri, E., Belayachi, A., Hassanain, N., Touraghe, O., Hassini, A., Lassri, H.: *Phys Lett. A* **371**, 504 (2007)
34. Neuweiler, A., Hofmann, B., Kronmüller, H.: *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, 28 (1996)
35. Chudnovsky, E.M., Saslow, W.M., Serota, R.A.: *Phys. Rev. B* **33**, 251 (1986)
36. Chudnovsky, E.M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **79**, 127 (1989)
37. Yamkane, Z., Lassri, H., Menai, A., Khazzan, S., Mliki, N., Bessais, L.: *J. Alloys Compd.* **584**, 352 (2014)
38. Lassri, H., Msieh, O., Touraghe, O., Yamkane, Z., Omari, N., Bessais, L.: *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 28 (2011)



Original Research Paper

X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry and thermal studies of the mechanically alloyed $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powdersS. Alleg^{a,*}, A. Brahim^a, S. Azzaza^a, S. Souilah^a, M. Zergoug^b, J.J. Suñol^c, J.M. Greneche^d^a Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides, Département de Physique, Université Badji Mokhtar Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algeria^b Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Cheraga Algiers, Algeria^c Dept. De Física, Universitat de Girona, Campus Montilivi, 17071 Girona, Spain^d Institut des Molécules et Matériaux du Mans, IMMM, UMR CNRS 6283, Université du Maine, Le Mans cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 March 2017

Received in revised form 2 October 2017

Accepted 7 November 2017

Available online 20 November 2017

Keywords:

Nanostructured powders

Mechanical alloying

 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system

X-ray diffraction

Mössbauer spectrometry

DSC

ABSTRACT

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ phosphide powders in the composition range $0.15 \leq x \leq 0.75$ have been mechanically alloyed and their structural, magnetic and thermal changes with composition have been investigated by means of X-ray diffraction, ^{57}Fe Mössbauer spectrometry, magnetization measurements and differential scanning calorimetry. The milling process induces changes in the crystal phase diagram of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system. The XRD results reveal the coexistence of a bcc Fe(Mn)-type, hexagonal (Fe_2P and Mn_2P -type), orthorhombic (MnP-type) and tetragonal Fe_3P -type structures for all compositions. The room temperature Mössbauer spectra confirm the formation of the Fe(Mn)-type, non-stoichiometric Fe_2P -type, FeP-type and Fe_3P -type structures. Saturation magnetization exhibits a comparable behavior to that of the average hyperfine magnetic field. The DSC scans show the existence of several endothermic and exothermic peaks in the temperature range (100–700) °C related to different phase transitions. The endothermic peak at about 582–589 °C can be related to the ferromagnetic/paramagnetic transition temperature (Curie temperature, T_C) of the Fe(Mn)-type structure.

© 2017 The Society of Powder Technology Japan. Published by Elsevier B.V. and The Society of Powder Technology Japan. All rights reserved.

1. Introduction

Ternary transition-metal phosphorous systems with a general formula $(\text{M}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{P}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$) have attracted much attention during the last decades owing to their interesting magnetic properties, structure, magneto-elastic phase transitions and magnetocaloric effect [1–6]. It has been reported that the solid solution systems $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}$ exhibit three single-phase regions, the $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}$, $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$, $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ and $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}$ exhibit two single-phase regions while the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ system has complete solid solutions and the lattice parameters vary anomalously with x [7]. The phase regions exhibit either the hexagonal Fe_2P -type structure or the orthorhombic Co_2P -type structure [8–10].

The hexagonal Fe_2P phosphide exhibits rich magnetic properties which are very sensitive to the external parameters such as pressure, concentration of alloying element, temperature and magnetic field. For example, the external pressure will reduce the lattice volume and the c/a ratio, and drive the magnetic structure

into non-collinear and antiferromagnetic states [11]. With increasing x in the non-stoichiometric Fe_{2-x}P compounds, the lattice constant and the Curie temperature (T_C) decrease slightly and rapidly, respectively. Therefore, the magnetic state transforms into a metamagnetic and/or antiferromagnetic state [12]. The large discrepancies as regards the T_C and the nature of the transition are due to the extreme sensitivity of the phase transition to the presence of vacancies and impurity atoms. In fact, the paramagnetic-ferromagnetic transition temperature is reported to be in the interval of 215–235 K, depending on the sample preparation conditions such as different crystal quality (stoichiometry or non-stoichiometry), amount of impurities, structural defects, etc. [13–16]. Fruchart et al. reported that the orthorhombic symmetry exists in the intermediate compositional range $0.31 \leq x \leq 0.62$ for the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system [7], while Srivastava et al. found the orthorhombic Co_2P -type structure in the composition range $0.26 < x < 0.68$ [17]. The orthorhombic and hexagonal structures are separated by very narrow two-phase regions. In the hexagonal-like Fe_2P structure, there are two nonequivalent metal atom sites in the unit cell named hereafter Fe(1) and Fe(2). The Fe(1) atoms are located at the corners of a distorted tetrahedron with four P atoms nearest neighbors, while the Fe(2) atoms occupy a site with

* Corresponding author.

E-mail address: safia.alleg@univ-annaba.dz (S. Alleg).

pyramidal-like symmetry surrounded by five P atoms [18]. Manganese atoms have the tendency to occupy the pyramidal sites. The non-stoichiometric Fe_{2-x}P compounds have the hexagonal-type structure with lattice parameters close to those of stoichiometric Fe_2P , so it is difficult to distinguish the pure compound from the non-stoichiometric from the crystallographic point of view.

Here we report on the preparation by mechanical alloying (MA) of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system with $x = 0.15, 0.25, 0.4,$ and 0.75 . The structural, magnetic and thermal characterizations were performed by means of X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry and differential scanning calorimetry. MA process is a simple technique for preparing equilibrium and non-equilibrium materials [19–25]. It is a solid-state powder processing technique involving repeated fracturing, cold welding, agglomeration and deagglomeration of blended powder particles in a high-energy ball mill. Work hardening and fracture arise from the plastically deformed powder particles by the force of the impact ball-powder-ball and/or ball-powder-vials. Therefore, one expects the formation of stoichiometric and non-stoichiometric structures, especially Fe_2P -type hexagonal structure.

2. Experimental details

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ phosphides with $x = 0.15, 0.25, 0.40$ and 0.75 were prepared by MA process from pure elemental powders of iron (purity 99.7%), manganese (purity 99.95%) and red phosphorus (purity 99.9%) in a planetary ball mill Retsch PM 400/2 under argon atmosphere at ambient temperature. The ball to powder weight ratio (BPR) was about 8/1, the rotation speed was 700 rpm and the milling time was 24 h. In order to avoid the excessive increase of the temperature inside the vials, the milling process was interrupted each $\frac{1}{2}$ h for $\frac{1}{4}$ h. Powder X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out using a Brüker D8 Advance diffractometer in a $(\theta-2\theta)$ Bragg Brentano geometry using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056$ nm). The microstructural and structural parameters, including lattice strains, crystallite sizes, lattice parameters and quantitative phase analysis were determined by the Rietveld refinement of the XRD patterns using the MAUD program [26] which is based on the Rietveld method [27]. The background of the XRD patterns was fitted using a 5th order polynomial function implemented in the software. The local ^{57}Fe environment was investigated by Mössbauer spectrometry in transmission geometry, at room temperature, by means of a conventional constant acceleration drive and a ^{57}Co source diffused in Rh matrix. The Mössbauer spectra were computer fitted using a least-squares MOSFIT program [28]. The isomer shift values are given with respect to $\alpha\text{-Fe}$ at 300 K. The proportions of the different Fe species were determined from their respective relative absorption areas, assuming the same values of the recoilless f Lamb-Mössbauer factor. Magnetic measurements were carried out at 300 K using a vibrating sample magnetometer MicroSense (VSM) under an applied magnetic field of 20 kOe. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out in a DSC Q2000 apparatus within the temperature range 50–700 °C at a continuous heating rate of 10 °C/min under argon atmosphere.

3. Results and discussion

3.1. Structure and phase formation

Fig. 1 displays the XRD patterns of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds as a function of the Mn concentration. The broadening of the diffraction peaks can be attributed to the reduction of the crystallites size down to the nanometer scale and the increase of the internal microstrains due the enhanced amount of crystalline

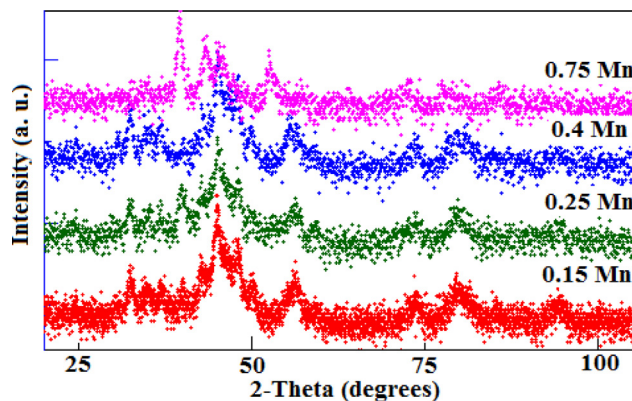


Fig. 1. XRD patterns of the ball milled $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ compounds for 24 h.

defects (vacancies, grain boundaries, dislocations, etc.) that are induced by the severe plastic deformation. The milling/alloying process involves a great amount of energy, induces an important concentration of lattice defects in the powder particles and increases the temperature inside the vials. Consequently, the powder particles are highly activated and this could result in the sublimation of the Mn atoms which can react either with Fe, P or both of them on the one hand. On the other hand, the mass transport mechanisms are enhanced during the milling process resulting in a more effective cohesion between the particles. This might explain the formation of one five-phases region instead of three single-phase regions as reported in the literature for the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system [17]. By increasing the Mn content up to 0.75, the XRD peaks shift toward small 2θ angles in addition to a significant increase of the main Mn_2P -type diffraction peak intensity. Consequently, the Rietveld refinements (Fig. 2) were performed by introducing five phases: bcc Fe(Mn)-type solid solution, named hereafter bcc Fe(Mn)-type SS, with space group $\text{Im}\bar{3}m$ and cell parameter $a_0 = 2.866$ Å; hexagonal Fe_2P -type structure with space group $P62m$ and lattice parameters $a_0 = 5.867$ Å, $c_0 = 3.458$ Å; Mn_2P -type structure with space group $P62m$ and lattice parameters $a_0 = 6.081$ Å, $c_0 = 3.460$ Å; tetragonal Fe_3P -type structure with space group $I4$ and lattice parameters $a_0 = 9.107$ Å, $c_0 = 4.460$ Å; orthorhombic MnP -type structure with space group Pnma and cell parameters $a_0 = 5.259$ Å, $b_0 = 3.173$ Å, $c_0 = 5.920$ Å. The microstructural and structural parameters including average crystallite size, (L) , lattice microstrains, $(\sigma^2)^{1/2}$, cell parameters and relative deviations are summarized in Table 1. One notes that the crystallite sizes are in the range of 27–84 nm, and are Mn content independent except those of the Fe_2P -type phosphide which decrease with increasing Mn concentration. The small crystallites are formed from the plastic deformation of the powder particles during milling and/or from the welding of small nanoparticles. Indeed, the nature of the starting powders (ductile/brittle) influences the mixing of the powder particles during the milling process. Powders of ductile materials can easily be plastic deformed under compressive loading, while those of brittle materials tend to resist the attrition and compressive forces. If the powder mixture contains both ductile and brittle particles, the hard particles might remain less deformed whereas the ductile particles tend to bind the hard particles together. Accordingly, the plastic deformation behavior of the phosphide phases might be affected by the manganese content because it is an extremely brittle and hard metal.

Fig. 3 displays the variation of the phase's relative proportions versus Mn ratio. The relative percentages of the bcc Fe(Mn)-type SS and the Fe_2P -type structure diminish from 53% to 12%, and from 18.6% to 10% for 0.15 and 0.75, respectively. Simultaneously, the

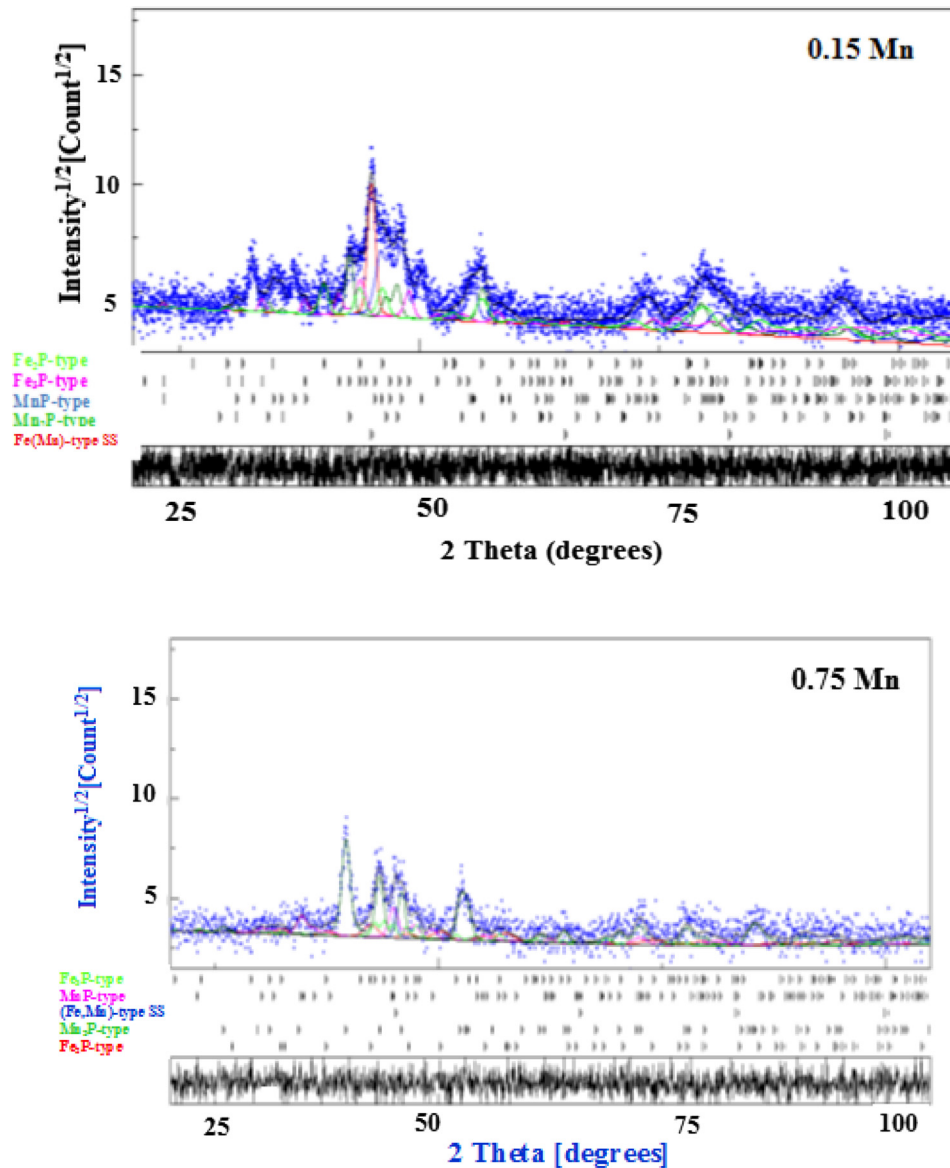


Fig. 2. Typical Rietveld refinements of the XRD patterns as a function of the Mn content.

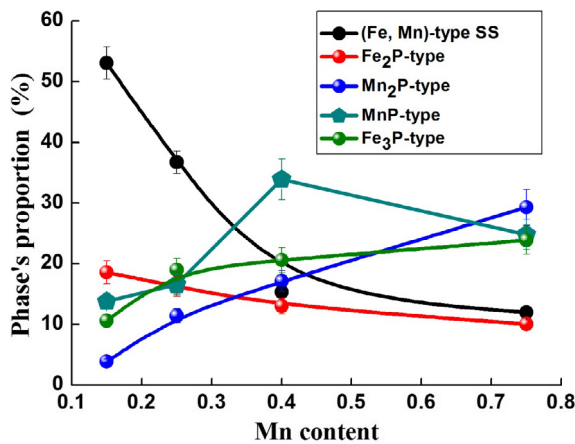
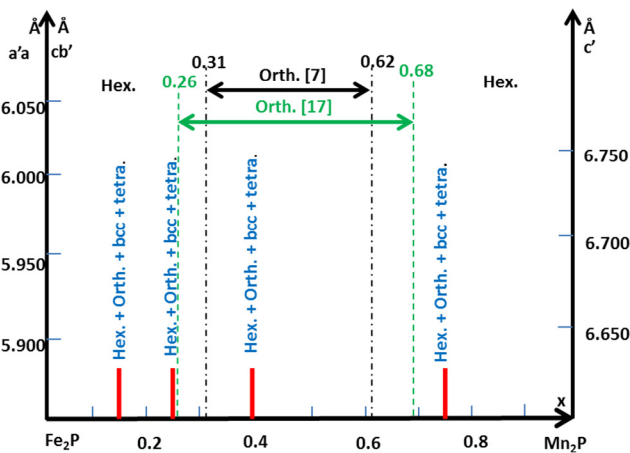
relative fractions of Mn_2P -type, MnP -type and Fe_3P -type phosphide phases augment. The relative proportion of the MnP -type phosphide reaches a maximum value of about 34% for 0.4 Mn, and then decreases down to about 25% for 0.75 Mn. Changes in the relative phase proportions can be linked mainly to both the movement and the amount of solutes Mn atoms into the Fe lattice since the phosphorous content remains nearly constant. For example, the formation of Fe_3P -type, Fe_2P -type and MnP -type phosphides can be related to their heats of formation which have been estimated at about -164.01 kJ/mol, -160.25 kJ/mol and -96 kJ/mol, respectively [29]. The mass transport through the diffusion process is enhanced by the presence of the crystalline defects (vacancies, grain boundaries, dislocations, etc.) that are caused by the milling process. According to the Mn-P equilibrium phase diagram [30], MnP and Mn_2P phosphides are formed at 1327 °C and 1147 °C, respectively. Hence, the MA non-equilibrium process, the low melting temperature of the red phosphorus (~ 250 °C) and its thermodynamic properties such as its combustion during an impact or a friction favor the formation of many phosphides, at the solid state, at relatively low temperature

knowing that the manganese is hard to melt. Consequently, the crystal phase diagram of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system is modified compared to that reported in the literature [7]. Fig. 4 shows the proposed crystal phase diagram. The main changes are principally induced by the ball milling which is a non-equilibrium process.

The lattice parameters of the obtained phases deviate from the equilibrium values of the perfect crystal. The differences can be correlated to changes in compositions and/or to the crumbling down of the crystal structure due to the introduction of a significant concentration of point defects. Different interfacial structures may induce different degrees of lattice distortion. Thus, the relative deviations of the lattice parameters from the standard values are important for all compositions and attain, for example, $\Delta a = 1.07\%$ and $\Delta c = 4.72\%$ for Fe_2P -type in composition $(\text{Fe}_{0.60}\text{Mn}_{0.40})_2\text{P}$, $\Delta a = -2.09\%$ and $\Delta c = -2.44\%$ for Fe_3P -type in composition $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{P}$. The increase of the $\text{Fe}(\text{Mn})$ -type SS cell parameter can be linked to the substitution of Mn for Fe atoms because $r_{\text{Fe}}(0.125 \text{ nm}) < r_{\text{Mn}}(0.140 \text{ nm})$. In addition, due to the small difference in size of the Fe and P atoms ($r_{\text{Fe}} = 0.125 \text{ nm}$, $r_{\text{P}} = 0.128 \text{ nm}$), P atoms simply replace Fe ones to give a substituent-

Table 1Lattice parameters (a, b and c), average crystallite size, $\langle L \rangle$, relative deviations (Δa , Δb and Δc) and average microstrains, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders.

Phases	x	a (Å) $\pm 10^{-3}$	b (Å) $\pm 10^{-3}$	c (Å) $\pm 10^{-3}$	Δa (%)	Δb (%)	Δc (%)	$\langle L \rangle$ (nm) ± 10	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) $\pm 10^{-3}$
Fe(Mn)-type SS	0.15	2.900	–	–	7.68	–	–	55	0.62
	0.25	2.845	–	–	–0.73	–	–	50	0.44
	0.40	2.960	–	–	3.27	–	–	39	0.74
	0.75	2.890	–	–	0.83	–	–	65	0.16
Fe_2P -type	0.15	5.930	–	3.139	1.07	–	–9.22	70	0.66
	0.25	5.605	–	3.612	–4.46	–	4.45	67	0.68
	0.40	5.833	–	3.482	–0.57	–	0.69	67	0.88
	0.75	5.656	–	3.392	–3.59	–	–1.9	50	1.45
Mn_2P -type	0.15	6.113	–	3.477	0.52	–	0.49	48	0.87
	0.25	6.056	–	3.415	–0.41	–	–1.3	75	0.61
	0.40	6.135	–	3.613	0.88	–	4.42	79	1.24
	0.75	6.161	–	3.522	1.31	–	1.79	65	0.64
MnP -type	0.15	5.275	3.196	5.919	0.3	0.72	0.72	27	0.61
	0.25	5.206	3.132	5.819	–1.0	–1.29	–1.7	60	0.58
	0.40	5.354	3.205	5.926	1.8	1.0	0.1	60	0.67
	0.75	5.284	3.303	6.049	0.47	4.09	2.17	50	0.84
Fe_3P -type	0.15	8.637	–	4.425	–5.16	–	–0.78	84	0.71
	0.25	8.987	–	4.328	–1.31	–	–2.86	58	0.39
	0.40	9.103	–	4.417	–0.004	–	–0.93	55	0.74
	0.75	8.918	–	4.350	–2.07	–	–2.46	80	0.55

**Fig. 3.** Evolution of the phases relative proportion in the ball milled $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$.**Fig. 4.** The crystal phase diagram of the powder form $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system.

tional bcc solid solution having similar lattice parameter as the α -Fe structure.

The unit cell volume variation (Fig. 5) is more important for the bcc Fe(Mn)-type SS and the tetragonal Fe_3P -type structure than that of the hexagonal structures Fe_2P -type and Mn_2P -type and the orthorhombic MnP -type structure. Such variations can be attributed to the local lattice distortions that are produced by the heavy plastic deformation during the milling process, the non-stoichiometry and the vacancies. Indeed, the unit cell dimensions decrease with decreasing Fe/P atomic ratio. The contraction might be caused by either metal/P substitution or the creation of metal vacancies. It is obvious that the orthorhombic MnP phase is denser than the hexagonal structures (Fe_2P -type and Mn_2P -type). This result is different from that obtained by Fruchart et al. [7] where it has been reported that the hexagonal phase is more dense than the orthorhombic one for $x = 0.62$. Those discrepancies can be related to the preparation method and conditions. Also, the orthorhombic MnP structure is FeAs-type [31]. According to Fruchart et al., the adoption of the Fe_2P -type or Co_2P -type structure is connected with the magnitude of the metal-metal interactions [7]. The c/a ratio (Fig. 6) varies greatly for the Fe_2P -type, slightly for the Mn_2P -type and remains nearly constant for the Fe_3P -type structure.

3.2. Mössbauer spectrometry results

^{57}Fe Mössbauer spectrometry is a useful method for examining the Fe environment through the quantitative evaluation of the local structure, composition changes and the distribution of iron atoms between non-equivalent metal positions. The phosphide phases exhibit different magnetic behavior. The non-homogeneity and off-stoichiometry might lead to considerable disagreement in crystal structures and magnetic transitions of phosphides.

The Mössbauer spectra of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system exhibit magnetic sextet and central paramagnetic doublet as illustrated in Fig. 7. Consequently, they were computer fitted by means of several components including doublets and sextets. The effect of Mn substitution for Fe is evidenced by the shape of the Mössbauer spectra, especially the central paramagnetic doublet, indicating changes of magnetic ordering due to non-metallic impurities that can be ascribed to the variation of lattice constants (Table 1). The central paramagnetic part consists of two doublets for $x = 0.15$, x

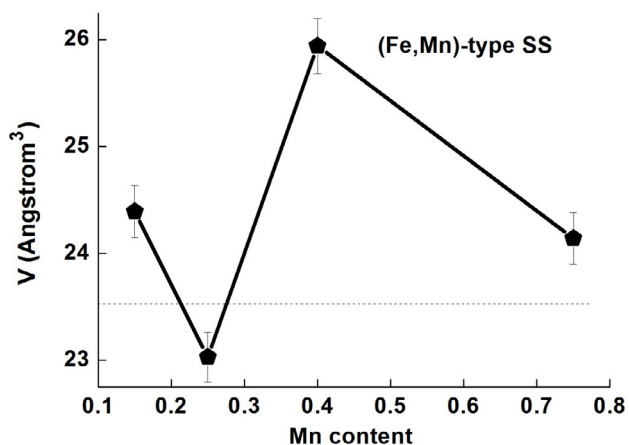
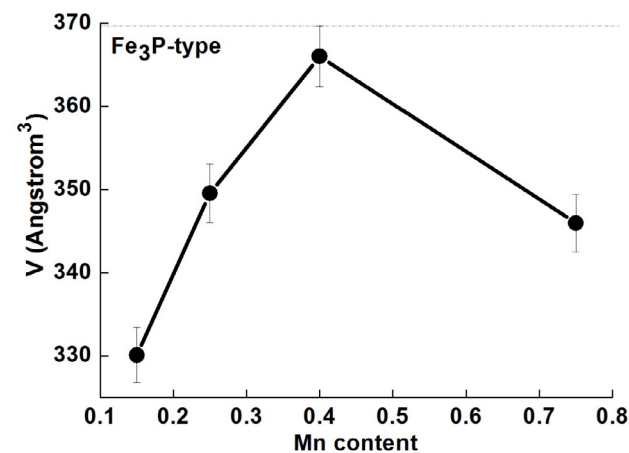
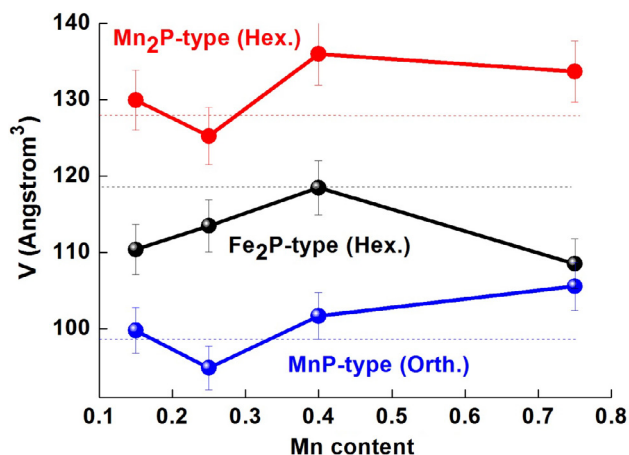


Fig. 5. Changes of the volume cell against Mn content in the product phases.

= 0.25 and 0.75 and one doublet for $x = 0.4$ Mn. Such behavior might be attributed to the iron atoms surroundings. Generally, the Mössbauer spectrum of the paramagnetic Fe₂P structure can be resolved into four absorption lines, two of which have a lower intensity than the remaining pair since there are two inequivalent Fe and P sites: a tetrahedral site (3f) denoted Fe(1) and a pyramidal site (3g) denoted Fe(2). Also, the two types of metal atoms have eight and ten transition-metal neighbors for Fe(1) and Fe(2) sites, respectively, and both tetrahedral and pyramidal sites are triple degenerate, the P-I 2c site is double degenerate, and the P-II 1b site is nondegenerate. Hence, the effect of substitution of Fe atoms leads to a volume (V) and c/a-ratio variations within the hexagonal

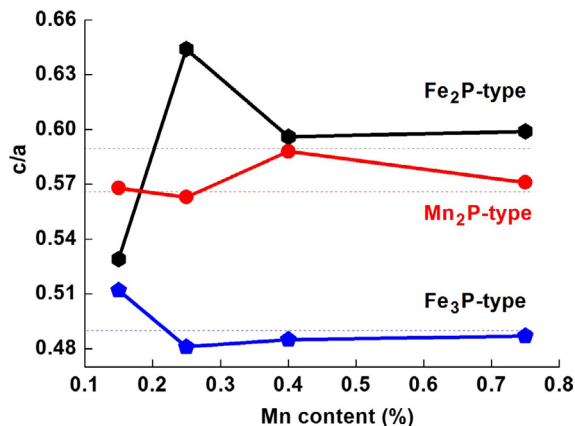


Fig. 6. Evolution of the c/a ratio as a function of the Mn content.

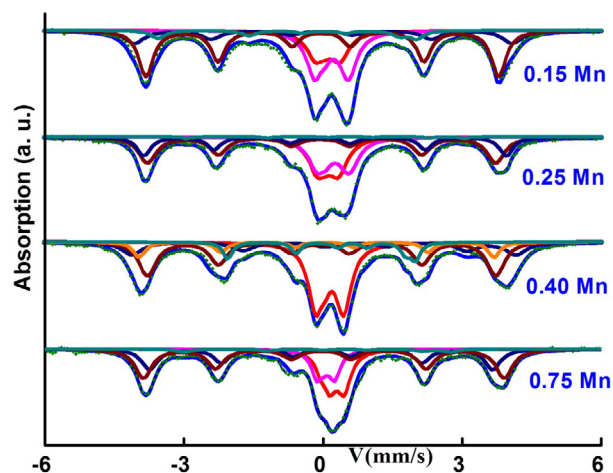


Fig. 7. Room temperature Mössbauer spectra as a function of the Mn content.

crystallographic phase. According to both the electronegativity and the size-factor, it should be noted that in the ternary (Fe_{1-x}Mn_x)₂P compounds, the pyramidal site is preferred by manganese and the tetrahedral site by iron atoms. Practically non-stoichiometric Fe_{2-x}P hexagonal type structures have lattice parameters close to those of the stoichiometric Fe₂P, thus it is difficult to distinguish the pure Fe₂P from Fe_{2-x}P compounds from the crystallographic structure. Nevertheless, Mössbauer studies permit a direct determination of the site preference of the solute M atom, since an iron atom in the tetrahedral position Fe(1) surrounded by phosphorous atoms may be assumed to give a single Mössbauer line or a double line with small splitting, while the iron atom in the pyramidal Fe(2) position is expected to show a quadrupolar doublet with large splitting [32]. According to the hyperfine parameters ($IS = 0.32$ m/s, $QS = +0.66$ mm/s) of the FeP phosphide [33], the doublet with large splitting can be assigned to the FeP-type phosphide (Table 2), while the doublets with small IS to iron atoms in the tetrahedral Fe(1) site.

The hyperfine parameters of both Fe₂P-type and FeP-type structures deviate from those of pure phosphides because of the structural distortions and non-stoichiometry. Different values of the isomer shift and quadrupole splitting were obtained for the Fe₂P-type structure in the mechanically alloyed Fe-8P ($IS = 0.36$ mm/s and $QS = 1.14$) [19], FePC ($IS = 0.35$ mm/s and $QS = 1.08$) [20] and FePCrC ($IS = 0.35$ mm/s and $QS = 0.78$) [21,22]. The hyperfine parameters of the bcc Fe(Mn)-type SS vary slightly with the Mn ratio (Table 3). The lower values of the hyperfine magnetic field

Table 2Hyperfine parameters of the paramagnetic components: the isomer shift, IS , the quadrupole splitting, QS , and the line width, Γ .

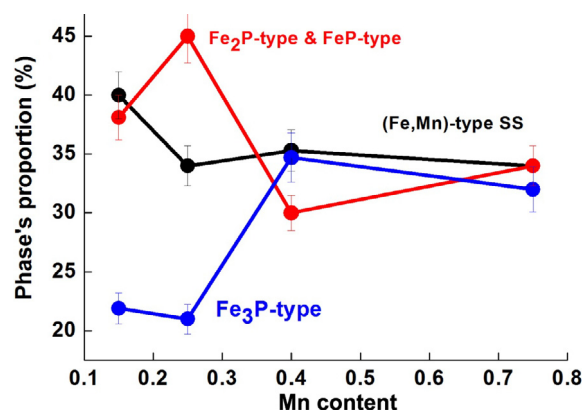
Mn content ± 0.02	Phase	IS (mm/s) ± 0.02	QS (mm/s) ± 0.02	Γ (mm/s) ± 0.02
0.15	Fe ₂ P-type	0.22	0.45	0.48
	FeP-type	0.31	0.65	0.44
0.25	Fe ₂ P-type	0.22	0.39	0.47
	FeP-type	0.34	0.60	0.49
0.40	FeP-type	0.27	0.52	0.41
0.75	FeP-type	0.395	0.327	0.36
	Fe ₂ P-type	0.198	0.31	0.30

Table 3Hyperfine parameters of the Fe(Mn)-type SS: the isomer shift, IS , the quadrupole shift, 2ϵ , the full width at half maximum, Γ , and the hyperfine field, B_{hf} .

Mn content ± 0.02	B_{hf} (Tesla) ± 0.8	IS (mm/s) ± 0.02	2ϵ (mm/s) ± 0.02	Γ (mm/s) ± 0.02
0.15	23.4	0.09	0.03	0.37
0.25	23.1	0.08	0.03	0.46
0.40	23.9	0.09	0.18	0.43
0.75	24.0	0.13	0.06	0.41

can be ascribed to the substitution of Fe atoms by Mn and/or P atoms. It is well established that the presence of one P atom in the vicinity of Fe one reduces the hyperfine magnetic field and increases the isomer shift by about 2 T and 0.1 mm/s, respectively [34]. Also, a Mn solute atom in the first and second nearest neighbor shells of the ⁵⁷Fe reduces the hyperfine magnetic field by 2.5 T and 1 T, respectively [35]. The increase of the isomer shift compared to that of pure α -Fe can be related to the dilated structure (Table 1). Depending on the Mn fraction, one notes the presence of at least one site of the Fe₃P-type structure. The decrease of IS values compared to those reported by Wappling et al. [36], can be explained by the increase of s-electron density in the contracted structure. This result is in good agreement with the reduced volume cell (Fig. 5b). For $x = 0.4$, the hyperfine parameters $B_{hf} = 12.4$ T and $IS = 0.41$ mm/s (Table 4) are different from those of Fe₃P-type but comparable to those of the Fe(1) site of Fe₂P phosphide at low temperature [37]. This result shows the complexity of the magnetic behavior in the ternary (Fe_{1-x}Mn_x)₂P system. The proportions of the different Fe species which were determined from their respective relative absorption areas are depicted in Fig. 8 as a function of Mn content. One observes that the relative absorption area of the Fe(Mn)-type SS decreases slightly between 0.15 and 0.25 Mn. Simultaneously, the relative area of the paramagnetic (PM) components Fe₂P-type and FeP-type increases (Fe_{2-x}P with $1 < x < 2$), while that of the Fe₃P-type remains constant. Above 0.25 Mn, the Fe(Mn)-type SS environment remains nearly constant. This can be ascribed to the solubility limit of the Mn atoms into the Fe lattice. Furthermore, the Fe₃P-type and Fe₂P-type/FeP-type relative absorption areas exhibit antagonist behavior (see Fig. 8).

The evolution of the average hyperfine magnetic field (Fig. 9), $\langle B_{hf} \rangle$, and average isomer shift (Fig. 10), $\langle IS \rangle$, can be associated to

**Fig. 8.** Variation of the phase's percentage versus the Mn content.

that of the Fe_{2-x}P-type ($1 < x < 2$) and Fe₃P-type structures, respectively. In fact, $\langle B_{hf} \rangle$ decreases with increasing the proportion of the paramagnetic FeP-type and Fe₂P-type areas. Furthermore, $\langle IS \rangle$ exhibits different behavior. It increases with increasing Mn content, reaches a maximum value of about 0.23 mm/s for $x = 0.4$, then decreases to about 0.17 mm/s for $x = 0.75$. Consequently, the magnetic behavior could be explained according to the Fe-P coordination number changes in the phosphides structure since the manganese atoms substitute the iron ones in the (Fe_{1-x}Mn_x)₂P system. Hence, the increase of the Fe-P coordination number might be related to the increase in electron transference from the 3p band of phosphorous to the 3d band of Fe, reducing thus the magnetic moment. This corroborates the increase of the average isomer shift

Table 4Hyperfine parameters of the Fe₃P-type phase: the isomer shift, IS , the quadrupole shift, 2ϵ , the line width, Γ , and the hyperfine magnetic field, B_{hf} .

Mn content ± 0.02	Phase, Site	B_{hf} (T) (± 0.8)	IS (mm/s) ± 0.02	2ϵ (mm/s) ± 0.02	Γ (mm/s) ± 0.02
0.15	Fe ₃ P, Site FeII	25.1	0.10	0.05	0.50
	Fe ₃ P, Site FeIII	17.1	-0.25	-0.79	0.37
0.25	Fe ₃ P, Site FeII	24.1	0.11	0.11	0.36
	Fe ₃ P, Site FeIV	23.6	0.07	-0.17	0.23
0.40	Fe _{3-x} P-type	12.4	0.41	-0.63	0.24
	Fe ₃ P, Site FeIV	22.8	0.11	-0.01	0.43
0.75	Fe ₃ P, Site FeIII	17.6	0.30	-0.57	0.4

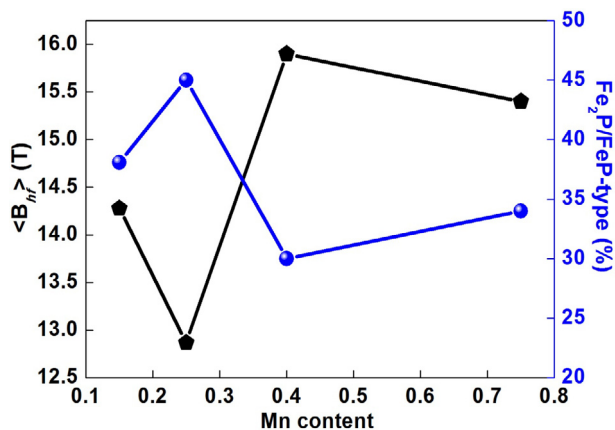


Fig. 9. The Evolution of the average hyperfine magnetic field, $\langle B_{hf} \rangle$, and Fe₂P/FeP-type relative area against the Mn content.

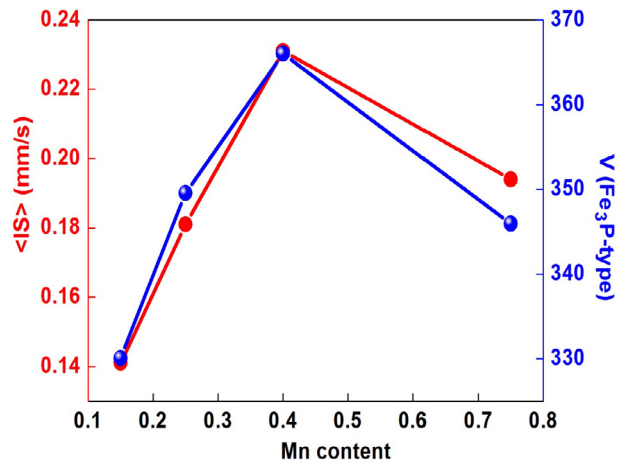


Fig. 11. The Evolution of the average isomer shift, $\langle IS \rangle$, and Fe₃P-type structure volume against the Mn content.

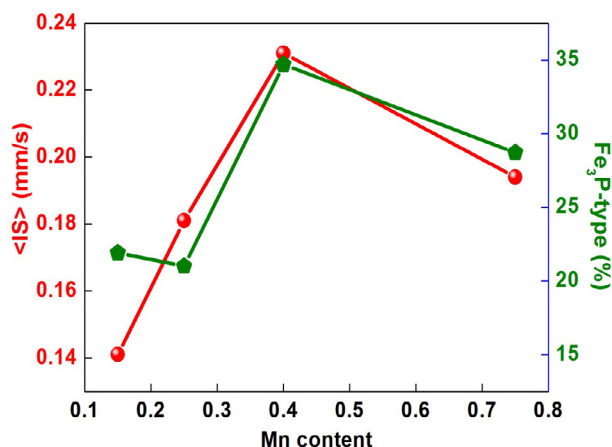


Fig. 10. The Evolution of the average isomer shift, $\langle IS \rangle$, and Fe₃P-type structure relative area versus the Mn content.

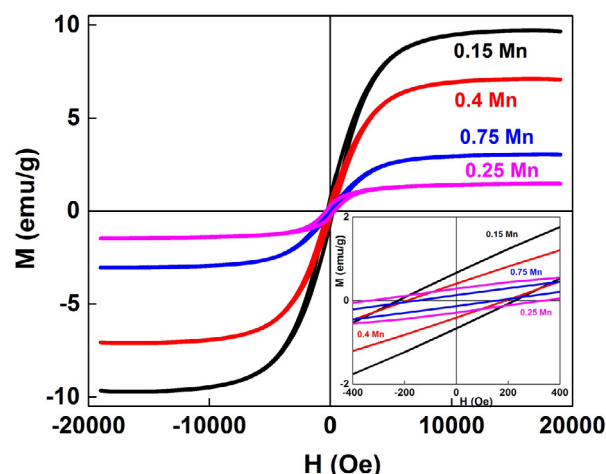


Fig. 12. Hysteresis curves of the (Fe_{1-x}Mn_x)₂P compounds at 300 K. The inset shows the enlargement of the central part.

up to $x = 0.4$. Also, the increment in the number of phosphorous atoms in the neighborhood of a given Fe atom leads to an increase of the 3d electron density at Fe atoms *via* charge transfer from the external iron s electrons (3s + 4s), originating a reduction of the effective s electron density at the Fe nuclei, thus increasing the isomer shift. Also, the variation of $\langle IS \rangle$ exhibits the same behavior as that of the Fe₃P-type structure volume *versus* the Mn concentration (Fig. 11).

3.3. Magnetic results

Fig. 12 displays the magnetization M as a function of the applied magnetic field for the (Fe_{1-x}Mn_x)₂P powders at 300 K. The inset is the zoom-in information at low fields. One observes a similar behavior with a sigmoidal and thin shape of the hysteresis loops for all the samples which suggests that they are ferromagnetically ordered at room temperature. The important difference in the magnitude of the magnetization can be related to the fact that the magnetic properties of the nanostructured materials can be influenced by the chemical composition, crystallite size, magnetic anisotropy, particles size, morphology, etc. Fig. 13 shows the variation of the saturation magnetization, M_s , and coercivity, H_c , as a function of the Mn content. Magnetization measurements confirm the Mössbauer spectrometry results. In fact, M_s exhibits a comparable behavior to that of the average hyperfine magnetic field

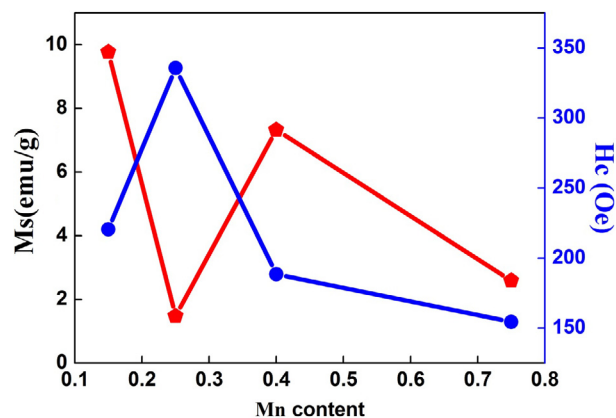


Fig. 13. Evolution of the saturation magnetization and coercivity as a function of the Mn content.

(Fig. 9) that corresponds to an opposite trend of the relative proportion of Fe₂P-type/FeP-type structures (Fig. 8). Also, the variation of M_s is similar to that of the unit cell volume of the (Fe, Mn)-type SS (Fig. 5). The very low values of M_s compared to that reported for

the ball milled pure Fe ($M_s = 215$ emu/g) [38] can be related to the increase of the Fe-P coordination number. A value of $M_s = 157.3$ emu/g was obtained in the ball milled Fe-6P-1.7C compound where the end product was a mixture of Fe_3P phosphide, Fe_3C carbide and Fe(P,C) SS [20]. The ball milled $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ compounds exhibit very complex magnetic behavior with the coexistence of different structures [39]. Fe_3P is ferromagnetic (FM) with $T_C = 692$ K [40], Mn_2P is AFM with a Néel temperature of $T_N = 103$ K [41], Fe_2P is ferromagnetic with T_C in the range of 215–235 K [13–16], MnP undergoes antiferromagnetic (AFM) to FM transition at $T_N = 50$ K and FM-PM state at $T_C = 292$ K [42] and FeP is AFM at 115 K [33]. The relatively higher values of H_C can be due to the pinning of magnetic domain walls by non-magnetic inclusions. Indeed, the maximum value was obtained for 0.25 Mn where the relative proportion of non-magnetic Fe_2P -type/ FeP -type structures is high. The magnetic hardness can be attributed to the structural heterogeneity of the samples, since the change in the chemical composition and the topological disorder can influence the magnetic properties.

3.4. Thermal analysis

Thermal properties determination of the materials represents an important step toward understanding the phase formation. When the sample undergoes a transformation (magnetic phase transition, glass temperature transition, recovery or recrystallization), it manifests through the appearance of endothermic and/or exothermic peaks indicating heat absorption/evolving that can be accurately measured by DSC. Fig. 14 displays the DSC scans of the $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ powders. One observes the existence of several endothermic and exothermic peaks that arise from the structural and microstructural states of the mechanically alloyed powders. For 0.15 Mn, 0.25 Mn and 0.4 Mn, the large exothermic peak in the temperature range of 200–470 °C can be attributed to the strain relaxation and recovery since the MA process induces many types of structural defects. However, the exothermic peaks at about 222 °C and 285 °C in the DSC scan of 0.75 Mn can be related to the formation of manganese oxides. The endothermic peak centered at about 582–589 °C (see the inset in Fig. 14) can be associated to ferromagnetic-paramagnetic transition temperature, Curie temperature T_C , of the Fe(Mn)-type SS. The spread in T_C is stoichiometric changes dependent, and T_C can be adjusted by changing the Mn/Fe ratio. It has been found that T_C decreases linearly with increasing the Mn concentration in the $(Fe_{1-x}Mn_x)_3P$ system [43].

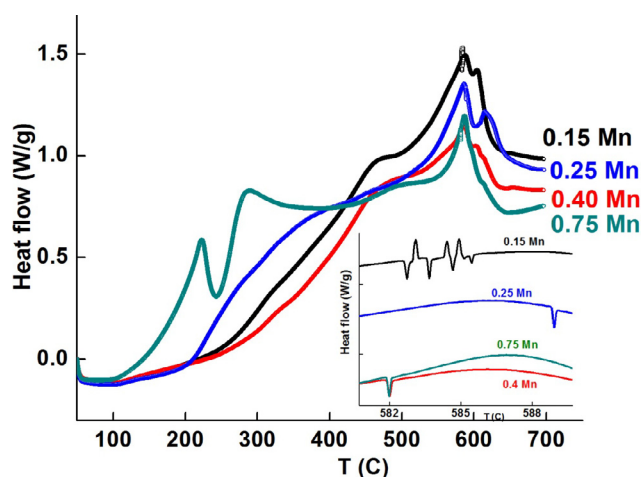


Fig. 14. DSC curves of the $(Fe_{1-x}, Mn_x)_2P$ powders. The inset shows the endothermic peaks.

4. Conclusion

$(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ phosphides with $0.15 \leq x \leq 0.75$ have been prepared in the powder form by MA. The non-equilibrium process leads to significant modifications in the phase diagram of the $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ system. The end product of the prepared powders is a mixture of Fe(Mn)-type SS, Fe_2P -type, Mn_2P -type, MnP-type and Fe_3P -type structures. The non-stoichiometry of the phosphide phases is evidenced by the volume changes versus Mn ratio. The site preference of the solute M atoms and the formation of Fe (Mn)-type SS, $Fe_{2-x}P$ -type ($1 < x < 2$) and Fe_3P -type phosphides are confirmed by the Mössbauer spectrometry results. The coercivity decreases with increasing the Mn content except for 0.25 Mn. The saturation magnetization variation with the Mn content is similar to that of $\langle B_{Hf} \rangle$. Different phase transitions are revealed by the DSC scans in the temperature range (100–700)°C. The ferromagnetic-paramagnetic transition (T_C) of the Fe(Mn)-type SS occurs at about 582–589 °C.

Acknowledgement

Financial supports from the Algerian Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique and Spanish MINECO projet MAT2016-75967-P are gratefully acknowledged.

References

- [1] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, J. Tobola, E.K. Hlil, P. Wolfers, R. Zach, Magnetocaloric effect in ternary metal phosphides $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) 358–360.
- [2] N. Thang, X. Miao, N. van Dijk, E. Brück, Structural and magnetocaloric properties of $(Mn, Fe)_2(P, Si)$ materials with added nitrogen, *J. Alloys Compd.* 670 (2016) 123–127.
- [3] X.F. Miao, L. Caron, P. Roy, N.H. Dung, L. Zhang, W.A. Kockelmann, R.A. de Groot, N.H. van Dijk, E. Brück, Tuning the phase transition in transition-metal-based magnetocaloric compounds, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 174429–174436.
- [4] F. Guillou, H. Yibole, G. Porcari, L. Zhang, N.H. van Dijk, E. Brück, Magnetocaloric effect, cyclability and coefficient of refrigerant performance in the MnFe(P, Si, B) system, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 063903–063911.
- [5] R. Zach, J. Tobola, B. Sredniawa, S. Kaprzyk, C. Casado, M. Bacmann, D. Fruchart, Magneto-elastic properties and electronic structure analysis of the $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ system, *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 322–327.
- [6] O. Beckman, L. Lundgren, in: K.H.J. Bushow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 6, North Holland, Amsterdam, 1991, p. 181, and references therein.
- [7] R. Fruchart, A. Roger, J.P. Senateur, Crystallographic and magnetic properties of solid solutions of the phosphides M_2P , $M = Cr, Mn, Fe, Co$, and Ni , *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1250–1257.
- [8] S. Rundqvist, P.C. Nawapong, Crystal structure refinement of some MnP-type phosphides, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1006–1008.
- [9] B. Carlsson, M. Golin, S. Rundqvist, Determination of the homogeneity range and refinement of the crystal structure of Fe_2P , *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 57–67.
- [10] H. Nowotny, K. Schubert, Zur Kenntnis des Systems Mangan (Eisen)-Zinn, *Z. Metallkd* 37 (1946) 17–23.
- [11] H. Fujiwara, K. Kadomatsu, K. Tahoma, H. Fujii, T. Okamoto, Pressure-induced magnetic transition in Fe_2P , *J. Magn. Magn. Mater.* 21 (1980) 262–268.
- [12] S.I. Khartsev, L.I. Medvedeva, E.A. Zavadskii, Magnetic phase transformations in nonstoichiometric iron phosphide, *J. Magn. Magn. Mater.* 111 (1992) 189–198.
- [13] H. Fujii, T. Hokabe, T. Kamigaichi, T. Okamoto, Magnetic properties of Fe_2P single crystal, *J. Phys. Soc. Jpn.* 43 (1977) 41–46.
- [14] L. Lundgren, G. Tarmohamed, O. Beckman, B. Carlsson, S. Rundqvist, First order magnetic phase transition in Fe_2P , *Phys. Scr.* 17 (1978) 39–48.
- [15] F. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, J.L. Soubeyrou, P. Wolfers, J. Tobola, S. Kaprzyk, S. Niziol, M. Mesnaoui, R. Zach, Crystallographic and magnetic properties of Fe_2P , *Ann. Chim. Sci. Mat.* 23 (1998) 177–180.
- [16] R. Wäppling, L. Häggström, T. Ericsson, S. Devanarayanan, E. Karlsson, B. Carlsson, S. Rundqvist, First order magnetic transition, magnetic structure and vacancy distribution in Fe_2P , *J. Phys. Suppl.* 12, C6 (1974) 597–601.
- [17] B.K. Srivastava, T. Ericsson, L. Häggström, H.R. Verma, Y. Andersson, S. Rundqvist, A Mössbauer study of the $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ system, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987) 463–472.
- [18] S. Chiba, Magnetic properties of iron phosphide Fe_2P , *J. Phys. Soc. Jpn.* 15 (1960) 581–585.
- [19] W. Tebib, S. Alleg, N. Bensebaa, F.Z. Bentayeb, J.J. Suñol, J.M. Grenèche, Structural characterization of nanostructured Fe-8P powder mixture, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 2029–2036.

- [20] L. Dekhil, S. Alleg, M. Bououdina, J.J. Suñol, J.M. Greneche, Phase transformations and magnetic properties of ball-milled Fe-6P-1.7C powders, *Adv. Pow. Techn.* 26 (2015) 519–526.
- [21] N. Bensebaa, S. Alleg, J.M. Grenèche, Phase transformations of mechanically alloyed Fe-Cr-P-C powders, *J. Alloys Compd.* 393 (2005) 194–203.
- [22] N. Bensebaa, S. Alleg, F.Z. Bentayeb, L. Bessais, J.M. Grenèche, Microstructural characterization of Fe-Cr-P-C powder mixture prepared by ball milling, *J. Alloys Compd.* 388 (2005) 41–48.
- [23] L. Dekhil, S. Alleg, J.J. Suñol, J.M. Greneche, X-rays diffraction and Mössbauer spectrometry studies of the mechanically alloyed Fe-6P-1.7C powders, *Adv. Pow. Techn.* 20 (2009) 593–597.
- [24] S. Azzaza, S. Alleg, J.J. Suñol, Microstructural characterization and thermal stability of the ball milled iron powder, *J. Therm. Anal. Calo.* 119 (2015) 1037–1046.
- [25] S. Alleg, S. Kartout, M. Ibrir, S. Azzaza, N.E. Fenineche, J.J. Suñol, Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying, *J. Phys. Chem. Sol.* 74 (2013) 550–557.
- [26] L. Lutterotti, MAUD version 2.55, <<http://maud.radiographema.com/>>.
- [27] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structure, *Crystallography 2* (1969) 65–71.
- [28] F. Varret, J. Teillet, Unpublished Mosfit program, Université du Maine, France.
- [29] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, in: *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys (cohesion and structure)*, vol. 1. North Holland, Amsterdam, 1989, p. 219.
- [30] H. Okamoto, *Bull. Alloys Phase Diagram* 11 (1990) 4.
- [31] H. Fjellvag, A. Kjekshus, Single crystal study of Mn_{0.8}Co_{0.2}P, *Acta Chem. Scand. A* 40 (1986) 634–636.
- [32] Y. Maeda, Y. Takashima, Mössbauer studies of FeNiP and related compounds, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 1963–1969.
- [33] L. Häggström, A. Narayanasamy, Mössbauer study of the magnetic structure of FeP, *J. Magn. Magn. Mater.* 30 (1982) 249–256.
- [34] M. Maurer, M.C. Cadeville, J.P. Sanchez, *J. Phys. F: Met. Phys.* 9 (1979) 271.
- [35] I. Vincze, I.A. Campbell, Mössbauer measurements in iron based alloys with transition metals, *J. Phys. F: Metal. Phys.* 3 (1973) 647–663.
- [36] R. Wäppling, L. Häggström, S. Rundqvist, E. Karlsson, Mössbauer study of phosphides containing iron, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 276–292.
- [37] R. Wäppling, L. Häggström, T. Ericsson, S. Devanarayanan, E. Karlsson, First order magnetic transition, magnetic structure and vacancy distribution in Fe₂P, *J. Solid State Chem.* 13 (1975) 258–271.
- [38] S. Azzaza, S. Alleg, H. Moumeni, A.R. Nemamcha, J.L. Rehspringer, J.M. Greneche, Magnetic properties of nanostructured ball milled Fe and Fe₅₀Co₅₀ alloy, *J. Phys.: Condens. Matter.* 18 (2006) 7257–7272.
- [39] A. Brahimi, S. Alleg, Z. Yamkane, H. Lassri, J.J. Suñol, E.K. Hlil, Effect of the Mn/Fe ratio on the microstructure and magnetic properties in the powder form (Fe_{1-x}Mn_x)₂P system, *J. Supercond. Nov. Magn.* (2017), <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4151-0>.
- [40] H. Liu, P. James, A. Broddefalk, Y. Andersson, P. Granberg, O. Eriksson, Structural and magnetic properties of (Fe_{1-x}Co_x)₃P compounds: experiment and theory, *J. Magn. Magn. Mater.* 189 (1998) 69.
- [41] M. Yessik, The magnetic structure of Mn₂P, *Phil. Mag.* 17 (1968) 623.
- [42] E.E. Huber Jr, D.H. Ridgley, Magnetic properties of a single crystal of manganese phosphide, *Phys. Rev. A* 135 (1964) 1033.
- [43] A. Broddefalk, P. James, Hui-Ping Liu, B. Kalska, Y. Andersson, P. Granberg, P. Nordblad, L. Häggström, O. Eriksson, Structural and magnetic properties of (Fe_{1-x}Mn_x)₃P (x<0.25), *Phys. Rev. B* 61 (2000) 413–421.