

ÉPREUVE DE TIPE - PARTIE D
----------------------------

**TITRE:    LES TERRES RARES :  
COMPOSITION ET UTILISATION**

Temps de préparation	2h 15
Exposé devant le jury	10 mn
Dialogue avec le jury	10 mn

**GUIDE POUR LE CANDIDAT:**

Le dossier comporte un texte de 11 pages présentant les terres rares et leurs principales applications et deux annexes.

**TRAVAIL PROPOSÉ AU CANDIDAT:**

Le candidat devra choisir dans sa présentation de valoriser un aspect plus particulier des terres rares (par exemple la composition/séparation ou une des applications citées) plutôt que d'effectuer une revue "catalogue" du texte proposé.

**CONSEIL GÉNÉRAUX POUR LA PRÉPARATION DE L'ÉPREUVE:**

\* Lisez le dossier en entier dans un temps raisonnable.

\* Réservez du temps pour préparer l'exposé devant le jury.

- Vous pouvez écrire sur le présent dossier, le surligner, le découper ... mais tout sera à remettre au jury en fin d'oral.
- En fin de préparation, rassemblez et ordonnez soigneusement TOUS les documents (transparents, etc.) dont vous comptez vous servir pendant l'oral, ainsi que le dossier, les transparents et les brouillons utilisés pendant la préparation. En entrant dans la salle d'oral, vous devez être prêts à débiter votre exposé.
- A la fin de l'oral, vous devez remettre au jury le présent dossier, les transparents et les brouillons utilisés pour cette partie de l'oral, ainsi que TOUS les transparents et autres documents présentés pendant votre prestation.

# LES TERRES RARES : COMPOSITION ET UTILISATION

## 5 1. Introduction

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares" (parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants). Dans la classification  
10 périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f (d'où le nom d'éléments 4f que leur donnent parfois les physiciens).

15

1 H				
3 Li	4 Be			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Figure 1 : position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique

Les lanthanides se trouvent toujours associés dans les minéraux, bien qu'en proportions assez variables. Ils sont, en outre, associés à l'yttrium, leur homologue situé au-dessus d'eux dans la  
20 colonne III A du tableau périodique, et au scandium dans la dénomination de *terres-rares*. Le thorium, qui fait partie des actinides, a des propriétés voisines des lanthanides et est souvent obtenu en même temps qu'eux.

La prédominance, dans les minéraux, soit des lanthanides légers, soit de l'yttrium et des lanthanides lourds, a conduit à subdiviser la famille en un "groupe cérique" (du lanthane au gadolinium) et un "groupe yttrique" (du gadolinium au lutétium). Néanmoins, la similitude des  
25 propriétés chimiques des lanthanides (trivalence uniforme en solution) a constitué longtemps l'obstacle majeur au développement de leur étude et de leur utilisation industrielle. C'est seulement avec le développement de l'industrie nucléaire et la mise au point de nouvelles techniques de

séparation (échanges d'ions, extraction par solvants) que les composés des lanthanides sont  
 30 devenus des produits chimiques plus courants. Les lanthanides sont alors considérés comme des  
 matériaux industriels importants par la spécificité de leurs caractéristiques, d'autant plus que leurs  
 minerais se sont révélés beaucoup plus abondants qu'on ne le supposait autrefois.

Les "terres rares", contrairement à leur dénomination, sont des éléments assez répandus: leur  
 concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016 %, c'est-à-dire aussi élevée  
 35 que celle du zinc, dix fois plus que celle du plomb, mille fois plus que celle de l'argent; l'élément  
 le plus abondant de la famille (environ le tiers), le cérium, se situe entre le cuivre et l'étain, les  
 deux plus rares, le thulium et le lutétium, entre le mercure et le cadmium. Mais, en raison de leur  
 grande dispersion à la surface du globe, leur relative abondance n'a été mise en évidence que  
 progressivement, au fur et à mesure que les méthodes de détection et d'analyse se sont  
 40 perfectionnées, et que la recherche de leurs minerais s'est développée. Les minéraux de  
 lanthanides sont très nombreux, parmi les principaux, citons les carbonates et fluorocarbonates, les  
 phosphates (monazite) et les silicates. La production annuelle mondiale de lanthanides, exprimée  
 en oxydes, s'est élevée, en 2000, à environ 50 000 tonnes, venant principalement des États-Unis et  
 de Chine.

45 Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de  
 leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe  
 (électronique, télévision, magnétisme, catalyse).

## 2. Composition des minerais

50 Partant de matières premières de composition généralement très complexe, les opérations  
 qui permettent d'obtenir les différents lanthanides sous forme de produits purs sont longues et  
 délicates. On peut y distinguer trois étapes successives : **le traitement des minerais, l'isolement  
 du groupe des terres rares et la séparation des éléments du groupe.** C'est la maîtrise de ces  
 procédés de transformation qui a permis le développement des différentes applications.

55 Les opérations commencent toujours par une concentration mécanique puis des appareils à triage  
 gravimétrique en courant d'air sont mis en œuvre. L'attaque chimique des minerais peut se faire  
 soit par un acide fort (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique), soit par une solution alcaline (soude  
 ou carbonate). Ces deux modes d'attaque conviennent bien pour les fluorocarbonates, les  
 phosphates et les silicates. Après la décomposition des minerais, les lanthanides, mis en solution,  
 60 sont séparés des éléments étrangers qui les accompagnent par diverses réactions de **précipitation**,  
 exploitant l'insolubilité des hydroxydes, fluorures, oxalates, phosphates ou sulfates doubles  
 alcalins. Cette dernière opération permet de réaliser un premier fractionnement grossier entre  
 lanthanides légers et lanthanides lourds.

Dans le procédé d'*attaque alcaline*, mis au point par l'industrie française, le minerai

65 (monazite ou xénotime) est pulvérisé et chauffé vers 150°C avec une lessive de soude concentrée, généralement en autoclave. Le produit de réaction est repris par l'eau et les hydroxydes de terres rares et de thorium sont séparés par décantation et filtration de la solution. On sépare le thorium des lanthanides soit par dissolution sélective de ces derniers par l'acide chlorhydrique, soit par précipitation basique après dissolution nitrique de l'ensemble. Les deux techniques donnent  
70 directement un précipité d'hydroxyde de thorium (et d'uranium) contenant très peu de lanthanides, et une solution de lanthanides exempte de thorium, ce qui constitue l'avantage principal de l'attaque alcaline par rapport à l'attaque sulfurique.

75 Quelle que soit la méthode utilisée pour la séparation du groupe des terres rares, on obtient finalement une solution (ou un précipité) contenant à la fois le mélange des lanthanides, leur homologue léger l'yttrium et parfois aussi le scandium;

### Séparation des terres rares

80 La séparation des lanthanides les uns des autres reste encore à l'heure actuelle un problème difficile du point de vue économique malgré l'efficacité des techniques d'échanges d'ions et d'extraction par solvants; cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que quelques-uns d'entre eux seulement trouvent des applications. Certains lanthanides peuvent toutefois être séparés dans de bonnes conditions par des opérations chimiques dites "classiques". Il s'agit, d'une part, des éléments pouvant prendre des  
85 valences différentes de 3 et, d'autre part, de ceux qui sont particulièrement abondants dans les mélanges naturels. Les premiers peuvent être isolés par des *méthodes d'oxydation ou de réduction sélective* tandis que les seconds peuvent être extraits, du moins partiellement, par les *méthodes de fractionnement* (précipitation ou cristallisation).

90 **L'oxydation sélective** s'applique de façon parfaite à la séparation du cérium qui existe à l'état tétravalent tandis que **la réduction sélective** concerne l'euporium, élément peu abondant mais très recherché qui existe sous forme divalente. L'euporium divalent, dont le comportement chimique est analogue à celui des alcalino-terreux, est précipité sous forme de sulfate puis récupéré en lavant le précipité par une solution oxydante acide. L'utilisation d'amalgames de métaux alcalins permet  
95 la réduction de l'euporium, du samarium et de l'ytterbium jusqu'à l'état métallique, et par la suite leur extraction de l'ensemble des autres lanthanides.

100 Après l'extraction du cérium et éventuellement des éléments réductibles (Sm, Eu et Yb), les mélanges de terres rares ne contiennent plus que des éléments de propriétés chimiques très voisines, qui ne peuvent être séparés les uns des autres que par des méthodes de **fractionnements successifs**. En considérant deux éléments voisins, l'efficacité d'un fractionnement s'évalue par le

rapport de leurs concentrations relatives dans le mélange avant et après l'opération. Ce rapport, appelé "facteur de séparation", dépend évidemment de la variation, dans la série des lanthanides, de la propriété utilisée pour l'opération. La méthode des *crystallisations fractionnées* fut certainement la plus utilisée autrefois pour la séparation des terres rares; elle est fondée sur les différences de solubilité, dans l'eau, des sels de lanthanides tels que les nitrates doubles magnésiens, ammoniacaux ou manganésiens, les bromates, les sulfates et les éthylsulfates. En concentrant une solution de sels isomorphes jusqu'à cristallisation partielle, les cristaux sont enrichis en éléments dont les sels sont moins solubles, et la solution en corps plus solubles; on peut répéter l'opération sur les deux fractions obtenues, et poursuivre les fractionnements jusqu'à l'obtention de produits purs. Cela nécessite malheureusement un très grand nombre d'opérations, et les quantités mises en jeu deviennent de plus en plus petites, tandis que les fractions se multiplient. Dans la pratique, on regroupe les fractions de compositions voisines, et on se limite à un nombre modeste d'opérations pour préparer des fractions enrichies en certains éléments abondants, par exemple des concentrés de néodyme, praséodyme ou lanthane dans le groupe des terres cériques.

Les techniques **d'échanges d'ions** sont à l'origine du développement spectaculaire de l'utilisation des lanthanides dans la recherche et l'industrie. La possibilité de séparer les cations des terres rares par adsorption (fixation) puis désorption (élution) sur échangeurs d'ions était connue depuis longtemps, mais le procédé n'a pris de l'importance que lorsque les chercheurs travaillant au problème de la séparation des lanthanides, produits de fission de l'uranium, eurent l'idée d'utiliser comme échangeurs d'ions des "résines" synthétiques (polymères sulfonés) à grande capacité d'absorption, et comme éluants, des solutions d'agents complexants (citrate d'ammonium en solution diluée à pH contrôlé). Le facteur essentiel de l'efficacité de la séparation est la différence de stabilité des complexes dans la série des lanthanides, stabilité qui varie en raison inverse de la basicité; en mettant une solution complexante au contact d'un échangeur d'ions sur lequel les cations de terres rares ont été préalablement fixés, on provoque une désorption préférentielle des éléments dont les complexes sont les plus stables, et la solution s'enrichit en ces éléments. L'inconvénient majeur de la technique d'élution sélective étant la dilution des solutions (ce qui nécessiterait dans l'industrie la manipulation de volumes prohibitifs de liquides), on lui a substitué des techniques de déplacement et de localisation. Des agents complexants plus efficaces ont permis d'améliorer la qualité des séparations: le plus utilisé est l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA). On ne peut cependant réaliser l'alimentation en continu et l'ensemble du procédé reste discontinu. De même que dans le cas des échanges d'ions, la possibilité de séparer les lanthanides par extraction sélective à l'aide de solvants organiques était connue bien longtemps avant que le choix de réactifs et de



160 séparation n'est élevé qu'avec des solutions aqueuses de force ionique élevée, c'est-à-dire  
 fortement acides et très concentrées. Cette dernière condition est évidemment favorable au  
 traitement de grandes quantités de produits et explique le développement qu'a pris rapidement le  
**procédé d'extraction par solvants** pour la séparation des lanthanides à l'échelle industrielle.  
 C'est l'extraction liquide-liquide qui se prête le mieux à une continuité totale des fractionnements,  
 165 avec la mise en œuvre des techniques de reflux, faciles à pratiquer entre deux liquides

### 3. Domaines d'application des lanthanides.

L'utilisation des lanthanides a d'abord fait appel à des mélanges, tels que le mischmétal (mélange  
 170 des métaux de lanthanides du groupe cérique) utilisé en alliage avec 30% de fer pour la fabrication  
 des pierres à briquets. Les domaines d'applications se sont multipliés lorsque qu'il a été possible de  
 bien séparer les terres rares et de nos jours ces applications sont de très haute valeur ajoutée.

#### 3.1. Applications liées aux propriétés optiques.

175 Pour le cérium  $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$ , l'électron  $f$  apparaît dans la configuration de base de l'atome  
 neutre. Le cérium peut former des ions trivalents par la perte des deux électrons  $6s$  et de l'électron  
 $5d$ . Dans la plupart des combinaisons chimiques, la valence trois prédomine pour les ions  
 lanthanides. Dans le cas du gadolinium (milieu de la série) la configuration de base est  
 $[\text{Xe}]6s^25d^14f^7$ , et par conséquent, le métal est "naturellement" trivalent (comme le lanthane et le  
 180 lutétium).

Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se  
 traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatiques.  
 Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche  
 infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes  
 185 permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de  
 la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme,  
 violet au néodyme ou rose de l'erbium).

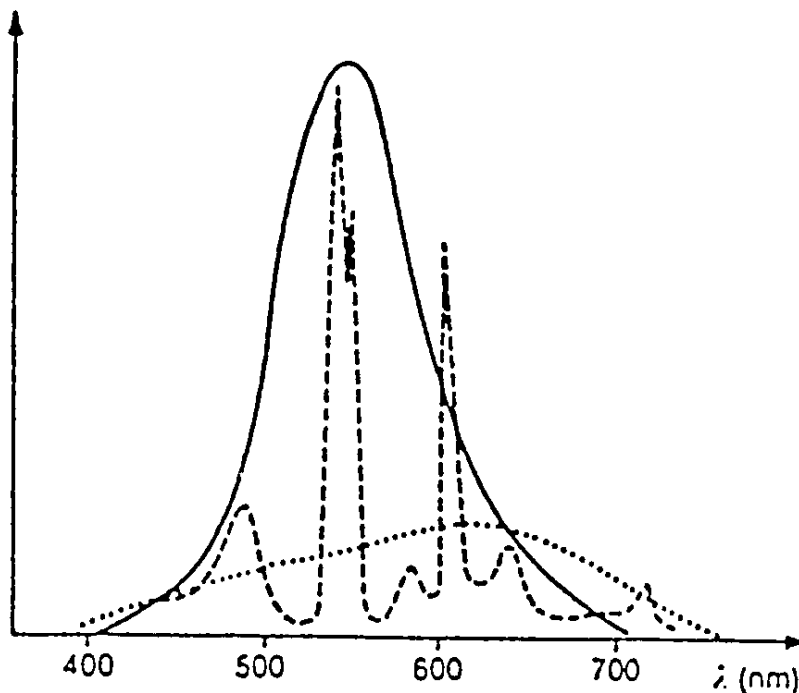
Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité  
 industrielle des terres rares à des puretés suffisantes: télévision couleur, éclairage fluorescent et  
 190 radiographie médicale. Une grande variété d'émission peut être obtenue en fonction de la nature de  
 la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou  
 fondamentaux. Ainsi, en télévision couleur, l'image est reproduite grâce à l'excitation cathodique  
 sélective de trois luminophores (bleu, vert et rouge) à base de lanthanides déposés sur la face  
 interne de l'écran.

195 Dans le domaine de l'éclairage fluorescent, les luminophores aux terres rares ont permis de

réaliser pratiquement les prévisions théoriques montrant que la lumière du jour pouvait être reconstituée à partir de l'addition dans des proportions définies de trois émissions primaires à 450 à 550 et à 610 nm (voir figure 3). L'émission lumineuse est obtenue par excitation à l'aide de radiations ultraviolettes (photoluminescence). Suivant l'élément de lanthanide choisi, l'émission lumineuse est localisée dans le proche ultraviolet (avec le gadolinium, le cérium), le visible (rouge avec l'euporium, orange avec le samarium, vert avec le terbium, jaune avec le dysprosium, bleu avec le thulium), ou le proche infrarouge (avec le néodyme). Cela a permis la réalisation de lampes compactes pour les applications domestiques.

Un autre domaine privilégié de la luminescence des terres rares est celui de la radiographie médicale. L'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforceur utilisant la capacité d'un luminophore à transformer le rayonnement X en lumière visible, lumière à laquelle les émulsions photographiques sont bien plus sensibles qu'aux rayons-X. Cela conduit de nos jours au développement de l'imagerie médicale.

210 Intensité d'émission  
(unités arbitraires)



215 *Figure 3: Système d'éclairage trichromatique, la lumière du jour est reproduite par l'addition des trois émissions fondamentales autour de 450, de 550 et 610 nm; — courbe standard d'efficacité lumineuse; ---- émission d'un mélange trichromatique:  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$   $GdBO_3:Tb^{3+}$  et  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ; ..... émission de l'halophosphate  $Ca_5(PO_4)_3Cl:Sb,Mn$  également utilisé*



### 3.2. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales

220 L'industrie des catalyseurs a permis aux lanthanides un débouché considérable, avec la mise  
au point de catalyseurs à base de terres rares pour le cracking du pétrole. Ces catalyseurs qui  
améliorent le rendement du cracking (en fractions plus légères) sont peu coûteux, car on les  
fabrique à partir de zéolites (alumino-silicates de sodium) où le sodium a été échangé par des  
mélanges de terres cériques (La, Nd, Pr). Cette application a pris aux États-Unis un développement  
225 très rapide et consomme, en tonnage, plus de la moitié de la production américaine d'oxydes de  
lanthanides. L'oxyde de cérium joue également un rôle important dans le domaine des catalyseurs  
pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer le niveau d'émission des polluants  
par réduction sélective des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  en azote et eau, avec oxydation simultanée des  
imbrûlés (monoxyde et dioxyde d'azote et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau. Le  
230 catalyseur est à double action ; oxydation de CO et HC et réduction des  $\text{NO}_x$ . L'utilisation de ce  
type de catalyseur dépend du ratio air-fuel (A/F) alimentant le moteur (voir figure 4). Pour  
maintenir une bonne efficacité d'oxydation et de réduction, il est important de maintenir ce rapport  
à une valeur optimale. La solution retenue est de disposer d'un composé capable de relâcher ou de  
capter de l'oxygène. Le cérium est idéal, car son oxyde  $\text{CeO}_x$  existe pour x variant entre 1,5 et 2.  
235 En milieu réducteur, le  $\text{Ce}^{4+}$  se transforme très rapidement en  $\text{Ce}^{3+}$  par départ d'oxygène et  
inversement en milieu oxydant. L'oxyde de cérium joue ainsi le rôle de réservoir d'oxygène.

Les catalyseurs sont constitués de métal précieux (100 à 3000 ppm de Pd, Rh ou Pt) dispersé  
sur un substrat d'alumine auquel on ajoute environ 20% d'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium  
assure aux températures élevées ( $> 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) subies par le pot catalytique une bonne stabilité de la  
240 surface de l'alumine et une bonne dispersion des particules métalliques. Pour les véhicules diesel,  
le problème est la combustion des particules émises lorsque la température est inférieure à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .  
Avec les catalyseurs à base de cérium (EOLYS-Rhodia), cette température limite est abaissée à  
 $350\text{ }^\circ\text{C}$ . La quantité de catalyseur liquide nécessaire est de 1 litre pour 100 000 km.

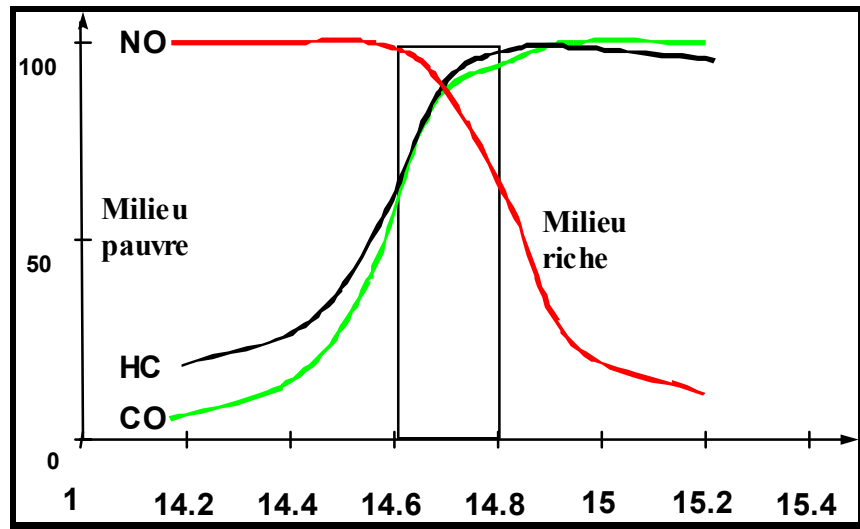


Figure 4 : Conversion des polluants en fonction du rapport A/F.

245

250 Pour ses propriétés mécaniques, l'oxyde de cérium est depuis longtemps utilisé comme agent de polissage du verre du fait de la combinaison de sa dureté naturelle et d'une réaction chimique se produisant à l'interface silice (entrant sans la composition des verres) et oxyde de cérium. Cette réaction conduit à la formation d'une couche de silicate de cérium qui fragilise la surface du verre et la rend plus sensible à l'érosion mécanique lors du polissage. Les verres plats, les écrans de  
 255 téléviseurs, les verres de lunettes et ceux pour l'optique de grande précision sont polis exclusivement avec des poudres d'oxydes de cérium .

### 3.3. Applications liées aux propriétés magnétiques

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer, cependant *l'ordre magnétique* n'existe qu'à des températures inférieures à celles de l'ambiante. A température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 400-500 °C). Cela a débouché sur les alliages terres-rares/métaux de transition et sur l'industrialisation des aimants samarium/cobalt ( $T_c > 700$  °C) dont les produits d'énergie volumique sont supérieurs à  $0,16 \text{ MJ/m}^3$  pour des champs coercitifs de l'ordre de 800 kA/m contre des valeurs ne dépassant pas 30 à 50 kJ/m<sup>3</sup> pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co. Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs (par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs).

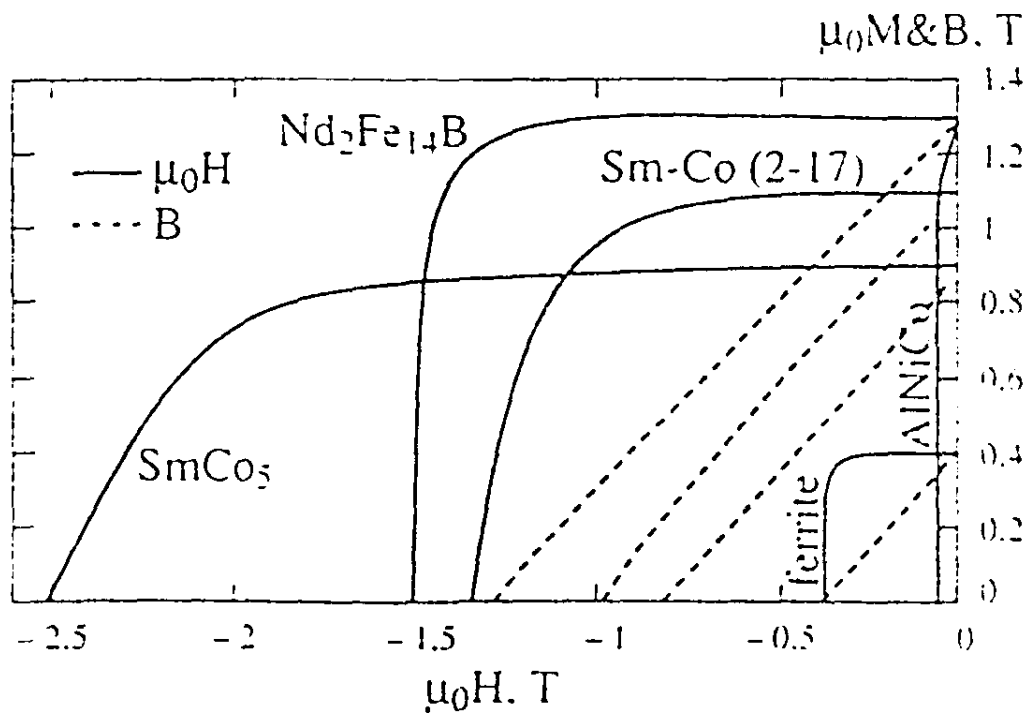


Figure 5 : performances comparées des aimants industriels

Les aimants néodyme-fer-bore atteignent des performances remarquables (voir figure 4), ce qui a permis le développement de nombreuses applications domestiques (haute fidélité, téléphonie et électroménager) ou de l'imagerie médicale (IRM). Les nouveaux supports effaçables et réenregistrables dans la technologie laser (mini-disque) représente une autre illustration des applications de ces aimants permanents. Toutes ces applications nouvelles, faisant appel à la

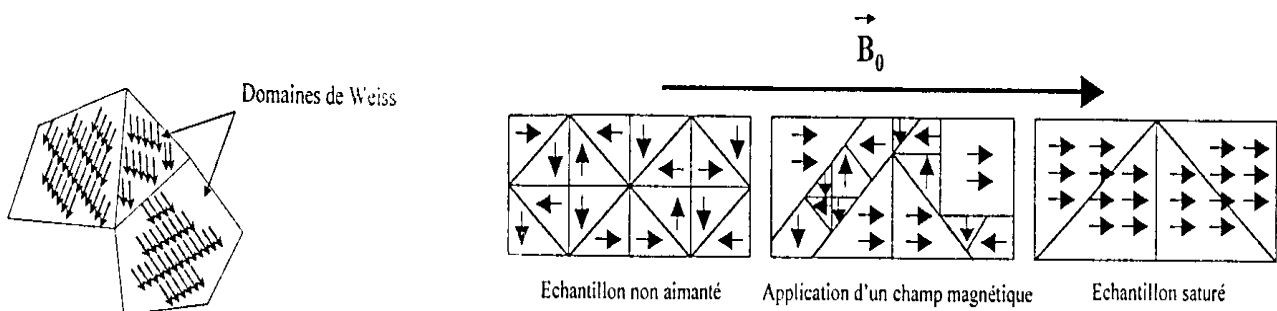
spécificité des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme les "matériaux du XXI<sup>e</sup> siècle".

#### 4. Conclusions

L'évolution scientifique et technique dans le domaine de la connaissance des propriétés des terres rares et de leur composés et dans les méthodes permettant de les séparer a été telle qu'elles sont devenues aujourd'hui des éléments essentiels de notre vie quotidienne. Le développement des systèmes de haute technologie où la spécificité des propriétés est un élément nécessaire permet de prévoir que le rôle joué par les terres rares ne cessera de prendre de l'importance. Les progrès effectués ces dernières années tant dans les techniques industrielles de séparation qu'au niveau de la qualité des produits (pureté, morphologie, réactivité) et de la connaissance des possibles utilisations, permettent de répondre aux besoins nouveaux et pointus du marché et doivent contribuer à donner à ces éléments un rôle essentiel dans de multiples applications industrielles présentes ou à venir.

## Annexe 1 : Matériaux ferromagnétiques durs

295 Il existe des matériaux pour lesquels l'aimantation est très importante et peut persister en l'absence  
 du champ magnétique extérieur, ce sont les matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux, les  
 moments magnétiques atomiques sont orientés dans le même sens sur de petits domaines de  
 cristallisation de quelques  $\mu\text{m}$ , appelés domaines de Weiss, par interaction de proche en proche  
 entre les atomes. Sous l'action d'un champ magnétique assez fort, ces domaines tendent à s'orienter  
 300 dans le même sens.

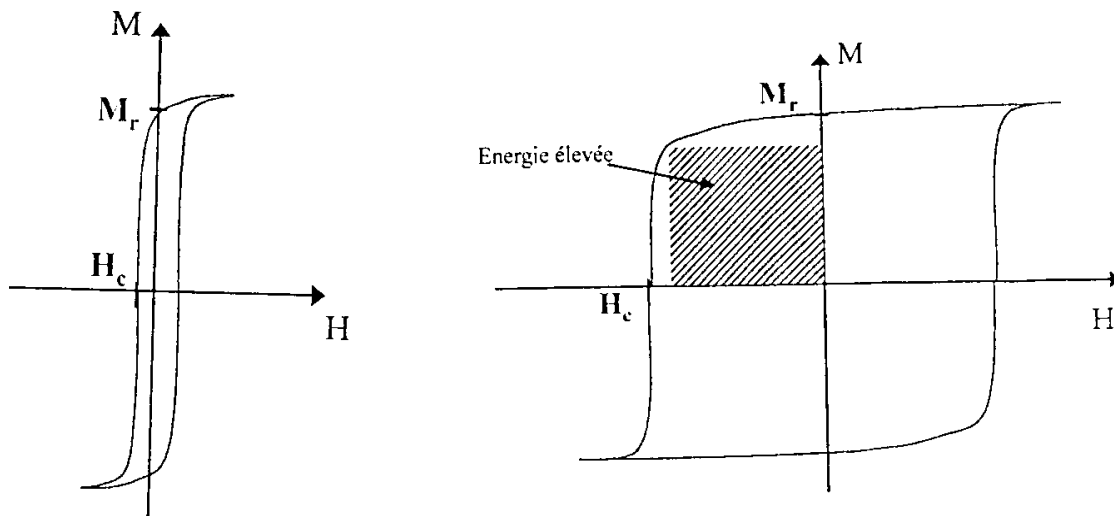


Lorsque l'on augmente le champ magnétique, on atteint une limite lorsque tous les domaines sont orientés dans le même sens: le matériau est saturé. Ces propriétés sont valables lorsque la température est inférieure à la température critique ( $T_c$ ).

305 On peut distinguer 2 cas:

- l'aimantation se fait facilement (avec un champ  $B_0$  extérieur faible), on peut avoir une aimantation très forte, Cette aimantation pourra subsister quand on cessera d'appliquer le champ extérieur, on a une aimantation rémanente  $M_r$  très forte. Le cycle A ci-dessous représente l'aimantation en fonction de l'excitation  $H$  ( $B = \mu_0(H+M)$ ) dans le cas **des matériaux ferromagnétiques doux**.

310 - si l'aimantation jusqu'à saturation a nécessité un champ extérieur  $B_0$  très fort, alors l'aimantation sera rémanente et permanente car les domaines resteront bloqués dans leur état aimanté et nécessiteront beaucoup d'énergie pour rebasculer. C'est le cas **des matériaux ferromagnétiques durs**. L'énergie du matériau magnétique (produit  $M \times H$ ) est élevée, les matériaux magnétiques durs sont également appelés **aimants permanents**. On peut alors disposer d'une puissance plus élevée  
 315 ou miniaturiser l'aimant.



Au delà de  $T_c$ , les matériaux ferromagnétiques retrouvent un comportement paramagnétique, et la susceptibilité magnétique  $\chi$  ( $M=\chi H$ ) suit la loi de Curie des matériaux paramagnétiques.  $\chi= C/(T-$

320  $T_c)$

Les performances remarquables des aimants modernes de type  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  s'expliquent par leur concentration élevée en cobalt, ou en fer, qui est responsable des fortes interactions magnétiques qui conduisent au ferromagnétisme avec une température d'ordre très supérieur à la température ambiante. De plus, la présence de terres rares – samarium ou néodyme –

325 induit une forte anisotropie magnétocristalline;

330

## 330 **Annexe 2 : Notion de "dopage" par un ion optiquement actif**

Les ions lanthanides concernés sont introduits en "impuretés" dans les matrices oxydes  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ,  $GdBO_3:Tb^{3+}$  et  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . Notons que les ions lanthanides remplacent les ions yttrium et gadolinium qui sont optiquement inactifs dans la gamme spectrale du visible. Un ion de terre rare peut remplacer un autre ion si sa taille et son degré d'oxydation sont comparables.

C'est l'ion dopant qui va donner les propriétés optiques intéressantes. Les matrices cristallines sont choisies pour donner les longueurs d'ondes optimales pour l'émission. Ainsi  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  donne du bleu à 450 nm,  $GdBO_3:Tb^{3+}$  du vert à 550 nm et  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  du rouge à 610 nm. L'addition de ces couleurs permet de générer toutes les couleurs.

Le lecteur est invité à calculer la concentration (en atomes/cm<sup>3</sup>) en ion optiquement actif pour les concentrations utilisées en ion lanthanide de 1% dans la matrice  $Y_3Al_5O_{12}$  (matrice cubique de paramètre de maille de  $12 \times 10^{-10}$  m), sachant qu'il y a 8 motifs  $Y_3Al_5O_{12}$  dans une maille, et à discuter la notion de dopage.