

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieures et de la Recherche Scientifique

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار عنابه

Année 2016

Faculté des Sciences

Département de physique

THÈSE

présenté en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Elaboration et étude des poudres nanostructurées à base de fer
(Fe_xSe_{1-x}) obtenues par broyage à haute énergie**

Option

Physique des Matériaux

Par

CHEBLI Abdelhak

Directeur de thèse

ABDELMALIK DJEKOUN

Professeur

Université d'Annaba

Devant le jury

Président:

Bouguerra BOUZABATA

Professeur

Université d'Annaba

Examineurs :

Bouزيد BOUDJEMAA

Professeur

Université de Skikda

Djamel OMEIRI

Professeur

Université de Skikda

Remerciement

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) à l'université Badji Mokhtar-Annaba. Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Monsieur le Professeur **DJEKOUN Abdelmalik** pour le temps qu'il a investi pour mener à bien ce travail, je le remercie aussi pour sa gentillesse, pour sa confiance et pour sa patience sans limite. Ce fût un immense plaisir de travailler sous sa direction durant ces années. Merci, Monsieur, pour toutes ces discussions scientifiques et extrascientifiques. Merci, pour votre constante disponibilité, votre bienveillance et d'avoir répondu patiemment à mes questions, qui parfois auraient fait perdre la patience ...*

*Je remercie Monsieur le professeur **Bouzabata Bouguerra** d'avoir accepté de présider le jury de thèse.*

*Je remercie Mr **Bouzid BOUDJEMAA** et Mr **Djamel OMEIRI** professeurs à l'université de Skikda, qui ont bien voulu examiner ce travail et participer au jury de cette thèse.*

*Un remerciement spécial est adressé à Monsieur **Joan Josep Sunyol**, professeur à l'université de Girona (Espagne) de m'avoir accepté au sein de son Laboratoire, pour sa collaboration et sa disponibilité.*

*Je remercie également Monsieur **Daniel Niznansky** professeur à l'université de Prague pour les mesures de Spectrométrie Mössbauer.*

*Je suis très reconnaissant aussi envers monsieur **Bernard Malaman** Professeur à l'Université de NANCY (France) pour les discussions scientifiques et qui m'ont énormément aidées.*

*Je voudrais également remercier M^{elle} **Boudinar Naouam** maître de conférences-B- à l'EPST' Annaba pour son aide et surtout pour l'élaboration des échantillons.*

*Je tiens à remercier le Professeur **Kamel Taibi**, de l'USTHB pour toutes les innombrables micrographies qu'il a réalisées pour moi.*

Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à ma famille pour tout le soutien apporté.

ملخص

موضوع هذا البحث هو دراسة ميكانيزمات تكوين الخلائط النانومترية $Fe_{100-x}Se_x$ ($x = 25$ et 75)، عن طريق الطحن الميكانيكي العالي الطاقة. تحليل العينات المتحصل عليها تم باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، انعراج الأشعة السينية (DRX)، عن طريق تقنية المسح الحراري التفاضلي (DSC) تم بامطيافية موس بوار (SM).

تبرز صور جهاز الإلكتروني الماسح أن التطور المرفولوجي للمسحوق خلال عملية الطحن مرتبط بزمان الطحن وان مرفولوجية العينه تكون نتيجة الالتحام والتكسير من خلال التصادمات الحاصلة .

يبين تحليل بيانات انعراج الأشعة السينية بطريقة Rietveld تشكيل مساحيق نانومترية، التحولات الطاقوية ومطيافية موس بوار تؤكد النتائج المتحصل والمتمثلة في تشكل اطوار بلورية نانومترية مثل $FeSe_2$ و β -FeSe بعد 10 ساعات من الطحن مرفوقة بكمية من الحديد النانومتري مع الاشارة ان الحديد يختفى نهائيا عند 33 ساعة مصحوب بى بروز طور نانومتري والذي يتمثل في Fe_7Se_8 بالنسبة للمركب الغنى بالسيلينيوم .

قيما يخص المركب الثاني نلاحظ تشكل الطور Fe_7Se_8 مع تواجد كمية من الحديد مع الإشارة انه عند 33 ساعة يتشكل طور أخر مع بروز بعض أكاسيد الحديد و تواجد الحديد .

الكلمات المفتاحية: الأشعة السينية، مطيافية موسبور، المجهر الإلكتروني للمسح، FeSe، مساحيق ذات البنية النانومترية.

Résumé

Les poudres de $Fe_{75}Se_{25}$ et $Fe_{25}Se_{75}$ ont été préparées à partir d'un mélange de poudres par broyage mécanique à haute énergie. L'évolution morphologique, structurale, magnétique et thermique a été suivie par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Mössbauer (SM) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) respectivement. L'étude morphologique montre l'effet de fracture et de soudage à froid au cours de broyage. Avec l'augmentation du temps de broyage, on observe une 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 de deux mélanges $Fe_{25}Se_{75}$ et $Fe_{75}Se_{25}$ montre une réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique et une augmentation du taux de microdéformations. Une structure amorphe Se est formée aux premières heures de broyage pour le système riche en Se. Après 10 h, la DRX montre la coexistence de deux structures cristallines nanométriques $FeSe_2$, β -FeSe et du fer alpha, ce dernier disparaît après 33h de broyage avec l'émergence d'une nouvelle phase Fe_7Se_8 , ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par DSC.

Pour le composé $Fe_{75}Se_{25}$, les résultats de diffraction X (DRX) ont été confirmés par spectrométrie Mössbauer, par la formation des phases Fe_7Se_8 et β -FeSe, après 1 et 33 h de broyage, respectivement.

Les transformations thermiques dans les poudres broyées ont été confirmées par DSC où plusieurs pics exothermique et endothermique 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 99°C est dû à la recristallisation de la phase Se amorphe.

Mots clés: *Nanomatériaux, broyage mécanique haute énergie, Alliages FeSe, diffraction de rayons X, DSC, spectroscopie Mössbauer.*

Abstract

The alloys compound $Fe_{1-x}Se_x$ ($x=75$ and 25) 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 have been studied by Mössbauer spectrometry. The SEM micrographs show a progressive refinement of the particles size with milling time. With milling time up to 6 h, combined XRD patterns and DSC show α -Fe as well as some amorphous selenium. For the samples milled between 10 h and 20 h, the orthorhombic $FeSe_2$ and β -FeSe hexagonal nanometric phases are formed and the volume fraction of the α -Fe phase decreases. As for 33 h and 52 h of milling, the α -Fe phase completely disappears and a new phase emerges, also in nanometric scale, typical of Fe_7Se_8 phase.

For $Fe_{75}Se_{25}$, the XRD and SM reveal the formation of Fe_7Se_8 phase and α -Fe to nanometric scale after 1 h the milling, β -FeSe hexagonal, Fe_3O_4 and FeO also observed after 33h the milling. DSC results show an endothermic peak located at 584^0C indicating small amounts of iron oxide.

Keywords: *FeSe alloys, Nanocrystalline materials, Mechanical allowing, X-ray diffraction, Differential Scanning Calorimetry, Mössbauer Spectroscopy.*

Table des matières

Introduction générale	12
Chapitre I	

Généralités sur les Matériaux Nanostructurés

I.1	Nanomatériaux	16
I.2	Classification	18
I.2.1	Les nanostructures de dimension 0	18
I.2.2	Les nanostructures de dimension 1	19
I.2.3	Les nanostructures de dimension 2	19
I.2.4	Les nanostructures de dimension 3	20
I.3	Domaines d'application des matériaux nanostructurés	22
I.3.1	Nanomagnétisme	22
I.3.2	Application des nanostructures magnétiques à la médecine	22
I.3.3	Application des nanostructures magnétiques à l'enregistrement magnétique	23
I.3.4	Micro et nanosystèmes	24
I.3.5	Nanoélectronique	25
I.3.6	Optoélectronique	25
I.3.7	Nanochimie	25
I.4	Origine de la différence de propriétés	26
I.5	Méthodes d'élaboration des matériaux nanostructurés	28

Chapitre II

La mécanosynthèse	33
--------------------------	----

II.1	Introduction	34
II.2	Les étapes de la mécanosynthèse	35
	période initiale	36
	Période dominée par le soudage des particules	36
	Période de formation de particules équiaxes	36
	Période de convolution aléatoire des lamelles	36
	Période de synthèse en régime stationnaire	36
II.3	Paramètres de broyage	37
II.3.1	Nature des poudres	37
II.3.2	Type de broyeur	37
	Le broyeur planétaire	37
	Le broyeur vibratoire	38
	Le broyeur attriteur	39
II.3.3	Le rapport masse billes/masse poudre	39
II.3.4	L'atmosphère de broyage	39
II.3.5	Broyage continu - séquentiel	39
II.3.6	La température de broyage	39
II.3.7	Contamination de la poudre	40
III.4	Principe de broyage à haut énergie	40
III.5	Application de la mécanosynthèse	42
III.5.1	Amorphisation par broyage	42
III.5.2	Elaboration de solutions solides à partir d'éléments immiscibles	43

Chapitre III

Techniques expérimentales et système FeSe

III.1	Préparation des poudres FeSe	48
III.2	Caractérisation des poudres broyées	50
III.2.1	Microscopie électronique à balayage (SEM)	50
III.2.2	Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons (EDS)	51
III.2.3	Diffraction de rayons X (DRX)	51
	Effet de taille	52
	Effet de microdéformations	53
III.2.3.1	Méthode de Rietveld	53
III.2.3.2	Fonction de profil des pics de diffraction $h(2\theta)$	55
	a) fonction de profil instrumental $g(2\theta)$	55
	b) Fonction de profil $f(2\theta)$	56
III.2.3.3	Elargissement des profils de pics de diffraction	57
III.2.3.4	Enregistrement des diagrammes de diffraction X	58
III.2.4	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	58
III.2.5.	Spectrométrie Mössbauer	60
III.2.5.1	Les paramètres hyperfins	62
	Déplacement isomérique ID	62
	Séparation quadripolaire SQ	62
	Champ hyperfin (H_{hp})	62
	Largeur de raie	63
	Intensité relative des raies	63
III.2.5.2	Enregistrement des spectres Mössbauer	63
III.3	Système Fe-Se	63
III.3.1	Propriétés de fer et de sélénium	64
	Le sélénium	64
	Le fer	65
III.3.2	Diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Se	66

Chapitre IV

74

Résultats expérimentaux et discussions

	Système $Fe_{25}Se_{75}$	75
IV.1.1	Etude par microscope électronique à balayage (MEB)	75
	Etude morphologique	75
	Analyse de la composition chimique des poudres	76
IV.1.2	Etude par diffraction de rayons X	78
IV.1.2.1	Proportions relatives des phases	86
IV.1.3	Analyse Différentielle Calorimétrique (DSC)	87
	Système $Fe_{75}Se_{25}$	90
IV.2.1	Etude par microscope électronique à balayage (MEB)	90
	Etude morphologique	90
	Analyse chimique	92
IV.2.2	Etude par diffraction de rayons X	93
IV.2.2.1	Proportions relatives des phases	100
IV.2.3.2	Densité de dislocations	101
IV.2.2.3	Variation de la taille des cristallites $\langle L \rangle$ et du taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	103
IV.2.3	Etude par spectrométrie Mössbauer	105

IV.2.3.1	Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer	105
IV.2.3.2	Spectres Mössbauer	106
IV.2.4	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	113
IV.3	Conclusion	114
	Conclusion générale	118

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	<i>L'arrangement de matériaux nanostructurés à deux dimensions.</i>	17
Figure I.2	<i>Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité</i>	18
Figure I.3	<i>Les approches «bottom-up» et «top-down»</i>	20
Figure I.4	<i>Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie</i>	21
Figure I.5	<i>Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins</i>	22
Figure I.6	<i>Évolution de la densité de bits stockés sur les disques durs, en liaison avec les ruptures technologiques introduites</i>	24
Figure I.7	<i>Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule</i>	27
Figure I.8	<i>Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en noir) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent</i>	28
Figure II.1	<i>Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage</i>	35
Figure II.2	<i>les cinq étapes de l'évolution de la poudre durant la mécanosynthèse</i>	36
Figure II.3	<i>Mouvement des billes à l'intérieur des jarres et rotation du plateau</i>	38
Figure II.4	<i>Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400</i>	38
Figure II.5	<i>Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille</i>	41
Figure II.6	<i>Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous Broyage</i>	42
Figure III.1	<i>broyeur planétaire "pulvérisette P7"</i>	49
Figure III.2	<i>Principe de fonctionnement du broyeur planétaire : rotation des jarres par rapport au plateau et mouvement des billes à l'intérieur des jarres</i>	50
Figure III.3	<i>Géométrie de détection du diffractomètre</i>	55
Figure III.4	<i>Eléments constatifs de l'analyse enthalpique différentielle (DSC).</i>	59
Figure III.5	<i>DSC 822 de Mettler Toledo</i>	60
Figure III.6	<i>Source de Mössbauer de ^{57}Fe obtenue à partir de ^{57}Co par capture électronique K</i>	61
Figure III.7	<i>Montage expérimental</i>	61
Figure III.8	<i>Structure hyperfine de l'effet Mössbauer dans le cas du ^{57}Fe</i>	63
Figure III.9	<i>Diagramme de phases pour le système FeSe</i>	66
Figure III.10	<i>FeSe_2 Orthorhombique</i>	66
Figure III.11	<i>$\alpha\text{-FeSe}$ Tetragonal</i>	67

Figure III.12	<i>β-FeSe Hexagonal</i>	67
Figure II.13	<i>Arrangement des atomes à l'ambiante pour la phase Fe_7Se_8</i>	68
Figure IV.1	<i>Morphologie des particules de poudres du mélange $Fe_{25}Se_{75}$ a: 0 h, b : 10 h, c: 16 h et d:52 h.</i>	76
Figure IV.2	<i>Spectres d'analyse quantitative par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre du mélange $Fe_{25}Se_{75}$, a : 0h, b: 10h et c :20 h.</i>	77
Figure IV.3	<i>Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $Fe_{25}Se_{75}$ broyé en fonction du temps de broyage</i>	79
Figure IV.4	<i>Affinement par MAUD des diffractogrammes de diffraction 1h (a) ,3 h (b) et 6 h (c). Points bleus : expérimental, trait noir calculé.</i>	82
Figure IV.5	<i>Affinement par MAUD des diffractogrammes de diffraction 10 h (a) ,16h (b) et 20 h (c). Points bleus : expérimental, trait noir : calculé</i>	83
Figure IV.6	<i>Affinement par MAUD des diffractogrammes de diffraction 33h (a) et 52h (b). Points bleus : expérimental, Trait noir : calculé</i>	84
Figure IV.7	<i>Evolution des pourcentages volumiques des phases en fonction du temps de broyage</i>	86
Figure IV.8	<i>Courbes DSC du composé $Fe_{25}Se_{75}$ après différent temps de broyage</i>	88
Figure IV.9	<i>Evolution morphologique des particules du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ broyé pendant différent temps de broyage.</i>	91
Figure IV.10	<i>Spectres d'analyse quantitative par EDS de la poudre du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ après 1 ,6 et 16 h de broyage</i>	92
Figure IV.11	<i>Cartographie de la distribution des éléments Fe, Se et O après 16 h de broyage</i>	93
Figure IV.12	<i>Diffractogrammes de rayons X du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ en fonction du temps de broyage</i>	94
Figure IV.13	<i>Affinement par MAUD de diffractogramme de rayons X de poudre $Fe_{75}Se_{25}$ avant broyage</i>	95
Figure IV.14	<i>Affinement par MAUD du diffractogramme de rayons X du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ broyé 1h</i>	96
Figure IV.15	<i>Affinement par MAUD de diffractogramme de rayons X de mélange $Fe_{75}Se_{25}$ après 3 h de broyage</i>	96
Figure IV.16	<i>Affinements par MAUD des diffractogrammes de rayons X du mélange des poudres $Fe_{75}Se_{25}$ à différent temps de broyage</i>	97
Figure IV.17	<i>Affinement par MAUD du diffractogramme de rayons X de $Fe_{75}Se_{25}$ après 33h de broyage</i>	98

Figure IV.18	<i>Diffractogramme de rayons X (par High-score) de $Fe_{75}Se_{25}$ après 33h du de broyage</i>	99
Figure IV.19	<i>Variation des proportions relatives des phases formées, en fonction du temps de broyage</i>	100
Figure VI.20	<i>Evolution de la densité de dislocations en fonction du temps de broyage</i>	102
Figure VI.21	<i>Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage</i>	103
Figure VI.22	<i>Evolution des microdéformations en fonction de temps de broyage</i>	104
Figure IV.23	<i>Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange des poudres $Fe_{75}Se_{25}$ en fonction du temps de broyage poudre $Fe_{75}Se_{25}$ en fonction du temps de broyage</i>	106
Figure IV.24	<i>Spectre Mössbauer du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ après 1 h de broyage</i>	107
Figure IV.25	<i>Spectre Mössbauer du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ après 3 h de broyage</i>	108
Figure IV.26	<i>Spectre Mössbauer du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ après 10 h de broyage</i>	109
Figure IV.27	<i>Spectre Mössbauer du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ après 16 h de broyage</i>	109
Figure IV.28	<i>Spectre Mössbauer du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ après 33 h de broyage</i>	110
Figure IV.29	<i>Variation du pourcentage des phases Fe et Fe_7Se_8 en fonction du temps de broyage</i>	112
Figure IV.30	<i>Variation des proportions relatives de la phase Fe, en fonction du temps de broyage, déduite des résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer</i>	112
Figure IV.31	<i>Variation des proportions relatives de la phase Fe_7Se_8, en fonction du temps de broyage, déduite des résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer</i>	113
Figure IV.32	<i>Courbes DSC pour la poudre du composé $Fe_{75}Se_{25}$ broyés 3 h et 33h</i>	114

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau III.1	<i>Propriétés chimiques et physiques de fer et de sélénium</i>	65
Tableau III.2	<i>Les paramètres cristallographiques des phases cristallines dans le système Fe-Se</i>	68
Tableau IV.1	<i>La composition des particules avant et analysées après 10 h et 20 h de broyage</i>	78
Tableau IV.2	<i>Paramètres d'affinement de la poudre de $Fe_{25}Se_{75}$ à différents temps de broyage</i>	85
Tableau IV.3	<i>Températures caractéristique de transformation de phase de mélange $Fe_{25}Se_{75}$</i>	89
Tableau IV.4	<i>La composition des particules analysées après 1,6 et 16 h de broyage</i>	93
Tableau IV.5	<i>Paramètres d'affinement de la poudre de $Fe_{75}Se_{25}$ à différents temps de broyage</i>	101
Tableau IV.6	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ après 1h de broyage.</i>	107
Tableau IV.7	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ après 3, 10 et 16 h de broyage</i>	108
Tableau IV.8	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 33 h</i>	111

Liste des symboles

B_{hf}	Champ hyperfin
CC	Cubique centré
CFC	Cubique à faces centrées
DI	Déplacement isomérique
H	Champ magnétique
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	Taux de microdéformations
SQ	Séparation quadrupolaire
Tc	Température de Curie
a,b,c	Paramètres cristallins
E_γ	Energie du photon
h	Constante de Planck
H	Champ magnétique
hcp	Hexagonale compact
L	Taille des grains.
t	Temps.
T	Température.
h, k, l	Indices de Miller.
$d_{h,k,l}$	Distance réticulaire.
Θ	Angle de diffraction.
λ	Longueur d'onde des rayons X.
λ_{Cu}	Longueur d'onde du rayonnement Cu-Ka.
Γ	largeur de raie
Tg	Température de transition vitreus,

Introduction Générale

La recherche dans le domaine de sciences des matériaux est motivée par l'espoir de découvrir de nouvelles architectures des matériaux offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants. Les nanomatériaux représentent un domaine de la matière condensée en fort développement depuis plusieurs années. L'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle nanométrique réside dans le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques ont une grandeur caractéristique de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, réduire la taille d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier et de contrôler de nombreuses propriétés. Qu'ils soient sous forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs, les nanomatériaux ouvrent des perspectives prometteuses en terme d'applications dans divers domaines à savoir, le magnétisme, la mécanique, la catalyse et l'optique.

L'engouement pour les nanomatériaux s'explique aussi comme conséquence naturelle de la miniaturisation continue des dispositifs de certaines industries notamment la microélectronique. Les matériaux nanostructurés sont des solides dans lesquels un paramètre au moins, tel que l'orientation du réseau cristallin, la composition chimique ou la densité atomique varie sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres. Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous diverses formes selon la dimensionnalité du caractère nanostructuré.

On peut distinguer nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice, De par l'effet de confinement, ces matériaux recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées); ils possèdent des propriétés physiques par conséquent très différentes de celles des matériaux microcristallins ou « massifs » et revêtent un aspect fondamental important.

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour produire de matériaux nanostructurés, sol-gel, évaporation-condensation, jets atomiques, dépôt de plasma, processus de convections, broyage haute énergie (Mécanosynthèse,...).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des poudres FeSe nanostructurées par mécanosynthèse, les poudres obtenues ont été caractérisées par DRX, MEB, DSC et SM.

Les alliages Fe-Se présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés remarquables optiques, magnétiques et électriques, ce qui ouvre un large champ d'applications dans l'industrie : fabrication de cellules solaire, équipements magnétique, dispositifs magnétoélectroniques, des supraconducteurs à basse température et accessoires optoélectroniques.

Le broyage haute-énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de variables, type de broyeur, intensité de broyage (fréquence d'impacts, efficacité du transfert d'énergie....), rapport masse des billes/masse des poudres, atmosphère de broyage, pureté de la poudre, temps et température de broyage. De nombreux travaux ont permis de suivre les cinétiques et les mécanismes associés au phénomène de mécanosynthèse dans le cas de systèmes métalliques et oxydes. Toutefois, les relations entre les paramètres de broyage et les caractéristiques structurales du produit obtenu sont encore mal maîtrisées et de nombreuses questions restent actuellement ouvertes. Le broyage haute-énergie constitue un des modes d'élaboration de ces matériaux. Il permet d'une part la réalisation d'alliages par un mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique (mécanosynthèse ou « mechanical alloying ») et d'autre part l'obtention de poudres nanostructurées par broyage de systèmes cristallins (broyage mécanique ou « mechanical milling »).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des poudres $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$ par broyage mécanique haute énergie.

La caractérisation des poudres nanostructurées fait appel à différentes techniques (microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X, calorimétrie différentielle à balayage et par spectrométrie Mössbauer).

Les résultats obtenus ont permis de suivre les poudres à l'échelle de la particule et à l'échelle atomique, à travers l'évolution. En fonction du temps de broyage, des paramètres structuraux (paramètres cristallins), microstructuraux (taille des cristallites, taux des microdéformations), des températures caractéristiques et paramètres hyperfins ont été déterminées.

La thèse est structurée en quatre chapitres et une conclusion générale. Dans le premier chapitre, nous passons en revue, les notions générales sur les nanomatériaux, leurs modes d'élaboration et leurs applications. Le second chapitre est consacré au broyage mécanique. Le troisième chapitre, présente l'ensemble des techniques d'analyses utilisées.

Dans le chapitre IV, nous exposons les résultats obtenus de l'étude morphologique, microstructurale, hyperfine et thermique. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux nanostructurés

Chapitre I

Généralité sur les matériaux nanostructurés

De nombreux travaux sur la synthèse et les applications technologiques des matériaux nanostructurés se sont rapidement développés au cours de ces deux dernières décennies. Cet intérêt provient de la découverte que leurs propriétés physiques, approchées par une grande variété de méthodes expérimentales, diffèrent de celles des solides de tailles conventionnelles.

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons de définir dans une première partie les différentes catégories des matériaux nanostructurés en indiquant leurs modes d'élaboration correspondants; nous développerons plus particulièrement la microstructure de poudres à nanograins obtenus par broyage haute énergie et ainsi que quelques domaines d'applications.

I.1. Nanomatériaux

Durant les dernières décennies, les nanomatériaux connaissent un grand intérêt scientifique et technologique, en raison de leurs propriétés remarquables qui diffèrent de celles des matériaux massifs de même composition [1]. Les matériaux nanocristallins posent un problème sur le plan de la compréhension des phénomènes par ce que la plupart des lois physiques ont été établies et validée sur des matériaux classiques avec des tailles de cristallites micrométriques.

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 [1-3]. 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 [4-6]. 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 I.1**). Par exemple dans un matériau dense, la forte fraction de joint de grains change notablement les propriétés mécaniques et électriques (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 distances 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 magnéto-cristalline se trouve moyennée dans l'espace et disparaît si les cristaux sont orienté aléatoirement modèle d'anisotropie aléatoire (Random Anisotropy Model).

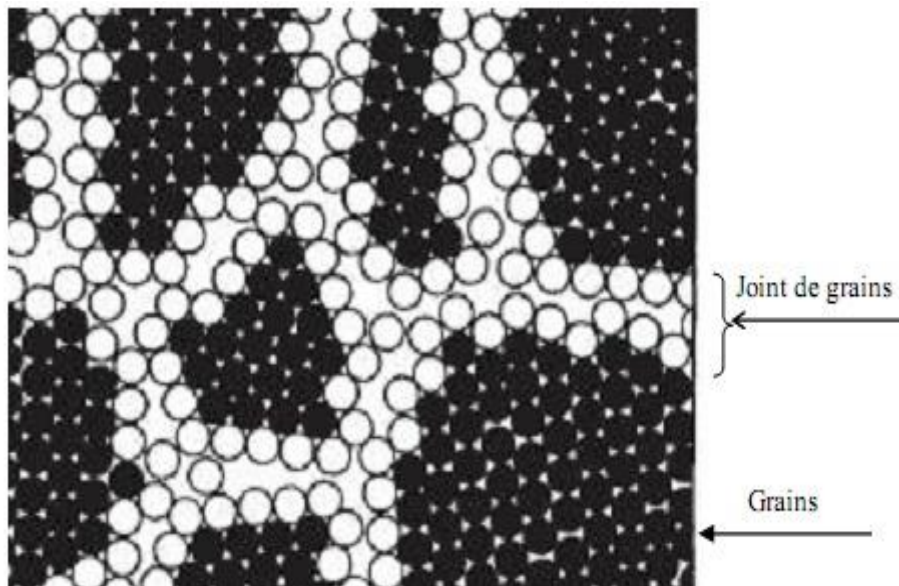


Figure I.1 : L'arrangement de matériaux nanostructurés à deux dimensions.

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.

I.2. Classification

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes (**Figure I.2**) :

- Les matériaux de *dimension 0* qui sont constitués de grains nanométriques dispersés de façon aléatoire ou organisée dans une matrice. On les retrouve par exemple dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique et dans les fluides magnétiques ;
- les matériaux de *dimension 1* qui sont sous forme de nanofils ou de nanotubes ;
- les matériaux de *dimension 2*, élaborés en forme de couche ultrafine par dépôts d'agrégats ou d'atomes ;
- les matériaux de *dimension 3* qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains mono ou polyphasés.

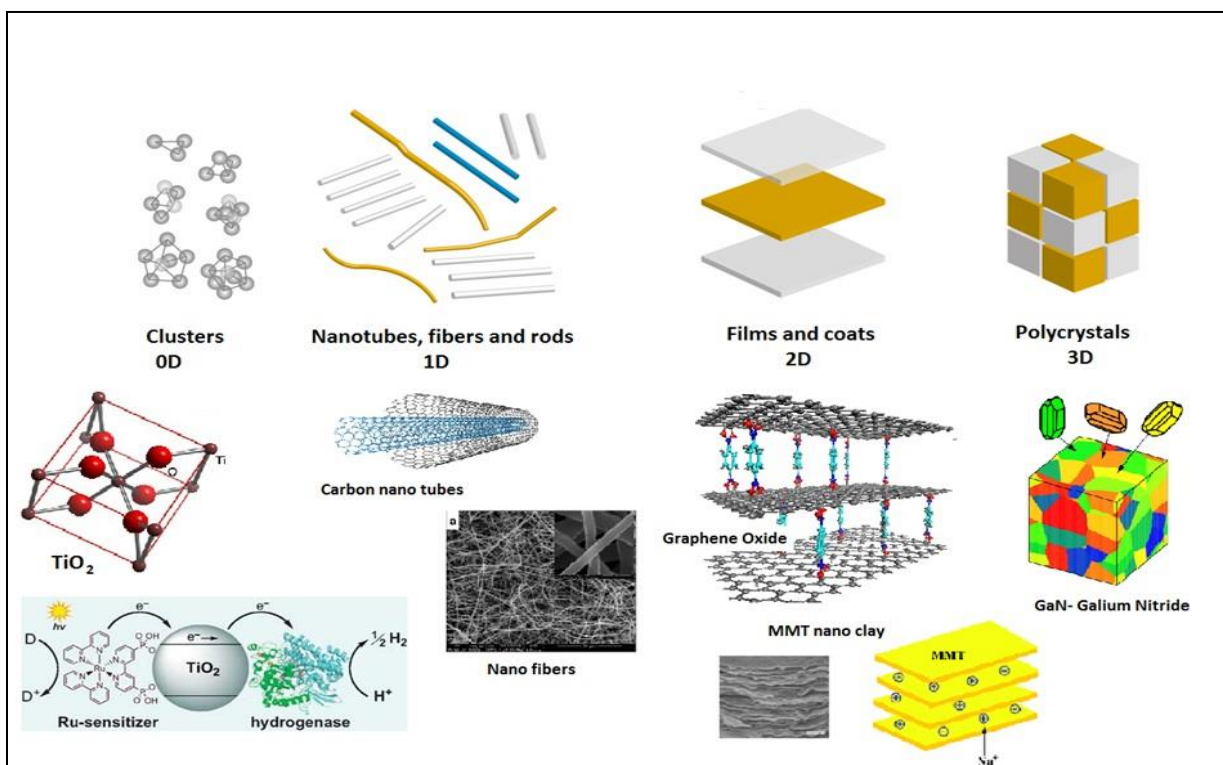


Figure I.2 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [7].

I.2.1. Les nanostructures de dimension 0

En dimension 0, ce sont les agrégats d'atomes ou des nanoparticules isolées obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les agrégats d'atomes sont des particules de petites tailles contenant des atomes ou molécules.

L'étude de leurs propriétés chimique et physique permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. Ils fournissent de ce fait un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases.

I.2.2. Les nanostructures de dimension 1

Les systèmes à une dimension regroupent les nanofils et les nanotubes. Les nanofils sont généralement des nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur. Ils sont généralement utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques.

Les nanotubes de carbone par exemple sont constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerènes à chaque extrémité.

I.2.3. Les nanostructures de dimension 2

Cette catégorie regroupe les multicouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur ; il est important de signaler que la couche est soit homogène soit constituée de nano-blocs. La caractéristique principale de ces multicouches est la haute densité d'interface. Généralement, les multicouches possèdent des interfaces dont la nature et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. Notons aussi que la faible distance entre les interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telle que la magnétorésistance géante.

Les techniques couramment employées pour la préparation des nanocouches sont :

- ✓ l'épitaxie par jet moléculaire ;
- ✓ l'électrodéposition ;
- ✓ la technique de spin coating pour les films minces de polymères ;
- ✓ l'irradiation d'un matériau cible par une impulsion laser.

I.2.4. Les nanostructures de dimension 3

Ce sont essentiellement les matériaux nanophasés constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. En général, ils sont constitués de deux grandes familles d'atomes : ceux appartenant aux grains cristallisés et ceux appartenant aux interfaces et présentant une distribution déférente. L'élaboration de tels matériaux repose sur plusieurs méthodes comme par exemple la mécanosynthèse. Deux approches complémentaires ont été développées pour synthétiser les matériaux nanostructurés (**Figure I.3**).

- Dans la première approche dite «bottom-up», les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou des blocs nanométriques tels que les nanoparticules. Les travaux du groupe de Gleiter [8] sont les premiers basés sur cette approche. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nanostructuration, on peut citer :

- le compactage de la poudre,
- la synthèse chimique et tous les types de dépôts.

- La seconde approche est la démarche descendante dite «top-down» qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Cette approche est bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes.

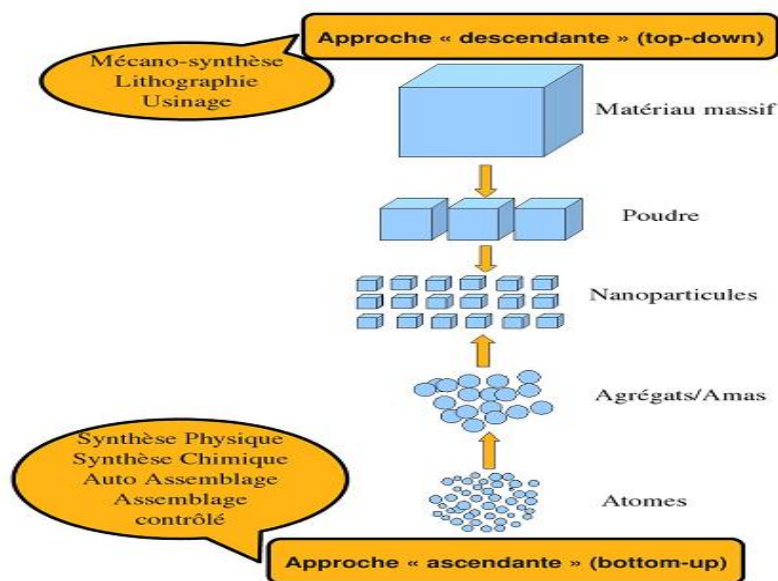


Figure I.3 : Les approches «bottom-up» et «top-down».

L'approche «top-down» a besoin de technologies de précision telle que la nanolithographie [9]. Cette technique qui utilise la lumière visible, permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, il est actuellement possible de graver des motifs encore plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm.

Cependant, pour les nanostructures magnétiques, cette classification des nanomatériaux proposée par Seigel au début des années 90 s'avère incomplète. Selon Mazaleyrat [10], elle ne distingue pas la dimensionnalité de l'objet et la topologie. Il propose donc une nouvelle classification tenant compte de tous ces critères. Un nano objet peut aussi avoir une ou deux dimensions «non-nanométriques», tout en présentant des structures typiques des nanomatériaux. On parle alors de dimensionnalité d'ordres 2, 1 ou 0 selon que l'objet comporte 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques (en ce sens on peut dire qu'un objet non-nano a une dimensionnalité d'ordre 3).

L'organisation des nano objets est aussi extrêmement importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordres 0, 1, 2 ou 3 selon que les objets sont isolés, organisés en chaînes, en plan ou en réseau tridimensionnel (**Figure I.4**).

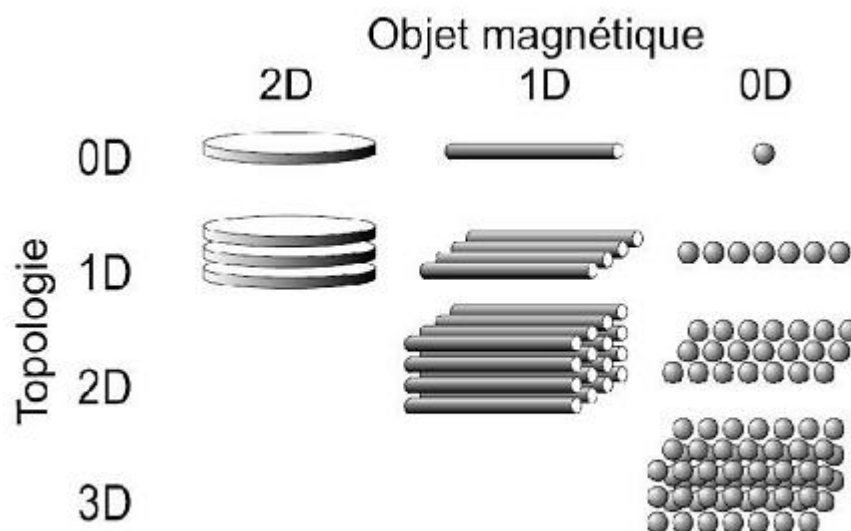


Figure I.4 : Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie [8].

I.3. Domaines d'application des matériaux nanostructurés

Ces dernières années, grâce à leurs nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques (Nanobiologie, Nanosystèmes..). Ici nous présenterons quelques exemples de domaines où les nanostructures jouent un rôle très important [9].

I.3.1. Nanomagnétisme

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. La **figure I.5** présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins: une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique surperparamagnétique peut ainsi être observée. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques.

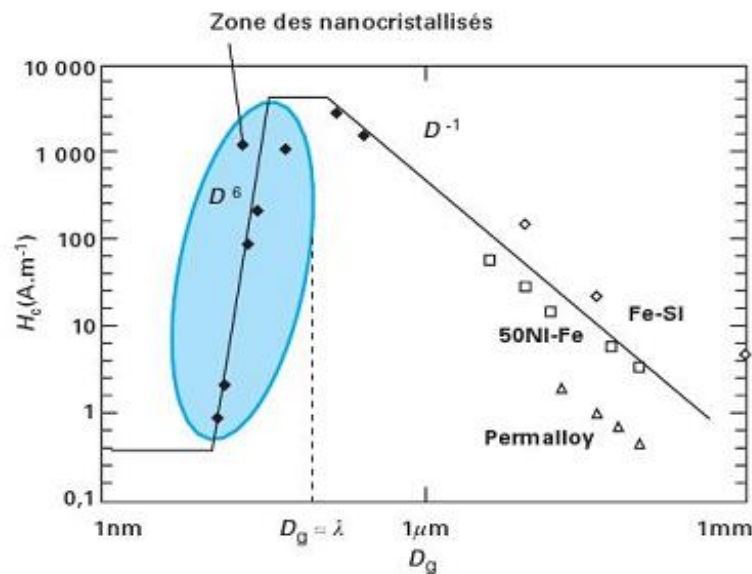


Figure I.5 : Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins [11].

I.3.2. Application des nanostructures magnétiques à la médecine

L'intérêt des nanoparticules magnétiques pour la médecine tient à la possibilité de leur utilisation comme outil de commande à distance par un champ magnétique, dont l'action sous

conditions modérées est négligeable sur les milieux biologiques [11]. Les particules peuvent être supra-paramagnétiques, ferro ou ferrimagnétiques.

Les particules superparamagnétiques offrent la possibilité "d'allumer" et "d'éteindre" le moment magnétique effectif par l'application ou non d'un champ magnétique extérieur. Elles permettent également d'éviter l'agrégation des particules sous l'effet des champs dipolaires. La petite taille des nanoparticules présente également deux avantages. D'une part, elle permet leur transport dans les vaisseaux et tissus, voire jusque dans les cellules, d'autre part, les forces magnétiques agissant sur les nanoparticules sont faibles ; elles ne détériorent pas les tissus biologiques, même vivants. On peut ainsi les utiliser :

- comme agents de contraste en IRM ;
- pour la délivrance médicale locale ;
- pour le traitement de l'hyperthermie locale.

I.3.3. Application des nanostructures magnétiques à l'enregistrement magnétique

L'utilisation des nanostructures magnétiques dans le domaine de l'enregistrement et du stockage d'information constitue l'aspect le plus visible par le grand public ce qui représente un avantage de la nanotechnologie. **La figure I.6** donne par exemple la densité de bits stockés sur les disques durs en fonction des différentes étapes de développement technologique, près de huit ordres de grandeur en densité d'information ont été gagnés depuis les premiers disques durs introduits par IBM en 1956.

Le porteur de charge électrique exploité dans les composants électroniques habituels est l'électron. Outre sa charge électrique, celui-ci possède aussi, associé à la masse d'inertie, un degré de liberté supplémentaire, qui est le spin. Il est donc possible de faire circuler dans les matériaux des courants électriques polarisés en spin et d'injecter des spins d'une couche magnétique à une autre. Cette propriété remarquable de cumuler charge électrique et spin sur le même objet, l'électron, n'a été exploitée que récemment sous la dénomination d'électronique de spin. Pour jouer sur la polarisation en spin du courant il est nécessaire de travailler avec des objets dont la structure est contrôlée à l'échelle nanométrique car la polarisation en spin diffuse sur une longueur typique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il est alors possible de contrôler les propriétés électriques avec un champ magnétique et inversement. On réalise ainsi des vannes de spin (fonctionnant à partir de l'effet de magnétorésistance géante ou magnétorésistance tunnel) avec des couches

ferromagnétiques de quelques nanomètres. Les capteurs magnétiques à vanne de spin sont aujourd'hui intégrés dans toutes les têtes de lectures des disques durs d'ordinateurs.

Une extraordinaire propriété, basée sur l'effet inverse, c'est-à-dire la possibilité de commander l'état d'aimantation d'une couche magnétique avec un courant polarisé en spin, a été mise en évidence récemment. Cette propriété trouve une application immédiate dans les mémoires M-RAM pour permettre l'écriture dans une unité de mémoire magnétique nanoscopique, en l'absence de champ induit.

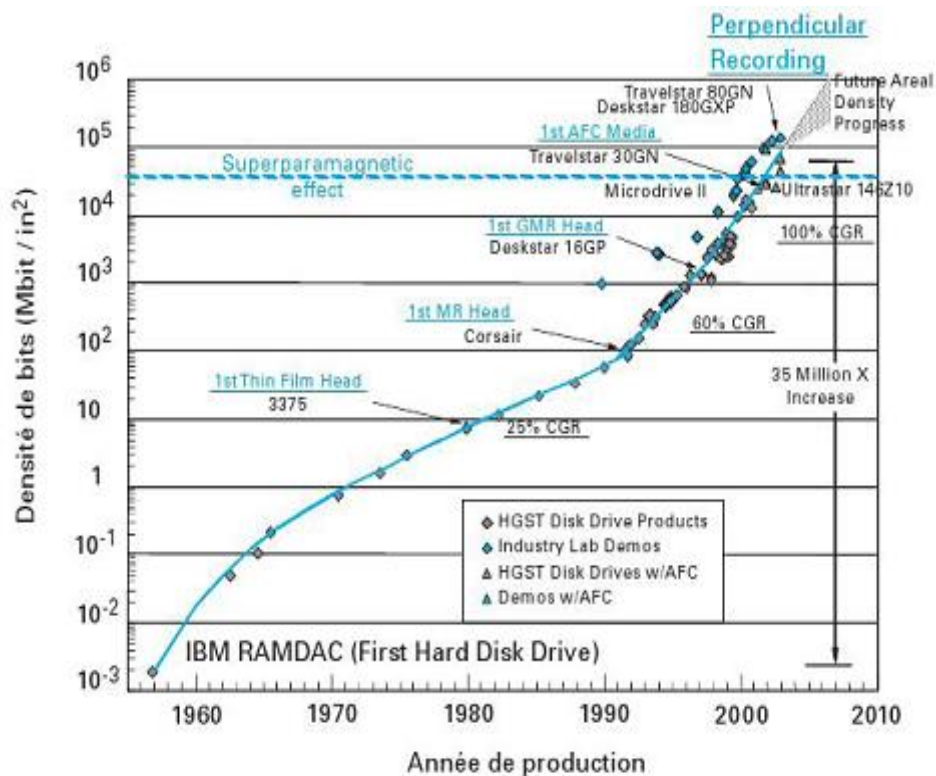


Figure 1.6 : Évolution de la densité de bits stockés sur les disques durs, en liaison avec les ruptures technologiques introduites [11].

I.3.4. Micro et nanosystèmes

La miniaturisation des capteurs électromécaniques, (bio)-chimiques ou optiques (capteurs inertiels, acoustiques, interférométriques, capteurs de contraintes et de déformations) et leur intégration dans les microsystèmes (MEMS ou Micro-Electro-Mechanical Systems) nécessitent de faire usage des nanomatériaux fonctionnels plus performants utilisant des effets de transitions de phase de type martensitique (alliages à mémoire de forme et céramiques «relaxons») ou des nanocomposites (nanotubes de carbone,

matériaux nanotexturés, etc...) [12]. L'intérêt ici est l'aspect «multi-échelle» de ces matériaux qui permet de concentrer l'énergie sur de faibles volumes.

I.3.5. Nanoélectronique

Tenant compte du fait que la nanoélectronique est notamment basée sur le contrôle d'une charge individuelle pour la transmission de l'information, une des solutions les plus prometteuses est la réalisation de dispositifs nanométriques à blocage de Coulomb [9, 12-13]. Ces dispositifs sont basés sur la modification significative du potentiel électrique des nanostructures semi-conductrices lors de l'injection d'un seul électron. Cet effet pourrait être utilisé pour la fabrication de dispositifs nanométriques dont les opérations ne mettent en jeu qu'un ou quelques électrons. La recherche de nouvelles méthodes efficaces de réalisation de nanostructures en vue de leur utilisation dans les dispositifs à blocage de Coulomb est l'un des objectifs dominants de la nanoélectronique.

I.3.6. Optoélectronique

La réalisation des matériaux artificiels qui soient pour les photons l'analogue de ce qu'est un cristal semi-conducteur pour les électrons, représente aujourd'hui un véritable challenge pour la communauté de l'optique en général et de l'optoélectronique en particulier [14, 15]. Ces «matériaux» sont en fait des structures périodiques (diélectrique ou métallique) à une, deux ou trois dimensions. L'équation de propagation des ondes électromagnétiques est tout à fait semblable à l'équation de Schrödinger qui décrit la fonction d'onde d'un électron dans un cristal solide. Cette similitude conduit à l'apparition pour les photons de bandes d'énergies interdites (bandes interdites photoniques, ou BIPs), et de bandes d'énergie permises analogues aux bandes de valence et de conduction pour les électrons. Les propriétés optiques d'un matériau ainsi structuré (spectres de transmission et de réflexion, dispersion) se trouvent complètement modifiées par rapport à celles du matériau massif.

I.3.7. Nanochimie

Par nanochimie, nous entendons la caractérisation spatiale et temporelle ainsi que la modification structurale d'agrégats de systèmes moléculaires individuels, constitués d'un petit nombre d'unités élémentaires dans un environnement particulier [16, 17]. Ceci contraste avec les moyennes spatiales et temporelles des méthodes conventionnelles, ainsi qu'avec les synthèses usuelles des échantillons macroscopiques.

La nanochimie amplifie le rôle dévolu à la chimie dans l'organisation et la fonctionnalisation de la matière. L'approche multi-échelle, du niveau moléculaire au niveau micro et macroscopique, permet déjà d'élaborer des matériaux pour un grand nombre de fonctions. Dès lors la maîtrise des voies de synthèse d'objets nanométriques représente un enjeu essentiel.

L'augmentation de la surface spécifique (surface/volume) peut, par exemple, exalter l'activité des interfaces, affectant leurs propriétés catalytiques, électroniques, optiques ou magnétiques. Ainsi la nanochimie peut envisager de construire un nano objet autour d'une propriété, celui-ci pouvant être (auto) assemblé pour constituer un matériau à propriétés spécifiques (exemple : les nanomatériaux pour le stockage de l'énergie).

I.4. Origine de la différence de propriétés

L'origine de la différence de propriétés entre les matériaux massifs et les nanomatériaux est liée au nombre très important d'atomes appartenant aux surfaces et interfaces dans les matériaux de taille nanométrique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 10^6 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5% des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface contre 20% pour une particule de 10 nm et 50% pour une particule de 3 nm). **La figure I.7** donne un exemple de l'évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.

Pour certains nanomatériaux obtenus par les procédés "top-down", il existe en plus des atomes situés en surface, ceux appartenant aux interfaces et qui présentent une distribution atomique très différente de celle du grain cristallin. Parmi ces nanomatériaux, le trifluorure de fer (FeF_3) occupe une place importante non pas à cause de ses applications technologiques mais à cause de son polymorphisme qui en fait un cas d'école pour certaines propriétés (toutes ses formes sont magnétiquement différentes).

Il apparaît que les joints de grains peuvent avoir une proportion importante dans les poudres nanostructurées et influencent fortement leurs propriétés. De ce fait, l'étude et la caractérisation de ces joints de grains revêtent alors une importance capitale. Plusieurs études ont été faites dans le but de décrire et de caractériser la structure des joints de grains dans les

matériaux nanostructurés, mais les résultats restent quelque peu ambigus voire contradictoires pour certains matériaux [18-20].

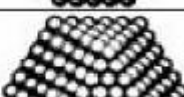
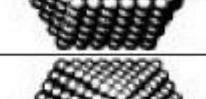
		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Figure I.7 : Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [21].

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains ; elles dépendent également du mode d'élaboration [22,23]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou de l'irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains. La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient nécessaire de déterminer la composition chimique et la structure

de la surface ou du joint de grain: nombre de proches voisins et densité. Par ailleurs, l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre.

Sur la **figure I.8** ci-dessous est présenté un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains [24].

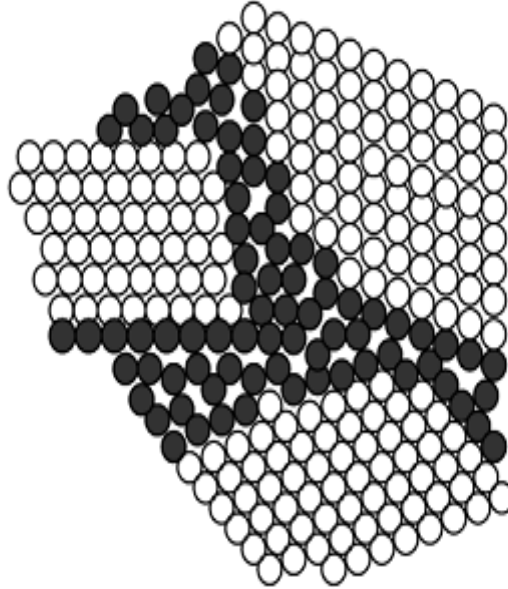


Figure. I.8: Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en noir) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent [24].

I.5. Méthodes d'élaboration des matériaux nanostructurés

Plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériau nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nanostructuraux.

On peut classer les techniques en deux catégories [24]:

- ❖ Les méthodes à une étape qui produisent directement des matériaux solides à structure nanocristalline ; on peut citer en exemple la méthode d'électrodéposition, la recristallisation à partir de l'état amorphe ou la déformation plastique.
- ❖ Les méthodes à deux étapes consistent en la synthèse de poudres ultrafines, suivie de leur compactage pour constituer un matériau nanocristallin.

Parmi ces techniques à deux étapes on peut citer la méthode de condensation en gaz inerte. Cette méthode présente quelques inconvénients (fragilisation et corrosion), notamment

l'introduction du gaz inerte et d'autres gaz résiduels tels que l'oxygène et l'hydrogène dans le matériau final.

On peut aussi classer les techniques d'élaborations des matériaux nanostructurées en trois grandes catégories : voie physique, voie chimique et procédés mécaniques.

Par voie physique, l'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide. Une autre voie d'obtention de nanopoudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique.

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques.

Parmi les techniques d'élaboration par voie mécanique, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm), dans cette technique, les nanograins sont obtenus par décomposition d'une poudre composée de grains microcristallins.

Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape.

Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures. Un des avantages des méthodes mécaniques est de pouvoir s'appliquer aux poudres d'alliages métalliques contenant deux ou plusieurs constituants.

Références

- [1] H. Fecht, J.Nanophase,G.C. Hadjipanayis , R. W. Siegel, Kluwer Academic Publishers, (1994) 125.
- [2] H.Gleiter, Prog. Mater. Sci. 33 (1989) 223.
- [3] A.S. Edelstein, R.C.Cammarata, Institute of physics publishing, Bristol&Philadelphia (1996).
- [4] C. Kuhrt, Magn. Mater. 235 (1996) 157.
- [5] N. E. Fenineche, O.El Kedim , E. Gaffet, Met. Nano. Mat. 7 (2000) 41.
- [6] B.Z. Cui, X.K. Sun , L.Y. Xiong, W. Liu, D.Y. Geng, Z.Q. Yang , Z.D, Zhang, Alloys Comp. 340 (2002) 242.
- [7] A. I. Gusev , Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies (in Russian) // Fizmatlit, Moscow (2007) pp 416 .
- [8] K. Goser, P. Glosekotter, J. Dienstuhl. Springer-Verlag Berlin and heidelberg . (2004)293.
- [9] H.J. De Los Santos, Principles and applications of nanomems Physics (Micro-systems) Application, (2005).
- [10] F. Mazaleyrat. Contribution à l'étude des propriétés des matériaux magnétiques nanostructurés .mémoire d'habilitation, Université Paris Sud Paris XI, février (2005).
- [11] O. Fruchart. Technique de l'ingénieur, traité de magnétisme : Couches minces et nanostructures magnétiques (2007).
- [12] K. Goser, P. Glosekotter, J. Dienstuhl. Fundamentals of Nano and Microengineering. (2004) 293.
- [13] R. Waser. Nanoelectronics and Information technology. (2005)995.
- [14] E. Rosencher, B. Vinter, P.G. Pisa. Optoelectronics. (2002).
- [15] J. Wilson , J.F.B. Hawkes. Optoelectronics : An introduction. (1996).
- [16] G.A. Ozin , A. Arsenault. Royal Society of Chemistry ISBN 085404664X, (2005) 599.
- [17] G.B. Sergeev. Nanochemistry. Elsevier IBSN 0444519564, (2006) 262.
- [18] H. Van Swygenhoven , A. Caro. Phys. Rev. B, 58 :, (1998) 11246
- [19] P. Keblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter. Philos. Mater. A 79,(1999) 2735.

- [20] A. Hernando, M. Vasquez, D. Paramo. Mater. Sci. Forum, 269-272 (1998)1033.
- [21] G. Schmidt. Nanoscale materials in chemistry. (2001).
- [22] E. A. Stern, R. W. Siegel, M. Newville, P. G. Sandreset, D. Haskel,. Phys. Rev. Lett.V75. Issue 21 (1995) 3874
- [23] H. J. Flecht, , Nanostructured Materials, V 6, Issues 1-4 (1995) 33.
- [24] A.Rice, T.Volpp, E. Goring, W.M. Kuschke ,E. Arzt, NanoStructured Materials, V.8, n° 7, (1997) 855.

Chapitre II

La mécanosynthèse

Chapitre II

Mécanosynthèse

(Broyage à haute énergie)

Parmi les techniques d'élaboration des matériaux nanostructurés, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de métal pur, intermétallique, alliages de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène. Elle permet l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Ce chapitre décrit, la définition de la mécanosynthèse, leur principe et les différents paramètres mis en jeu au cours d'un broyage à haute-énergie.

II.1. Introduction

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin [1-2] pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. Le broyage mécanique à haute énergie est un procédé en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés dans un broyeur à haute énergie. C'est aussi une méthode puissante, capable de réaliser des mélanges à l'échelle atomique. Elle a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier et de la poudre. Cette poudre peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'éléments pré-alliés. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudres sont écrasés (**Figure II.1**). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou de particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de

soudure et de fracture. Lors du broyage à haut-énergie, des transformations de phases peuvent se produire [3], cette transformation provient en général des chocs mécaniques intervenant lors du broyage.

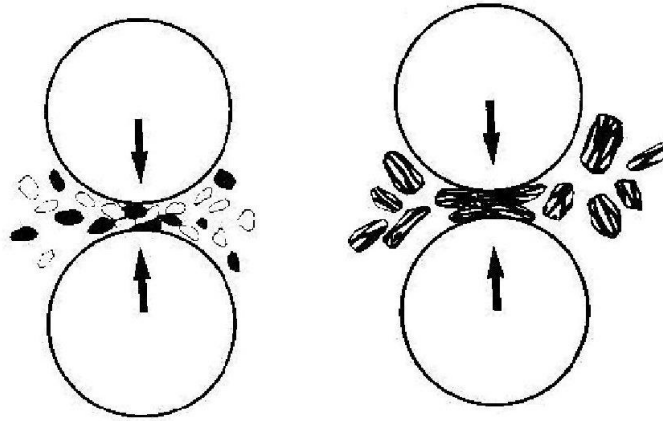


Figure II.1 : Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage [4].

II.2. Les étapes de la mécanosynthèse

Le broyage mécanique haute énergie est, principalement, une technique de déformation des matériaux. Dans la préparation de ces matériaux, on introduit la poudre dans une ou deux jarres avec des billes qui serviront au transfert d'énergie. Une fois scellé et maintenu en place dans un système mécanique capable de conférer aux jarres un mouvement selon les trois directions de l'espace, le système est mis en marche pour des périodes de temps variables. Le déplacement des jarres, selon chacune des directions de l'espace, va donner aux billes une énergie qui, lors des collisions, sera absorbée par la poudre. Le mouvement de rotation du plateau et de la jarre, d'une façon opposé, induit des chocs répétés entre les billes-billes et billes-paroi de la jarre, à cette effet, les poudres sont piégées et écrasées entre bille-bille ou entre bille-paroi de la jarre, et lors du broyage les particules de la poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées entre elles, donc les poudres sont soumises à une déformation plastique, et l'action combinée du soudage et de cisaillement et de l'élévation locale de la température à l'intérieure de la jarre augmente la mobilité atomique et la création des défauts atomiques, qui facilite la diffusion et induit des transformation de phases. On peut résumer le processus de la mécanosynthèse en cinq étapes (**Figure II.2**):

- ***période initiale***

Formation de couches d'enrobage des billes et formation de particules plus grosses et de particules plus fines que les particules de la poudre de départ.

- ***Période dominée par le soudage des particules***

Augmentation significative de la fraction des grosses particules (plaquettes) qui sont constituées de lamelles alternées des éléments de départ. Les particules les plus fines, dont la fraction ne change pas, sont en majorité des paillettes constituées par les éléments de départ non combinés.

- ***Période de formation de particules équiaxes***

Les particules les plus grosses évoluent vers des dimensions plus équiaxes et les particules constituées par les éléments de départ non combinés disparaissent en grande partie.

- ***Période de convolution aléatoire des lamelles***

Les lamelles qui plutôt linéaires au cours des étapes précédentes s'entremêlent et prennent des formes plus sinueuses qui sont dues au soudage de particules équiaxes. La dureté augmente et la fraction des particules les plus grosses diminue.

- ***Période de synthèse en régime stationnaire***

L'homogénéité interne des particules augmente quelle que soit la taille de ces dernières et la distribution de taille des particules reste stationnaire.

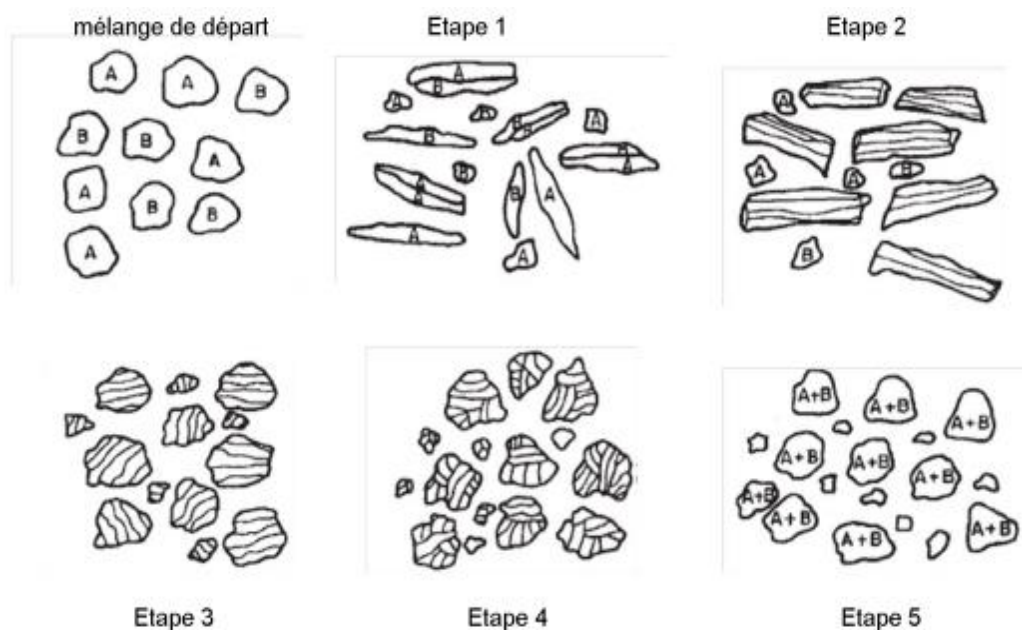


Figure II.2 : les cinq étapes de l'évolution de la poudre durant la mécanosynthèse.

II.3. Paramètres de broyage

Le broyage mécanique haute énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la nature du produit final. Parmi ces paramètres: nature des poudres, le type de broyeur, le rapport masse billes/masse poudre, l'atmosphère, le temps de broyage, etc.

II.3.1. Nature des poudres

On distingue les mélanges des poudres ductile-ductile, ductile-fragile et fragile-fragile :

- Pour un mélange ductile-ductile, les particules de poudres sont aplaties, au début du broyage, par un processus de micro-forgeage. Les plaquettes des particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les distances de diffusion diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyages plus long, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique.
- Dans le cas d'un mélange ductile-fragile, les particules ductiles sont aplaties et les particules fragiles sont fragmentées et incorporées dans la matrice ductile. Pour des temps de broyage long, il y a formation d'une structure lamellaire constituée de particules dans les quelles les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme s'ils sont insolubles.

Dans le cas contraire, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité chimique est réalisée.

- Pour un mélange fragile-fragile, les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules.

II.3.2. Types de broyeurs

Les différents types de broyeurs utilisés dans les laboratoires de recherche sont les broyeurs planétaires (différente Pulverisette), attriteur et vibratoire (Spex 8000). Chaque broyeur se caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité.

- **Le broyeur planétaire:** dans ce type de broyeur, les billes de 1 à 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte montée sur un disque qui tourne en sens opposé (**Figure II.3**). Les broyeurs planétaires de types Fritsch Pulverisette P0, P5, P6 et P7 ont une capacité allant de 10 à 250 cm³, il y a aussi le broyeur planétaire de type Retsch PM400

(**Figure II.4**) est constitué d'un plateau et de quatre jarres qui tournent autour de leur propre axe et reposent sur un disque tournant dans le sens opposé. La force centrifuge créée par la rotation des jarres et du disque agit sur la poudre et les billes qui se trouvent dans les jarres, cet broyeur est caractérisé par une grande capacité.



Figure II.3 : *Mouvement des billes à l'intérieur des jarres et rotation du plateau.*



Figure II.4 : *Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400.*

- **Le broyeur vibratoire:** les billes sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes par rapport aux autres. Le broyeur vibratoire SPEX 8000 est le plus utilisé. Il est plus énergétique que le broyeur planétaire mais de capacité relativement faible.

- **Le broyeur attriteur:** Il est constitué par une cuve traversée par un axe. Equipé de bras (vertical à cet axe) qui brassent les billes et les poudres. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tours par minute. Ce broyeur peut être utilisé pour la production d'un volume modéré de poudre avec un temps de broyage relativement court de l'ordre de quelques heures.

II.3.3. Le rapport masse billes/masse poudre

Le rapport massique influence à la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [5, 6]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes.

II.3.4. L'atmosphère de broyage

L'atmosphère peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N₂, ou l'hydrogène, H₂, pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être «emprisonnés» dans le composé final [7]. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte).

II.3.5. Broyage continu - séquentiel

Le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses).

II.3.6. La température de broyage

La température a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [5, 6]. Il existe une différence entre la température des billes et celle de la paroi de la jarre ainsi que pour les poudres ductiles et fragiles [8], la température dépend essentiellement du type de broyeur et des paramètres de broyage, et a été estimé à partir de la relation suivante [9]:

$$\Delta T = F \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi k_0 \rho_p C_p}} \quad (\text{II.1})$$

Où ΔT est le temps de déformation, F est le flux d'énergie dissipée tel que $F = \sigma_p V_r$ avec σ_p la contrainte normale et V_r la vitesse relative de la bille avant l'impacte, ρ_p est la densité de la poudre, k_0 la conductivité thermique, C_p la chaleur spécifique.

II.3.7. Contamination de la poudre

La contamination est l'un des inconvénients de la mécanosynthèse. Elle provient essentiellement des outils de broyage, de l'atmosphère, du temps et de l'intensité de broyage et des propriétés de la poudre broyée. La contamination par les outils de broyage peut être réduite en utilisant des jarres et des billes de même nature à celle des mélanges à broyer. Par ailleurs, la haute réactivité des surfaces fraîches créées lors du broyage rend la poudre très sensible à la contamination par l'oxygène et l'azote. La présence de ces gaz, combinée à l'élévation de la température peut entraîner des réactions d'oxydation ou de nitruration. Dans le but de réduire ces effets, les broyages sont généralement effectués sous une atmosphère d'argon ou sous vide secondaire. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse (O_2 , N_2 , H_2 , etc...) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci pour former des oxydes, des nitrures ou des hydrides.

II.4. Principe de broyage à haut - énergie

Le broyage mécanique est une technique d'élaboration de poudres à l'état solide. Au cours de ce processus, les grains de poudres sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis s'allongent sous l'effet de la pression (**Figure II.5**). Les particules sont soumises à des déformations plastiques accompagnées d'un durcissement et d'une augmentation de l'énergie locale du système à cause de nouvelles fractures des surfaces. Ceci provoque l'augmentation locale de la température qui peut induire des transformations de phases. Les grains de poudres subissent des processus de morcellement et de soudage successifs. Pendant chaque choc, des milliers de particules participent à cette action. Ainsi, les petits grains ont tendance à augmenter leur taille par ressoudage alors que les gros grains ont une grande probabilité d'être fracturés. Cette technique permet entre autres l'obtention de solutions solides amorphes et intermétalliques [10]. Au cours du broyage à haute énergie, les poudres d'éléments ductiles A et B (**Figure II.6**) subissent de très grandes déformations à des vitesses de l'ordre de 10^3 à 10^4 s^{-1} . Les chocs répétés produisent alors une morphologie en

lamelles alternées A et B, d'épaisseurs initiales de l'ordre de quelques micromètres. Cette structure de type lamellaire à 3D s'affine au cours du temps pour atteindre une longueur caractéristique de l'ordre du nanomètre.

Dans le cas du broyage des poudres métalliques, cet affinement met en jeu la création de réseaux de dislocations dans des bandes de cisaillement, suivie de leur réorganisation en joints de grains à faible puis à forte désorientation.

- Etat initial : les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés.
- Etats transitoires : soumis aux chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudures conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux.
- Etat stationnaire : en fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que leur distribution spatiale (« microstructure »).

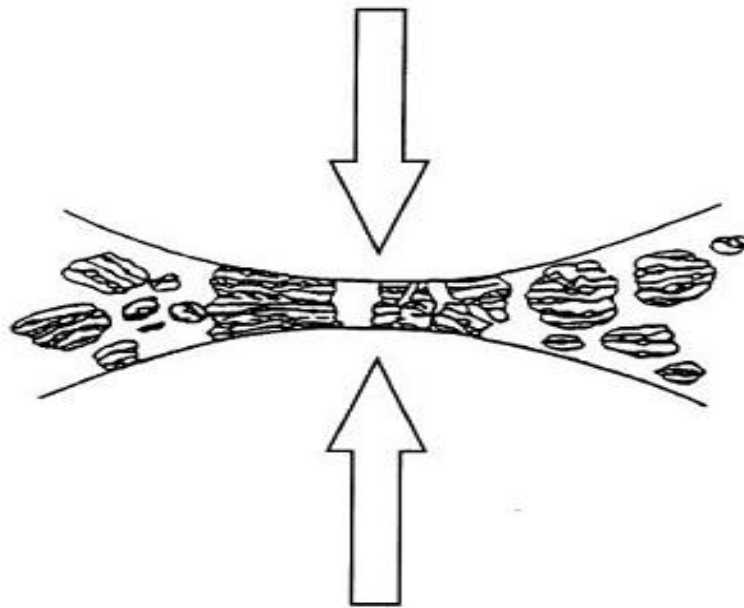


Figure II.5 : *Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille.*

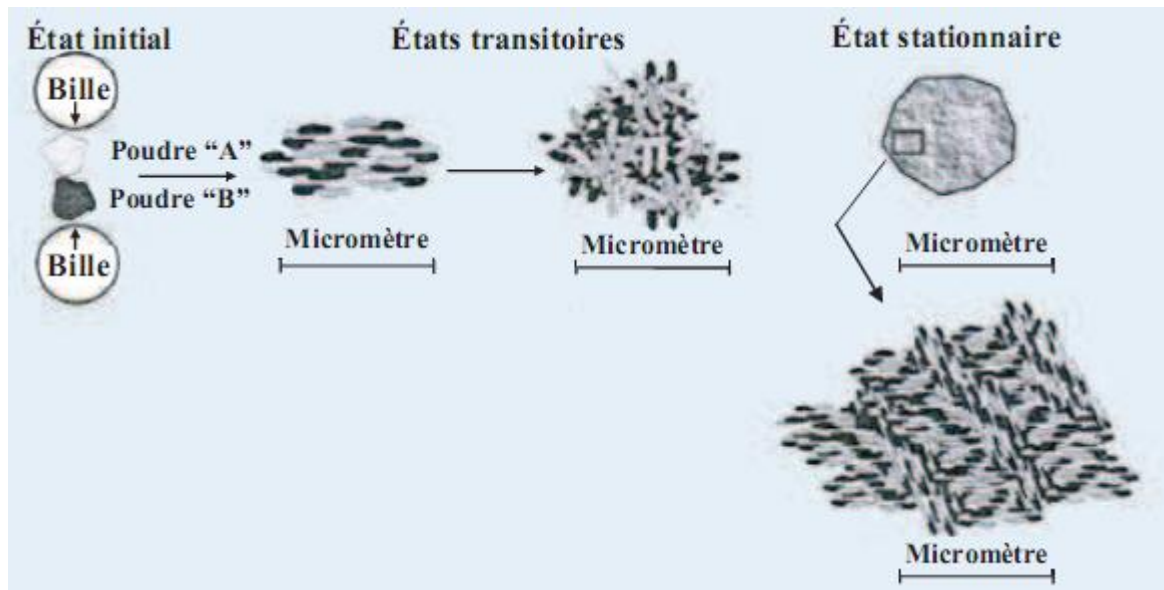


Figure II.6 : Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage [10].

II.5. Application de la Mécanosynthèse

L'introduction d'un grand nombre de défauts cristallins, durant le broyage d'un mélange de poudres, fournit les conditions nécessaires pour qu'une réaction à l'état solide se produise. Le broyage haut-énergie d'un mélange de métaux peut générer des transformations des phases à l'état solide, des phases amorphes, nanocristallins, de solutions solides à partir d'éléments immiscibles, intermétalliques, céramiques ou nouvelles phases peuvent être provoqué.

II.5.1. Amorphisation par broyage

La première hypothèse avancée pour la formation d'amorphe par broyage à haute énergie était celle de la trempe rapide de zones localement fondues au cours des impacts [11]. Il a ensuite été mis en évidence qu'il s'agissait plutôt d'une transformation à l'état solide, [12-13]. Dans le cas du broyage de composés pré-alliés, il est généralement avancé que l'amorphisation est due à une accumulation de défauts et à la grande densité de joints de grains, produits par les fortes déformations plastiques, qui augmentent l'énergie libre du système au-delà de celle de la phase amorphe [14]. Dans le cas de la formation d'amorphe par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires, plusieurs mécanismes ont été proposés :

- un processus de germination-croissance sous équilibre métastable interfacial, similaire à celui observé lors du recuit de films minces multicouches [15]. En effet, dans

des conditions « hors équilibre », la sélection des phases n'est plus déterminée par l'énergie du système mais par les mobilités atomiques au sein des différentes phases en compétition. On peut ainsi déterminer des diagrammes de phases métastables en supprimant les composés intermédiaires dont la formation est, en général, cinétiquement défavorisée par rapport à celle de l'amorphe du système Ti-Cr [16].

- une transition polymorphe, due à une déstabilisation du réseau cristallin, semblable à la transition cristal => liquide. Pour Ma et Atzmon [17], c'est la sursaturation de la solution solide qui conduit à cette déstabilisation dans le système Zr-Al. Zhao et al: expliquent l'amorphisation de Se par broyage par une déstabilisation des cristallites dont la taille devient inférieure à la taille critique [18].
- un mouillage de désordre topologique aux joints de grains, analogue au mouillage de désordre chimique aux parois d'antiphase, dans des composés intermétalliques, à une température proche de la température de transition ordre-désordre. En appliquant ce modèle thermodynamique au cas du système Zr-Ni, Desré [19] a établi un diagramme de phase isotherme donnant la stabilité des différentes phases (nanocristalline et amorphe) en fonction de la taille des grains et de la concentration.
- une formation d'interfaces cohérentes entre des petits domaines (quelques nanomètres) intragranulaires formés des composants élémentaires. La force motrice conduisant à l'amorphisation provient alors de la contribution élastique, importante si les deux espèces ont des rayons atomiques très différents [20].

II.5.2. Elaboration de solutions solides à partir d'éléments immiscibles

Le broyage mécanique permet d'élaborer des alliages difficiles à produire par d'autres techniques, il offre notamment la possibilité d'augmenter les limites de solubilité, à température ambiante, des éléments purs non miscibles, à enthalpie de mélange positive. Plusieurs systèmes ont été étudiés pendant les années 90 et la littérature a conclu parfois précipitamment que le broyage permet d'élaborer des alliages homogènes à partir d'éléments immiscibles [21-22] tels que Cu-Ag, Cu-Cr, Cu-Fe et Cu-Co.

Différentes hypothèses ont été émises pour interpréter la formation de ces alliages. Il a été suggéré que la formation de solutions solides sursaturées est reliée à la formation de nanograins et que la plus grande fraction volumique des joints de grains dans ces structures augmente la diffusion des espèces [23-25]. Certains auteurs ont émis l'hypothèse que l'énergie emmagasinée dans les joints de grains durant le broyage sert de force motrice à la

formation de solutions solides [26]. D'autres ont également suggéré que la densité élevée de dislocations produites par le broyage peut être responsable de l'augmentation des limites de solubilité [22]. Actuellement cette technique connaît un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux, céramiques, intermétalliques etc.

Références

- [1] J.S.Benjamin, Met.Conster .Mech.Vol 1 (1972) 12
- [2] J.S.Benjamin, Metall.Trans ,1 (1970) 2943
- [3] N. T. Rochman, K. Kawamoto, H. Sueyoshi, Y. Nakamura , T. Nishida, J. Mater.Proc. Tech (1999) 367.
- [4] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L. Uichard, P. Delcroix, A Mocellin , O. Tillement, J. Mater. Chem. 9 (1999) 314
- [5] C. Suryanarayana, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 184.
- [6] C. Suryanarayana, Marcel Dekker, USA (2004).
- [7] Z. Sparchez, I. Chicinas, Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, vol. 1, (2004) 213.
- [8] Y. S Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, J. All. Comp. 346 (2002) 276.
- [9] E.Gaffet, A.kohler .matériaux (Rouen) (2002) .
- [10] X.C. Xu, C.S. Song. Appl Catal A-Gen (2006) 130.
- [11] A.E. Yermakov, E.E. Yurchikov, V.A Barinov, Fiz. Met. Metall. 54 (1982) 935.
- [12] J. Eckert, I. Schultz , K. Urban, J. Less-Com. Met. 145 (1988) 283.
- [13] E. Hellstern , I. Schultz, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 124.
- [14] R.B. Schwarz , C.C. Koch, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 146 .
- [15] R.B. Schwarz ,W.L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 415
- [16] R. Manaila, Phys. Stat. Sol. (a) 176 (1999) 801 .
- [17] E. Ma, M. Atzmon, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1126.
- [18] Y.H. Zhao, Z.H. Jin, K. Lu, Phil. Mag. Lett. 79 (1999) 747.
- [19] P.J: Desré, Phil. Mag. A 74 (1996) 103.
- [20] S. Wei, H. Oyanagi, C. Wen, y. Yang, W. Liu, J. Phys. : Candens. Matter. 9 (1997) 11077.
- [21] R. Lardé, Thèse de Doctorat .Université de Rouen France (2005).
- [22] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill, W. L. Johnson. J. Appl. Phys. 73(6)(1993) 2794

- [23] J. Xu, G.S. Collins, L.S.J. Peng , M. Atzmon, Acta Mat. 47 (4) (1999) 1241.
- [24] C. Gente, M. Oehring , R. Bormann. Phys. Rev. B. 48 (1993). 13244
- [25] E. Ma, M. Atzmon , F. E. Pinkerton. J. Appl. Phys. 74(2)(1993) 955.
- [26] G. Veltl, B. Scholz , H. D. Kunze. Materials Science and Engineering A 134(1991) 1410.

Chapitre III

Techniques expérimentales et système FeSe

Chapitre III

Techniques expérimentales et système FeSe

Ce chapitre présente succinctement les détails expérimentaux relatifs à la préparation et à la caractérisation des échantillons. La partie 1 concerne la méthode et les conditions d'élaboration des poudres nanostructurées FeSe. La partie 2 traite le principe de fonctionnement des différentes techniques d'analyse utilisées, microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction des rayons (DRX), spectrométrie Mössbauer (SM) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). La partie 3 présente les propriétés physiques et chimiques de fer et du sélénium, ainsi les propriétés cristallographiques de l'alliage binaires (FeSe) fer sélénium

III.1. Préparation des poudres FeSe

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.

Dans cette étude le mélange de l'alliage nanostructuré FeSe est obtenu en utilisant le broyage mécanique à haute 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 été broyées en utilisant un broyeur planétaire de type Fritsch Pulvérisette P7. Ce dernier (**Figure III.1**), est constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose les jarres tournent autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau (**Figure III.2**). Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu de la jarre en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des

billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet d'obtenir des poudres nanostructurées métastables. En effet l'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres d'opérations, spécialement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation. Ce modèle de broyeur est muni d'un index de rotation permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs, le type de chocs ainsi que la quantité d'énergie associée afin de définir les conditions opératoires sur le résultat final. Les études effectuées par Abdellaoui et Gaffet [1-2] sur la mécanique de ce système ont conduit à la détermination des paramètres physiques tels que la fréquence de choc, la puissance ou encore le taux d'énergie de choc.

Les poudres sont placées dans deux jarres en acier avec 6 billes de diamètre 12 mm. Le rapport masse des billes/masse des poudres est $\sim 20 : 1$, avec une vitesse de broyage égale à 500 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 deux compositions $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ et $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ (% massique) a été synthétisé à partir de poudres élémentaires pures; Fe de pureté plus de 99,9 % et de pureté 99,8 % pour Se.



Figure III.1 : Broyeur planétaire "pulvérisette P7".

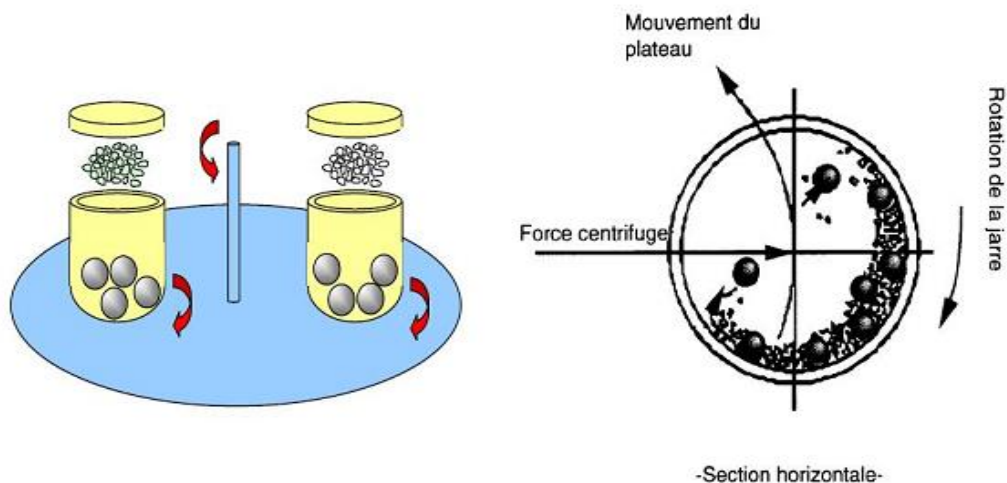


Figure III.2 : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire: rotation des jarres par rapport au plateau et mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

III.2. Caractérisation des poudres broyées

Pour la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes, la microscopie électronique à balayage (SEM) couplé par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la spectrométrie Mössbauer (SM).

III.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 (EDS) ont été faites par microscopie électronique à balayage en utilisant un microscopie JEOL 2010 équipé d'un FE-SEM 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.

III.2.2. Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons (EDS)

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...

III.2.3. Diffraction de rayons X (DRX)

Afin de comprendre les mécanismes de formation des mélanges étudiés, 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 [3]. Cette méthode permet une analyse et une estimation de chaque phase présente. 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 : Full proff, Rietquan [4] et MAUD [5]. 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 :

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

K constant égale 0.9, D est la largeur à mi hauteur, θ la position angulaire du pic de diffraction et λ la longueur d'onde de rayonnement utilisé, 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 stœchiométrie), 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.

III.2.3.1. Méthode de Rietveld

Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [5] pour affiner les diagrammes obtenus. Ce programme réalise un affinement des profils de raies par moindres carrés selon la méthode de Rietveld et l'analyse des pics de Bragg par transformée de Fourier [6]. La méthode de Rietveld pour l'analyse des poudres par diffraction de rayons X a été développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à affiner le diffractogramme expérimental à partir du modèle structural de la phase.

Les paramètres d'affinement dans le cadre de notre étude sont les suivants :

- ligne de base
- paramètres de maille
- tailles des grains $\langle D \rangle$ (en fonction de la forme)
- microcontraintes $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}$

Les microdéformations (ou microdistorsions) du réseau cristallin sont générées par la présence d'un champ de microcontraintes dans les cristallites, associé à une distribution des

forces de compression et/ou d'étirement, dont l'effet est d'élargir le profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine. Ces microcontraintes ont plusieurs origines : présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatation ou contraction thermique. Les deux effets, de taille et de microdéformations, provoquent généralement un élargissement symétrique. Il existe différents modèles permettant le calcul du diamètre apparent et des microcontraintes des nanoparticules. Le logiciel MAUD utilise la méthode de Warren-Averbach basée sur l'analyse de Fourier des profils de raies. Pour mener à bien cet affinement, il faudra choisir des valeurs de départ des paramètres à affiner les plus proches possibles des valeurs réelles, et établir un test de convergence pour déterminer la fin de l'affinement.

Le programme fonctionne alors par itérations successives, à partir de la collection des paramètres de départ.

La qualité de l'affinement est appréciée en comparant les diagrammes calculés et observés. Elle est estimée par plusieurs facteurs dits de qualité :

- Le facteur de profil pondéré R_{wp} , qui compare tous les points expérimentaux aux points calculés. Il caractérise la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction :

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i \omega_i (Y_{obs}^i - Y_{cal}^i)^2}{\sum_i [W_i Y_{obs}^i]} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III.2)$$

où $w_i = 1/Y_{obs}^i$

Y_{obs}^i est l'intensité observée au pas i

Y_{cal}^i est l'intensité calculée au pas i

- Le facteur minimum attendu, R_{exp} , directement lié à la statistique de comptage et aux paramètres d'ajustement. Si n est le nombre de points de comptage, N le nombre de paramètres et c le nombre de contraintes entre paramètres, ce facteur s'écrit :

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{n - N + c}{\sum_{i=1}^n W_i (Y_{obs}^i)^2}} \quad (III.3)$$

Un bon affinement doit conduire à des valeurs minimales de ces facteurs, de sorte que le paramètre statistique défini par la relation ci-dessous puisse tendre vers l'unité :

$$x^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{II.4})$$

L'affinement avec des valeurs de R_{exp} et R_p très faible (<10) et en terme x^2 voisin de 1, permet d'atteindre les valeurs du paramètre de maille et la microstructure avec une grande précision.

III.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 2θ (**Figure III.3**). 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 :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (\text{III.5})$$

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.

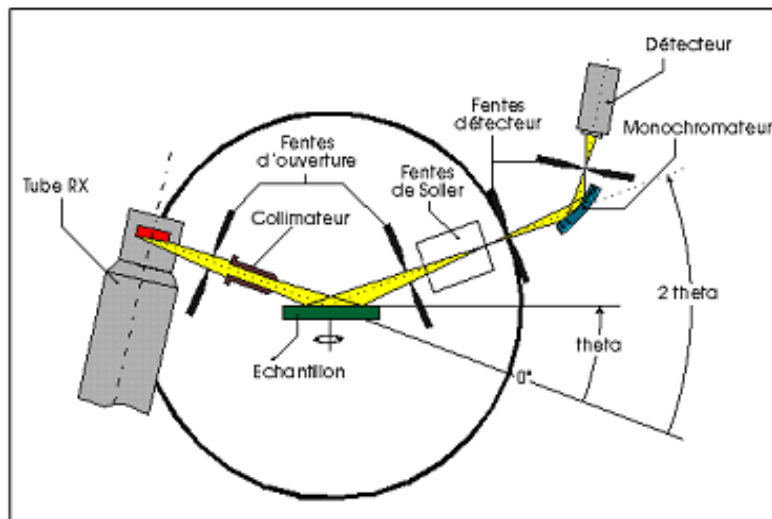


Figure III.3 : Géométrie de détection du diffractomètre.

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 par produit de convolution, comme suit :

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (\text{III.6})$$

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 :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1 - \eta)G(2\theta, H_G) \quad (\text{III.7})$$

où, L et G sont, respectivement, les composantes lorentzienne et gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives H_G et H_L . Le paramètre $\eta = \frac{H}{\beta}$ qui définit la forme du pic de diffraction, présente deux valeurs limites : $\eta = 0$ ou limite gaussienne et $\eta = 1$ ou limite lorentzienne.

η est lié à la largeur intégrale β par la relation :

$$\beta = \eta\beta_L + (1 - \eta)\beta_G \quad (\text{III.8})$$

avec β_L et β_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, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, par les relations :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.9})$$

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan \theta} \quad (\text{III.10})$$

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

III.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 :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{III.11})$$

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 (III.11) 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 :

$$H^2 = \left(U^{(g)} + U_{hkl}^{(f)} \right) \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{III.12})$$

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

III.2.3.4. Enregistrement des diagrammes de diffraction X

Les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudre FeSe ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type siemens D501 avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA avec une géométrie de Bragg-Brentano (θ - 2θ). Le rayonnement utilisé est celui du cuivre, Cu K α , de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 0.15406$ nm et $\lambda_{K\alpha 2} = 0.15444$ 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) [5], 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.

III.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. 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 III.4**). 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.

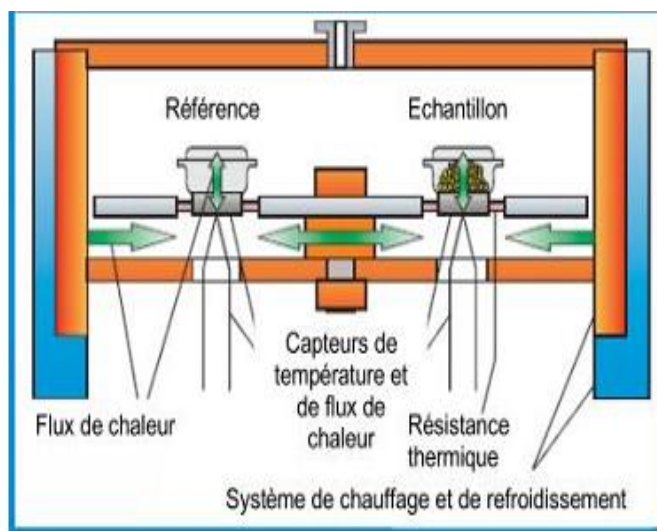


Figure III.4 : *Eléments constitutifs de l'analyse enthalpique différentielle (DSC).*

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 2400 °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 calorimétriques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Universal DSC 822 MELTER TOLEDO (**Figure III.5**) dans le domaine de températures 30 – 630 °C avec une vitesse de montée de 10°C/min. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'argon. Le dispositif est lié à un ordinateur muni d'un logiciel (START) qui permet de visualiser l'allure des thermogrammes et de calculer l'énergie libérée ou absorbée lors des processus thermiques.



Figure III.5 : DSC 822 de Mettler Toledo.

III.2.5. Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale appropriée non destructive qui permet d'étudier l'environnement local de l'élément sélectionné. Elle permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. Par conséquent, cette technique prend en compte les joints de grains alors qu'ils contribuent plutôt au bruit de fond pour la diffraction de rayons X. Des études antérieures sur des poudres nanostructurées obtenues d'abord par condensation de gaz inerte puis compaction de nanoparticules, ont montré clairement l'existence de deux environnements à basse Température avec des fractions volumiques comparables, et des comportements magnétiques différents. De plus, d'une part la dépendance de la température en fonction du champ hyperfin moyen des deux composantes entraîne deux différentes valeurs de la température de Curie pour les deux phases, et d'autre part l'évolution des valeurs des déplacements isomérique confirme l'interprétation précédente [7-8]. Les spectres Mössbauer reflètent la superposition d'effets locaux. Ils peuvent être perturbés par la présence de plusieurs types d'interactions magnétiques, une interaction entre grains ou entre grains et joints de grains. La spectrométrie Mössbauer [9], basée sur le phénomène de résonance γ nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur utilise un rayonnement dans la gamme 10-100 eV. Elle donne des informations sur l'environnement immédiat du noyau, l'état de valence des atomes, la nature électronique de l'ion, leur population thermique, la

température d'ordre. De plus, elle apporte entre autres, une contribution essentielle pour l'étude des effets de taille des particules sur les propriétés structurales (distorsion d'environnements des atomes de Fe et effets de surface) [10] et sur la dynamique des moments magnétiques de Fe (relaxation Super-paramagnétique) [11]. Dans la pratique, la source de rayons (**Figures III.6 et III.7**) (constituée de ^{57}Co dans le cas du fer) émet un rayonnement monochromatique d'énergie E_0 .

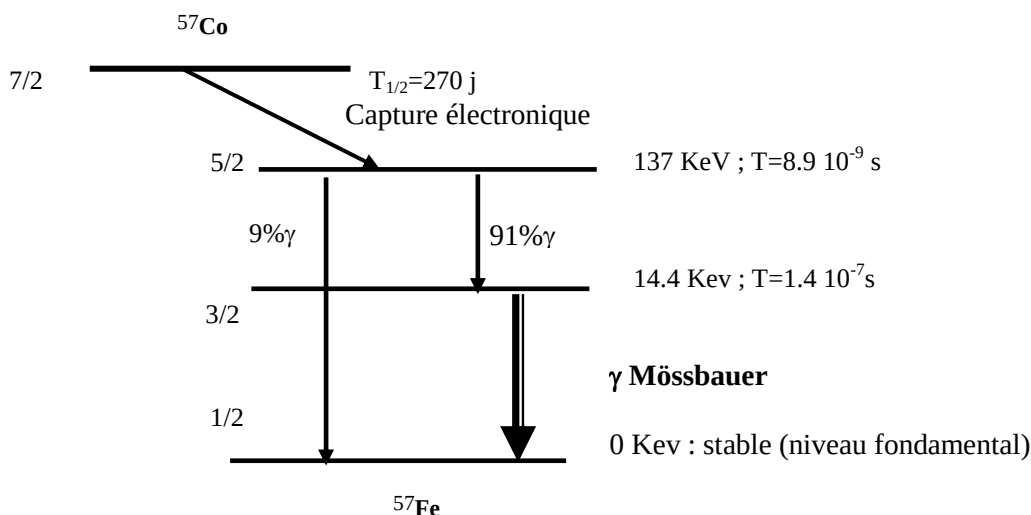


Figure III.6 : source de Mössbauer de ^{57}Fe obtenue à partir de ^{57}Co par capture électronique K.

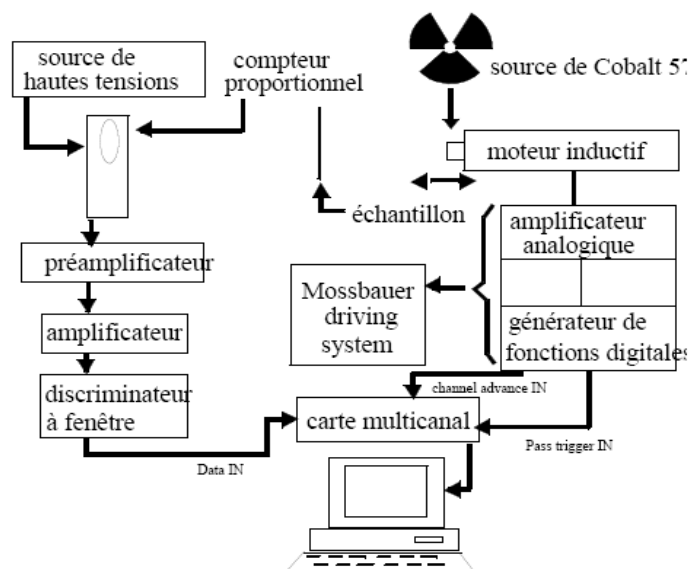


Figure III.7 : Montage expérimental.

III.2.5.1. Les paramètres hyperfins

Les paramètres hyperfins accessibles sont :

- **Déplacement isomérique ID**

En mm/s lié à l'état de valence de l'atome absorbant L'interaction entre la charge nucléaire et le nuage électronique comporte un effet de taille qui se conduit par un déplacement des niveaux nucléaires ceci a pour effet de décaler la raie d'absorption définissant ainsi le déplacement isomérique, sa valeur est souvent donnée par rapport au centre du spectre du fer métallique à température ambiante. Pris comme zéro de l'échelle des vitesses, la mesure du déplacement isomérique renseigne sur l'état de balance de l'ion sonde sur sa coordinence ainsi que sur la nature chimique des liaisons où l'énergie de l'atome de Fe.

- **Séparation quadripolaire SQ**

En mm/s, qui caractérise la symétrie locale des sites occupés par l'atome. En présence d'interactions magnétiques, on parle de déplacement quadripolaire noté 2ζ . C'est un paramètre qui traduit la symétrie de la distribution de charge électronique autour du noyau. Et est influencé par tout ce qui modifie de gradient de champ électrique local lié à cette symétrie, pour une distribution de charges nucléaires non sphérique. L'apparition d'une interaction électrique quadripolaire entre le moment quadripolaire nucléaire et la dégénérescence des niveaux nucléaires.

Pour l'isotope de ^{57}Fe , l'état excité de spin $I=3/2$ s'éclate en deux sous niveaux qui se traduit, dans le spectre Mössbauer, par un doublet séparé par une distance 2ζ . Appelée séparation quadripolaire (SQ) tendit que l'état fondamental n'est pas affecté. La mesure de la séparation quadripolaire permet d'obtenir des informations sur la symétrie locale du site ainsi que sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome de Fe.

- **Champ hyperfin (H_{hp})**

En Tesla (Hyperfine Field) qui est corrélé à l'interaction du moment magnétique dipolaire du noyau μ et l'induction B créée par son environnement électronique. L'interaction entre le moment magnétique nucléaire μ et le champ magnétique, B , lève la dégénérescence et scinde chaque niveau nucléaire de spin I en $(2I+1)$ sous-niveaux différents et équidistants. Pour le ^{57}Fe en tenant compte de la règle de sélection $\Delta I = (0 \pm 1)$, le spectre Mössbauer compte 6 raies correspondantes à 6 transitions possibles (**Figure III.8**). Le spectre observé est un sextuplet ayant un champ hyperfin de 33 T. Un déplacement isomérique et une séparation

quadripolaire nuls. Le champ hyperfine renseigne sur les changements de phases l'ordre magnétique, l'effet de granulométrie etc...

▪ Largeur de raie

Ce paramètre est lié à la durée de vie de l'état excité qui participe à la transition nucléaire, la forme de la raie renseigne sur le type d'environnement locaux et l'hétérogénéité.

• Intensité relative des raies

L'intensité relative des raies renseigne sur l'effet d'orientation des spins, sur l'analyse quantitative, sur le taux de transformation et la sur texture.

III.2.5.2. Enregistrement des spectres Mössbauer

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 émise par un signal de commande de vitesse linéaire (accélération constante) triangulaire.

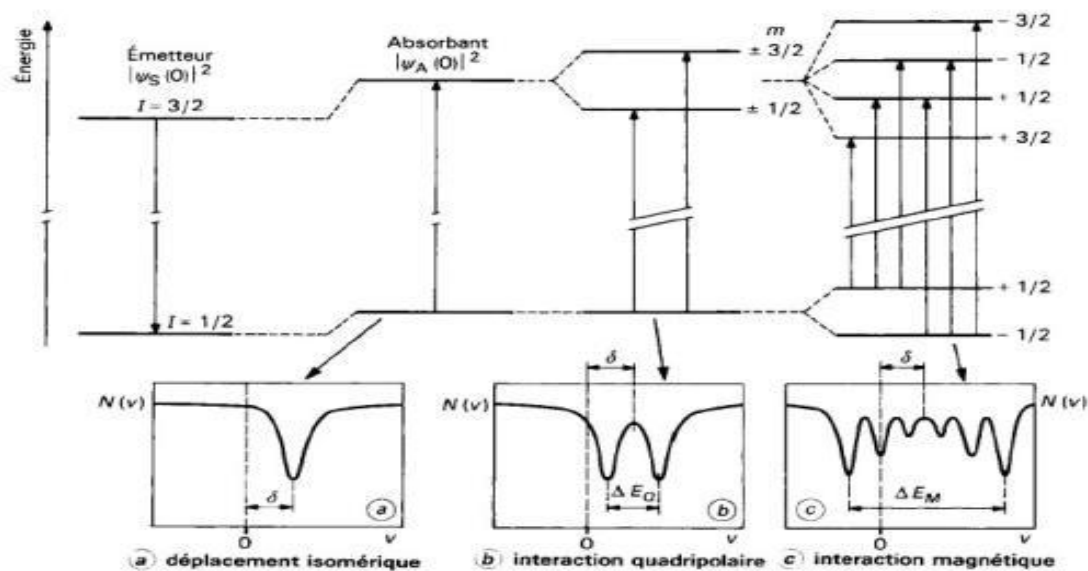


Figure III.8: Structure hyperfine de l'effet Mössbauer dans le cas du ^{57}Fe .

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante ($T = 300\text{ K}$). L'accumulation est faite sur 248 canaux à vitesse croissante puis décroissante dans le domaine de vitesse $[-V, +V]\text{ mm/s}$, afin de réaliser un balayage de résonance.

III.3. Système Fe-Se

Le système binaire FeSe, présente un intérêt considérable grâce à leurs propriétés remarquables optiques, magnétiques et électriques, ce qui ouvre un large champ d'applications dans l'industrie : fabrication de cellules solaire [12-14], équipements magnétique [15], dispositifs magnéto-électronique [16-17], des supraconducteurs à basse température [18-20] et accessoires optoélectroniques [16].

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour produire de sélénure de fer, par exemple; dépôt chimique en phase vapeur [21], dépôt électrochimique [22], hydrothermale [23], broyage à haute énergie [24], sélénisation par évaporation [25], et Hot-injection [26].

En raison de la faible température de fusion de Se (217 °C) et la température élevée de fusion pour Fe (1535° C), il est difficile d'obtenir le composé FeSe avec stœchiométrie désirée par les techniques citées précédemment.

III.3.1. Propriétés de fer et de sélénium

❖ Le sélénium

Le sélénium est un élément chimique de symbole Se, toxique à trop forte dose et de numéro atomique 34, il est de la famille des chalcogènes, le sélénium est en effet un semi-conducteur de type « P », le sélénium possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 65 à 94, ainsi que 9 isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, cinq sont stables, ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , et ^{80}Se . Le sélénium est un semi-conducteur photosensible (sa résistance électrique varie selon son exposition à la lumière), le sélénium peut réagir avec de nombreux éléments et donne des composés de propriétés correspondants du soufre. Le sélénium est utilisé pour recouvrir le « tambour » (cylindre brillant). Il est chargé électriquement, puis un rayon laser décharge plus ou moins (en rendant le sélénium conducteur) les parties blanches ou claires de l'image. Pigment : les rouges de cadmium (clair, moyen et foncé) sont des sélénio-sulfures de cadmium. Colorant pour le verre et matières plastiques : le beau rouge profond est obtenu avec du sulfo-sélénure de cadmium (rouge de cadmium). Il sert à améliorer les qualités de l'acier inoxydable et du cuivre. L'acide sélénieux appliqué à la surface de l'acier permet de changer son aspect et de le protéger. Cette opération couramment appelée « bronzage » est souvent utilisée sur de petites pièces d'armes à feu. Et aussi utilisé pour Photocopieur, imprimante laser et autres appareils xérographiques. Son usage comme semi-conducteur est devenu marginal, à l'exception de dispositifs limiteurs de tension où il reste en compétition avec les MoV (Metal-Oxyde Varistor). Il semble retrouver une seconde jeunesse : dans des capteurs d'image pour rayons « X » car il permet la

conversion directe rayonnement→flux d'électrons, dans la fabrication de cellules photovoltaïques dites « couches minces » de grande dimension au rendement honorable (15 %) et au coût réduit, à base de CuInSe₂, dans certains semi-conducteurs composites, notamment pour la formation de points quantiques.

❖ Le fer

Le fer est un élément chimique de symbole Fe et de numéro atomique 26 et magnétique jusqu'à environ 770 °C. Dans la nature, il est sous forme d'oxyde, à l'état pur il s'agit d'un métal, dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (α -Fe) à haut température (au-delà de 850 °C), il devient cubique à face centré (β -Fe) et au-delà de (1400°C), il cristallise sous forme de (γ -Fe).

A l'air libre, il se corrode en formant la rouille (il s'agit en fait d'un retour naturel à l'état d'oxyde), la spectrométrie Mössbauer fournit un outil puissant pour la distinction des différents degrés d'oxydation du fer, avec cette technique, il est possible de faire une analyse quantitative en présence de mélange de phases de fer, et dans le tableau III.1 sont regroupées les propriétés essentielles des éléments purs fer et sélénium.

	Fe	Se
Nom, symbole, numéro atomique	Fer, Fe, 26	Sélénium, Se, 34
Série chimique	Métaux de transition	Non métal- (solide)
Electronégativité	1.8	2.48
Groupe d'espèce	Im3m	P3 ₁ 21
Conductivité thermique (w.m ⁻¹ k ⁻¹)	80.2	2,04
Rayon atomique	140 pm (156 pm)	115 pm (103 pm)
Masse atomique	55,845 ± 0,002	78,971 ± 0,008
Conductivité électrique	9,93×10 ⁶ S·m ⁻¹	1,0×10 ⁻⁴ S·m ⁻¹
Structure à 300 K	CC	Trigonal, hexagonal
Température de fusion (°C)	1535	217
Température de curie (°C)	770	-
Configuration électronique	3d ⁶ 4s ²	3d ¹⁰ 4p ⁴ 4s ²
Paramètre cristallin (nm)	0.28664	a = 0.43551 c =0.49494

Tableau III.1 : Propriétés chimiques et physiques de fer et de sélénium.

III.3.2. Diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Se

Selon le diagramme de phase de système Fe-Se [27] (**Figure III.9**), il y a deux phases homogène et stable, FeSe_2 (**Figure III.10**), $\alpha\text{-FeSe}$ (**Figure III.11**) et une variété de structures (structure γ) qui sont isotopique avec les structures Ni-As et B_8 généralement obtenues par chauffage à des températures élevées.

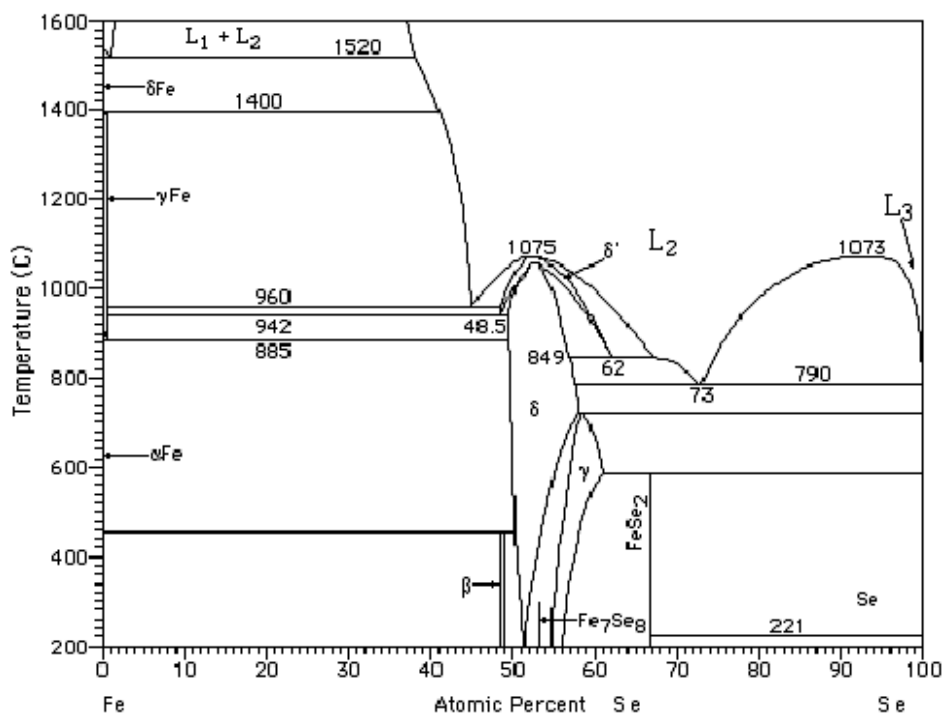


Figure III.9 : Diagramme de phases pour le système Fe-Se.

En fonction de la température, la phase $\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ peut se transformer en l'une des trois modifications ; triclinique (stable à basse température, $T < 240^\circ\text{C}$), hexagonal (stable à des températures intermédiaires, $240^\circ\text{C} < T < 388^\circ\text{C}$) et hexagonal (stable à des températures élevées $> 388^\circ\text{C}$).

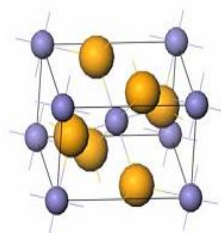


Figure III.10 : FeSe_2 Orthorhombique.

En température ambiante, les phases stables sont : α -FeSe, dont la structure est tétragonale (isotopique avec la structure PbO, B10) avec les paramètres de maille $a = 3.77 \text{ \AA}$ et $c = 5.53 \text{ \AA}$, et la phase FeSe₂, dont la structure est orthorhombique (isotopique avec structure de marcassite FeS₂) avec les paramètres de maille $a = 4.801 \text{ \AA}$, $b = 5.726 \text{ \AA}$ et $c = 3.582 \text{ \AA}$.

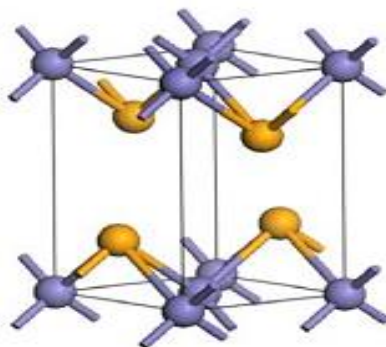


Figure III.11 : α -FeSe Tétragonal.

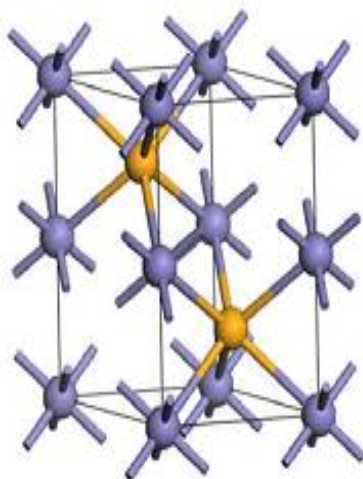


Figure III.12 : β -FeSe Hexagonal.

La phase α -FeSe devient la phase β -FeSe [28] (**Figure III.12**), dont la structure est hexagonale (isotopique avec la structure NiAs, B8), à une température d'environ 335°C. La phase β -FeSe, stable à des températures élevées, peut être obtenue à température ambiante par un refroidissement rapide. Cependant, il y a un excès de Se dans la matrice α -FeSe. On signale que la phase β -FeSe se transforme à une structure monoclinique à des concentrations de Se entre 53.7% et 57.5%. Le diagramme de phase montre également que, dans le domaine d'existence de la phase β -FeSe, il y a aussi la phase γ -Fe₇Se₈ (**Figure III.13**), qui est une

superstructure avec des paramètres de maille $a' = 2a$ et $c' = 3c$, où $a = 3.61 \text{ \AA}$ et $c = 5.87 \text{ \AA}$, a , b et c sont les paramètres de maille de la phase β -FeSe.

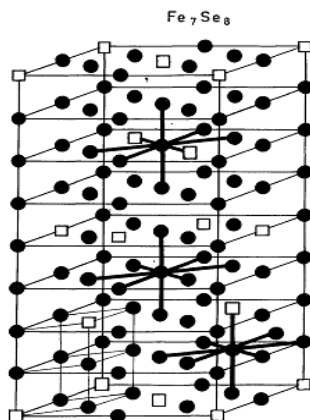


Figure III.13 : Arrangement des atomes à l'ambiante de la phase Fe_7Se_8

Phases	Groupe d'espace	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)	Position atomique	Référence des phases
FeSe ₂	Pmnn	$a = 3.575$, $b = 4.801$,	Fe (0, 0, 0)/2a	25680/ICSD
		$c = 5.715$.	Se (0,0.21,0.37)/4g	
FeSe	P6 ₃ /mmc	$a = 3.610$,	Fe (0, 0, 0) /2a	29308/ICSD
		$c = 5.870$.	Se (1/3 ,2/3 ,1/4)/2d	
Fe ₇ Se ₈	P4/mmc	$a = 3.765(3.775)$,	Fe (0, 0, 0) /2a	26889/ICSD
		$c = 5.518(5.870)$.	Se (0 ,1/2 ,0.26)/2c	
Fe ₇ Se ₈	P3 ₁ 21	$a=7.261$,	Fe1(0.0175 ; 0 ;1/3)/3b	8048/ICSD
			Fe2(0.0322 ; 0 ;5/6)/3b	
			Fe3(0.4567 ; 0 ;5/6)/3b	
			Fe4(0.0137 ; 0.5361 ;0.8282)/6c	
			Fe5 (0.0047 ; 0.5172 ;0.3363)/6c	
			Se1 (0.1587 ; 0.3318 ;0.7519)/6c	
			Se2 (0.1675 ; 0.8371 ;0.7391)/6c	
			Se3 (0.6666 ; 0.3371 ;0.7534)/6c	
		$c=17.675$.	Se4(0.6641 ; 0.8384 ;0.7562)/6c	

Tableau III.2 : Les paramètres cristallographiques des phases cristallines dans le système Fe-Se [29]

La phase Fe_7Se_8 , est stable à des températures élevées, et obtenue à température ambiante par refroidissement rapide, tel que les phases β -FeSe et γ - Fe_7Se_8 , ont la même structure (hexagonal), leurs propriétés cristallographiques (paramètre de maille, nombre d'atomes,

groupe d'espace, etc.) sont différents. Selon les littératures [30-31], la phase β -FeSe montre un comportement paramagnétique et la phase γ -Fe₇Se₈ représente un caractère ferrimagnétique (la température de Curie $T_c = 187^\circ\text{C}$). Le tableau III. 2 illustre les données cristallographiques des phases cristallines présentes dans le système FeSe.

Références

- [1] M. Abdellaoui, E. Gaffet, J. Alloys and compound, 209, (1994) 351.
- [2] M. Abdellaoui, E. Gaffet Acta Metallurgica et Materialia 43, (1995) 1087.
- [3] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65.
- [4] L. Lutterotti, P. Scardi, J. Appl. Cryst. 23 (1990) 246.
- [5] L. Lutterotti, R. Camprostrini, R. Di Maggio, Stefano Gialanella, Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, (1 and 2) (2000), 343, 657.
- [6] S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, C. J. Serna, Appl. Organometal. Chem. 15 (2001), 365.
- [7] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser, H. Gleiter, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 472.
- [8] C. Janot, Collection de Monographies de Physique, Masson, Paris (1972).
- [9] J. M. Greneche, Mat. Sci. Forum, 307 (1999) 159.
- [10] S. Morup, G. J. Long, Plenum Press, New York, 2 (1987)
- [11] S. J. Campbell, H. Gleiter, Applied to Magnetism and Materials Science, 1 (1993) 241.
- [12] B.X. Yuan, X.Q. Hou, Y.L. Han, W.L. Luan, S.T. Tu, New J Chem. 36 (2012) 2101.
- [13] B. Ouertani, J. Ouertfelli, M. Saadoun, B. Bessais, H. Ezzaouia, J.C. Bernède, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 87, (2005) 501.
- [14] Q.J. Feng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, B.S. Li, B.H. Li, Y.M. Lu, X.W. Fan, H.W. Liang, Appl. Phys. Lett. 88, (2006) 12505.
- [15] Y. Takemura, H. Suto, N. Honda, K. Kakuno, K. Saito, J. Appl. Phys. 81, (1997) 5177.
- [16] T. Harada, J. Phys. Soc. Jpn. 67, (1998) 1352.
- [17] A.U. Ubal, Y.S. Sakhare, M.R. Belkedkar, Arvind Singh, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 863.
- [18] A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, J. Przewoźnik, K. Wojciechowski, Z.M. Stadnik, J. Alloys Compd., 494 (2010) 1
- [19] Chung-Chieh Chang, Chih-Han Wang, Min-Hsueh Wen, Yu-Ruei Wu, Yao-Tsung Hsieh, Maw-Kuen Wu, Solid State Commun. 152, (2012) 649
- [20] M.K. Wu, F.C. Hsu, K.W. Yeh, T.W. Huang, J.Y. Luo, M.J. Wang, T.K. Chen, S.M. Rao, B.H. Mok, C.L. Chen, Y.L. Huang, C.T. K, P.M. Wu, A.M. Chang, C.T. Wu, T.P. Perng, Physica C. 469, (2009) 340.
- [21] X.J. Wu, Z.Z. Zhang, J.Y. Zhang, Z.G. Ju, B.H. Li, B.S. Li, C.X. Shan, D.X. Zhao, B. Yao, D.Z. Shen, Thin Solid Films. 516, (2008) 6116.
- [22] P.Y. Chen, S.F. Hu, R.S. Liu, C.Y. Huang, Thin solid Films. 519, (2011) 8397.
- [23] Azam Sohbani, Masoud Salavati-Niasari, J. Alloys Compd. 625, (2015) 26.

- [24] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado , P.S. Pizani, Solid State Commun. 123, (2002) 179.
- [25] N. Hamdadou, A, Kheil, M, Morsli , J.C. Bernède, Vacuum.77, (2005) 151
- [26] Z. Qin, B.C. Yang, S.R. Zhang, K. li, S.Q. Yan, X.W. Lv ,Z.J. Li, Vacuum 111, (2015) 157.
- [27] H. Okamoto, J. Phase Equilib.12, (1991) 383.
- [28] H. Nam Ok, K. S. Beak and E. C. Kim, Solid State Commun. 87 (1993) 1169.
- [29] M. Hansen, New York, (1985) 502.
- [30] O. Kubaschewski, Springer-Verlag, Berlin, (1982) 135.
- [31] P. Terzieff, Physica 103B (1981) 158.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussions

Dans ce chapitre nous essayons de présenter nos résultats expérimentaux obtenus sur les poudres élaborées par broyage mécanique à haute énergie en voie sèche, issus de la caractérisation des poudres $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ et $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ (% massique) obtenues par différentes techniques.

L'évolution morphologique des poudres broyées a été suivie par la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'un système analytique du spectre du rayonnement X qui permet une analyse quantitative de la composition chimique des poudres (spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie) EDS.

Les propriétés structurale et microstructurale ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction. Une 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 réalisées par l'analyse thermique différentielle (DSC). Enfin nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer pour suivre, à l'échelle atomique, le processus de formation de l'alliage binaire $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$.

❖ Système Fe₂₅Se₇₅

IV.1.1. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

✓ Etude morphologique

L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange Fe₂₅Se₇₅ en fonction du temps de broyage, est montrée sur la **figure IV.1**.

Pour la poudre de départ (non broyée), les particules de fer et de sélénium sont sous forme sphériques (**Figure IV.1.a**).

Au cours du processus de broyage mécanique, les particules de poudres sont sujettes à des phénomènes répétés de fracture, soudage à froid et ressoudage. Lors d'une collision bille-poudre-bille ou bille-poudre-paroi de la jarre, les particules ductiles peuvent être déformées plastiquement aplaties, soudées, fracturées, ressoudés entre eux. Les poudres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fracture et de soudage ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre ces deux phénomènes, les sévères déformations plastiques engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels et linéaires, conduisent à un échange permanent de matières entre les particules de Fe et de Se par le processus de diffusion.

Pour les premiers temps de broyage, les particules se transforment sous forme de flocons, ou de plaquettes irrégulières, certaines particules ont une structure multicouche ou lamellaire, ces lamellaires constituées de couches (lamelles) Fe et Se alternées (**Figure IV.1.b**), typique de poudres préparées par broyage mécanique pour les éléments fragiles ou ductiles. Au bout de 10 heures de broyage, des changements importants se sont produits, les particules ont une forme isotrope, on n'observe plus ces " lamelles " comme au début de broyage. La morphologie des particules s'homogénéise progressivement et à 16 h de broyage, l'image (MEB) montre une large distribution de la taille et la forme des particules en raison de la compétition entre la fracture et le soudage à froid (**Figure IV.1.c**).

Pour les temps longs de broyage (52 h) (**Figure IV.1.d**), nous observons un affinement de la taille des particules avec une distribution plus ou moins homogène.

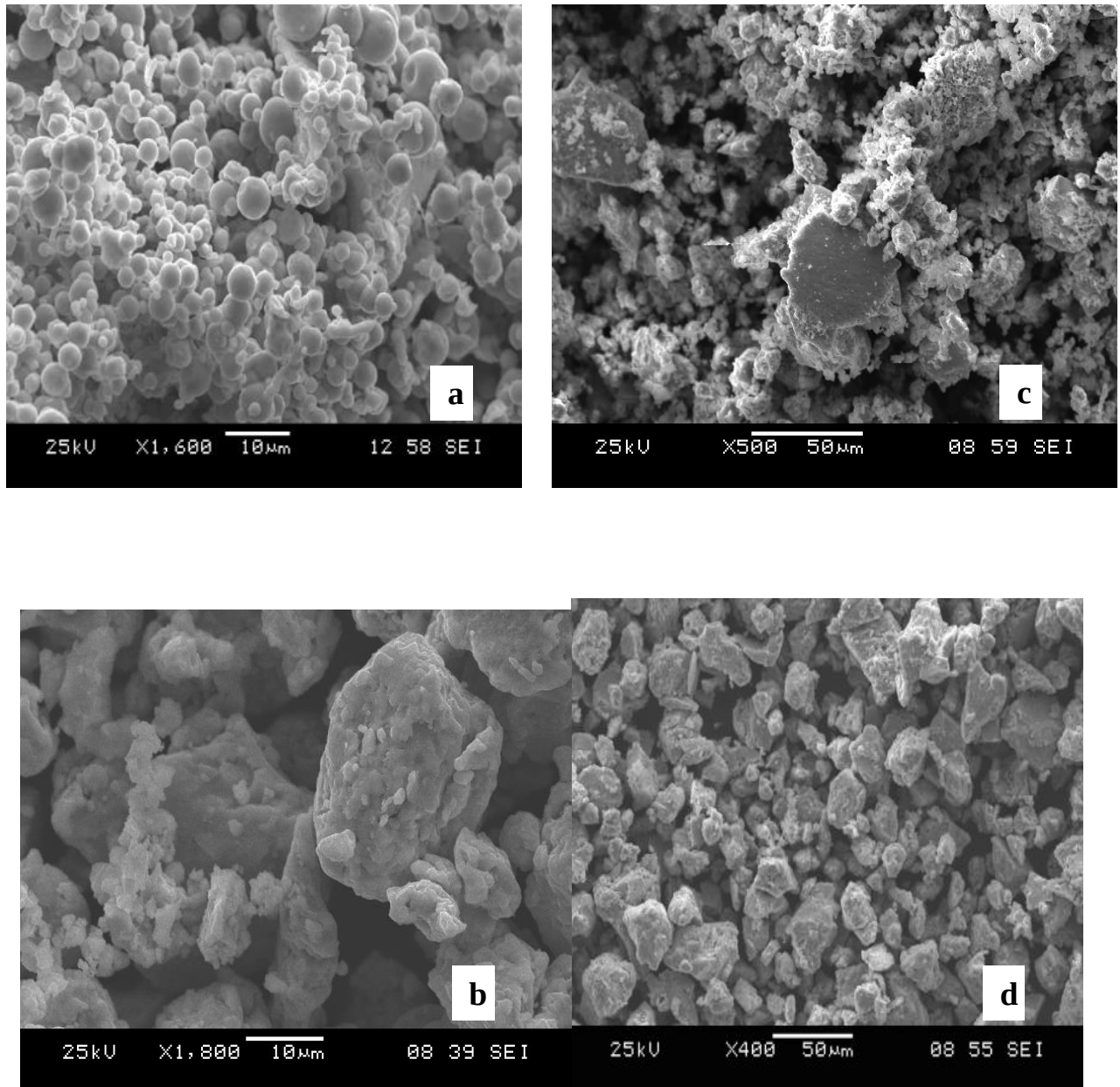


Figure IV.1: Morphologie des particules de poudres du mélange $Fe_{25}Se_{75}$ a: 0 h, b : 10 h, c: 16 h et d:52 h.

✓ Analyse de la composition chimique des poudres

L'analyse de la composition chimique des poudres pour les différents temps de broyage (0 ,10 et 20 h) a été déterminée par (EDS) à 20 kV, en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 6360 équipé d'un analyseur EDS. Les raies utilisées pour l'analyse quantitative sont Fe_K et Ni_K .

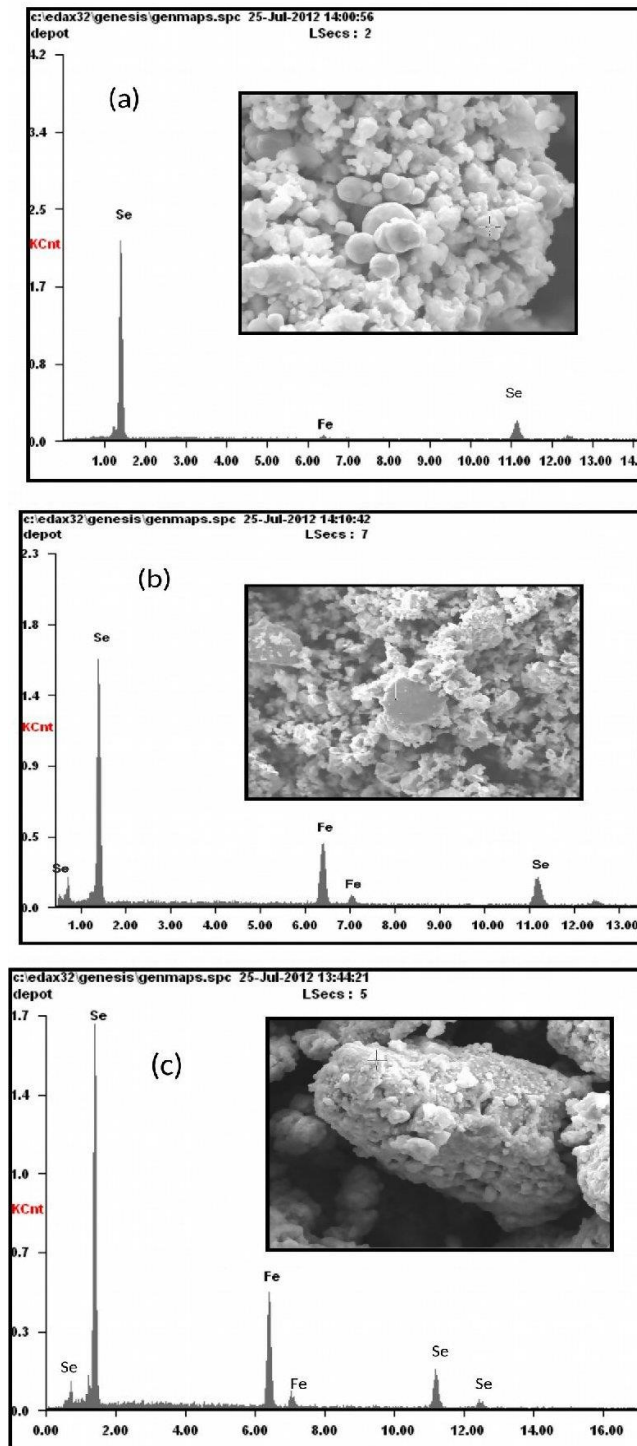


Figure IV.2 : Spectres d'analyse quantitative par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre du mélange $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$, a : 0h, b: 10h et c :20 h .

La **figure IV.2** montre les spectres (EDS) des poudres de $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ avant et après 10 et 20 h de broyage. Par cette analyse, nous avons pu vérifier que la composition chimique des particules

de poudre varie peu d'un échantillon à l'autre. Le tableau IV.1 donne la composition atomique et massique moyenne des différents échantillons sondés.

L'analyse chimique de la poudre $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ pour 0 h, 10 h et 20 h de broyage, montre l'existence des poudres élémentaires initiales Fe et Se, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de contamination due à la jarre et les billes.

	$\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ (0h)		$\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ (10h)		$\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ (20h)	
	Masse (%)	atomique (%)	Masse (%)	atomique (%)	Masse (%)	atomique (%)
Fe	02.47	03.46	22.90	29.58	23.92	30.77
Se	97.53	96.54	77.10	70.42	76.08	69.23

Tableau IV.1 : Composition des particules avant et après 10 h et 20 h de broyage.

IV.1.2. Etude par diffraction de rayons X

La méthode la plus simple, et couramment utilisée pour l'investigation des phases et l'analyse microstructurale, est la diffraction des rayons X (DRX). Cette analyse est basée sur l'étude de l'intensité des pics de Bragg et leurs positions d'équilibre. En effet, dans le cas des poudres broyées, les pics de Bragg deviennent larges, ce qui indique que les phases sont mal cristallisées. Ceci est dû à l'affinement de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations. Généralement, les déformations plastiques accélèrent la diffusion des éléments formant ainsi des solutions solides d'insertion ou de substitution ce que traduit le décalage des pics de Bragg. Les nouvelles phases se manifestent, sur les diffractogrammes des rayons X, par l'apparition de nouveaux pics de diffraction.

L'évolution des spectres de diffraction de rayons X du composé $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ en fonction du temps de broyage, enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 10$ à 90° pour les temps 1 h à 6 h, et $2\theta = 10$ à 120° pour les temps 10 h à 52 h, est illustrée sur la **figure IV.4**.

On remarque avec la progression du processus de broyage, l'apparition et puis la disparition de pics de Bragg attribués à la formation de certaines phases. L'élargissement des différents pics et la diminution de leurs intensités, qui sont caractéristiques des poudres broyées, sont dus à l'affinement de la taille des cristallites et l'introduction des défauts cristallins (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.). Avant le broyage, on

observe la présence de pics de diffraction des éléments purs α -Fe ($a = 0,2866$ nm) et Se trigonal ($a = 0.4355$ nm et $c = 0.4948$ nm).

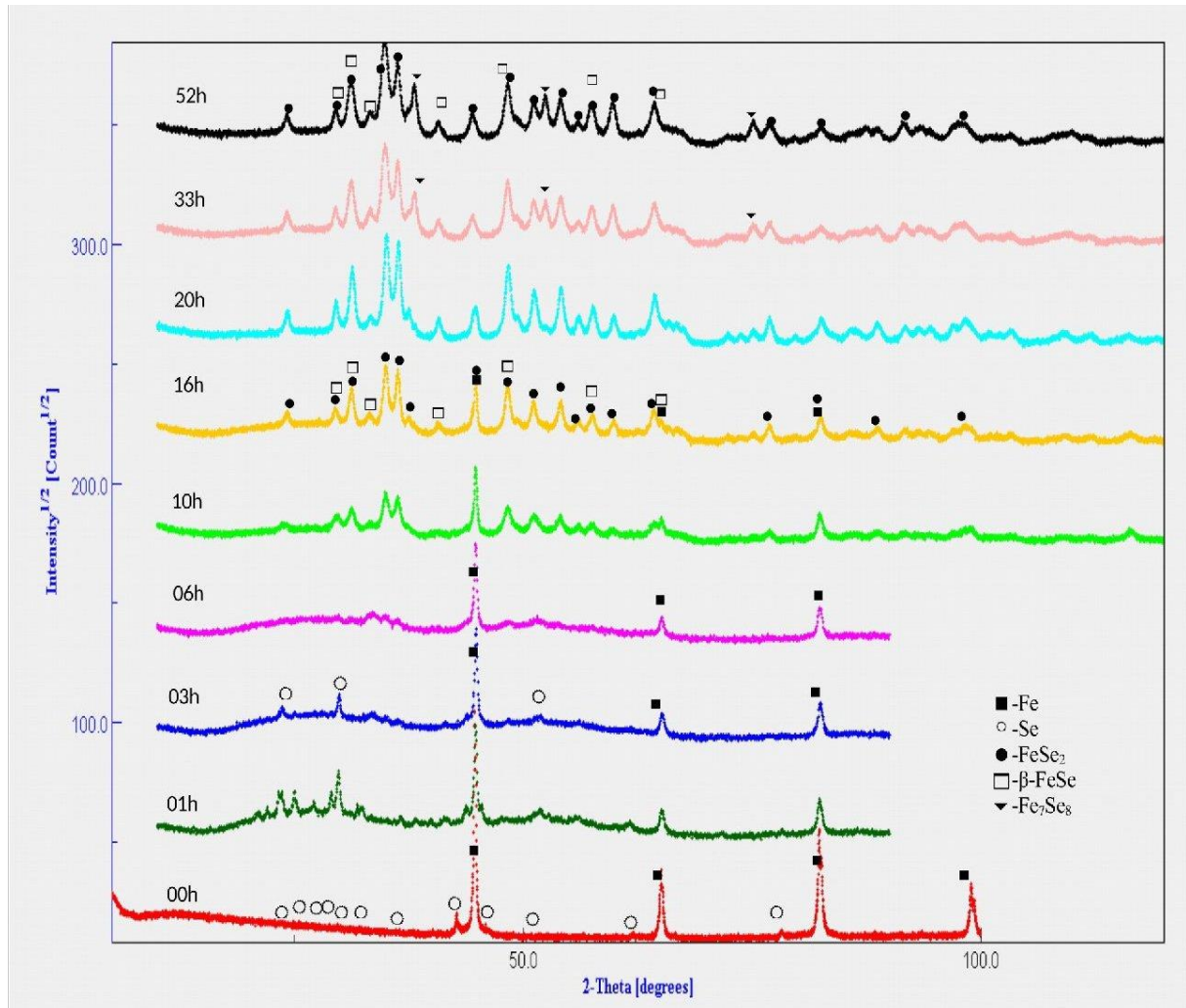


Figure IV.3: Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $Fe_{25}Se_{75}$ broyé en fonction du temps de broyage.

Pour les temps 1 h et 3 h de broyage, on remarque la disparition partielle de pics de diffraction de Se et l'émergence d'une nouvelle phase amorphe (début de l'amorphisation de Se), comme cela a été déjà vérifié par d'autres chercheurs [1-4], l'élargissement des pics de diffraction de Fe est lié à la diminution des tailles des cristallites et l'augmentation des microdéformations.

Le diffractogramme de rayon X de l'échantillon broyé 6 h, montre que les pics correspondants au sélénium cristallin disparaissent et seuls les pics de Fe sont observés, ce qui implique que le sélénium a été transformé complètement en état amorphe. Il est connu que le sélénium

pur trigonal (hexagonal) se transforme en état amorphe après quelques heures de broyage [1, 2], ce qui pourrait être la cause de l'absence de pics Se.

Les spectres de DRX pour les échantillons broyés 10, 16 et 20 h sont presque identiques, on remarque l'apparition de nouveaux pics de diffraction, indiquant la formation des nouvelles phases différentes des éléments purs. Afin d'identifier ces nouvelles phase (s), nous avons comparé les positions des pics observés aux phases Fe-Se données par les fiches JSPDS. Ces pics peuvent être associés à la présence des phases FeSe_2 et $\beta\text{-FeSe}$ en accord avec les fiches (JCPDS 21- 0432) FeSe_2 structure orthorhombique et $\beta\text{-FeSe}$ structure hexagonal (JCPDS 26- 795), respectivement.

L'élargissement des pics de diffraction, la diminution de leur l'intensité et le décalage des pics de Fe vers les petit angles, sont généralement attribués à la diminution de la taille des cristallites (domaines cohérents pour la diffraction) et aux déformations internes induites par la grande densité de dislocations créées lors des déformations plastiques subies par la poudre. Sans oublier non plus l'effet des hétérogénéités chimiques, si elles sont à une échelle suffisamment fine, elles entraînent des variations locales du paramètre de maille et contribuent à l'élargissement des pics de Bragg.

Pour les temps 33 et 52 h de broyage, nous observons la disparition totale de pics de Fer et l'émergence de pics de Bragg correspondant à la structure Fe_7Se_8 hexagonal (JSDPS 33- 0676).

La caractérisation par les rayons X permet de mesurer les intensités et les positions des pics afin d'une part d'identifier les phases présentes dans l'échantillon et d'autre part de calculer les paramètres structuraux. Deux catégories d'imperfections structurales peuvent entraîner l'élargissement de la raie: (i) effet de taille. (ii) effet de micro-contrainte. Dans le premier cas, l'élargissement de la raie est inversement proportionnelle à la taille des grains en relation avec la formule de Scherrer [5]. Le deuxième effet est dû à la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.) donnant naissance à une distribution de distances réticulaires autour de la distance moyenne $\langle d \rangle$ entraînant alors un élargissement des pics de diffraction. L'analyse microstructurale du matériau consiste en une déconvolution des effets de taille et de micro-contrainte. Les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique.

Etant donné la complexité des diffractogrammes X du composé étudié et afin de tenir compte des effets des micro-contraintes et de l'anisotropie de forme, nous avons utilisé le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) pour affiner les diagrammes obtenus. Il permet une caractérisation structurale, des phases présentes, en calculant les paramètres structuraux tels que la taille des grains et les microcontraintes ainsi qu'une estimation du pourcentage de chaque phase utilisée pour l'affinement. En outre, il prend en considération l'anisotropie de forme et la texture. Avant d'aborder l'analyse par rayons X, il est important de signaler que dans les procédures d'affinements de profil, on a préféré utiliser des fonctions analytiques qui approximative à la fonction pseudo-Voigt, bien adaptée pour décrire le profil de diffraction. En pratique, cette fonction de résolution instrumentale est décrite par les paramètres affinales de la formule de Caglioti [6] :

$$(U, W, V)H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (\text{IV.1})$$

Pour décrire la dépendance angulaire de la largeur du pic, et le paramètre de mélange η . Le paramètre de mélange η qui définit la forme du pic entre les limites gaussiennes ($\eta=0$) et lorentziennes ($\eta=1$) peut aussi varier avec l'angle de diffraction 2θ . Ce paramètre est cependant difficilement interprétable physiquement. Dans la suite du traitement des diffractogrammes les paramètres instrumentaux seront fixés pour les différentes nanoparticules et poudres broyées.

L'affinement Rietveld du diffractogramme de la poudre broyée pendant 1 h, 3 h et 6 h (**Figure IV.4**) est réalisé avec deux phases (i) une phase α -Fer de structure cfc de paramètre cristallin ($a = 0,28664 \pm 0.0004$ nm) et (ii) une phase Se de structure trigonal et des paramètres cristallin ($a = 0.43551 \pm 0.0002$ nm) et ($c = 0.49494 \pm 0.0002$ nm). Les paramètres instrumentaux (asymétrie, U, V, W, η) étant fixes, seuls le paramètre de maille, la taille moyenne des grains et les microcontraintes sont ajustés au cours de l'affinement. La lecture des résultats montre que les intensités des pics sont bien ajustées. Dans le cas des poudres broyées, les intensités des raies diminuent et leur élargissement augmente en fonction du temps de broyage. Dans cette approche, une géométrie sphérique des grains est supposée. La ligne noire qui se trouve au dessous des diffractogrammes correspond à la différence entre la courbe expérimentale et théorique. Le profil de cette ligne (droite) révèle alors le bon ajustement de nos diffractogrammes.

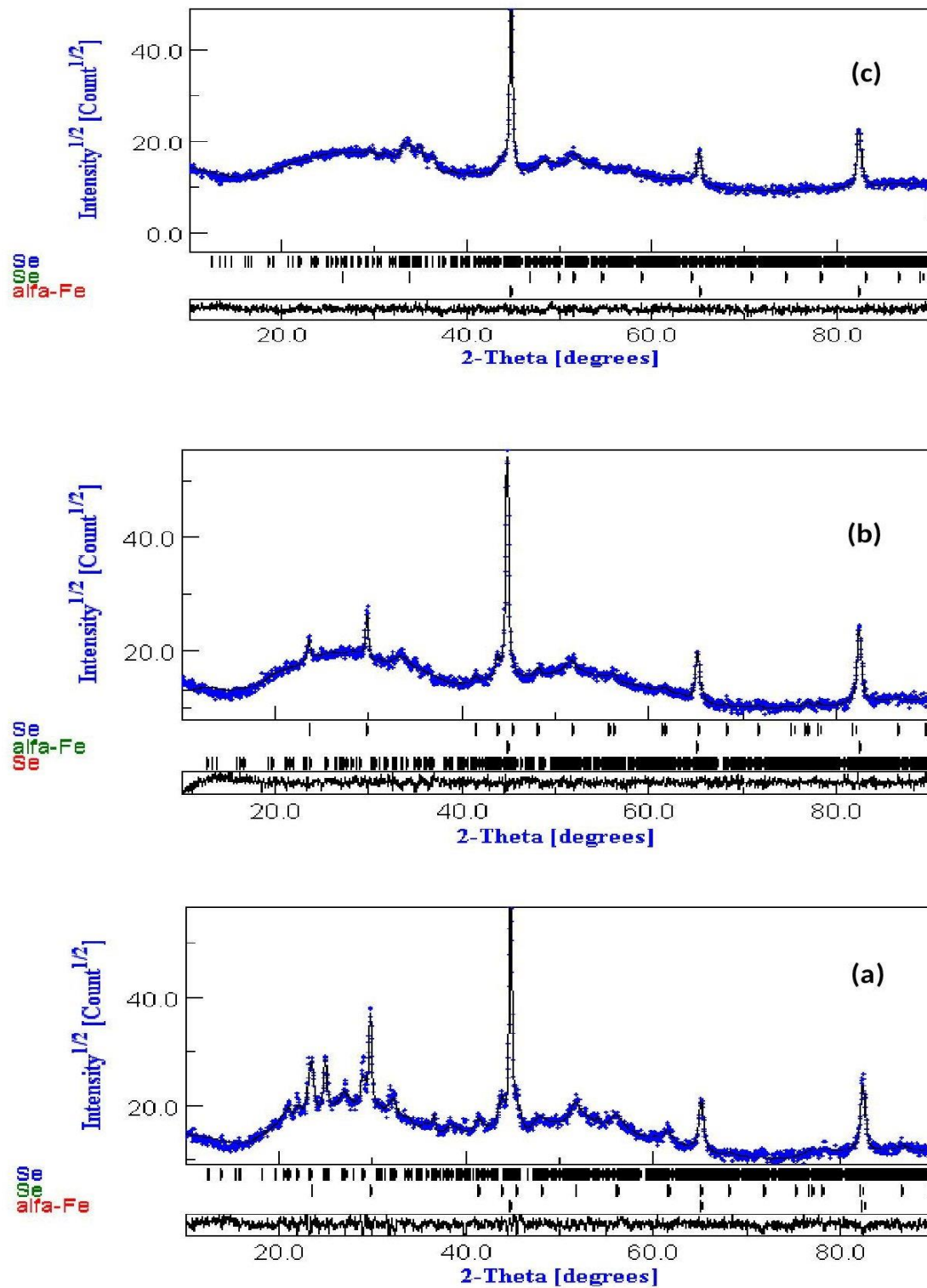


Figure IV.4 : Affinement par MAUD des diffractogrammes de rayons X ; 1h (a) ,3 h (b) et 6 h (c). Points bleus : expérimental, trait noir : calculé.

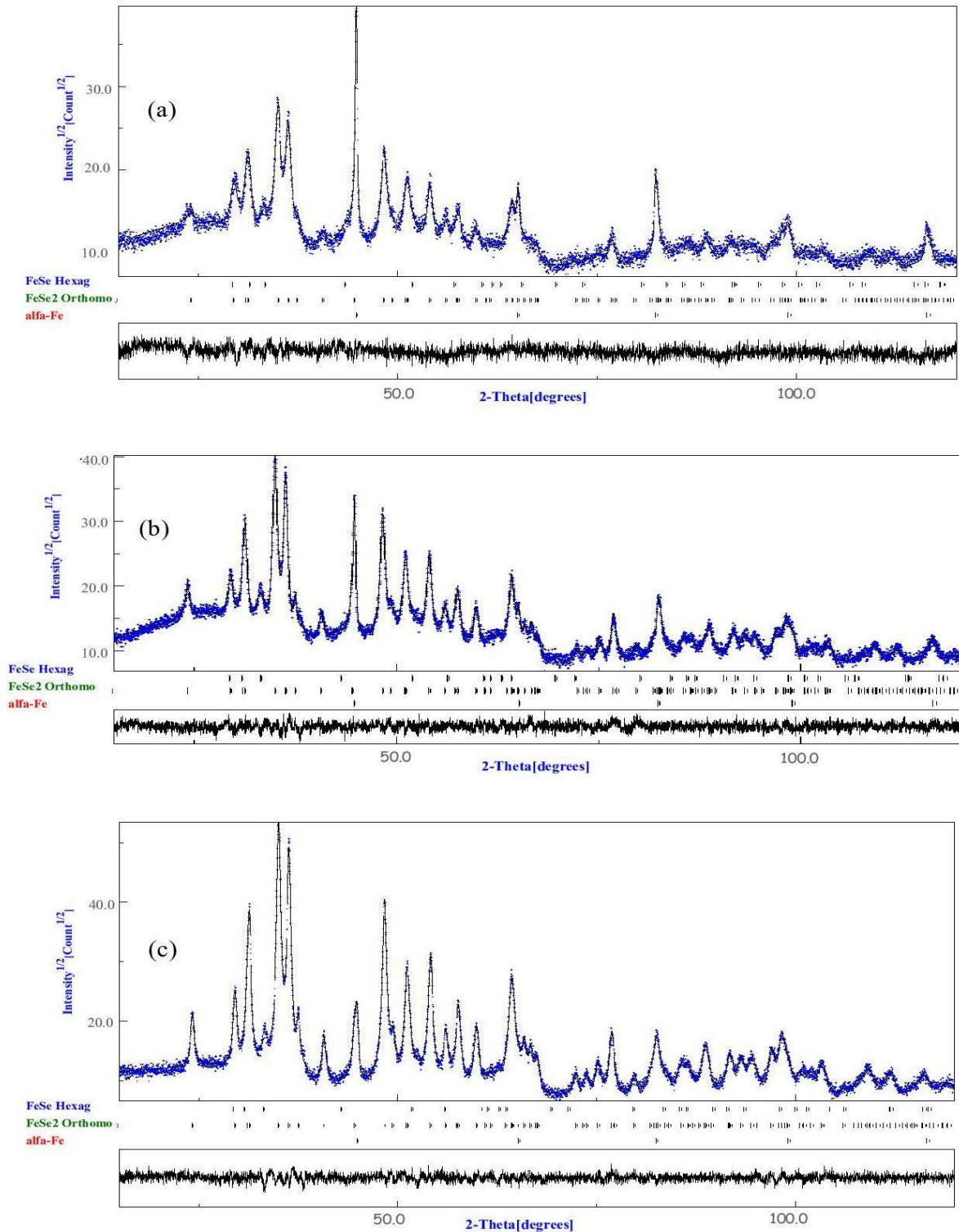


Figure IV.5 : Affinement par MAUD des diffractogrammes de rayons X ; 10 h (a) ,16h (b) et 20 h (c). Points bleus : expérimental, trait noir : calculé.

Dans le système binaire FeSe, différentes phases peuvent être produites lors du broyage mécanique à savoir : FeSe₂, α -FeSe, β -FeSe, et Fe₇Se₈ (diagramme d'équilibre Fe-Se).

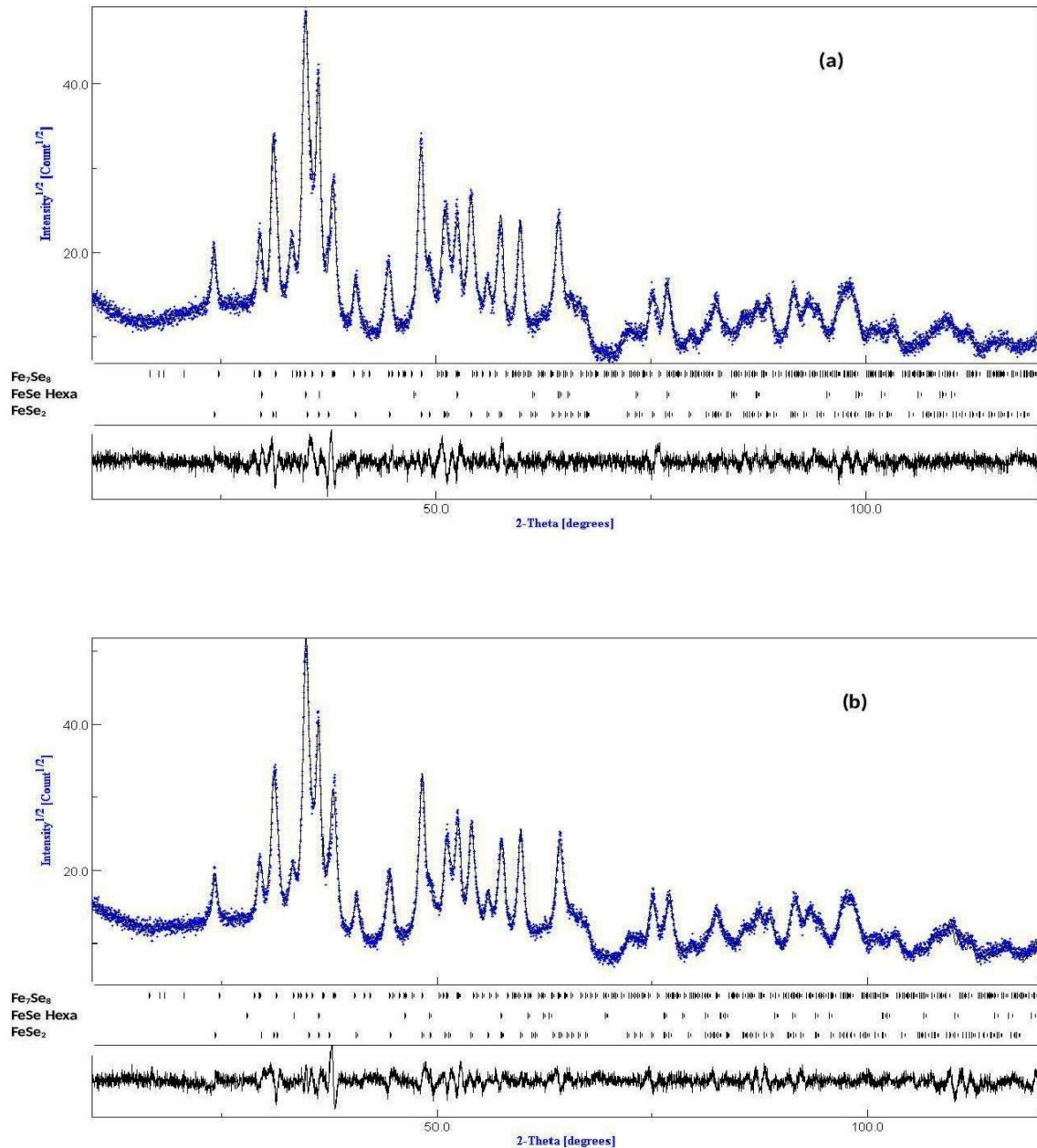


Figure IV.6: Affinement par MAUD des diffractogrammes de rayons X 33h (a) et 52h (b). Points bleus : expérimental, Trait noir : calculé.

Le meilleur affinement Rietveld du spectre de diffraction X de la poudre broyée pendant 10 h, 16 h et 20 h (**Figure IV.5**) a été obtenu par l'introduction de la Ferrossillite (FeSe_2) de structure orthorhombique, β -FeSe de structure hexagonal et fer pur (α -Fe).

Pour 33 et 52 h de broyage, on remarque la disparition totale des pics de diffraction du α -Fe et de nouveaux pics de Bragg émergent. Le meilleur ajustement a été obtenu après l'introduction de la phase Fe_7Se_8 de structure hexagonal (**Figure IV.6**).

Les valeurs des paramètres de maille, la taille des cristallites, les microcontraintes et les phases présentes, issues de l'ajustement de ces diagrammes pour les différents temps de broyage sont données dans le tableau IV.2.

Temps de broyage (h)	phases	paramètres de maille (Å) $\pm 5 \cdot 10^{-4}$			<L> (nm) ± 2	Ref.	< σ^2 > ^{1/2} % ($\pm 10^{-1}$)
		a	b	c			
	Se	4.3709	4.9534			[7-8]	
	Fe	2.8638				[10]	
	FeSe ₂	4.800	5.823	3.662		[9]	
	β -FeSe	3.610		5.870		[11]	
	Fe ₇ Se ₈	7.2438		17.5493			
1	Se	4.3763	4.9627		33		0.2
	Fe	2.8703			45		0.1
3	Se	4.3642	4.9538		18		0.4
	Fe	2.8648			38		0.4
6	Se (amorphe)						
	Fe	2.8714			20		0.6
10	Fe	2.8695			17		0.9
	β -FeSe	3.6007		5.8715	21		0.7
	FeSe ₂	4.8182	5.7920	3.5800	19		1
16	Fe	2.8695			14		1
	β -FeSe	3.6007		5.8637	14		0.8
	FeSe ₂	4.8182	5.7827	3.5660	15.		0.9
20	Fe	2.8616			9		1.1
	β -FeSe	3.7813		5.8634	12		0.9
	FeSe ₂	4.7915	5.7714	3.5630	12		1
33	β -FeSe	3.8022		5.9374	18		1.3
	FeSe ₂	4.7872	5.7810	3.5936	15		1.3
	Fe ₇ Se ₈	7.1245		17.9063	19		1.2
52	β -FeSe	3.6141		5.8453	13		1.6
	FeSe ₂	4.8026	5.7745	3.5937	30		1.5
	Fe ₇ Se ₈	7.2886		17.7007	16		1.4

Tableau IV.2 : Paramètres d'affinement de la poudre de Fe₂₅Se₇₅ en fonction du temps de broyage.

Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs données dans d'autres travaux pour les structures cristallines FeSe₂, β -FeSe et Fe₇Se₈, du composé Fe-Se synthétisé par les techniques : réaction à l'état solide [7], réduction hydrothermale [8], électrodéposition [9] et broyage à haut-énergie [11]. La taille des cristallites moyenne <L> diminue avec l'augmentation du temps de broyage (tableau IV.2), pour atteindre des valeurs minimales après 52 h de broyage environ 29,71 $\pm$ 2 nm, 13,33 $\pm$ 2 nm et 16,07 $\pm$ 2 nm pour les phases FeSe₂, β -FeSe et Fe₇Se₈, respectivement; simultanément, les microdéformations augmentent en raison de l'influence de la déformation plastique.

IV.1.2.1. Proportions relatives des phases

La proportion relative des phases formées durant le broyage du mélange de poudre $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ déduite de l'analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X est illustrée sur la **figure IV.7**. On remarque une diminution du pourcentage de la phase Fe, corrélée à la formation de phases par le processus de l'interdiffusion entre Fe et Se, et puis disparaît complètement à 33 h de broyage, donnant naissance à la phase Fe_7Se_8 avec un taux de l'ordre de (19,22%). La proportion de la phase FeSe_2 augmente de 49 à 75 % après 10 h et 16 h de broyage, respectivement, au-delà de 16 h, elle diminue et puis se stabilise à 33 h de broyage (10%), simultanément le pourcentage de la phase $\beta\text{-FeSe}$ augmente pour atteindre une valeur maximale d'environ 67 % puis elle diminue jusqu'à une valeur de l'ordre de 27 %, après 52 h de broyage.

La variation des proportions relatives des phases reflète plusieurs phénomènes à savoir, le mélange des poudres élémentaires, compétition entre fracture-soudage et le phénomène de diffusion et évidemment la formation des phases.

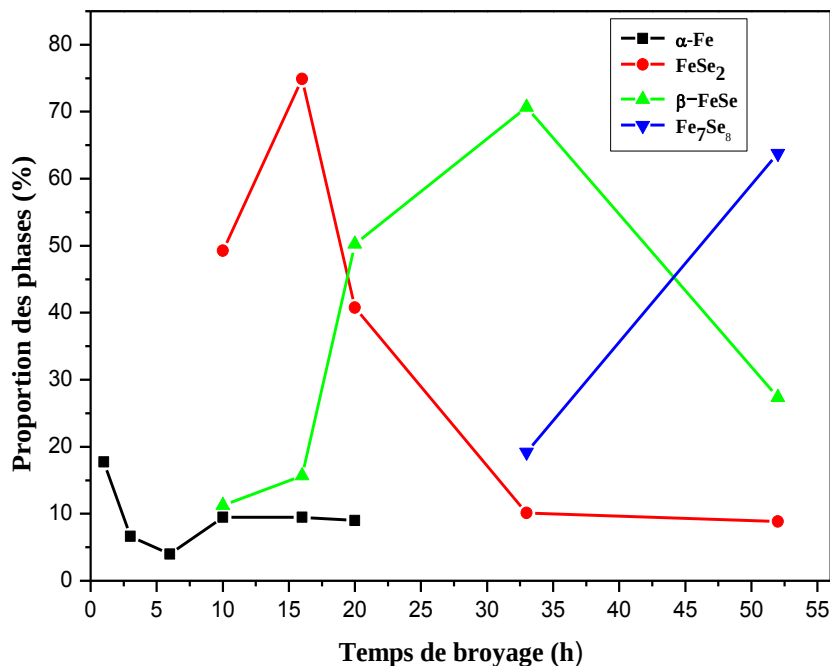


Figure IV.7: Evolution des pourcentages volumiques des phases en fonction du temps de broyage

IV.1.3. Analyse Différentielle Calorimétrique (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (aluminium comme notre cas, mais peut aussi être de l'air). Elle permet de déterminer les transitions de phase : la température de transition vitreuse (T_g), les températures de fusion et recristallisation, les enthalpies de réaction, vérifier les processus de décomposition des phases.

Les thermogrammes (DSC) du composé $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ faits sur un appareil DSC 822 de Mettler Toledo, dans le domaine de températures (30-600°C) avec une vitesse de montée de 10°C/min et sous une atmosphère d'argon. **La figure. IV.8** illustre les thermogrammes (DSC) après différent temps de broyage. Elle montre le développement du comportement thermique de l'échantillon, qui est en bon accord avec le changement structural détecté par les mesures de diffraction (DRX). Un pic exothermique est observé autour de 99,01 °C pour les temps de broyage 6, 10 et 20 h, dû à la recristallisation de la phase Se amorphe.

On remarque une variation de l'intensité et de la largeur du pic avec le temps de broyage, ce qui indique que l'environnement chimique a été changé par broyage. Cependant, le processus de recristallisation de Se amorphe, révélé par DRX, est en bon accord avec d'autres résultats de recherche [12,15]. Les thermogrammes (DSC) montrent un pic endothermique situé à environ 223 °C, pour les temps 6, 10 et 20 h, est attribué à la fusion du sélénium trigonal, sachant que la température de fusion du sélénium est 221°C. L'étude de la cinétique de formation du sélénium amorphe [16] (J.C de Lima et al), par broyage à haut-énergie, révèle un pic endothermique autour de 46 °C, indiquant la température de transition vitreuse (T_g) et aussi deux pics situés à 97 et 220 °C, attribués à la cristallisation de la phase amorphe et à la température de fusion, respectivement. Ces résultats ont été également confirmés par d'autres groupes de recherche (Xia et al. [12], Zhang et al [17] et A.A Elabbar et al. [18]).

Par intégrale des spectres de (DSC), on peut obtenir le changement d'enthalpie due à la cristallisation et à la fusion. La variation de l'enthalpie de cristallisation pour les différents temps de broyage est 5,16 g J⁻¹ (3 h), 12,81 g J⁻¹ (10 h) et 6.01 J g⁻¹ (20 h).

Pour 20 h de broyage, l'enthalpie de fusion de sélénium est de l'ordre de 43,49 g J⁻¹, et pour 6 h, elle est à environ de 66,2 g J⁻¹. Cette diminution est probablement associée à des modifications intervenues sur l'environnement chimique de Se en raison du processus de broyage, ces valeurs sont en accord avec ceux rapportés par J.C de Lima et al. [16] et Fan et al. [19] pour le sélénium élaboré par broyage à haut-énergie.

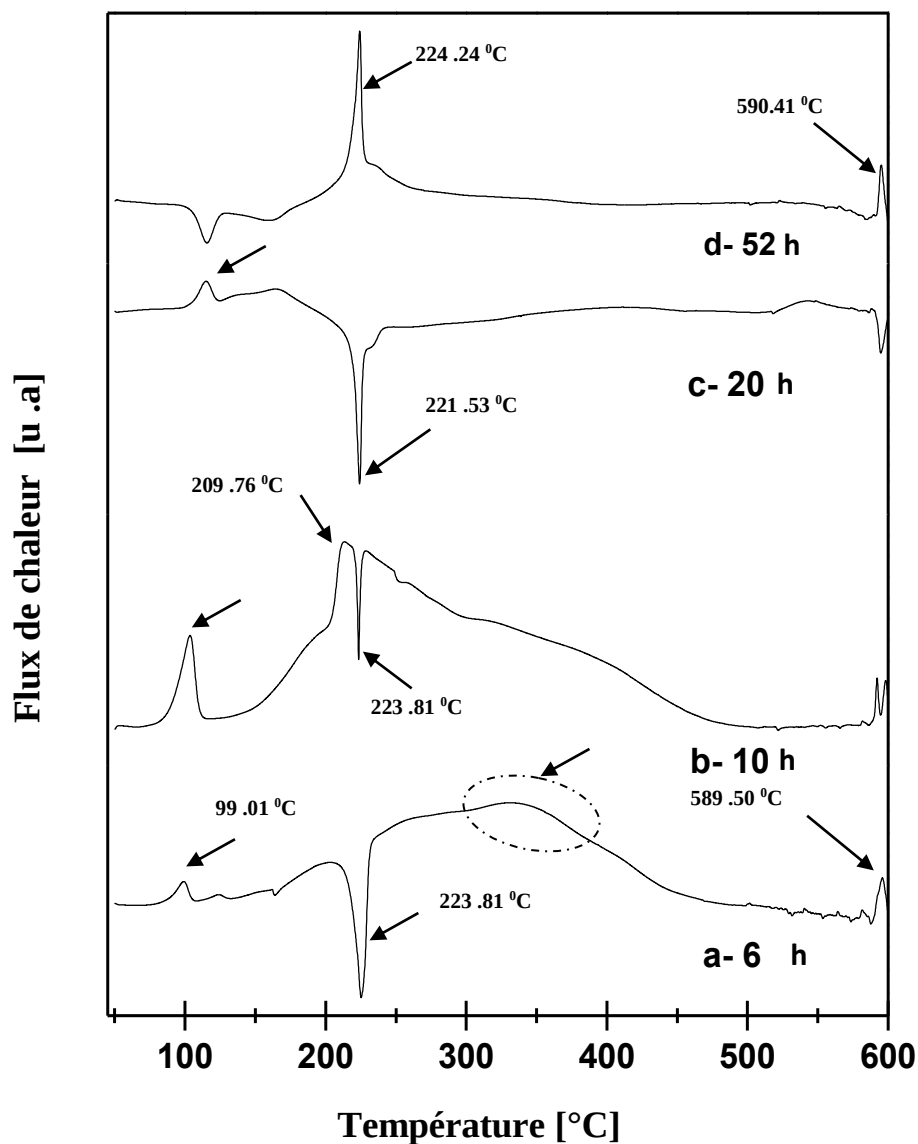


Figure IV.8 : Courbes DSC du composé $Fe_{25}Se_{75}$ après différent temps de broyage.

Le spectre de DSC correspondant à 6 h de broyage montre un large pic exothermique entre 300 °C et 400 °C, et comme l'analyse par DRX correspondant à ce temps de broyage, ne montrant aucune apparition de nouvelles phases, ceci peut-être attribué à la relaxation structurelle des régions nanométriques α -Fe, comme l'a indiqué C.E.M Campos et al. [1]. La courbe DSC, montre aussi un pic exothermique autour de 589 °C, attribué au changement de l'environnement chimique par broyage. Après 10 h de broyage, deux pics

exothermiques sont observés, le premier, un large pic entre 150°C et 210 °C attribué à la formation de la phase FeSe₂, et le deuxième à 590 °C, indiquant que le Fe résiduel et Se continuent à réagir pour produire la phase β -FeSe [20]. Après 20 heures de broyage, le thermogramme montre un pic endothermique à 595 °C, et selon le diagramme de phase Fe-Se, ce pic peut être attribué à la décomposition péritectique de la phase FeSe₂.

Pour l'échantillon broyé 52 h, la courbe DSC montre trois pics, deux pics exothermiques, à environ 224°C (température de fusion du sélénium) et à 590 °C, et selon les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, le premier pic est associé à la relaxation structurale ou à la disparition de la phase FeSe₂, tandis que le second est dû à la croissance ou à la relaxation des phases β -FeSe et Fe₇Se₈ [1], et un pic endothermique situé à environ 115 °C, ce dernier est situé dans la plage des températures de cristallisation de sélénium trigonal amorphe. Ces résultats sont cohérents aux travaux de X. Li et al. [12] et J.C Grivel et al. [20].

Les transformations de phase pour les différents temps de broyage sont résumées dans le tableau IV.III.

Températures (°C)	Transformation de phase
99.01	Cristallisation du sélénium amorphe Se
209	Formation de FeSe ₂
223.81	Fusion de Se
> 500	Formation de phases Fe ₇ Se ₈ et β -FeSe

Tableau IV.3. : Températures caractéristiques de transformation de phases du mélange Fe₂₅Se₇₅

❖ Système Fe₇₅Se₂₅

IV.2.1. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

❖ Etude morphologique

La **figure IV.9** montre l'évolution morphologique des poudres Fe₇₅Se₂₅ en fonction du temps de broyage. Le MEB permet d'étudier la morphologie des particules de poudres, lors du broyage mécanique haute énergie, à travers l'évolution progressive de la taille et la forme des particules broyées.

Au cours du processus de broyage, les particules de poudres, prises entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fractures et de soudage. Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules. Ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille résulte de la compétition entre ces deux phénomènes. Ce type de comportement est en bon accord avec d'autres travaux [21-22] qui ont montré que dans les premières étapes de la mécanosynthèse, les particules de poudre sont aplaties à cause de nombreux impacts de type bille – particules – billes ou bille – particule – parois de jarre.

Les images montrent, pour la poudre de départ, un mélange des poudres de fer et de sélénium, comme il est illustré dans la **figure IV.9**, les particules de fer et de Sélénium sont alors sous forme sphérique. Le grossissement des particules de poudre a été observé à partir de la première heure du broyage ce qui indique que le phénomène de soudage à froid est dominant. On remarque aussi la présence de quelques agglomérats composés de petites particules. On constate aussi l'existence des particules de différentes tailles. Avec la poursuite du broyage (6 h), leur taille ne fait qu'augmenter. Cette augmentation est liée probablement à la ductilité des poudres broyées. Après 33 h de broyage, un affinement de la taille des particules et une distribution plus ou moins homogène sont observés. Cette dernière est due à l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage et la formation d'un mélange de FeSe. L'homogénéité des poudres broyées longtemps est confirmée aussi par la référence [23].

Généralement, le broyage de mélanges ductile-ductile mène à une structure lamellaire. Cette structure favorise le contact des surfaces et, ainsi la diffusion interfaciale pendant les premiers temps de broyage. Au cours des broyages prolongés, les particules de poudres subissent de fortes déformations suite aux chocs répétés bille-poudre-bille et bille poudre-paroi-de-la-jarre

induisant ainsi des séquences de fracture et soudage à froid. La taille des particules dépend de la compétition entre ces deux processus.

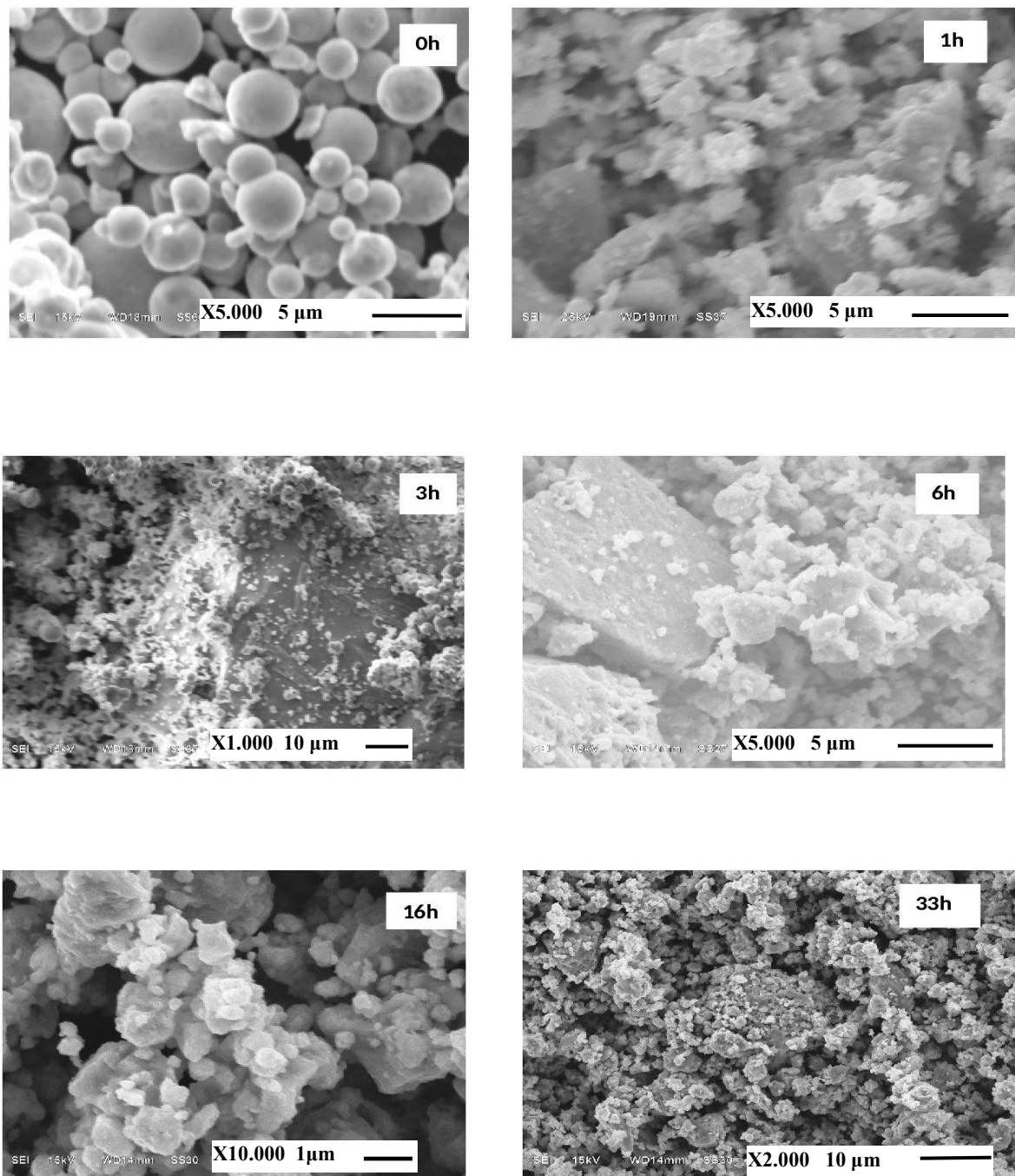


Figure IV.9 : Evolution morphologique des particules du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ broyé pendant différent temps de broyage.

❖ Analyse chimique

La figure IV.10 montre une analyse typique par EDS des particules du mélange $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ après 1, 6 et 16 h de broyage.

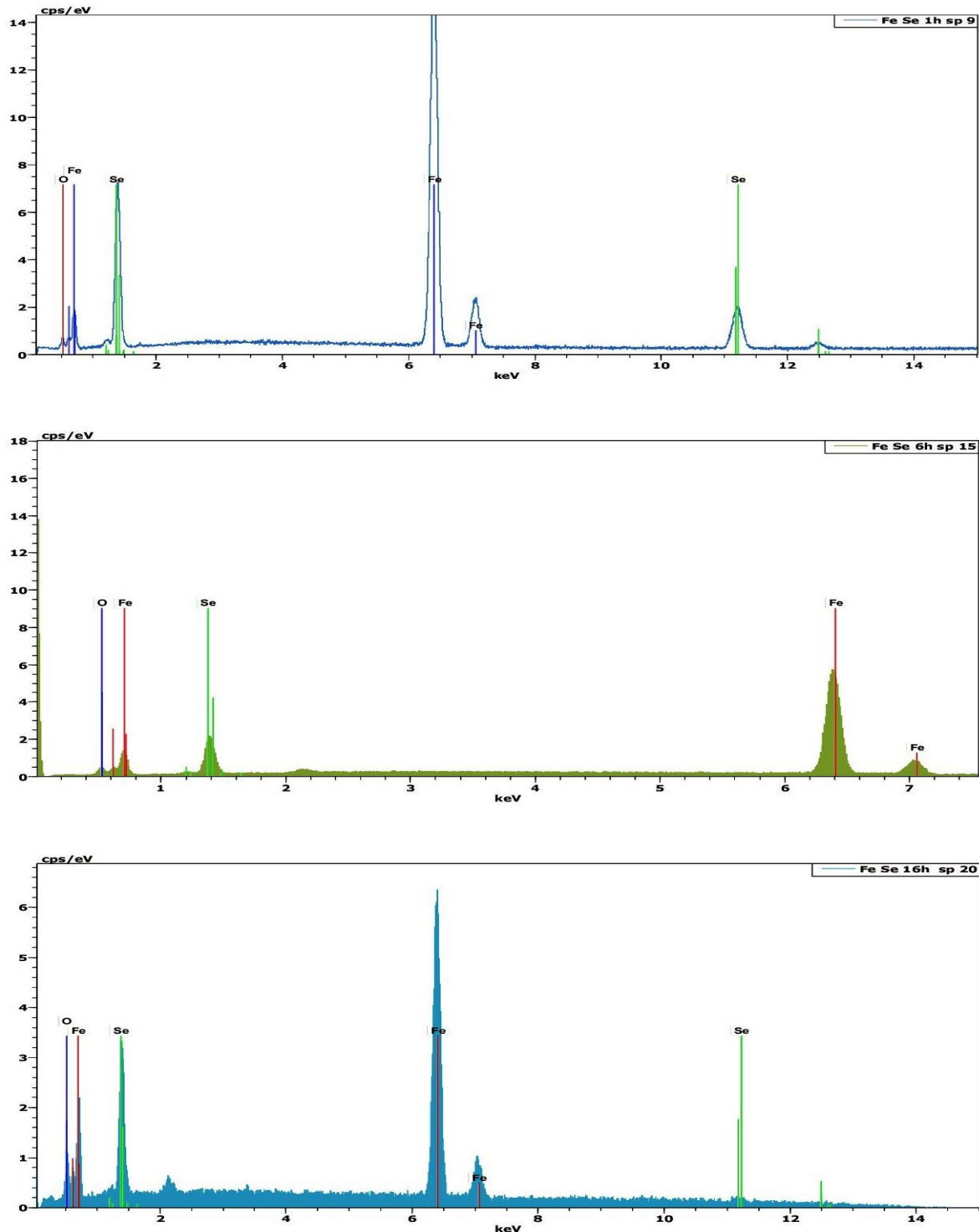


Figure IV.10: Spectres d'analyse quantitative par EDS de la poudre du mélange $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ après 1, 6 et 16 h de broyage.

Elle montre la présence des éléments des poudres initiales (Fe et Se) avec du Fe comme composant majoritaire de la matrice. On remarque une présence de l'oxygène de l'ordre de (3.89 à 8.41% atomique) que l'on peut attribuer à une oxydation en surface et aussi à l'oxygène présent dans l'atmosphère emprisonné entre les particules. Cette observation est en bon accord avec la cartographie de distribution des éléments (**Figure IV.11**). La teneur du O dépend du temps de broyage et de la température atteinte dans la jarre. Nous remarquons aussi qu'aucune contamination par les outils de broyage n'a été révélée.

Temps de broyage	Fe % atomique	Se % atomique	O % atomique
1h	60.91	32.16	6.93
6 h	79.42	16.70	3.89
16 h	74.66	16.94	8.41

Tableau IV.4 : La composition des particules analysées après 1,6 et 16 h de broyage.

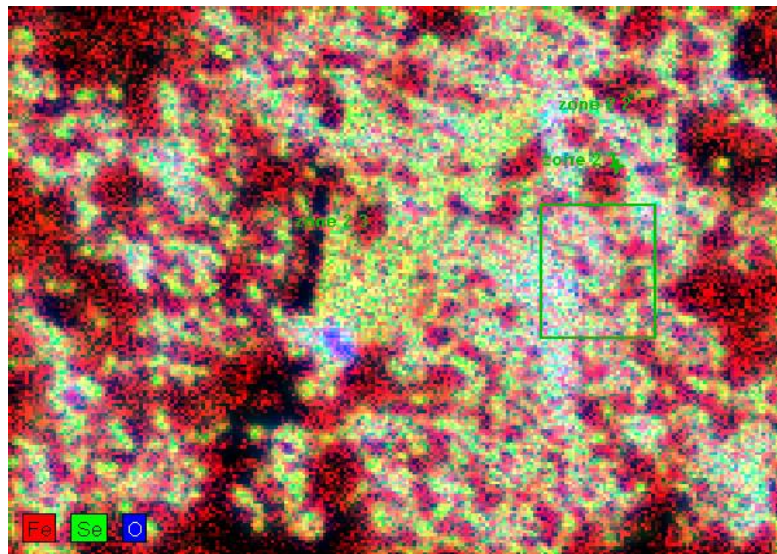


Figure IV.11 : Cartographie de la distribution des éléments Fe, Se et O après 16 h de broyage.

IV.2.2. Etude par diffraction de rayons X

L'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$, en fonction du temps de broyage, enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 10$ à 120° est illustrée dans la **figure IV.12**.

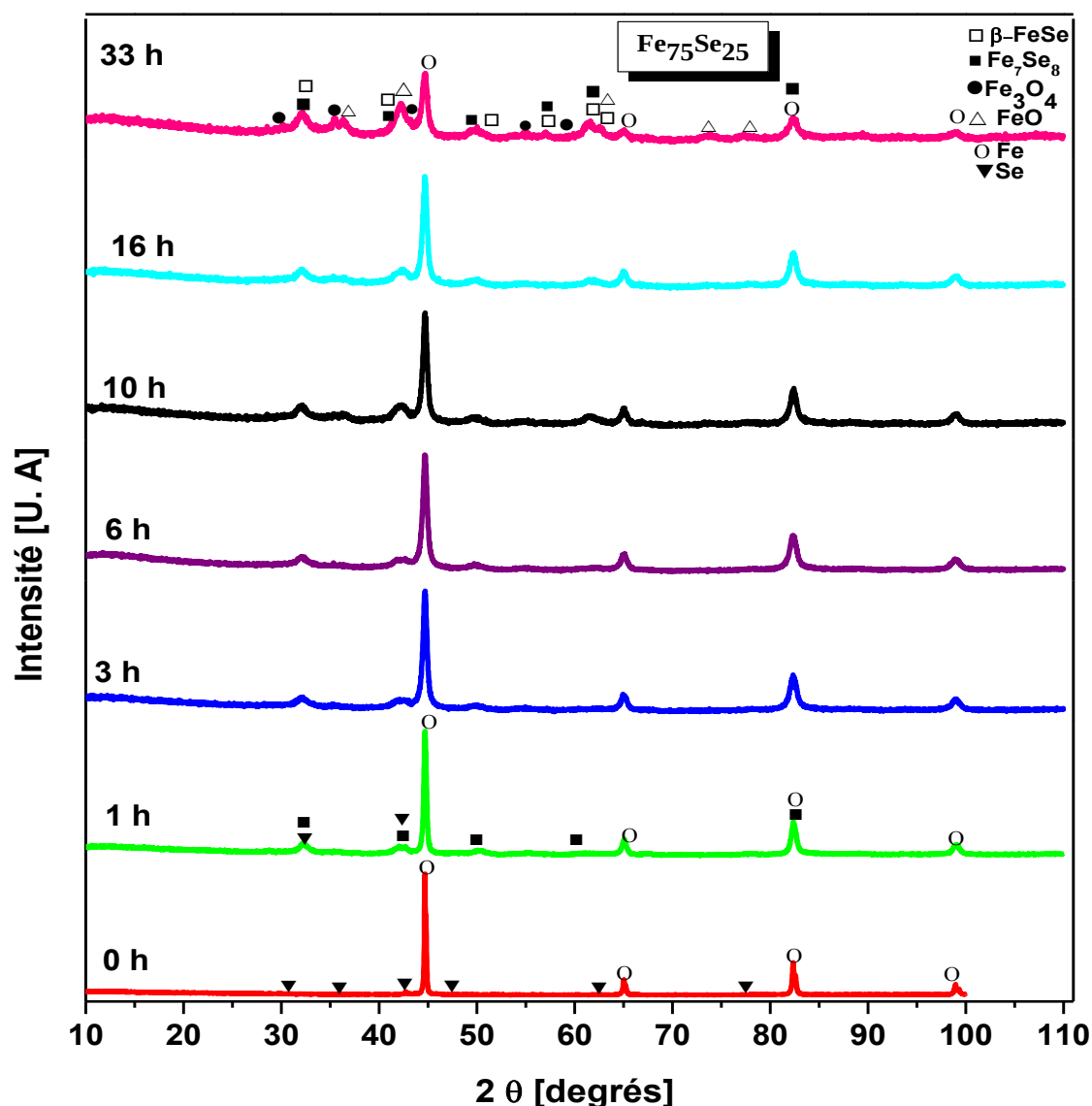


Figure IV.12 : Diffractogrammes de rayons X du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ en fonction du temps de broyage

Lors du broyage, les particules de poudre, subissent des déformations plastiques sévères produisant des défauts dans le réseau cristallin. Un affinement des cristallites accompagné par la création de champs de microcontraintes est alors produit. Ces défauts sont aussi susceptibles de distordre le réseau cristallin et d'entraîner alors une modification des distances inter-réticulaires d_{hkl} , et par conséquent, une variation du paramètre de maille. Ce comportement est caractéristique des poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie.

Nous avons utilisé un programme d'affinement basé sur la méthode de Rietveld (programme Maud) dont l'objectif est d'identifier les phases présentes dans les échantillons

ainsi que les paramètres microstructuraux tel que les paramètres de mailles, la taille des cristallites et les microdéformations. Le diagramme de diffraction de rayons X de la poudre initiale (**Figure IV.13**) montre les pics de diffraction de Bragg correspondant aux éléments purs: α -Fe de structure cc et de paramètre cristallin $a = 0,28664$ nm et Se trigonal ($a = 0,4355$ nm et $c = 0,4948$ nm).

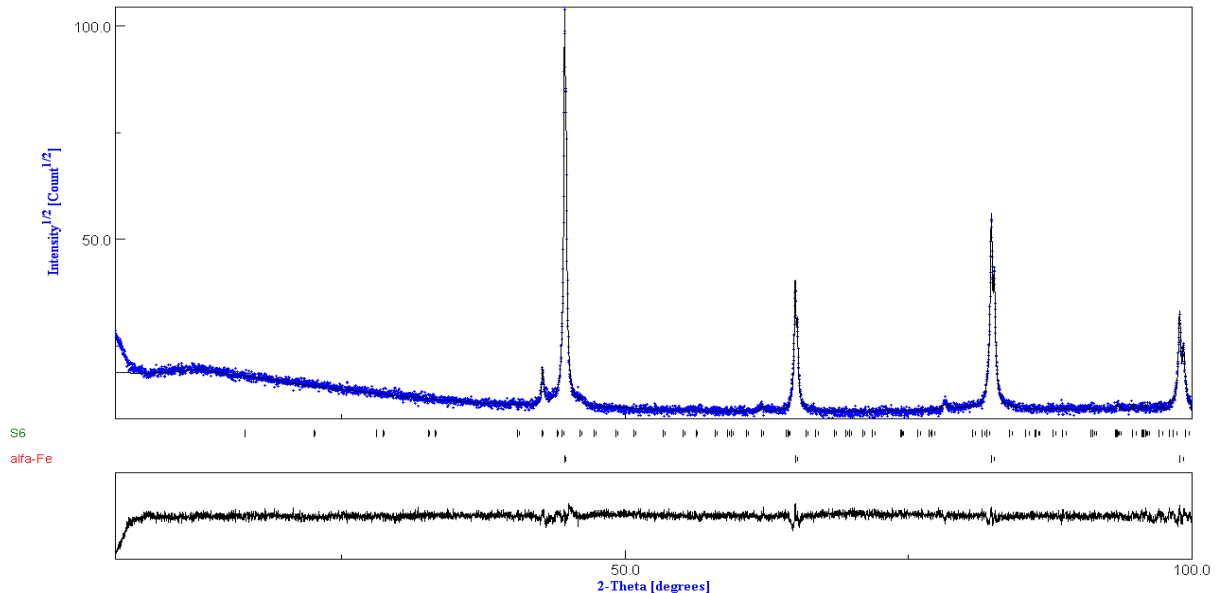


Figure IV.13 : Affinement par MAUD de diffractogramme de rayons X de la poudre $Fe_{75}Se_{25}$ avant broyage.

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, le diffractogramme de RX montre un élargissement des pics de diffraction, un léger déplacement, une diminution de l'intensité des pics et une augmentation de l'intensité du bruit de fond. L'élargissement des pics de diffraction indique une diminution de la taille effective des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations. En revanche, la diminution de leur intensité et l'augmentation de l'intensité du bruit de fond sont principalement liées à l'augmentation de la concentration de lacunes. Quant au déplacement des pics de diffraction, il peut être dû à une augmentation du paramètre de maille et/ou à l'existence de défauts cristallins. 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 lors du processus de broyage. Les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique.

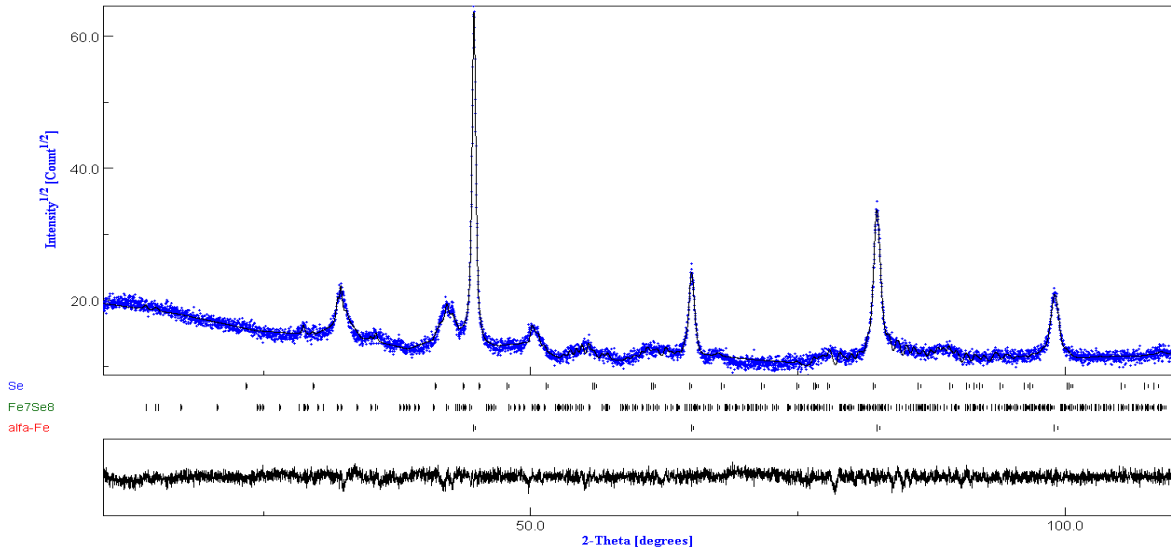


Figure IV.14 : Affinement de diffractogramme de rayons X du mélange de poudres $Fe_{75}Se_{25}$ broyé 1h.

Lors du processus de broyage, la création de défauts cristallins augmente la mobilité atomique dans la poudre, ce qui facilite l'interdiffusion. L'affinement Rietveld de la poudre broyée 1 h (**Figure IV.14**) est obtenu avec trois phases: (i) une phase Fe_7Se_8 minoritaire, (ii) la phase α -Fe prédominante avec un pourcentage volumique d'environ 76%, de paramètres cristallins ($a = 0.2865 \pm 0.0005$) nm et (iii) une phase trigonal Se. Après 3 h de broyage, l'affinement Rietveld (**Figure IV.15**) est réalisé avec deux phases Fe_7Se_8 et α -Fe.

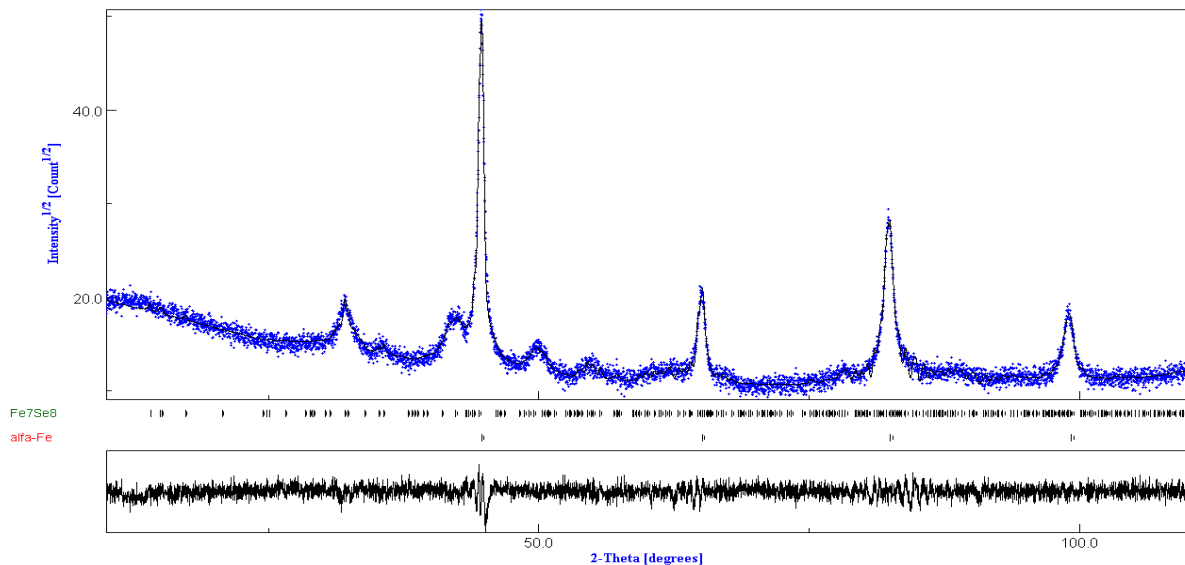


Figure IV.15 : Affinement Rietveld de diffractogramme de rayons X de mélange $Fe_{75}Se_{25}$ après 3 h de broyage.

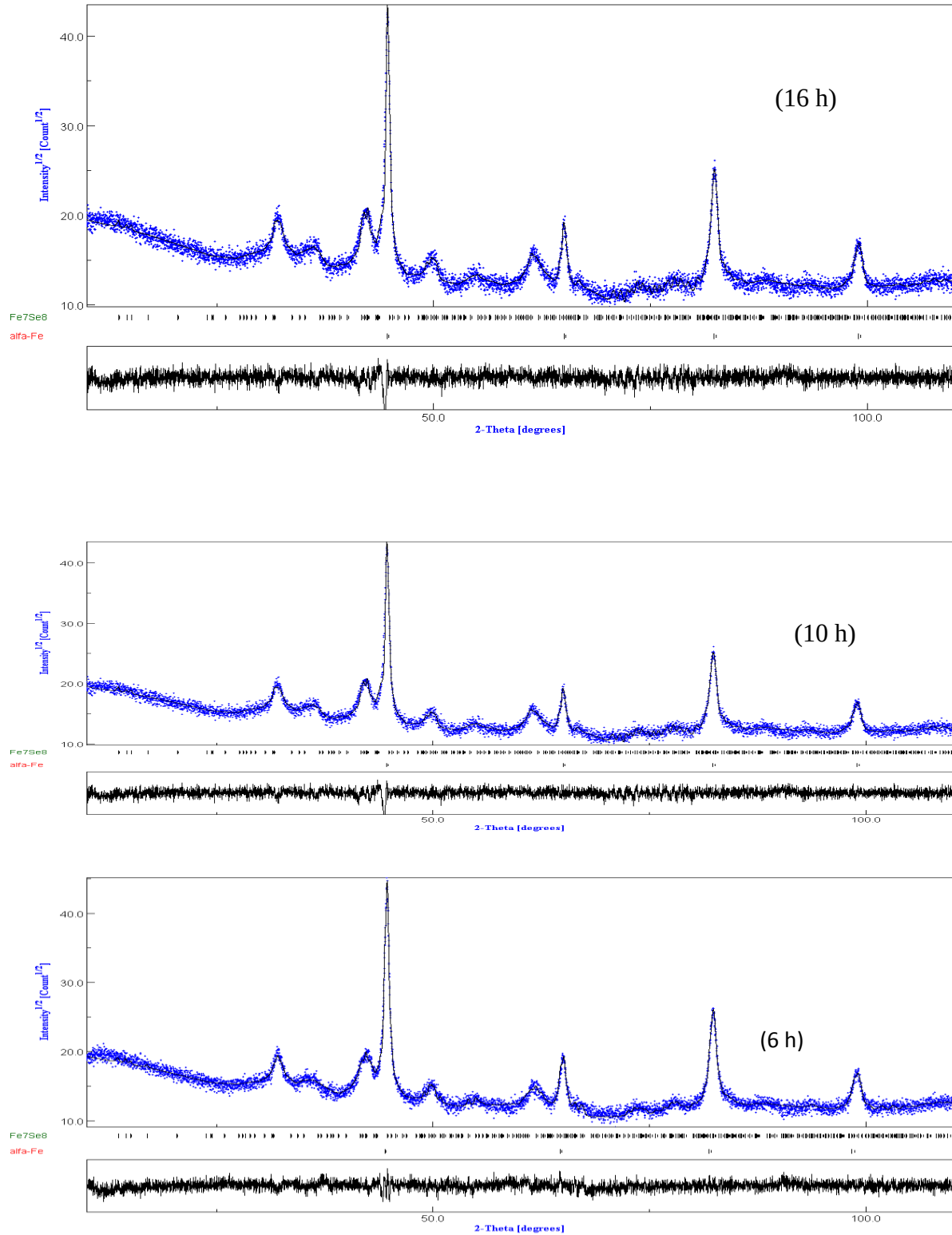


Figure IV.16 : Affinements par MAUD des diffractogrammes de rayons X du mélange des poudres $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ à différent temps de broyage.

Pour les temps de broyage 6, 10 et 16 h, les diffractogrammes de rayons X sont presque identiques (**Figure IV.16**) et la progression du processus de broyage s'accompagne par l'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leur intensité révélant le caractère

nanométrique de la poudre, on remarque aussi la disparition totale des pics de la phase trigonal de Sélénium. L'interdiffusion des atomes de fer et de sélénium après 16 h de broyage mène à la formation de la phase Fe_7Se_8 nanométrique, en présence du fer- α . Pour l'échantillon broyé 33 h, Il est observé l'apparition de nouveaux pics de diffraction suite à la formation d'autres phases, le meilleur affinement est obtenu avec le modèle anisotrope qui tient compte du profil intégral des pics de diffraction dû à l'anisotropie de forme et de la taille des cristallites comme le montre la **figure IV.17**. On remarque également une augmentation importante de l'intensité des pics de diffraction de la phase Fe_7Se_8 . Une phase type $\beta\text{-FeSe}$ caractérisée par une taille des grains nanométrique avec un pourcentage d'environ 10% a été également introduite, le diffractogramme RX révèle aussi l'apparition des oxydes de fer (Fe_3O_4 et FeO) en présence de la phase $\alpha\text{-Fe}$. La formation des oxydes de fer, est probablement due à l'augmentation du temps de broyage, provoquant ainsi le chauffage des jarres favorisant l'oxydation.

L'existence du fer- α , avec un taux de l'ordre de 60% après 60 h de broyage de la poudre FeSe élaborée à l'aide d'un Spex 8000 Shaker, a été confirmée par C.E.M. Campos et al [24]. Ces résultats (obtenus par MAUD) sont en bon accord avec ceux traités par le logiciel d'analyse High Score (**Figure IV.18**).

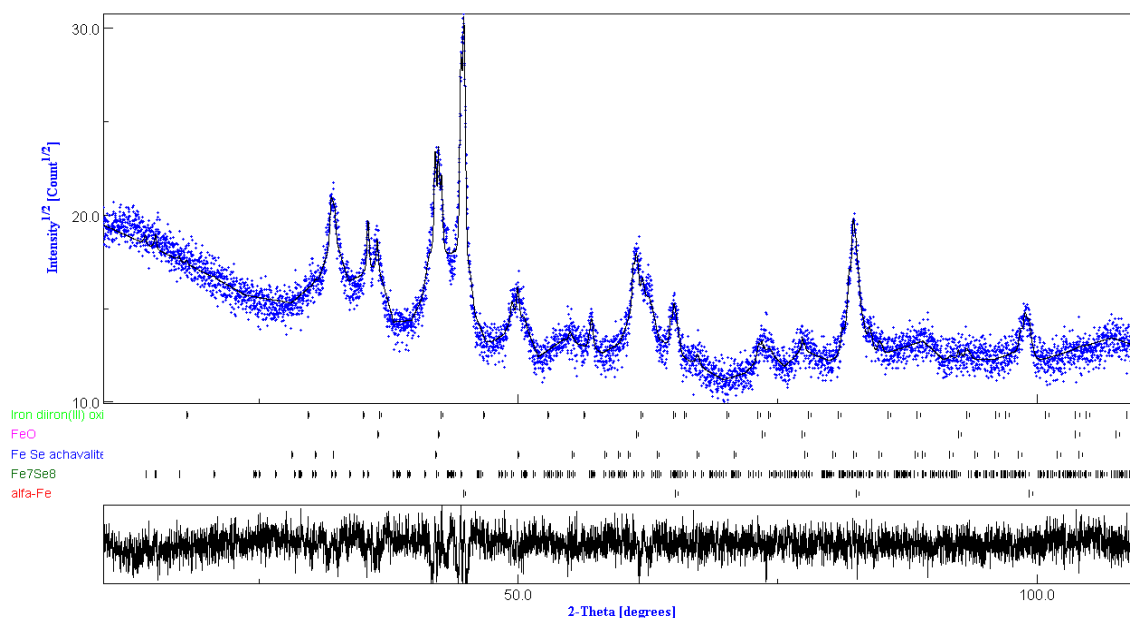
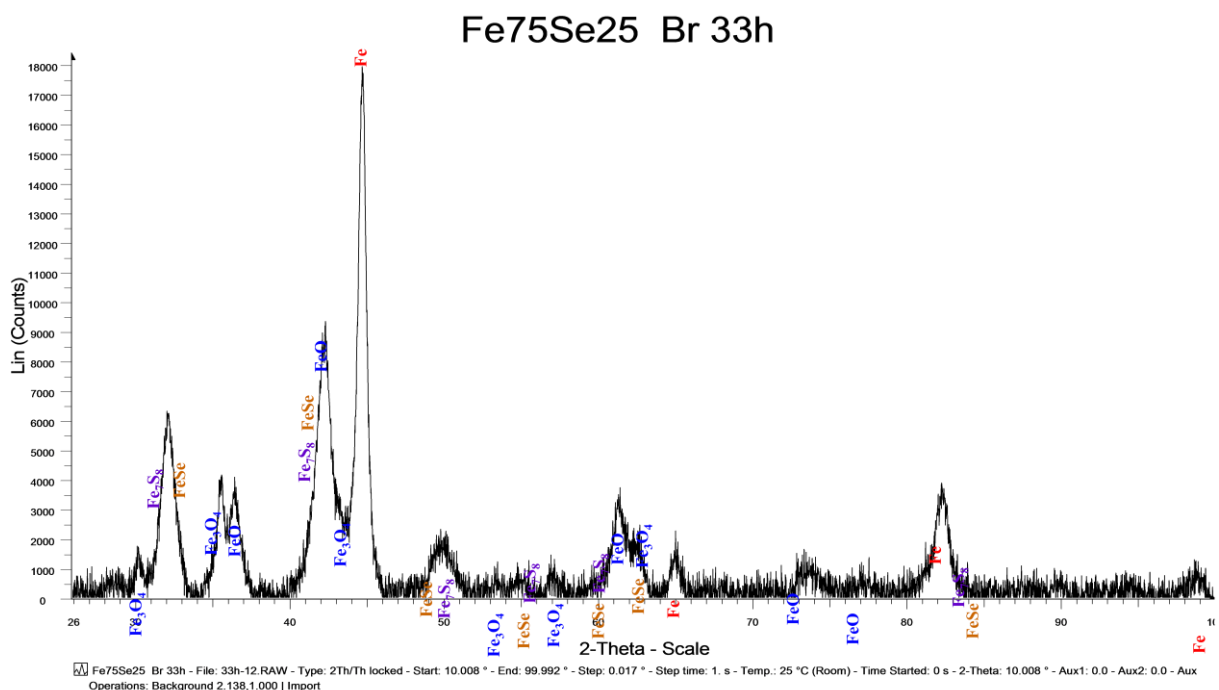


Figure IV.17 : Affinement par MAUD de diffractogramme de rayons X de $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ après 33 h de broyage.



99

Les défauts emmagasinés dans le mélange constituent des chemins préférés pour la diffusion des atomes solutés et, par conséquent, accélèrent la diffusion même à température ambiante. D'après la littérature, la température atteinte lors du broyage des métaux ne dépasse pas 350°C. Cette température n'est pas suffisante pour activer la diffusion. Ceci met en évidence le rôle important des défauts pour les transformations de phases produites durant le broyage mécanique. En effet, il a été montré expérimentalement et théoriquement que le broyage mécanique haute énergie augmente la diffusivité des éléments à travers la création de nombreux défauts cristallins [25-26].

IV.2.2.1. Proportions relatives des phases

La proportion relative des phases formées durant le broyage du mélange de poudre $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$, est déduite de l'analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X (**Figure IV.19**). La diminution rapide du pourcentage de la phase $\alpha\text{-Fe}$ qui passe de 75 à 41 % entre 1 et 33 h de broyage, respectivement, corrélée à l'augmentation de la proportion de la phase Fe_7Se_8 . Il est à noter que la proportion de la phase Fe reste supérieure à celle de la phase Fe_7Se_8 pendant le broyage.

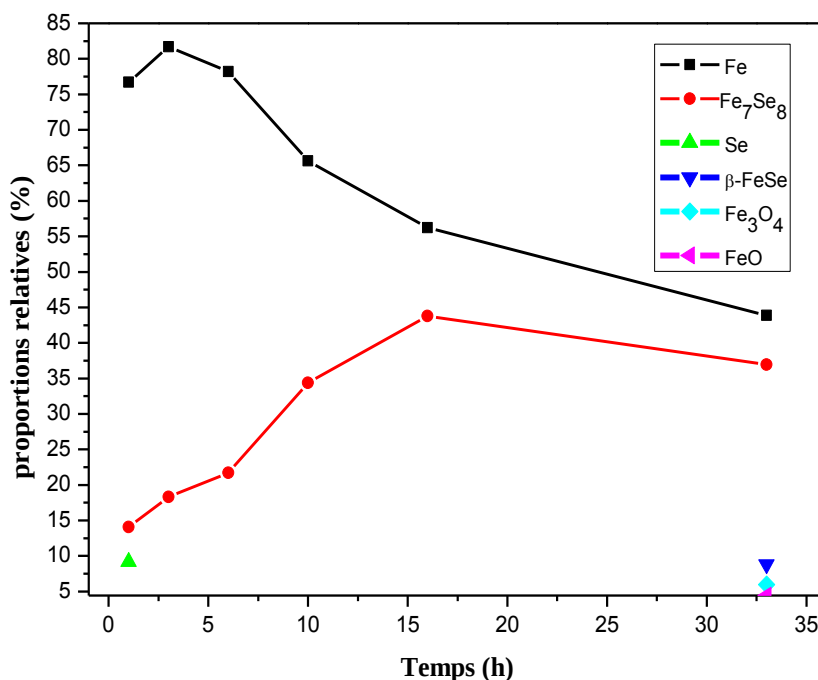


Figure IV.19: Variation des proportions relatives des phases formées, en fonction du temps de broyage.

Les valeurs des paramètres de maille, la taille des cristallites, les microcontraintes et les phases présentes, issues de l'ajustement de ces diagrammes de diffraction de rayons X pour différentes temps de broyage sont données dans le tableau IV.5.

Temps de broyage (h)	phases	paramètres de maille (Å)			<L> (nm) ±5	< σ^2 ^{1/2} % (±10 ⁻¹)	proportion relative (%)
		a(±5.10 ⁻³)	b(±5.10 ⁻³)	c(±5.10 ⁻³)			
1	Se	4.390	4.937		62	0.1	09.20
	Fe	2.865			56	0.1	76.71
	Fe ₇ Se ₈	7.274		17.528	58	0.1	14 .07
3	Fe	2.865			47	0.2	81.71
	Fe ₇ Se ₈	7.246		17.459	50	0.2	18.29
6	Fe	2.866			25	0.3	78.21
	Fe ₇ Se ₈	7.250		17.309	31	0.3	21.69
10	Fe	2.867			15	0.5	65.62
	Fe ₇ Se ₈	7.298		17.521	27	0.4	34.38
16	Fe	2.869			13	0.6	56.22
	Fe ₇ Se ₈	7.472		17.559	18	0.5	43 .78
33	Fe	2.865			07	0.7	43.87
	β-FeSe	3.650	5.866		15	0.6	08.79
	Fe ₇ Se ₈	7.249		17.591	15	0.7	36.96
	Fe ₃ O ₄	8.485			09	0.1	05.95
	Fe O	4.270			12	0.1	04.43

Tableau IV. 5: Paramètres structuraux et microstructuraux du mélange Fe₇₅Se₂₅ élaboré par P7, déduits de l'affinement Rietveld pour différents temps de broyage

IV.2.3.2. Densité de dislocations

Les dislocations, qui sont des défauts linéaires, ont une importance capitale pour les propriétés mécaniques et physiques des matériaux nanocristallins. De plus, elles constituent les chemins préférés de la diffusion des atomes. Leur présence en grande quantité dans les matériaux nanocristallins obtenus par broyage mécanique facilite la formation d'alliages et de solutions solides sursaturées à basse température en accélérant la diffusivité des atomes. Pour les échantillons soumis aux déformations plastiques, la densité des dislocations ρ_D est liée à la taille moyenne des grains, <L>, le taux des microdéformations, < σ^2 >^{1/2} et le vecteur de Burgers b (b = 0,24824 nm pour le Fe pur), par la relation suivante:

$$\rho_D = 2\sqrt{3} \frac{(\sigma^2)^{1/2}}{\langle L \rangle_b} \quad (\text{IV.2})$$

La figure IV.20 montre l'évolution de la densité de dislocations ρ de la phase α -Fe en fonction du temps de broyage, pour le composé $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$. La courbe montre une augmentation légère durant les six premières heures de broyage (région I) avec une valeur d'environ $0.16 \times 10^{16} / \text{m}^2$, suivie d'une augmentation rapide après 33 h de broyage (région II), où la densité de dislocations atteint une valeur de l'ordre de $2.1 \times 10^{16} / \text{m}^2$.

La création de dislocations dans un mélange broyé s'accompagne par la création d'un champ de contraintes autour de ces dislocations et, par conséquent, le mélange est mené vers un état hors équilibre. La densité de dislocations dans les matériaux broyés dépend, d'une part, des conditions de broyage (intensité de broyage et rapport massique poudre/billes), et d'autre part, de la nature du matériau étudié. Les résultats obtenus sont proches à ceux rapportés par S. Thanikaikarasan et al [27], pour le FeSe massifs. Un matériau ductile contient plus de dislocations qu'un matériau fragile.

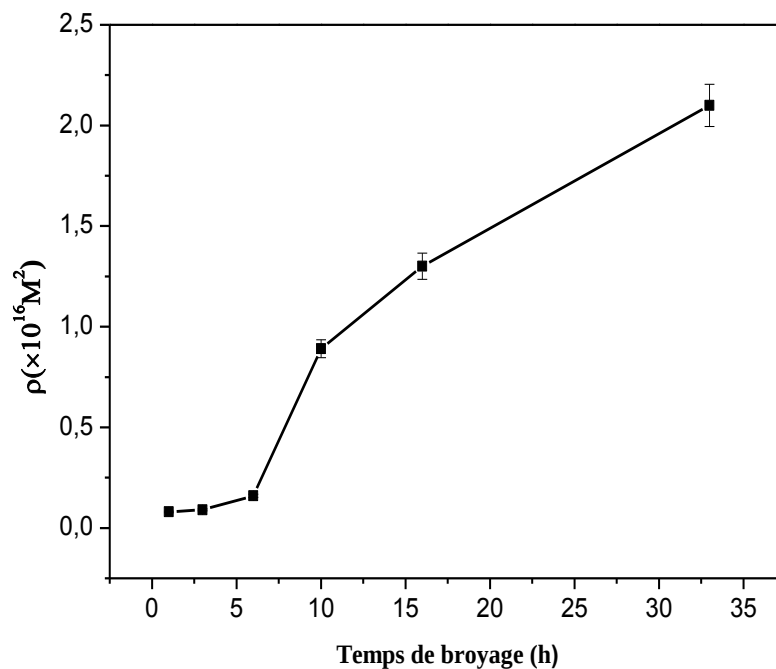


Figure VI.20 : Evolution de la densité de dislocations en fonction du temps broyage.

Les dislocations sont des défauts linéaires responsables de la déformation plastique, plus les matériaux sont déformés, plus ils contiennent de dislocations. Les poudres soumises à des

chocs de la part des outils de broyage, subissent des déformations plastiques sévères produisant ainsi des défauts dans le réseau cristallin en provoquant la création et la propagation de fissures.

IV.2.2.3. Variation de la taille des cristallites $\langle L \rangle$ et du taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$

La variation de la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ en fonction du temps de broyage pour les différentes phases présentes dans nos échantillons, issue des affinements des diffractogrammes est présentée sur la **figure IV.21**. La taille des cristallites diminue rapidement au cours des premières heures de broyage jusqu'à une valeur d'environ 15 nm, puis semble se stabiliser autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 10 nm quand on augmente les temps de broyage.

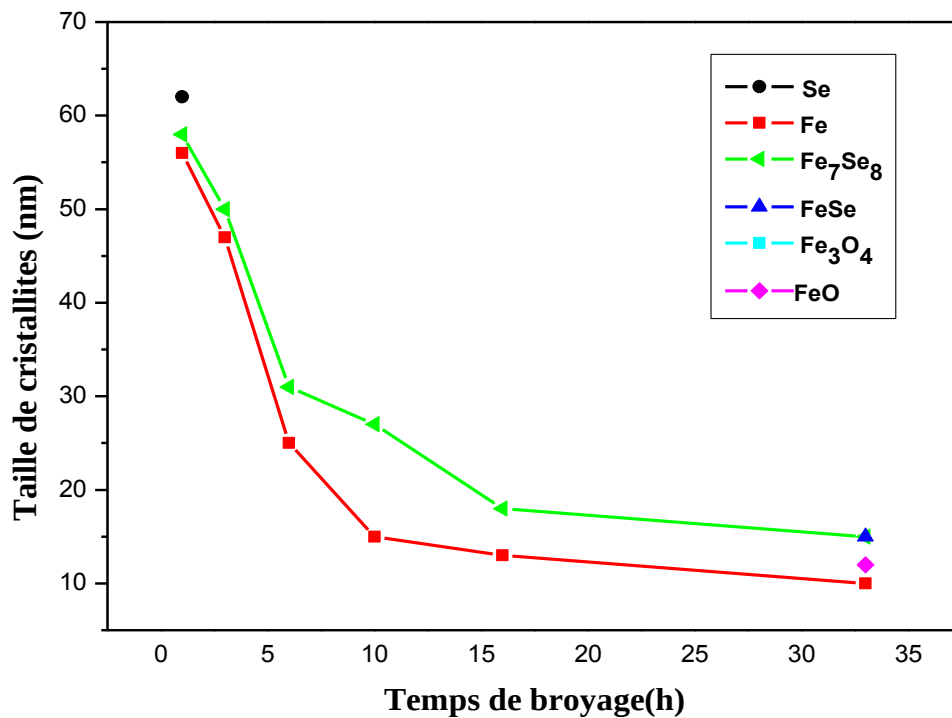


Figure VI.21 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage

Dans les travaux de M. D. Chermahinia et al., R. Hamzaoui et al. et M. Khajepour et al. [28-30] sur les poudres FeCo, FeNi et FeCoSi, la taille finale est respectivement 12, 10 et 13 nm après 36 h de broyage. Ainsi, la taille moyenne des grains (cristallites) obtenue par mécanosynthèse dépend des conditions de broyage à savoir : le type de broyeur, le nombre et le diamètre des billes, le rapport massique poudres/billes, l'intensité de broyage,...

Par contre, les microdéformations ($\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$) varient de la même façon que la taille des cristallites mais inversement (**Figure IV.22**): elles augmentent rapidement au cours des premières heures de broyage et se stabilise autour d'une valeur stationnaire de l'ordre de $(0.7 \pm 0.1)\%$. Djekoun al. [31] ont constaté la même évolution dans les poudres $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$, avec une forte variation au cours des premiers stades de broyage suivie d'une cinétique très lente et une stabilisation.

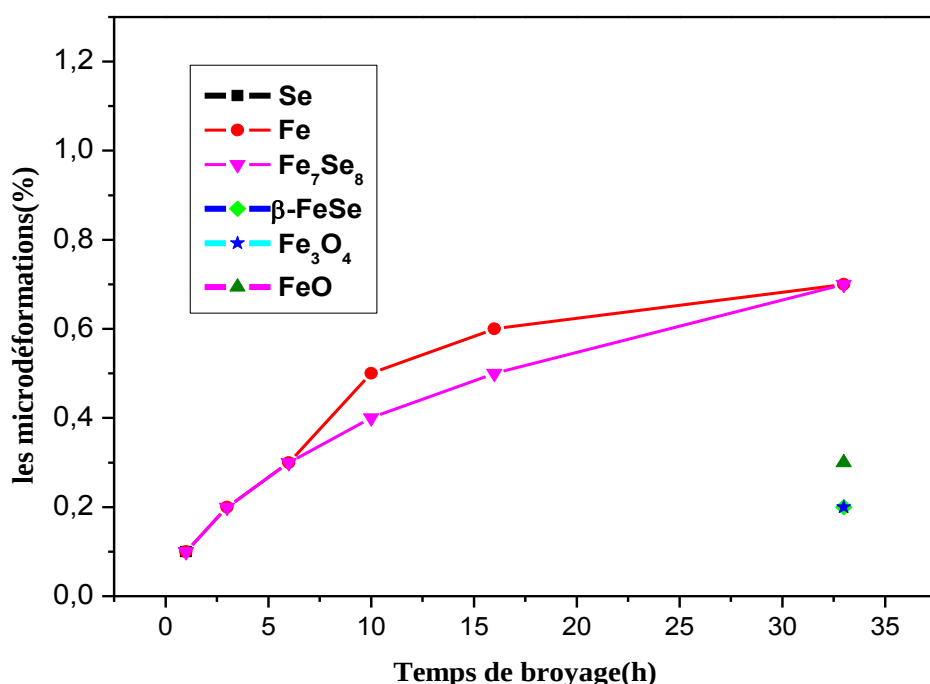


Figure IV.22 : Evolution des microdéformations en fonction de temps de broyage.

IV.2.3. Etude par spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique de sonde locale qui permet une évaluation quantitative des changements de la structure locale et de la composition.

Son principe est basé sur le phénomène de résonance nucléaire et s'applique à des matériaux solides cristallins, amorphes et nanostructurés.

La spectrométrie Mössbauer permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. Elle complète les techniques de diffraction usuelles et apporte d'importantes informations plus particulièrement quand les structures cristallographiques complexes donnent lieu à des diffractogrammes avec des pics

larges qui se chevauchent fortement. Par conséquent, cette technique prend en compte les joints de grains alors qu'ils contribuent au bruit de fond pour la diffraction de rayons X. Les matériaux nanostructurés sont caractérisés par la présence d'une fraction importante d'atomes associés aux zones interfaciales (joints de grain et surfaces des particules). Ces zones interfaciales présentent une faible densité atomique moyenne.

De ce fait, elle a été utilisée pour suivre le mélange des poudres élémentaires Fe et Se, à l'échelle atomique, durant le processus du broyage. En effet, la forme des spectres Mössbauer et les paramètres hyperfins des alliages à base de fer peuvent être affectés non seulement par la présence d'impuretés locales mais, également, par le changement du réseau cristallin à cause de ces impuretés.

IV.2.3.1. Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer

Pour un nanomatériau multiphasés, le spectre expérimental est constitué d'un certain nombre de sous spectres associés aux différentes phases en présence. L'identification des phases, par spectrométrie Mössbauer, se fait par la comparaison des valeurs des paramètres hyperfins (champ hyperfin, B_{hf} , et déplacement isomérique, DI) obtenues, à des valeurs tabulées que l'on peut retrouver dans la littérature.

IV.2.3.2. Spectres Mössbauer

La figure IV.23 présente les spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de poudre $Fe_{75}Se_{25}$ après différents temps de broyage. Le changement significatif de l'allure des spectres Mössbauer avec l'augmentation du temps de broyage, renseigne sur l'état d'avancement du mélange de poudres élémentaires Fe et Se à l'échelle atomique.

On observe l'émergence d'un doublet au centre du spectre Mössbauer dont l'intensité croît avec le temps de broyage. Ce doublet caractérise la transition vers un état paramagnétique.

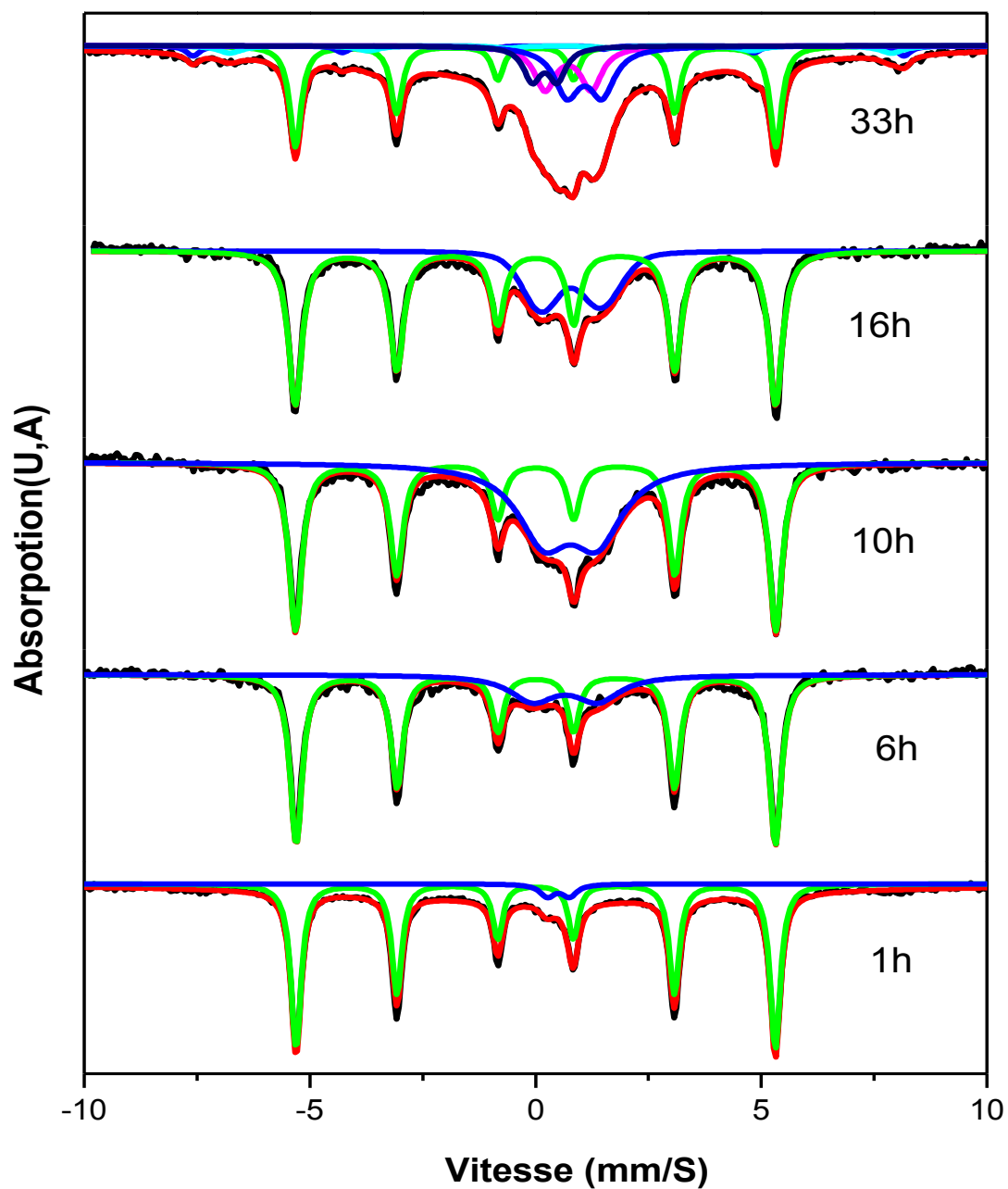


Figure IV.23 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange des poudres $Fe_{75}Se_{25}$ en fonction du temps de broyage.

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 1h (**Figure IV.24**) a été ajusté à l'aide de deux composantes : un sextuplet, magnétique représente α -Fe et un doublet paramagnétique, qui représente 5 % de l'aire totale caractérisé par un $DI = 0,50$ (mm/s), les paramètres hyperfins du doublet sont comparables à ceux de la phase Fe_7Se_8 (tableau IV.6).

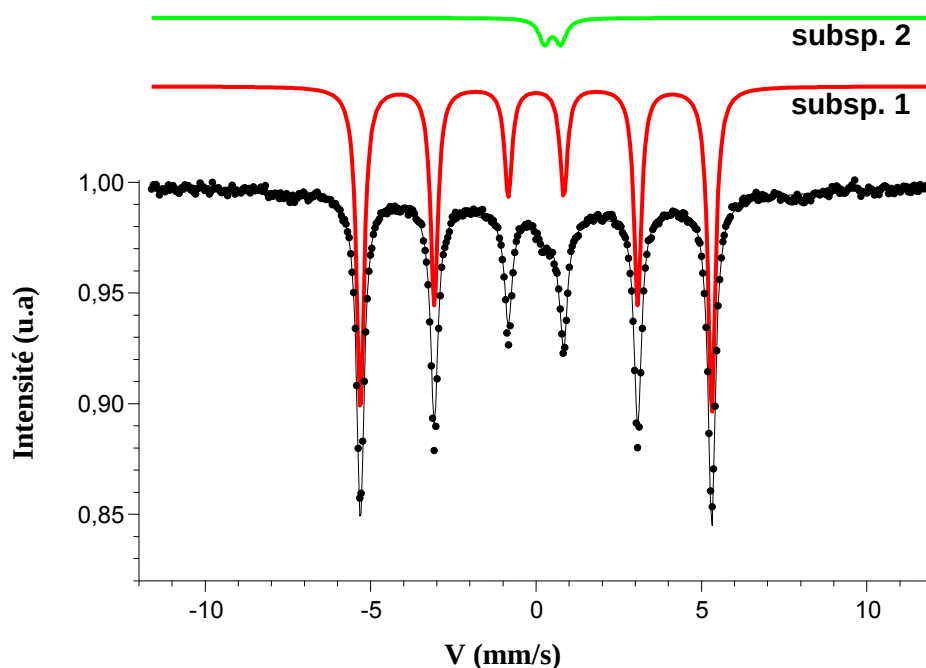


Figure IV.24: Spectre Mössbauer du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ après 1 h de broyage.

Sous spectres	DI (mm/s)	SQ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Proportion	phases
	($\pm 0,02$)	($\pm 0,02$)	($\pm 0,5$)	($\pm 0,02$)	Relative (%) (± 1)	
1	0,00	0,00	33,0	0,27	95	α -Fe
2	0,50	0,49	N/A	0,40	5	Fe_7Se_8

Tableau IV.6 : Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ après 1h de broyage.

Pour les temps de broyage 3, 6, 10 et 16 h les spectres Mössbauer sont presque identiques (**Figures IV.25, IV.26 et IV.27**). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la diffraction de rayons X.

Temps de broyage (h)	Sous spectres	DI(mm/s) ∓ 0.02	SQ(mm/s) ∓ 0.02	$B_{\text{Hf}} (T)$ ∓ 0.02	$\Gamma(\text{mm/s})$ ∓ 0.01	Proportion relative (%) ∓ 1	phases
3	1	0,00	0,00	33,0	0,32	78	$\alpha\text{-Fe}$
	2	0,66	1,44	N/A	1,20	22	Fe_7Se_8
10	1	0,00	0,00	33,0	0,34	60	$\alpha\text{-Fe}$
	2	0,76	1,24	N/A	1,49	40	Fe_7Se_8
16	1	0,00	0,00	33,1	0,34	54	$\alpha\text{-Fe}$
	2	0,77	1,18	N/A	1,38	46	Fe_7Se_8

Tableau IV.7: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ après 3, 10 et 16 h de broyage.

Après 3 h de broyage (**Figure IV.25**), la phase Fe_7Se_8 a évolué à de 12% de la matrice.

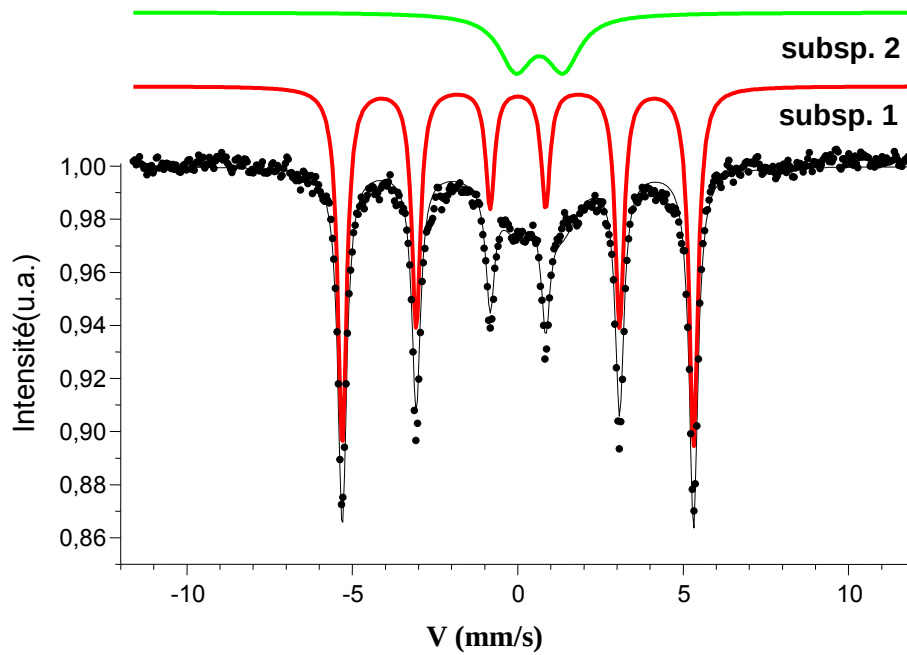


Figure IV.25: Spectre Mössbauer du mélange de $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ après 3 h de broyage.

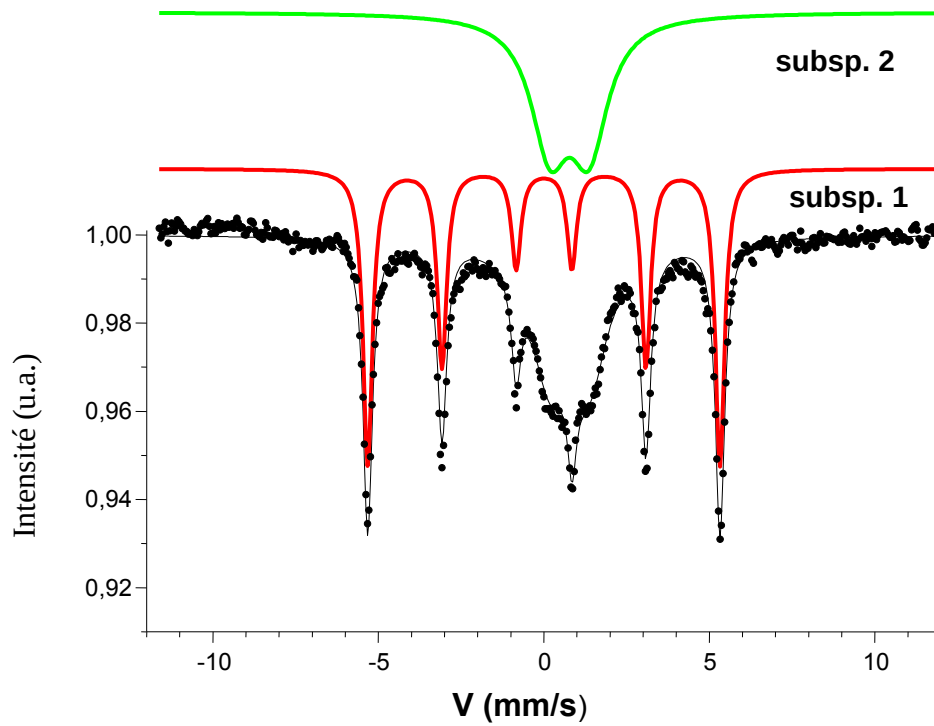


Figure IV.26 : Spectre Mössbauer du mélange de $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ après 10 h de broyage.

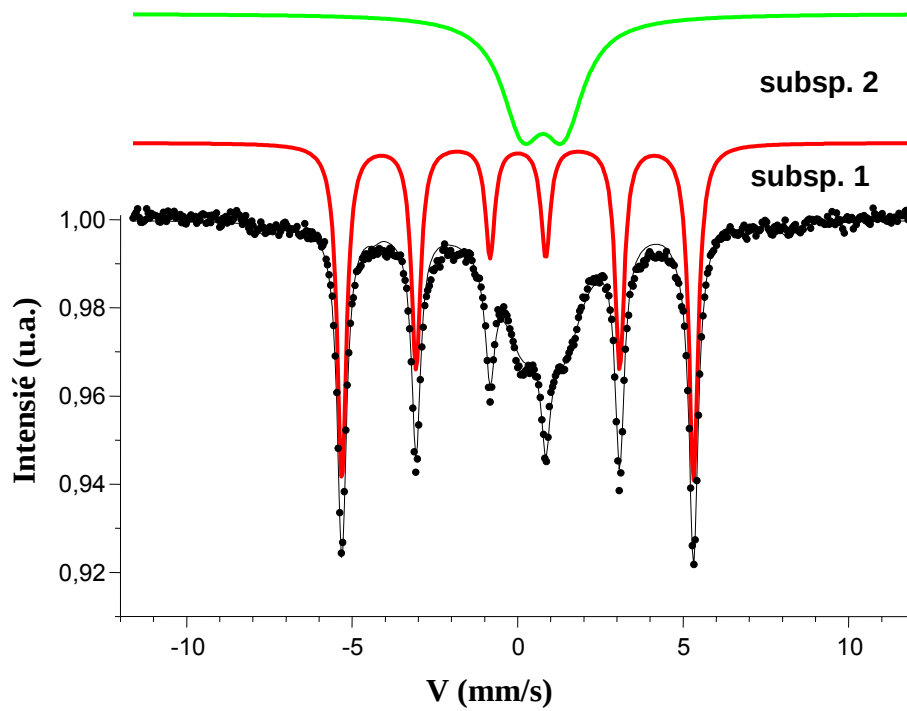


Figure IV.27 : Spectre Mössbauer du mélange de $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ après 16 h de broyage.

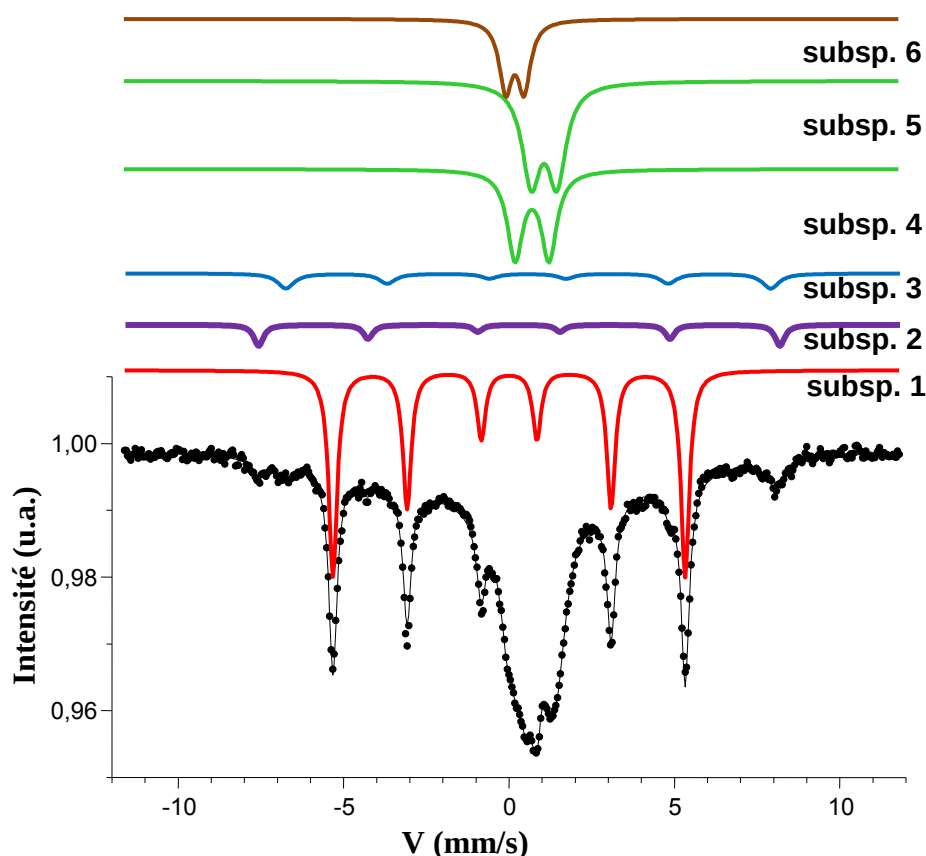


Figure IV.28: Spectre Mössbauer du mélange de $Fe_{75}Se_{25}$ après 33 h de broyage.

Après 33 h de broyage, une faible intensité des raies est observée et l'apparition de raies vers les grandes vitesses, caractéristique de la formation d'oxydes de fer magnétiques. Le spectre Mössbauer du mélange $Fe_{75}Se_{25}$ (**Figure IV.28**) présente six composantes indépendantes, dont trois doublets paramagnétiques Fe_7Se_8 (deux sites) et β - $FeSe$, et trois composantes magnétiques attribuées à α - Fe , Fe_3O_4 et FeO . Le type d'oxyde de fer obtenu par broyage mécanique dépend du matériel, du temps de broyage et de l'environnement de broyage [33-35]. Ainsi, des transformations d'un oxyde de fer vers un autre peuvent se produire durant le broyage [36]. Pour une taille moyenne des grains inférieure à 10 nm, le spectre est un doublet caractéristique d'un état super-paramagnétique, à température ambiante [37].

Les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer (33 h), sont regroupés dans le Tableau IV. 8. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par la diffraction de rayons X.

Sous spectres	DI(mm/s) ∓ 0.02	SQ (mm/s)	B _{Hf} (T)	Γ (mm/s)	Proportion relative (%)	phases
1	0,00	0,00	33,0	0,31	42	α -Fe
2	0,28	0,01	48,9	0,35	5	FeO
3	0,55	0,02	45,5	0,60	6	Fe ₃ O ₄
4	0,72	1,03	N/A	0,57	16	Fe ₇ Se ₈
5	1,08	0,77	N/A	0,68	21	Fe ₇ Se ₈
6	0,20	0,56	N/A	0,47	10	β - FeSe

Tableau IV.8: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 33 h.

La formation de deux phases de même structure (Fe₇Se₈) avec deux sites différents ont été observées, pour l'échantillon broyé 33 h. Le premier (site A) dont les paramètres hyperfins: (DI = 0,72 mm/s, Γ = 0,57 mm/s et SQ = 1,03 mm/s), et le second (site B) : (DI = 1,08 mm/s, Γ = 0,68 mm/s et SQ = 0,77 mm/s). Dans le travail de Nascimento et al [32] sur les poudres Fe₆₇Co₃₃ broyées dans un Spex 8000, la formation de deux phases de même structure a été observée par spectrométrie Mössbauer après 49 h de broyage. La première composante a été attribuée aux gros grains et la seconde aux grains de taille fine.

L'évolution de la proportion relative de deux phases α -Fe et Fe₇Se₈ en fonction du temps de broyage est montrée sur la **figure IV.29**. Pour la phase α -Fe, la proportion relative décroît progressivement, atteint la valeur 42 % après 33 h de broyage. Les résultats obtenus par diffraction de rayons X et spectrométrie Mössbauer montrent que la phase α -Fe présente durant le broyage.

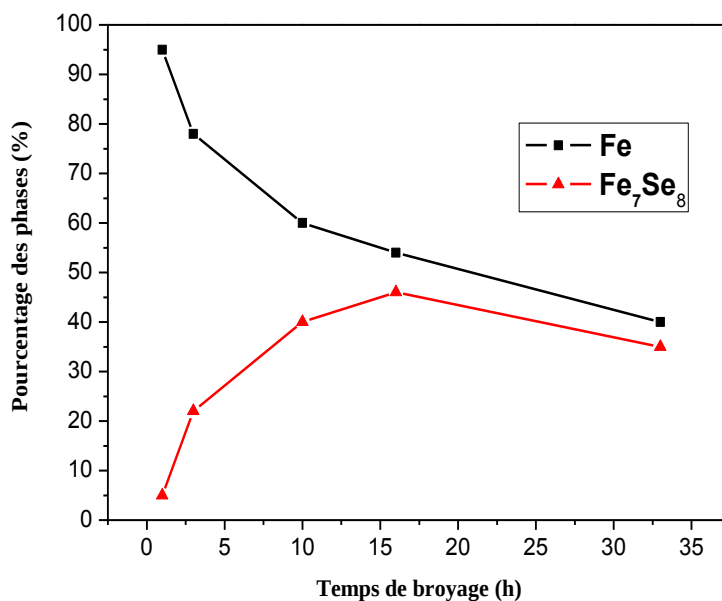


Figure IV.29: Variation du pourcentage des phases Fe et Fe₇Se₈ en fonction du temps de broyage.

La proportion de la phase Fe₇Se₈ augmente progressivement avec le temps de broyage où elle atteint une valeur maximale de l'ordre de 46% après 16 h, au delà de 16 h, on remarque une diminution de la proportion relative de Fe₇Se₈ jusqu'à ~ 30 %. Cette évolution est en bon accord à celle obtenue des rayons X (**Figures IV.30 et IV 31**).

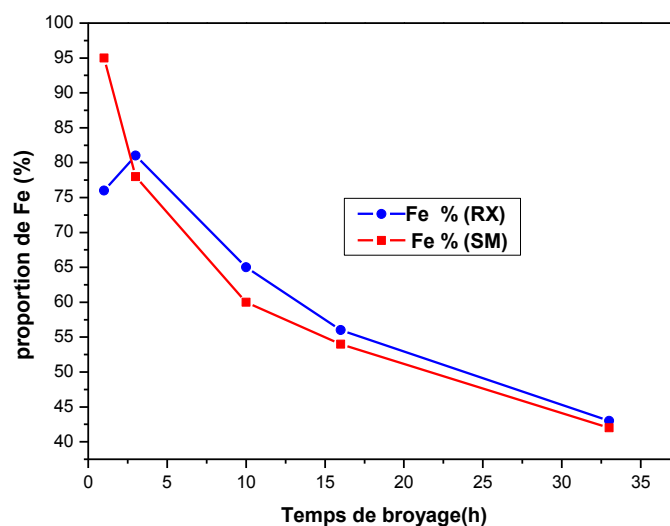


Figure IV.30 : Variation des proportions relatives de la phase Fe, en fonction du temps de broyage, déduite des résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer.

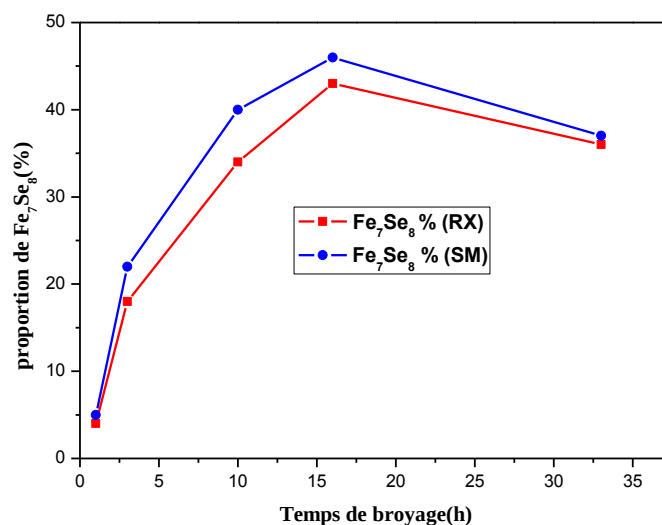


Figure IV.31 : Variation des proportions relatives de la phase Fe_7Se_8 , en fonction du temps de broyage, déduite des résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer.

IV.2.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La figure IV.32 montre les courbes DSC du composé $Fe_{75}Se_{25}$ après 3 et 33h de broyage. Les thermogrammes DSC montrent trois pics, un pic endothermique, et deux pics exothermiques, le pic endothermique situé à $500^{\circ}C$ attribuée à la phase β -FeSe, dont l'intensité augmente avec le temps de broyage, due à la variation de l'environnement chimique suite au processus de broyage, et la diminution de l'enthalpie de 26.2 Jg^{-1} (3h) à 13.7 Jg^{-1} (33) h, peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des défauts avec l'augmentation du temps de broyage. Et pour les deux pics exothermiques, le premier situé à $120^{\circ}C$ et le deuxième un large pic localisé entre $240^{\circ}C$ - $440^{\circ}C$ et $140^{\circ}C$ - $240^{\circ}C$ pour 3 et 33 h de broyage, respectivement, est probablement attribué à la relaxation structurale des phases cristallines α -Fe et Fe_7Se_8 . Le premier pic exothermique est situé dans la région de la température de recristallisation de Se trigonal amorphe, mais du fait de l'absence du pic de fusion de Se trigonale ($T = 217^{\circ}C$) sur les thermogrammes, alors nous excluons la possibilité du pic de recristallisation de Se, cela, peut être dû à l'existence d'une autre phase amorphe qui reste à identifier. Pour 33h, la courbe DSC illustre un pic endothermique situé à $584^{\circ}C$ qu'on peut attribuer à la présence de petites quantités d'oxyde de fer (FeO et Fe_3O_4).

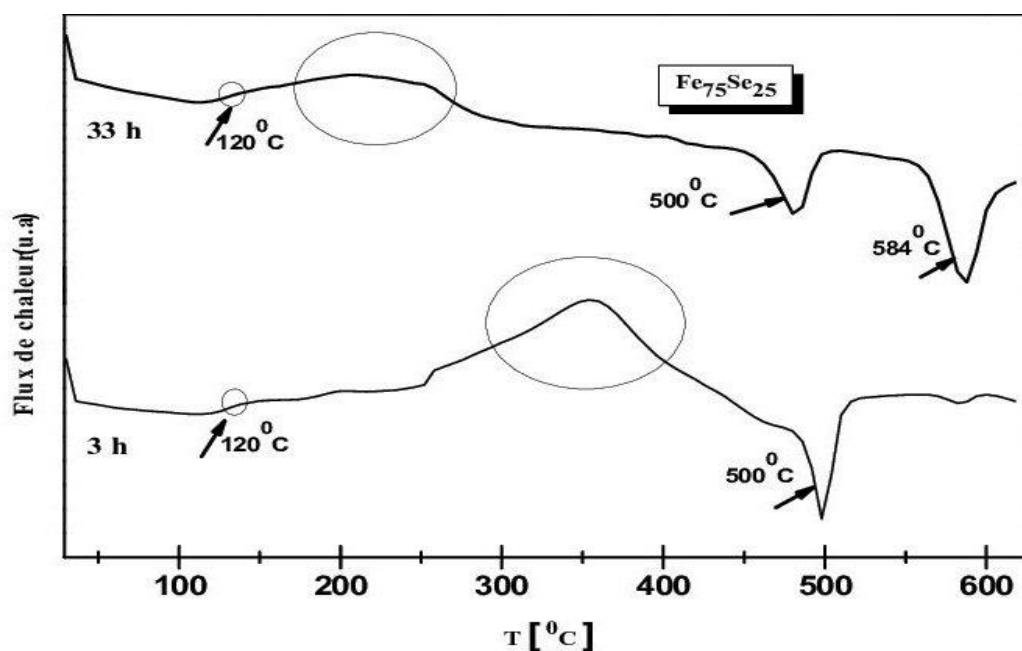


Figure IV.32 : Courbes DSC du composé $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ broyés 3 h et 33 h.

IV.3. Conclusion

L'étude par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et spectrométrie Mössbauer (SM), a permis de suivre le processus de formation de différentes phases nanocristallines pour les deux composés $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ et $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$. Pour le système riche en sélénium, le broyage induit, dans un premier temps, une amorphisation de sélénium. Après 10 h de broyage l'analyse Rietveld des profils de pics de diffraction, révèle la présence de deux structures FeSe_2 et $\beta\text{-FeSe}$ nanocristallins et la phase $\alpha\text{-Fe}$. L'augmentation du temps de broyage entre (33-52 h) s'accompagne de la formation de la phase Fe_7Se_8 . Par contre, pour le système riche en Fer, l'analyse par DRX montre que la formation de Fe_7Se_8 se fait seulement après une heure de broyage, pour la période allant de 3 à 16 h broyage, la diffraction des rayons X révèle deux structures nanocristallines de Fe_7Se_8 et $\alpha\text{-Fe}$. Après 33 h de broyage, l'affinement indique l'émergence de la phase $\beta\text{-FeSe}$ et les oxydes de Fer de type Fe_3O_4 et FeO .

Les spectres Mössbauer présentent deux composantes principales, une avec six raies attribuée à la phase magnétique $\text{Fe-}\alpha$ et l'autre constituée d'un doublet central caractéristique d'une phase paramagnétique Fe_7Se_8 . Après 33h de broyage le spectre Mössbauer montre une coexistence de deux doublets caractéristiques aux phases Fe_7Se_8 et $\beta\text{-FeSe}$ paramagnétiques et de deux sextuplets attribués aux oxydes de fer (Fe_3O_4 et FeO) détectés par DRX.

Les thermogrammes DSC des poudres broyées présentent plusieurs pics exothermiques qui indiquent la formation des phases cristallines, en accord avec le diagramme d'équilibre de système Fe-Se. Pour le système riche en sélénium, les courbes de DSC montrent la recristallisation de Se à 99°C et la fusion de Se à 223°C.

Référence

- [1] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado and P.S. Pizani, *Solid State Commun.* 123, (2002) 179.
- [2] J.C. de Lima, V.H.F. dos Santos and T.A. Grandi, *NanoStruct. Mater.* 11, (1999) 51.
- [3] X. J. Xia, F. Q. Huang, X. M. Xie and M. H. Jiang, *Europhys. Lett.* 86, (2009) 37008.
- [4] Z. Ma, M. Dong and Y. Liu, *J. Supercond. Nov. Magn.* 27, (2014) 775.
- [5] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 26, (1918) 98.
- [6] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* 3, (1958) 223.
- [7] Karimat El-Sayed, Mohamed baker Mohamed, Z. K. Heiba and A. R. Al-Nabriss, *superlattices Microstruct.* 75 (2014) 311.
- [8] H. Y. Zhang, K. Lu and Z. Q. Hu, *NanoStruct. Mater.* 6, (1995) 489.
- [9] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, K. Sundaram, A. Kathalingam, Yong Deak Kim, Taekyu Kim, *Vacuum* 83, (2009) 1066.
- [10] S. Thanikaikarasan and T. Mahalingam, *J. Alloys Compd.* 511, 115 (2012).
- [11] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, V. Drago and P.S. Pizani, *J. Magn. Magn. Mater.* 270, (2004) 89.
- [12] Li. Xiaoting, Ma. Zongqing, Liu. Yongchang, Dong Maolin and Yu. Liming, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 23 N° 2 (2013) 7000405.
- [13] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, V. Drago and P.S. Pizani, *Solid State Commun.* 131, (2004) 265.
- [14] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, P.S. Pizani and R. Hinrichs, *Solid State Commun.* 128, (2003) 229.
- [15] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado and P.S. Pizani, *Physica B.* 324, (2002) 409.
- [16] J.C. de Lima, T.A. Grandi and R.S. de Biasi, *J. Non-Cryst. Solids.* 286, (2001) 93.
- [17] H. Y. Zhang, Z. Q. Hu and K. Lu, *NanoStruct. Mater.* 5, (1995) 41.
- [18] A.A. Elabbar and A.A. Abu-Sehly, *Mater. Chem. Phys.* 141, (2013) 713.
- [19] Li. Xiaoting, Ma. Zongqing, Liu. Yongchang, Dong Maolin and Yu. Liming, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 23 N° 2 (2013) 7000405.
- [20] J. C. Grivel, A. C. Wulff, Y. Zhao, N. H. Andersen, J. Bednareik and M. V. Zimmermann, *supercond. Sci. Technol.* 24, (2011) 15007.
- [21] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Editeur Marcel Dekker, (2003), ISBN: 978-0-8247-4103-7

- [22] E.-Escandarany Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, Editeur Knovel, (2001), ISBN: 978-0-8155-1824-2
- [23] T. Ziller, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de lorraine (2000) France.
- [24] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, V. Drago , P.S. Pizani, J. Magn. Magn. Mater. 270 (2004) 89.
- [25] L. Lu, M. O. Lai, Materials & Design. 16 (1995) 33.
- [26] L. Lu, M. O. Lai, S. Zhang, J. Materials Process Techno. 67 (1997) 100.
- [27] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, K. Sundaram, A. Kathalingam, Yong Deak Kim , Taekyu Kim, Vacuum. 83, (2009) 1066
- [28] M. Delshad Chermahini, M. Zandrahimi, H. Shokrollahi, S. Sharafi J. Alloys Compd, (477) (1–2) (2009) 45.
- [29] R. Hamzaoui, S. Guessasma, O. Elkedim, J. Alloys. Compd. 462(1-2) (2008)29.
- [30] M. Khajepour ,S. Sharafi J. Alloys Compd, (509) (29) (2011) 7729.
- [31] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, Catalys. Today 113, (2006) 235.
- [32] V. P. Nascimento, E. C. Passamani, A.Y. Takeuchi, C. Larica , E. Nunes, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 665.
- [33] M. Saib, H.Cano , D. Pingault, IEEE Trans. Magn. 17 (1981) 3141
- [34] Y. Uehara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1975) 3383.
- [35] T. Kosmac, T.H. Courtney, J. Mater. Res. 7 (1992) 1519.
- [36] S.Linderöth, J. Z. Jiang, S. Mørup, Mater. Sci. Forum 205(1997) 235.
- [37] N. N. Greenwood, T. C., Mössbauer Spectroscopy. Ed. Chapman and Hall Ltd. London. (1971)

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur l'élaboration de deux compositions $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ et $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe et Se.

L'évolution morphologique, structurale et thermique ont été suivies par microscopie électronique à balayage (SEM), par diffraction de rayons X (XRD) et par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les spectres de la diffraction de rayons X sont simulés en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld. Les changements des comportements magnétiques avec le temps de broyage ont été étudiés par spectrométrie Mössbauer. Les spectres Mössbauer obtenus ont été analysés avec le programme NORMOS.

L'affinement Rietveld des spectres DRX nous a permis de déterminer les différents paramètres de maille des phases formées au cours du broyage ainsi que leurs pourcentages volumiques, la taille des cristallites, le taux des microdéformations et la densité des défauts cristallins (dislocations). L'analyse par DRX, montre le caractère nanocristallin de l'ensemble des poudres broyées.

L'étude morphologique montre de fracture et de soudage à froid au cours broyage accompagné par un grossissement des particules de poudres. Avec l'augmentation du temps de broyage, il est observé une 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 des deux mélanges montre une réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique et une augmentation du taux de microdéformations. L'étude par DRX montre la formation des phases nanostructurées FeSe_2 , $\beta\text{-FeSe}$ et Fe_7Se_8 pour le système $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$, Fe_7Se_8 et $\beta\text{-FeSe}$ pour le composé $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$.

Pour le système $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$, on distingue trois stades, le premier de 1 à 6 h, aucune réaction chimique n'a été observée entre les éléments de départ Fe et Se, et la formation d'une phase amorphe de Se attribuée aux effets de broyage, accompagnée du fer-alpha nanométrique. Dans

le deuxième étape, de 10 à 20 h de broyage, on observe la formation de deux phases FeSe_2 et $\beta\text{-FeSe}$ en présence du Fe- α . Le troisième stade de 33 à 52 h, se caractérise, en plus de FeSe_2 et $\beta\text{-FeSe}$, par la formation de la phase Fe_7Se_8 et la disparition totale du fer.

Pour le système $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$, le spectre Mössbauer après 33h de broyage révèle la présence d'oxyde de fer (FeO et Fe_3O_4).

L'analyse calorimétrique différentielle montre l'existence d'une transformation située à 97 °C, qui correspond à la recristallisation de sélénium amorphe.

Les résultats de diffraction X (DRX) ont été confirmés par la spectrométrie Mössbauer et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

En perspective, il serait nécessaire de compléter ce travail par une étude détaillée des propriétés magnétiques des poudres nanostructurées Fe-Se et d'explorer d'autres compositions, nous envisagerons aussi de faire des dépôts, dont l'objectif est de déterminer les propriétés optique et physique.