

Année 2012

Faculté des Sciences
Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat en Physique**

*Etude par spectroscopie Mössbauer, stabilité thermique
et évolution des propriétés magnétiques d'un alliage
nanocristallin à base de (FeCo).*

Option : *Matériaux Métalliques Emergents*

Par

Achour YOUNES

DIRECTEUR DE THÈSE: Rachid BENSALÉM Professeur U. Annaba

DEVANT LE JURY :

PRESIDENTE : Safia ALLEG Professeur U. Annaba

EXAMINATEURS :

Mohamed Cherif SAHOUR	Professeur	U. Guelma
Houria TRIKI	Professeur	U. Annaba
Abderrahim GUITTOUM	Maître de recherche A	CRNA- Alger
Abderrachid BECHIRI	Maître de conférence A	U. Tebessa

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) à l'université Badji Mokhtar-Annaba sous la direction du Professeur Rachid Bensalem. Je tiens à la remercier de m'avoir confié le sujet de cette thèse et de l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordé, et ses conseils et encouragements au cours de ces quatre années. Je remercie ici de mon cœur de m'avoir guidé et encouragé.

Mes sincères remerciements vont à Safia Alleg, Professeur de l'Université Badji Mokhtar – Annaba pour son accueil chaleureux et ses conseils permanents. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir fourni les échantillons, ainsi en acceptant de juger ce travail et de présider le jury. Merci à elle pour sa disponibilité, pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir.

Je remercie Mr Mohamed Cherif Sahour professeur à l'université de Guelma, Mr Abderrahim Guittoum maître de recherche au centre de recherche nucléaire d'Alger, Madame Houria Triki professeur à l'université de Annaba et Mr Abderrachid Becheri Maître de conférence à l'université de Tebessa pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans mon jury de thèse; merci à vous d'avoir rapporté et examiné cette thèse.

Je tiens aussi à remercier le professeur J. J. Su ol du département de physique de l'université de Girona (Espagne) pour sa collaboration et l'accueil au sien de leurs laboratoire qui m' a permis d'avoir une vue plus claire dans la pratique de ma recherche.

Je remercie le professeur J. M. Greneche directeur de recherche CNRS au sein du laboratoire de physique de l'état condensé (LPEC) de l'université du Maine, le Mans (France) pour les mesures de Spectrométrie Mössbauer.

Je remercie madame Djebbari. Chafia maître assistante à l'université de Skikda et Messieurs Gérard Fillion chargé de recherche au laboratoire de magnétisme Louis Néel du CRNS de Grenoble pour les mesures magnétiques.

Je remercie particulièrement toute l'équipe de Laboratoire (LM2S), en particulier: Sonia Azzaza; Saida, Ibrir, Ghani, Sofiene. Merci à eux pour les bons moments que nous avons partagé. Qu'ils trouvent ici tous mes respects et mes encouragements pour une bonne continuation.

À tous, merci

Résumé

L'alliage $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ (wt. %) a été élaboré à partir d'un mélange de poudres par broyage mécanique haute énergie. L'évolution morphologique, structurale et thermique a été suivie par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction des rayons X (DRX) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) respectivement. Les changements du comportement magnétique avec le temps de broyage a été étudié par Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM) et spectrométrie Mössbauer.

L'étude morphologique montre l'effet de fracture et de soudage à froid au début du broyage (1 à 3 h). Avec l'augmentation du temps de broyage, il est observée une large distribution de la taille et de la forme des particules de poudres broyées, attribuée à la compétition entre les deux phénomènes de fracture et de soudage.

L'affinement Rietveld des spectres de diffraction X du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ montre une réduction significative de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique et une augmentation du taux de microdéformations. Une structure amorphe hautement désordonnée dans laquelle sont logés des grains de taille nanométrique de borure de fer comme Fe_3B , Fe_2B et FeB , à été décelée, après 48 h de broyage. Un processus de recristallisation mécanique mène à la formation de nano-grains de type γ -Fe et de la solution solide γ -FeCo après 96 h de broyage.

Les résultats de diffraction X (DRX) sont confirmés par la spectrométrie Mössbauer. Le fort l'élargissement de la partie intérieure des lignes ultrapériphériques indique la présence d'une autre composante liée à la région interfaciale entre les phases nanocristallines et la matrice amorphe. Le processus de recristallisation mécanique se traduit par l'émergence d'un sextuple avec un champ hyperfin $H = 329$ KOe et un déplacement isométrique $IS = 0,007$ mm/s correspond de la première cristallisation γ -Fe représente 10 % de surface totale. Un autre composé avec $H = 345,5$ KOe, $IS = 0,04$ mm/s et fraction 18% correspond à la solution solide γ -FeCo nanocristalline.

L'aimantation de saturation augmente rapidement pendant les premiers 6 h de broyage jusqu'à 115 emu/g. La valeur de M_s après 96 h de broyage est de l'ordre de 130 uem/g et le champ coercitif est de 70 Oe. Le désordre dans les poudres broyées a été confirmé par DSC où plusieurs courbes exothermiques se chevauchent sur un large domaine de température (100-600°C). Ce comportement provient de la relaxation des contraintes, des défauts et du grossissement des grains. Le pic exothermique autour de 460 °C est dû de la première cristallisation de la phase amorphe, il s'agit de la phase γ -Fe.

Mots clés: Nanomatériaux, broyage mécanique haute énergie, Alliages Fe-Co-Nb-B, diffraction de rayons X, DSC, propriétés Magnétiques; spectroscopie Mössbauer.

Abstract

The alloys compound $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ (wt. %) powder mixture were prepared by mechanical alloying process in a high energy planetary ball mill P7. Morphological , Structural and thermal changes of the milled powders were characterize by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetric (DSC). Changes in the magnetic behavior as a function of milling time has been studied by vibration sample magnetometer (VSM) at room temperature and Mössbauer spectrometry.

The morphological study has shown the effects of fracture and cold welding phenomena accruing during the early stage of the milling process (1 to 3 h). As the milling process progresses, however, the size and the distribution reflected the competition between the two processes lead to the presence of a broad distribution range of particle shapes and sizes.

Structural analysis deduced from the Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns of $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ compound, shows a significant reduction of the crystallite size to the nanoscale and an increase of the internal strain level. Both XRD and Mössbauer spectrometry results reveal the formation, after 48 h of milling, a highly disordered like amorphous structure where nanometer-sized iron borides were embedded; like Fe_3B , Fe_2B and FeB phases. After 96 h, a mechanical recrystallisation process gives rise to the formation of γ -Fe and γ -FeCo nanograins on further milling.

The XRD results are confirmed by Mössbauer spectrometry analysis. The broadening of the inner parts of the outermost sharp lines indicates the presence of another component related to the interfacial region (IF) between the Nanocrystalline phases and amorphous matrix. After 96 h of the milling, mechanical recrystallisation is also evidenced by the emergence of a sharp sextet with hyperfine magnetic field $H = 329$ kOe and isomer shift $IS = 0.007$ mm/s related to the primary crystallization of γ -Fe representing 10 % of the total area. The other component with $H = 345.5$ kOe, $IS = 0.04$ mm/s and a relative area of about 18 % can be attributed to the γ -FeCo nanocrystals.

The saturation magnetisation decreases rapidly during the first 6 h of milling to about 115 emu/g. After 96 h of milling, the coercivity, H_c , value of about 71.6 Oe and saturation magnetisation about 130 uem/g. The occurrence of disordering in the milled powders may be confirmed by broad exothermic reaction in the DSC scans which consists of several overlapping exothermic peaks and spreads over the temperature range 100-600 °C. Such behavior originates from recovery, strain relaxation, grain growth and recrystallisation. The pick exothermal at 460 °C due the first crystallization of amorphous like phase, it's γ -Fe phase.

Keywords: Nanomaterials; Mechanical alloying; Fe-Co-Nb-B alloys; X-ray diffraction; DSC; Magnetic properties; Mössbauer spectrometry.

Table de matières

<i>Introduction générale</i>	12
<i>Chapitre I: Etude théorique</i>	
1.1 Introduction sur Nanomatériaux	16
1.2 Notions sur le magnétisme	19
a) Paramagnétiques	20
b) Antiferromagnétiques	20
c) Ferrimagnétiques	20
d) Ferromagnétiques	20
1.2.1 L'ordre magnétique spontané	21
1.2.2 La subdivision de la matière magnétique	25
1.2.3 Mécanismes de reversement de l'aimantation	26
1.2.3.1. Renversement uniforme par rotation des moments	26
1.2.3.2. Renversement non-uniforme	27
1.2.3.3. Renversement de l'aimantation par nucléation et propagation des parois	27
1.3 Magnétisme des systèmes de faible dimension	28
1.3.1. Effet de la taille sur le magnétisme	28
1.3.2. Notion de taille critique	29
1.3.3 L'énergie magnétique	31
1.3.3.1 L'énergie Zeeman	31
1.3.3.2 Energie anisotropie magnétique	32
a) Anisotropie Magnétocristalline	32
b) Anisotropie de surface	33
1.3.3.3 L'énergie magnétostatique ou énergie dipolaire : anisotropie de forme ...	33
1.3.3.4 Magnétostriction	34
1.3.3.5 Énergie d'échange.....	35
1.3.3.5. 1 Les différentes interactions d'échange	35
1.3.4. Modèle d'anisotropie aléatoire	36
1.4 Problématique et objectif du travail.....	38
1.4.1. Les métaux magnétiques 3d	40

1.4.2. Les métaux non magnétiques	40
1.4.3. Effet d'alliage entre un métal magnétique 3d et un métal non magnétique ...	41
1.5 Le système étudié Fe-Co-Nb-B	41
1.6 Conclusion	44

Chapitre II: Méthodes d'élaboration & de caractérisation

2.1. Préparation des poudres	50
2.2. Caractérisation des poudres broyées	52
2.2.1. Microscopie électronique à balayage (SEM)	52
2.2.2. Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons EDX	53
2.2.3. Diffraction de rayons X	53
2.2.3.1. Méthode de Rietveld	55
2.2.3.2. Fonction de profil des pics de diffraction $h(2\theta)$	56
a) Fonction de profil instrumental $g(2_{\theta})$	57
b) Fonction de profil $f(2_{\theta})$	57
2.2.3.3. Elargissement des profils de pics de diffraction	58
2.2.3.4. Enregistrement des diagrammes de diffraction X	59
2.2.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	59
2.2.5. Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)	61
2.2.6. Spectrométrie Mössbauer	63
2.2.6.1. L'effet Mössbauer	64
2.2.6.2. Interactions hyperfines	66
2.2.6.2.1. Interaction monopolaire électrique (déplacement isométrique).....	66
2.2.6.2.2. Interaction quadripolaire électrique	69
2.2.6.2.3. Interaction dipolaire magnétique ou champ magnétique effectif..	70
2.2.6.3. Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer	73

Chapitre III: Caractérisation morphologique et structurale

3.1 Etude morphologique	73
3.2 Etude par diffraction de rayons X	75
3.2.1 Pourcentages volumiques de La solution solide Fe(Co), Co (hcp), Nb(B).	79
3.2.2 Paramètres structuraux.....	80
3.2.3 Paramètres microstructuraux	81
3.2.4 Estimation de l'épaisseur des joints de grains et densité de dislocations...	82

3.3. Conclusion.....	83
----------------------	----

Chapitre IV Etude magnétique et thermique

4.1. Etude par spectrométrie Mössbauer.....	88
4.1.1. Spectres Mössbauer	88
4.1.2. Distributions de champs hyperfins	90
4.1.3. Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer.....	93
4.1.4 Paramètres hyperfins moyens	95
4.1.4.1 Champ hyperfin moyen.....	95
4.1.4.2 Proportions relatives des différents environnements.....	97
4.1.4.3. Déplacement isomérique moyen.....	98
4.1.5. Conclusion.....	99
4.2. Etude magnétique.....	99
4.2.1. Mesures magnétiques statiques	99
4.2.2. Courbes d'hystérésis.....	100
4.2.3. Champ coercitif H_c	103
4.2.4. Aimantation rémanente.....	107
4.2.5. Aimantation à saturation.....	108
4.2.6. Aimantation rémanente réduite.....	110
4.2.7. Constante d'anisotropie magnétique.....	112
4.2.8 Conclusion.....	114
4.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	115
4.3 Thermogravimétrie ATG.....	123
4.5. Conclusion.....	123
Conclusion générale	129

Liste des symboles

A	<i>Raideur d'échange</i>
a, b, c	<i>Paramètres cristallins</i>
B, B_{hyp}	<i>Champ hyperfin</i>
C	<i>Vitesse de la lumière</i>
cc	<i>Cubique centré</i>
cfc	<i>Cubique à faces centrées</i>
D	<i>Diamètre moyen</i>
d_F	<i>Taille critique</i>
DI	<i>Déplacement isomérique</i>
E	<i>Energie du photon</i>
f	<i>Facteur de Lamb-Mössbauer</i>
$f(2_{\theta})$	<i>Fonction de profil</i>
$g(2_{\theta})$	<i>Fonction de résolution instrumentale</i>
FINEMET	<i>Alliage Fe-M-Si-B-Cu</i>
g_I	<i>Facteur de Landé nucléaire</i>
h	<i>Constante de Planck</i>
H	<i>Champ magnétique</i>
H_c	<i>Champ coercitif</i>
hcp	<i>Hexagonale compact</i>
HITPERM	<i>Alliage Fe-Co-M-B-Cu</i>
H_K	<i>Champ d'anisotropie</i>
H_m	<i>Hamiltonien Zeeman</i>
H_s	<i>Champ de saturation</i>
J_{ex}	<i>Energie d'échange</i>
JG	<i>Joints de grains</i>
J_S	<i>Polarisation à saturation</i>
K	<i>Constante d'anisotropie</i>
k	<i>Constante de vitesse de réaction</i>
K_1	<i>Constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre</i>
k_B	<i>Constante de Boltzmann</i>
K_{eff}	<i>Constante d'anisotropie effective</i>
L_{ex}	<i>Longueur d'échange</i>
L_k	<i>Longueur d'échange anisotropique</i>
μ, m	<i>Moment magnétique</i>
M	<i>Aimantation</i>
M_{Am}	<i>Aimantations à saturation de la phase amorphe</i>
M_{Cr}	<i>Aimantations à saturation de la phase et cristalline</i>

m_e	Masse de l'électron
Mr	Aimantation rémanente
m_S	Moment de spin angulaire
m_L	Moment orbital
n	paramètre d'Avrami
NANOPERM	Alliage Fe-M-B-Cu
$P(B)$	Distribution du champ hyperfin
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$	Taux de microdéformations
H	Enthalpie de mélange
μ_e	Perméabilité
	Epaisseur moyenne des joints de grains
\sim_N	Magnéton nucléaire
r	Rrayon atomique
R	Facteur de fiabilité
RAM	Modèle d'anisotropie aléatoire
R_p	Facteur de profil
R_{wp}	Facteur de profil pondéré
SQ	Séparation quadrupolaire
t	Temps de broyage
T^{am}_c	Température de Curie de la phase amorphe.
T_c	Température de Curie
T_g	Température de transition vitreus,
T_x	Température de cristallisation
V	Volume
V_{amp}	Fraction de la phase amorphe
V_{cr}	Fraction de la phase cristalline
X	Fraction transformée
Z	Nombre de coordination.
	largeur de raie
	Epaisseur de parois
a, b, c	Déviations relatives des paramètres cristallins
μ_B	Magnéton de Bohr

Introduction générale

Introduction

A l'échelle micrométrique les matériaux présentent la plupart du temps les mêmes propriétés physiques qu'à l'échelle macroscopique. En revanche, à l'échelle nanométrique les matériaux peuvent présenter des propriétés physiques typiquement différentes de celle du massif. Les matériaux nanostructures sont ceux possédant au moins une de ses dimensions de la taille des nanomètres : clusters, nanofils, couches minces et ultraminces, matériaux composés de nanostructures, etc. Afin de fabriquer ces nanostructures et nanomatériaux, plusieurs technologies ont été explorées parmi ces techniques on cite : la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), la mécanosynthèse etc. Le broyage mécanique haute énergie constitue un des modes d'élaboration des nanomatériaux. Il permet d'une part la réalisation d'alliage par un mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique (mechanical alloying) et d'autre part l'obtention de poudres nanostructurées par broyage de systèmes cristallins (mechanical milling).

C'est un fait, la matière peut produire un champ magnétique et répondre à la présence d'un champ magnétique. Longtemps un tel phénomène fut inexplicable car derrière le magnétisme se cache toute une kyrielle d'interactions de nature et d'origine différente. Ce fut uniquement avec le développement d'un modèle microscopique de la matière et l'introduction de la mécanique quantique que l'on a pu décrire correctement les propriétés magnétiques des matériaux. Cependant, il n'est pas encore possible aujourd'hui d'expliquer complètement les propriétés magnétiques de la matière. Il existe en effet plusieurs phénomènes qui restent mal compris, comme l'évolution de l'aimantation en fonction de la température, le processus d'apparition d'une température critique, ou encore la relaxation due à une excitation ferromagnétique etc.... Ces problèmes viennent essentiellement du fait que les processus mis en jeu sont issus d'effets collectifs, et ne peuvent donc se résoudre qu'en prenant en compte la totalité du matériau, le fameux problème à N corps, qui reste hors de portée des manipulateurs. Or, si le nombre d'atomes venait à diminuer dans un objet donné, l'effet collectif en serait nécessairement modifié. Une surface, un nanofil, ou une nanoparticules sont autant de moyen de limiter la quantité d'atomes, selon une, deux ou trois dimensions. Ainsi on s'attend à avoir de fortes modifications des propriétés magnétiques pour de tels objets. On peut alors se poser cette question : Comment la taille influence-t-elle les propriétés magnétiques ?

Les recherches en physique du solide ont permis des avancées considérables dans la croissance et l'étude de couches minces, multicouches et nanostructures magnétiques. Les configurations magnétiques, les processus de retournement de l'aimantation, la dynamique de l'aimantation qui avaient été étudiés intensivement dans le passé dans le cas des matériaux massifs, sont aujourd'hui, revisités expérimentalement pour des objets magnétiques de dimension réduite inférieure au micron. En effet, avec les récents progrès faits dans les techniques de nano-fabrication, les dimensions des objets magnétiques réalisables peuvent désormais être amenées à une échelle nanométrique, où la taille et le nombre des domaines magnétiques deviennent contrôlables. De nouvelles propriétés, intéressantes d'un point de vue tant fondamental qu'appliqué, sont attendues lorsque ces dimensions deviennent comparables aux longueurs d'échelle caractéristiques du magnétisme (taille de domaines, la dizaine de micromètres ; largeur de parois, la dizaine de nanomètres). Une réduction de taille latérale a pour effet une redistribution des rôles joués par les différentes énergies contrôlant le comportement magnétique (énergies d'échange, d'anisotropie et magnétostatique). Elle peut conduire à des états fondamentaux et à des processus de retournement de l'aimantation totalement différents de ceux rencontrés dans les matériaux massifs et les films minces.

Les matériaux magnétiques nanocristallins type Hitperm (FeCoZrBCu) semblent mieux prédisposés pour les applications à très hautes températures notamment dans le domaine de l'aéronautique. Ces matériaux sont destinés aux futurs alternateurs intégrés dans les réacteurs des avions de nouvelle génération et aux alimentations à découpage à haute densité de puissance (MAE, More Electric Aircraft). Ces matériaux ont des pertes nettement plus élevées que celles des matériaux d'architecture similaire (Finemet et Nanoperm) mais peuvent travailler au-delà de 1,7 T jusqu'à 873 K. La combinaison de haute induction à saturation, haute perméabilité, pertes réduites et bonne stabilité thermique conduit à la réduction des dimensions et de la masse des composants magnétiques des dispositifs dans lesquels ces matériaux sont utilisés [Suryanarayana 1995, Lu 1996].

Le but de ce travail expérimental est l'élaboration d'un alliage $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ (type Hitperm) par broyage mécanique haute énergie (type de broyeur Fritsch P7) à partir de poudres élémentaires pures de Fe, Co, Nb et B, afin de comprendre les mécanismes, les cinétiques de formation de l'alliage ainsi d'expliquer les propriétés microstructurales, magnétiques, thermiques et hyperfines.

La thèse est structurée en quatre chapitres. Le premier chapitre présente, des notions générales sur les nanomatériaux, le broyage mécanique haute énergie, le magnétisme (nanomagnétisme), et enfin une synthèse concernant les travaux antérieurs de certains systèmes étudiés. Le second chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation. Le troisième et quatrième chapitres

présentent les résultats obtenus de l'étude morphologique, microstructurale, hyperfine, magnétique et thermique, respectivement. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats.

Bibliographie

Suryanarayana C., *International Mater. Reviews*. 40 (1995) 41-64.
Lu K., *Mater. Sci. Eng. R* **16** (1996) 161-221.

Chapitre I
Etude théorique

Chapitre I

Etude théorique

Ce chapitre fait le rappel de quelques notions sur les nanomatériaux, leurs propriétés physiques et les méthodes de leur élaboration. Quelques concepts de base et les diverses énergies liés aux propriétés magnétiques des matériaux nanocristallines est discutés afin de comprendre les mécanismes déterminant le comportement magnétique doux des systèmes de faible dimension. Une variété de matériaux magnétiques doux est récapitulée afin de présenter les systèmes relatifs d'alliage.

1.1. Introduction sur Nanomatériaux

Durant les dernières décennies, les matériaux nanostructurés (nanomatériaux) connaissent un grand intérêt scientifique et technologique, en raison de leurs propriétés physiques exceptionnelles qui diffèrent de celles des matériaux massifs de même composition [Feche et al 1994]. Les matériaux nanocristallins posent un grand problème sur le plan de la compréhension des phénomènes car la plupart des lois physiques à été établie et validée sur des matériaux macro-cristallins. L'effet de la nanostructuration sur les propriétés physiques est tout à fait notable, ne serait ce qu'en raison de l'importante fraction de matériau que représentent les interfaces (faible degré d'ordre, brisure de symétrie....). De plus, l'étude des nanomatériaux a démontré qu'il était possible de maîtriser leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques en contrôlant la taille, la morphologie et la configuration des entités qui les composent [Gleiter et al 1989] [Feche et al 1994, Edelstein et al 1996]. Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont également influencées par l'état nanocristallin comme l'aimantation à saturation, M_s , et la température de transition ferromagnétique/paramagnétique qui diminue considérablement [Kuhrt et al 1996, Fenineche et al 2000, Cui et al 2002]. Les propriétés des nanomatériaux proviennent essentiellement de la taille nanométrique des cristallites (allant jusqu'à 100 nm) et la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale avec un arrangement désordonné appelée joint de grains (figure 1.1). Par exemple dans un matériau dense, la

forte fraction de joint de grains change notablement les propriétés mécaniques et de transport électrique (l'allongement à la rupture, la dureté, la résistivité augmente d'une valeur d'un facteur 2 à 3). Dans le domaine de magnétisme, les propriétés magnétiques relèvent de couplage à des distance plus grand comme couplage d'échange (10 – 100 nm dans les matériaux doux) ou des interactions dipolaires. Il existe notamment une transition de phase magnétique pour une taille de grains inférieur à la longueur d'échange: l'anisotropie magnétocristalline se trouve moyennée dans l'espace et disparaît si les cristaux sont orienté aléatoirement modèle d'anisotropie aléatoire (Random Anisotropy Model).

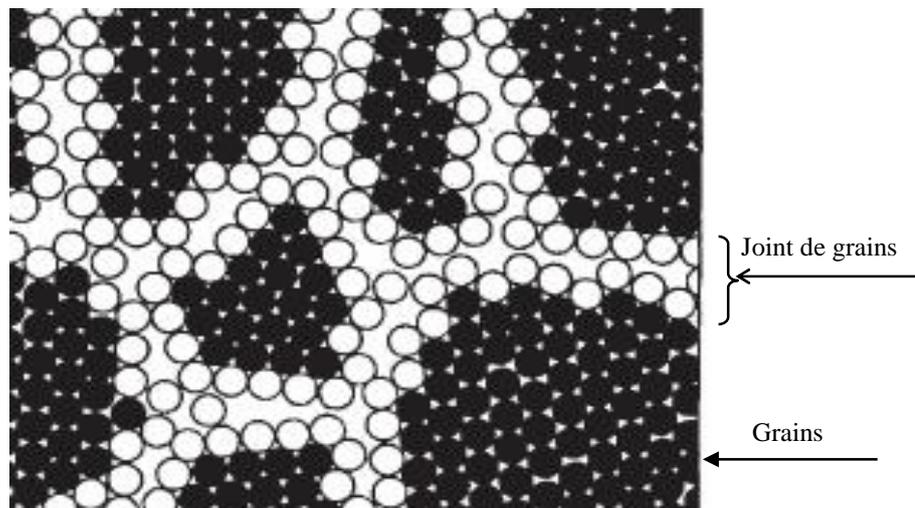


Figure 1.1: L'arrangement de matériaux nanostructurés à deux dimensions [Gleiter 1995]; (les deux types d'atomes sont supposés identiques). La structure atomique à 2D consiste en de petites cristallites de différentes orientations cristallographiques, connectées par des joints de grains.

Les nanomatériaux peuvent être obtenus par l'incorporation de nombreux défauts tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations etc. Afin de fabriquer ces nanostructures et nanomatériaux, plusieurs technologies ont été explorées. Ces approches techniques peuvent être groupées en plusieurs manières: selon les médias de croissance (croissance en phase vapeur, liquide ou solide; croissance hybride), selon la forme du produit qui en résulte (particules colloïdales, fils, couche minces, particules auto-assemblées). Toutefois, la façon la plus habituelle de grouper les techniques de fabrication est celle considérant les approches dites *top-down* et *bottom-up*. L'approche *bottom-up* fait allusion à l'édification d'un matériau à partir d'unités élémentaires: atome par atome, molécule par molécule, ou agglomérat par agglomérat. En revanche dans l'approche *top-down*, allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la

microélectronique. L'élaboration des nanomatériaux repose donc sur des voies extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse en trouvent le broyage mécanique haute énergie. Ce dernier engendre des phénomènes répétés de fracture, soudage et ressoudage des particules de poudres à température ambiante. Sa difficulté réside dans la compréhension des mécanismes physiques mis en jeu.

Au cours du broyage la poudre subit donc de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels etc.) et des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocation. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, donc des sous grains [Fecht et al 1990]. La taille des sous grains diminue au cours du broyage et atteint une valeur limite, comprise entre 6 et 30 nm qui dépend de la nature du matériau broyé (ductile, fragile). Pour des temps de broyage plus longs, le broyage entraîne une désorientation des grains les uns par rapport aux autres et le matériau atteint un état dit « stationnaire » caractérisé par des propriétés structurales (taille de grains, paramètre d'ordre à courte ou à longue distance, concentration d'éléments en solution, taux de matériaux amorphes etc...) qui ne varient plus. Le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépend de la nature du matériau et des conditions de broyage.

Les mécanismes de formation des alliages par broyage mécanique haute énergie relèvent d'une grande complexité. Les phénomènes de soudage et de fracture des poudres assurent l'échange de la matière entre les particules durant le broyage, conduisant à un mélange intime, à l'échelle atomique, des éléments de départ. La conséquence de la fracture des particules de poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés. Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion à froid des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts créés pendant l'action mécanique. L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation de nouvelles phases (amorphes, solutions solides, composés intermétalliques, etc.). En effet, le produit final est obtenu lorsqu'un équilibre entre les processus de fracture et de soudage est atteint, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules.

En effet, le broyage est un processus mettant en jeu un grand nombre de phénomènes et faisant intervenir de nombreux paramètres qui ne sont pas complètement indépendants les uns des autres et qui affectent, de façon directe ou indirecte, le produit final. Parmi ces paramètres en peut citée : nature des poudres de départ, type de

broyeur, diamètre et nombre des billes, l'intensité et temps de broyage, rapport massique billes/poudre, atmosphère et température de broyage.

1.2 Notions sur le magnétisme

Les propriétés magnétiques sont dues aux électrons. Du point de vue électromagnétique, la source du magnétisme est le dipôle magnétique de l'atome. Ce dipôle élémentaire est généré par le mouvement des électrons dans les couches électroniques, mouvement qui peut être assimilé à une spire de courant et qui génère donc un champ magnétique. Pour un atome libre donné, chaque électron a un moment magnétique total qui est la somme du moment magnétique orbital (lié au moment cinétique) et du moment magnétique de spin (lié au moment cinétique intrinsèque appelé spin). Le moment magnétique des atomes isolés et ions libres, sont déterminés par la règle de Hund [E. du Trémolet 1999]. Les moments magnétiques de tous les électrons s'ajoutent dans une somme vectorielle des moments de chaque électron. Si cette somme est différente de zéro, alors l'atome possède un moment magnétique dipolaire. Pour les solides, la situation est totalement différente à cause du grand nombre d'atomes et donc d'électrons. Pour caractériser au niveau macroscopique le magnétisme d'une substance, on utilise l'aimantation de la substance qui est définie comme le moment magnétique par unité de volume [Kittel 1971, Berckowitz et al 1969].

Les moments magnétiques des matériaux peuvent être changés par l'application d'un champ magnétique. Pour caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, la susceptibilité magnétique est utilisée. C'est une grandeur caractéristique des propriétés magnétiques, qui dépend à la fois de la température, de l'état d'aimantation et de la fréquence, mais aussi de la composition chimique, de la structure cristalline ou encore de la structure granulaire. La susceptibilité magnétique est définie comme le rapport entre l'aimantation (M) et le champ magnétique appliqué (H) :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.1)$$

A l'aide de la susceptibilité magnétique, il est possible de classer les substances selon sa valeur :

1) $\chi < 0$, substances **diamagnétiques**. Ces substances ont un moment magnétique nul par atome. Il est associé au comportement des électrons des couches externes qui essaient d'écranter les couches internes de l'atome de l'action du champ magnétique externe appliqué.

2) $\chi > 0$, dans ce cas, les substances ont un moment magnétique non nul par atome. Condition remplie en général pour les atomes ayant un nombre impair d'électrons [Kittel 1971]. Les substances qui font partie de cette catégorie peuvent être classifiées de la manière suivante :

a) Paramagnétiques :

Les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux. En l'absence de champ magnétique, le moment total de ces matériaux est nul. L'aimantation induite par le champ appliqué est proportionnelle au champ appliqué.

b) Antiferromagnétiques :

Les moments magnétiques interagissent entre eux, mais ces substances sont constituées en général de deux réseaux d'atomes dont la direction des moments magnétiques est couplée antiparallèlement. Les aimantations des deux réseaux se compensent et les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique.

c) Ferrimagnétiques :

Les moments magnétiques interagissent entre eux, et sont constitués de deux sous réseaux magnétiques (antiparallèle dans le cas le plus simple), mais les moments de ces deux réseaux sont différents, et ne se compensent pas. Seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques présentent une aimantation spontanée, les autres types de matériaux n'en présentent pas.

d) Ferromagnétiques :

Un métal ferromagnétique est un métal qui à l'échelle macroscopique acquiert une forte aimantation sous l'action d'un champ faible et qui possède à l'échelle mésoscopique (de l'ordre du μm) un moment magnétique spontané, et cela même en l'absence de champ magnétique appliqué. Cette organisation des moments magnétiques implique qu'il existe des interactions d'échange entre ces moments, capable de s'opposer au désordre que tend à produire l'agitation thermique. Les moments

magnétiques interagissent entre eux et la substance possède un moment magnétique même en l'absence d'un champ magnétique externe [Bleaney et al 1976]. En présence d'un champ magnétique externe, l'aimantation varie très rapidement avec le champ appliqué, la réponse n'est pas linéaire ; elle augmente rapidement en champs faibles. Pour caractériser la vitesse de variation de l'aimantation avec le champ appliqué, la perméabilité magnétique (μ) est utilisée. Dans les substances ferromagnétiques, les directions des moments magnétique des atomes sont alignée parallèlement. Les matériaux ferromagnétiques, selon leur définition, sont magnétiques, mais ne présentent pas nécessairement une aimantation macroscopique. L'explication est donnée par effet de minimisation de l'énergie dipolaire, qui fait que ces matériaux se divisent naturellement en domaines (domaines de Weiss) où le moment de chaque atome est orienté parallèlement. La valeur de l'aimantation de chaque domaine de Weiss est la valeur d'équilibre thermodynamique à la température T donnée et elle est nommée l'aimantation spontanée si aucun champ n'est appliqué [Berckowitz et al 1969]. La valeur maximale de l'aimantation qui peut être atteinte pour un échantillon dans un champ magnétique appliqué est l'aimantation à saturation (M_{sat}); elle est atteinte quand tous les domaines magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué.

1.2.1. L'ordre magnétique spontané

Lorsqu'on parle d'ordre magnétique, on pourrait penser qu'il s'agit tout simplement d'une orientation de petits aimants les uns par rapport aux autres grâce à l'influence de leurs champs magnétiques respectifs. Cependant, l'énergie dipolaire mise en jeu entre deux moments magnétiques atomiques distant de 2 angströms, de l'ordre de 10^{-4} eV, est trop faible pour être compatible avec un ordre ferromagnétique à température ambiante, (l'énergie thermique à température ambiante atteint $\sim 2,6 \cdot 10^{-2}$ eV). En fait, il faut introduire une autre interaction afin d'expliquer le fait que les moments magnétiques puissent s'orienter les uns par rapport aux autres. Par ordre magnétique spontané, on entend que les moments magnétiques microscopiques ont tendance à s'orienter dans un certain sens sans l'intervention d'un champ magnétique extérieur. On distingue plusieurs types d'ordre (figure 1.2):

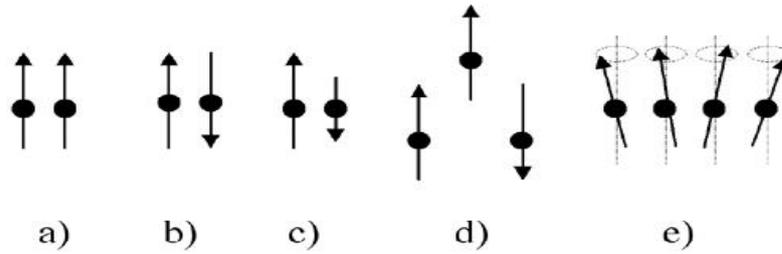


Figure 1.2: Différents agencements des moments magnétiques dans la matière.

- a) Le ferromagnétisme, où les moments magnétiques sont orientés dans le même sens.
- b) L'antiferromagnétisme, où les moments magnétiques voisins sont orientés en sens opposés.
- c) Le ferrimagnétisme qui est un cas particulier de l'antiferromagnétisme, où les moments magnétiques opposés n'ont pas la même norme.
- d) Les systèmes frustrés, ou verres de spin, où il n'est pas possible pour tous les moments magnétique d'être dans une orientation d'énergie minimale.
- e) L'hélimagnétisme, où les moments magnétiques sont désorientés d'un certain angle de proche en proche.

L'alignement des moments magnétiques est présent dans les matériaux ferromagnétiques, dans chaque domaine de Weiss (domaines où les moments magnétiques des atomes sont effectivement orientés dans même sens), parce que l'interaction entre ces moments est plus forte que l'agitation thermique due à la température. Quand la température dépasse une valeur critique, l'agitation thermique devient plus forte que la force qui maintient les moments couplés entre eux et arrive à les découpler. La température à laquelle un matériau ferromagnétique perd ses propriétés magnétiques est nommée la température de Curie. En dessus de cette valeur, le matériau ferromagnétique se comporte comme un matériau paramagnétique, et son aimantation a une variation linéaire avec le champ appliqué. Le tableau 1.1 donne la température de Curie et l'aimantation de saturation de quelques matériaux.

Tableau 1.1: Caractéristique de quelques matériaux magnétiques. $M_{sat} = M_s(T=0K)$. M_{sat} est donné en $10^6 Am^{-1}$. (D'après F. Keffer).

Matériau	Fe	Co	Ni	Gd	Dy
Tc [K]	1043	1394	631	293	85
M_{sat}	1,75	1,45	0,51	1,98	3,0

Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué. Pour les matériaux ferromagnétiques, on observe le fait qu'après saturation quand le champ est descendu à zéro, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ. Par conséquent, quand le champ appliqué est revenu à zéro, il garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (M_r). La cause est le fait que les domaines qui constituent le matériau ne suivent pas un comportement réversible. Pour réduire à zéro l'aimantation du matériau, il faut appliquer un champ en direction opposée au premier champ ; la valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée champ coercitif (H_c). Si la valeur du champ magnétique augmente dans la direction négative, on atteint de nouveau la saturation, mais dans l'autre sens. La valeur est la même que dans le cas du champ magnétique appliqué dans la direction positive. Si la direction du champ est inversée, le chemin de l'aimantation est fermé. Le cycle obtenu est nommé cycle d'hystérésis [E. du Trémoley 2000].

Le phénomène d'hystérésis est une des propriétés qui fait l'originalité des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques. Ces phénomènes d'hystérésis sont des phénomènes complexes qui trouvent leurs origines à la fois dans les déplacements de parois et dans les rotations des moments. On décompose généralement le cycle d'hystérésis en trois parties qui correspondent à des phénomènes différents d'aimantation (figure.1.3) [Kittel 1983].

- La partie I correspond aux mouvements réversibles des parois que l'on attribue à des déformations de la paroi, comme le bombement [Globus 1963]. Ces déformations sont à l'origine des susceptibilités statiques élevées des matériaux denses polycristallins.
- La partie II correspond aux mouvements irréversibles des parois [Chikazumi 1964], que l'on attribue à des translations de parois et qui donnent la principale contribution à l'hystérésis magnétique dans les matériaux denses polycristallins.
- La partie III correspond à des rotations de l'aimantation à l'intérieur des domaines.

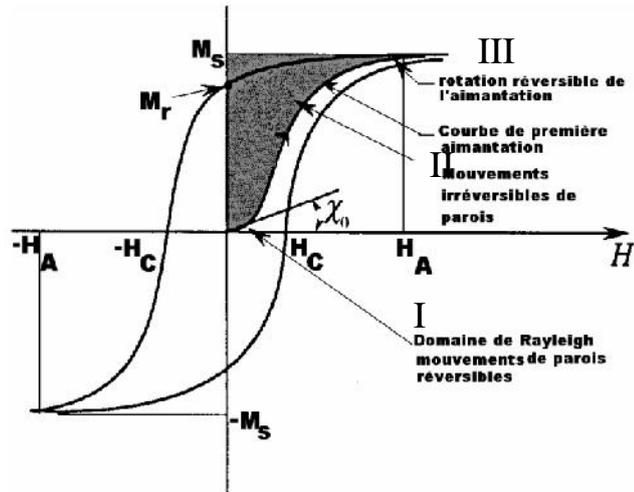


Figure.1.3: Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique: Le cycle est obtenu en appliquant un champ H_A élevé, c'est la courbe de première aimantation.

Selon la forme du cycle d'hystérésis, les matériaux magnétiques peuvent être classifiés dans deux groupes principaux: matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs. Dans la figure 1.4, les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs (a) et doux (b) sont montrés ; la courbe de première aimantation est indiquée avec une ligne pointillée.

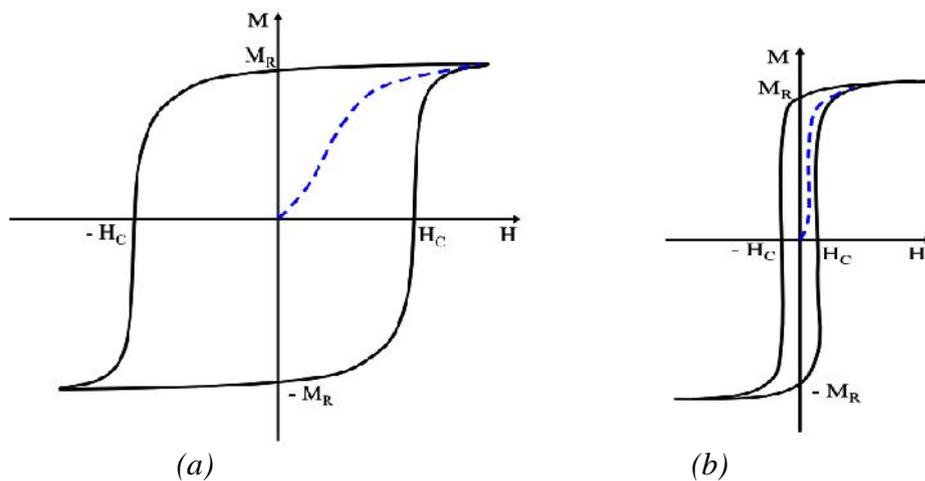


Figure1.4: Cycle d'hystérésis: (a) pour matériaux magnétiques durs, (b) pour matériaux magnétiques doux.

Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et ont une perméabilité très grande (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement) et en général ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué [champ coercitif faible, $H_c \approx 400 \text{ A/m}$ (5 Oe)]. Les matériaux magnétiques durs ont un cycle d'hystérésis large, et après l'élimination du champ appliqué ils gardent une polarisation importante [O'Handley 2000]. Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter, le champ coercitif, H_c , est de l'ordre de 10 kA/m (125 Oe).

1.2.2 La subdivision de la matière magnétique

Tout échantillon magnétique tend à se diviser en domaines, appelés domaines de Weiss, afin de minimiser son énergie magnétostatique totale. A l'intérieur de chaque domaine, les moments magnétiques sont alignés entre eux suivant une direction de facile aimantation. En effet, l'énergie magnétostatique d'une particule uniformément aimantée devient à partir d'une certaine taille beaucoup plus élevée que celle d'une configuration en domaines. Les parois de Bloch sont les zones de transition de faibles épaisseurs (30 nm dans le fer [Kittel 1983]) entre deux domaines. Dans une paroi, les moments magnétiques changent progressivement d'orientation pour passer de la direction d'un domaine à celle du voisin. La formation d'une paroi nécessitant une certaine énergie, la subdivision en domaines se poursuivra jusqu'à ce que la réduction de l'énergie magnétostatique compense l'énergie dépensée pour créer de nouvelles parois. C'est pourquoi il existe une taille critique en dessous de laquelle la particule est monodomaine c'est à dire sans paroi. Cette subdivision de la matière magnétique dépend des grandeurs intrinsèques telles que l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnétocristalline ou l'énergie d'échange, mais aussi de grandeurs extrinsèques telles que la taille, la forme, et l'environnement des grains. Plusieurs configurations sont possibles, la figure 1.5 présente des exemples de subdivision suivant l'anisotropie magnétocristalline [Chikazumi 1964].

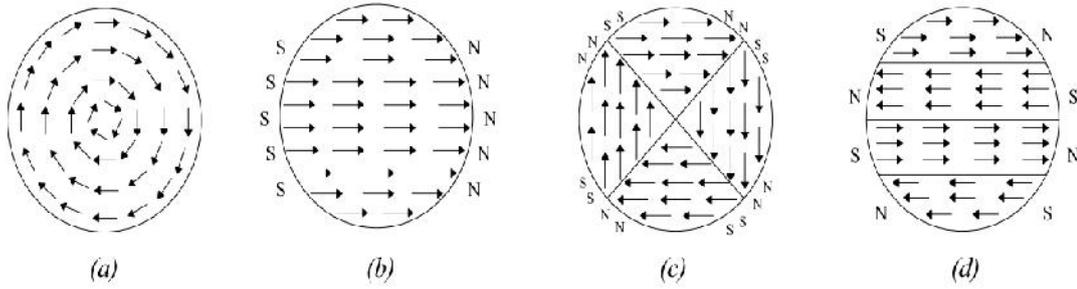


Figure.1.5: Exemples de subdivision en domaine d'un grain magnétique d'après [Chikazumi 1964]. (a) structure d'un matériau à faible anisotropie magnétocristalline, (b) structure monodomaine, (c) structure d'un matériau de forte anisotropie cubique, (d) structure à anisotropie uniaxe.

1.2.3. Mécanismes de reversement de l'aimantation

Le reversement de l'aimantation est un phénomène physique caractérisé par le franchissement d'une ou plusieurs barrières d'énergie liées aux propriétés magnétiques du matériau qui sont : l'aimantation à la saturation, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et l'énergie d'échange. En fonction des dimensions de l'échantillon, du type du champ appliqué et de sa direction il existe plusieurs types de reversement de l'aimantation dans les matériaux magnétiques : le reversement uniforme correspond à la rotation des moments magnétiques dans la direction du champ appliqué, le reversement non- uniforme et le reversement par nucléation et déplacements ou propagation des parois sous l'effet d'une "pression" magnétique exercée par le champ appliqué. L'aimantation d'un matériau est alors la somme de ces contributions, qui sont en général difficile de séparer.

1.2.3.1. Reversement uniforme par rotation des moments

En l'absence de parois magnétiques (ou dans le cas où leur mobilité est réduite), l'aimantation résulte essentiellement de la rotation des moments magnétiques, par alignement dans le sens du champ appliqué. Ce mécanisme d'aimantation est celui des grains monodomaines . Il est été proposé en 1948 par Stoner et Wohlfarth [Stoner-Wohlfarth 1948] et classiquement attribué à la zone d'approche à saturation. La susceptibilité correspondante est appelée susceptibilité rotationnelle et est une caractéristique intrinsèque de la composition chimique.

1.2.3.2. Renversement non-uniforme

Dans ce type de renversement, les moments magnétiques ne tournent pas de manière uniforme. Le désalignement des moments magnétiques qui apparaît dans tout processus non-uniforme de retournement, conduit à une augmentation de l'énergie d'échange. La comparaison entre cette perte d'énergie et le gain éventuel d'un autre type d'énergie indique si le processus est plus favorable que la rotation cohérente. Les mécanismes de curling ou de buckling sont des exemples de retournement non-uniforme. Dans ces deux cas, le renversement peut être assez facilement modélisé pour des cylindres, des ellipsoïdes et des sphères [Aharoni 1966] [Brown 1957].

1.2.3.3. Renversement de l'aimantation par nucléation et propagation des parois

Ce type de mécanisme de renversement est caractéristique des matériaux magnétiques réels. Les matériaux réels sont constitués d'une assemblée de grains et présentent une structure hétérogène. Ces hétérogénéités structurales gouvernent le renversement d'aimantation parce qu'elles génèrent soit une distribution de barrières d'énergie, soit elles peuvent conduire à une diminution des barrières d'énergie d'anisotropie due aux interactions dipolaires. L'application d'un champ magnétique extérieur tend à modifier la distribution des domaines magnétiques. Le processus débute avec la nucléation d'un domaine d'aimantation inverse proche d'un défaut. La paroi créée pendant la nucléation se propage ensuite dans tout le système. En effet, celles-ci se déplacent de façon à favoriser les domaines dont le sens de l'aimantation est le plus proche de celui du champ appliqué, au détriment des autres domaines. Il s'agit d'un mécanisme collectif qui peut conduire à de très fortes variations d'aimantation. Les grands déplacements de parois ont habituellement lieu dans un domaine de champs faibles à modérés, et contribuent généralement à aimanter le matériau jusqu'à plus de 80 % de son aimantation maximum (aimantation à saturation).

Pour avoir un bon matériau magnétique doux, les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué, donc ils doivent avoir une faible quantité de défauts et d'impuretés, donc pour ces matériaux les traitements thermiques sont importants. De nombreux matériaux magnétiques doux sont utilisés : le fer magnétique doux, les alliages Ni-Fe (permalloy, supermalloy), les alliages Fe-Si,

ferrites, etc. Dans le groupe des matériaux magnétiques durs se trouvent : les alliages Alni et Alnico, les ferrites durs, les aimants à base de terres rares (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) [Berckowitz 1969, Chicina 2002].

1.3. Magnétisme des systèmes de faible dimension

On entend par système de faible dimension un système obtenu après réduction des dimensions à partir de l'état massif (3D). Ceux-ci incluent donc des agrégats libres (0D) ou adsorbés sur un substrat, des chaînes d'atomes (1D), des films minces ou des surfaces libres (2D). Dans ces systèmes, l'environnement atomique est différent de celui des atomes dans le volume du fait de la réduction de la coordinence. Ils éveillent un très grand intérêt tant du point de vue théorique qu'expérimental, du fait de leurs propriétés physiques originales. Un des résultats intéressants prédits par la théorie est que de tels systèmes pouvaient être magnétiques avec des moments importants alors qu'ils ne sont pas magnétiques dans l'état massif. Du point de vue des applications technologiques, ces systèmes revêtent également un intérêt très important par exemple pour la miniaturisation des matériaux pour l'enregistrement de haute densité (domaine de l'informatique).

1.3.1. Effet de la taille sur le magnétisme

Le magnétisme est une des principales propriétés modifiées par l'effet de taille. Pour un bon matériau magnétique doux, il est nécessaire d'avoir un champ coercitif le plus petit possible (un taux de défauts très bas, une quantité plus basse que possible d'impuretés) et une perméabilité la plus grande que possible (réponse rapide sous l'action d'un champ appliqué). En ce qui concerne le champ coercitif, il est montré que celui-ci est plus faible pour des tailles de grains relativement grandes (le cas de permalloys) comme le montre la figure 1.6. Avec la diminution de la taille des grains, il est d'abord observé une augmentation du champ coercitif en $1/D$ pour des tailles de grains supérieures à 100 nm, D étant la taille des grains [Herzer 1992]. Le passage dans le domaine nanocristallin, on observe une diminution du champ coercitif avec la puissance six de la taille des grains, suivie du passage dans le domaine amorphe.

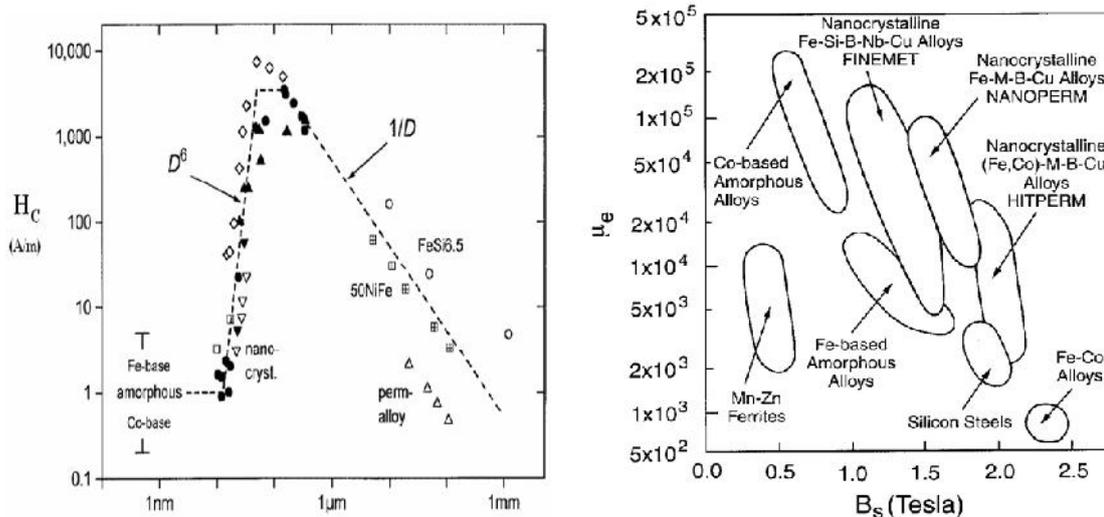


Figure 1.6: Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour les alliages magnétiques doux (a) [Herzer 1993], relation entre la perméabilité et le champs de saturation pour matériaux magnétiques doux [Makino 1995].

La baisse du champ coercitif avec la diminution de la taille des grains dans le domaine nanométrique et l'amélioration des propriétés magnétiques doux pour ces matériaux peuvent être expliquées par le fait que dans ce domaine il y a aussi une réduction de l'anisotropie magnétocristalline.

I.3.2. Notion de taille critique

Il est bien connu que les propriétés physiques d'un système dépendent de sa taille. A cet égard, il est fondamental de différencier l'effet d'échelle de l'effet de la taille critique. L'effet d'échelle est lié au rapport entre la surface de l'objet et son volume. Pour le magnétisme, il existe une taille critique propre à chaque matériau en dessous de laquelle les processus d'aimantation changent. Il a été montré que l'effet d'échelle, mis en évidence pour le champ coercitif, dépend principalement de l'énergie de parois. Il est donc clair que cette loi n'est plus valable si la particule est plus petite que l'épaisseur de parois définie par l'équation:

$$x = f \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (1.2)$$

où A est la raideur d'échange exprimée en $J.m^{-3}$ et K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre exprimée en $J.m^{-3}$. Le coefficient f est relativement arbitraire puisqu'il correspond à la linéarisation de la fonction de distribution angulaire des spins dans la paroi, c'est pourquoi d'autres définitions sont possibles. Le paramètre de paroi ou longueur d'échange anisotropique est donnée par:

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (1.3)$$

En dessous de cette taille critique, les spins doivent trouver une autre manière de s'organiser qui minimise l'ensemble énergie d'échange-énergie démagnétisant. Il a été montré qu'en dessous de cette taille, les spins s'organisent en vortex ou en monodomaine.

Une seconde taille critique en dessous de laquelle la particule est forcément monodomaine (les spins sont tous parallèles) est la longueur d'échange, L_{ex} . La structure monodomaine se maintient jusqu'à $7L_{ex}$ environ (tableau I.2). Au delà de cette taille et en deçà de la taille à laquelle apparaît une paroi de Bloch, la structure en vortex est plus favorable si l'anisotropie est faible [Miltat 2002]. Il faut noter que la véritable taille critique, à laquelle apparaissent les parois, est extrêmement difficile à définir car l'effet de forme a un rôle très important. De plus, l'anisotropie magnétoélastique liée au coefficient de magnétostriction vient s'ajouter à l'anisotropie magnétocristalline. Il est donc difficile de connaître, à priori, la structure et la largeur de paroi précisément, en particulier pour les symétries cubiques.

Tableau 1.2 : Exemples de paramètres magnétiques et de longueurs de corrélation pour le Fe, et le Co.

	J_S (T)	K_1 (J.m ⁻³)	A (J.m ⁻¹)	L_{ex} (nm)
Fe	2,218	42 x 10 ³	2,12 x 10 ⁻¹¹	3,3
Co	1,715	500 x 10 ³	2,4 x 10 ⁻¹¹	3,6

Il n'en reste pas moins que l'épaisseur de parois correspond à l'ordre de grandeur de la taille critique en deçà de laquelle apparaît le nanomagnétisme. Ce dernier est tout type d'organisation dans laquelle il n'y a pas de domaines magnétiques à l'intérieur du domaine de cohérence (au sens cristallographique du terme), c'est-à-dire à l'intérieur d'un monocristal. Il est également nécessaire de mentionner l'apparition d'une nouvelle taille «sub-nanométrique» en delà de laquelle le moment magnétique augmente. Les mesures sur des «agrégats en vol» de Fe, de Co, ou de Ni de moins de 500 atomes, ont montré que le moment magnétique augmente sensiblement au dessus de la valeur du massif, pour atteindre des valeurs de 3,1; 2,4 et 1 μ_B pour des clusters de 25 atomes de Fe, de Co et de Ni, respectivement [Billas et al 1994]. Il a été constaté que des particules de Co₅₀Rd₅₀ en dessous de 2 nm peuvent présenter un moment magnétique par atome de Co de plus de 2,5 μ_B [Zitoun et al 2002]. Si l'on diminue encore la taille de la particule, le

point de Curie diminue très rapidement car l'agitation thermique devient prédominante sur l'énergie d'échange, même aux très basses températures. Le diamètre critique en dessous duquel on n'observe plus de ferromagnétisme est donné par la relation [Beke et al 1998] :

$$d_F = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e k_B T_C}} \quad (1.4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ; m_e la masse de l'électron et T_C la température de Curie. Pour le fer pur par exemple, $d_F = 0,65$ nm, ce qui représente une dizaine d'atomes. Il faut noter que dans ce cas, on ne peut plus parler de particule au sens habituel avec sa structure cristallographique classique mais de molécule métallique avec une structure dont la symétrie dépend du nombre d'atomes [Soler et al 2001].

A l'échelle macroscopique, le magnétisme est dominé par les domaines et les parois de domaines. Le renversement de l'aimantation se réalise par des processus de nucléation, propagation et annihilation de parois. L'origine des domaines magnétiques repose sur la compétition entre les différents termes de l'énergie magnétique: l'énergie d'échange, l'énergie d'anisotropie (magnétocristalline, surface/interface,...), l'énergie Zeeman ou de champ appliqué, et l'énergie magnétostatique ou énergie dipolaire.

Afin d'obtenir une description complète du magnétisme des systèmes de faible dimension il faut introduire la notion de l'énergie magnétique. Dans cette section, on décrit l'origine de l'énergie magnétique, les différentes contributions à l'anisotropie et comment elle peut être affectée par la réduction des dimensions.

1.3.3 L'énergie magnétique

1.3.3.1 L'énergie Zeeman

Elle traduit l'interaction d'un champ magnétique extérieur avec la distribution d'aimantation du matériau. Elle s'exprime par :

$$E_z = -H.M.\cos\gamma \quad (1.5)$$

avec γ l'angle entre le champ appliqué H et la direction de l'aimantation M . L'énergie Zeeman prend une valeur minimale lorsque l'aimantation est parallèle au champ appliqué ($\gamma = 0$; $E_z = -H.M$).

1.3.3.2. Energie anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique d'un matériau traduit le fait que son énergie libre dépend de sa forme macroscopique mais aussi de ses axes cristallins. L'origine microscopique de l'anisotropie magnétique est double: la première est due à l'interaction dipolaire qui est une interaction à longue portée ($\sim r^{-3}$), qui va conduire à l'anisotropie de forme, et le second est l'interaction spin-orbite $\xi.L.S$ ou ξ est la constante de couplage du moment orbital L avec le moment de spin S . C'est l'interaction du spin de l'électron avec le réseau cristallin. Pour les petites particules et les films minces, ces deux interactions (dipolaire et spin-orbite) jouent un rôle très important.

a) Anisotropie Magnétocristalline

Pour les matériaux ferromagnétiques, l'ensemble des moments magnétiques atomiques n'est pas aléatoirement orienté dans le domaine magnétique ; ils suivent certains axes cristallographiques, appelés axe d'aimantation facile. L'énergie nécessaire pour faire passer l'aimantation d'un axe de facile aimantation à un axe de difficile aimantation (c.-à-d. non préférentiel) est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. Elle a pour origine l'interaction spin-orbite. Ceci est l'effet de l'interaction électrostatique entre les électrons qui portent l'information magnétique d'un certain atome du réseau avec les autres électrons des ces voisins dans le réseau cristallin. Donc elle dépend de la structure cristalline du matériau. Pour les cristaux cubiques, l'énergie magnétocristalline dans une direction arbitraire est décrite par la relation suivante :

$$E = K_1(r_1^2 r_2^2 + r_2^2 r_3^2 + r_3^2 r_1^2) + K_2(r_1^2 r_2^2 r_3^2) \dots \quad (1.6)$$

Où E est l'énergie magnétocristalline, r_1, r_2, r_3 sont les cosinus de la direction de l'aimantation par rapport aux axes du cube élémentaire et K_1 est la constante d'anisotropie du premier ordre. Pour décrire le phénomène, il est donc suffisant de connaître la (ou les) constante(s) d'anisotropie [exemple : pour le fer à 20 °C; $K_1 = 4,8 \cdot 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ et $K_2 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ alors que pour le nickel à 20 °C; $K_1 = -4,5 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-3}$ et $K_2 = 2,4 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-3}$].

b) Anisotropie de surface

Il existe deux formes d'énergie de l'anisotropie magnétocristalline: l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de volume et de surface ou d'interface. L'anisotropie de surface trouve son origine dans la rupture de symétrie à laquelle sont soumis les atomes de surface. L'environnement dissymétrique de ces atomes leur confère une anisotropie différente de celle des atomes de cœur. L'énergie d'anisotropie de surface s'exprime ainsi :

$$E_s = K_s \sin^2 \theta \quad (1.7)$$

où K_s est la constante d'anisotropie de surface, et θ l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface. Cette énergie d'anisotropie de surface peut avoir une influence très importante dès lors que le nombre d'atomes de surface devient important, c'est à dire dès que la taille devient faible. Cette anisotropie est uniaxiale et parallèle à la normale de la surface (S) (Un faible rapport surface/volume peut par exemple forcer l'orientation des moments magnétiques perpendiculairement à la surface). [Labaye et al 2002, Bruno et al 1989]. Dans le cas de nanoparticules, le rayon de courbure très petit intervient dans l'apparition de cette anisotropie de surface. Donc un comportement magnétique désordonné semble être une caractéristique générale de la surface des nanoparticules [Gazeau et al 1998]. Au fur et à mesure que la taille diminue, l'importance de l'anisotropie de surface va augmenter. Cette anisotropie de surface est difficile à évaluer dans le cas de nanoparticules car il est difficile de mesurer les propriétés magnétiques d'une particule unique [Jamet et al 2001, Wu et al 2003].

1.3.3.3. L'énergie magnétostatique ou énergie dipolaire : anisotropie de forme

Bien que l'interaction d'échange favorise un alignement des moments magnétiques parallèles entre eux, tous les spins d'un matériau ferromagnétique ne sont pas nécessairement alignés en absence de champ extérieur. De ce fait, un matériau ferromagnétique n'est pas obligatoirement dans une configuration magnétique monodomaine. En effet, les interactions dipolaires entre moments magnétiques induisent des forces magnétostatiques qui tendent à orienter les moments magnétiques dans des directions opposées, engendrant ainsi une configuration magnétique multidomaine qui correspond à un état de moindre énergie. Cependant, les parois de domaines, qui sont des zones de transition entre domaines d'aimantation opposée, coûtent de l'énergie d'échange. En outre,

les interactions magnétostatiques étant fortement corrélées à la géométrie de l'échantillon, elles constituent la cause de l'anisotropie magnétique dite de forme. Le matériau ferromagnétique, par son aimantation, génère lui-même un champ magnétique : le champ démagnétisant $H_D = -N_i \cdot M$ qui empêche la formation de pôles magnétiques ; N_i désigne le facteur démagnétisant dans la direction i considérée ; il est relié à la forme exacte de l'échantillon. On montre qu'il n'est possible de décrire analytiquement une telle énergie que dans le cas d'objets uniformes et de forme ellipsoïdale. Par exemple, pour un ellipsoïde allongé, on a [Aharoni 1960]:

$$E_d = 2f \left(N_x - N_z M_s^2 \sin^2 \theta \right) + 2f \cdot N_z \cdot M_s^2 \quad (1.8)$$

avec θ l'angle entre l'axe z de révolution et la direction d'aimantation.

Les discontinuités d'aimantation, aux frontières d'un échantillon magnétique de dimensions finies, sont à l'origine de champs démagnétisant. L'orientation de l'aimantation, au voisinage d'une discontinuité, va alors être modifiée suivant la forme de l'échantillon afin de minimiser l'énergie magnétostatique. Cette anisotropie de forme agit à différents niveaux, tant macroscopique suivant la forme de l'échantillon, que microscopique s'il existe des défauts locaux tels que la porosité. Il s'agit du terme d'anisotropie le plus important en intensité pour les matériaux magnétiques doux, où les directions de facile aimantation sont multiples. La forme de l'échantillon va donc jouer un rôle primordial dans son établissement.

1.3.3.4. Magnétostriction

Un autre phénomène qui a lieu dans les matériaux ferromagnétiques est la magnétostriction. Elle résulte des contraintes dans l'échantillon qui peuvent être dues par exemple aux désaccords des paramètres de maille cristalline. La magnétostriction (λ) est due aux effets du champ magnétique appliqué (ou champ interne pour les matériaux ferromagnétiques) et a comme conséquence la modification des dimensions du matériau par rapport aux dimensions en absence du champ. Elle dépend de la direction du champ appliqué par rapport aux axes du cristal. La magnétostriction est caractérisée par les coefficients de magnétostriction selon les directions d'application du champ. Ces coefficients sont définis comme les valeurs en champ nul, quand le matériau est aimanté à saturation. Pour les cristaux cubiques, la magnétostriction est déterminée par les constantes d'anisotropie dans la direction [100] (magnétostriction longitudinale, λ_{100}), et [111] (λ_{111}) [Rado et al 1963, E. du Trémoley 1993].

D'une manière générale, les énergies de forme et d'interface sont prédominantes dans les systèmes de faible dimension.

1.3.3.5. Énergie d'échange

L'interaction d'échange est un phénomène électrostatique (pas interaction entre les moments magnétiques). Elle est très intense mais n'agit qu'entre moments de proches voisins et s'atténue très vite avec la distance. D'après le principe de l'exclusion de Pauli deux fermions ne peuvent avoir le même état quantique. C'est la raison pour laquelle deux électrons (spin) avec des rotations anti-parallèles essayent de s'approcher. L'énergie électrostatique de coulomb est plus petite pour la configuration parallèle de rotation plutôt que l'état anti parallèle de rotation. La différence dans l'énergie des deux états ci-dessus s'appelle fondamentalement l'énergie d'échange. La densité d'énergie d'échange peut s'écrire :

$$E_{ech} = A \left[(\nabla r_x)^2 + (\nabla r_y)^2 + (\nabla r_z)^2 \right] \quad (1.9)$$

où A est la constante d'échange du matériau considéré ($J.m^{-1}$) et x, y, z , les cosinus directeurs des moment magnétiques voisins. Cette expression exprime la densité d'énergie que coûte au système une déviation de la distribution d'orientation des moments par rapport à une orientation uniforme. En raison de l'interaction d'échange la déclinaison d'un moment local induit le changement de la direction d'autres orientations de rotation mais cet effet se délabre exponentiellement avec la distance. Ainsi l'excédent caractéristique de distance que le moment local diminue d'un facteur de $1/e$ s'appelle longueur d'échange.

1.3.3.5. 1. Les différentes interactions d'échange

Selon Herring, il est possible de distinguer 4 types d'échange [Herring 1966] (Figure 1.7): L'interaction d'échange des électrons itinérants, l'échange indirect, l'échange direct et le super échange. L'**échange** est **direct** si les atomes interagissent faiblement entre eux, si les électrons sont localisés autour des atomes. Il dépend beaucoup des distances interatomiques et des angles des liaisons atomiques. Le **superéchange** apparaît lorsque l'échange se fait par le biais d'un atome sur lequel se produit le couplage d'échange, et qui est généralement un atome d'oxygène. Chaque atome magnétique polarise les électrons de l'oxygène, où se réalise le couplage

d'échange. Cette interaction dépend aussi fortement des distances interatomiques et des angles.

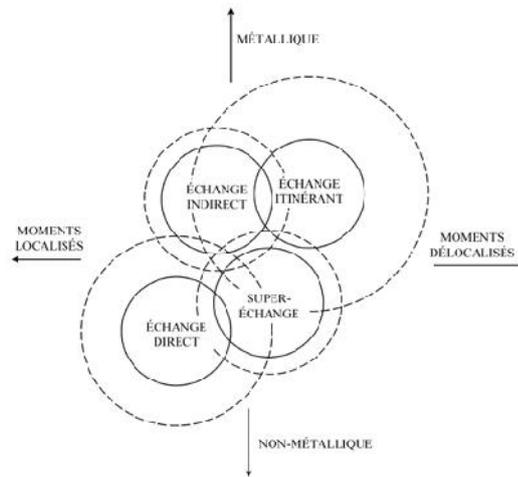


Figure 1.7: Les différents types d'échange en fonction de la nature des interactions électroniques interatomiques et du caractère plus ou moins délocalisé des électrons.

L'**échange indirect** se produit lorsque les couches internes atomiques ne sont pas complètement remplies comme dans le cas des éléments de transition. Ces électrons des couches internes se retrouvent partiellement délocalisés dans la bande de conduction, et sont donc partiellement polarisés par les règles de sélection internes aux atomes, et se couplent dans le continuum électronique. L'**échange des électrons itinérants** se produit pour un gaz de Fermi, c'est-à-dire des électrons présents dans un cristal d'ions positifs. Tout ou partie des électrons de la bande de conduction se polarisent. Que ce soit pour l'échange indirect ou itinérant, l'influence de la géométrie est minime, et même nulle dans le cas d'un gaz de Fermi d'électrons sans interaction avec le milieu.

1.3.4. Modèle d'anisotropie aléatoire

Dans un alliage nanocristallin, les nanograins occupent des positions aléatoires au sein de la matrice. L'aimantation locale dans le matériau est déterminée par l'anisotropie de chaque cristallite et par l'interaction magnétique entre les cristallites voisins. L'interaction magnétique entre les cristallites voisins essaie d'aligner l'aimantation de tous les cristallites dans une même direction. Le fait que les différentes cristallites soient orientées aléatoirement fait que le matériau n'a son aimantation dans une direction que pour quelques cristallites et que l'anisotropie magnétocristalline n'a

pas une direction précise. Par conséquent, ils forment un réseau de directions d'anisotropie locale K orientées aléatoirement (figure I.8). Si la taille moyenne des grains (d) est inférieure à la longueur d'échange ferromagnétique, L_{ex} , les moments magnétiques ne peuvent plus suivre les fluctuations de la direction d'anisotropie.

Au niveau des amas des grains de taille D , elle est remplacée par une anisotropie moyennée apparente ou effective $\langle K_{eff} \rangle$ [E. du Trémoley 2000, Herzer 1997]. Cette anisotropie a été initialement introduite pour expliquer les propriétés magnétiques douces des alliages ferromagnétiques amorphes de terres rares à forte anisotropie locale (modèle proposé par Alben – Becker – Chi) [Alben et al 1978]. Dans le cas d'anisotropie moyennée où l'énergie d'échange devient comparable à l'énergie d'anisotropie, la définition de la longueur d'échange L_{ex} est donné par la relation (1.3). L'anisotropie moyennée est déterminée par la moyenne des fluctuations d'amplitude de l'énergie d'anisotropie pour tous N grains, qui peut être écrite sur la forme suivante [Herzer 1997]:

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr} K_1}{\sqrt{N}} \approx \sqrt{v_{cr}} K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{3/2} \quad (1.10)$$

avec v_{cr} est le volume cristalline et D c'est la taille d'un amas de particules.

Remplaçant L_{ex} dans l'équation (1.10) nous obtenons pour la constante d'anisotropie moyennée:

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr}^2 D^6 K_1^4}{A^3} \quad (1.11)$$

Le modèle montre une variation de la constante d'anisotropie moyennée avec la puissance six de la taille des grains, ce qui donne pour le champ coercitif [Herzer 1997]:

$$H_c \approx P_c \frac{\langle K \rangle}{M_s} \quad (1.12)$$

où P_c est un facteur dimensionnel voisin de d'unité, et M_s est l'aimantation moyenne à saturation du matériau.

Le modèle proposé par Herzer [Herzer 1997] est strictement applicable aux systèmes monophasés, mais des développements ultérieurs ont montré la possibilité d'utiliser le modèle d'anisotropie moyennée pour des systèmes biphasés. Ces modèles

sont réduits au modèle proposé par Herzer, quand le nombre de phases est égal à un [Willard et al 1998, Herzer 1995].

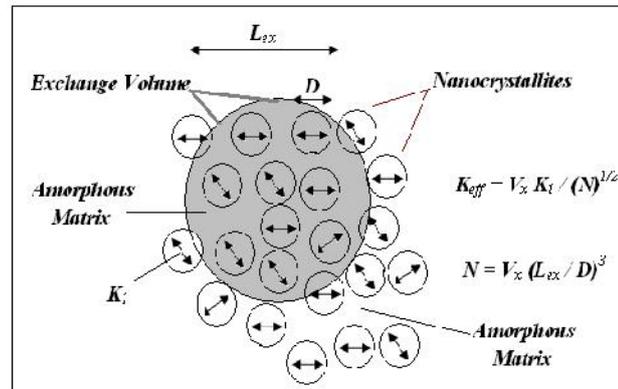


Figure 1.8: Représentation schématique de modèle aléatoire d'anisotropie pour des nanograins incorporé dans la matrice magnétique molle [Herzer 1997].

La figure 1.8 montre un schéma du mécanisme aléatoire d'anisotropie proposé par Herzer pour les alliages magnétiques de nanocrystalline [Herzer 1997]. Le secteur ombragé indique le volume d'échange déterminé par la longueur ferromagnétique de corrélation tandis que les doubles flèches dirigées représentent l'axe aléatoirement de fluctuation d'anisotropie. L'anisotropie effective résulte de faire la moyenne de l'anisotropie constant au-dessus des nanocristallites actuels dans le volume de corrélation défini par la longueur d'échange.

1.4. Problématique et objectif du travail

La préparation des métaux purs amorphes est presque impossible. Ce n'est pas le cas pour les alliages métalliques. Pour obtenir un solide amorphe, il faut franchir l'intervalle critique de température de quelque dizaine de degrés au dessous de la température de fusion du cristal, sans que des germes cristallins se forment. Il faut donc refroidir le liquide de façon que le domaine critique de température où les germes se forment doit être franchit en un temps d'autant plus court que celui de création des ces germes. La structure amorphe est toujours loin de l'état d'équilibre. Cet état de verre amorphe tend toujours à atteindre un état plus stable par la diffusion des atomes. La tentative d'acquérir une structure partiellement cristallisée a été motivée par la condition de stabiliser des propriétés magnétiques pour les températures élevées. Une autre considération était de réduire au minimum la magnétostriction en créant un système

biphasé où la magnétostriction résultant évaluée correspondant à l'annulation dans un état biphasé donc magnétostrictif presque zéro.

Jusqu'aux années '80 une grande variation des compositions, des méthodes de préparation et les traitements thermiques ont été développés afin d'améliorer les propriétés magnétiques doux. Les efforts préliminaires afin d'obtenir la structure partiellement cristallisée n'encourageaient pas jusqu'à la première fois au laboratoire en métal de Hitachi Yoshizawa a rapporté le matériau magnétique doux 1988 [Yoshizawa et al 1988]. Cette découverte a présentée une nouvelle famille de matériaux magnétiques doux nommés FINEMET. Ce matériau a été dérivé de l'alliage amorphe Fe-Si-B et la composition $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$ est faite breveter dans le monde entier comme FINEMETTM (Fe-Si-B-M, M = Cu + Nb). Cet alliage quand a été recuit à 540°C pour une heure présente une structure homogène de grain comportant des nanograins 12 nm. Parmi les propriétés des alliages FINEMET, il est possible de citer une induction à saturation dans le domaine 1,0 – 1,35 T, une température de Curie inférieure à 600 °C avec un champ coercitif de 0,5 – 1,6 A/m et une perméabilité de 5000 – 100000 T.m/A [Muraca et al 2009, Ding et al 2007].

En 1990 un autre type d'alliage nanocrystallin basé sur Zr-B a été rapporté par Suzuki nommés NANOPERM (Fe-Zr-B-Cu) [Suzuki et al 1990]. Ce système d'alliage présente une induction de saturation plus élevée (1,5-1,7 T) par rapport aux alliages de FINEMET. La structure nanogranular se compose de nanocrystallites α -Fe de taille moyenne 10 nm. Les alliages NANOPERM ont une induction à saturation de 1,5 – 1,8 T, une température de Curie de 770 °C, des champs coercitifs entre 2,4 – 4,5 A/m et une perméabilité comprise entre 100000 (à 1 kHz) et 18000 T.m/A (à 100 kHz). Les deux matériaux précipitent des nanocrystallites de α -Fe avec à 20 % de Si dans les FINEMET réduit l'anisotropie magnétique et la magnétisation de saturation.

Plus récemment un alliage de nanocrystalline HITPERM ((Fe,Co)-M-B-Cu, M = Zr, Hf, Nb) avec le contenu élevé de cobalt a été dérivés de NANOPERM dans le but d'améliorer les propriétés magnétiques à hautes températures notamment utilisé dans le domaine de l'aéronautique [Willard et al 1998] [Mizushima et al 1988]. Ces matériaux sont destinés aux futurs alternateurs intégrés dans les réacteurs des avions de nouvelle génération et aux alimentations à découpage à haute densité de puissance (MAE, More Electric Aircraft). La combinaison de haute induction à saturation, haute perméabilité, pertes réduites et bonne stabilité thermique conduit à la réduction des dimensions et de

la masse des composants magnétiques des dispositifs dans lesquels ces matériaux sont utilisés [Suryanarayana 1995, Lu 1996]. En ce qui concerne les propriétés des alliages HITPERM, on peut citer une induction à saturation de 1,6 – 2,1 T, une température plus haute que 965 °C, champs coercitifs de 80 – 200 A/m avec des perméabilités de 1000 – 5000 T.m/A.

1.4.1. Les métaux magnétiques 3d

Les verres ferromagnétiques destinés aux applications en électronique et en électrotechnique, sont généralement composés d'environ 80 at. % de métaux de transition (Fe, Co, Ni) et de 20 at % de métalloïdes (B, C, Si, P). Les métaux magnétiques 3d présentent sous forme de clusters un moment magnétique par atome plus élevé qu'à l'état massif. Par exemple, dans des clusters de cobalt contenant entre 65 et 215 atomes, D. C. Douglass et coll. ont mesuré un moment magnétique interne de $2,24 \pm 0,14 \mu_B/\text{atome}$ au lieu de $1,71 \mu_B/\text{atome}$ pour le cobalt massif [Douglass et al. 1993]. Des mesures similaires portant sur des clusters de fer de 25 à 130 atomes ont donné un moment de $3 \mu_B/\text{atome}$ à une température de 120 K. Ce moment magnétique diminue lorsque la taille du cluster augmente, pour atteindre la valeur du massif ($2,2 \mu_B/\text{atome}$) vers 500 atomes [Billas et al. 1993, 1994].

1.4.2. Les métaux non magnétiques

L'effet de taille ne fait pas qu'amplifier un magnétisme déjà présent à l'état massif. De récents calculs ont prévu l'apparition d'un ordre magnétique lorsque la taille diminue dans des systèmes de matériaux normalement non magnétiques. Ainsi, des calculs combinant la dynamique moléculaire et l'*Abinitio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés sur des clusters de rhodium de moins de 13 atomes ont montré que la plupart présentent un moment magnétique par atome non nul [Reddy et al. 1999, Reddy et al. 1993]. Par exemple, le cluster de 13 atomes de rhodium devrait posséder un moment magnétique par atome de $1,46 \mu_B$. Avec ce même formalisme de la DFT, L. Wang et coll. trouvent des moments par atome de 1,5 et $1,3 \mu_B$ pour Rh13 de géométrie respectivement cuboctaédrique et icosaédrique [Wang et al. 2002]. Par contre, en utilisant un modèle de liaisons fortes R. Guirando-Lopez ne trouve qu'un moment de $0,77 \mu_B/\text{atome}$ en moyenne pour Rh [Guirando-Lopez et al. 1998]. Un autre calcul prévoit $1 \mu_B/\text{atome}$ pour ce même cluster [Galicia et al. 1985]. Il y a donc

des incertitudes quant à la valeur correcte mais tous ces calculs s'accordent sur le fait que les petits clusters de rhodium sont magnétiques.

1.4.3. Effet d'alliage entre un métal magnétique 3d et un métal non magnétique

Des éléments non magnétiques sous forme massive peuvent donc présenter un moment magnétique non nul lorsqu'ils sont en petites tailles. Mais ce n'est pas le seul moyen de les rendre magnétiques. En dehors de l'effet de taille, l'alliage ou le voisinage de ces éléments avec des métaux 3d magnétiques peut induire un magnétisme sur les premiers. Par exemple, sur un substrat magnétique comme le fer, une monocouche de rhodium en épitaxie présente un moment magnétique de $0,82 \mu_B/\text{atome}$ [Kachel et al. 1992].

Le but de cet travail expérimental porte sur l'élaboration d'un alliage nanocristallin $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ (type Hitperm) à des propriétés magnétiques doux par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe, Co, Nb et B dans un broyeur planétaire type Retsch P7. Ainsi une étude de l'influence de l'effets de taille sur les propriétés physiques (structurales, magnétiques, thermiques...ect) du matériau.

1.5. Le système étudié Fe-Co-Nb-B

Les principales propriétés physiques des éléments purs (Fe, Co, Nb et B) sont rassemblées dans le tableau 1.3.

L'influence de la structure et du désordre sur les propriétés magnétiques du Fe a été étudiée intensivement tant d'un point de vue expérimental que théorique. Selon le volume atomique et la phase cristallographique, le moment magnétique atomique varie considérablement. Le Fe est ferromagnétique dans la phase cubique centrée (cc), ferromagnétique bas ou haut spin, ou antiferromagnétique dans sa phase cubique face centrée (cfc) (phase α -Fe pour $T > 910^\circ\text{C}$, ou stabilisée sous contrainte avec un autre matériau à température ambiante).

Dans sa phase amorphe, le Fe peut être ferromagnétique fort ou faible, antiferromagnétique ou de type verre de spin [Turek et al. 1992, Moru et al. 1986]. Cette phase amorphe n'existe pas à l'état massif [Bellissent et al. 1993], mais elle est souvent considérée semblable à un alliage binaire amorphe de fer avec quelques pourcents d'un autre élément (B, Zr, Si, Co, etc...). Le désordre tend donc globalement à diminuer le magnétisme du fer. Les poudres fines de fer pur nanocristallin obtenues par broyage mécanique haute énergie a fait l'objet d'une série de travaux [Börner et al 1997, Del Bianco et al 1997, Malow et al 1997, Tian et al 1999, Balogh et al. 2000, Ram et al 2000, Zhao et al 2001, Grafoute et al 2004, Moumeni et al 2005].

Tableau 1.3: Propriétés physiques des éléments purs du Fe, Co, Nb et B.

Propriétés physiques	Eléments			
	Fer (Fe)	Cobalt (Co)	Niobium (Nb)	Bore (B)
Numéro atomique	26	27	41	5
Rayon atomique (nm)	0,1241	0,1253	0,1429	0,0795
Masse atomique (g)	55,84	58,93	92,90	10,81
Densité (g.cm ³)	7,87	8,90	8,57	2,34
Structure cristalline	cc (Im3m) T < 910°C et T > 1400°C A = 0,2866 nm	hcp (p63/mmc) T < 420°C a = 0,2507nm c = 0,407nm	cc (Im3m) a = 0,3033nm	Amorphe
	cfc (Fm3m) 910°C < T < 1400°C a = 0,3659nm	cfc (Fm3m) 420°C < T < 1495°C a = 0,3544nm		
Electronégativité	1,83	1,88	1,6	2,04
Structure magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique	Parramagnétique	Parramagnétique
Température de fusion (°C)	1535	1495	2477	2075

Le cobalt est un métal dur et ductile. Contrairement au fer, le désordre structural exalte le ferromagnétisme du cobalt [Kakehashi et al 1997], parce que le Co est un élément ferromagnétique plus fort que Fe. La constante d'anisotropie magnétocristalline varie selon la phase du cobalt. Dans la phase massive Co-hcp, $K=5,310^6$ erg/cm³, tandis que dans la phase Co-cfc, stabilisée dans des nanoparticules ou en film mince épitaxie, K est plus faible et varie de 0,8 à 2,7 10⁶ erg/cm³ selon les auteurs [Hillebrandts et al 1996; Chen et al 1994]. Les poudres nanocristallines obtenues par broyage mécanique haute énergie du Co pur montrent une expansion du réseau. Les transformations allotropiques du Co cfc hcp et hcp cfc sont mises en évidence [Cardellini et al 1993, Fecht et al 1990, Huang et al 1995, Aymard et al 1996, Feninèche et al 2000, Sort et al 2002].

Le Nb appelé columbium aux Etats-Unis est un métal de transition ductile, réfractaire, résiste à l'oxydation. Le Nb est un élément paramagnétique. .P.Chattopadhyay et al. ont broyé les poudres du Nb pur dans un broyeur Fritsch P5. Ils ont trouvé qu'après 20 h de broyage la taille des grains est réduite jusqu'à 10 nm [P.P.Chattopadhyay et al 2001].

Le B est un métalloïde dur et cassant. C'est un matériau amorphe et paramagnétique et ne réagit pas avec l'oxygène, l'eau, les acides et les bases. Mais, il se combine avec de nombreux métaux pour former des borures.

Les matériaux amorphes (nanocristallins) du mélange FeCoNbB représentent une aimantation de saturation élevée, une magnétostriction constante et une température de Currie élevée [Alleg et al 2009]. Shapaan et al. ont préparée des rubans amorphes de l'alliage $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$, par la méthode de melt-spinning. Après un traitement à 1023 K, la diffraction des rayons X montre l'apparition des phases cc-Fe (Co) et Fe_{23}B_6 cubique [Shapaan et al. 2004]. Pour l'échantillons traitées à 1343 K, ils ont observé l'apparition des phases cc- $\text{Fe}(\text{Co})_{23}\text{B}_6$ cubique, Fe_2B tétragonal et FeB orthorhombic.

Blázquez et al. ont étudiés l'effet du Cu sur la cristallisation de l'alliage amorphes $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_{16-y}$ ($x=18, 39, 60$; $y=0,1$), préparées par la technique de melt-spinning [Blázquez et al 2002]. Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) montrent que l'effet du Cu sur la cristallisation est diminué avec l'augmentation de la teneur en Co (disparue à 60% de Co). Pour les échantillons traitées à différentes températures, il est observé l'apparition de la phases -FeCo pour $T = 1000$ K et des borures surtout la phase $(\text{FeCoNb})_{23}\text{B}_6$. Pour les échantillons type HITPERM $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Nb}_6\text{B}_{16-y}\text{Cu}_y$ ($y=0, 1$), il est observé que le champ coercitif H_c augmente de 125A/m à 300 K jusqu'à 190A/m à 773 K et les spectre mossboeur sont traité par trois régions (région cristalline, amorphe et interfaciale) [Blázquez et al 2008, Blázquez et al 2007]. Kong et al ont étudiée l'effet de l'addition des éléments Cu et Ni sur les propriétés magnétiques d'un alliage FeCoNbB nanocristallin préparé par melt-spinning ($\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Nb}_7\text{B}_8\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$, $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Nb}_6\text{B}_8\text{Cu}_1\text{Ni}_1$ et $\text{Fe}_{42.5}\text{Co}_{42.5}\text{Nb}_6\text{B}_8\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$). La température de curé est plus élevés pour ces alliages, elle est de l'ordre de 1223 K, le champ coercitif H_c est faible de l'ordre de 30 A/m et la perméabilité est de l'ordre de 5000[Kong et al 2011].

Johnson et al. ont préparés des rubans amorphes par melt-spinning de différentes composition des l'alliages $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_{5,7}\text{B}_{3,3}\text{Ta}_2\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4$ et $\text{Fe}_{44,5}\text{Co}_{44,5}\text{Zr}_{5,7}\text{B}_{3,3}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$. Après un recuit à 873 K les spectres de la diffraction des rayons X révèlent l'existence de la phase -FeCo. Par contre le recuit à 1023 K montre l'apparition d'une seconde phase tel que ZrB_2 et $(\text{Fe},\text{Co})_{23}\text{Zr}_6$ pour tout les échantillons [Johnson et al 2001]. Les rubans amorphes nanocristallines type NANOPERM, FINEMET et HITPERM sont étudiées par spectroscopie Mössbauer, il est observé que les microdéformation retardée le mécanisme de cristallisation [Sitek et al 2006]. Sarkar et al ont étudiées l'effet de Nb et le Cr sur les propriétés structurales et magnétiques d'un

alliage type FeCoSiB. Ils observent que la température de cristallisation augmente avec l'intégration des éléments de Nb et Cr. Le Nb réduit la taille des cristallites, par contre le Cr diminue la température de Curie de 785 K jusqu'à 698 K pour $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ [Sarkar 2012].

Les alliages nanocristallins type HITPERM ont fait l'objet d'une série de travaux comme par exemple: $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_8\text{Cu}_1$ [Modak et al 2012], $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ [Fornell et al 2010], $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{21}\text{Nb}_7\text{B}_{15}$ [Souilah et al 2012], $\text{Fe}_{83-x}\text{Co}_x\text{Nb}_3\text{B}_{13}\text{Cu}_1$ ($x = 0$ or 41.5) [Zbroszczyk et al 2003], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0-1$) [Liang et al 2007], FeCoNbB riche en Co [Skorvanek et al 2007], $\text{Fe}_{81-x}\text{Co}_x\text{Nb}_7\text{B}_{12}$ [Butvin et al 2008], $(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33})_{78}\text{Nb}_6\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ et $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{78}\text{Nb}_6\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ [Wang et al 2011], $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ [Chang et al 2009], $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_{18}\text{Mn}_x\text{Nb}_6\text{B}_{16}$ [Benaini et al 2008], Co-Fe-M-B ($M = \text{Zr}, \text{Ti}$) [Ming et al 2009], $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_{10+x}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ ($x = 0, 12, 24, 36$) [Betancourt et al 2009], $\text{B}(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ [Alleg et al 2009], $\text{B}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ [Ipus et al 2010], Fe-Co-B-Si-Nb [Lesz et al 2011]...etc.

1.6. Conclusion

À l'échelle micrométrique les matériaux présentent la plupart du temps les mêmes propriétés physiques qu'à l'échelle macroscopique. En revanche, à l'échelle nanométrique les matériaux peuvent présenter des propriétés physiques typiquement différentes de celle du volume. Afin d'explorer des nouvelles propriétés et des nouveaux phénomènes physiques ainsi que l'envisager des applications potentielles des nanostructures et des matériaux, la capacité de fabriquer et de développer des nanomatériaux constitue la pierre angulaire en nanotechnologie.

Les matériaux magnétiques nanostructurés sont constitués de plusieurs phases magnétiques en interaction. Cette description de l'état nanostructuré montre que le mécanisme d'aimantation de ce nouveau type de matériau est tout à fait différent, car il ne s'agit plus de création et de déplacement des parois des domaines magnétiques (matériaux multidomaines) ni d'une simple rotation des moments (particule isolée). Le comportement magnétique d'un ensemble de nanoparticules résulte d'une part, de l'interaction magnétique entre les particules et la matrice et d'autre part, de l'interaction magnétique entre les particules.

Bibliographie

- Aharoni A., *Phys. Rev.*, 19 (1960) 127.
Aharoni A., *Phys. Stat. Sol.* 16 (1966) 3.
Alben R., Becker J. J. and Chi M. C., *Appl. Phys.*, 49 (1978) 1653-1658.
Alleg S., Azzaza S., Bensalem R., Sunol J.J., Khene S. and Fillion G., *Alloy. Comp.* 482 (2009) 86-89.
Aymard L., dumant B. and Viau G., *J. alloys comp.* 242 (1996) 108.
Balogh J., Bujdosó L., Kaptas D., Kemény T., Vincze I., Szabo S. and Beke L., *Hyperf. Inter.*, 126 (2000) 171.
Becker R., Zeits F., *Physik*, 62 (1930) 253.
Beke D. L., *Cryst. Res. Technol.*, 7-8 1039 (1998) 59.
Bellissent R., Galli G., Grinstaff M. W., Migliardo P. and Suslick K. S., *Phys. Rev. B* 48 (1993) 15797–15800.
Benaini H., Blázquez J.S., Conde C.F. and Conde A., *Alloy. Comp.* 454 (2008) 156-163.
Berckowitz A. E. and Kneller E., *Magnetism and metallurgy*, (1969), Academic Press.
Betancourt I. and Landa R., *Alloy. Comp.* 481 (2009) 87-90.
Billas I. L., Becker J. A., Châtelain A. and de Heer W. A., *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993) 4067.
Billas I. M. L., Châtelain A. and de Heer W. A., *Science*, 265 (1994) 1682.
Billas I., Chatelain A. and de Heer W., *Science*, 265 (1994) 1682-1684.
Blázquez J. S., Franco V., Conde C.F. and Conde A., *Intermetallics* 15 (2007) 1351-1360.
Blázquez J.S., Franco V. and Conde J., *phys. condens. Matter.*, 14 (2002) 11717 - 11727.
Blázquez J.S., Franco V., Conde C.F., Conde A., Ferenc J. and Kulik T., *Mater. Lett.* 62 (2008) 780 - 783.
Bleaney B. I. and Bleaney B., *Electricity and magnetism*, Third edition, Oxford University Press, (1976).
Börner I. and Eckert., *Mater. Sci. Engin. A* 226-228 (1997) 541.
Brown W.F.G., *Phys. Rev.* 105 (1957) 1479.
Bruno P. and Renard, *Phys.*, A 49 499 (1989).
Butvin P., Butvinova B., Sitek J., Degmova J., Gabriel Vlasak, Svec P. and Janickovic D., *Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 1133-1140.
Cardellini. F. and Mazzone G., *Phil. Mag. A.* 67(6) (1993) 1289.
Chang Z.Y., Huang X.M., Chen L.Y., Ge M.Y., Jiang Q.K., Nie X.P. and Jiang J.Z. *Mat. Sci. Eng. A* 517 (2009) 246–248.
Chattopadhyay P.P., Pabi S.K. and Manna I., *Matr. Scien. Engi.*, A304-306 (2001) 424-428.
Chen J.P., *Appl. Phys. Lett.* 76 (1994) 66-76.
Chicina I., *Mrimi magnetice de material*, Casa c r ii de tiin , Cluj-Napoca, (2002).
Chikazumi S. "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, (1964) 285.
Chikazumi S. "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, (1964) 118.

- Cui B.Z., Sun X.K., Xiong L.Y., Liu W., Geng D.Y., Yang Z.Q. and Zhang Z.D, *Alloys Comp.* 340 (2002) 242.
- Del Bianco L., Hernando A., Bonetti E. and Navarro E., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8894.
- Ding Y., Liu X., Zhao S., Long Y., Ye R. and Chang Y. *Alloy. Comp.* 440 (2007) 220-224.
- Dougllass D. C., Cox A. J., Bucher J. P. and Bloomfield L. A., *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12874.
- E. du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme. Tome I Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, (1999).
- E. du Trémoley de Lacheisserie, *Magnétisme, vol. 1*, EDP Sciences, (2000) O'Handley R. C., *Modern magnetic materials, principles and application*, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- E. du Trémoley de Lacheisserie, *Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity*, C.R.C. Press, Boca Roton (USA), (1993).
- E. du Trémoley de Lacheisserie, *Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity*, C.R.C. Press, Boca Roton (USA), (1993).
- Edelstein A.S., Cammarata R.C., *Institute of physics publishing, Bristol & Philadelphia* (1996).
- Fecht H. J., Hellstern E., Fu Z. and Johnson. *Metall. Trans. A* 21 (1990) 2333.
- Fecht H., Nanophase. J., Hadjipanayis G.C. and Siegel R. W., *Kluwer Academic Publishers*, (1994) 125.
- Fenineche N. E., El Kedim O. and Gaffet E., *Met. Nano. Mat.* 7 (2000) 41.
- Fornell J., Gonzalez S., Rossinyol E., Surinach S., Baro M.D., Louzguine D.V., Perepezko J.H., Sort J. and Inoue A., *Act. Mat.* 58 (2010) 6256–6266.
- Galicia R., *Rev. Mex. Fis.* 32 (1985) 51.
- Gazeau F., Bacri J. C., Gendron F., Perzynski R., Raikher Y. L., Stepanov V. I. and Dubois E., *Magn. Magn. Mater* 186 (1998) 175.
- Gleiter H., *Nanost. Mater.* 6 (1995) 3.
- Gleiter H., *Prog. Mater. Scin.* 33 (1989) 223.
- Globus A., *Thèse de Doctorat, Université du Paris*, (1963), France.
- Grafoute M., *Thèse de Doctorat, Université du Maine*, (2004), France.
- Guirando-Lopez R., Spanjaard D., and Desjonquères M. C., *Phys. Rev. B* 57 (1998) 6305.
- Herring C., *Magnetism volume IV: Exchange interactions among itinerant electrons*, ed. par RADO G. and SUHL H., Academic Press, New York and London, (1966).
- Herzer G., *IEEE Trans. Mag.* 25 (1989) 3327.
- Herzer G., *IEEE Trans. Mag.* 26 (1990) 1397.
- Herzer G., *Magn. Magn. Mater.* 112 (1992) 258–262.
- Herzer G., *Magn. Magn. Mater.* 294 (2005) 99.
- Herzer G., *Nanocrystalline soft magnetic alloys*, *Handbook of magnetic materials*, vol. 10, edited by Buschow K. H. J., (1997) 415-462.
- Herzer G., *Phy. Scrip.*, 49 (1993) 30.
- Herzer G., *Scrip. Metal. Mater.*, 33 (1995) 1741.

- Hillebrandts B., Guntherodt G., Jungblut R. and Johnson M. T., *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10548.
- Huang J.Y., Wu Y. K., Ye H.Q. and Lu K., *Nanos. Mater.* 6 (1995) 723.
- Ipus J.J., Blázquez J.S., Franco V. and Conde A., *Alloy. Comp.* 496 (2010) 7-12.
- Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C., Maily D., Dupuis V., Melinon P. and Pérez A., *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4676.
- Johnson W.A. and Mehl P.A., *Trans. Am. Inst. Min (Metall). Eng.* 135 (1939) 42-58.
- Kachel T., Gudat W., Carbone C., Vescovo E., Blügel S., Alkemper U. and Eberhardt W., *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12888.
- Takehashi Y., Uchida T. and Yu M., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8807.
- Kittel C., *Introduction to the solid state physics, Fourth edition, (1971), John Wiley & Sons, Inc.*
- Kittel S.C. "Physique de l'état solide" 5eme édit., *Dunod Université, Paris (1983).*
- Kong F., Shen B., Makino A. and Inoue A., *Thin. Sol. Film* 519 (2011) 8280–8282.
- Kuhrt C., *Magn. Magn. Mater.* 235 (1996) 157-158.
- Labaye Y., Crisan O., Berger L., Grenèche J. M. and Coey J. M. D., *Appl. Phys.* 91 (2002) 8715.
- Lesz S., Babilas R., Nabiałek M., Szota M., Dospiał M. and Nowosielski R., *Alloy. Comp.* 509S (2011) S197-S201.
- Liang X., Kulik T., Ferenc J. and Xu B., *Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 227–232.
- Lu K., *Mater. Scin. Eng. R* 16 (1996) 161-221.
- Makino A, Inoue A, Masumoto T. *Mat Trans JIM* 36 (1995)924
- Malow T. R. and Koch C.C., *Metall. Inc.* 45 (1997) 2177.
- Marcus M., Moruzzi V.L., Wang Z. Q., Li Y. S. and Jona F., *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1784.
- Miltat J. and Thiaville A., *Science*, 298 (2002) 555.
- Mizushima T., Makino A. and Inoue A. *Appl. Phys.* 83 (1998) 6329.
- Modak S.S., Kane S.N., Gupta A., Mazaleyrat F., LoBue M., Coisson M., Celegato F., Tiberto P. and Vinai F., *Thin Sol. Film.* 520 (2012) 3499–3504.
- Moumeni H., Alleg S. and Grenèche J.M., *Alloys Comp.* 383 (2005) 19.
- Muraca D., Silveyra J., Pagnola M. and Cremaschi V., *Magn. Magn. Mater.* 321(2009) 3640-3645.
- Néel L., *Phys. Radium.* 15 (1954) 225.
- Rado G. T., Suhl H., *Magnetism, Volume I, Academic Press, (1963).*
- Ram S. and Fecht H., *Mat. Trans, JIM.*, 41 (7) (2000) 754.
- Reddy B. V., Nayak S. K. and Dunlap B. I., *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3323.
- Reddy B.V., Nayak S.K., Khanna S.N., Rao B.K. and Jena P., *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5214.
- Sarkar P., Roy R.K., Mitra A., Panda A.K., Churyukanova M. and Kaloshkin S., *Magn. Magn. Mater* 324 (2012) 2543–2546.
- Shapaan M., Gubicza J., Lendrai J. and Varga L. K., *Mater. Scin. Eng.* A375- 377 (2004) 785-788.
- Sitek J., Degmova J., Sedlac̣kova´ K. and Butvin P., *Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) 697-699.

- Skorvanek I., Marcin J., Turcanova J., Wojcik M., Nesteruk K., Janickovic D. and Svec P., *Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2494–2496.
- Soler J.M., Garzon I.L. and Joannopoulos J.D., *Solid. State. Comp.* 117 (2001) 621-625.
- Sort J., Mateescu N.M., Nogués J., Surinach S. and Baro M.D., *Metas. Nanoc. Mater.* 12 (2002) 126.
- Souilah S., Alleg S., Djebbari C., Bensalem R. and Sunol J.J., *Mat. Che. Phy.* 132 (2012) 766–772.
- Suryanarayana C., *Inter. Mater. Rev.* 40 (1995) 41-64.
- Suzuki K., Kataoka N., Inoue A., Makino A. and Masumoto T., *Mater. Trans. JIM* 31 (1990) 743.
- Tian H. and Atzmon M., *Acta. Mater.* 47 (4) (1999) 1255.
- Turek I. and Hafner J., *Phys. Rev. B* 46 (1992) 247.
- Wang L. and Ge Q., *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 368.
- Wang X., Deng L.J., Xie J.L. and Li D. *Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 635-640.
- Willard M. A., Laughlin D. E., McHenry M. E., Thoma D., Sickafus K., Gross J. and Harris V. G., *Appl. Phys.* 84 (1998) 6773.
- Wu H. W., Hu C. J. and Li H. C., *Alloy. Comp.* 483 (2009) 553-556.
- Wu X. W., Guslienko K. Y., Chantrell R. W. and Weller D., *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3475.
- Yoshizawa Y., Oguma S. and Yamauchi K., *Appl. Phys.* 64 (1988) 6044.
- Yoshizawa Y., Yamauchi K., Yamane T. and Sugihara H., *Appl. Phys.* 64 (1988) 6047.
- Zbroszczyk J., Olszewski J., Ciurzynska W., Wysocki B., Kolano R., Mlynczyk A., Łukiewski M., Kolano A. and Lelatko J., *Magn. Magn. Mater.* 254–255 (2003) 513–515.
- Zhao Y.H, Sheng H, W. and Lu K., *Acta. Mater.* 49 (2001) 365.
- Zitoun D., Respaud M., Fromen M-C. and Casanove M., *Phys. Rev. Lett.*, 89(2002) 037203.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration & de caractérisation

Chapitre II

Méthodes d'élaboration & de caractérisation

Le chapitre précédant présente l'enjeu que représente la compréhension du magnétisme des nanoparticules. Dans ce chapitre, la méthode et les conditions d'élaboration des poudres nanostructurées de l'alliage $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ sont revus, puis par le principe de fonctionnement des différentes techniques d'analyse utilisées pour une meilleure compréhension du comportement microstructurale et magnétique du matériau étudié.

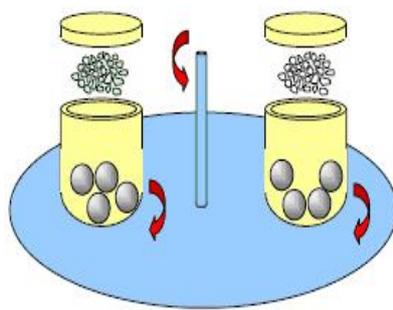
2.1. Préparation des poudres

La difficulté majeure qui apparaît lorsque l'on tente de synthétiser des nanoparticules est qu'il est souvent très délicat de connaître leur composition ainsi que leur structure, et encore plus difficile de contrôler leur morphologie. La synthèse des nanoparticules est une opération complexe, qui nécessite un ajustement assez fin du dispositif expérimental. Les nanoparticules sont obtenues soit par division d'un matériau (par broyage par exemple [Nicoara et al. 1997]), soit par croissance à partir de composés précurseurs [Sun et al. 2000] [Venables et al. 1984].

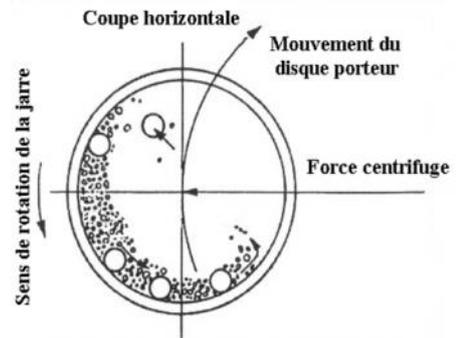
Dans cette étude le mélange de l'alliage nanostructuré est obtenu en utilisant le broyage mécanique haut énergie, c'est une technique très puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique. Les poudres élémentaires pures ont été broyées en utilisant un broyeur planétaire de type Fritsch pulvérisette P7. Ce dernier est constitué d'un plateau et de deux jarres qui tournent dans des sens opposés comme le montre la figure 2.1 (a). Comme les directions de rotation du disque et des jarres sont opposées, les forces centrifuges sont alternées et synchronisées et l'impact est intensifié suite aux chocs billes-billes ou billes-parois des jarres (figure 2.1 (b)). L'énergie d'impact des billes dépend des paramètres de broyage, spécialement les vitesses de rotation des jarres et du plateau exerçant une influence sur la force radiale qui accentue la déformation.



(a)



(b)



(c)

Figure 2.1 : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire: (a) Schéma général, (b) rotation des jarres par rapport au plateau et (c) mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

Les poudres sont placées dans deux jarres en acier avec 5 billes de diamètre 12 mm. Le rapport masse des billes/masse des poudres est 9.5/1, avec une vitesse de broyage égale à 700 trs/mn. Afin d'éviter l'oxydation des poudres, par l'oxygène de l'air, les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon et pour limiter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 30 mn pendant 15 mn.

Le mélange de poudre de composition nominale $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ (% massique) a été synthétisé à partir de poudres élémentaires pures; Fe de pureté plus de 99 % et de granulométrie de l'ordre de 6 à 8 μm , Co de pureté 99,8 % et de granulométrie de l'ordre de 45 μm , Nb de pureté 99,8 % et de granulométrie de l'ordre de 74 μm et, enfin le B amorphe de pureté de 95,97 %.

2.2. Caractérisation des poudres broyées

Dans cette étude, les techniques de caractérisations les plus couramment utilisées pour la caractérisation des nanoparticules sont utilisées. C'est-à-dire la microscopie électronique à balayage (SEM) pour les changements de la morphologie des particules, la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale et microstructurale, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour les températures de transition structurales et magnétiques enfin les mesures magnétique (VSM) et la spectrométrie Mössbauer pour l'étude du comportement magnétique macroscopique et atomique au cours du broyage.

2.2.1. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Le principe physique est le même que pour la diffraction de rayons X si ce n'est que les ondes utilisées sont les ondes de probabilité de présence des électrons. L'énergie des électrons est de l'ordre de 200 keV, soit une longueur d'onde associée de 2,5 pm. Ainsi les conditions de diffraction sont très différentes puisque la longueur d'onde électronique est 30 fois plus petite que celle des rayons X.

Un faisceau d'électrons accélérés (1 à 40 kV) par un champ électrique est focalisé sur le matériau par des lentilles. Plusieurs types d'interactions entre les électrons du faisceau et le matériau interviennent et donnent naissance à différents rayonnements dont les principaux sont les électrons secondaires, les électrons Augé ou les photons X. Chaque rayonnement peut fournir, par l'intermédiaire d'un détecteur adapté, une image de la surface du matériau ou un spectre de rayons X caractéristique des éléments chimiques de ce matériau. Le signal détecté est transmis à un écran dont le balayage est synchrone de celui du faisceau.

L'étude morphologique des particules de poudres permet de rendre compte de la progression du processus de mélange des poudres de départ et les différents stades mis en jeu au cours du broyage. Ces derniers sont caractérisés par les modifications de la taille, de la forme des particules de poudres de leur distribution et du contraste des images.

La caractérisation de la morphologie des poudres broyées et la microanalyse X ont été faites par microscopie électronique à balayage en utilisant le microscope DSM 960 A Zeis avec un détecteur d'électrons secondaires et sous une tension de 25 kV.

Pour ces analyses, soit la poudre est libre, l'information est portée sur la morphologie (forme des particules, fractures) soit des particules enrobées dans une résine époxy pour obtenir une information sur la distribution des phases à l'intérieur des grains et pour déterminer la composition des phases observées.

2.2.2. Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons EDX

Cette technique développée par Castaing est basée sur l'analyse de l'énergie des rayons émis lors de la désexcitation d'un atome d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon est alors analysé et comptabilisé en fonction de son énergie. Cette énergie est caractéristique d'une transition électronique c'est-à-dire d'une espèce chimique. Les logiciels informatiques qui gèrent l'acquisition permettent alors une très bonne déconvolution des différentes raies observées liées à la présence de plusieurs éléments.

La qualité de la quantification qui en découle dépend fortement de différents paramètres liés à l'acquisition (temps d'acquisition; temps mort) mais également de la calibration de la chaîne de mesure. Dans des conditions classiques la résolution est de 1 à 2 %. Cette technique ne permet pas d'obtenir des informations pour les éléments légers tel que l'H, He, Be et B...

2.2.3. Diffraction de rayons X

Afin de comprendre les mécanismes de formation du mélange étudié, à travers l'évolution structurale et microstructurale des particules de poudres broyées, la diffraction de rayons X est utilisée. Le phénomène de diffusion élastique est un phénomène d'absorption-émission d'une onde par des atomes. Cette onde peut être de nature électromagnétique comme dans le cas des rayons X. En présence de deux atomes diffuseurs, il peut y avoir interférence entre les ondes émises, soit constructive, soit destructive selon leur déphasage. Celui-ci dépend de la direction de l'onde excitatrice, de la distance entre les atomes, de la direction selon laquelle on regarde, de la nature des atomes, et de la longueur d'onde. Le phénomène de diffraction apparaît comme un cas particulier de la diffusion par un ensemble d'atomes : lorsque les positions atomiques sont corrélées, comme c'est le cas dans un cristal, on observe alors l'apparition de directions de l'espace relatives à la direction de l'onde incidente selon lesquelles les

ondes émises par les atomes sont en phase, elles interfèrent de manière constructive. C'est le phénomène de la diffraction. L'analyse approfondie des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales (paramètres cristallins des matériaux) et microstructurales (tailles des cristallites et taux des microdéformations), qui ont pour effet de répartir les intensités diffractées autour de chaque point du réseau réciproque, donc d'élargir les pics de diffraction. La relation entre cet élargissement et leurs origines constitue l'analyse microstructurale.

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld. Dans les années 1969, Rietveld a développé une méthode d'affinement de données de diffraction neutronique qui s'est par la suite étendue aux diagrammes des rayons X de poudres polycristallines [Rietveld 1969]. Cette méthode permet une analyse et une estimation de chaque phase en présence. De nombreux programmes, basés sur la méthode de Rietveld, ont été développés pour le traitement des données des rayons X et des neutrons, tels que : Fullproff, Rietquan [Lutterotti 1990], MAUD [Lutterotti 2000], [Wiles et al. 1981].

La caractérisation par diffraction de rayon X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. La connaissance des positions conduit en général à la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions, satisfaisant la relation de Bragg. En pratique, les profils de diffraction des rayons X sont fonction de deux termes principaux : l'effet de taille, et l'effet de microdéformation.

➤ **Effet de taille**

Il est dû à la diminution de la taille des cristallites ou des domaines de diffraction cohérente à l'intérieur des particules. De manière générale, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et l'intensité maximale. L'élargissement inversement proportionnel à la taille des cristallites est donnée par la formule de Scherrer :

$$S = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta} \quad (2.1)$$

où S (rad) est l'élargissement du pic de diffraction dû uniquement à la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et L est la taille des

crystallites. L'équation de Scherrer est largement acceptée pour l'évolution des tailles des cristallites à l'échelle nanométrique bien qu'elle ne tienne pas compte de l'élargissement dû aux microdéformations.

➤ **Effet de microdéformations**

Le champ de microcontraintes est lié à une distribution des forces de compression et/ou d'étirement et des contraintes internes, fréquemment dues aux dislocations (lacunes, fautes d'empilement), ou aux déformations apparentes causées par les variations de composition (non stoechiométrie), de dilatation ou de contraintes thermiques. Ainsi leur présence se traduit quelle que soit son origine par une distribution des distances réticulaires autour d'une distance moyenne $\langle d \rangle$ entraînant une répartition de l'intensités diffractées autour de chaque point du réseau réciproque, donc l'élargissement des pics de diffraction.

2.2.3.1. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld consiste à affiner et non à déterminer la structure des matériaux étudiés. L'essentiel de la méthode réside dans la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de l'amplitude de la différence entre les valeurs expérimentales et calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires, une fois que le groupe d'espace et la position des atomes dans la maille élémentaire sont connus. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble.

Les quantités les plus fréquemment employées sont les facteurs de reliabilité, R , de profil, R_p , et du profil pondéré, R_{wp} , définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum (y_i - y_{ci})}{y_i} \quad (2.2)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

où y_i et y_{ci} sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurées et calculées à l'étape i et $w_i = 1/y_i$ est le poids associé à l'intensité y_i . Le programme d'affinement minimise la fonction M ou résidu donnée par :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.4)$$

Pour assurer un accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé. La qualité de l'affinement est suivie à travers la valeur de la grandeur donnée par :

$$t = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.5)$$

avec

$$R_{exp} = \left[\frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Dans cette relation N représente le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et p le nombre de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement, χ^2 ou "goodness of fit" doit tendre vers l'unité.

Dans une expérience de diffraction de rayons X par les poudres, les données brutes obtenues constituent une liste d'intensités prises à des intervalles réguliers dans un domaine angulaire bien défini. Le premier problème à résoudre consiste à réduire la séquence de nombres qui constituent le diagramme de diffraction en un jeu d'observables qui peut être analysé par les équations de la théorie de la diffraction, afin de tirer les informations recherchées, notamment, le paramètre cristallin, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et l'identification des phases en présence.

L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables : (a) les caractéristiques instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution et (b) les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

2.2.3.2. Fonction de profil des pics de diffraction $h(2_{\theta})$

La fonction de profil des pics de diffraction, $h(2_{\theta})$, représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg 2_{θ} . Elle est décrite par un ensemble de paramètres de forme de la raie. Cette dernière dépend de la nature de l'échantillon étudié et de la résolution du diffractomètre utilisé. Ainsi, la fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions :

$$h(2_{\theta}) = f(2_{\theta}) \otimes g(2_{\theta}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2_{\theta} - 2'_{\theta}) g(2_{\theta} - 2'_{\theta}) d(2'_{\theta}) \quad (2.7)$$

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.

a) fonction de profil instrumental $g(2_{\theta})$

La détermination de la fonction de résolution instrumentale $g(2_{\theta})$, nécessite l'utilisation d'un échantillon standard, chimiquement et structuralement bien caractérisé, aisément disponible en quantités suffisantes et dépourvu de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction (par exemple : le Si, l'alumine ou le corindon (Al_2O_3)).

b) Fonction de profil $f(2_{\theta})$

Les particules de poudres, obtenues par broyage mécanique haute énergie, contiennent des imperfections structurales conduisant à une distribution de l'intensité autour de chaque point du réseau réciproque. Cet écart à la structure idéale (ou microstructure) est susceptible de modifier la fonction de profil de l'échantillon.

la méthode, la plus utilisée pour la détermination de cette fonction, est celle de Stokes qui ne fait aucune hypothèse particulière sur la forme des pics de diffraction. elle consiste à développer les fonctions $g(2_{\theta})$ et $h(2_{\theta})$ en séries de Fourier, définies dans le même intervalle, et ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées, comme suit :

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (2.8)$$

où F, G et H sont les transformées de Fourier des fonctions f, g et h, respectivement. La fonction $f(2_{\theta})$ est obtenue ainsi par la transformée de Fourier inverse de F.

Afin de modéliser les profils instrumental et expérimental, plusieurs fonctions de profils ont été proposées. La fonction de Voigt qui est bien adaptée, est représentée par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Son inconvénient majeur réside cependant, dans son calcul difficile d'une part, et dans le temps requis pour le faire, qui est très important, d'autre part. Parmi les approximations de la fonction de Voigt proposées pour l'affinement des profils de pics de diffraction, la fonction pseudo-Voigt donnée par l'expression :

$$\Omega(2_{\theta}) = y L(2_{\theta}, H_L) + (1-y)G(2_{\theta}, H_G) \quad (2.9)$$

où, L et G sont, respectivement, les composantes lorentzienne et gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives H_G et H_L . Le paramètre $y = \frac{H}{S}$ qui définit la forme du pic de

diffraction, présente deux valeurs limites : $\gamma = 0$ ou limite gaussienne et $\gamma = 1$ ou limite lorentzienne. γ est lié à la largeur intégrale S par la relation :

$$S = \gamma S_L + (1-\gamma)S_G \quad (2.10)$$

avec S_L et S_G les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement.

Dans les procédures d'affinement des diagrammes expérimentaux, les paramètres ajustables, en dehors de la position et de l'intensité des pics, sont H et η . Ces derniers peuvent être substitués par les deux largeurs H_G et H_L qui sont directement liées aux paramètres microstructuraux moyens de l'échantillon, à savoir la taille des cristallites, $\langle L \rangle$, et le taux des microdéformations, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, par les relations :

$$\langle L \rangle = \frac{H}{S \cdot \cos \theta} \quad (2.11)$$

$$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2f}} \frac{S_G}{\tan \theta} \quad (2.12)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

2.2.3.3. Elargissement des profils de pics de diffraction

Dans l'analyse des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld, la variation angulaire de la largeur des pics est bien décrite par l'équation de Caglioti donnée par :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (2.13)$$

où U , V et W sont les coefficients de Caglioti et H la largeur à mi-hauteur. Cette expression et ses dérivées permettent de modéliser la fonction de résolution instrumentale et aussi de rendre compte des effets d'élargissements isotropes dus à la diminution de la taille des cristallites et/ou à l'augmentation du taux de déformations de l'échantillon étudié.

En affinement Rietveld, les effets de l'élargissement anisotrope des pics de diffraction provoqués par l'effet anisotrope de la taille des cristallites et/ou des microdéformations, sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des pics ne dépend pas seulement de l'angle θ mais, aussi du vecteur de diffraction k . De ce fait, l'équation (2.13) n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et des formes des pics mais la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2 = (U^{(g)} + U_{hkl}^{(f)}) \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (2.14)$$

où $U_{hkl}^{(f)}$ décrit le modèle de microdéformations de l'échantillon, h, k et l sont les indices de Miller.

2.2.3.4. Enregistrement des diagrammes de diffraction X

Les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudre $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Brucker D8 Advance avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA avec une géométrie de Bragg-Brentano (θ). Le rayonnement utilisé est celui du cuivre, $\text{Cu K}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda_{k1} = 0.15406$ nm et $\lambda_{k2} = 0.15444$ nm et un incrément angulaire de 0.02° (en 2θ) pour obtenir les données dans la gamme $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$. L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé à l'aide du programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [Lutteroti et al. 2000], dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier. Le programme MAUD prend en considération une forme sphérique du grain cristallin et permet une caractérisation moyenne du matériau à travers le contrôle de plusieurs paramètres structuraux et microstructuraux (paramètre de maille, taille des cristallites, taux de microdéformations, proportions de phases en présence, facteur de Debye et effet de texture). Le programme MAUD prend en compte l'anisotropie de forme des particules de poudres.

2.2.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Quand les matériaux subissent une chauffe, ils subissent un certain nombre de changements (solide-liquide, solide-vapeur, amorphe-cristal etc...). Un ensemble de méthodes a été développé pour permettre de mesurer ces changements (ATG, ATD, DSC). L'analyse thermique est la première méthode physique qui fait utilisée pour la détection des changements de phase au cours de l'évolution d'un système chimique en fonction de la température. C'est une technique calorimétrique sensible, précise, fidèle qui présente un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon.

La thermogravimétrie ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). Mais il existe un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques et enthalpiques différentielles (ATD).

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec Cette méthode, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température de cette transformation et de quantifier la chaleur. La technique est la même que pour l'ATD si ce n'est que les températures sont mesurées à partir de plateaux de grande surface sur lesquels reposent le creuset de référence (vide) et le creuset contenant l'échantillon. C'est la DSC par flux de chaleur. Cette technique permet, par exemple, de mesurer la chaleur spécifique.

En pratique, on place pour cela deux creusets sur une balance précise ; l'un des creusets contient le matériau à étudier (l'échantillon), l'autre contient un matériau servant de référence comme le montre la figure 2.2. Les deux creusets se trouvent dans un four et sont chauffés. Le chauffage et le refroidissement se font en général à variation linéaire de température.

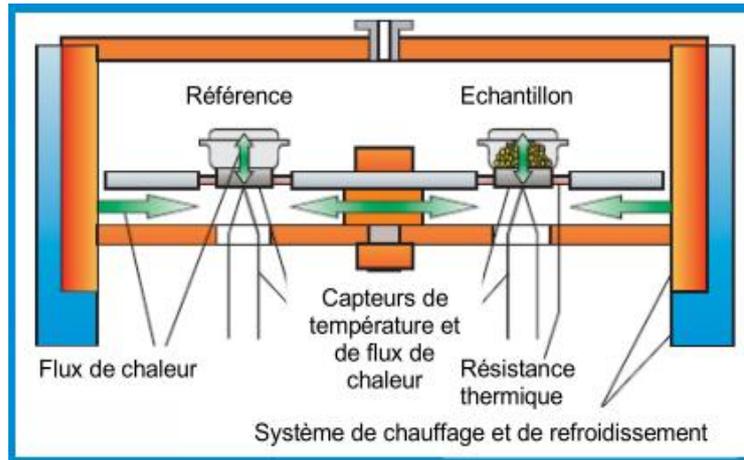


Figure 2.2 : *Eléments constitutifs de l'analyse enthalpique différentielle (DSC).*

L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur telles que les transitions ordre-désordre magnétiques (température de Curie), cristallographiques (réaction de mise en ordre, changements de phases, recristallisation).

La gamme de températures la plus couramment explorée s'étend depuis la température ordinaire jusqu'à 700 °C, mais certaines des techniques font appel à un domaine beaucoup plus large, allant à des valeurs proches du zéro absolu jusqu'à 2 400 °C environ. En fait, seules les difficultés technologiques restreignent les limites d'utilisation.

Des mesures de calorimétrie différentielle sont accomplies pour étudier la stabilité thermique des poudres broyées. Les mesures ont été faites sur un appareil DSC 822 de Mettler Toledo dans le domaine de températures 30 – 700 °C avec une vitesse de montée de 10°C/min. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'argon.

2.2.5. Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)

L'hystérésis étant l'une des caractéristiques importantes des matériaux magnétiques, il est nécessaire de posséder un dispositif de mesure permettant leur acquisition. L'objet de ce magnétomètre VSM (Vibrating Sample Magnetometer) est de déterminer, en fonction du champ appliqué, les propriétés magnétiques des poudres. Le principe de cet appareil repose sur une mesure du flux induit F dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension e induite dans les bobines de

détection par un échantillon de moment magnétique est obtenue à partir du théorème de réciprocité :

$$F = \left(\frac{B}{I} \right) \sim \quad (2.15)$$

où B est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection. La tension induite e est donnée par la relation :

$$e = \frac{dF}{dt} = - \cdot d \frac{(B/I) dz}{dz dt} \quad (2.16)$$

Si l'on applique un champ magnétique continu à l'échantillon, on peut donc calculer, par l'intermédiaire de e, l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique qui lui est appliqué. Ce champ, est créé par un électro-aimant suffisamment puissant, permettra d'atteindre des valeurs d'aimantation proches de la saturation. La direction de ce champ impose le positionnement des bobines de mesure. En général, l'échantillon vibre verticalement suivant l'axe Oz et les bobines de mesure de la force électromotrice créée sont aussi verticales par contre et le champ magnétique aimantant le matériau est horizontal (figure. 2.3).

Le champ magnétique créé par l'électro-aimant est indirectement mesuré par un teslamètre Lakeshore, placé près d'un des pôles de l'électro-aimant et suffisamment loin du matériau pour que les lignes de champ soient considérées comme transversales.

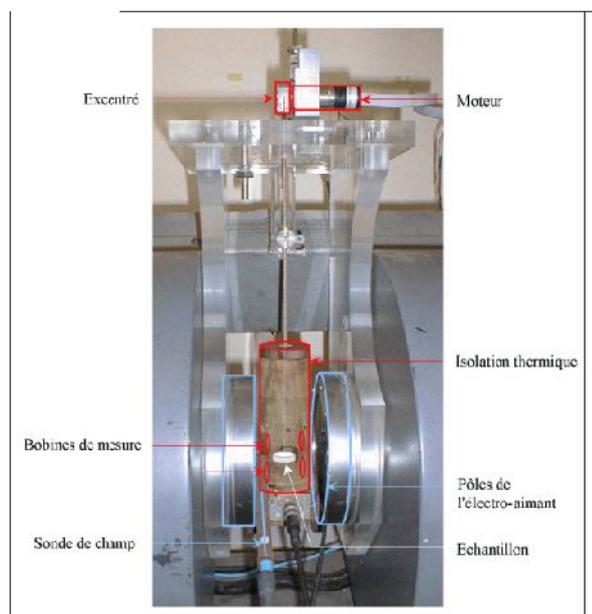


Figure 2.3 : *Eléments constatifs d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).*

La caractérisation magnétique des poudres broyées a été réalisée avec un magnétomètre qui fonctionne selon le principe d'extraction axiale de l'échantillon [Barlet 1991] (le champ maximal de ce magnétomètre est de 11 T). Cette technique implique une détection de l'aimantation seulement dans une direction. Les mesures d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ ont été faites sur un magnétomètre à extraction (BS2). Cet appareil au fonctionnement entièrement automatique est piloté par ordinateur. Il se compose d'un cryostat isolé thermiquement à l'aide d'un isolant à base d'aluminium. La régulation numérique de la température se fait par le biais d'un thermomètre en carbone en couche mince non magnéto-résistant, alimenté par une tension constante par la méthode des quatre fils ; il permet de réguler et de mesurer la température dans la gamme 1,5 K à 300 K. Le système de variation thermique est à flux d'hélium gazeux. Les principales caractéristiques du magnétomètre à extraction sont en général:

- Résolution : $5 \times 10^{-7} \text{ A.m}^2$ ($5 \times 10^{-5} \text{ uem}$).
- Gamme de champs magnétiques appliqués : $\pm 10,8 \text{ T}$.
- Gamme de températures : 1,5 à 300 K.
- Stabilité de la température : 0,01 K.
- Précision sur la température : $dT = (0,2 \pm 0,002) \text{ T}$ (en kelvin).

Les mesures de l'aimantation en champ variable et température constante (courbes d'aimantation isothermes $M(H)$) ont permis d'obtenir des informations sur le comportement magnétique à basse température, les transitions magnétiques et l'évaluation de l'aimantation à saturation.

2.2.6. Spectrométrie Mössbauer

L'effet Mössbauer consiste en l'émission ou l'absorption résonante d'un photon sans perte d'énergie par recul du noyau. C'est une technique très sélective qui permet de détecter l'existence de très faibles déplacements des niveaux énergétiques induits par les changements d'environnements. Elle apporte une diversité d'informations sur nombreuses propriétés physiques et chimiques des matériaux contenant un isotope Mössbauer.

La spectrométrie Mössbauer est bien adaptée pour étudier les modifications qui se produisent au cours du broyage telles que la nature et les fractions relatives des solutions solides et/ou des nouvelles phases qui apparaissent, les transformations ordre \leftrightarrow désordre ainsi que la mise en évidence d'éventuels changements de phases.

2.2.6.1. L'effet Mössbauer

Considérons deux noyaux atomiques d'un même isotope, l'un à l'état excité d'énergie E_e (atome source), l'autre à l'état fondamental d'énergie E_f (atome cible). La désexcitation du noyau source génère un photon γ , qui sera absorbé par le noyau cible. Pour certains isotopes particuliers (le plus utilisé est le ^{57}Fe), le noyau cible passe alors dans un état excité en gagnant autant d'énergie que le noyau source en a perdu. C'est ce que l'on appelle la résonance gamma nucléaire. On peut appliquer ce phénomène à l'échelle macroscopique en fabriquant une source constituée de suffisamment d'atomes excités pour caractériser le matériau contenant les atomes cibles. Ce phénomène de résonance est fortement diminué par l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou l'absorption d'un photon γ . L'énergie de recul E_R du noyau de ^{57}Fe vaut 2.10^{-3} eV (figure 2.4), ainsi et comme le noyau n'est jamais au repos, l'énergie du photon émis doit être corrigée de l'effet Doppler. Les énergies correspondant aux résonances dépendent de la structure des atomes cible. Il faut donc faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances, ce que l'on obtient par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à la cible. Les spectres Mössbauer sont ainsi indexés en vitesse (de l'ordre du mm.s^{-1}).

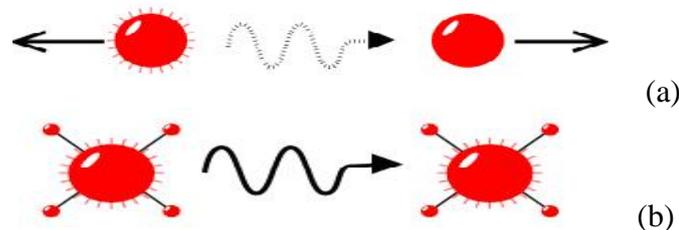


Figure 2.4 : Recul des noyaux libres dans l'émission ou absorption des rayons gamma(a). Emission ou absorption de rayons gamma quand les noyaux sont dans une matrice pleine telle qu'un réseau cristallin(b).

L'effet Mössbauer est l'absorption résonante des photons sans recul du noyau (noyau ancré dans le cristal) et lorsque l'agitation thermique est faible (basse température). L'efficacité de cet effet est mesurée par une fraction f d'atomes de Fe

sondé, facteur Lamb-Mössbauer ou facteur d'absorption sans recul, qui dépend de la température de Debye du cristal (traduisant la rigidité des liaisons atomiques) et de la température de mesure (f augmente lorsque T diminue). Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction f s'écrit :

$$f = \exp\left[-\frac{E_x^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right] \quad (2.17)$$

avec E l'énergie du photon ; $\langle x^2 \rangle$, le déplacement quadratique moyen de l'atome résonnant; c est la célérité de la lumière dans le vide et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, où h est la constante de Planck. La largeur des spectres Mössbauer est typiquement de 10^{-6} eV autour de E . A une vitesse v donnée de la source correspond une énergie des photons incidents par la relation :

$$E_{inc} = E \frac{v}{c} \quad (2.18)$$

Dans le cas du Fe, une vitesse de 1cm/sec de la source correspond à une variation de 5.10^{-7} eV par rapport à 14,4 keV. Le déplacement de la source permet donc d'étudier les structures hyperfines des niveaux d'énergie nucléaire sensibles à l'environnement électronique et magnétique du noyau dans l'échantillon absorbeur. Dans le cas du noyau Fe, la source utilisée est du Rh dopé au Co radioactif. Avec une durée de vie de 270 jours, le noyau de Co se désintègre en un noyau radioactif de Fe excité qui relaxe à son tour en émettant principalement un photon d'énergie $E = 14,4$ keV (transition $I=3/2$ à $I=1/2$) (figure 2.5). Le photon va pouvoir être absorbé par un noyau de ^{57}Fe présent naturellement dans l'échantillon.

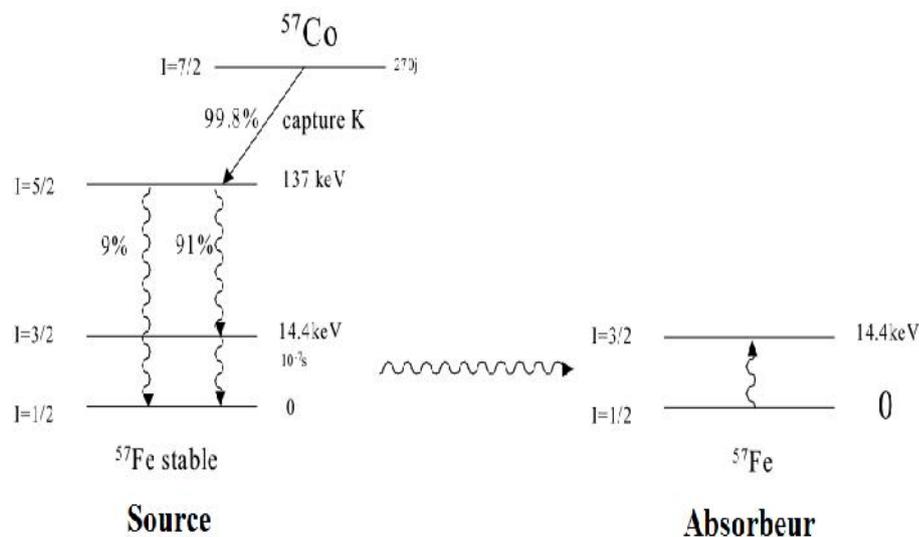


Figure 2.5: L'effet Mössbauer dans le Fe consiste à l'absorption d'un photon sans recul du noyau.

La source de photon est un élément parent ^{57}Co qui par désintégration devient un élément ^{57}Fe semblable à ceux présents dans l'échantillon à étudiés. L'intensité des énergies de couplage et les champ hyperfin sont données de manière usuelle en mm/s.

2.2.6.2. Interactions hyperfines

Dans la matière, le noyau est soumis à l'action des champs électrique et magnétique créés par son environnement 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. Trois types d'interactions hyperfines peuvent être présenter dans un spectres Mössbauer (le déplacement isomérique, l'effet quadrupolaire, le champ hyperfin), la largeur et l'intensité des raies traduisent l'influence des changements de l'environnement local sur les niveaux d'énergie nucléaire de l'isotope Mössbauer étudié. Selon l'interaction hyperfine en jeu, l'excitation du noyau cible peut débiter et atteindre des niveaux d'énergies différents. La variation d'énergie peut ainsi atteindre (déplacement isomérique), 2 (interaction quadrupolaire) ou 6 (interaction magnétique) valeurs, correspondants à 1, 2 ou 6 pics sur le spectre (figure 2.6).

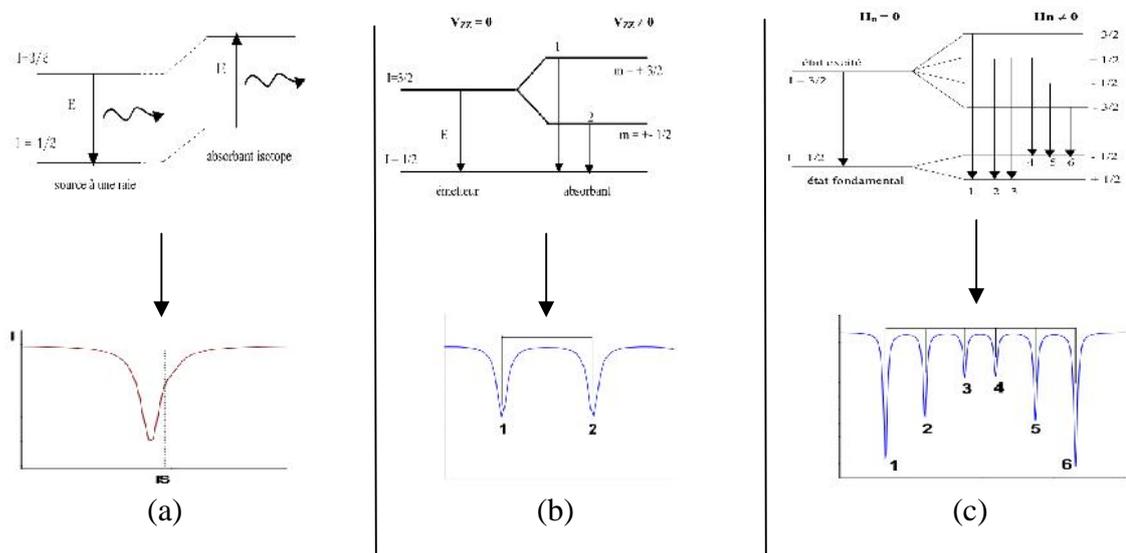


Figure 2.6: Niveaux d'énergie nucléaire du noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes: (a) déplacement isométrique, (b) interaction quadrupolaire, (c) interaction magnétique.

2.2.6.2.1. Interaction monopolaire électrique (déplacement isométrique)

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électrique de l'environnement du noyau se traduit par un déplacement des niveaux

nucléaires fondamentaux. La différence entre les environnements électroniques des noyaux émetteurs, S, et absorbeurs, A, entraîne un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission d'une quantité, DI , appelée déplacement isomérique (figure 2.6 (a)). Le déplacement isométrique peut s'écrire comme étant le produit de deux termes, le premier reflétant la distribution des charges nucléaires et le second lié à la densité électronique au noyau; E_f et E_e . L'énergie du photon s'écrit alors sous la forme :

$$DI = E = E_e - E_f = \frac{Ze^2}{6v_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|E_e(0)|^2 - |E_f(0)|^2) \quad (2.19)$$

avec v_0 la permittivité électronique du vide, Ze la charge nucléaire, $E_A(0)$ la fonction d'onde électronique au site nucléaire et $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$ les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans les états excité et fondamental, respectivement.

Le déplacement isomérique est sensible à l'environnement électrique du noyau et est lié à la densité électronique de charge qui y est présente. La valeur de DI est donc une mesure de la densité électronique aux noyaux de l'absorbant par rapport à la densité électronique aux noyaux de la source. Les liaisons chimiques de l'atome avec ses voisins peuvent affecter la valeur de cette densité électronique, ce qui se traduit : soit par un changement de population des orbitales s, soit par une modification de l'effet d'écran des orbitales de valence p et d sur les électrons s.

Le déplacement isomérique DI permet ainsi de déterminer les différents états d'oxydation (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}). Pratiquement, le déplacement isomérique est mesuré par rapport à un absorbant standard, à température ambiante, qui est le fer métallique et qui sert de référence pour toutes les valeurs de déplacement isomérique. La spectrométrie Mössbauer fournit donc, la quantité ID en mm/s par exemple $DI(Fe^{2+})$ limité entre 0,7 et 1,5 mm/s et pour (Fe^{3+}) est 0,2 à 0,7 mm/s.

2.2.6.2.2. Interaction quadripolaire électrique

La distribution de charge nucléaire dans l'état excité n'est pas nécessairement sphérique alors qu'elle l'est dans l'état fondamental. Elle est alors décrite par le moment quadripolaire électrique défini par:

$$Q = \int \frac{\dots(\vec{r})}{e} r^2 (3\cos^2 \theta - 1) dv \quad (2.20)$$

où e est la charge de l'électron, ρ la densité électrique et θ l'angle entre le vecteur position dans le noyau et l'axe du spin nucléaire. Quand $Q > 0$, l'axe principale des charges nucléaires est selon l'axe du spin. Quand $Q < 0$ l'axe principale est perpendiculaire à l'axe.

L'interaction quadripolaire électrique est le résultat de l'interaction entre, d'une part, le moment quadripolaire Q qui est nul pour une distribution sphérique des charges nucléaires et d'autre part du gradient de champ électrique (GCE) créé par les charges extérieures au noyau.

Les valeurs propres de l'Hamiltonien associé à cette interaction sont données par :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

où V_{zz} est la composante du GCE suivant l'axe principal oz , I le spin nucléaire et m_I le nombre quantique magnétique nucléaire et η le paramètre d'asymétrie du GCE donné par :

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{|V_{zz}|}, \text{ avec } |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2.22)$$

Cet effet conduit à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires d'ordre $(2I+1)$. Ainsi, au cours de la transition $(3/2, 1/2)$ du ^{57}Fe , Le couplage du gradient électrique avec Q provoque un éclatement quadripolaire de l'état nucléaire excité ($I = 3/2$ du ^{57}Fe) en deux sous niveaux, alors que le niveau fondamental reste entièrement dégénéré. En absence d'interaction magnétique hyperfine, l'éclatement quadripolaire se traduit dans les spectres Mössbauer par l'existence de deux pics appelé doublet quadripolaire (figure 2.6 (b)). Il a pour origine une asymétrie de la distribution des charges extérieures : charges du réseau atomique et charges électroniques de la couche de valence de l'atome absorbant. Les paramètres expérimentaux intéressants sont l'écart quadripolaire (ou distance entre les pics) et l'intensité relative des pics. La distance entre les pics mesure ou la valeur de la séparation quadripolaire donnée par :

$$SQ = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

L'effet quadripolaire renseigne sur les effets de déformation, l'anisotropie, l'association impureté-défaut, la polarisation, la texture etc.

2.2.6.2.3. Interaction dipolaire magnétique ou champ magnétique effectif

L'interaction magnétique est due à l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. Elle n'est généralement obtenue que pour des états magnétiques ordonnés (ferro, ferri ou antiferromagnétisme). L'interaction dipolaire magnétique couple le spin nucléaire \sim_N avec le champ magnétique hyperfin H_{hyp} produit indirectement le champ de polarisation de cœur ou de spin des électrons. H_{hyp} se traduit par une levée de la dégénérescence des niveaux nucléaires du noyau sondé.

Le champ hyperfin H_{hyp} est une somme algébrique de champs de plusieurs origines:

- L'interaction d'échange entre les électrons 1s de cœur et ceux de la couche 3d incomplète dépend du spin. Il en résulte une différence de probabilité de présence de la densité 1s en fonction du spin au niveau du noyau. Ce déséquilibre induit un champ hyperfin, appelé champ hyperfin de cœur H_c .
- Le moment orbital des électrons dans les couches 3d incomplètes produit un champ hyperfin appelé champ hyperfin orbital H_{orb} (de sens opposé à H_c).
- Le noyau ressent aussi le champ dipolaire hyperfin H_{dip} rayonné par le moment de spin des électrons.

Pour le fer métallique, le champ hyperfin est essentiellement donné par le champ hyperfin de cœur (330 kOe).

L'interaction dipolaire magnétique est décrite par l'hamiltonien Zeeman, H_m , donné par l'expression:

$$H_m = -g_N \mu_N m_I B_{eff} \quad (2.24)$$

de valeurs propres :

$$E_m = -g_N \mu_N m_I B_{eff} \quad (2.25)$$

où g_I est le facteur de Landé nucléaire, μ_N est le magnéton nucléaire et m_I la projection du spin nucléaire 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 selon le nombre quantique de spin I, l'énergie de l'état fondamental (I = 1/2) se sépare en deux sous niveaux espacés de $\mu_N H_f / I$ et celle de l'état excité I = 3/2 se sépare en quatre sous niveaux (espacés aussi de $\mu_N H_f / I$ avec le nombre I correspondant). Les spectres Mössbauer sont alors composés de seulement six

pics (sextuplet Zeeman) en raison des règles de sélection dipolaires sur le nombre $m_I = -I, -I+1, \dots, I$ (figure 2.6 (c)).

Les interactions hyperfines citées ci-dessus agissent généralement simultanément sur les noyaux et constituent ce qu'on appelle les interactions combinées. Le changement de tous ou certains paramètres hyperfins caractéristiques du spectre Mössbauer (H_{hyp} , DI , 2 et \dots) d'un matériau peut servir d'indicateur simple du changement de l'environnement immédiat du noyau. On peut alors savoir s'il s'agit d'une transition magnétique (ferromagnétique paramagnétique), transformations ordre-désordre (cristallisation, amorphisation), ou propriétés électroniques (liaisons, état d'oxydation, configuration et transfert électronique).

2.2.6.3. Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer

Dans la spectrométrie Mössbauer l'analyse est très sélective, car la résonance s'effectue seulement avec les composés du matériau analysé qui contiennent le même isotope que celui utilisé par la source. C'est une méthode non destructive permet l'observation des structures hyperfines des niveaux nucléaires, en rendant compte des interactions magnétiques et des interactions quadripolaires électriques.

L'enregistrement des spectres Mössbauer a été réalisé au moyen d'un spectromètre conventionnel à accélération constante en géométrie de transmission. Les spectres Mössbauer présentés dans cette thèse ont été effectués à l'aide d'un spectromètre conventionnel à source de ^{57}Co dans une matrice de Rhodium. La source est mue par un signal de commande de vitesse linéaire (accélération constante) triangulaire. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$). L'accumulation est faite sur 512 canaux à vitesse croissante puis décroissante dans le domaine de vitesse $[-V, +V]$ mm/s, afin de réaliser un balayage de résonance.

Les spectres Mössbauer obtenus ont été analysés avec le programme MOSFIT qui consiste à ajuster le spectre expérimental au spectre théorique calculé qui basé sur la méthode des moindres carrés [Varret et al. 1986]. Les paramètres hyperfins sont estimés et introduits comme étant des paramètres indépendants et ajustables pour avoir une meilleure analyse.

Bibliographie

- Barlet A. and Genna J. C., *Cryogenics*. 801 (1991) 31.
- Lutterotti L. and Scardi P., *J. Appl. Cryst.* 23 (1990) 246.
- Nicoara G., Fratiloiu D., Nogues M., Dormann J.L. and Vasiliu F., Pts 1 et 2 -
Ismanam-96 Materials Science Forum 235 (1997) 145.
- Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L. and Moser L. A., *Science*. 287 (2000) 1989.
- Varret F. and Teillet J., *Unpublished Mosfit Program, Université du Maine* (1986)
France.
- Venables J. A., Spiller G. T. and Hanucken M. *Reports on Progress in Physics*, 47
(1984) 399.
- Wiles D.B. and Young R.A., *J. Appl. Cryst.* 14 (1981) 149.

Chapitre III

Caractérisation morphologique et structurale

Chapitre III

Caractérisation morphologique et structurale

Ce chapitre a pour but de résumer les différents résultats structuraux des poudres nanocristallines de l'alliage $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ (% massique) élaboré par broyage mécanique haute énergie. L'évolution morphologique, structurale et microstructurale des poudres broyées ont été suivie par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX), respectivement, en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

3.1 Etude morphologique

La figure 3.1 représente l'évolution morphologique des particules de poudres du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ pendant les premiers temps de broyage (3 h, et 96 h).

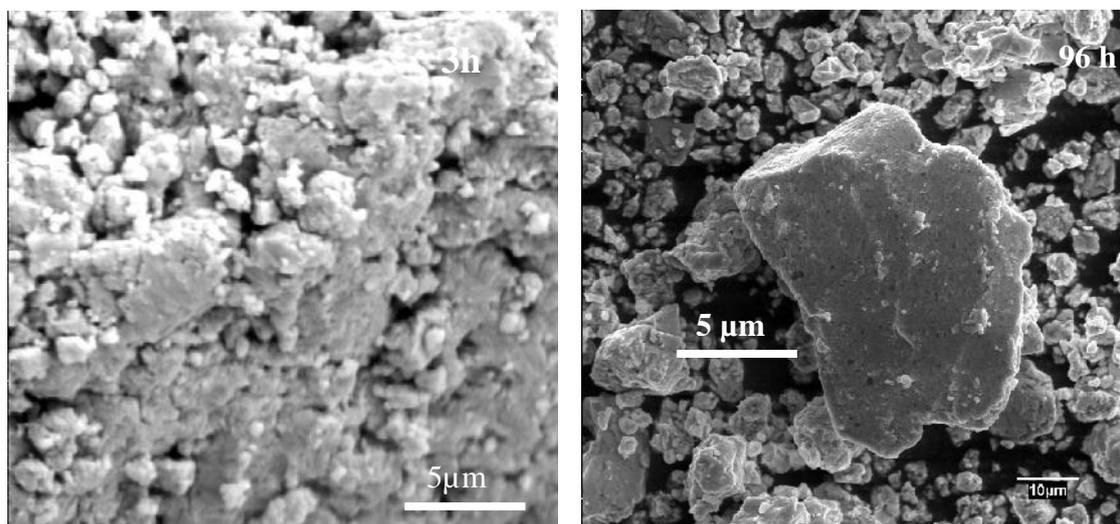


Figure 3.1 : Morphologie des particules de poudres du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ pendant (3 h et 96 h) de broyage.

Le grossissement des particules de poudre durant le stade initial de broyage montre que le phénomène de soudage à froid est dominant, car la poudre est relativement tendre au début du broyage. Les amas qui se forment ne sont pas

encore homogènes et les différentes particules semblent seulement collées les unes aux autres.

Les micrographies du mélange broyé pendant 96 h, montrent la présence de taille de particules plus larges avec des contours presque arrondis et d'autres de formes allongées présentant une structure plutôt lamellaire. Cet aspect est le résultat du processus de soudage à froid. La forme et la taille des particules de poudre qui sont plus ou moins homogènes correspondent à un état stationnaire caractérisé par un équilibre entre la fracture et le soudage.

La figure 3.2 montre une analyse typique par EDX d'une particule du mélange après 3 h et 96 h de broyage. Elle montre l'existence des éléments de poudres initiales (Fe, Co, Nb), donc la formation de l'alliage mais de façon hétérogène (figure 3.2). Le Fe semble être le composant majoritaire (la matrice). En remarque également la présence de l'élément chrome Cr (0.38 % atomique) que l'on peut attribuer aux outils de broyeur (jarres, billes: contamination en fer). Les billes utilisées sont en acier (Cr (1,3 à 1,65) %, 1 % C et 0,3 % Mn). La teneur du Cr dépend de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [Suñol 2008]. En remarquant une légère augmentation de la teneur de l'élément Cr (1,01 % atomique) qui provient du fort impacte des outils du broyeur. Pour les alliages $Fe_{75}Nb_{10}Si_5B_{10}$ et $Fe_{94-x}Nb_6B_x$ ($x=9, 14, 20$) préparé par broyage mécanique (Fritsch pulvérisette P7), la teneur du Cr est 0,4 at. % après 200 h de broyage et 5 % at. après 80 h de broyage respectivement [Suñol 2008, Suñol 2004] [Caamaño 2001, Yang 2000]. Le tableau 3.1 donne la composition des particules analysées après 3 et 96 h de broyage.

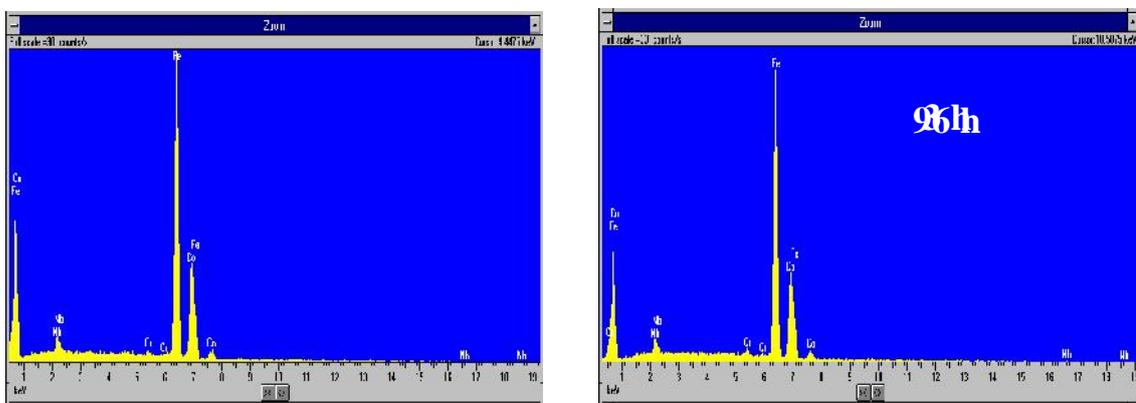


Figure 3.2: Spectre EDX obtenu dans une particule du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ après 3 h et 96 h de broyage.

Le tableau 3.1: La composition des particules analysées après 3 et 96 h de broyage.

% atomique	Fe	Co	Nb	Cr
3 h	73,63	23,86	1,76	0,38
96 h	73,53	23,73	1,73	1,01

3.2 Etude par diffraction de rayons X

L'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$, en fonction du temps de broyage, enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 10$ à 120° est illustrée dans la figure 3.4. Avant broyage, il est observé la présence des pics de diffraction des éléments purs du α -fer ($a = 0,28664$ nm), Co-hcp ($a = 2,5071$ nm et $c = 0,4068$ n), Co-cfc ($a = 3,541$ nm) et Nb-cc ($a = 0,3306$ nm) (la structure Co-cfc du cobalt est métastable à la température ambiante). Les pics liés au bore ne peuvent pas apparaître à cause de son caractère amorphe et son facteur de diffusion très faible.

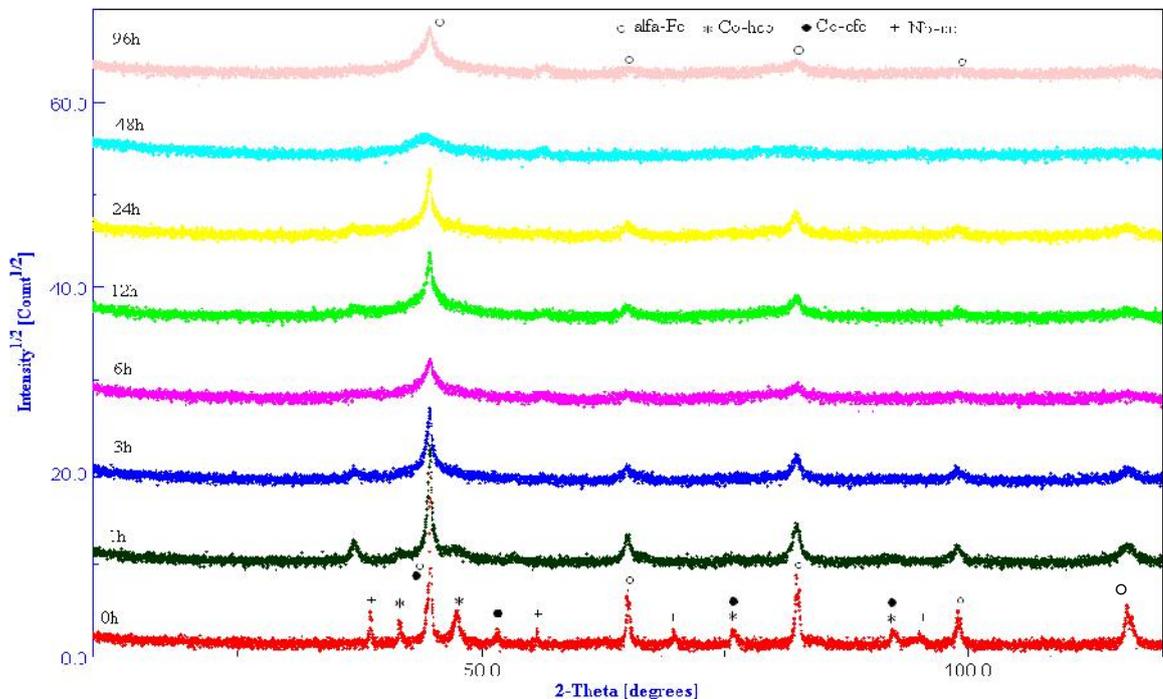


Figure.3.3: Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ broyé en fonction du temps de broyage.

L'augmentation du temps de broyage est accompagné de l'élargissement des différents pics de diffraction et de l'apparition ou/et la disparition de certains autres pics. L'analyse approfondie des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus de broyage. Les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique. Pour déterminer la taille de grains issus du processus de broyage mécanique des poudres élémentaires et le taux des contraintes, le programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld est utilisé [Lutterotti L 2000]. Pour les temps plus long de broyage l'analyse Rietveld révèle la présence d'un halo de profil gaussien symétrique auquel sont superposés les pics de diffraction du α -Fe. L'halo est attribué au désordre structural et/ou à la distorsion du réseau. Pour tous les spectres de diffraction, il est observé un bruit de fond qui est assez important pour des temps de broyage plus long.

Après 1 h de broyage (figure. 3.4), il est observé la disparition totale de Co-cfc et une diminution considérable de l'intensité du pic de Co-hcp. La disparition totale des pics du Nb et l'apparition de nouveaux pics vers les faibles valeurs de 2θ ($36,68^\circ$) sont attribuables à la formation de la solution solide Nb(B) suite à la diffusion du bore dans le réseau du Nb conduisant à l'expansion de son réseau d'où une augmentation du paramètre cristallin jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,343 nm [Younes 2008, Souilah 2008 et Kiokata 2006]. La diminution de la fraction volumique du Co-hcp peut être expliquée par sa diffusion vers la matrice du Fe et la formation des borures. Sachant que ces deux éléments (Fe et Co) sont solubles en toute proportion et présentent une enthalpie de mélange négatif. La disparition des pics du Co-cfc est attribuable à sa dissolution partielle dans la matrice du Fe ou sa transformation allotropique vers la forme hcp (cfc \rightarrow hcp) [Huang et al 1995, Azzaza et al 2010, Cardellini et al 1993, Aymard et al 1996, Feninèche et al 2000, Sort et al 2002, Bentayeb et al 2005 et Louidi et al 2009].

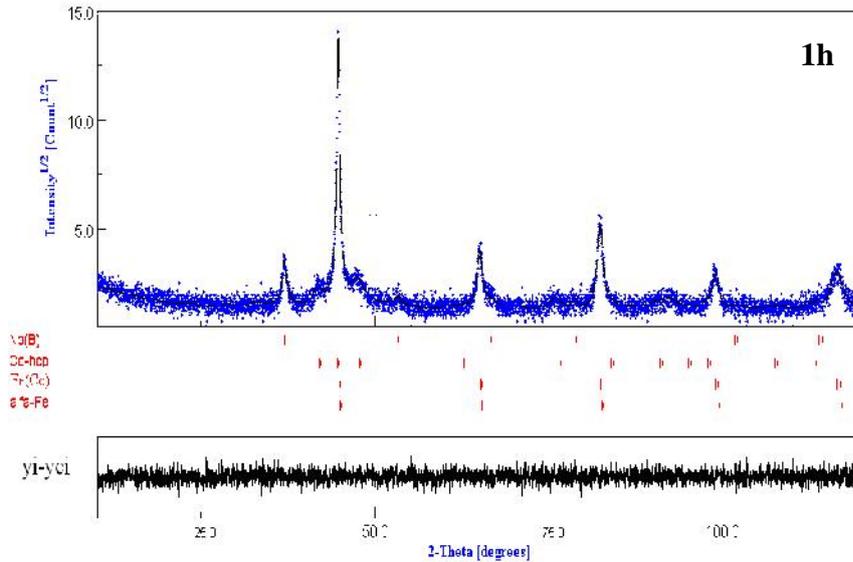


Figure.3.4 : Affinement Rietveld de diagramme de diffraction de rayons X du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ après, 1h de broyage (Points : diagramme expérimental, ligne: profil calculé ;(y_I-y_{Ic}): courbe différence).

Après 6 h de broyage, les nouveaux pics qui apparaissent sont liés à la formation de borure type Fe_2B , Fe_3B et FeB (figure3.5) [Fornellet al 2010]. La phase Fe_2B est une phase intermétallique qui se forme à l'équilibre thermodynamique pour des concentrations de 8,8 % de B dans le -Fe avec une enthalpie de formation fortement négative, subsiste jusqu'à 96 h de broyage.

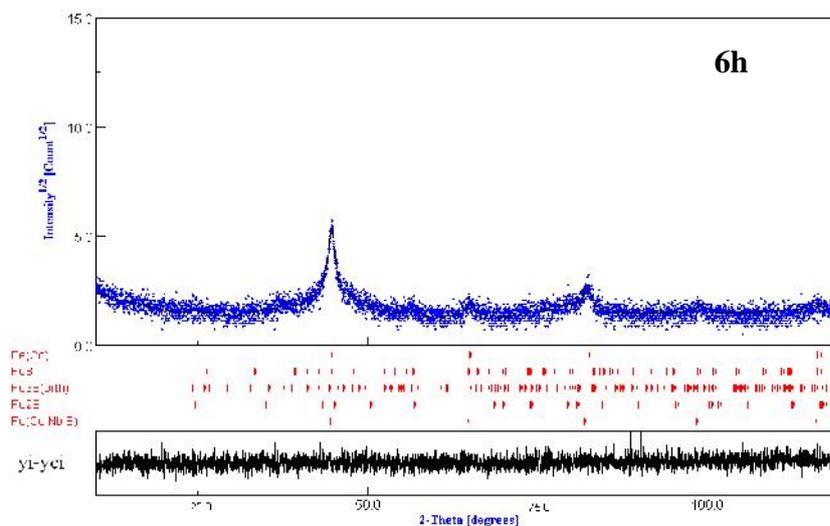


Figure.3.5 : Affinement Rietveld de diagramme de diffraction de rayons X du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ après, 6h de broyage (Points : diagramme expérimental, ligne: profil calculé ;(y_I-y_{Ic}): courbe différence).

Ruuskanen et al. ont observé la formation du borure Fe_2B lors du broyage des mélanges $Fe_{1-x}B_x$ ($x = 0.2, 0.3$ et 0.4) dans un broyeur planétaire avec un rapport massique billes/poudres de 10/1, sous atmosphère d'argon [Ruuskanen 1998]. La phase Fe_2B apparaît après 20 h de broyage pour $x = 0.2$. La température de Curie de cette phase (Fe_2B) est inférieure à celle du Fe (~ 1000 K). Balogh et al. ont reporté l'amorphisation du système Fe-B équiatomique [Balogh 1995]. Ils ont observé la disparition des pics liés à la phase α -Fe après 170 h de broyage avec la formation d'une phase amorphe. La phase Fe_2B a été formée, après des temps de broyage plus longs.

Tout objet soumis à un effort se déforme, ce qui entraîne un déplacement des atomes hors de leur position d'équilibre. Apparaissent alors des forces de rappel qui s'opposent à la déformation et qui tendent à restaurer le solide dans sa forme originale lorsque l'on cesse de le solliciter. La déformation induit une création de dislocations, qui peuvent se déplacer et amener le développement de sous-structures. Lorsque les dislocations sont effectivement très mobiles, on voit se former, à l'intérieur des grains initiaux, des sous-grains, c'est à dire des cellules contenant peu de dislocations et désorientées les unes par rapport aux autres de quelques degrés, pendant la suite de la déformation, les sous-grains se détruisent et se reforment continuellement lors d'une étape appelée repolygonisation, avant d'atteindre un état quasi-stationnaire qui repose sur un équilibre entre la création de dislocations, et l'arrangement et l'annihilation de dislocations. Les vitesses de déformation et les températures impliquées dans le procédé de broyage nous amènent à ne considérer par la suite que la recristallisation dynamique *en collier*.

Pour des temps de broyage croissants, le chevauchement d'un nombre significatif de pics, résulte de la formation des produits intermédiaires nanocristallins tels que les borures de Fe. Le fort élargissement du pic localisé à $2\theta = 43^\circ$ est dû à la formation d'une phase très désordonnée superposée à des pics caractéristiques des phases nanocristallines. De plus, l'augmentation de l'intensité des pics des borures ou leurs proportion, en fonction du temps de broyage, se fait aux dépens de celles du α -Fe et du (Fe, Co, Nb)B. Tandis que, le broyage prolongé, jusqu'à 48 h, montre la présence de deux pics extrêmement larges, centrés sur les 2θ égale à 44° et 82° , avec un profile de raies de diffraction plutôt plus complexe (figure. 3.6).

La forte densité des défauts structuraux sont supposées suffisantes pour accélérer l'interdiffusion et augmenter les énergies libres des poudres élémentaires par rapport à

l'énergie libre de la phase amorphe et favorise, ainsi, le processus d'amorphisation qui se produit généralement aux joints de grains [Souilah 2008]. En d'autres termes, l'accumulation de défauts engendre une déstructuration de la phase cristalline d'où le passage du matériau de l'état cristallin vers l'état amorphe via un état désordonné. Le pourcentage volumique de la phase désordonnée est de l'ordre de 78 % après 48 h de broyage.

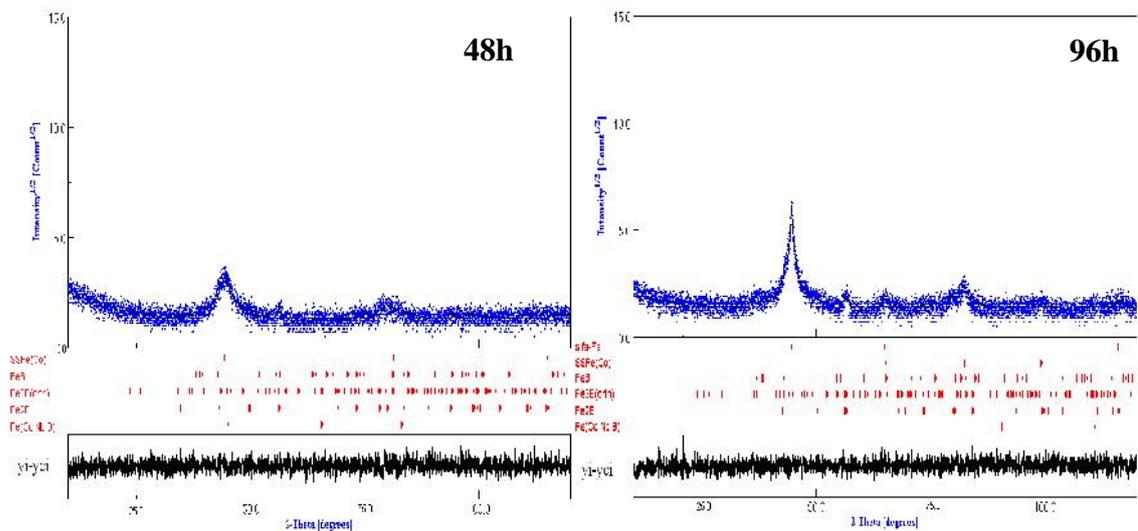


Figure.3.6 : Affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ après 48 et 96 h de broyage. (Points : diagramme expérimental, ligne: profil calculé ;(y_f-y_{ic}): courbe différence).

3.2.1 Pourcentages volumiques de La solution solide Fe(Co), Co (hcp), Nb(B).

La figure 3.7 représente l'évolution, en fonction du temps de broyage, des pourcentages volumiques déduits de l'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X. Jusqu'à 6 h de broyage, on constate une augmentation du pourcentage volumique de la solution solide Fe(Co) au détriment de ceux des autres phases. Il est cependant observé, après la première heure de broyage, une diminution du pourcentage volumique du Co-hcp et disparition de celui du Co-cfc, attribuables à la transformation allotropique $cfc \rightarrow hcp$ du cobalt et sa dissolution partielle dans le réseau de la matrice, ainsi la formation des borures. Le pourcentage volumique du Nb diminue légèrement après 1 h de broyage jusqu'à 6 h. Cette évolution traduit l'état d'avancement du mélange des poudres élémentaires à travers la dissolution progressive et totale du Co et partielle du Nb, dans la matrice du Fe. En effet, les analyses Rietveld montrent la formation d'une solution solide FeCoNbB après 6 h de broyage.

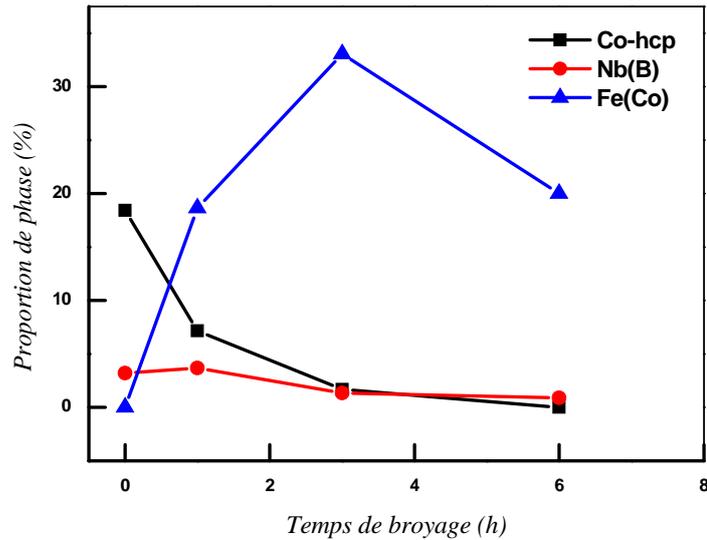


Figure 3.7: Evolution des pourcentages volumiques des phases Co-hcp, Nb(B) et solution solide Fe(Co) en fonction du temps de broyage.

3.2.2 Paramètres structuraux

On constate une légère augmentation du paramètre de maille de la matrice (Fe) passant de 0,2866 à 0,28686 nm pendant les premiers temps de broyage jusqu'à 6 h (fig. 3.8). Cette augmentation est attribuable à la distorsion du réseau cristallin sous l'effet de la déformation plastique sévères et l'augmentation de la densité de lacunes et la relaxation conséquente du réseau, ainsi la dissolution du B dans le réseau du Fe (Ce comportement est caractéristique des poudres ductiles broyées). Cette augmentation du paramètre du Fe est liée aussi à la diffusion des atomes de Nb dans le réseau du Fe et/ou dans la solution solide FeCo sachant que son rayon atomique ($r_{\text{Nb}} = 0,1429$ nm) est supérieur à celui du Fe ($r_{\text{Fe}} = 0,1241$ nm) et du Co ($r_{\text{Co}} = 0,1253$ nm). Un résultat similaire a été observé dans la plupart des alliages à base de Fe [Tebib et al 2008, Souilah et al 2012, Azzaza et al 2010, Ipus et al 2010]. La diminution du paramètre du Fe durant le second stade (après 6 h de broyage jusqu'à 12 h) est liée à la diffusion des atomes de Co dans le réseau du Fe et sa recristallisation dynamique ainsi les défauts triples générés par le processus du broyage mécanique [Ram et al 2000, Di et al 1992]. Le défaut triple consiste en un atome de Co en anti-site combiné avec deux lacunes sur le sous réseau du Co [Moumeni et al 2005].

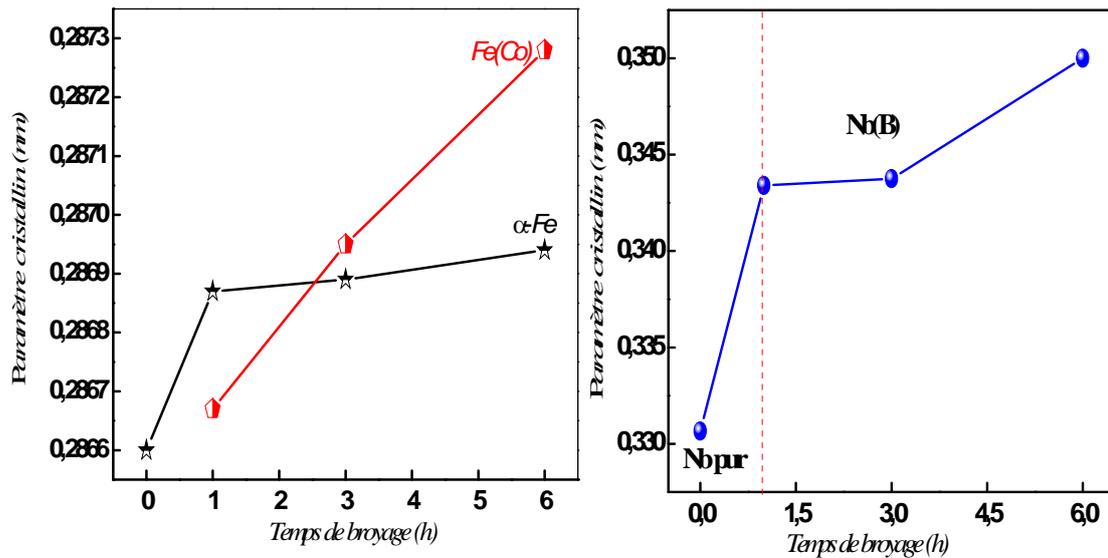


Figure 3.8 : Variations des paramètres cristallins du Fe et des solutions solides FeCo, Nb dans le mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ en fonction du temps de broyage.

La variation, en fonction du temps de broyage, du paramètre cristallin du Nb présenté sur la figure 3.16 montre que ce dernier augmente rapidement pendant 1 h de broyage passe de 0,3306 à 0,3431 nm, puis faiblement jusqu'à 6 h de broyage où il atteint une valeur de l'ordre de 0,357 nm. Cette évolution de 3,96 % environ est liée à l'augmentation de la densité de lacunes, la relaxation conséquente du réseau et la dissolution du B dans le Nb. Une faible variation du paramètre cristallin de Nb de l'ordre de 0,2 % est observé [Kiokata et al 2006]. D'après le diagramme d'équilibre du système B-Nb, le bore forme une solution solide de structure cubique centrée avec le Nb.

3.2.3 Paramètres microstructuraux

Durant les six premières heures de broyage, la taille des cristallites des éléments purs diminue très rapidement pour le Co-hcp, et le Fe, et progressivement pour le Nb (figure 3.9) ceci est lié à la nature des poudres de départ. La taille moyenne des cristallites est réduite à des valeurs de 6 nm et 17 nm pour le Co-hcp et le Fe, respectivement, et une augmentation du taux de microdéformations des particules de poudre du Fe après 6 h de broyage. Pour un alliage type HITPERM $Fe_{44}Co_{44}Zr_7B_4Cu_1$ la taille de grains est 10 nm après 5 h de broyage [Vasile et al 2012, Ding et al 2007].

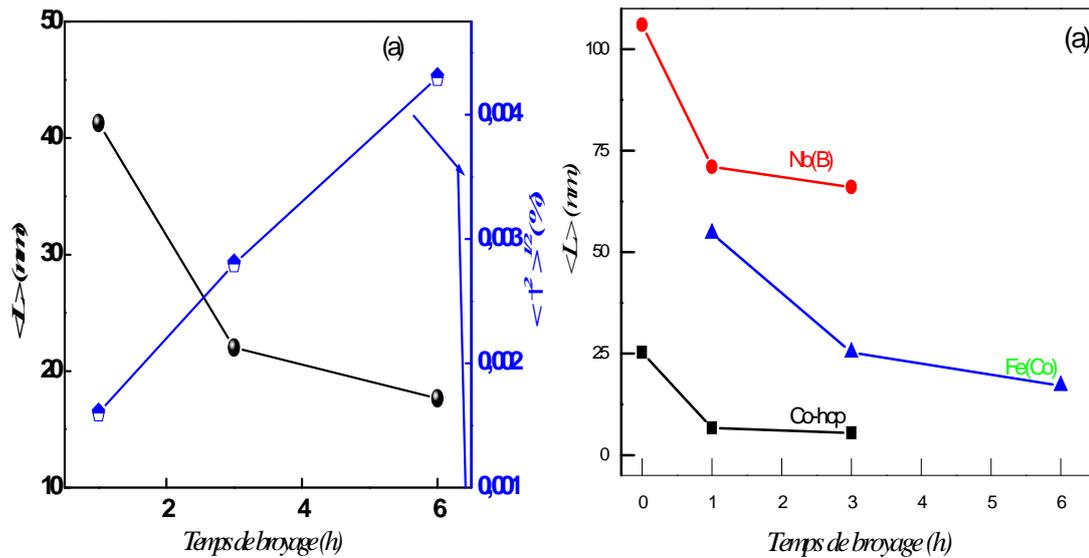


Figure 3.9: Variations de la taille des cristallites et microdéformations du -Fe pur, la taille des cristallites des solutions solides Fe(Co), Co-hcp et Nb(B) (a) en fonction du temps de broyage.

En effet, l'affinement de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique durant le broyage mécanique haute énergie introduit une fraction importante de joints de grains, de joints d'interphases et une variété de défauts telles que les dislocations. Ces derniers favorisent la formation de la solution solide à travers le mécanisme de diffusion à la surface qui est dominante, à basses températures, par rapport à la diffusion par les joints de grains.

3.2.4 Estimation de l'épaisseur des joints de grains et densité de dislocations

D'après un calcul simple les valeurs des épaisseurs moyennes est de l'ordre de 0,3238, 0,4316 et 0,516 nm après 1 h, 3 h et 6 h de broyage, respectivement. Les valeurs des épaisseurs moyennes obtenues par Azzaza sont de l'ordre de 0,7 et 1,1 nm après 24 et 40 h de broyage, respectivement [Azzaza et al 2006]. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par Grafoute [Grafoute 2004] pour le Fe pur qui sont de l'ordre de 0,6 et 0,7 nm après 32 et 48 h de broyage, respectivement. Les différences sont attribuables aux conditions de broyage. Des largeurs moyennes des joints de grains dans les alliages Fe-Mn et Ni-Fe de structures cfc ont été estimées à 0,5 nm alors que dans les alliages Cr-Fe, Mo-Fe et Fe-Ti de structure cc, elles sont légèrement supérieures à 1 nm [Fultz 1995]. Les valeurs calculés dans ce travail sont donc en bon accord avec ceux publiés.

Pour les échantillons soumis aux déformations plastiques, la densité des dislocations ρ_d est liée à la taille moyenne des grains, $\langle d \rangle$, le taux des microdéformations, $\langle \dot{\epsilon} \rangle^{1/2}$, et le vecteur de Burgers, b , ($b = 0,24824$ nm pour le Fe pur), par la relation suivante :

$$\rho_d = \frac{2\sqrt{3} \langle \dot{\epsilon} \rangle^{1/2}}{db} \quad (3.2)$$

Jusqu'à 3 h, la densité de dislocations varie faiblement. Néanmoins, elle augmente rapidement entre 3 h et 6 h de broyage jusqu'à une valeur de l'ordre de $0,35 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ (figure 3.20). Cette valeur est comparable au maximum de la densité de dislocations qui peut être atteint dans les métaux sévèrement déformés (10^{16} m^{-2}) [Zhao et al 2001], et qui correspond à une énergie inférieure à 1 kJ/mole [Fecht et al 1994]. Cette densité est proche de celle obtenue très récemment ($\rho_d = 0,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$) pour le Fe dans le mélange Fe-31Cr-12Co préparé par broyage mécanique haute énergie avec une faible intensité $I = 4$ et un rapport massique billes/poudre de 35/1 [Bentayeb et al 2005]. La variation de la densité de dislocations est attribuable d'une part, au rapport massique billes/poudre, qui définit le nombre de collisions, l'énergie d'impact et par conséquent la quantité de défauts introduits par les déformations plastiques sévères, et d'autre part, à la nature des poudres du mélange initial.

3.3. Conclusion

Dans cette étude le mélange de l'alliage nanocristallin $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ est obtenu en utilisant le broyage mécanique haute énergie. L'évolution morphologique, structurale et microstructurale des poudres broyées ont été suivie par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

l'évolution morphologique des particules de poudres du mélange $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ en fonction du temps de broyage permet de rendre compte des effets de fracture, soudage, ressoudage et désagglomération durant le processus de broyage mécanique haute énergie. L'analyse chimique du mélange après 3 h et 96 h de broyage montre l'existence des éléments de poudres initiales (Fe, Co, Nb) (formation de l'alliage) et une faible teneur du chrome (Cr) qui provient des outils du broyeur (billes et jarres).

L'étude par diffraction de rayons X a fourni une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de l'alliage quaternaire

$\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$, en introduisant deux composantes attribuées à la partie cristalline (diffraction cohérente) et aux joints de grains (diffraction peu cohérente).

Les résultats de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X de l'alliage $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ en fonction du temps de broyage montrent la diminution de la taille des cristallites, l'augmentation du taux de microdéformations, la formation des borures type (Fe_2B , Fe_3B , FeB .) et enfin l'expansion du réseau cristallin qui se traduit par une augmentation du paramètre cristallin du Fe. Au delà de 48 h de broyage, il est observé la formation d'une phase très désordonnée de pourcentage volumique de l'ordre de 78 % après 48 h de broyage. La diminution du taux de la phase désordonnée et l'augmentation de celle du Fe pur après 96 h de broyage est généralement due à la décomposition des borures (Fe_2B et FeB), des outils de broyeur ou/et la recristallisation dynamique.

Bibliographie

- Alleg S., Azzaza S., Bensalem R., Sunöl J.J., Khene S. and Fillion G., *Alloys. comp.* (2009).
- Aymard L., dumant B. and Viau G., *alloys. comp.* 242 (1996) 108.
- Azzaza S., Alleg S., Moumeni H., Nemamcha A. R., Rehspringer J. L. and Greneche J. M., *Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 7257.
- Balogh T., Kekeny I., Vincze L., Budoso L., Toth G. And Vincze, *Appl. Phys.* 77(10) (1995) 4997.
- Bentayeb F.Z., Alleg S., Bouzabata B. and Grenèche J.M., *Magn. Mater.* 288(2005)282-296.
- Caamaño Z., Pérez G., Zamora L.E., Suriñach S., Muñoz J.S. and Baró M.D., *Non-Cryst. Solids* 287 (2001) 15-19.
- Cardellini F. and Mazzone G., *Phil. Mag. A* 67(6) (1993) 1289.
- Di L.M., Bakker H. and Boer F.R., *Physica B* 182 (1992) 91.
- Ding Y., Liu X., Zhao S., Long Y., Ye R. and Chang Y. *Alloy. Comp.* 440 (2007) 220-224.
- Fecht H., Hadjipanayis G.C. and Siegel R. W., *Kluwer Academic Publishers*, (1994) 125.
- Fenineche N.E., El Kedim O. and Gaffet E., *Meta, Nanocryst. Mater* (2000) 41.
- Fornell J., Gonzalez S., Rossinyol E., Surinach S., Baro M.D., Louzguine D.V., Perepezko J.H., Sort J. and Inoue A., *Act. Mat.* 58 (2010) 6256–6266.
- Fultz B., Kuwano H. and Ouyang H., *Appl. Phys.* 77 (7) (1995) 3458.
- Grafoute M., *Thèse de Doctorat, Université du Maine* (2004), France.
- Huang J.Y., Wu Y. K., Ye H.Q. and Lu K., *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 723.
- Hugue G., *Thèse de Doctorat, Université du Maine* (2000), France.
- Ipus J.J., Blázquez J.S., Franco V. and Conde A., *Alloy. Comp.* 496 (2010) 7-12.
- Kiokata L., Chiharu S., Shigeru O., Kunio K. and Toetsu S., *J. Euro. Ceram. Soc.* 26 (2006) 635-638.
- Louidi S., Bentayeb F. Z., Sunöl J.J. and Escoda L., *Alloy. comp.* 482 (2009) 86-89.
- Lutterotti L., MAUD, CPD, *Newsletter (IUCR)* 24 (2000).
- Modak S.S., Kane S.N., Gupta A., Mazaleyrat F., LoBue M., Coisson M., Celegato F., Tiberto P. and Vinai F., *Thin. Sol. Film.* 520 (2012) 3499-3504.
- Moumeni H., Alleg S. and Greneche J.M., *Alloy. Comp.* 386 (2005) 12-19.
- Ruuskanen P. and Heczko O., *Non-Crys. Solids* 224 (1998) 36-42.
- Sort J., Mateescu N.M., Nogués J., Surinach S. and Baro M.D., *Metas. Nano. Mater.* 12(2002) 126.
- Souilah S., *Mémoire de Magister Université de Annaba* (2008) Algérie.
- Suñol J.J., Escoda L., Fort J., Pérez J. and Pujol T., *Mats. Lett* 62 (2008) 1673 -1676.
- Suñol J.J., Gonzalez A., Saurina J., Escoda L., and Bruna P., *Mats. Lett.* 62 (2004) 1673-1676.
- Thibaud S., Touache A., Picart P. and Chambert J., *International ESAFORM conference on material forming* (2006) 635 – 638. Glasgow, U.K.
- Vasile D. C., *Magn. Mater.* 324 (2012) 1664-1669.
- Younes A. *Mémoire de Magister Université de Annaba* (2008) Algérie.
- Zhao Y.H, Sheng H. W. and Lu K., *Acta. Mater.* 49 (2001) 365.

Chapitre IV

Etude magnétique et thermique

Chapitre IV

Etude magnétique et thermique

Dans ce chapitre, l'évolution des propriétés magnétiques des poudres nanostructurées $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$, obtenues par broyage mécanique haute énergie sont présentée, en utilisant la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques. La spectrométrie Mössbauer permet de mettre en évidence, de quantifier et de caractériser structurellement à l'échelle atomique des environnements à caractère désordonné (interfaces et joints de grains) qui vont influencer le comportement magnétique macroscopique du mélange de poudres. L'hystérésis étant l'une des caractéristiques importantes des matériaux magnétiques. Elle indique les caractéristiques essentielles d'un matériaux ferromagnétique: l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r , le champs coercitif H_c et enfin le champ de saturation H_{sat} . Dans ce cas les mesures d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ ont été faites sur un magnétomètre à extraction (BS2) VSM (Vibrating Sample Magnetometer). La seconde section de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'évolution, en fonction de la température, de la microstructure des poudres broyées pendant différents temps de broyage réalisée par l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

4.1. Etude par spectrométrie Mössbauer

La résonance nucléaire ou spectrométrie Mössbauer est basée sur le phénomène d'absorption résonnante des photons gamma (γ) sans recul des noyaux. C'est une technique non destructive et très sélective qui permet de détecter l'existence de très faibles déplacements des niveaux énergétiques induits par les changements d'environnements autour du voisinage immédiat du noyau sonde. Cette technique de caractérisation est la plus appropriée pour étudier des problèmes spécifiques à l'échelle nanométrique. Elle permet de mettre en évidence les phénomènes qui se produisent pendant le broyage haute énergie (transformations structurales, réaction chimiques...). D'une manière générale, les possibilités de la spectrométrie Mössbauer concernent les relations entre les propriétés fondamentales des matériaux (structure électronique et magnétique, ordre structural ou chimique) et leurs propriétés moyennes massives qui sont susceptibles d'application pratique.

4.1.1. Spectres Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer a été utilisée dans le but de suivre les modifications à l'échelle atomique et le désordre structural introduits dans les particules de poudre durant le processus de broyage. Les spectres Mössbauer du mélange de poudre $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$, pris à température ambiante 300 K, après différents temps de broyage, présentent les six raies caractéristiques de l'état ferromagnétique comme le montre la figure 4.1. L'augmentation du temps de broyage est accompagnée d'un changement de l'allure des spectres Mössbauer et de l'élargissement asymétriquement des raies. L'élargissement des spectres Mössbauer est dû aux désordres locaux (structuraux ou chimiques) provoqués par les déformations plastiques sévères et l'accumulation de certains défauts (lacunes, interstices, dislocations, etc.) et dû aussi à la diminution de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique. Ainsi la présence des atomes de Co premiers ou seconds plus proches voisins de l'atome de Fe s'exprime par l'augmentation de la largeur des raies. La largeur et la forme des raies des spectres Mössbauer sont des paramètres directement liés à la durée de vie de l'état excité qui participe à la transition (dans ce cas le ^{57}Fe).

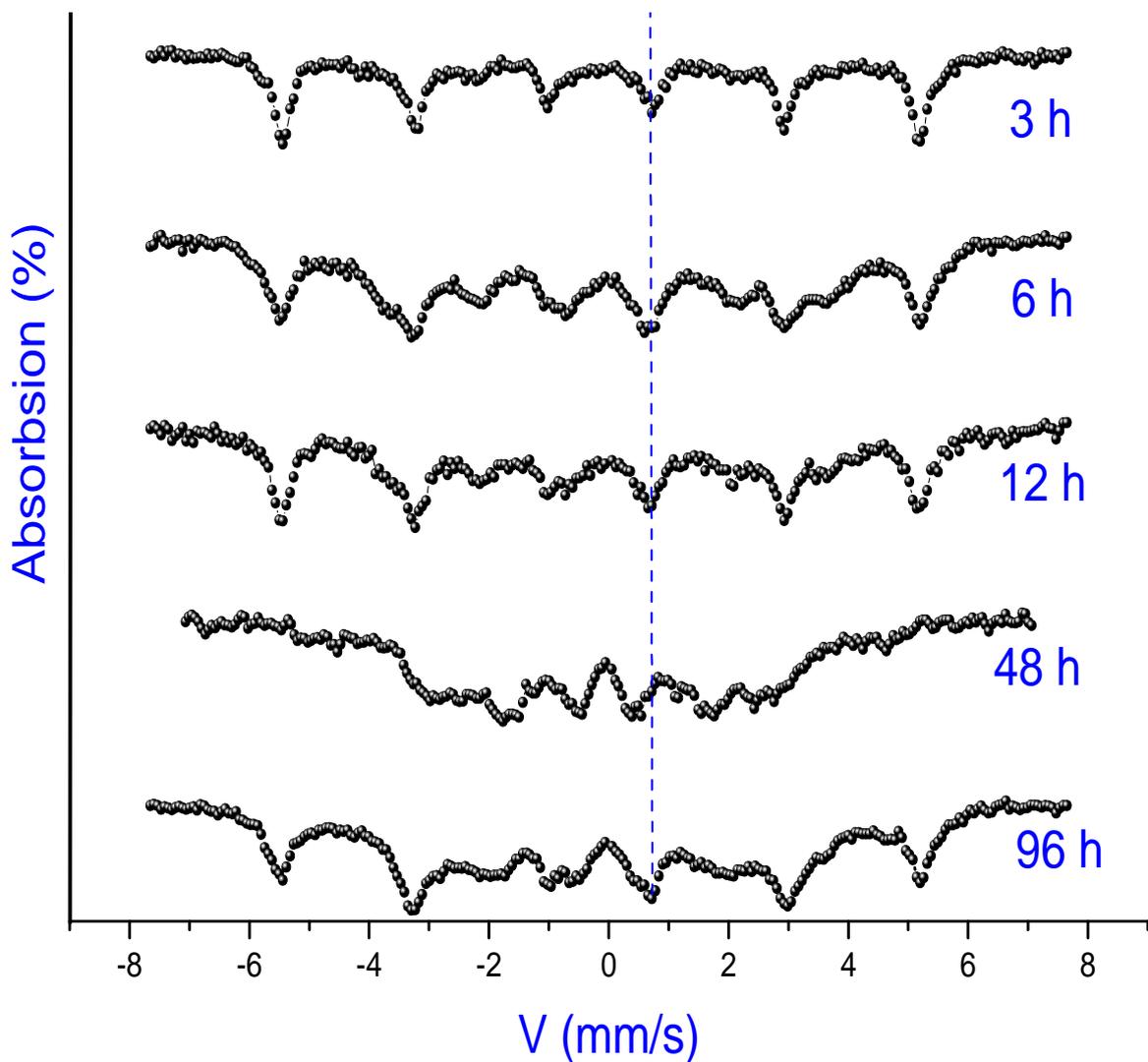


Figure 4.1 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ en fonction du temps de broyage.

Après 48 h de broyage, une faible intensité des raies est observée dû principalement à la formation d'une phase amorphe caractérisée par des raies larges. Après 96 h de broyage, l'intensité des pics augmente dû au phénomène de la cristallisation mécanique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par la diffraction de rayons X. A partir de 96 h de broyage, la recristallisation mécanique est également mis en évidence par l'émergence d'une sextuplet forte (Figure. 4.3(b)) avec champ magnétique hyperfin $H = 32,9$ T et un déplacement isomérique $DI = 0,007$ mm/s lié à la cristallisation primaire des α -Fe qui représente 10 % de la surface totale. L'autre composante avec $H = 34,5$ T, $DI = 0,04$ mm/s représente environ 18 % peut être attribuée à des nanocristaux γ -FeCo.

4.1.2. Distributions de champs hyperfins

La Figure 4.2 montre l'évolution des distributions de champs hyperfins du mélange en fonction du temps de broyage qui permet de rendre compte de l'état d'avancement du mélange des poudres. Durant les premiers temps de broyage (3 h et 6 h), la distribution de champs hyperfins, $p(H)$, présente un pic plus ou moins symétrique centré sur la valeur de 33,66 T qui s'étend sur le domaine [30,61 - 36,33 T] correspondant au α -fer qui n'a pas encore réagi avec les atomes des éléments (Co, Nb et B). La distribution de champs hyperfins dans le domaine 0 – 35 a été associée aux atomes de Fe se trouvant dans une région de joints de grains fortement distordus [Del Bianco et al 1997].

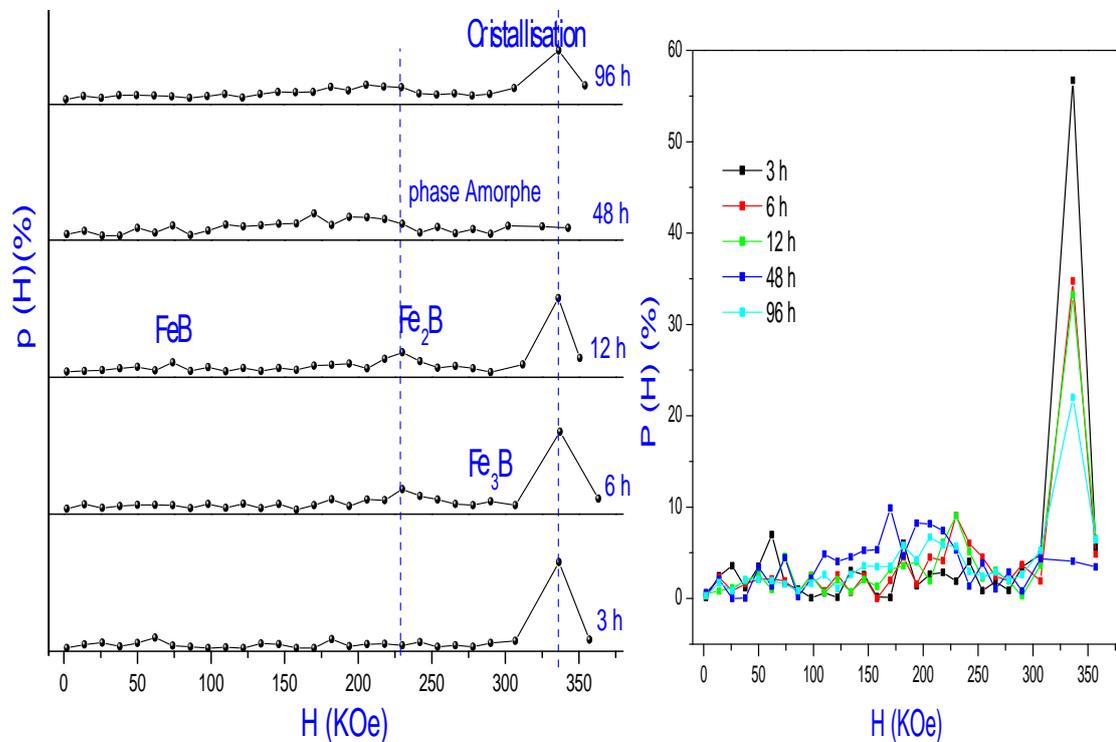


Figure 4.2 : Distribution de champs hyperfins du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ pour les différents temps de broyage.

Après 6 h et 12 h de broyage, on remarque une faible contribution centrée sur la valeur 22,97 T, dans le domaine de champs compris entre [21,82 - 24,32 T], qui peut-être dû des atomes de Fe qui sont entourés par des atomes de Nb et B (formation de la phase Fe_2B). La présence d'un atome de Nb ou de B au voisinage de l'atome de Fe diminue le champ hyperfin [Kraus et al 1994, Kane et al 2000, Millán et al 2009, Sitek et al 2006, Sarkar 2012]. En effet, les spectres des poudres broyées pendant 48 h et 96 consistent en des lignes d'absorption tranchants superposées sur une composante spectrale élargie (figure 4.3). A partir de 48 h de broyage (figure 4.3 (a)),

l'élargissement du pic centré sur 33,66 T des distributions de champs hyperfins, $P(B)$, et leur déplacements vers les faibles champs reflètent la formation de la solution solide désordonnée et non homogène (type amorphe) $\text{Fe}(\text{CoNbB})$ de portion 75,2 % et lié aussi à l'existence de défauts tels que les joints de grains produit pendant le processus de broyage [Bentayeb et al 2005, Le Caer et al 1996].

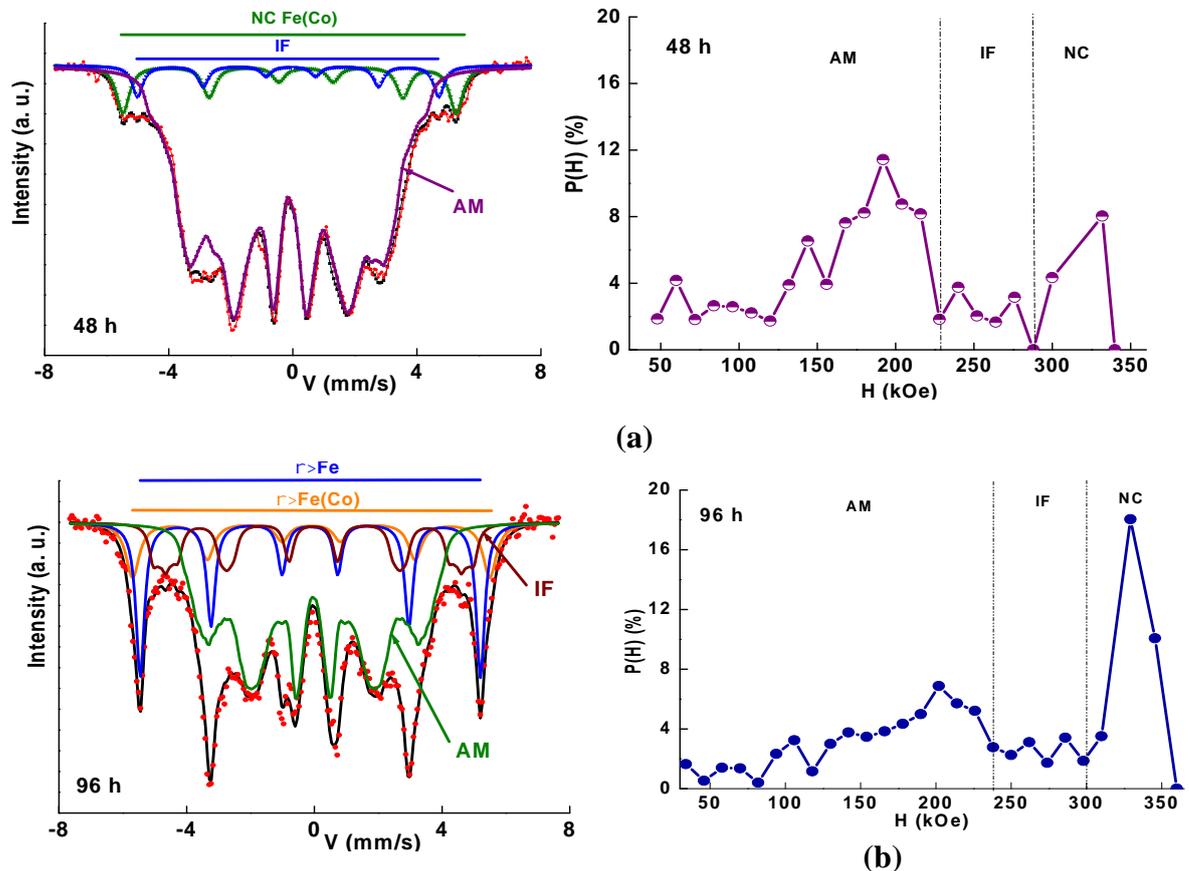


Figure 4.3: Evolution des distributions de champs hyperfins du mélange après 48 h et 96 h de broyage.

La recristallisation mécanique peut également être expliquée par l'évolution des distributions de champ hyperfin, $P(H)$, des poudres broyées pour 48 et 96 h, ce qui peut être divisée en trois contributions: NC, IF et AM [Blázquez et al 2008]. En effet, les spectres des poudres broyées pendant 48 et 96 h consistent en des lignes d'absorption tranchants superposées sur une composante spectrale élargie (figure 4.3). Les premiers sont associées à des phases nanocristalline NC de champ hyperfin $B = 33 \text{ T}$ relative aux nanograins de Fe, tandis que le côté sont affectés à une phase fortement désordonnés comme structure amorphe AM (champ hyperfin $B < 33 \text{ T}$), où les atomes de Fe sont largement et diversement entouré par des atomes de Co magnétiques et non

magnétiques atomes Nb et B. L'élargissement des parties intérieures autour des tranchants des lignes extérieures indique la présence d'un autre composant lié à la région interfaciale (IF) entre les phases NC et la matrice amorphe (AM) [Collins et al 1993]. Ainsi, les spectres Mössbauer étaient équipé de trois composantes principales: deux sextuors pour le NC et IF si les composants et une distribution du champ hyperfin, P (H), pour la phase AM attribuée aux joints de grains et au champ de contraintes introduit lors du broyage [Tanaka et al 1993].comme le montre la figure 4.4.

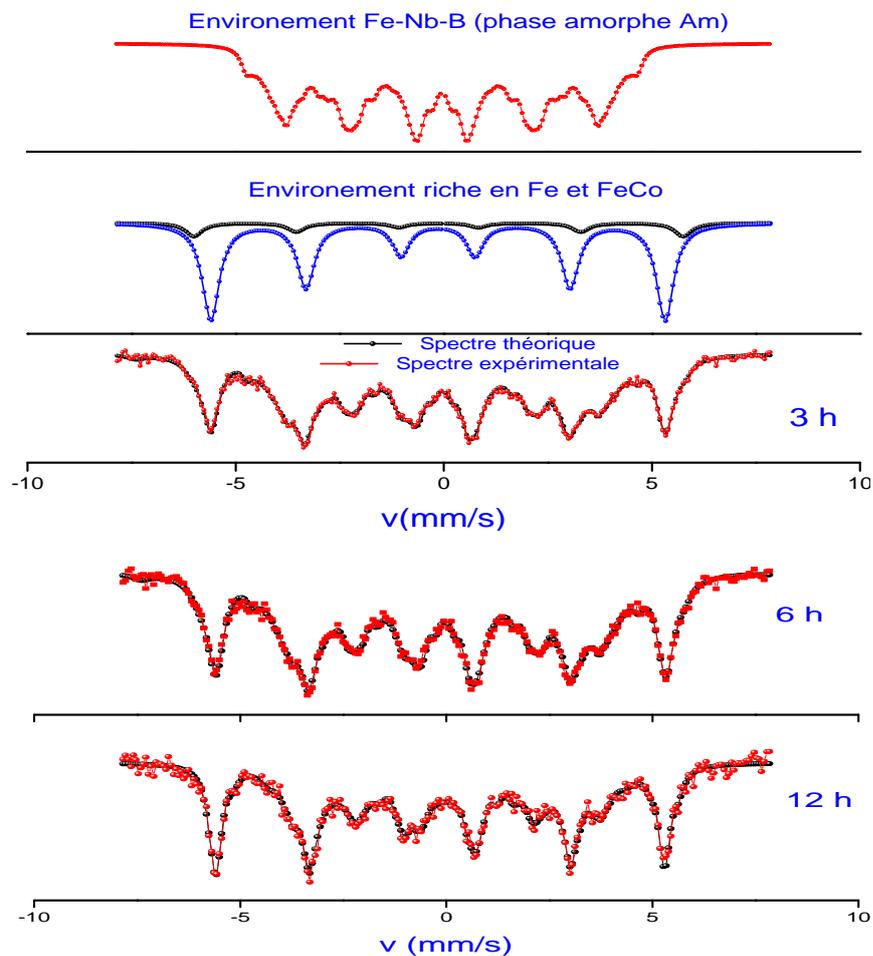


Figure 4.4: Ajustement des spectres Mössbauer, pris à 300 K du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ broyé pendant 3, 6 et 12 h.

Après 96 h de broyage, la proportion relative des atomes de Fe dans le IF composante reste à peu près indépendante du temps de broyage à environ 15 % (figure 4.5). Néanmoins, l'augmentation de fraction volumique de la phase nanocristalline (NC) surface relative de 12,4 à 31.6 % en détruisant la phase amorphe AM qui diminue

de 75,2 à 53,3 % (tableau 4.1) [Miglierini et al 1997, Alleg et al 2010 et Blazquez et al 2002]. Par conséquent, on peut noter que presque les mêmes proportions ont été obtenues par des mesures XRD donc ces résultats sont en bon accord.

Pour un alliages de composition $Fe_{44}Co_{44}Zr_7B_4Cu_1$ obtenus par melt spinning et traité à 923 K pendant 1 h, les proportions relatives sont 81,5 et 18,5 % pour la phase nanocristalline et amorphe, respectivement [Kopeewicz et al. 2001], [Butvin et al 2008].

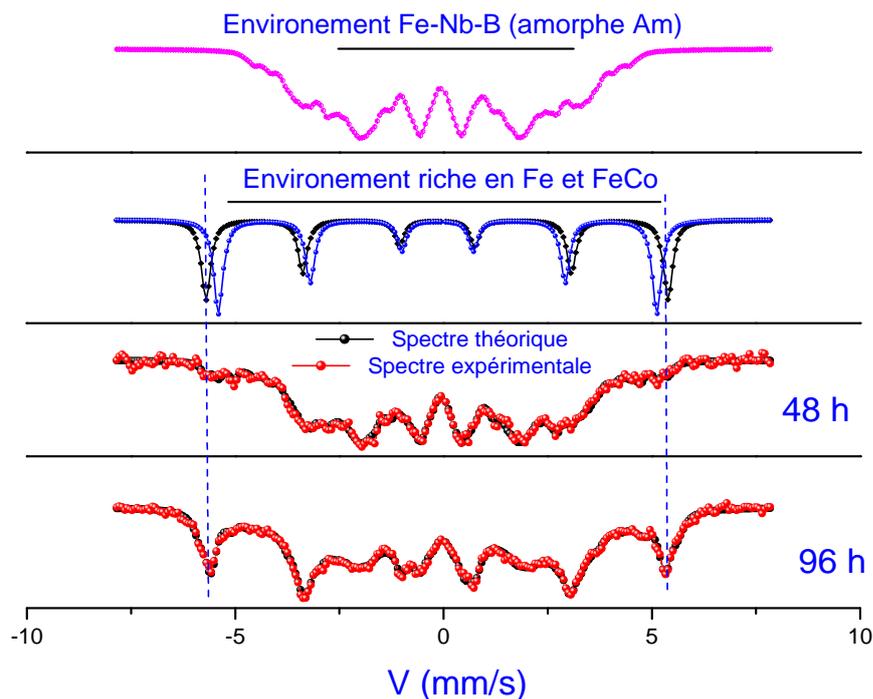


Figure 4.5: Ajustement des spectres Mössbauer, pris à 300 du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ broyée pendant 48 h et 96 h.

Tableau 4.1: paramètres hyperfins de sextuplet relative des phases NC, IF et AM après 48 et 96 h de broyage.

	B_{hyp} (T)	IS (mm/s)	Amorphe	NC (%)	IF (%)
48 h	19.18	0.083	75.2	12.4	12.5
96 h	23.14	0.087	53.3	31.6	15.0

4.1.3. Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer

Les spectres présentent six raies faiblement élargies caractéristiques de l'état magnétique des poudres broyées. L'identification des phases, par spectrométrie Mössbauer, se fait par la comparaison des valeurs des paramètres hyperfins (champ

hyperfins, B, et déplacement isomérique, DI) obtenues à des valeurs tabulées que l'on peut retrouver dans la littérature. Le meilleur ajustement des spectres Mössbauer est obtenu à l'aide de quatre composantes indépendantes (figure 4.6) avec sextuplets de champs hyperfins respectifs suivant: *Phase 1* : avec un champ $B_1 \approx 33$ T, est attribuée à l'environnement $-Fe$ pure non mélangée. *Phase 2* : caractérisée par un champ hyperfin $B_2 = 34.12$ T ($B > 33$ T) est associée à un environnement FeCo riche en fer noté ($-FeCo$). *Phase 3* : avec un champ $B_3 = 24$ T ($B < 33T$) liée à un environnement FeCo riche en Nb, B type Fe_2B . *Phase 4*: avec un champ $B_4 = 290$ T liée à un environnement type Fe_3B et en fin la phase FeB ($B_5 = 11$ T).

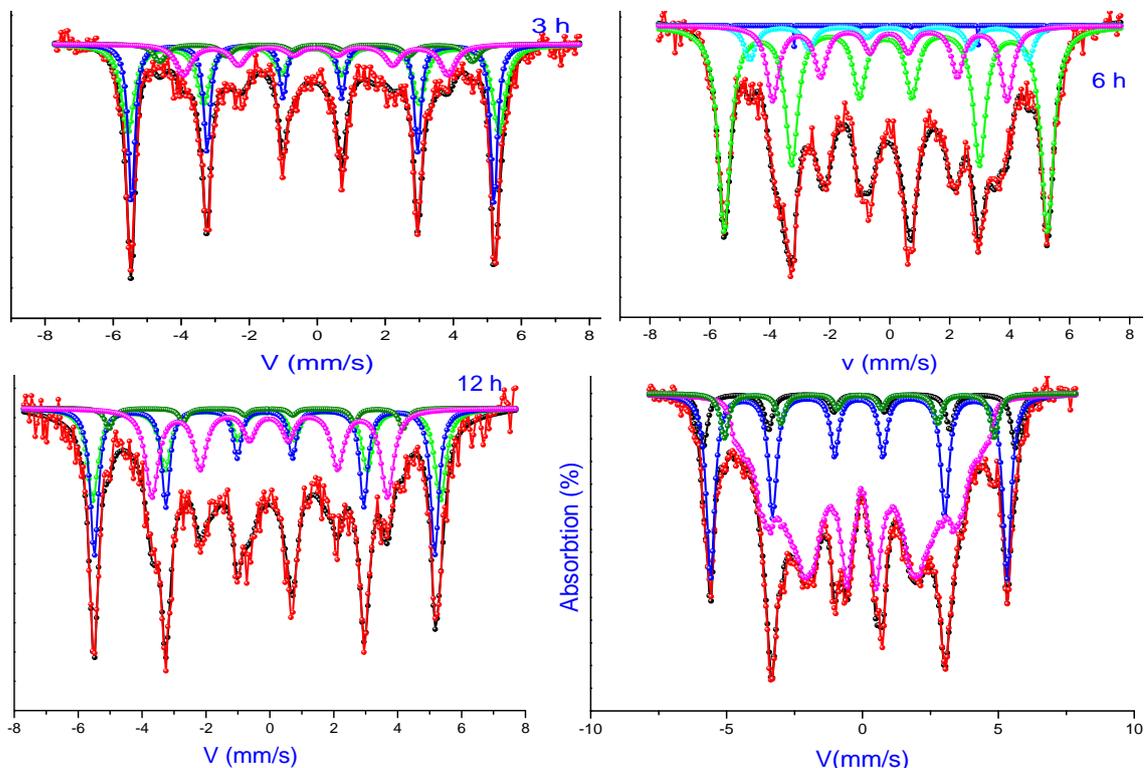


Figure 4.6: Ajustement du spectres Mössbauer, pris à 300 du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ broyée pendant 3 h, 6 h, 12 h et 96 h.

Le tableau 4.2 résume les différents résultats obtenu spectre obtenu après l'ajustement des spectres Mössbauer à l'aide de plusieurs composantes indépendantes.

Tableau 4.2: Paramètres hyperfins (B , DI , SQ , , et l'aire relative) déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange de poudre broyé après 48 h de broyage.

	<i>Phase</i>	$B_{hyp} \pm 0.02$ (T)	$IS \pm 0.02$ (mm/s)	2 ± 0.02 (mm/s)	± 0.02 (mm/s)	<i>Fraction</i> (%)
48 h	FeCo	33.60	0.037	0.09	0.6	8.0
	FeB	11.15	0.039	0.09	0.5	4.4
	Fe₃B	28.59	0.054	0.03	0.5	5
	Fe₂B	25.65	0.062	0.78	0.6	7.5

4.1.4. Paramètres hyperfins moyens

4.1.4.1. Champ hyperfin moyen

L'interaction magnétique est due à l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. La progression du processus de broyage peut être suivie par l'évolution du champ hyperfin moyen, $\langle B_{hyp} \rangle$, en fonction du temps de broyage. Le champ hyperfin moyen $\langle B_{hyp} \rangle$ est donné par :

$$\langle B_{hyp} \rangle = \frac{\sum_i B_i P(B_i)}{\sum_i P(B_i)} \quad \text{avec} \quad \sum_i P(B_i) = 1 \quad (4.3)$$

L'évolution du champ hyperfin moyen (globale), $\langle B \rangle$, du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$, en fonction du temps de broyage, montré sur la figure 4.7. Le champ hyperfin moyen diminue rapidement jusqu'à 48 h de broyage pour atteindre une valeur de l'ordre de 19 T, puis augmente jusqu'à une valeur de l'ordre 23,53 T après 96 h de broyage. La diminution du champs hyperfin moyen entre 3 h à 48 h de broyage est liée à la diminution de la taille des grains magnétiques, l'augmentation de la fraction volumique de la phase amorphe au cours du broyage et en fin à la diffusion des éléments non magnétiques (Nb, B et Cr) dans le réseau du Fe et la formation des borures paramagnétiques type Fe_2B , Fe_3B .

La présence d'un atome de Nb dans le voisinage immédiat d'un atome de Fe comme premier ou second plus proche voisin diminue le champ hyperfin de 3,5 et 2,3 T, respectivement. le déplacement isomérique diminue également de -0,5 mm/s. L'effet d'un atome de B situé dans la première sphère de coordination de fer est de réduire le champ hyperfin de 3 T et d'augmenter le déplacement isomérique de 0,07 mm/s environ

[Ino et al. 1985, Panisod 1982]. Une diminution du champ hyperfin au niveau de noyau sonde (^{57}Fe) est liée aux excitations magnétiques collectives (fluctuations de la direction de l'aimantation) [Mørup et al 1983, Jiraskova et al 2010].

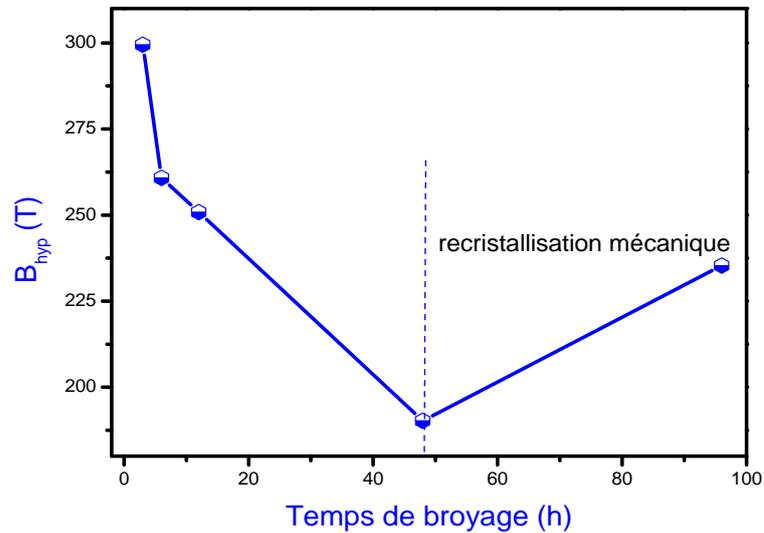


Figure 4.7 : Variation du champ hyperfin moyen (globale), $\langle B \rangle$, du mélange en fonction du temps de broyage.

L'augmentation du champ hyperfin après 96 h de broyage est probablement dû à la cristallisation mécanique de la phase $\alpha\text{-Fe}$ et -FeCo . La cristallisation mécanique est garanti par l'augmentation du champ hyperfin de la phase -Fe et -FeCo comme le montre la figure 4.8.

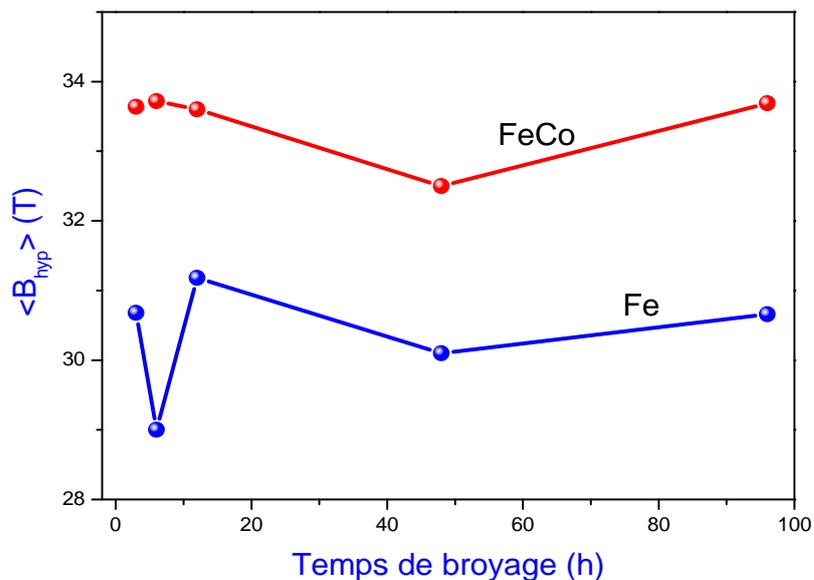


Figure 4.8 : Variation du champ hyperfin de la phase -Fe et -FeCo pendant le broyage.

Pour un rubans amorphes de composition nominale $\text{Co}_{21}\text{Fe}_{64-x}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$ (avec $x = 3, 5$ et 7), préparés par planar flow la phase amorphe diminue avec l'augmentation de la concentration du Nb [Kane et al. 2000] pour $x = 3, 5$ at.%. Cette diminution a été attribuée au fait que la présence du Nb comme proche voisin conduit à grand désordre structural dans la phase amorphe ainsi la diminution du moment magnétique du Fe. Des résultats similaires sont obtenues Torrens-Serra et al. sur un alliage $\text{Fe}(\text{Co})\text{NbBCu}$ préparés par arc fusion [Torrens-Serra et al 2010].

4.1.4.2. Proportions relatives des différents environnements

L'évolution des proportions relatives des quarts types d'environnements, en fonction du temps de broyage, est présentée sur la figure 4.8. On remarque que la fraction relative de l'environnement $-\text{Fe}$ diminue avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 48 h de broyage possède 4 % environ. Cette diminution est accompagné par une légère augmentation de la fraction relative de l'environnement $-\text{FeCo}$ et environnement FeCoNbB (amorphe). Pour des temps plus longs 96 h de broyage en remarquent une augmentation de la fraction relative de l'environnement $-\text{Fe}$ 22 % environ et l'environnement $-\text{FeCo}$ (figure 4.8 b) qui devient de la cristallisation mécanique.

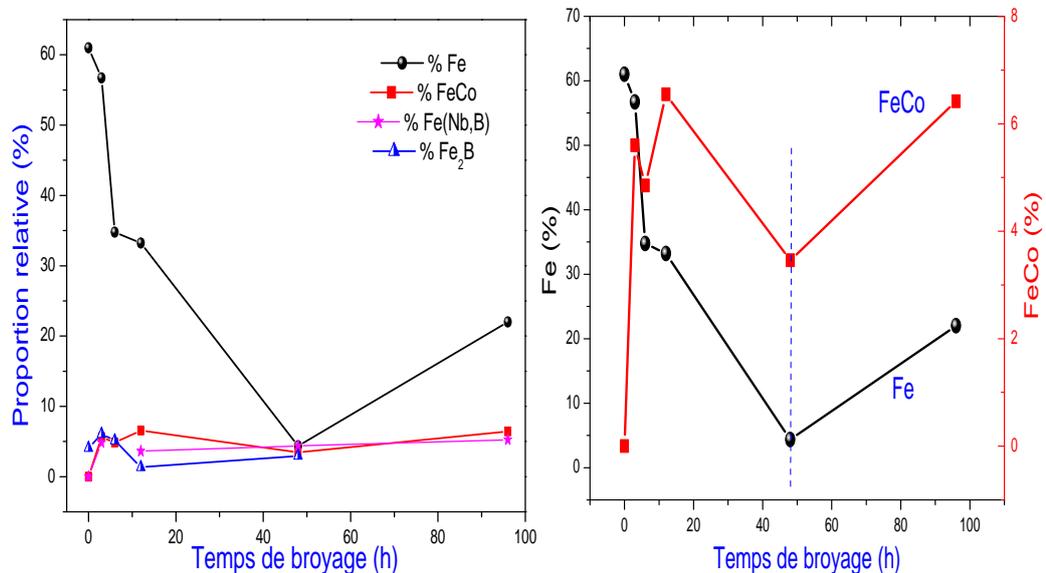


Figure 4.9: Variation de la proportion relative des différents environnements en fonction du temps de broyage.

4.1.4.3. Déplacement isomérique moyen

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électrique de l'environnement du noyau absorbeurs se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires fondamentaux appelée déplacement isomérique DI . La valeur de DI est donc une mesure de la densité électronique aux noyaux de l'absorbant par rapport à la densité électronique aux noyaux de la source. Donc un déplacement isomérique positif implique une diminution de la densité d'électrons au noyau sonde et vice versa.

La variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure 4.10. L'augmentation du déplacement isomérique pendant le premier temps de broyage (3 à 6 h) est due à la présence des atomes de Co ou de B au premier ou second plus proche voisin de l'atome de fer, qui augmente le déplacement isomérique de 0,01 et 0,07 mm/s, respectivement [Hamdeh et al. 1989]. En effet, la présence d'un atome de Co comme le plus proche voisin premier ou le second des atomes de Fe augmente le champ hyperfin par environ 0,6 - 0,8 T et le décalage isomère de 0,01 mm/s [Stearns et al 1974]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à partir de la nanocrystallisation amorphe rubans [Liu et al 1993].

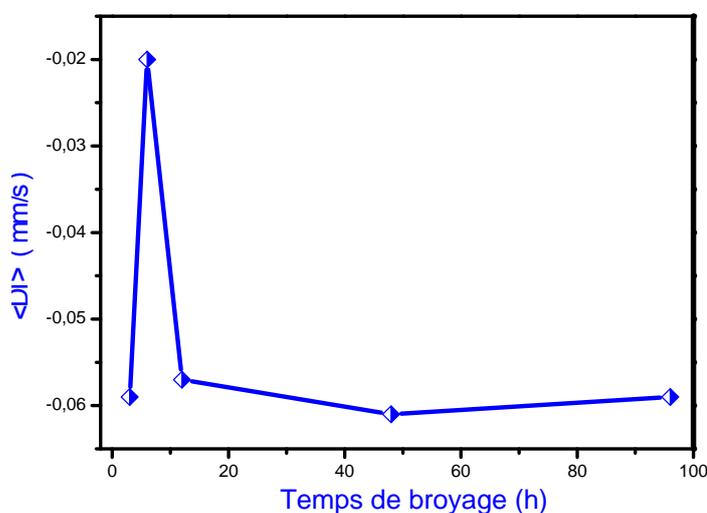


Figure 4.10: Variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, en fonction du temps de broyage.

Après 6 h de broyage la diminution rapide du déplacement isomérique est liée à la diffusion du Nb et du Cr (attribuer aux outils de broyeur) dans le réseau du fer. La présence d'un atome de Nb au voisinage du fer réduit le déplacement isomérique de -0,5 mm/s [Van der Wood et al. 1977]. Alors que la présence d'un atome de Cr réduit le déplacement isomérique de 0,02 et 0,01 mm/s s'il est premier et seconde proche voisin,

respectivement. La valeur moyenne du déplacement isomérique obtenue, après 96 h de broyage, est de l'ordre de -0.059 mm/s. Elle est légèrement supérieure à celle reportée dans la littérature.

4.1.5. Conclusions

Les spectres Mössbauer du mélange de poudre $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$, pris à 300 K, après différents temps de broyage, présentent les six raies caractéristiques de l'état ferromagnétique. Après 48 h de broyage, l'élargissement du pic centré sur 33,66 T des distributions de champs hyperfins, $P(B)$, et leur déplacements vers les faibles champs reflètent la formation de la solution solide désordonnée et non homogène (type amorphe) Fe(CoNbB) de portion 75,2 % et lié aussi à l'existence de défauts tels que les joints de grains produits pendant le processus de broyage. À partir de 96 h de broyage, la recristallisation mécanique est également mise en évidence par l'émergence d'un sextuplet fort avec champ magnétique hyperfin $H = 32,9$ T et déplacement isomère $IS = 0,007$ mm/s lié à la cristallisation primaire des α -Fe qui représente 10% de la surface totale. L'autre composante avec $H = 34,5$ T, $IS = 0,04$ mm/s représente d'environ 18% et peut être attribuée à des nanocristaux γ -FeCo.

4.2. Etude magnétique

4.2.1. Mesures magnétiques statiques

Le magnétisme est une des principales propriétés modifiées par l'effet de taille. Par ailleurs, on assiste à une augmentation du rapport surface sur volume lorsque la taille diminue. Dans les systèmes de faibles dimensions, l'environnement atomique est différent de celui des atomes dans le volume du fait de la réduction de la coordination ce qui entraîne des changements importants dans la densité d'états locale. Comme les électrons d sont responsables du magnétisme, on peut s'attendre à des modifications dans les propriétés magnétiques. La réduction de la taille conduit à des processus de retournement de l'aimantation totalement différents de ceux rencontrés dans les

matériaux massifs et les films minces. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques lorsque ces dimensions deviennent comparables aux longueurs d'échelles caractéristiques du magnétisme (taille de domaines : la dizaine du micromètre; largeur de parois : la dizaine du nanomètre).

4.2.2. Courbes d'hystérésis

La matière peut produire un champ magnétique et répondre à la présence d'un champ magnétique. Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué. A la transition ferromagnétiques, le cristal se décompose en domaines magnétiques, aimantés dans des directions différents. La région de l'espace dans laquelle tous les moments magnétiques sont orientés selon une même direction s'appelle un domaine (de Weiss) et les limites entre ces domaines, des parois (de Bloch). Si un matériau ferromagnétique est placé dans un champ H extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ H extérieur. Si H augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe qui relie l'aimantation M au champ H extérieur s'appelle le cycle d'hystérésis du matériau. Ce cycle d'hystérésis, donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine $(0, H)$; $(H, -H)$; $(-H, H)$ et en mesurant les variations de son aimantation.

Le phénomène d'hystérésis est une des propriétés qui fait l'originalité des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques. Ces phénomènes d'hystérésis sont des phénomènes complexes qui trouvent leurs origines à la fois dans les déplacements de parois et dans les rotations des moments. La connaissance d'un tel cycle est importante puisqu'il indique les caractéristiques essentielles d'un matériaux ferromagnétique: l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r , le champs coercitif H_c (valeur du champ qui annule l'aimantation rémanente).

Dans le cas d'un système constitué de particules monodomains en interaction, le cycle d'hystérésis ne peut pas être décrit de la même manière. Pour ces systèmes, l'interaction d'échange impose le parallélisme des moments magnétiques dans une

échelle de longueur appelée longueur de corrélation d'échange. L'application d'un champ entraîne l'orientation progressive des moments dans la direction du champ magnétique appliqué.

Les courbes d'hystérésis, prises à 100 K, des poudres après différents temps de broyage sont montrées sur la figure .4.11.

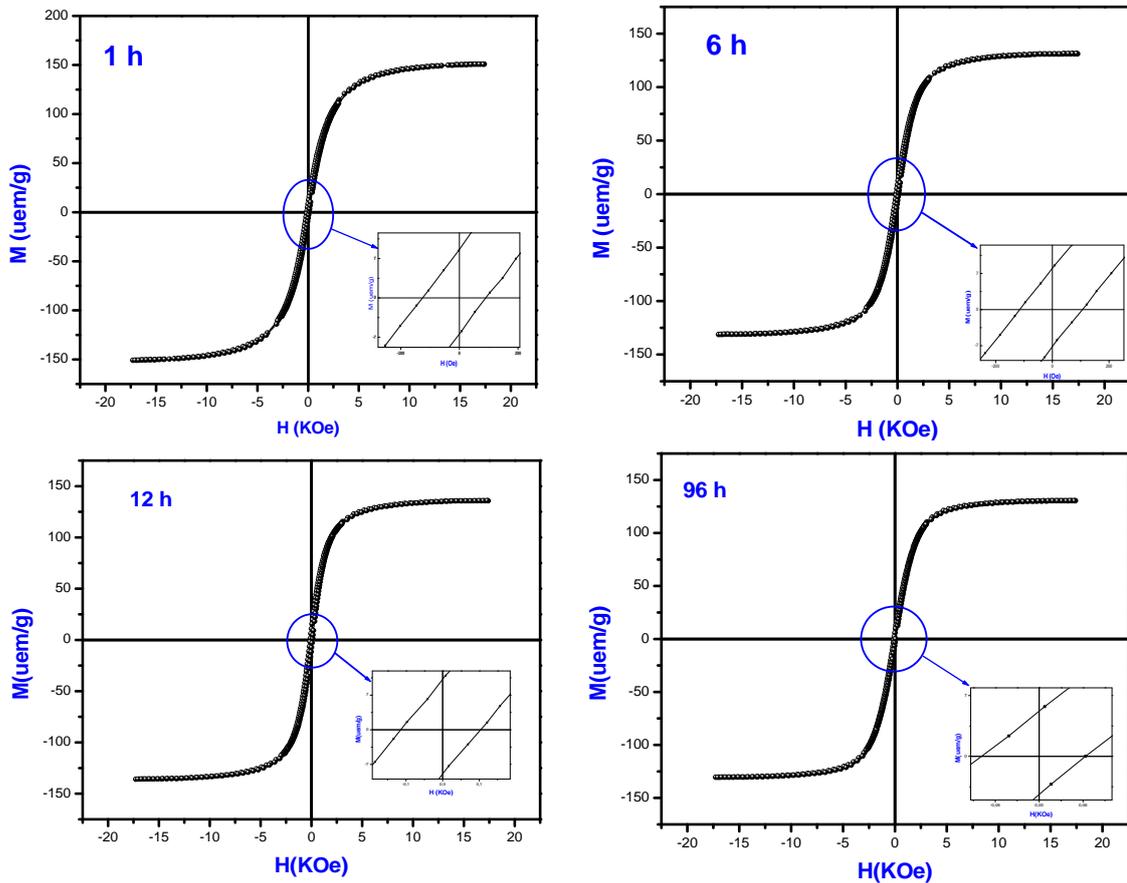


Figure.4.11 : Courbes d'hystérésis après différents temps de broyage.

On constate que tous les cycles ont toutes globalement la même forme sinusoïdal et sont étroits, présentent faibles pertes. Ils sont tous ferromagnétiques à température ambiante et présentent de très faibles champs coercitifs. Les cycles deviennent aplatis quand le temps de broyage augmente. Ceci dû à la valeur très élevée de la magnétostriction à saturation de ces alliages qui est de l'ordre de $s = 2,5 \times 10^{-6}$ [McHenry 1999, Gercsi et al 2004, Kane et al 2005, Jia et al 2010]. Dans les alliages $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{85}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8,5}$ préparés par melt spinning, le Nb augmente magnétostriction s de 36 à 54 $\times 10^{-6}$ [Johnson et al 2006].

On rappelle que les alliages métalliques amorphes ferromagnétiques sont des matériaux à magnétostriction isotrope dont la valeur de la constante de magnétostriction à saturation dépend de la composition chimique des alliages [O'Handley 1999]. En

effet, il a été observé que la magnétostriction λ_s diminue avec l'augmentation de la concentration en Co [Gercsi et al 2004] et le champ coercitif augmente [Liang et al 2007, Yang 2011]. A partir de 12 h de broyage, les cycles d'hystérésis sont presque identiques. Ce résultat est en accord avec ceux de la diffraction de rayons X et la spectrométrie Mössbauer.

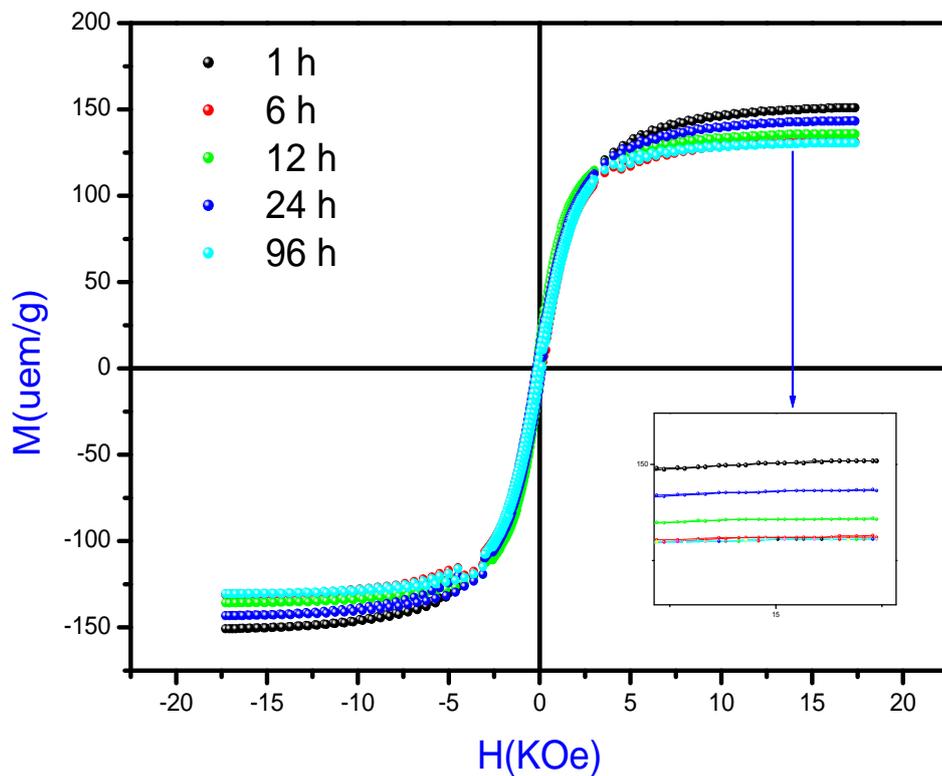


Figure.4.12: Courbes d'hystérésis après différents temps de broyage.

Le tableau 4.1 résume les différents résultats obtenus de mesure magnétique (VSM) en fonction du temps de broyage: La masse de l'échantillon, l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r , le champ coercitif H_c et enfin le champ de saturation H_{sat} . Après 96 h de broyage le champ de saturation atteint une valeur de l'ordre de 15 kOe.

Tableau 4.3: Différents résultats obtenu par mesure VSM en fonction de temps de broyage.

Temps de broyage (h)	Masse (mmg)	Champ coercitif Hc(Oe)	Aimantation Remanente Mr (emu/g)	Aimantation Saturation Ms (emu/g)	Champ saturation Hsat (kOe)	Constante d'anisotropie (J/Kg)
1	87,36	108	7,54	150,91	15,89	119,95
3	82,75	110	7,49	145,15	15,05	109,24
6	90,95	110,5	7,54	131,04	13,83	90,61
12	98,21	108,5	9,77	135,73	13,83	93,85
18	93,26	105	7,18	121,98	14,76	90,02
24	97,52	115,5	7,93	143,19	15,21	108,89
36	90,04	71,5	5,23	123,64	13,35	82,52
96	93,9	71	4,27	130,52	15,06	99,58

4.2.3. Champ coercitif Hc

Sous l'action d'un champ magnétique H, sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'orientent progressivement suivant la direction du champ H. On obtient la saturation (Ms) lorsque l'aimantation est parfaitement aligné avec H. Si on diminue le champ H à partir de cet état saturé, l'aimantation tourne tout d'abord et revient à la direction facile la plus proche. Le mouvement de retour n'est pas le même que celui suivit lorsque H augmentait parce qu'une partie du mouvement des parois est irréversible (en raison des défauts cristallins). Lorsque H = 0, une aimantation rémanente Mr et une induction rémanente Br subsistent. Par ailleurs, il est nécessaire d'appliquer un champ antagoniste H_c, appelé *champ coercitif*, pour que B redevient nulle dans le cristal. Le champ coercitif est déterminé par la demi-largeur de la courbe d'hystérésis. Sa valeur résulte des différents processus mis en jeu dans le renversement (nucléation de domaines, propagation de parois, rotation cohérente des spins, etc.). La coercitivité est généralement liée à l'anisotropie magnétique.

La variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage peut être divisée en trois stades comme l'indique la figure 4.13. Une augmentation jusqu'à 6 h de

broyage (stade i), suivie d'une diminution entre 6 et 18 h de broyage (stade ii), et enfin une diminution jusqu'à atteindre une faible valeur de l'ordre de 70 Oe après 96 h de broyage (stade iii).

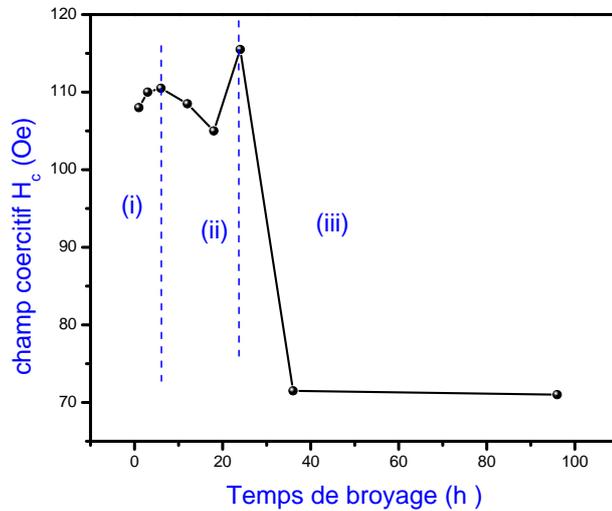


Figure.4.13 : Variation de H_c en fonction du temps de broyage.

Les mesures magnétique sont réalisées sur un échantillon sous forme de poudre, où les grains sont de différentes tailles et surtout différentes formes qui induisent des différentes formes d'anisotropies influent le champ d'anisotropie mesuré.

L'augmentation du champ coercitif durant le stade initial (i) peut être liée à la grande quantité des défauts structuraux introduit par la déformation plastique (joints de grains, contraintes, dislocations...). Ces défauts ralenties le mouvement des parois de domaine par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes à savoir :

- les dislocations constituent des sites d'ancrage pour les parois de Bloch grâce au phénomène de magnétostriction. Dans notre cas jusqu'a 6 h de broyage, la densité de dislocations varie rapidement pour atteindre une valeur de l'ordre de $0,35 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ (figure 3.20). Les dislocations peuvent modifiées localement les valeurs de l'aimantation ou de l'anisotropie. D'après Shen la densité des dislocations est le paramètre le plus important qui affecte la coercivité [Shen et al 2005].
- Les contraintes internes conduisent à une anisotropie magnétoélastique; l'application d'une contrainte dans une direction donnée (appliquée ou interne) favorise l'orientation de l'aimantation dans cette direction, si le coefficient de magnétostriction est positif (cas du Fe).

Dans le Fe l'énergie d'anisotropie magnétocristalline prédomine par rapport à l'énergie magnétoélastique. Donc l'anisotropie magnétoélastique est faible par rapport aux autres défauts comme les joints de grains [Yu et al 2000]. Une large distribution de forme des particules de poudres est observée par MEB conduit à augmentation de H_c . L'anisotropie de forme est la plus importante pour les matériaux magnétiques doux. Elle intervient dans le cas d'un matériau non-sphérique et son origine provient de l'interaction dipolaire entre l'aimantation et le champ démagnétisant lié à la forme du cristal.

L'augmentation du champ H_c est due aussi à la formation des borures (Fe_2B , Fe_3B ..) qui jouent le rôle de centres de piégeage des parois de domaines magnétiques [Chen et al 2001, Rico et al 2005]. La transformation allotropique du Co de la forme Co-cfc vers la forme hcp (cfc→hcp) augmente l'anisotropie magnétocristalline (Les structures hcp ont une anisotropie magnétocristalline plus élevée que les structures cubiques [Weller et al 1994, Shokrollahi 2009] ce qui augmente la valeur du champ coercitif [Liang et al 2007]).

Il est généralement difficile de faire la part de chacune des contributions à l'anisotropie totale d'un matériau, et il est d'usage d'introduire la notion d'anisotropie effective rendant compte des observations expérimentales. La constante d'anisotropie effective K_{eff} prend alors en compte les différentes constantes d'anisotropie magnétocristalline de forme et de surface.

La diminution du champ coercitif durant le stade (ii) (3 h -18 h) due à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline, dépend fortement de la structure cristalline du matériau. Le Co de structure hcp présente une anisotropie magnétocristalline assez importante ($K_1= 4,3 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ et $K_2= 1,2 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) [Popa 2004]. La fraction volumique du Co-hcp qui diminue jusqu'à la disparition totale après 6 h de broyage comme le montre les résultats de DRX (diffusion vers la matrice du fer) et la disparition du Co-cfc par la transformation allotropique (cfc→hcp); d'où une réduction de l'anisotropie magnétocristalline.

La diminution du champ coercitif, H_c , peut être aussi attribuée à la diminution de la taille moyenne des particules de poudre (taille des domaines magnétiques) [Herzer 1992, Zhong et al 2010]. Le champ coercitif diminue avec la puissance six (D^6) de la taille des grains dans les nanocristallins ou dans le domaine amorphe (figure 1.6 chapitre.1). Après 6 h de broyage, une réduction importante de la taille des particules est observée suite au phénomène de fracture dominant pendant ce stade. L'alliage

devient presque monodomaines (dans le cas où la mobilité des parois magnétiques est réduite), la diminution de la taille de grains fait basculer les processus d'aimantation du régime de piégeage de parois de Bloch à un régime d'anisotropie aléatoire (rotation et mouvement de parois libre) [Blázquez et al 2007].

L'augmentation de H_c de nouveau, entre 18 et 24 h de broyage, est dû aux borures paramagnétiques Fe_2B , Fe_3B et FeB [Ma et al 2007, Idzikowski et al 1998, Pulido et al 1992]. Ces derniers servent à ancrer les parois de domaines magnétiques d'où l'augmentation de H_c [Fidler et al 1992]. La phase Fe_2B a une anisotropie magnétique plus élevée [Rico et al 2005]. Seuls les atomes de Fe et de Co sont ferromagnétiques, la substitution de l'un de ces deux éléments par le Nb, B (éléments paramagnétiques) ou le Cr (élément antiferromagnétique), entraîne une diminution du couplage entre les grains ferromagnétiques via la zone intergranulaire (ou la phase amorphe) [Schrefl et al 1994, Jurczyk et al 2000, Kaczmarska et al 1999]. L'augmentation de H_c peut être aussi due à l'anisotropie de surface. Cette dernière trouve son origine dans les interactions d'échange entre les spins des atomes du cœur et de surface [Chen et al 1995, Jamee et al 2001, Luis et al 2002, Dimian et al 2002]. Cette énergie d'anisotropie de surface peut avoir une influence très importante dès lors que le nombre d'atomes de surface devient important, quand la taille devient faible, [Crisan et al 2003, Muroi et al 2003].

Au delà de 24 h de broyage (stade iii), la diminution de H_c peut être expliquée par la réduction de l'anisotropie effective due au couplage d'échange des nanograins orientés aléatoirement au sein de la matrice amorphe. Les processus d'aimantation ce fait par le régime d'anisotropie aléatoire (rotation et mouvement de parois libre). Dans les alliages amorphes, le désordre atomique procure des propriétés magnétiques extrêmement douces du fait de l'absence d'anisotropie magnétocristalline d'une part, et de défauts de réseau (joints de grains), d'autre part. Après 96 h de broyage, le champ coercitif atteint une faible valeur de l'ordre de 77 Oe.

L'alliage nanostructuré $(FeCo)_{85}Nb_7B_8$ présente une température de Curie élevée (~ 1173 K) et une induction à saturation de 1,9 T [Shen et al 2002]. Le champ coercitif H_c est faible de l'ordre de 30 A/m et la perméabilité est de l'ordre de 5000 pour des l'alliage $(Fe_{42}Co_{42}Nb_7B_8Cu_{0.5}Ni_{0.5})$, $Fe_{42}Co_{42}Nb_6B_8Cu_1Ni_1$ et $Fe_{42.5}Co_{42.5}Nb_6B_8Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ préparé par melt-spinning [Kong et al 2011] La température de curé est plus élevés pour ces alliages, elle est de l'ordre de 1223 K. Pour un alliage $Fe_{57}Co_{21}Nb_7B_{15}$ préparé par broyage mécanique, le champ coercitif H_c est 59

Oe après 96 h de broyage [Souilah et al 2012]. Pour un alliage préparé par broyage $\text{Fe}_{69.97}\text{Co}_{30}\text{B}_{0.03}$ le champ coercitif H_c est 11 Oe [Zeng et al 2007],[Sun et al 2010].

4.2.4. Aimantation rémanente

Quand un matériau ferromagnétique est magnétisé dans un sens, il garde de son aimantation lorsque le champ magnétisant imposé est supprimé ($H=0$). La fraction de l'aimantation à saturation qui est retenue lorsque le champ est nul est appelée la rémanence de la matière. Cette aimantation (M_r) possède une direction le plus souvent parallèle au champ appliqué. Elle représente la résistance d'un matériau à la désaimantation.

La variation de M_r en fonction du temps de broyage de l'alliage est montrée sur la figure 4.14. Il est observé trois stades :

-Stade (i): on remarque une faible augmentation jusqu'à 6 h de broyage, puis une augmentation rapide entre 6 et 12 h de broyage. Cette augmentation est liée au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques suite à l'introduction de différents types de défauts (dislocations, joints de grains et précipités) et la formation des borures. Aussi, l'augmentation de M_r reflète la valeur élevée de l'anisotropie magnétique au début de broyage (magnétocristalline, de forme et magnétoélastique).

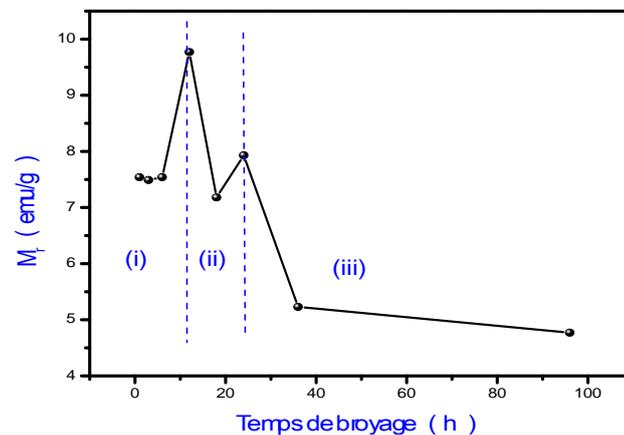


Figure 4. 14: Evolution de l'aimantation rémanente réduite avec le temps de broyage.

Stade (ii): Une diminution pour des temps plus longs (6 jusqu'à 96 h). La diminution de M_r durant ce stade est liée de l'affinement de la taille des grains. Une dépendance similaire a été observée pour le fer pur et le $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ obtenus par broyage mécanique [Azzaza et al 2006]. Cette diminution peut être aussi corrélée à l'évolution de la fraction amorphe d'où l'absence de direction privilégiée pour l'aimantation.

L'augmentation de l'aimantation rémanente entre 18 h et 24 h est lié soit à la cristallisation dynamique, soit à la décomposition des borure Fe_2B et FeB .

4.2.5. Aimantation à saturation

Lorsque le champ magnétique H , appliqué sur un matériau ferromagnétique, augmente à partir de zéro, les parois de Bloch se déplacent, entraînant une aimantation de l'échantillon. Quand H est suffisamment intense (H_{sat}), l'induction B ne varie presque plus, alors un seul domaine occupe tout l'échantillon. L'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation (M_s), obtenu lorsque l'aimantation est parfaitement aligné avec H . L'orientation de M_s dans la direction de H est plus ou moins facile selon la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et de forme.

La variation de M_s , en fonction du temps de broyage est présenté sur la figure 4.15. M_s diminue rapidement jusqu'à 6 h, ensuite il y a une instabilité de M_s entre 6 h et 24h ensuite une réduction à nouveau au delà de 24 h jusqu'à 96 h de broyage.

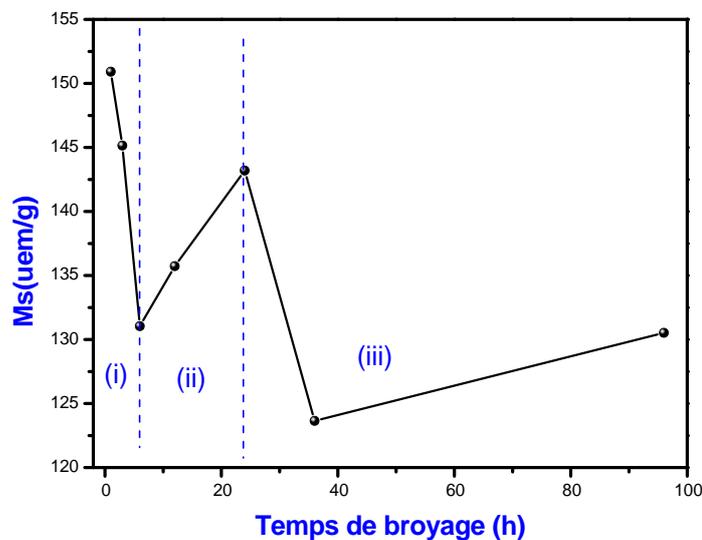


Figure 4.15: Variation de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.

La diminution de M_s durant le premier stade (i) suggère un changement remarquable du moment magnétique (dépend de la coordination atomique ou l'environnement électronique [Gambardella 2003], dû à la modification de la structure cristalline et la configuration électronique de plus proches voisins des éléments magnétiques Fe et Co . Pendant les premiers temps de broyage, on observe une réduction importante de la taille des grains et augmentation de la fraction volumique de la phase désordonnée type-amorphe (58 % pour la phase désordonnée après 6 h de

broyage), accompagnée par une diminution de celle de la phase cristalline des éléments ferromagnétiques Fe et Co.

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties :

- un noyau cristallin à des propriétés identiques à celle des matériaux massifs (avec structure, paramètre de maille, etc.), mais ces propriétés sont transmises seulement à courte distance.
- Une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, des impuretés) [Suryanarayana 1995, Gleiter et al 1989].

Le comportement des amas de nanoparticules peut être vu comme résultant de l'interaction de ces deux types de structures. L'aimantation locale dans le matériau est déterminée par l'interaction magnétique entre les cristallites voisins. Cette interaction magnétique essaie d'aligner l'aimantation de tous les cristallites dans une même direction. Le fait que les différents cristallites soient orientés aléatoirement fait que le matériau n'a son aimantation dans une direction que pour quelques cristallites et que l'anisotropie magnétocristalline n'a pas une direction précise. L'énergie d'anisotropie de surface peut avoir une influence très importante dès lors que le nombre d'atomes de surface devient important. L'anisotropie de surface poussant à orienter les moments magnétiques dans un sens différent de ceux du cœur, diminuant d'autant la contribution à l'aimantation des nanoparticules [Kodama et al 1999]. La diminution de M_s peut être expliquée par le fait que dans ce domaine l'anisotropie magnétocristalline est diminuée.

L'augmentation de M_s durant le stade (ii) est liée à l'existence des éléments non magnétiques (Nb et B) dans le voisinage des atomes de Fe et de Co et la présence de borures paramagnétiques (Fe_2B et FeB). La présence ou bien la substitution du Nb, B (éléments paramagnétiques) et Cr (élément antiferromagnétique) dans le voisinage de Fe cause la diminution du moment magnétique du fer par la diminution du couplage entre les grains ferromagnétiques [Major et al 1988, Kaczmarzka et al 1999]. Les mouvements de translation des parois de domaines sont freinés par l'interaction des parois avec des fluctuations de contraintes dues à la présence de dislocations ou avec des inclusions d'une seconde phase (la formation des borures dans les Finemet et les Nanoperm, conduit à une diminution de l'aimantation [Varga et al 1994, Chakravarty et al 1980]. L'augmentation de M_s est liée aussi à l'augmentation du champ démagnétisant

(champ d'anisotropie de forme) qui s'oppose à l'aimantation. Ce champs démagnétisant dépend fortement de la forme de l'échantillon et de la direction du champ H [Modak 2012].

Au delà de 24 h de broyage (stade iii), l'aimantation de saturation M_s diminue à nouveau jusqu'à 96 h de broyage, expliquée par réduction de l'anisotropie magnétocristalline et la substitution partielle des atomes de Fe par ceux du Co; donc la diminution de M_s [Shen et al 1993, Müller et al 1996, Betancourt et al 2009]. La taille des grains influe sur la structure des domaines magnétiques [Hasegawa et al 1993]. Le passage du cristal macroscopique à l'agrégat de taille finie provoque la perte de la périodicité du réseau cristallin. L'énergie d'anisotropie de surface devient très importante. La valeur de M_s après 96 h de broyage est de l'ordre de 130 uem/g, qui est très élevé par rapport à celle obtenue dans littérature.

Dans un alliage nanocristallin $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ obtenu par broyage mécanique haute énergie, M_s est de l'ordre de 15,24 uem/g après 24 h de broyage [Alleg et al 2009]. Pour les rubans amorphes de même composition préparés par melt spinning et recuits à différentes températures elle est entre 56,1 et 81,7 uem/g [Kane et al 2000]. Pour l'alliage $Fe_{82}Nb_6B_{12}$ il est remarqué une diminution de M_s en fonction du temps de broyage [Caama o et al 2001]. Cas observé aussi dans les alliages $Fe_{62}Nb_8B_{30}$, $(Fe_{0,67}Co_{0,33})_{62}Nb_8B_{30}$ et $(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{62}Nb_8B_{30}$ [Gercsi et al 2004]. La différence est liée au faite que la fraction des éléments paramagnétiques n'est pas la même (Nb et B), ainsi que les condition d'élaboration (dans notre ce le broyage est plus intense) et en fin la taille des grains qui influe sur la structure des domaines magnétiques [Hasegawa et al 1993]. Les alliages $(Fe_{0,474}Co_{0,474}Nb_{0,052})_{100-x}(B_{0,8}Si_{0,2})$, présentent une aimantation de saturation élevé de l'ordre de 0.84–1.07 T, un faible champs coercitif 1.8–3.2 A/m et une température de curie entre 620–730 K [Sun et al 2012]. M_s est 233 uem/g pour un alliage $Fe_{69,97}Co_{30}B_{0,03}$ et 165 uem/g pour le composé $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{80}Cu_1Nb_5P_4B_{10}$ [Zeng et al 2007, Chrobak et al 2010, Nabialek et al 2010, Kong et al 2011, Wang et al 2011].

4.2.6. Aimantation rémanente réduite

Le cycle d'hystérésis se caractérise par les valeurs de l'aimantation rémanente M_r , le champ coercitif H_c et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation M_r/M_s . Ce rapport M_r/M_s est utilisé pour la détermination de l'énergie magnétique. Les matériaux destinés à la

mémorisation doivent présenter une aimantation rémanente suffisante donc le rapport ($M_r/M_s \rightarrow 1$).

la figure 4.16 représente la variation du rapport M_r/M_s en fonction du temps de broyage. On remarque une augmentation rapide du rapport jusqu'à 12 h de broyage (stade i) pour atteindre une valeur de l'ordre de 0,0706. Pendant le deuxième stade(ii) ce rapport diminue jusqu'à 96 h de broyage, pour atteindre une valeur de l'ordre 0,0368. Les valeurs de M_r/M_s est assez faible par rapport à la littérature [Azzaza et al 2009, Kane et al 2005]. La différence est dû à la dissimilitude des teneurs des éléments non magnétique (Nb et B), la taille des particules et aussi à la grande valeur de magnétostriction.

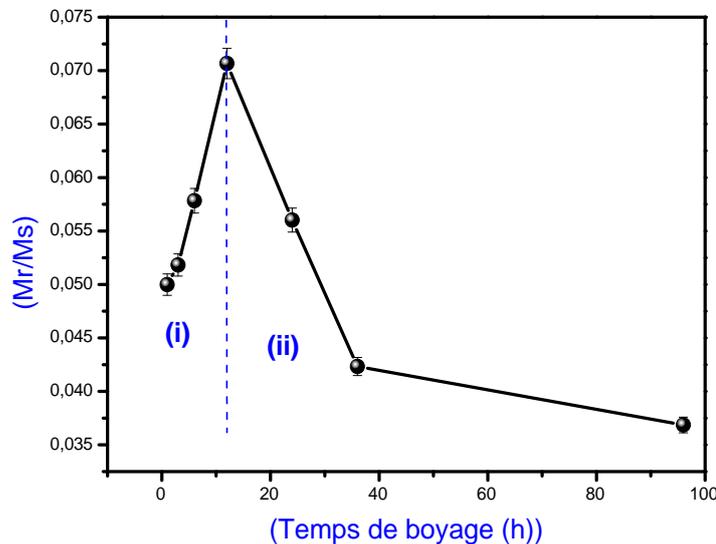


Figure 4.16: Evolution de l'aimantation rémanente réduite (M_r/M_s) en fonction du temps de broyage.

L'introduction des éléments réfractaires résulte en un rapport M_r/M_s élevé à cause de la très faible taille des grains et leur faible distribution [Fidler et al 1992, Chen et al 2001]. Fenineche et al. en étudient l'évolution des propriétés magnétiques des alliages Co–Ni et Co–Fe élaborés par broyage mécanique dans un broyeur planétaire. Ont montre que le rapport M_r/M_s diminue en fonction du temps de broyage[Fenineche et al 2003]. Les faibles valeurs obtenues du rapport M_r/M_s par rapport à celles du même matériau polycristallin ont été attribuées au comportement superparamagnétique des petites particules [Ding et al 1996].

4.2.7. Constante d'anisotropie magnétique

Dans un alliage nanocristallin, les nanograins occupent des positions aléatoires au sein de la matrice et chaque particule a une constante d'anisotropie orientée aléatoirement. L'aimantation locale dans le matériau est déterminée par l'anisotropie de chaque cristallite et par l'interaction magnétique entre les cristallites voisins. Il est généralement très difficile de faire la part de chacune des contributions à l'anisotropie totale d'un matériau, et il est d'usage d'introduire la notion d'anisotropie effective rendant compte des observations expérimentales. La constante d'anisotropie effective $\langle K \rangle$ prend alors en compte les différentes constantes d'anisotropie magnétocristalline, de forme et de surface. Cette valeur de l'anisotropie magnétique renseigne directement sur les qualités magnétiques du matériau considéré un matériau magnétique dur si la constante d'anisotropie est élevée, ou doux si elle est faible.

Il existe de nombreux modèles micromagnétiques qui rendent compte de l'influence des processus de retournement d'aimantation sur les caractéristiques ferromagnétiques. Le modèle de Stoner-Wohlfarth est le plus utilisé lorsqu'il s'agit de prévoir et d'expliquer le comportement magnétique d'un système en fonction du champ magnétique appliqué [Stoner et al 1948]. Cependant, ce modèle ne s'applique qu'à l'étude d'un système magnétique monodomaine (cas des nanomatériaux). Il permet d'obtenir une première estimation rapide du champ coercitif à partir des paramètres du matériau et de la forme de l'échantillon.

Lorsqu'on applique un champ magnétique sur un échantillon, l'aimantation à saturation M_s est atteinte pour un certain champ H_A (champ d'anisotropie). Généralement, on suppose que ce champ est proportionnel au champ de saturation H_{sat} par la relation suivante:

$$H_{sat} \approx \frac{2\langle K \rangle}{M_s} \quad (4.6)$$

avec K est la constante d'anisotropie cristalline.

Par ailleurs la présence de domaines magnétiques parés par des parois n'est pas prise en compte, or l'énergie de nucléation de domaines magnétiques et de déplacement de parois intervient généralement dans le phénomène de renversement d'aimantation. Il faut alors utiliser un modèle plus précis tenant compte de ces énergies. De tels modèles sont nécessaires pour expliquer le renversement d'aimantation dans les nanomatériaux magnétiques [Wernsdorfer et al 1997-1996, Wegrowe et al 1999, Vila et al 2002, Hertel et al 2002, Ferré et al 1997]. Le modèle de Stoner Wohlfarth est très simplifié, dans la

mesure où l'aimantation est supposée cohérente dans tout le volume de l'échantillon. Les valeurs approximatives de la constante d'anisotropie cristalline K obtenues à différent temps de broyage sont présentées sur la figure 4.17.

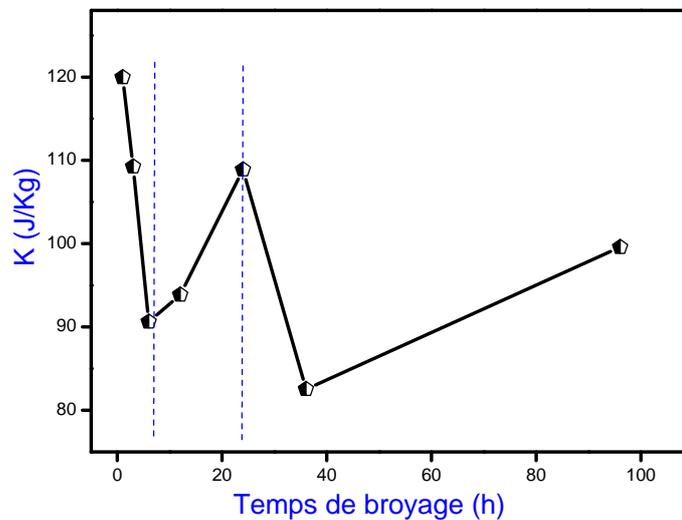


Figure 4.17 : Evolution de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du temps de broyage.

La constante d'anisotropie magnétique diminue jusqu'à 6 h de broyage, où elle atteint une valeur de l'ordre de 90,61 J/Kg. Entre 6 h et 24 h de broyage une augmentation de K est remarquée. Après 36 h de broyage la valeur de K est de l'ordre de 82,52 J/Kg. En générale les valeur obtenu de la constante K sont comparables à celle obtenus par d'autre auteurs (74 J/Kg après 25 de broyage [Alleget al 2009], pour une couche de Py-CoFe elle est de l'ordre de 0.6 J/m^3 [Biziere et al 2007]; pour un alliage $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{81}\text{Nb}_7\text{B}_{12}$ K est de l'ordre de 1350 J/m^3 [Skorvanek et al 2007]; $\text{Fe}_{38}\text{Co}_{38}\text{Mo}_8\text{B}_{15}\text{Cu}$ K est 440 J/m^3 [Skorvanek et al 2010].

La diminution de la constante d'anisotropie magnétique durant les premiers temps de broyage peuvent être expliquée par la réduction importante de l'aimantation à saturation (M_s) à cause de la diminution rapide de l'anisotropie magnétocristalline dans ce domaine. L'anisotropie magnétocristalline intervient de façon prépondérante dans l'anisotropie totale. Elle n'a pas une direction précise car les cristallites soient orientées aléatoirement (L'absence d'axes privilégiés dans les alliages amorphes). La désorientation partielle des moments microscopiques par rapport à leur axe de facile aimantation conduise à la diminution de la constante d'anisotropie magnétique [Zener et al 1954, Callen et al 1960, Inoue et al 2006, Yang et al 2012].

Les mécanismes de renversement de l'aimantation d'une particule dépendent, de sa taille. La réduction de la taille d'un cristal ferromagnétique a pour conséquence: le

passage de plusieurs domaines à un domaine magnétique unique. Lorsqu'on considère des agrégats, il existe des tailles pour lesquelles l'interaction dipolaire devient négligeable à cause de la taille finie si bien que l'interaction d'échange devient prédominante. Alors ces agrégats sont constitués d'un monodomaine magnétique avec une forte énergie d'anisotropie de surface (à cause de la fraction élevée d'atomes de surface sur le nombre total d'atomes de volumes). L'énergie d'anisotropie d'un atome seul (déposé sur une surface) est environ dix fois plus importante que celle d'un atome qui comporte trois voisins. Par l'intermédiaire des interfaces, certaines interactions (par exemple l'interaction d'échange dans les particules magnétiques) sont transmises aux grains voisins qui deviennent plus ou moins corrélés dans leur comportement. Les moments de spins de surface sont généralement plus intenses que ceux au cœur de la particule, en raison du nombre réduit de voisins[Bellissent et al 1993]; et déviés par rapport à la direction des moments de cœur voire frustrés[Coey et al 1971]. Cette contribution de surface ou d'interface peut aussi correspondre à des spins appartenant à une autre phase plus ou moins ordonnée autour de la particule, ou des spins isolés en interaction avec les spins de la particule.

Le magnétisme d'une assemblée de particules diffère de celui d'une particule unique, en particulier parce que le moment magnétique géant d'une particule rayonne un champ magnétique dipolaire qui est ressenti à grande distance par le moment des autres particules. Par ailleurs, aux fortes concentrations, les particules peuvent être en interaction magnétique directe (ferromagnétique) car suffisamment proches. La description complète des mécanismes dynamique et statique d'aimantation en fonction du champ appliqué, de la température et de l'histoire magnétique du matériau est complexe.

4.2.8 Conclusion

Le magnétisme est une des principales propriétés modifiées par l'effet de taille. Par ailleurs, on assiste à une augmentation du rapport surface sur volume lorsque la taille diminue. Dans notre cas, les mesures magnétique sont réalisées sur l'échantillon sous forme de poudre, c'est-à-dire de grains de différentes tailles et surtout différentes formes. Le champ d'anisotropie mesuré rend donc compte de l'anisotropie induite par toutes ces formes différentes et par toutes les orientations des cristaux dans l'espace. La valeur de M_s après 96 h de broyage est de l'ordre de 130 uem/g et le champ coercitif 70 Oe.

4.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les alliages amorphes (verres métalliques) caractérisées par l'absence d'ordre à longue distance et sont très loin de l'équilibre thermodynamique. Au cours d'un chauffage ultérieur et pour une température suffisante, le matériau amorphe retourne à l'état cristallisé par un processus de germination et croissance. La montée en température entrainera donc une déstabilisation du matériau conduisant à une cristallisation plus ou moins tardive selon les composition des alliages. Avec la dilatation thermique pendant le chauffage, le volume spécifique du système évolue, en fonction de la vitesse de chauffage. Cette dilatation du volume permet un réarrangement géométrique et topologique appelé la « *relaxation structurale* » vers un état solide plus stable et qui se manifeste par l'abaissement du volume spécifique (figure 4.18). Les phénomènes de cristallisation et de relaxation sont accompagnés par une grande variation des propriétés du matériaux, telle que la fragilisation ou l'amélioration des propriétés magnétiques.

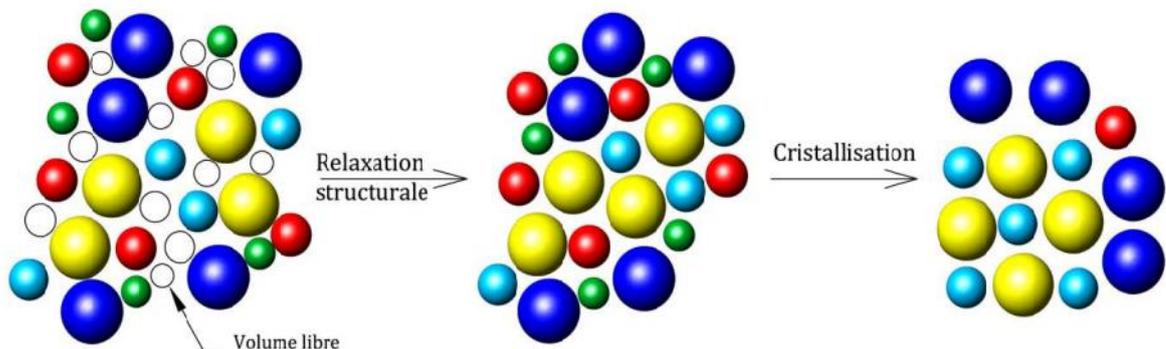


Figure 4.18: Représentation schématique de l'évolution de la structure atomique d'un verre métallique lors de la relaxation structurale et de la cristallisation.

En deçà d'une certaine température, le système (alliage amorphe) est incapable de suivre l'état métastable. Il se produit alors ce que l'on appelle la transition vitreuse. La transition vitreuse ne se produit pas à une température fixe c'est un phénomène étalé qui recouvre une gamme de température. La transition vitreuse donc n'est pas une transition classique au sens de la thermodynamique puisque les systèmes étudiés sont hors d'équilibre.

Pour expliquer la transition vitreuse, plusieurs théories ont été élaborées. La première est celle dite du volume libre développée par Cohen et Turnbull [Cohen et al 1959]. Le concept du volume libre repose sur le fait qu'un matériau amorphe occupe un volume plus important à l'état amorphe qu'à l'état cristallin (figure 4.16). Chaque atome possède alors en moyenne un volume excédentaire. L'hypothèse est que ce volume

excédentaire peut être redistribué entre les atomes sans changement d'énergie du système. Le fait que ce volume libre doit être nul en deçà d'une température T_0 et croître continuellement avec la température au dessus de T_0 . Le temps moyen de relaxation τ_{mol} (temps mis par unité structurale pour ce déplacer d'une distance égale à sa dimension) est donné par la relation de Vogel-Fulcher- Tamman [Tamman et al 1926]:

$$\tau_{mol} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.7).$$

où B est une constante et T_0 : Température à laquelle les temps de relaxation divergent. En signalant que plusieurs hypothèses de cette théorie sont contredites par l'expérience.

Une autre approche est celle d'Adam et Gibbs [Adam et al 1965]. Dans cette théorie, le système est partagé en N sous-systèmes ou unités structurales. Les mouvements atomiques peuvent s'opérer sous l'effet d'une fluctuation thermique, un réarrangement coopératif d'un ensemble d'unités structurales se produit. Plus récemment, Perer et al [Perer et al 1988] ont développé une approche de la transition vitreuse. Dans ce modèle, un amorphe est considéré comme un assemblage désordonné d'unités structurales dont la cohésion est assurée par des liaisons intra et inter-moléculaire. Dans le cas des verres métalliques les liaisons sont de nature métallique. Les unités structurales qui possèdent un excès d'enthalpie et d'entropie par rapport à la valeur moyenne de l'ensemble des unités structurales, sont appelées défauts quasi-ponctuels. Au dessus de T_g , le système étant à l'équilibre métastable, en dessous de T_g , la concentration en défauts est proche de celle que l'on aurait à T_g , elle diminue lentement par relaxation structurale.

On doit donc s'attendre à ce que, lors du chauffage de ces verres, la cristallisation s'amorce dès que la température devient assez élevée pour permettre une mobilité atomique décelable à notre échelle de temps, c'est-à-dire lorsque l'on arrive à un domaine de température proche de T_g . les mesures calorimétriques faites lors d'un chauffage à une vitesse constante (de l'ordre de quelque K/mn) montre que la température T_x rattachée au maximum de l'effet exothermique résultant de la cristallisation, ne dépasse généralement très peu T_g , rendant d'ailleurs problématique le repérage de cette dernière température (T_g). Le phénomène de relaxation structurale se superpose aux deux phénomènes précédents, rendant encore plus difficile le repérage de T_g . Le tableau 4.4 donne les valeurs de T_g et de T_x correspondant à la cristallisation de quelques verres métalliques.

Tableau 4.4: Valeurs de T_g et de T_x correspondant à quelques verres métalliques.

Alliages	T_g (K)	T_x (K)
Ni₈₀P₂	600	600
Cu₆₀Zr₄₀	740	760
Fe₈₀P₁₃C₇	720	710
Fe₈₃P₁₇	700	640
Fe₈₃P₁₅B₂	700	690
Fe₈₃B₁₇	700	700

Il ressort de ces valeurs que certains éléments jouent un rôle notable sur les conditions de cristallisation sans pour autant modifier sensiblement T_g .

Pendant la relaxation structurale, il y a arrangement plus compact de la matière (le volume V du matériau diminue) et, parallèlement, interaction plus forte entre les unités structurales qui constituent (le niveau d'enthalpie H diminue). Ce phénomène exothermique est sans doute lié à la disparition de zones de contraintes internes d'un certain renforcement d'ordre chimique mais surtout d'une disparition du volume libre lors d'élaboration des alliages amorphes. En d'autre terme la mobilité moléculaires diminue pendant la relaxation structurale.

Les phénomènes associés à la relaxation structurale à l'échelle atomique peuvent être classés selon leur ordre chimique (ou de composition) à courte distance ou ordre topologique à courte distance. Ce dernier se rapporte au changement de la structure de l'amorphe et en particulier, par rapport à l'arrangement des sites atomiques. Le changement de l'ordre topologique à courte distance nécessite une mobilité atomique significative et est souvent associé à une relaxation structurale irréversible due au recuit près de la température de transition vitreuse, T_g . L'ordre de composition à courte distance se rapporte à l'arrangement atomique des différents éléments sur ces sites atomiques et est associé à une relaxation structurale réversible souvent à une température très inférieure à T_g . Les différences des cinétiques des deux types de relaxation ont été démontrées par Koebrugge, qui a montré que les cinétiques de l'ordre topologique à courte distance peuvent être décrites par le modèle du volume libre. Alors que celles de l'ordre de composition à courte distance, elles peuvent être décrites par le modèle du spectre d'activation d'énergie [Koebrugge et al 1992].

La calorimétrie différentiel à balayage (DSC: Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui permet de détecter les effets thermiques liés à des

transformations ou évolutions microstructurales. Dans le cas des matériaux amorphes, il est possible de mettre en évidence par cette technique (DSC) le phénomène de transition vitreuse qu'accompagne d'une variation de la chaleur spécifique; mais elle ne fournit aucune information sur les réarrangements atomiques qui se produisent pendant la transition, ou sur l'identité et le nombre de phases. A partir de thermogramme DSC, on peut calculer l'enthalpie de transformation correspond de chaque pic exo ou endothermique. Pour cela on intègre sur le pic correspond à la transformation. L'enthalpie de transformation est donné par: $H = K.A$, où K c'est une constante du calorimètre qui varie d'un instrument à un autre et A est la surface (aire) du pic.

Les thermogrammes DSC de l'alliage $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ faites sur un appareil DSC 822 de Mettler Toledo, dans le domaine de températures 35 - 700°C avec une vitesse de montée de 10°C/min et sous une atmosphère d'argon. La figure 4.19 illustre les thermogrammes DSC après différent temps de broyage.

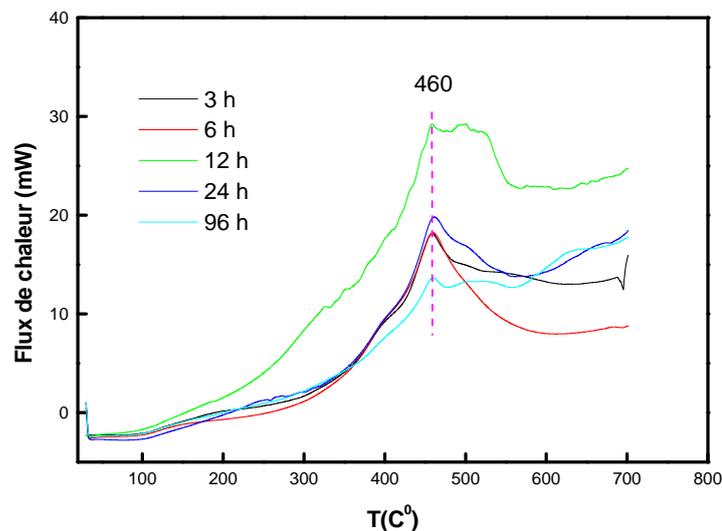


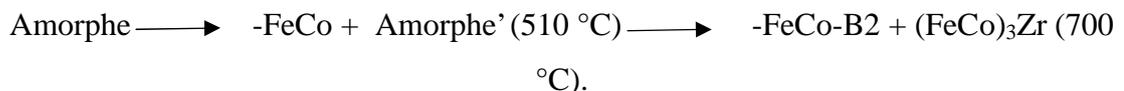
Figure 4.19: Courbe DSC du mélange de poudre $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ après différent temps de broyage.

Un seul pic exothermique est observé autour de 460 °C (733 K) pour tous les temps de broyage, dû de la première cristallisation de la phase amorphe. Il s'agit de la phase γ -Fe ou γ -FeCo.

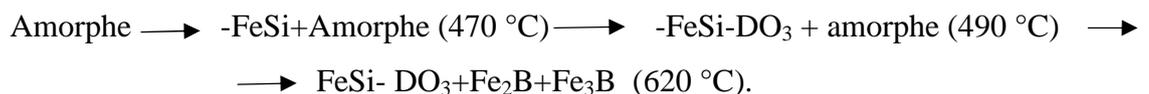
Dans les Hitperm, deux procédures de cristallisations sont observées. La première qui se forme au sein de la phase amorphe est la cristallisation primaire de la phase γ -FeCo. La seconde se forme dans la phase intergranulaire de l'amorphe, c'est la cristallisation secondaire à haute température, conduit à la formation des grains $Fe(Co)_x B$ et $Fe(Co)Nb$. En générale, les cristaux formés sont de petites tailles.

pour un alliage type Hitperm de composition $Fe_{84}Nb_{3.5}Zr_{3.5}B_8Cu_1$ préparé par tramp, les températures de la première cristallisation sont 520, 530 et 543 °C pour des vitesses de montée de 5, 7 et 10 °C/min, respectivement [Modak 2008]. Pour Takahara et Hornbogen la température de la première cristallisation est de 480 °C et la seconde cristallisation se trouve entre 700 et 750 °C [Takahara et al 1996, Hornbogen et al 1980, Millán et al 2009, Kong et al 2011]. Pour l'alliage amorphe $Fe_{73.5-x}Mn_xCu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ préparé par melt-spinning, la température de la première cristallisation de la phase γ -Fe(Si) est située entre 533 et 587 °C [Bayri et al 2009]. La température de cristallisation des rubans $Fe_{84-x}Co_xNb_7B_9$ est 500, 487 et 478 °C pour $x=17, 25$ et 33 respectivement d'après [Khinchi et al 2010].

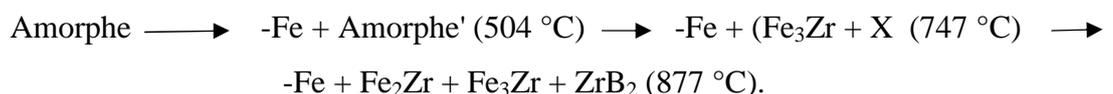
Willard et al, ont déterminé les stades et température de cristallisation avec la DSC et la DRX d'un alliage (Hitperm) de composition $Fe_{44}Co_{44}Zr_7Cu_1B_4$ [Willard et al 1998, Willard et al 1999]. Il observe que la cristallisation primaire de la phase γ -FeCo produite dans la matrice amorphe à 510 °C et la seconde cristallisation est de la phase δ -FeCo de structure B2 + la phase $(FeCo)_3Zr$ à 700 °C, la séquence de cristallisation est la suivante [McHenry 1999]:



Dans les alliages type Finemet ($FeSiNbB$) la séquence de cristallisation d'après [Müller et al 1992, Noh et al 1991 et Zhang et al 1996] est la suivante:



Dans un alliage ($Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$, $Fe_{88}Zr_7B_8Cu_1$) type Nanoperm la cristallisation primaire est observée autour de 500 °C correspond à la phase δ -Fe et la seconde cristallisation autour de 730 °C [Suzuki et al 1991, Suzuki et al 1991, Suzuki et al 1991]. La séquence de cristallisation est la suivante:



Dans notre cas la température de la seconde cristallisation n'est pas détectée, elle se situe hors limites de l'instrument DSC utilisé (fonctionne dans la gamme 35 - 700°C).

La courbe DSC de la poudre non broyée (0 h) présente deux pics exothermiques et un pic endothermique (figure 4.20). Le premier pic exothermique apparaît pour une température de 254 °C avec une enthalpie $\Delta H = 10.74$ J/g et le second pic à une température de 607 °C avec une enthalpie $\Delta H = 44.72$ J/g. Le pic endothermique se situe à une température de 120 °C est

résulte de première départ d'eau qui provient de l'humidité ou lors du nettoyage du creuset, ayant l'aspect d'une eau absorbé et les phases en présence sont α -FeO, α -Fe et Fe_2O_3 . Cette transition de phase, appelée *transition de Verwey*, qui se manifeste par une discontinuité dans les propriétés structurales, magnétiques et électriques de l'oxyde de Fe (II,III) [Verwey et al 1939]. Cet effet a été étudié intensément et a fait l'objet de nombreuses théories pour tenter d'en rendre compte, mais demeure à ce jour encore relativement mal compris.

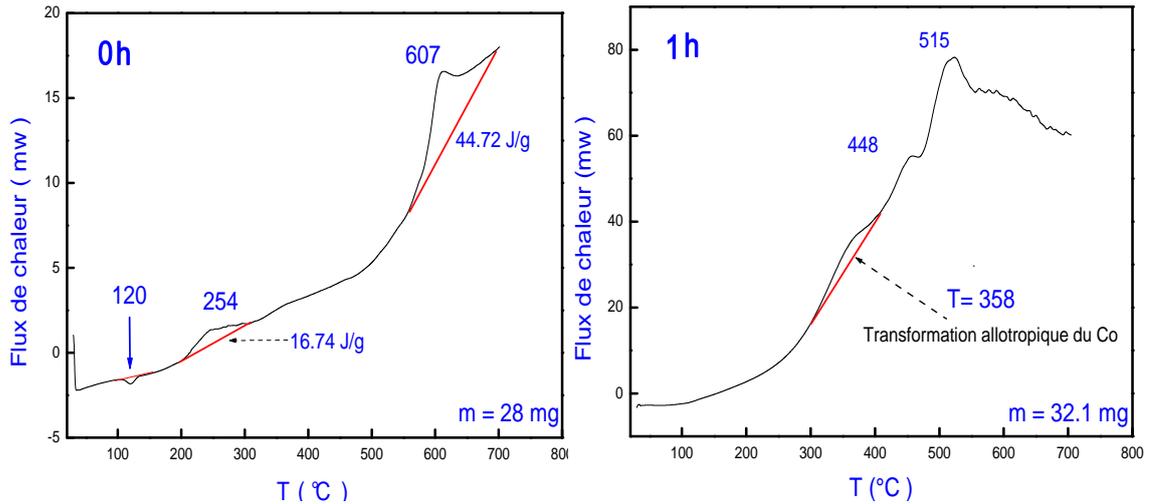


Figure 4.20 : Courbe DSC du mélange de poudre $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ non broyée (0 h) et après 1 h de broyage.

Le pic exothermique situé à 254 °C présente une enthalpie $H = 16.74 \text{ J/g}$ corresponde à la phase Fe_3O_4 qui ce produit par échauffement en présence d'aire l'oxydation à l'état Fe^{III} . Enfin le pic à 607 °C avec $H = 44.72 \text{ J/g}$ est du de l'oxydation profonde des grains conduit directement à α - Fe_2O_3 .

Après 1 h de broyage, plus-que le pics exothermiques situé vers 448 °C qui correspond à la première cristallisation de la phase α -FeCo, il est observé un autre pic situé environ de 515 °C avec une enthalpie de 351.72 J/g correspond à la cristallisation de la phase α -Fe (figure 4.19). Le pic à 358 °C avec une enthalpie de 44.19 J/g peut être dû à la transformation allotropique du Co de la forme cfc résiduel vers la forme hcp (cfc→hcp). En effet, la structure cfc du Co qui est métastable à température ambiante devient instable avec l'introduction d'une énergie mécanique ou thermique [Huang et al 1995, Azzaza et al 2010, Zbroszczyk et al 2003, Blázquez et al 2010]. Le pic situe à 358 °C peut être aussi dû au début de cristallisation inter-granulaire ou bien dans les surfaces (particules en surface) ou les contraintes internes(relaxation structurale) [Suñol et al 2004].

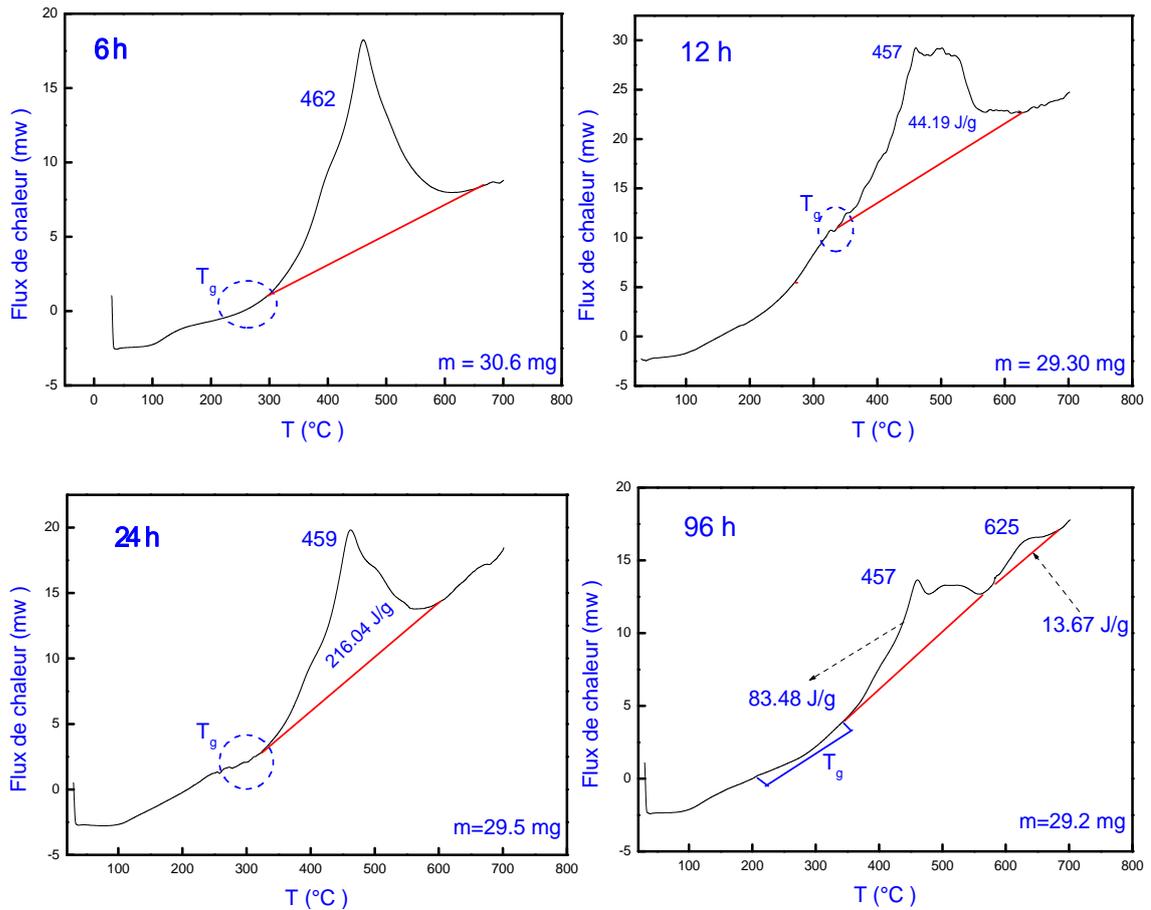


Figure 4.21: Les thermogrammes DSC du mélange de poudre après 6 h, 12 h, 24 h et 96 h de broyage.

Après 96 h de broyage (figure 4.21), il est observé, en plus du pic de cristallisation de la phase γ -FeCo autour une température de 457 °C, un autre pic exothermique situés à , 625 °C avec un enthalpie $H = 44.19$ J/g relatifs à la formation des borures de type Fe_2B et Fe_3B comme le cas dans les Finemet. La figure 4.22 montre les courbes DSC du mélange avec différents vitesses de montée (10, 20, 30 et 40 °C/min).

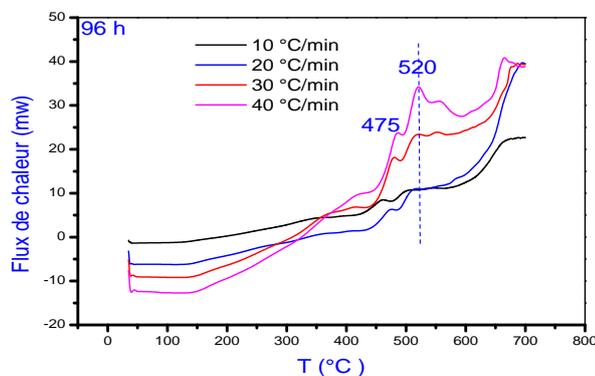


Figure 4.22: Courbe DSC du mélange de poudre après 96 h de broyage avec différents vitesses de montée.

La transition vitreuse ne se produit pas à une température fixe c'est un phénomène étalé qui s'étendant sur une gamme de température (n'est pas une transition classique au sens de la thermodynamique). Il paraît assez délicat de définir clairement une température de transition vitreuse dans ce domaine. en prenant la température au point d'inflexion de la courbe. La température de transition vitreuse dépend du l'alliage métallique considéré. La matrice amorphe résiduelle contient seulement une faible concentration en B, d'où la diminution de T_c jusqu'à (360–370) K [Gloriant et al 2004, Sun 2011, Hirata et al 2009]. Une température de Curie de l'ordre de 333,25 K a été obtenue pour l'alliage amorphe $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$ [Gorria et al. 1993, Vlasak et al 2010, Khinchi et al 2010].

Le tableau 4.5 résumé les différents résultats obtenue par la calorimétrie différentiel à balayage (DSC) dans le domaine de températures 35 - 700°C avec une vitesse de montée de 10°C/min.

Le tableau 4.5: Différents résultats obtenue par la calorimétrie différentiel à balayage (DSC).

Temps de broyage (h)	Masse (mg)	Pic (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Intégrale (mJ)	ΔH (J/g)
0 h	28	245	88	311	36.6	10.74
		607	582	655	1252.11	44.72
1 h	32.1	358	294	408	1418	44.19
		448	421	463	572	17.84
		515	474	638	11.10 ³	351.72
12 h	29.3	457	418	515	13 .10 ³	442.43
24 h	29.5	460	410	522	6373	216.04
48 h	17.8	415	328	484	639	35.94
96 h	29.2	458	418	498	2437	83.48
		625	579	664	399.21	13.67

4.3 Thermogravimétrie ATG

La thermogravimétrie ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). L'échantillon est pesé et la ligne de base est établie. À différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

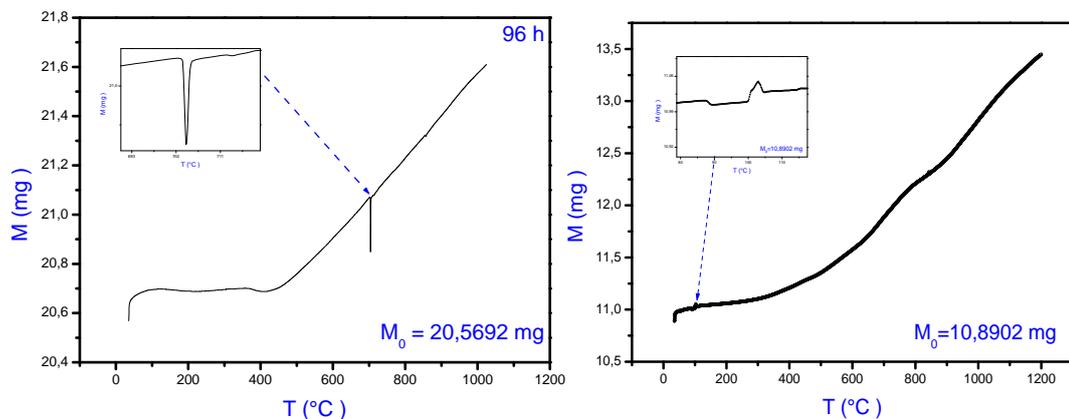


Figure 4.23: Les thermogrammes ATG du mélange de poudre après 96 h de broyage.

Les courbes ATG du mélange après 96 h de broyage est donné sur la figure.4.23 Elle représente le perte de masse entre la température 35 et 1200 °C avec 2 masse différentes ($m_1 = 20.55$ mg; $m_2 = 10.86$ mg) avec une vitesse de 10 °K/min et sous l'atmosphère d'argon (Ar). La variation de masse d'un échantillon $m > 0$ doc il y a adsorption, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation) ou bien certaines réactions chimiques.

4.5. Conclusion

Les thermogrammes DSC des poudres broyées présentent plusieurs pics exothermiques qui indiquent une complexité des processus de transformations structurale et microstructurale mises en jeu au cours des traitements thermiques (transition vitreuse, relaxation...). Ceci rend difficile l'identification des différentes transitions de phases et l'interprétation des résultats obtenus. La cristallisation primaire de la phase amorphe correspond à la phase α -FeCo est observé autour 460 °C.

Bibliographie

- Adam. G. , Gibbs. J.H., *chem. Phys.* (1965) 139-146.
- Alleg S., Hamouda A., Azzaza S., Bensalem R., Suñol J.J., Greneche J.M., *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 35.
- Alleg S., Azzaza S., Bensalem R., Sunol J.J., Khene S. and Fillion G., *Alloy. Comp.*482 (2009) 86-89.
- Azzaza S., Alleg S., Moumeni H., Nemamcha A. R., Rehspringer J. L. and Greneche J. M., *Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 7257.
- Bayri N., Izgi T., Gencer H., Sovak P., Gunes M. and Atalay S., *Non. Cryst. Sol.* 355 (2009) 12-16.
- Bellissent R., Galli G., Grinstaff M., Migliardo P. and Suslick K., *Phys. Rev. B* 48 (1993) 15797.
- Bentayeb F.Z., Alleg S., Bouzabata B. and Greneche J. M., *Magn. Mater.* 288(2005)282-296.
- Betancourt I. and Landa R., *Alloy. Comp.* 481 (2009) 87-90.
- Blázquez J. S., Franco V., Conde C.F. and Conde A., *Intermetallics* 15 (2007) 1351-1360.
- Blázquez J.S., Conde A. and Greneche J.M., *Appl. Phys. Lett.* 81 (9) (2002) 1612.
- Blázquez J.S., Franco V., Conde C.F., Conde A., Ferenc J. and Kulik T., *Mater. Lett.* 62 (2008) 780 -783.
- Blázquez J.S., Millán M., Conde C.F. and Conde A., *Alloy. Comp.* 505 (2010) 91-95.
- Butvin P., Butvinova B., Sitek J., Degmova J., Gabriel Vlasak, Svec P. and Janickovic D., *Magn. Mater.* 320 (2008) 1133-1140.
- Caamaño Z., Pérez G., Zamora L.E., Suriñach S., Muñoz J.S. and Baró M.D., *Non-Cryst. Solids* 287 (2001) 15.
- Chakravarty A.S., *Introduction to the Magnetic Properties of Solids*, Wiley, New York, (1980).
- Chen J. P., Sorensen C. M., Kablunde K. J. and Hadjipanayis G. C., *Phys. Rev. B* 51 (1995) 11527-11533.
- Chen Z., Okamura H., Hadipanayis G.C. and Chen Q., *Alloys. Comp.* 327 (2001) 201.
- Chrobak A., Haneczok G., Chekowska G. and Madej Ł., *Magn. Mater.* 322 (2010)1105-1108.
- Coey J.M., *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 1140.
- Cohen M.H. and Turnbull D.J., *chem. Phys.* 31 (1959) 1164-1169.
- Collins G. and Meeves B.H., *Scripta. Metall. Mater.* 29 (1993) 1319.
- Crisan O., Angelakeris M., Flevaris N.K. and Filoti G., *Optoelectron. Adv. Mater.* 5 (2003) 959.
- Del Bianco L., Hernando A., Bonetti E. and Navarro E., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8894.
- Dimian M. and Kachkachi H., *Appl. Phys.* 91 (2002) 7625.
- Ferré R., Ounadjela K., George J. M., Piraux L. and Dubois S., *Phys. Rev. B*56(21) (1997) 14066-14075.
- Fidler J., in *Proceedings of the Seventh International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys*, The University of Western Australia, (1992) 11.
- Gambardella P., Rusponi S., Veronese M., Dhési S. S., Grazioli C., Dallmeyer A., Cabria I., Zeller R., Dederichs P. H., Kern K., Carbone C. and Brune H., *Science.* 300 (2003) 1130.
- Gercsi Zs., Mazaleyrat F., Kane S.N. and Varga L.K., *Mat. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) 1048-1052.
- Gleiter H., *Progres. Mater. Sci.*, 33 (1989) 223-315.

- Hasegawa N., Saito M., Kataoka N. and Fujimori H., *Mat. Eng. Perf.* 2 (1993)181.
- Hertel R., *Magn. Magn. Mater.*, 249 (2002) 251-256.
- Herzer G., *Magn. Magn. Mater.* 112 (1992) 258-262.
- Herzer G., *Nanocrystalline soft magnetic alloys, Handbook of magnetic materials, vol. 10, edited by K. H. J. Buschow (1997) 415-462.*
- Hirata A., Hirotsu Y., Matsubara E., *Intermetallics* 17 (2009) 796-801.
- Hornbogen E., Schmidt I., *Liquids and Amorphous Metals edited by E. Lushcher, H. Coufal, Sijthoff and Nordhoff, Alphen (1980) 353-380.*
- Idzikowski B., Baszynski J., Škorvák I., Mller K. and Eckert D., *Magn. Magn. Mater.* 941 (1998) 177-181.
- Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C., Mailly D., Dupuis V., Melinon P. and Perez A., *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4676.
- Jia F., Zhang W., Zhang X., Xie G., Kimura H., Makino A. and Inoue A., *Alloy. Comp.* 504S (2010) S129-S131.
- Jiraskova Y., Zabransky K., Vujtek M. and Zivotsky O., *Magn. Magn. Mater.* 322(2010) 1939-194.
- Johnson F., Um C.Y., McHenry M.E. and Garmestani H., *Magn. Magn. Mater.* 297 (2006) 93-98.
- Jurczyk M., *Alloys. Comp.* 299 (2000) 283.
- Kaczmarska K., Pierre J., Tobola J. and Skolozdra R.V., *Phys. Rev. B* 60 (1999) 373.
- Kane S. N., Gupta A., Gersci Zs., Mazaleyrat F. and Varga L.K., *Magn. Magn. Mater.*, 292(2005) 447-452.
- Kane S.N., Gupta A., Kraus L. and Duhaj P., *Magn. Magn. Mater.* 215-216 (2000) 375- 377.
- Khinchi S.S., Modak S.S., Kraus L., Svec P., Mazaleyra F. and Kan S.N. *Phy. B* 405 (2010) 2803-2806.
- Kodama R. H., *Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 359.
- Kong F., Shen B., Makino A. and Inoue A., *Thin. Sol. Film* 519 (2011) 8280-8282.
- Kong L.H., Gao Y.L., Song T.T. and Zhai Q.J. *Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2165-2169.
- Kraus L., Haslar V. And Duhaj P., *IEEE Trans. Magn.* 30 (1994) 530.
- Le Caër G. and Delcroix P., *Nanos. Mater.* 7(1-2) (1996) 127.
- Liang X., Kulik T., Ferenc J. and Xu B., *Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 227-232.
- Liu X. D., Lu K., Hu Z. Q. and Ding B. Z. *Nanos. Mater.* 2 (1993) 571-579.
- Luis F., Torres J. M., Garcia L. M., Bartolome J., Stankiewicz J., Petroff F., Fettar F., Maurice J. L. and Vaures A., *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094409.
- Ma X., Wang Z., Han X., Yin X. and Wang B., *Mater. Scie. Eng. A* 448 (2007) 216-220.
- Major R.V. and Orrock C.M. *IEEE Trans. Magn.* 24 (1988)1856-8.
- McHenry M. E., Johnson F., Okumura H., Ohkubo T., Ramanan V. R. V. and Laughlin D. E., *Scrip. Mater.* 48 (2003) 881-887.
- McHenry M. E., Willard M. A. and Laughlin D. E., *Prog. Mater. Scin.* 44 (1999) 291- 433.
- Miglierini M. and Greneche J.M., *Phys. Conds. Mater.* 9 (1997) 2321.
- Millán M., Blázquez J.S., Conde C.F., Conde A., Lozano-Pérez S. and Ochín P., *Non-Crys. Sol.* 355 (2009) 109-113.
- Modak S., Ghodke N., Rathore B., Mazaleyrat F., Lo Bue M., Varga L. K., Gupta A. and Kane S. N., *Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 828.
- Modak S.S., Kane S.N., Gupta A., Mazaleyrat F., LoBue M., Coisson M., Celegato F., Tiberto P. and Vinai F., *Thin Sol. Film.* 520 (2012) 3499-3504.
- Müller M., Grahl H., Mattern N., Kuhn U. and Schell B., *Magn. Magn. Mater.* 160 (1996) 284.
- Müller M., Mattern N. and Illgen L., *Mag. Mag. Mater.*, 112 (1992) 263.

Muroi M., Mecormic P. G. and Street R., *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 76.

Nabialek M., Szota M., Dospial M., Pietrusiewicz P. and Walters S. *Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3377-3380.

Noh T. H., Pi W. K., Kim H. J. and Kang. I. K., *Appl. Phys.*, 69 (1991) 5921.

O'Handley R.C., *Modern Magnetic Materials., Principles and Applications*, Wiley, New York (1999).

Popa A. P. *Thèse de Doctorat*, (2004), université Joseph Fourier- Grenoble I France.

Pulido E., Navarro I., and Hernando A., *IEEE. Trans. Magn* 28 (1992) 2424-2427.

Rico M.M., Greneche J.M., Pérez G.A. and Alcázar J., *Alloys. Comps.* 398 (2005) 26-32.

Sarkar P., Roy R.K., Mitra A., Panda A.K., Churyukanova M. and Kaloshkin S., *Magn. Magn. Mater* 324 (2012) 2543-2546.

Schrefl T., Fidler J. and Kronmüller H., *Phys. Rev. B* 49 (1994) 6100.

Shen B. G., Gao L. and Guo H. Q., *Appl. Phys.* 73 (1993) 5730.

Shen B., Kimura H. and Inoue A., *Materials Transactions* 43(3) (2002) 589-592.

Shen T., Schwarz R. B. and Thompson J. D. *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014431.

Shokrollahi H., *Mat. Design.* 30 (2009) 3374-3387.

Sitek J., Degmova J., Sedlac'kova' K. and Butvin P., *Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) 697-699.

Skorváneek I., Marcin J., Turcanová J., Kovác J. and Svec P., *Alloy. Comp.* 504S (2010) S135-S138.

Skorvanek I., Marcin J., Turcanova J., Wojcik M., Nesteruk K., Janickovic D. and Svec P., *Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2494-2496.

Souilah S., Alleg S., Djebbari C., Bensalem R. and Sunol J.J., *Mat. Che. Phy.* 132 (2012) 766-772.

Stoner E. C. and Wohlfarth E. P., *Hol. Trans. R. Soc. A* 240 (826) (1948) 599-642.

Sun H., Man Q., Dong Y., Shen B., Kimura H., Makino A. and Inoue A., *Alloy. Comp.* 504S (2010) S31-S33.

Sun H.J., Li L., Fang Y.Z., Si J.X. and Shen B.L, *Non-Cryst. Sol.* 358 (2012) 911-914

Sun Y.M., *Alloy. Comp.* 509 (2011) 499-502.

Suñol J.J., Gonzalez A., Saurina J., Escoda L. and Bruna P., *Mats. Lett.* 62 (2004) 1673-1676.

Suryanarayana C., *Nanocrystalline materials*, *Inter. Mater. Rev.* 40 (1995) 41-64.

Suzuki K., Kikuchi M., Makino A., Inoue A. and Masumoto T., *Mat. Trans. JIM.* 32 (1991) 961.

Suzuki K., Makino A., Inoue A. and Masumoto T., *Appl. Phys.* 70 (1991) 6232.

Suzuki K., Makino A., Kataoka N., Inoue A. and Masumoto T., *Mat. Trans. JIM.* 32 (1991) 93.

Takahara Y., *Mat. Trans. JIM* 37 (9) (1996) 1453.

Tammann G. and Hesse G., *org. Allem. Chem.* 156 (1926) 245-251.

Tanaka T., Nasu S., Huang B., Ishihara K.N. and Shingu P.H., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 76 (1993) 195.

Torrens-Serra J., Bruna P., Roth S., Rodriguez V. J. and Clavaguera M.T., *Alloy. Comp.* 496 (2010) 202-207.

Varga L.K., Bakos E., Koszó E.K., Zsoldos E. and Kiss L.F., *Magn. Magn. Mater.* 133 (1994) 280.

Verwey E. J. W., *Nature.* 144 (19) (1939) 327-328.

Vila L., Piraux L., George J. M. and Faini G., *Appl. Phy. Lett.* 80(20) (2002) 3805-3807.

Vlasak G., Svec P., Kuzminski M., Slawska A., Butvinova B. and Butvin P. *Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2047-2050.

Wang X., Deng L.J., Xie J.L. and Li D. *Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 635-640.

- Wegrowe J. E., Kelly D., Franck A., Gilbert S. E. and Ansermet J.-Ph., *Phys. Rev. Lett.* 82(18) (1999) 3681-3684.
- Weller D., Harp G. R., Farrow R. F. C., Cebollada A. and Sticht. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2097.
- Wernsdorfer W., Hasselbach K., Benoit A., Barbara B., Doudin B., Meier J., Nsermet J.-Ph. and Mailly D. *Phys. Rev. B* 55(17) (1997) 11552-11559.
- Wernsdorfer. W, Doudin B., Mailly D., Hasselbach K., Benoit A., Meier J., Ansermet J. Ph. and Barbara B., *Phys. Rev. Lett.* 77(9) (1996) 1873-1876.
- Willard M. A., Huang M. Q., Laughlin D.E., McHenry M.E., Cross J., and Frascetti C., *Appl. Phys.* 85 (1999) 4421.
- Willard M. A., Laughlin D.E., McHenry M.E., Thoma D., and Sickafus K., *Appl. Phys.* 84 (1998) 6773.
- Yang W., Liu H., Dun C., Zhao Y., Dou L. and Dou L., *Mat. Design.* 36 (2012) 428-431.
- Yang Y., Wang Y., LI Y. and Xiaofang B. *Chim. Jour. Aero.* 24 (2011) 823-828.
- Yu R. H., Basu S., Ren L., Zhang Y., Azar P. M., Unruh K. M. and Xiao J. Q., *IEEE Trans. Magn.* 36 (2000) 3388.
- Zbroszczyk J., Olszewski J., Ciurzynska W., Wysocki B., Kolano R., Mlynczyk A., Łukiewski M., Kolano A. and Lelatko J., *Magn. Magn. Mater.* 254-255 (2003) 513-515.
- Zeng Q., Baker I., McCreary V., and Yan Z., *Magn. Magn. Mater.* 318 (2007) 28-38.
- Zhang Y., Hono K., Inoue A. and Sakurai T., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2128.
- Zhong H., Wanqiu Y., Yaming S. and Zhao S., *Alloy. Comp.* 505 (2010) 768-771.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur l'élaboration d'un alliage $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ (type Hitperm) par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe, Co, Nb et B dans un broyeur planétaire type Fritsch pulvérisette P7. L'évolution morphologique, structurale et thermique ont été suivies par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction de rayons X (XRD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les diagrammes de la diffraction de rayons X sont simulés en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld. Les changements du comportements magnétiques avec le temps de broyage ont été étudié par mesures magnétiques (VSM) et spectrométrie Mössbauer. Les spectres Mössbauer obtenus ont été analysés avec le programme MOSFIT qui basé sur la méthode des moindres carrés.

L'étude par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence l'influence de la nature des poudres élémentaires (ductilité, fragilité) ainsi que la composition du mélange initial sur la morphologie des particules en fonction du temps de broyage. L'étude morphologique montre l'effet de fracture et de soudage à froid au début du broyage (1 à 3 h) accompagné par une grossissement des particules de poudres. Avec l'augmentation du temps de broyage, il est observée une large distribution de la taille et de la forme des particules de poudres broyées, attribuée à la compétition entre les deux phénomènes de fracture et de soudage.

L'affinement Rietveld des spectres de DRX du mélange $Fe_{61}Co_{21}Nb_3B_{15}$ montre une réduction significatif de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique avant et après leur mélange et une augmentation du taux de microdéformations. Il est observé aussi la transformation allotropique du cobalt de la forme cfc vers la forme hcp et la dissolution progressive du cobalt et bore dans le réseau cristallin du fer et niobium, est mise en évidence par la disparition totale des pics du cobalt cfc et la diminution du cobalt hcp après 1 h et 3 h de broyage, respectivement. Cette dissolution a compagne par la formation des solutions solides nanostructurées $Fe(Co)$ et $Fe(Co,Nb,B)$. La dissolution du cobalt et du bore dans le réseau de niobium est accompagnée par une augmentation du paramètre cristallin du niobium (0.343 nm). Une structure amorphe désordonné type amorphe dans laquelle sont logés des grains de taille nanométrique de borure de fer comme Fe_3B , Fe_2B et FeB , à été décelée, après 48 h de broyage. Pendant

les longs temps de broyage, l'augmentation de l'intensité des pics du fer est attribuable à la décomposition des phases intermétalliques, tels que les borures Fe_xB ($x= 1, 2, 3$), Fe qui devient de l'outil de broyeur et enfin du processus de recristallisation mécanique qui mène à la formation de nano-grains de type α -Fe et α -(FeCo) après 96 h de broyage.

Les résultats de diffraction X (DRX) sont confirmées par la spectrométrie Mössbauer. Le processus de recristallisation mécanique se traduit par l'émergence d'un sextuplet avec un champ hyperfin $H = 329$ kOe et un déplacement isométrique $IS = 0.007$ mm/s correspond de la première cristallisation α -Fe représente 10% de surface totale. Un autre composé avec $H = 345.5$ kOe, $IS = 0.04$ mm/s et fraction 18% correspond à α -FeCo nanocristalline.

Le magnétisme est une des principales propriétés modifiées par l'effet de taille. Par ailleurs, on assiste à une augmentation du rapport surface sur volume lorsque la taille diminue. Dans notre cas, les mesures magnétique sont réalisées sur l'échantillon sous forme de poudre, c'est-à-dire de grains de différentes tailles et surtout différentes formes. Le champ d'anisotropie mesuré rend donc compte de l'anisotropie induite par toutes ces formes différentes et par toutes les orientations des cristaux dans l'espace. La valeur de M_s après 96 h de broyage est de l'ordre de 130 uem/g et le champ coercitif 70 Oe. La constante d'anisotropie K est calculée en utilisant le modèle de Stoner-Wohlfarth. Elle est de l'ordre de 90,61 J/kg après 6 h de broyage et de 82,52 J/kg après 96 h de broyage.

Le désordre dans les poudres broyées a été confirmé par DSC ou plusieurs courbes exothermiques se chevauchent sur un large domaine de température (100-600°C). Ce comportement provient de la relaxation des contraintes et du grossissement des grains. Les thermogrammes DSC des poudres broyées présentent plusieurs pics exothermiques qui indiquent une complexité des processus de transformations structurale et microstructurale mises en jeu au cours des traitements thermiques (transition vitreuse, relaxation...). Ceci rend difficile l'identification des différentes transitions de phases et l'interprétation des résultats obtenus. La cristallisation primaire de la phase amorphe correspond à la phase α -Fe est observé autour 460 °C.

Perspectives:

Faire des traitements thermiques sur le composé obtenu $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ pour réduire les défauts et stabilisées les phases obtenu. Puis faire le co-broyage pour obtenu à nouveau le caractère nano des phases. Faire le compactage et le polissage; puis les différent techniques de caractérisation plus les mesures de thermo-aimantation. Toutes ces techniques complémentaires peuvent nous apporter des informations supplémentaires qui pourront nous aider et à mieux comprendre les échanges entre les éléments ainsi l'application de l'alliage à l'échelle industrielle.