

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT ès sciences

Option: Matière et Rayonnement

Par

M. ABDERRAHIM GUITTOUM

THEME

*Etude des propriétés structurales, microstructurales et
magnétiques des nanoparticules FeNi*

Soutenue le : 30 / 06 / 2008.

Devant le jury

Président :	Dr LOUAIL Layachi	Prof.	U. F. A de Sétif
Rapporteur :	Dr LAYADI Abdelhamid	Prof.	U. F. A de Sétif
Examineurs:	Dr HALIMI Rachid	Prof.	U. M de Constantine
	Dr ZEMIRLI Mourad	Prof.	U. M. M de Tizi-Ouzou
	Dr ABAIDIA Seddik El Hak	M. C.	U. M. B. de Boumerdes
	Dr BOURZAMI Abdelkader	M. C.	U. F. A. de Sétif

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de spectroscopie Mössbauer de la division des techniques nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

En premier, je remercie Dieu pour m'avoir donné la patience et le courage durant ces longues et dures années de thèse. Dieu Merci.

J'adresse ma profonde reconnaissance à M. Layachi Louail, Professeur de l'UFA de Sétif qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer tout particulièrement mes remerciements à mon directeur de thèse, M. Abdelhamid Layadi, Professeur de l'UFA de Sétif. Je suis tout à fait conscient de la chance que j'ai eu d'avoir un promoteur aussi disponible et ouvert d'esprit. J'ai énormément appris à ses côtés. Encore merci pour ses conseils, son soutien et la confiance qu'il a manifesté tout au long de ce travail. A vraie dire, je ne saurais jamais le remercier assez.....

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs, Rachid Halimi, Professeur de l'UM de Constantine ; Mourad Zemirli, Professeur de l'UMM de Tizi-Ouzou; Seddik El Hak Abaidia, Maître de Conférences de l'UMB de Boumerdes et Abdelkader Bourzami, Maître de Conférences de l'UFA de Sétif, qui ont aimablement accepté d'être examinateurs de cette thèse.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui ont participé à l'aboutissement de ce travail. Je citerai H. Tafat de l'USTHB, pour son aide à l'élaboration des alliages par mécanosynthèse ; S. Boutarfaia du CRND, pour m'avoir procurer les poudres de nickel et fer et aussi pour la préparation de la cible destinée à la PLD ; A. Bourzami de l'UFA de Sétif, pour

avoir consacré une grande partie de son séjour au LPM de Nancy afin de terminer les mesures des cycles d'hystérésis ; N. Souami du CRNA, pour les nombreuses images de microscopie à balayage; N. Bendjedda du CRNA, pour son aide à la préparation des échantillons destinés aux expériences de spectroscopie Mössbauer et A. Zahri du CRNA pour les expériences de diffraction des rayons X.

J'exprime aussi mes remerciements à M. Tahar Kerdja, Maître de Recherche au CDTA et S. Lafane, Chargé d'études au CDTA, pour leurs aide dans l'élaboration des couches minces par ablation laser pulsé.

Je tiens à renouveler mes remerciements à M. S. E. H. Abaidia pour les logiciels d'exploitation des spectres de diffraction X. Il m'a toujours facilité les choses au LMMC de Boumerdes. Encore merci pour sa disponibilité et ses conseils.

Je ne peux oublier ma très chère mère qui a toujours prié pour moi. Que dieu la protège.

Je voudrais avoir une pensée pour mon père qui nous a quitté et qui n'aura pas vu l'aboutissement de ce travail. Je pense très souvent à lui.

Pour finir je voudrai remercier, ma femme, qui m'a toujours soutenu. Vivre avec un physicien n'est pas toujours chose facile et je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la patience dont elle fait preuve avec moi.

Merci à vous tous.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités et état de l'art sur les alliages nanocristallins FeNi élaborés par mécanosynthèse	
I. 1. Généralités sur les matériaux magnétiques	4
I. 1. 1. Cycles d'hystérésis.....	4
I. 1. 2. Classification des matériaux magnétiques.....	5
I. 1. 2. 1. Matériaux magnétiques durs.....	6
I. 1. 2. 2. Matériaux pour la mémorisation de l'information.....	6
I. 1. 2. 3. Matériaux magnétiques doux.....	6
I. 1. 3. Influence de la taille des grains fins sur la coercivité.....	9
I. 2. Elaboration des poudres nanostructurées par broyage à haute énergie.....	13
I. 2. 1. Processus de broyage à haute énergie.....	13
I. 2. 2. Les différents types de broyeurs.....	17
I. 3. Etat de l'art sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructurés FeNi élaborés par mécanosynthèse.....	19
I. 3. 1. Propriétés structurales des alliages FeNi nanocristallins élaborés par mécanosynthèse.....	21
I. 3. 2. Propriétés magnétiques des alliages FeNi obtenus par mécanosynthèse.....	27
I. 3. 2. 1. Influence de la composition.....	27
I. 3. 2. 2. Influence de la durée de broyage.....	28
Références bibliographiques du chapitre I	31
Chapitre II: Dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation des échantillons	
II. 1. Elaboration des échantillons.....	34
II. 1. 1. Broyeur planétaire PM 400.....	34
II. 1. 2. Méthodes de préparation: atmosphère, jarres et billes de broyage.....	36
II. 2. Techniques de caractérisation des poudres élaborées.....	37
II. 2. 1. Caractérisations structurales.....	37
II. 2. 1. 1. Diffraction des rayons X.....	37
II. 2. 1. 2. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX.....	39
II. 2. 1. 2. 1. Imagerie par ESEM XL 30 FEG.....	39
II. 2. 1. 2. 2. Analyse chimique par EDX.....	40
II. 2. 2. Caractérisations magnétiques.....	41

II. 2. 2. 1. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	41
II. 2. 2. 2. Spectroscopie Mössbauer: effet Mössbauer.....	43
II. 2. 2. 2. 1. Principe de la spectrométrie Mössbauer.....	43
II. 2. 2. 2. 2. Le facteur f (Debye-Waller).....	43
II. 2. 2. 2. 3. Action de l'environnement sur les niveaux nucléaires.....	44
II. 2. 2. 2. 3. 1. Effet de taille.....	45
II. 2. 2. 2. 3. 2. Effet de la forme du noyau.....	46
II. 2. 2. 2. 3. 3. Interaction magnétique hyperfine.....	47
II. 2. 2. 2. 4. Dispositif expérimental.....	48
II. 2. 2. 2. 4. 1. Source Mössbauer.....	49
II. 2. 2. 2. 4. 2. Absorbeur: échantillon.....	50
II. 2. 2. 2. 4. 3. Porte échantillon.....	50
II. 2. 2. 2. 4. 4. Détecteur proportionnel.....	51
II. 2. 2. 2. 4. 5. Chaîne électronique.....	51
II. 2. 2. 2. 5. Mise en œuvre expérimentale.....	51
Références bibliographiques du chapitre II.....	53

Chapitre III: Etude de l'alliage nanostructurée Fe₅₀Ni₅₀

III. 1. Conditions d'élaboration de l'alliage Fe ₅₀ Ni ₅₀	55
III. 2. Propriétés structurales de l'alliage Fe ₅₀ Ni ₅₀	56
III. 2. 1. Evolution de la structure cristalline.....	56
III. 2. 2. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.....	58
III. 2. 2. 1. Analyse microstructurale.....	60
III. 2. 2. 1. 1. Méthodes d'analyse microstructurales.....	60
III. 2. 2. 1. 2. Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage.....	64
III. 3. Morphologie et cartographie des poudres nanostructurées Fe ₅₀ Ni ₅₀	67
III. 4. Etude de la structure hyperfine du composé Fe ₅₀ Ni ₅₀ par la spectroscopie Mössbauer.....	74
III. 4. 1. Acquisition d'un spectre Mössbauer.....	74
III. 4. 1. 1. Sélection de la raie Mössbauer.....	74
III. 4. 1. 2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer.....	75
III. 4. 1. 3. Préparation des échantillons.....	77
III. 4. 1. 4. Analyse du spectre Mössbauer.....	77
III. 4. 2. Evolution de la structure hyperfine de la poudre nanostructurée Fe ₅₀ Ni ₅₀ en fonction de la durée de broyage.....	78

III. 5. Les cycles d'hystérésis des poudre nanostructurées Fe ₅₀ Ni ₅₀	83
III. 5. 1. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.....	84
III. 5. 2. Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage.....	85
IV. Conclusion.....	87
Références bibliographiques du chapitre III.....	88
Chapitre IV: Etude de l'alliage nanostructuré Fe₈₀Ni₂₀	
IV. 1. Conditions de préparation de l'alliage Fe ₈₀ Ni ₂₀	91
IV.2. Caractérisation structurale de l'alliage Fe ₈₀ Ni ₂₀	91
IV. 2. 1. Evolution de la structure cristalline.....	91
IV. 2. 2. Traitement des diffractogrammes.....	93
IV. 2. 2. 1. Evolution du paramètre de maille.....	94
IV. 2. 2. 2. Evolution de la taille des grains.....	95
IV. 3. Morphologie et cartographie des poudres Fe ₈₀ Ni ₂₀	97
IV. 4. Spectroscopie Mössbauer de l'alliage Fe ₈₀ Ni ₂₀	102
IV. 5. Les courbes d'aimantation des poudres Fe ₈₀ Ni ₂₀	107
IV. 6. Conclusion.....	111
Référence bibliographiques du chapitre IV.....	112
Chapitre V: Etude comparative des alliages nanostructurés Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀	
V. 1. Conditions d'élaboration.....	114
V. 2. Etude comparative des propriétés structurales et microstructurales des composés Fe ₅₀ Ni ₅₀ et Fe ₈₀ Ni ₂₀	115
V. 2. 1. Evolution de la structure cristalline.....	115
V. 2. 2. Comportement du paramètre de maille.....	116
V. 2. 3. Evolution de la taille des grains.....	117
V. 2. 4. Evolution de la microstructure avec la durée de broyage pour les alliages Fe ₅₀ Ni ₅₀ et Fe ₈₀ Ni ₂₀	118
V. 3. Evolution de la structure hyperfine des composés Fe ₅₀ Ni ₅₀ et Fe ₈₀ Ni ₂₀	118
V. 4. Evolution de l'aimantation à saturation et champ coercitif de alliages Fe ₅₀ Ni ₅₀ et Fe ₈₀ Ni ₂₀	119
V. 5. Conclusion.....	122
Références bibliographiques du chapitre V.....	123
Conclusion générale.....	124
Annexe.....	127

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux nanostructurés appelés aussi matériaux nanocristallins ou encore nanomatériaux ont connu un intérêt grandissant durant ces dernières années, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition, en raison de la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces (jusqu'à 50 %), qui offrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'application nouvelles dans divers domaines technologiques (magnétisme, électronique, optique, ..etc) [1-2].

Récemment les matériaux magnétiques nanocristallins ont été intensivement étudiés en raison de leurs propriétés remarquables à savoir l'aimantation à saturation, le champ coercitif, la température de l'ordre magnétique et le champ magnétique hyperfin, qui diffèrent considérablement de celles des matériaux microcristallins et sont étroitement liées à la structure et la microstructure [3-5]. Il est bien connu que la microstructure, en particulier la taille des grains, essentiellement détermine le comportement des matériaux ferromagnétiques.

Les alliages NiFe sont connus depuis longtemps et sont ainsi utilisés dans beaucoup d'applications industrielles pour lesquelles une aimantation à saturation élevée et un champ coercitif faible sont souhaités [6]. L'intérêt trouvé dans ces alliages magnétiques nanostructurés provient de leurs propriétés structurales et chimiques qui sont importantes dans la détermination de leurs propriétés magnétiques [7]. De plus, ces nanomatériaux sont d'un grand intérêt pour la recherche en magnétisme puisque la réduction de la taille des grains vers l'échelle du domaine magnétique offre la possibilité d'éliminer l'influence des parois en domaine et par conséquent ouvre le champ de recherche pour de nouveaux nanomatériaux magnétiquement doux [8].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'élaboration des alliages nanocristallins de FeNi. Parmi ces méthodes nous citons: la condensation en phase vapeur [9], la réaction à plasma d'hydrogène [10], la solidification rapide [11] et le broyage mécanique à haute énergie ou encore mécanosynthèse. Cette dernière est une technique d'élaboration hors équilibre puissante, qui permet de synthétiser des alliages FeNi sous forme de poudres nanocristallines [12].

Plusieurs travaux de recherche ont été menés sur les alliages FeNi élaborées par mécanosynthèse pour différentes conditions d'élaboration à l'aide de plusieurs types de broyeurs. Ces études ont donné des résultats controversés pour ce qui est de la variation des paramètres magnétiques (aimantation à saturation et champ coercitif) en fonction de la durée de broyage et donc de la taille des grains [13-17]. Cette diversité dans les résultats déjà

trouvés et publiés, nous a incité à entreprendre ce travail de thèse ayant trait à l'étude de l'effet du temps de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaborées par broyage mécanique à haute énergie en utilisant un broyeur planétaire de type PM400.

La finalité de cette étude est donc d'essayer de comprendre l'effet du changement de la structure et aussi de la microstructure sur les propriétés hyperfines (champ hyperfin et environnement local) et magnétiques (aimantation à saturation et champ coercitif) des alliages nanostructurés $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ et aussi de voir la possibilité d'obtenir par mécanosynthèse des nanocristallins FeNi possédant des propriétés magnétiques douces. Pour cela, nous avons associé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation afin d'apporter une description précise sur l'évolution structurale, microstructurale et magnétiques des composés étudiés: diffraction des rayons X, Microscopie à balayage couplé à l'EDX, cartographie des éléments par EDX, spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe et les mesures magnétiques par VSM.

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres et une Annexe. Le premier présente des généralités sur le magnétisme, les matériaux magnétiques ainsi que les études antérieures faites sur les alliages nanocristallins de FeNi. Ce rappel permet de construire un aperçu clair sur la diversité des résultats obtenus par les chercheurs qui ont travaillé sur les matériaux nanostructurés de FeNi et justifie par conséquent la nécessité d'entreprendre d'autres travaux de recherche dans ce domaine. Dans le deuxième chapitre, la description des différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées dans ce travail sont présentées, avec un peu plus de détails donnés à la technique de spectroscopie Mössbauer.

Dans le troisième chapitre, l'évolution de la formation du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ par diffraction des rayons X et microscopie à balayage couplé à l'EDX est présentée, avec un bref rappel sur les différentes méthodes d'analyses des profils de raies de diffraction X utilisées pour le calcul de la taille de grain et des contraintes. L'évolution de la structure hyperfine de l'alliage en fonction de la durée de broyage à l'aide de la spectroscopie Mössbauer est discutée. La variation de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage sont étudiées.

Dans le quatrième chapitre, la formation, les propriétés structurales, microstructurales et hyperfines de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaboré par mécanosynthèse sont discutées. L'évolution de l'aimantation spontanée et du champ coercitif en fonction du temps de broyage est analysée.

Dans le chapitre cinq, une étude comparative des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des deux alliages est présentée.

Finalement, dans l'Annexe, nous exposerons les résultats d'une étude portant toujours sur l'alliage NiFe avec la composition 80%Ni-20%Fe (Permalloy) mais en couche mince. Ces couches minces ont été élaborées par ablation laser pulsé (PLD). Les propriétés structurales et électriques ont été étudiées en fonction de l'épaisseur.

Références bibliographiques.

- [1] H. Gleiter, *Acta materialia*. 48 (2000) 1-29.
- [2] S. C. Tjong, H. Chen, *Materials Science and Engineering R* 45 (2004) 1-88.
- [3] G. Herzer, *nanocrystalline soft magnetic alloys*, "Handbook of Magnetic Materials", Vol. 10, 415-462, Edited by K. Buschow 1997 Elsevier Science.
- [4] G. Herzer, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33 (10-11) (1995) 1741-1756.
- [5] R. D. Shull, *J. of Iron and Steel Research, International*. 14(4) (2007) 69-74.
- [6] B. Gehrmann, *J. Magn. Magn. Mater*, 290-291 (2005) 1419-1422.
- [7] M. E. McHenry, M. A. Villard, D. E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.* 44 (1999) 291-433.
- [8] M. Pekala, D. Olezak, E. Jartych, J. K. Zurawicz, *J. of Non Crystalline. Solids* 250-252 (1999) 757-761.
- [9] R. B. Scorzelli, E. G. da Silva, C. Kaito, Y. Saito, M. McElfresh and M. Elmassalami, *hyperfine interactions* 94 (1994) 2337-2342.
- [10] X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mat.* 170 (1997) 339-345.
- [11] C. Duhamel, Y. Champion, M. Tencé, M. Walls, *J. Alloys. Comp.* 393 (2005) 204-210.
- [12] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.
- [13] C. Kuhrt and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 73 (4) (1993) 1975-1980.
- [14] J. F. Valderruten, G. A. Perez Alcazara, J. M. Greneche, *Physica B* 384 (2006) 316-318.
- [15] L. H. Zhu, Q. W. Huang, H. F. Zhao, *Scripta Materialia* 51 (2004) 527-531.
- [16] Z. Li. Huia, H. Q. Weib, *Materials Letters* 57 (2003) 4070-4073.
- [17] S. Vittaa, A. Khuntia, G. Ravikumar, D. Bahadur, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 182-189.

Chapitre I

*Généralités et état de l'art sur les
alliages nanocristallins élaborés par
mécanosynthèse.*

Ce chapitre s'articule sur trois parties: la première concerne des généralités sur les différents types de matériaux magnétiques, en particulier, les nanocristallins avec le modèle qui traite la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des grains. La deuxième partie est consacrée aux procédés d'élaboration par broyage mécanique à haute énergie. La troisième partie est une revue des différents résultats obtenus par des chercheurs sur les alliages nanostructurés FeNi élaborés par mécanosynthèse.

I. 1. Généralités sur les matériaux magnétiques

1. 1. 1. Le cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis ou courbe d'aimantation est une caractéristique du matériau ferromagnétique. C'est une courbe qui illustre la variation de l'aimantation M avec le champ magnétique appliqué, soit $M(H)$. Elle permet d'avoir les paramètres magnétiques relatifs à ce corps, à savoir le champ de saturation H_s , champ à partir duquel l'aimantation gardera sa valeur maximale atteinte, le champ coercitif H_c , champ qui annule l'aimantation globale M , l'aimantation rémanente M_r qui représente l'aimantation que garde le corps lorsque le champ appliqué est nul et l'aimantation à saturation M_s (la valeur maximale de M) qui est une propriété intrinsèque du matériau (figure I.1).

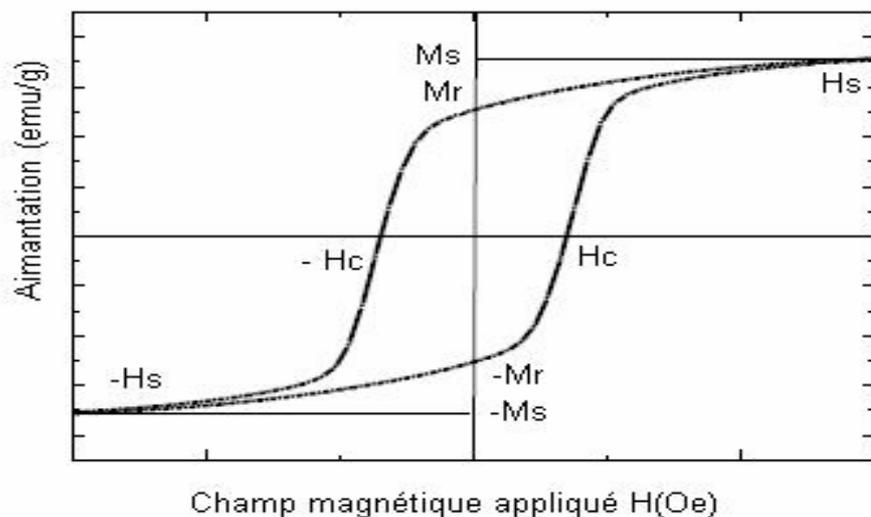


Figure. I. 1. Cycle d'hystérésis.

Ces propriétés magnétiques "techniques" déterminent le champ d'application technologique des matériaux magnétiques. En réalité, la courbe d'aimantation donne le moment magnétique total du corps en unités électromagnétiques (*e.m.u.* en anglais), et connaissant le volume de celui-ci, on déduit l'aimantation M qui n'est autre que le moment magnétique par unité de volume (en $e.m.u./cm^3$ ou emu/g , en unités cgs). Il faut bien rappeler que ces propriétés liées au cycle d'hystérésis dépendent de l'histoire magnétique du matériau,

des mécanismes d'aimantation, de la structure en domaines, des déplacements de parois, etc...

I. 1. 2. Classification des matériaux magnétiques

Les propriétés magnétiques intrinsèques d'un matériau sont la température d'ordre magnétique (température de Curie dans les corps ferromagnétiques), l'aimantation à saturation et certains types d'anisotropie magnétique. Pour la plus part des applications, la température d'ordre doit être supérieure à l'ambiante, ce qui explique l'intérêt porté aux matériaux qui sont à base d'éléments de transition (Fe, Co, Ni et éventuellement Mn) [1]. Cependant, la recherche d'une forte aimantation à saturation tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou de Co. Une autre caractéristique importante des matériaux magnétiques est la coercivité. Celle-ci est de nature extrinsèque et est étroitement liée à la microstructure ou à la nanostructure du matériau. Selon le domaine d'application, les matériaux magnétiques sont classés en trois grandes catégories: matériaux durs, matériaux pour l'enregistrement magnétique et matériaux magnétiquement doux (figure I. 2) [2, 3] :

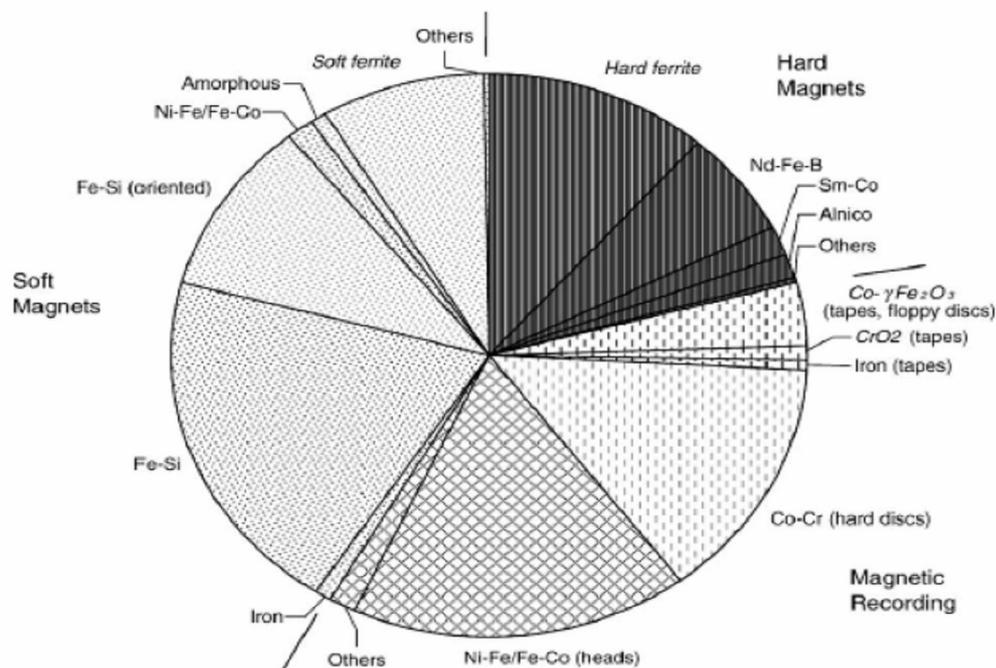


Figure. I. 2. Types de Matériaux magnétiques selon leurs domaines d'application [4, 5].

I. 1. 2. 1. Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiquement durs s'aimantent et se désaimantent difficilement. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont: une aimantation rémanente notable, une coercivité supérieure à 125 Oe [4], une forte énergie d'anisotropie magnéto-cristalline et de magnétostriction [3] et une température de Curie élevée [1]. Ces matériaux sont utilisés pour

la fabrication d'aimants permanents et se répartissent en trois familles : les céramiques en ferrites durs, les métalliques alnico et les intermétalliques à base de terres rares [6].

I. 1. 2. 2. Matériaux pour la mémorisation de l'information

Une mémoire magnétique est constituée d'une couche magnétique déposée sur un substrat (bandes, disques, tambours...). La création des domaines de mémorisation (0 et 1 binaires) dans la couche magnétique s'effectue par le passage "sans contact" sur la couche d'une tête d'écriture qui envoie un champ magnétique au rythme rapide des impulsions qu'elle reçoit. La lecture s'effectue de la même manière, sans aucun contact avec une tête de lecture qui est sensible aux champs magnétiques de fuite qui sortent de la couche magnétique [7]. Ainsi, les matériaux magnétiques candidats pour la mémorisation (milieu magnétique) doivent présenter une aimantation rémanente suffisante, une inversion rapide de l'aimantation et aussi une coercivité suffisamment élevée pour résister aux effacements dus aux effets des champs démagnétisants mais limitée pour permettre ainsi d'autres enregistrements [3].

I. 1. 2. 3. Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiquement doux s'aimantent et se désaimantent facilement. Ils sont caractérisés par une forte aimantation à saturation, une faible coercivité (inférieure à 12.5 Oe) [3], et une perméabilité importante. Le principal paramètre, souvent utilisé comme un facteur de mérite pour les matériaux magnétiques doux, est la perméabilité relative, qui n'est autre qu'une mesure de la façon dont le matériau répond facilement au champ magnétique [8] (figure I. 3). Ces matériaux magnétiques sont utilisés dans des applications variées (blindage, disjoncteurs différentiels, transformateurs d'impulsion et HF, filtres, amplificateurs magnétiques..) [9].

Les alliages à usages spéciaux sont des alliages magnétiques qui sont utilisés quand les alliages FeSi classiques ne peuvent remplir la fonction dans le domaine de l'électrotechnique. On les utilise sous formes variées (massifs, tôles, rubans, fils...) car certains d'entre eux sont faciles à mettre en forme. Ces alliages se répartissent principalement en quatre grandes familles: les FeNi et FeCo, les amorphes métalliques et les nanocristallins [9].

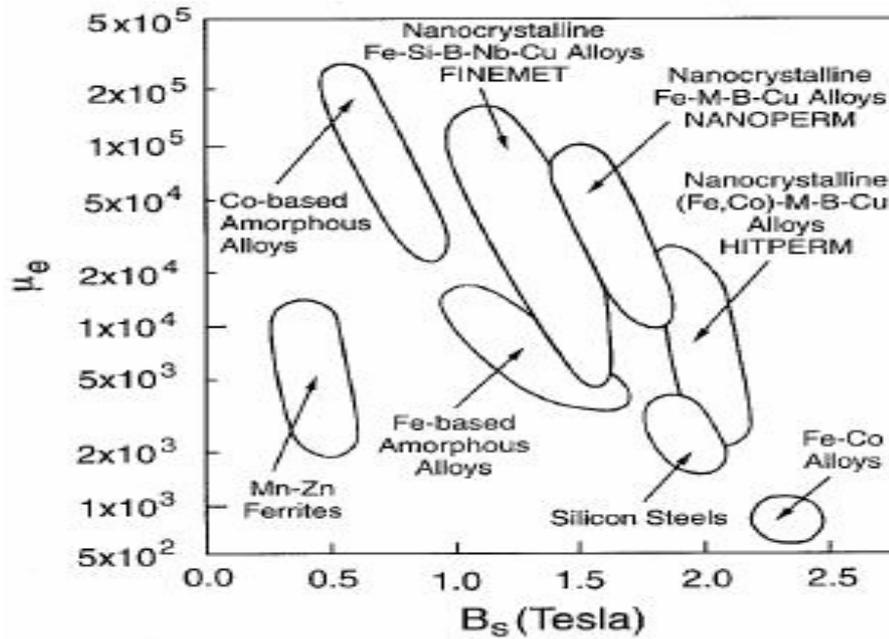


Figure. I. 3. Relation entre la perméabilité (à 1 kHz) et l'induction à saturation pour des alliages magnétiquement doux [2].

a) Les alliages Fe-Ni et Fe-Co cristallins

Les alliages binaires de métaux de transition Fe_xX ($X=Co, Ni$) s'inscrivent dans cette catégorie de matériaux magnétiquement doux et peuvent se substituer aux alliages classiques Fe-Si.

Pour la famille des Fe_xNi_{1-x} , on distingue [10]:

- les alliages contenant une proportion autour 30% de Ni, qui sont caractérisés par une inversion rapide de l'aimantation. On trouve également l'alliage à 36% de Ni (ou INVAR) caractérisé par un très faible coefficient de dilatation et une résistivité électrique importante.
- les alliages contenant une proportion autour de 50% de Ni possèdent une aimantation à saturation élevée et l'alliage à 56% de Ni est caractérisé par une magnétostriction isotrope.
- les alliages contenant une proportion autour de 80% de Ni (ou Permalloys) sont caractérisés par une très faible coercivité, une perméabilité importante et une magnétostriction nulle.

Quant à la famille des Fe_xCo_{1-x} , si la composition en masse du cobalt varie de 25% à 50%, elle est caractérisée essentiellement par une aimantation à saturation très forte et une température de Curie élevée [11].

b) Les alliages métalliques amorphes

Ces matériaux sont généralement composés d'environ 80 % (en atomique) de métaux de transition (Fe, Co, Ni) et de 20 % de métalloïdes (B, C, Si, P). Ils sont généralement

produits sous forme de rubans par la méthode dite « melt-spinning » [9]. En faisant varier la composition, il est possible d'obtenir des amorphes métalliques avec différentes valeurs de l'induction à saturation, de la température de Curie, de la magnétostriction, de la température de cristallisation et de la résistance à la corrosion. Les alliages amorphes ferromagnétiques doux appartiennent pratiquement tous à la famille des alliages métaux de transition-métalloïdes. Certains d'entre eux peuvent concurrencer les alliages cristallins extra-doux du type Permalloy (Fe-80%Ni). Ils peuvent être obtenus sous forme de rubans, de fils ou de poudre [12].

c) Les alliages magnétiques nanocristallins

La découverte des nanocristallins fut pour la première fois, en 1988, par Yoshizawa et al. [13] qui faisaient des études sur la stabilité thermique des amorphes et plus exactement sur l'alliage « Finemet » de composition $Fe_{37.5} Cu_1 Nb_3 Si_{22.5-x} B_x$. Pour ce matériau, l'état nanocristallin a été obtenu par un recuit à des températures généralement comprises entre 500 et 600 ° C. Ce recuit conduit à une cristallisation primaire du Fe cubique centré (cc) pour former une phase Fe-Si(20%) cubique centré. La microstructure ainsi obtenue est caractérisée par des grains ultrafins de la phase $Fe_{80}Si_{20}$ (cubique centrée), avec une taille comprise entre 10-15 nm et qui sont aléatoirement dispersés dans un résidu de la matrice amorphe [14]. Le nouveau matériau ainsi élaboré possède des propriétés magnétiques douces qui sont principalement gouvernées par l'alliage $Fe_{80}Si_{20}$ nanocristallin [15]. La grande révolution des nanocristallins magnétiques réside dans leurs propriétés exceptionnelles à savoir une faible coercivité inférieure à 0.0125 Oe, une grande perméabilité relative de 10^5 , une aimantation à saturation élevée $4\pi M_s = 13$ kG, une résistivité de l'ordre de $10^6 \Omega.m$ et une bonne stabilité thermique [3].

I. 1. 3. Influence de la taille de grains fins sur la coercivité

Plusieurs théories ont été proposées pour essayer de trouver une corrélation entre la variation du champ coercitif avec celle de la taille de grain D. Une première a été proposée par C. Kittel [16] et dans laquelle le champ coercitif est assimilé au champ de nucléation nécessaire pour créer dans un monodomaine une paroi de Bloch. La relation proposée est:

$$H_c = H_0 \left(1 - \frac{D}{D_0} \right) \quad (1)$$

$$\text{Où } H_0 = \left(\frac{2K}{M_s} \right) \text{ et } D_0 = \frac{12K\delta_p}{M_s^2}$$

δ_p : épaisseur de la paroi de Bloch.

M_s : aimantation à saturation.

K : coefficient d'anisotropie magnétocristalline.

D'après Chikazumi [17], Néel proposa un autre modèle qui tient compte de l'énergie magnétique due aux charges magnétiques qui apparaissent dans l'épaisseur des parois. Le champ coercitif est relié à la taille des grains par la relation suivante :

$$H_c = 1.7 \gamma^{2/3} \cdot K^{1/6} \cdot M^{-2/3} \cdot D^{-2/3} \quad (2)$$

Où :

γ : énergie superficielle de la paroi de Bloch

K : coefficient d'anisotropie magnétocristalline.

M : aimantation

D : taille des grains

Le champ coercitif varie donc comme une puissance (2/3) de l'inverse de la taille de grains.

Jusqu'à ces dernières années, il était admis que pour des matériaux granulaires, l'obtention des propriétés magnétiques dures, nécessite des grains de faibles tailles (monodomains).

Inversement, pour obtenir des matériaux doux présentant de faibles champs coercitifs et de fortes perméabilités, il est nécessaire d'élaborer des alliages possédant une taille de grains aussi grande que possible (plusieurs domaines magnétiques pour faciliter le déplacement des parois de Bloch) [12, 18].

Cette situation commença à changer avec l'apparition des alliages amorphes aux propriétés magnétiques douces et plus récemment par la découverte des alliages à base de fer à grains très fins appartenant à cette même classe de matériaux magnétiques [2].

La figure I. 4 montre l'évolution du champ coercitif en fonction de la taille moyenne D des grains et ce pour différents types de matériaux magnétiquement doux [14].

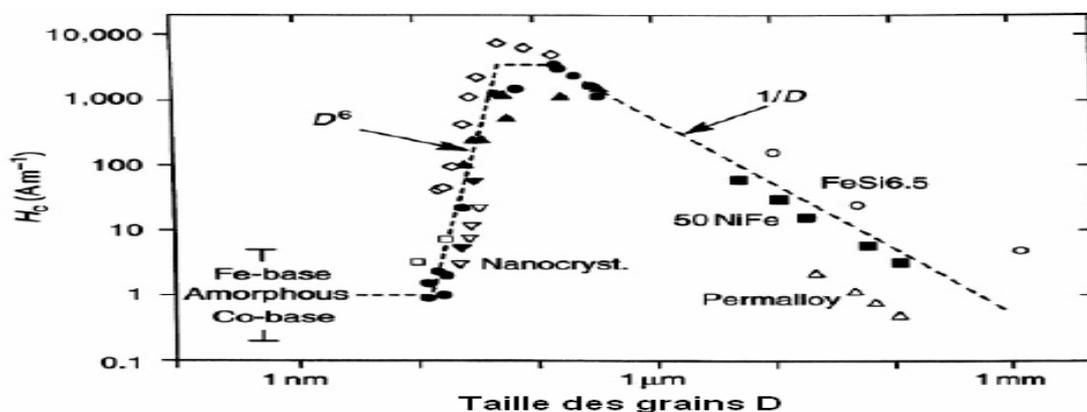


Figure. I. 4. Variation du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour différents matériaux magnétiques doux [14].

La dépendance en $1/D$ du champ coercitif, observée pour des tailles de grains supérieures à 100 nm, reflète la règle classique qui stipule que l'obtention de bonnes propriétés magnétiques douces exige de très gros grains [18]. De faibles valeurs du champ coercitif sont également observées pour les alliages amorphes (taille des grains de l'ordre des distances interatomiques) et aussi dans le cas des alliages nanocristallins possédant une taille de grains inférieure à 20 nm [12, 14]. Dans cette région (Figure I. 4), la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des grains est approximativement en D^6 . L'explication repose sur le concept d'anisotropie aléatoire évanescence (ou "Random Vanishing Anisotropy") développé par Herzer [14, 19]. Dans les composés ferromagnétiques, il existe une longueur spécifique d'échange, L_{ech} , à partir de laquelle le parallélisme des moments est imposé par le couplage d'échange entre spins.

$$L_{ech} = \left(\frac{A}{K_1} \right)^{1/2} \quad (3)$$

A est constante d'échange, K_1 l'anisotropie magnétocristalline

L'idée de base du modèle d'anisotropie aléatoire évanescence est illustrée schématiquement sur la figure I. 5 montrant une assemblée de grains ferromagnétiques couplés avec une taille D identique et qui présentent des anisotropies magnétocristallines K_1 orientées de façon aléatoire.

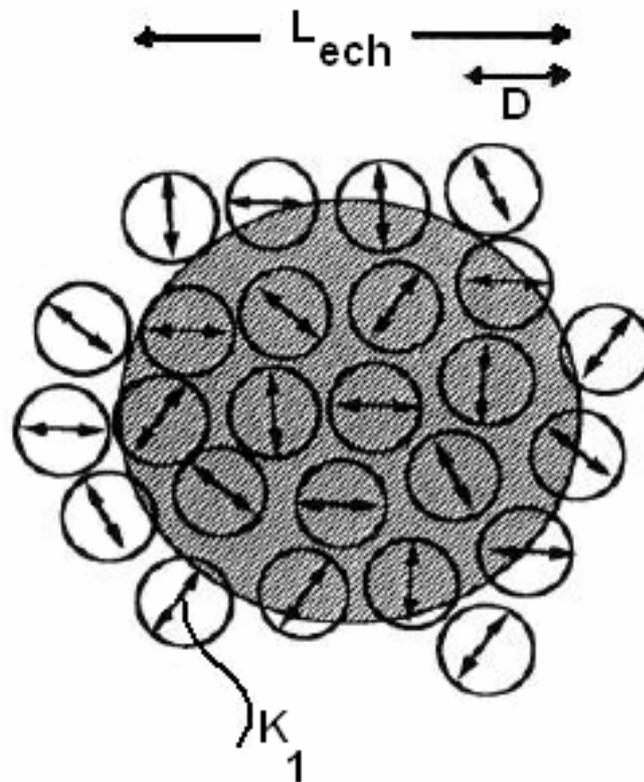


Figure. I. 5. Représentation schématique du modèle d'anisotropie aléatoire [20].

L'anisotropie magnétocristalline résultante K_1 , propre à chaque grain, s'annule alors pratiquement par un effet de moyenne qui est principalement dû à la distribution aléatoire des grains dans le volume "couplé". Cela revient à dire qu'il existe des volumes où l'aimantation est considérée comme homogène à une échelle supérieure à celle des grains. Le déplacement des parois et donc le champ coercitif deviennent, en première approximation, indépendants de la notion de grains et d'anisotropie magnétocristalline K_1 . Dans ces conditions, la constante d'anisotropie effective $\langle K \rangle$ représentative d'un volume "couplé" peut s'écrire :

$$\langle K \rangle \approx K_1 \left(\frac{D}{L_{ech}} \right)^6 = \frac{D^6 K_1^6}{A^3} \quad (4)$$

On arrive donc à la relation qui donne H_c dans le cas des alliages nanocristallins :

$$H_c = \frac{\langle K \rangle}{4\pi M_s} \approx \frac{K_1^4}{4\pi M_s A^3} D^6 \quad (5)$$

En conséquence, le caractère doux dans le cas des alliages nanocristallins résulte de la réduction de la taille des grains. La dépendance en D^6 de H_c est bien retrouvée expérimentalement pour les tailles de grains inférieures à 40 nm environ ($\sim L_{ech}$). Si la taille des grains excède la longueur d'échange, le processus d'aimantation est déterminé par l'anisotropie magnétocristalline K_1 . Il existe donc un maximum pour H_c situé vers $D=L_{ech}$; pour une valeur de D (nm) supérieure à ce maximum, le champ coercitif diminue en $1/D$ (figure I. 4).

I. 2. Elaboration des poudres nanostructurées par broyage à haute énergie

Contrairement au broyage classique utilisé depuis longtemps pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux sous forme de poudres monophasées ou polyphasées de taille nanométrique sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques sur les particules à l'intérieur d'un conteneur [21, 22]. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique et ce dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [23]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux : des alliages amorphes [24, 25], des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à

l'équilibre thermodynamique [26], des composés quasicristallins [27, 28], des alliages métalliques désordonnés [29]. Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie: on parle de la mécanosynthèse («mechanical alloying ou ball milling» en anglais) quand les poudres initiales ont une composition différente de celles d'arrivée, et de « mechanical milling » dans le cas contraire.

I. 2. 1. Processus de broyage à haute énergie

Quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par le broyage à haute énergie:

- des éléments (solide+ solide, solide + liquide ou liquide + gaz) constituant le produit à élaborer sous forme de poudre [30];
- un moyen de choc : des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée;
- un type de mouvement permettant des chocs successifs : chocs aléatoires par les palettes (cas attriteur) [31] ou mouvement de collage-décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs vibratoires) [30];
- un container dans lequel se fait le broyage (des jarres dans le cas des broyeurs planétaires).

Dans le processus de mélange de deux éléments (poudres) A et B par le broyage à haute énergie, les particules sont emprisonnées soit entre les billes ou entre la bille et la paroi de la jarre (dans le cas d'un broyeur planétaire), et sont soumises aux différentes déformations plastiques qui font augmenter leurs forces mécaniques accompagnées par une élévation de la température. Durant la collision, les particules sont soumises à une forte contrainte (200 MPa) pour le broyeur vibratoire

(spex) pour une durée de l'ordre de la microseconde. La période entre deux emprisonnements des particules est de l'ordre de 10 à 100 secondes. Les particules sont aplaties, fracturées puis vont se souder (collage - décollage) [32]. Après un broyage d'une certaine durée, l'état d'équilibre est atteint lorsque l'équilibre entre le taux de soudage et le taux de rupture est réalisé. Le collage (soudage) tend à augmenter la taille moyenne des particules. Par contre, la rupture tend à diminuer leur taille moyenne (figure I. 6). Les petites particules résistent à la déformation sans être fracturées et tendent à être soudées sous forme d'agglomérat. Ces agglomérats tendent à atteindre une taille intermédiaire. A ce stade, chaque particule contient presque tous les éléments, avec la même proportion de départ. Les particules atteignent alors la dureté de saturation due à l'accumulation de l'énergie de tension. Dans ce cas, la distribution granulométrique se rétrécit car les grandes particules (au dessus de la moyenne) sont réduites et les petites particules tendent à former des agglomérats [33].

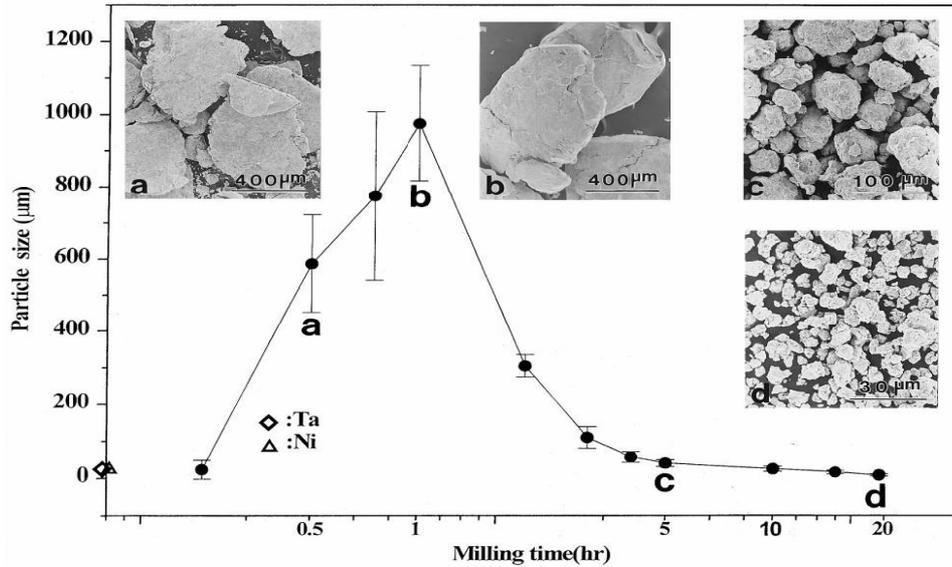


Figure. I. 6. Distribution de la taille des particules provoquée par la tendance des petites particules à se souder et les grandes particules à se fracturer dans les conditions d'équilibre [33].

Les collages-décollages sont les événements de base dans l'élaboration des alliages nanostructurés par le broyage à haute énergie. L'évolution du mélange des poudres passe par cinq étapes (Figure I. 7). La coalescence et la fragmentation réalisées par le broyage mènent finalement à un alliage nanostructuré homogène.

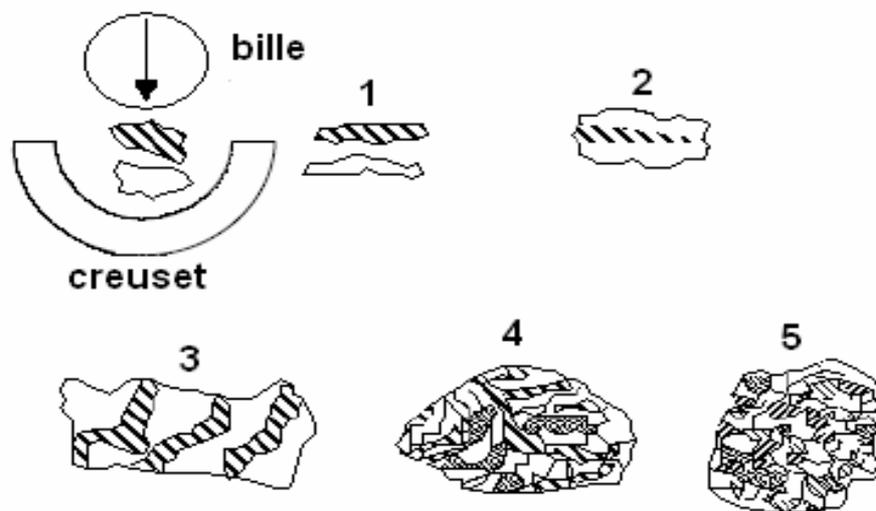


Figure. I. 7. Schéma du principe de broyage à haute énergie: évolution du mélange de deux poudres A (blanc) et B (hachuré) montrant les phénomènes de déformations plastiques (1, 3), fractures (1, 2) et collages (2, 3) [28].

Durant le broyage, lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de la température à l'endroit des cisaillements. Schwarz et al [34] ont proposé une formulation pour estimer cette élévation locale de température :

$$\Delta T = F \left(\frac{\Delta t}{\pi K_0 \rho_p c_p} \right)^{1/2} \quad (6)$$

où F est l'énergie dissipée dans le plan de glissement au niveau des cisaillements, et vaut $\sigma_n v_b$. La grandeur σ_n représente la contrainte normale d'impact égale à $\rho_b v_l v_b$. ρ_b est la densité de la bille, v_l est la vitesse longitudinale du son dans la bille (dans l'acier, ~ 5800 m/s) et v_b est la vitesse de la bille. Δt est le temps d'application de l'énergie F, et vaut $2D_b/v_l$, où D_b est le diamètre de la bille. K_0 , ρ_p et c_p sont respectivement la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique de la poudre.

Dans le cas des matériaux fragiles l'activation thermique joue un rôle important dans l'élaboration par broyage. L'élévation de température ΔT pour les matériaux métalliques au cours de l'élaboration par mécanosynthèse est estimée inférieure à 300 °C [32].

La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des joints de grains et donc des grains [35, 36]. On assiste alors à une diminution de la taille des grains lorsque la durée de broyage augmente comme est montré sur la figure 1. 8. La contrainte minimale σ_p nécessaire pour déformer plastiquement un matériau est donnée par [37] :

$$\sigma_p = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}} \quad (7)$$

où σ_0 et k sont des constantes qui dépendent du matériau, D est la taille des grains. Lors du broyage la contrainte de déformation plastique augmente au fur et à mesure de la diminution de D. Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau: la taille des grains atteint alors une valeur limite, comprise généralement entre 6 et 30 nm (Figure I.8) [38].

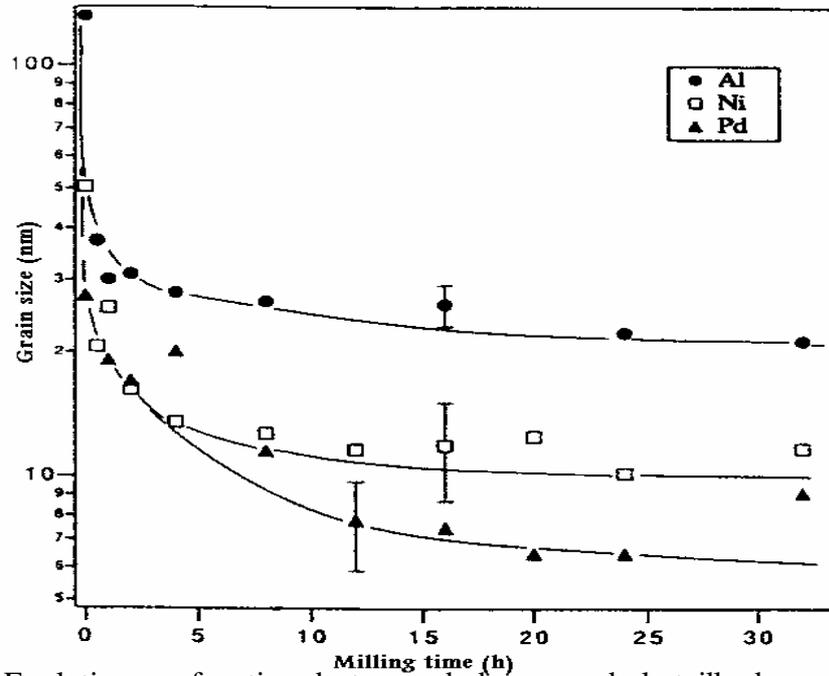


Figure. 1. 8. Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des grains (déterminée par diffraction de rayons X), des poudres d'aluminium, de nickel et de palladium, broyées dans un agitateur SPEX à l'ambiante [38]. La masse totale des billes est quatre fois celle de la poudre.

I. 2. 2. Les différents types de broyeurs

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. En effet, il existe plusieurs types de broyeurs de laboratoire.

I. 2. 2. 1. Broyeur de type "attriteur"

Dans ce type de broyeur, plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne (figure 1. 9). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C [39]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures.

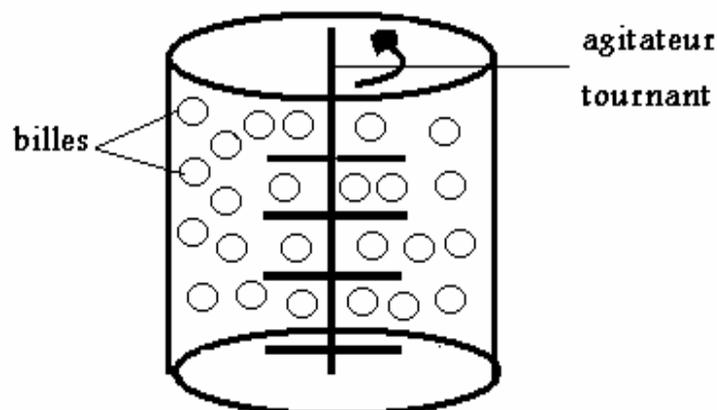


Figure. I. 9. Schéma du broyeur à attrition

I. 2 . 2. 2. Les broyeurs à vibrations

Dans ce type de broyeurs, le broyage agit uniquement par choc des billes sur la poudre, on distingue:

- l'agitateur SPEX, dans lequel six billes de 1 cm de diamètre sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes aux autres (Figure 1. 10. a). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C [40]. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C [41]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.
- le broyeur à vibrations verticales, dans lequel une unique bille de 2 à 7 cm de diamètre vient frapper la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur par un électroaimant (Figure 1. 10. b). La température moyenne du creuset est de l'ordre de 30°C. L'élévation locale de température ne dépasse pas 10°C [41]. La durée moyenne des broyages est de l'ordre d'une semaine.

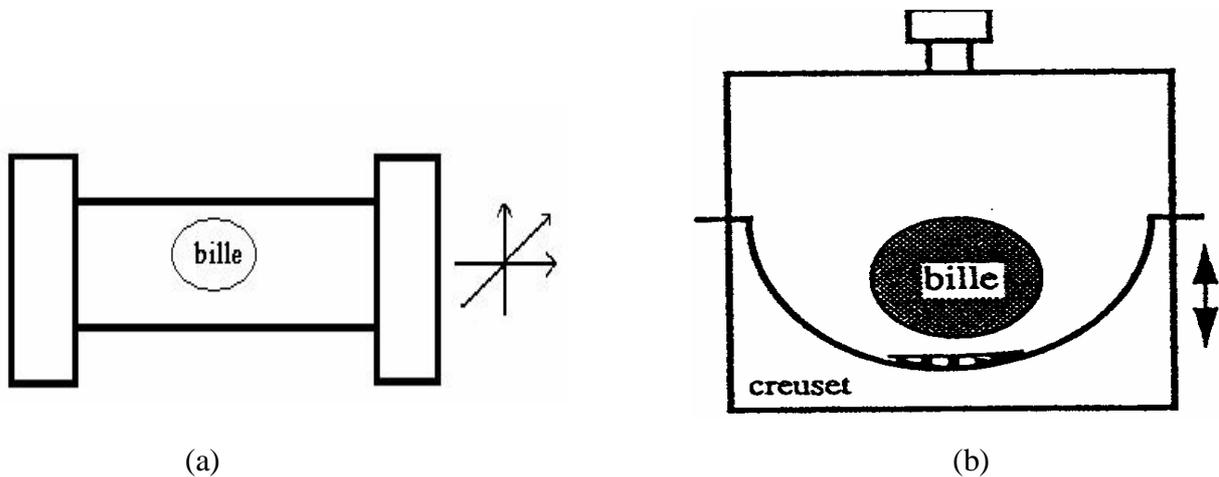


Figure. I. 10. Différents broyeurs vibratoires: (a) agitateur SPEX, (b) broyeur vibratoire vertical

I. 2. 2. 3 Broyeur horizontal

Dans ce type de broyeur, la poudre et les billes (on utilise parfois des barreaux à la place des billes) sont placées dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) sur la surface interne du cylindre. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne. Ils sont bien plus adaptés à la production industrielle qu'en recherche et développement [31].

I. 2. 2. 4. Broyeur planétaire

Dans de tels types de broyeurs connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on place les billes sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon r tournent avec une vitesse angulaire ω , le plateau de rayon R tourne avec une vitesse angulaire Ω (figure I. 11). Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. La température moyenne des jarres est comprise entre 50°C et 120°C , suivant la vitesse des billes; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C [28]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. L'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés.

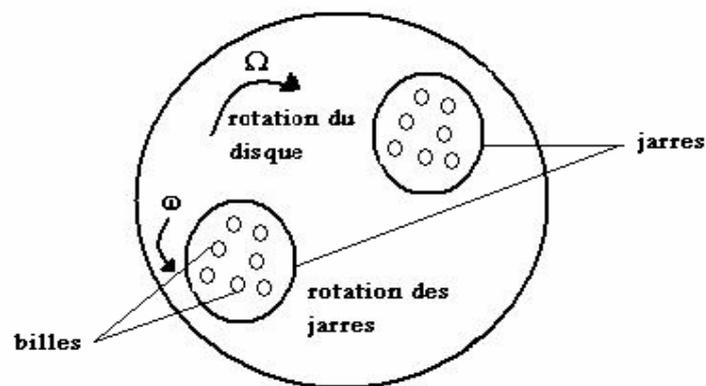


Figure. I. 11. Schéma d'un broyeur planétaire (vue de dessus).

I.3 Etat de l'art sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructurés Fe-Ni élaborés par mécanosynthèse

L'alliage FeNi est un mélange de deux éléments très proches l'un de l'autre (rayons atomiques voisins, structures électroniques semblables...). Il présente cependant un diagramme de phase complexe et riche que nous avons présenté sur la figure I.12. L'une des raisons de la complexité et de la richesse de ce diagramme de phase est que le comportement magnétique des atomes de Fe est fortement influencé par ses proches voisins et le désordre chimique caractéristique des alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ provoque un changement énorme dans leurs propriétés magnétiques [42, 43]. La Figure I- 12 montre le diagramme de phase proposé par Reuter et al [44] et corrigé pour des basses températures par Yang et al [45]. Ce diagramme montre la présence de deux phases majeures α et γ avec une région caractérisée par une mixture des deux phases $\alpha+\gamma$. De plus, l'existence de ces phases dépend de la concentration en Ni(%). En effet, on remarque que:

- Pour toute la région à Ni > 30 %, est présente une structure cubique à faces centrées (cfc). Cette structure présente de grands avantages :

- elle permet des laminages jusqu'à de très faibles épaisseurs ($d \sim 10 \mu\text{m}$); elle ne présente aucune fragilité aux basses températures (Invar pour méthaniers);
- elle réserve la possibilité de traitements thermiques à toutes températures sans changement de phase; traitements très utiles pour développer des textures de recristallisation ou des propriétés magnétiques exceptionnelles.

Dans ce domaine (Ni > 30%), la phase gamma cubique à faces centrées (cfc) n'est perturbée que par deux mises en ordre :

- l'une ferromagnétique ;
- l'autre cristallographique aux alentours de Ni_3Fe . Celle-ci modifie peu les caractéristiques de l'alliage, cependant, elle a un effet important sur certaines propriétés magnétiques en particulier l'anisotropie magnétocristalline.

- pour des concentrations en Ni inférieures à 27% (à l'ambiante), il y a une transformation de la phase γ (cfc) vers la phase α (cc).

- pour des teneurs en Ni comprises entre 20 et 30 %, il y a coexistence des deux phases γ (cfc) et α (cc).

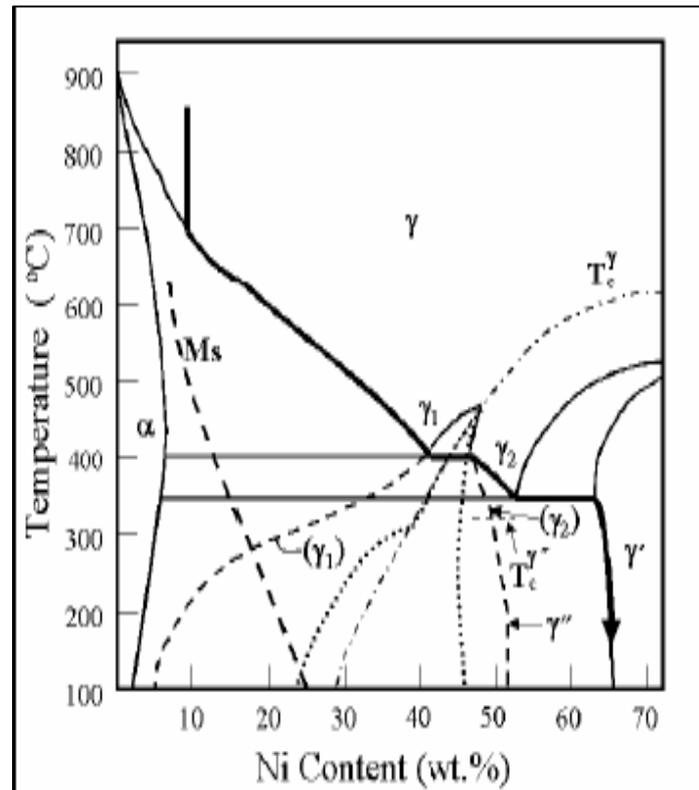
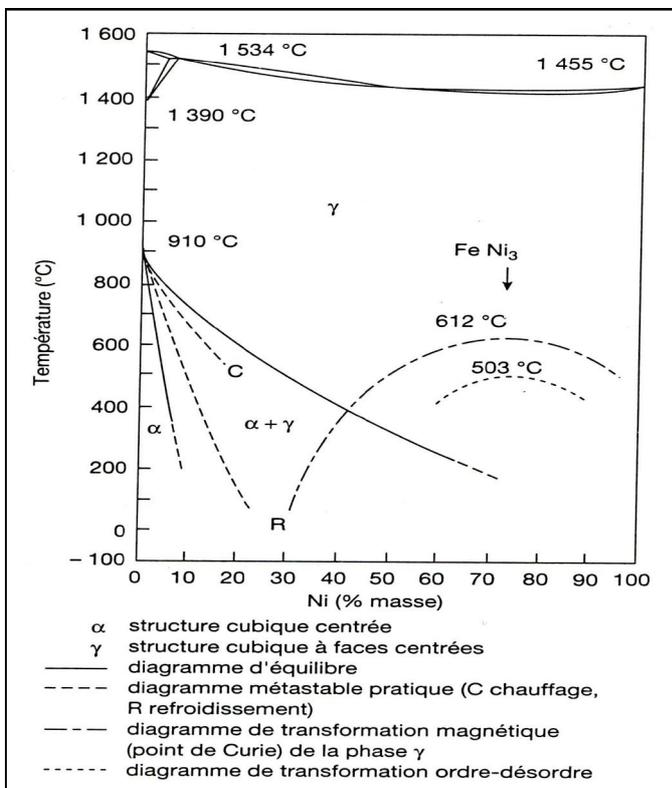


Figure. I. 12. (a) Diagramme de phases des alliages binaires Fe-Ni [44], (b) Corrections apportées au diagramme de phases Fe-Ni pour des températures inférieures à 400 °C [45].

I.3.1. Propriétés structurales des alliages Fe-Ni nanocristallins élaborés par mécanosynthèse

Les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructurés FeNi synthétisés par broyage mécanique à haute énergie ont été intensément étudiées. Ces propriétés dépendent étroitement des conditions d'élaborations (intensité du broyage, durée du broyage, ..)

a) Effet de l'intensité du broyage

A ce propos, nous citerons les travaux de C. Khurt et al [46, 47] qui ont étudié le composé $Fe_{1-x}Ni_x$ élaboré au moyen d'un broyeur planétaire du type Fritsch P5 et pour différentes intensités de broyage. Les auteurs ont mis en évidence la formation de la solution solide après un temps de broyage de 60 h mais avec des structures cristallines qui changent avec la teneur du Ni(%). En effet, pour une teneur supérieure à 60%Ni, c'est une solution solide cubique à faces centrées (phase γ) qui se forme. Cependant, pour une concentration inférieure à 30%, seule la phase cubique centrée (phase α) existe. Aux alentours de 30%Ni, il y a formation de la solution cubique à faces centrées avec un résiduel de cubique centré qui diffère selon l'intensité utilisée (figure I. 13).

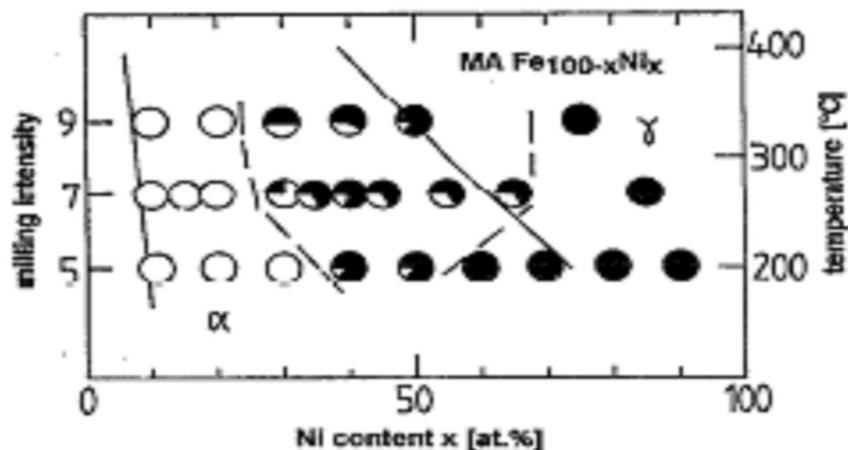


Figure I. 13. Diagramme de phase hors équilibre déduit à partir des spectres de diffraction des rayons X relatifs aux alliages $Fe_{1-x}Ni_x$ obtenus par mécanosynthèse en fonction des intensités et de la température durant le broyage [46]. Les cercles vides représentent la phase alpha (cc), les cercles pleins représentent la phase gamma (cfc) et les cercles partiellement pleins montrent la mixture des deux phases.

Les auteurs ont aussi étudié la variation du paramètre de maille ainsi que la taille des grains (figure I.14) en fonction de la teneur en nickel. Ils ont montré que pour la solution solide α FeNi, le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel. Cependant,

dans le cas de la solution solide γ FeNi, le paramètre de maille diminue lorsque Ni(%) augmente (Figure I. 14. a). Pour ce qui est de taille moyenne des grains, ils ont constaté une diminution dans le cas de la solution solide α FeNi et une augmentation dans le cas de la solution solide γ FeNi pour une teneur en nickel supérieure à 50% (figure I. 14. b).

(a)

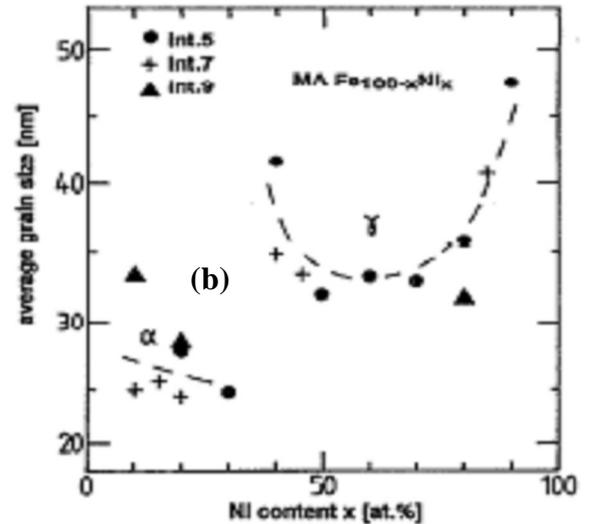


Figure I. 14: (a) évolution du paramètre de maille, (b) évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en nickel pour différentes intensités de broyage [46].

En utilisant un broyeur planétaire type vibratoire Spex 8000, Hong et Fultz [48] ont fait une étude sur les différentes phases possibles pour les alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ et cela pour différentes intensités et durées de broyage. Avec une intensité I_1 (correspondant à une vitesse de 3m/s) et une durée de broyage de 24h, les auteurs ont remarqué que la phase cubique centrée est formée pour $x \leq 12\%$ Ni et la phase cubique à faces centrées pour $x \geq 30\%$ Ni. Cependant, pour $12\% \text{ Ni} < x < 30\% \text{ Ni}$, il y a coexistence des deux phases cc et cfc. Avec une faible intensité $I_{0,3}$ (énergie cinétique des billes égale à $I_1/3$) et une durée de broyage de 48 h, les auteurs ont montré que la phase cubique centrée existe pour $x < 18\%$ Ni alors que la phase cubique à faces centrées se forme pour $x > 34\%$ Ni. L'intervalle compris entre $18\% \text{ Ni} < x < 34\%$ Ni correspond à la coexistence des deux phases cc et cfc (figure I. 15).

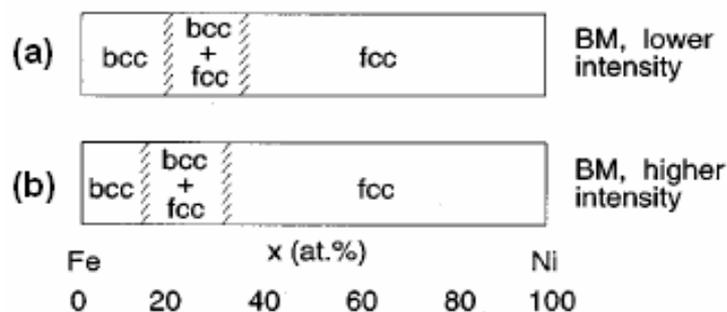


Figure I. 15. Limites d'existence des phases des alliages Fe-Ni [48]: (a) broyage mécanique avec une intensité $I_{0,3}$; (b) broyage mécanique avec une intensité élevée I_1 .

Hong et Fultz [48] ont aussi calculé le paramètre de maille (figure I.16) ainsi la taille des grains et les microdistorsions (figure I. 17) en fonction de la composition de nickel. Les auteurs ont remarqué que dans le cas de la phase (cfc), le paramètre de maille augmente lorsque la concentration en Ni augmente de 25% à 30% puis diminue pour une teneur de Ni comprise entre 30 % et 50 %. Dans le cas de la phase (cc), le paramètre de maille augmente lorsque la teneur en Ni augmente de 5 à 13 % puis diminue pour une concentration de Ni allant de 15 à 20 %. De faibles tailles des grains et des microdistorsions élevées sont observées dans le cas de la phase cubique centrée. Alors que dans le cas de la phase cfc, les auteurs ont noté des tailles des grains plus grandes et des microdistortions plus faibles.

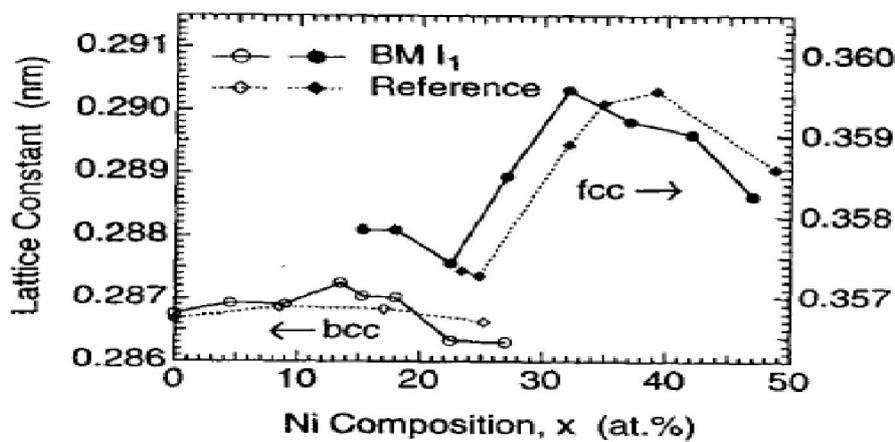


Figure. I. 16. Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition en nickel des alliages FeNi [48].

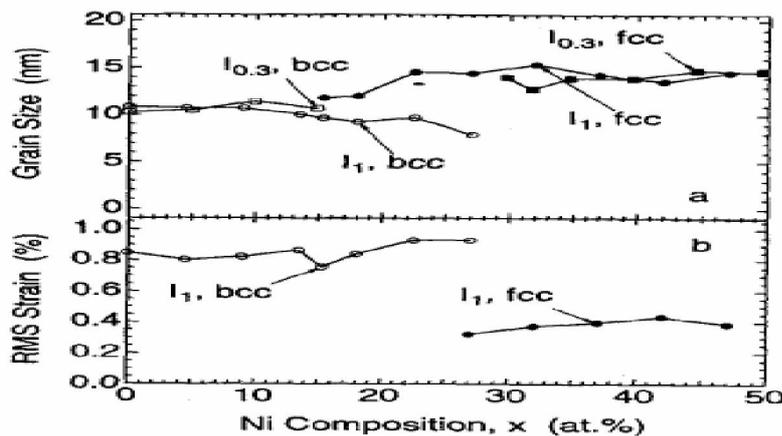


Figure. I. 17. Taille des grains et microdistorsions calculés à partir des spectres de diffraction des alliages Fe-Ni pour les différentes phases cc et cfc [48] : (a) évolution de la taille des grains (obtenue par la méthode de Scherrer) en fonction de la composition en nickel; (b) évolution des microdistorsions (en utilisant la méthode de Williamson-Hall) en fonction de la composition en nickel.

Yu. V. Baldokhin et al [49], V. V. Tcherdyntsev et al [50] et S.D. Kaloshkin et al [51, 52] ont étudié les différentes phases existantes dans les alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($10\% < x < 90\%$) élaborés par mécanosynthèse au moyen d'un broyeur planétaire. Les auteurs ont noté la formation de la phase cubique centrée pour $x < 22\%$ Ni et la phase cubique à faces centrées pour $x > 28\%$ Ni. Cependant pour $22\% \leq x \leq 28\%$, il y a une mixture des deux phases cubique centré et cubique à faces centrées (figure I. 18) [52].

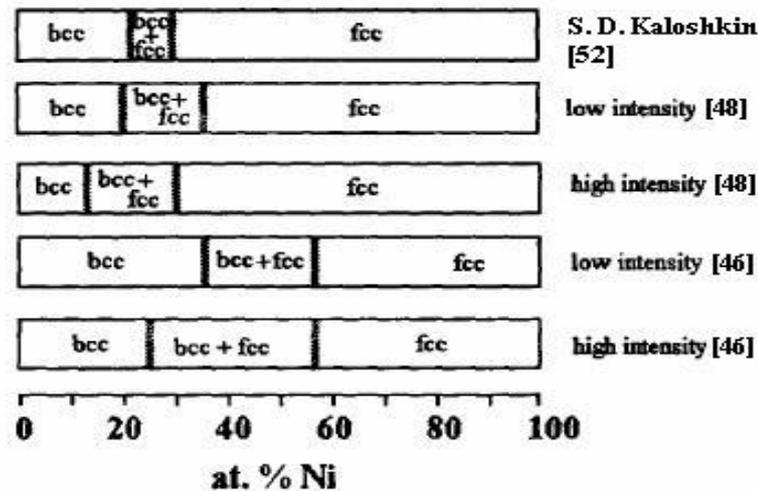


Figure I. 18. Limites d'existence des phases pour les alliages FeNi élaborées par mécanosynthèse pour différentes conditions [52]

b) Effet du temps de broyage

M. Pekala et al [53] ont étudié l'effet de la durée du broyage sur les propriétés structurales de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaboré au moyen d'un broyage à haute énergie (broyeur planétaire). Les auteurs ont montré que la solution solide Fe(Ni) cubique centré (cc) s'est formée à partir d'un temps de broyage de 40 h. M. Pekala et al [12] ont aussi suivi l'évolution du paramètre de maille (figure I.19) ainsi que de la taille des grains et des microdistorsions (figure I.20) en fonction de la durée du broyage. Les auteurs ont observé que le paramètre de maille augmente lentement avec le temps de broyage. Par ailleurs, la taille des grains décroît de façon monotone alors que les microdistorsions augmentent avec l'augmentation de la durée de broyage.

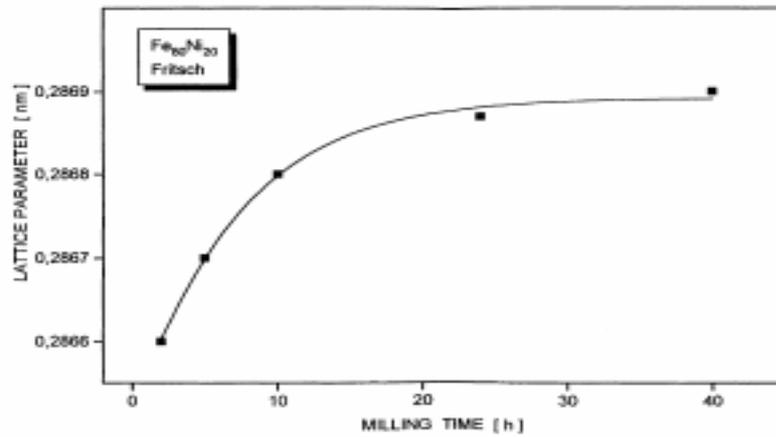


Figure. I. 19. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage des alliages Fe₈₀Ni₂₀ [53].

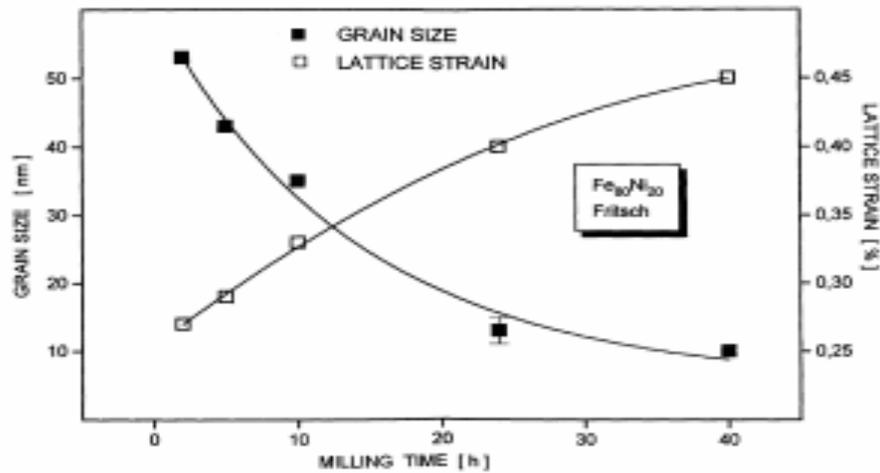


Figure. I. 20. Taille des grains et microdistorsions calculés à partir des spectres de diffraction de l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ [53].

En utilisant un broyage à basse énergie (broyeur horizontal), M. Pekala et al [54] ont aussi fait une étude sur l'évolution structurale des alliages Fe₅₀Ni₅₀, et Fe₈₀Ni₂₀ en fonction du temps de broyage. Les auteurs ont remarqué que les solutions solides γ Ni(Fe) cubique à faces centrées et α Fe(Ni) cubique centré se sont formés après 400 h de broyage pour les alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀ respectivement. M. Pekala et al [54] ont aussi calculé le paramètre ainsi que la taille des grains et les microdistorsions. Ils ont noté une croissance monotone du paramètre de maille avec la durée de broyage pour les deux alliages. Les auteurs ont aussi montré que la taille des grains diminue et les microdistorsions augmentent lorsque le temps de broyage augmente. Par ailleurs, ils ont montré que pour le produit final (après 400 h de broyage), la taille des grains

relative à l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ est plus petite que celle du $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$. Cependant, les microdistorsions calculées dans le cas du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ sont plus petites que celles du $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$.

D'autre part, E. Jartych et al [55, 56] ont fait une étude comparative sur l'évolution de la structure des alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaborés par broyage à haute énergie (broyeur planétaire) et basse énergie (broyeur horizontal) et ce en fonction de la durée du broyage. Les auteurs ont montré que pour le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, la solution solide γ (cfc) $\text{Ni}(\text{Fe})$ s'est formée après 200 h (broyage à basse énergie) et 22 h (broyage à haute énergie). Pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, la solution solide α (cc) s'est formée après 400 h (broyeur horizontal) et 48 h (broyeur planétaire). Par ailleurs, dans les cas des alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, ils n'ont pas décelé de différence dans les propriétés structurales (paramètre de maille, taille des grains, microdistorsions) en comparant les deux techniques de broyage (basse et haute énergie).

En utilisant un broyeur du type SPEX 8000, G. González et al. [57] ont aussi étudié l'effet de la durée de broyage (1, 3, 5, 10 et 25 h) sur le changement de structure dans les alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x=30, 50$ et 70). Ils ont observé que pour le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, la solution solide γ $\text{Ni}(\text{Fe})$ cfc s'est formée à partir de 5 h de broyage. Pour $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$, les solutions solides γ $\text{Ni}(\text{Fe})$ cfc et α $\text{Fe}(\text{Ni})$ bcc se sont formées à partir de 10 h de broyage. L'alliage $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$ montre la formation de la phase FeNi_3 . Les auteurs ont aussi montré que la taille des grains décroît de façon monotone avec le temps de broyage (figure. I. 21).

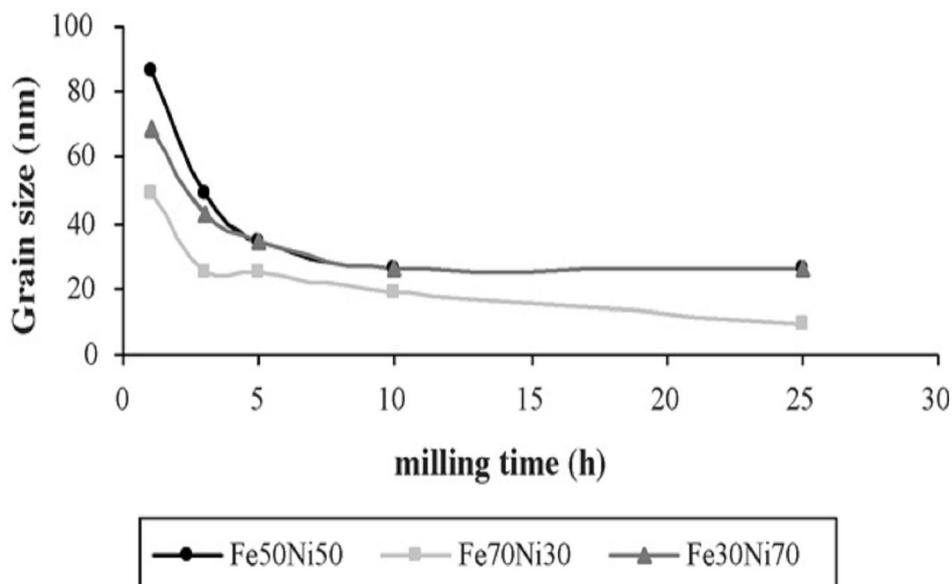


Figure. I. 21. Variation de la taille des grains en fonction du temps de broyage [57].

I.3.2 Propriétés magnétiques des alliages Fe-Ni nanocristallins obtenus par mécanosynthèse

I. 3. 2. 1 Influence de la composition

Khurt et al [46, 47] ont étudié l'évolution de l'aimantation à saturation M_s et du champ coercitif H_c en fonction de la composition de nickel, et ce pour différentes intensités de broyage. Les auteurs ont remarqué que l'aimantation à saturation décroît lorsqu'on passe de la région riche en fer à celle riche en nickel, avec une déviation aux alentours de 30 %Ni pour une intensité de 9, de 40%Ni pour une intensité de 7 et de 50%Ni pour une intensité de 5 (figure I.22).

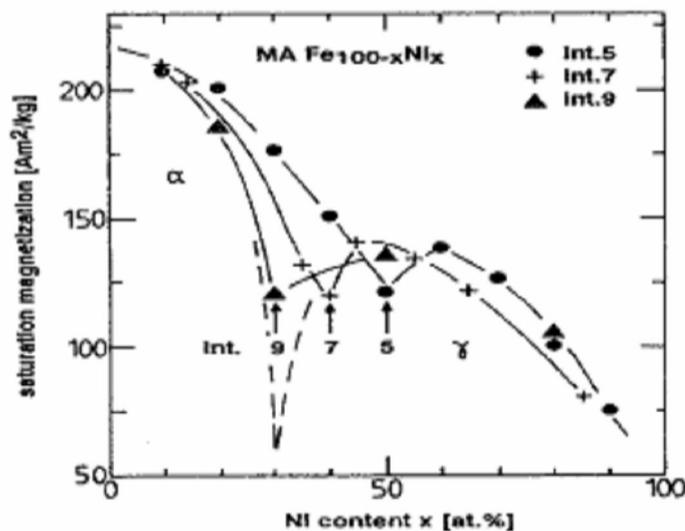


Figure I. 22. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en nickel pour différentes intensités de broyage [47].

Pour ce qui est de l'évolution champ coercitif en fonction de la composition du nickel pour différentes intensités de broyage, les auteurs [46, 47] ont constaté que changement de l'intensité de broyage n'a pas d'effet sur le comportement de la coercivité (figure I. 23). Les valeurs élevées du champ coercitif sont dues aux fortes microdistorsions causées par le processus d'élaboration. La valeur maximale du champ coercitif est de 25 Oe pour 30%Ni et la valeur minimale est de 5 Oe pour 80%Ni. Ils ont aussi montré que l'évolution du champ coercitif en fonction de la teneur en nickel suit l'évolution de la magnétostriction à saturation λ_s . Les auteurs ont conclu que la mécanosynthèse n'est pas appropriée pour l'élaboration de matériaux magnétiquement doux à cause des microdistorsions engendrées.

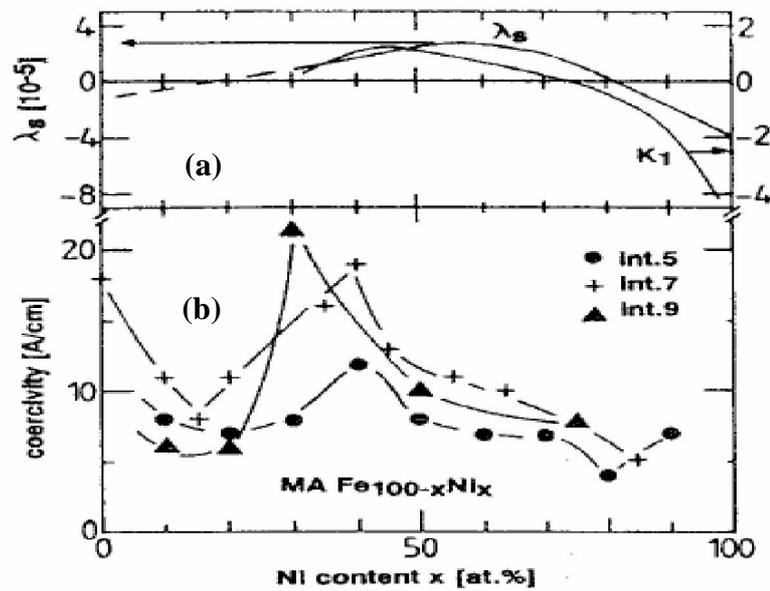


Figure. I. 23. Evolution de l'anisotropie magnétocristalline et de la magnétostriction à saturation (a) et du champ coercitif (b) en fonction de la teneur en nickel pour différentes intensités de broyage [46].

I. 3. 2. 2. Influence de la durée de broyage

L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la durée de broyage dans le cas des alliages Fe-20%Ni, Fe-35%Ni et Fe-50%Ni obtenus par mécanosynthèse (broyeur planétaire à haute et basse énergie) a été étudiée par E. Jartych et al [55]. Les auteurs ont remarqué que l'aimantation à saturation M_s augmente avec la durée du broyage (figure. I. 24). Ils ont attribué cette augmentation de M_s à la diminution de la taille des grains (10 nm après 50 h de broyage); ces grains deviennent des monodomains magnétiques éliminant ainsi l'influence des parois de Bloch. Ces mêmes auteurs ont montré aussi que les valeurs de l'aimantation à saturation diminuent lorsque la composition en nickel augmente.

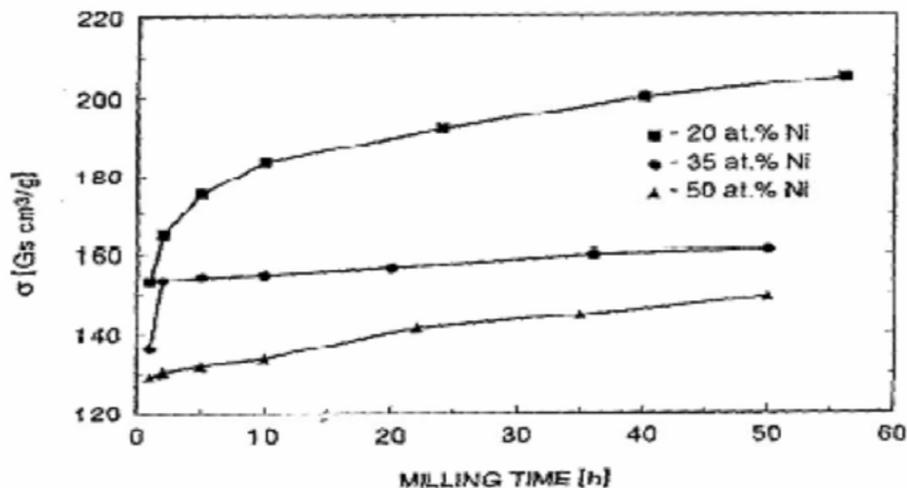


Figure I. 24. Evolution de l'aimantation à saturation des alliages Fe-20%Ni, Fe-35%Ni, Fe-50%Ni obtenus par mécanosynthèse en fonction de la durée de broyage [55].

M. Pekala et al [54] ont aussi étudié l'évolution du moment magnétique en fonction du temps de broyage dans le cas des alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaborés par broyage à basse énergie (broyeur horizontal). Les auteurs ont remarqué que les valeurs du moment magnétique augmentent durant les courtes durées avec l'augmentation de la teneur en Ni de 20 à 50%.

R. Hamzaoui et al [58] ont étudié la variation de l'aimantation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage dans le cas des alliages $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ et $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$. Les auteurs ont remarqué que l'aimantation à saturation augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Cependant, le champ coercitif diminue avec le temps de broyage pour atteindre une valeur de 50 Oe après 36 h de broyage à l'aide d'un vario-broyeur planétaire de type Fritsch.

R. Koohkan et al [59] ont suivi l'évolution de la densité de flux à saturation (B_s) et du champ coercitif en fonction du temps de broyage pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$. Les auteurs ont noté une croissance monotone du flux à saturation et donc de l'aimantation à saturation avec le temps de broyage. Pour ce qui est de l'évolution de la coercivité, les auteurs ont remarqué que le champ coercitif augmente de façon monotone avec le temps de broyage pour atteindre une valeur maximale égale à 180 Oe pour 110 h de broyage.

Enfin, nous dirons qu'il est bien clair d'après ces études que le comportement magnétique dans le cas des alliages nanostructurés FeNi dépend intimement de la microstructure qui à son tour est étroitement liée aux conditions d'élaboration. En effet, les résultats obtenus par les différents chercheurs (déjà cités) montrent une diversité dans l'évolution de la structure et la morphologie (formation de la phase, forme et taille des grains, microdistorsions) ainsi que de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage (c.a.d. taille des grains). Ceci nous a motivé à entreprendre notre étude sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructurés $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaborés dans des conditions (différentes de celles mentionnées dans les autres travaux de recherches que nous avons cités et ce dans le but de contribuer modestement à enrichir la recherche dans le domaine des nanomatériaux magnétiques.

Références bibliographiques du chapitre 1.

- [1] D. Givord, «*Matériaux à propriétés spécifiques : les Matériaux magnétiques*», Rapport du laboratoire Louis Néel, CNRS de Grenoble 2000.
- [2] M. E. McHenry and D. E. Laughlin, *Acta materialia* 48 (2000) 223-238.
- [3] D. C. Jiles, *Acta Materialia* 51 (2003) 5907–5939.
- [4] J. M. D. Coey, *J. Alloys. Comp* 326 (2001) 2–6.
- [5] J. M. D. Coey, *J. Mag. Magn. Mater.* 196-197 (1999) 1-7.
- [6] J. Degauque, A. Lebouc, D. Givord et P. Tenaud, «*Matériaux magnétiques durs*», laboratoire Louis Néel, CNRS de Grenoble 2000.
- [7] H. Le Gal, «*Mémoire magnétique*», laboratoire Louis Néel, CNRS de Grenoble 2000.
- [8] A. Williams, «*Matériaux magnétiques* », University of Birmingham, 2007.
- [9] J. Degauque et A. Lebouc, «*Matériaux magnétiques doux*», laboratoire Louis Néel, CNRS de Grenoble 2000.
- [10] G. Couderchon and J. F. Tiers, *J. Magn. Magn. Mater* 26 (1982) 196-214.
- [11] T. Sourmail, *Progress in Materials Science* 50(7) (2005) 816-880.
- [12] M.E. McHenry, M.A. Willard and D.E. Laughlin, *Progress in Materials Science* 44 (1999) 291-433.
- [13] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Applied Physics* 64 (1988) 6044-6049.
- [14] G. Herzer, *nanocrystalline soft magnetic alloys*, “Handbook of Magnetic Materials”, Vol. 10, 415-462, Edited by K. Buschow 1997 Elsevier Science.
- [15] G. Herzer, M. Vazquez, M. Knobel, A. Zhukov, T. Reininger, H. A. Davies, R. Grössinger, J. L. Sanchez, *J. Magn. Magn. Mater* 294 (2005) 252-266.
- [16] C. Kittel, *Physique de l'état Solide*, 7 ème édition, Dunod, Paris, 1998.
- [17] A. Chikazumi *J. Appl. Phys* 68(3) (1966) 351-360.
- [18] F. Pfeifer, C. Rdeilof, *J. Magn. Magn. Mater* 19 (1980) 190-195.
- [19] Herzer G, *IEEE Transactions on Magnetism*, 26(5) (1990) 1397-1381.
- [20] G. Herzer, *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (10-11) (1995) 1741-1756.
- [21] S.C. Tjong, H. Chen, *Materials Science and Engineering R* 45 (2004) 1–88.
- [22] E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 305-314.
- [23] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943-2951.
- [24] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983), 1017-1019.

- [25] E. Hellstern and L. Schultz, *Phil. Mag. B* 56 (4) (1987), 443-448.
- [26] R. B. Schwarz, R. R. Petrich and C. K. Saw, *J. Non Crystalline. Sol.* 76 (1985), 281- 302.
- [27] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), 1951-1953
- [28] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1988), 117-119.
- [29] H. Bakker and L. M. Di, *Mat. Sci. For.* 88-90 (1992), 27-34.
- [30] E. Gaffet, M. Tachikart, O. El Kedim and R. Rahouadj, *Materials Characterization* 36 (1996) 185-190.
- [31] M. Abdellaoui and E. Gaffet, *J. Alloys. Comp.* 209 (1994), 351-361.
- [32] E. Gaffet, M. Abdellaoui and N. Malhouroux-Gaffet, *Mat. Trans.* 36 (2) (1995), 198-209
- [33] C. Suryanarayana, *Prog. Mat. Sci.* 46 (2001), 1-184.
- [34] R. B. Schwarz and C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.* 49 (3) (1986), 146-148.
- [35] H. J. Fecht, *Nanostruct. Mat.* 1 (1992), 125-130.
- [36] G. Valdrè, G. A. Botton and L. M. Brown, *Acta Mater.* 47 (7) (1999), 2303-2311.
- [37] E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 65 (1) (1989), 305-310.
- [38] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. krill III, and W. L. Johnson, *J. Mater. Res.* 7 (7) (1992), 1751-1761.
- [39] H. Kimura, *Sol. State Phen.* 8-9 (1989), 47-60.
- [40] C. C. Koch, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19 (1989), 121-143.
- [41] Y. Chen, "*Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse*", Thèse de l'Université d'Orsay: rapport CEA R-5620 (1992).
- [42] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. Reddy, *Phys. Rev.* B52 (1995) 188-197.
- [43] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, *Phys. Rev.* B53 (1996) 2291-2296.
- [44] K. B. Reuter, D. B. Williams and J. I. Goldstein, *Met. Trans.* A 20 (1989) 719-722.
- [45] C. W. Yang, D. B. Williams, J. I. Goldstein, *J. Phase Equilib.* 17 (1996) 522-531.
- [46] C. Kuhrt and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 73 (4) (1993) 1975-1980.
- [47] C. Kuhrt and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 73 (10) (1993) 6588-6590.
- [48] L. B. Hong and B. Fultz, *J. Appl. Phys.* 79 (8) (1996) 3946-3950.
- [49] Yu. V. Baldokhin, V.V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, Yu. A. Pustov, *J. Magn. Mater.* 203 (1999) 313-315.
- [50] V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, Yu. V. Baldokhin, *Nanostructured Materials*, Vol. 12 (1999) 139-142.

- [51] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, Yu. V. Baldokhin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, *J. Non. Crystalline Solids*, 287 (2001) 329-333.
- [52] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, I. A. Tomilin, Yu. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov, *Physica B* 229 (2001) 236-241.
- [53] M. Pekala, D. Olezak, E. Jartych, J. K. Zurawicz, *J. of Non Crystalline. Solids* 250-252 (1999) 757-761.
- [54] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych and J. K. Zurawicz, *NanoStructured Materials*, Vol.11, N°6 (1999) 789-796.
- [55] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala , *J. Magn. Magn. Mater* 208 (2000) 221-230.
- [56] E. Jartych, *J. Mag. Magn. Mater* 265 (2003) 176-188.
- [57] G. González, D. Ibarra, J. Ochoa, R. Villalba, A. Sagarzazu, *J. Alloys. Comp* 434-435 (2007) 437-441.
- [58] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, *J. Alloys. Comp* 417 (2006) 32-38.
- [59] R. Koohkan, S. Sharafia, H. Shokrollahi, K. Janghorbanm, *J. Magn. Mag.* 320 (6) (2008) 1089-1094.

Chapitre III

Etude de l'alliage nanostructuré $Fe_{50}Ni_{50}$

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence du temps de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des poudres nanostructurées Fe₅₀Ni₅₀ élaborées par mécanosynthèse en utilisant le broyeur planétaire RETSCH PM400. Nous parlerons donc en premier des conditions d'élaboration de nos échantillons et nous discuterons par la suite les différents résultats obtenus suite aux caractérisations par les divers techniques expérimentales (diffraction des rayons X, microscopie à balayage, spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques).

III. 1. Conditions d'élaboration de l'alliage Fe₅₀Ni₅₀

La synthèse des alliages Fe₅₀Ni₅₀ a été faite au moyen du broyeur planétaire RETSCH PM 400 (voir chapitre II). Les poudres de fer et de nickel de départ avec une pureté de 99.995 % sont commercialisées par Goodfellow. La taille des particules de ces poudres est inférieure à 100 µm. Pour chaque échantillon, 6 g du mélange (Fe, Ni) dans les proportions correspondantes à Fe₅₀Ni₅₀ sont placés dans des jarres en acier chromé de 250 ml. Six billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm sont également placées dans les jarres. Le rapport masse de billes sur masse de poudre est alors de 15 (15 :1). Le choix des billes et des jarres utilisées (en acier chromé) a été fait de façon à réduire le problème de contamination due aux chocs billes-poudre et poudre-parois de la jarre. La capacité de la jarre a été choisie de manière à réduire la contamination par l'oxygène.

Nous avons élaboré une série de 08 échantillons pour des temps de broyage de 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 32 h et 50 h. Tous les broyages ont été effectués avec une vitesse de rotation du plateau de 180 tours par minute, par cycles de 15 minutes. Un cycle est constitué de 15 mn de broyage suivi de 15 mn de pause, ceci afin d'éviter un échauffement trop important des jarres. Les paramètres d'élaborations sont résumés sur le tableau III. 1.

Vitesse de broyage en tours par minute (tr/mn)	180
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	250
Diamètre des billes en acier chromé D (mm)	20
Différentes durées de broyage utilisées en heures (h)	2 , 4 , 8, 12, 24, 32, 50
Taille moyenne des particules de la poudre de fer de départ (µm)	70
Taille moyenne des particules de la poudre de nickel de départ (µm)	10
Masse totale de poudre utilisée dans une jarre (g)	6
Rapport de masse billes-poudre	15 : 1

Tableau III.1. Conditions de broyage des alliages Fe₅₀Ni₅₀ au moyen du broyeur planétaire Retsch PM 400.

III. 2. Propriétés structurales de l'alliage Fe₅₀Ni₅₀

III. 2. 1. Evolution de la structure cristalline.

Pour étudier l'évolution de la structure cristalline des poudres Fe₅₀Ni₅₀ en fonction du temps de broyage, nous avons utilisé un diffractomètre de type Phillips X'Pert (voir chapitre II) fonctionnant en géométrie théta-théta avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Une longueur d'onde CuK α ($\lambda = 0.154056$ nm) est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de $40^\circ < 2\theta < 90^\circ$, avec un pas angulaire de 0.02° pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les informations contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies.

La Figure III. 1 montre le diagramme de diffraction des rayons X des échantillons Fe₅₀Ni₅₀ obtenus par mécanosynthèse pour les différentes durées de broyage. Le diffractogramme du mélange initial est aussi donné pour comparaison.

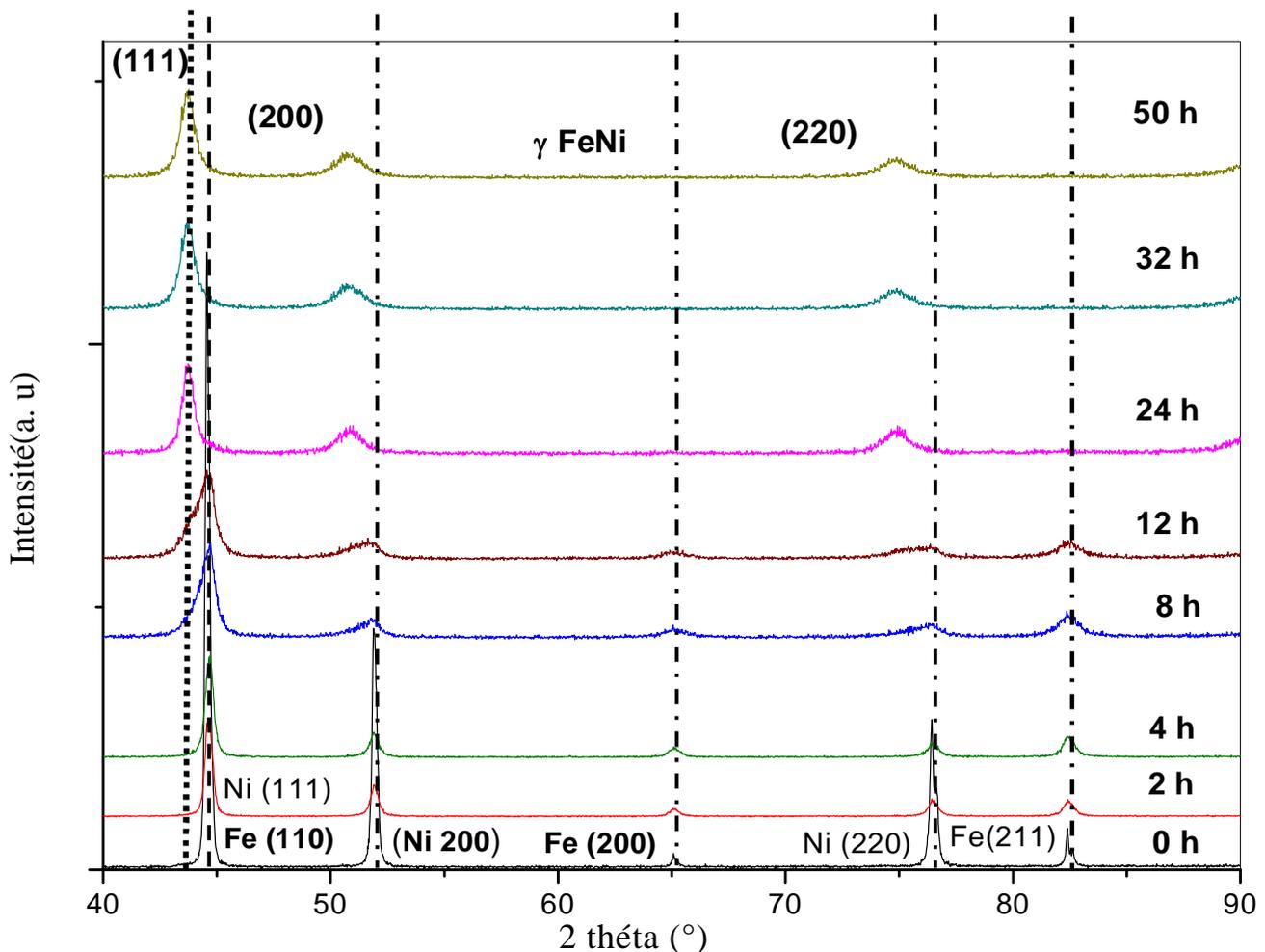


Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X des échantillons Fe₅₀Ni₅₀ pour différents temps de broyage.

Le spectre de diffraction X du mélange initial Fe₅₀Ni₅₀ (marqué 0 h dans la figure III. 1) montre la présence des réflexions correspondantes à la structure nickel (Ni) cubique à faces centrées (cfc) [1] et aussi à celle du fer (Fe) cubique centré (cc) [2]. A partir de 2 h de broyage, nous avons observé un élargissement progressif des pics de diffraction. Cet élargissement est attribué à une diminution continue de la taille des cristallites, qui est accompagnée d'une introduction progressive des contraintes internes. Ces contraintes qui contribuent à l'élargissement des pics de diffraction sont du second ordre et agissent à un niveau macroscopique dans les cristallites [3, 4]. Entre 8 h et 12 h de broyage, nous avons remarqué le début de la formation d'une nouvelle phase FeNi. Cette phase présente des pics de diffraction convolutés avec ceux du Ni et Fe. Afin de séparer ces pics de diffraction, nous avons utilisé un logiciel commercialisé par Philips appelé Profit [5]. La figure III. 2. montre la déconvolution des spectres correspondants aux échantillons broyés à 8 h et 12 h. En effet, nous avons noté la présence en plus des pics Ni et Fe, d'autres pics situés à $2\theta = 43.86^\circ$ et $2\theta = 50.89^\circ$ pour 8 h et $2\theta = 43.83^\circ$ et $2\theta = 50.81^\circ$ pour 12 h. Ces pics ont été indexés (voir figure II.2) et attribués à la phase gamma (γ) FeNi de structure cubique à face centrées appelée aussi taenite de groupe d'espace Fm3m [6]. Notons que le pic correspondant à γ FeNi augmente en intensité entre 8 h et 12 h (voir figure III. 2).

Après 24 h de broyage, nous avons remarqué que les pics de diffraction (200) et (211) correspondants au α -Fe disparaissent alors que les pics relatifs aux Ni se déplacent vers les petits angles. Cet effet prouve que les atomes de Fe se sont complètement dissous dans le réseau (cfc) du Ni donnant ainsi lieu à une complète formation de la solution solide Ni(Fe). Cette solution solide a été aussi identifiée comme étant la phase gamma (γ) NiFe (cfc). Le décalage angulaire des pics de diffraction est attribué à la formation de la phase taenite et aussi aux contraintes internes du premier ordre induites par le broyage. Le premier ordre des contraintes internes agit au niveau macroscopique en modifiant le paramètre du réseau et par conséquent provoque un déplacement des pics de diffraction X [3, 4].

La formation de la solution solide γ (fcc) Ni(Fe) a été observée par plusieurs auteurs dans leurs travaux de recherches sur l'alliage Fe₅₀Ni₅₀ élaboré par mécanosynthèse. Nous citerons à titre de comparaison, E. Jartych et al. [7] qui ont mis en évidence la formation de la solution solide Ni(Fe) après 50 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire et pour une vitesse de broyage de 240 tr/min, S.D. Kaloshkin et al. [8, 9], Yu. V. Baldokhin et al. [10] après 1 h de broyage à une vitesse de 675 tr/min en utilisant un broyeur planétaire de type AGO-2U et C. Kuhrt et al. [11] après 60 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire de type Fritsch.

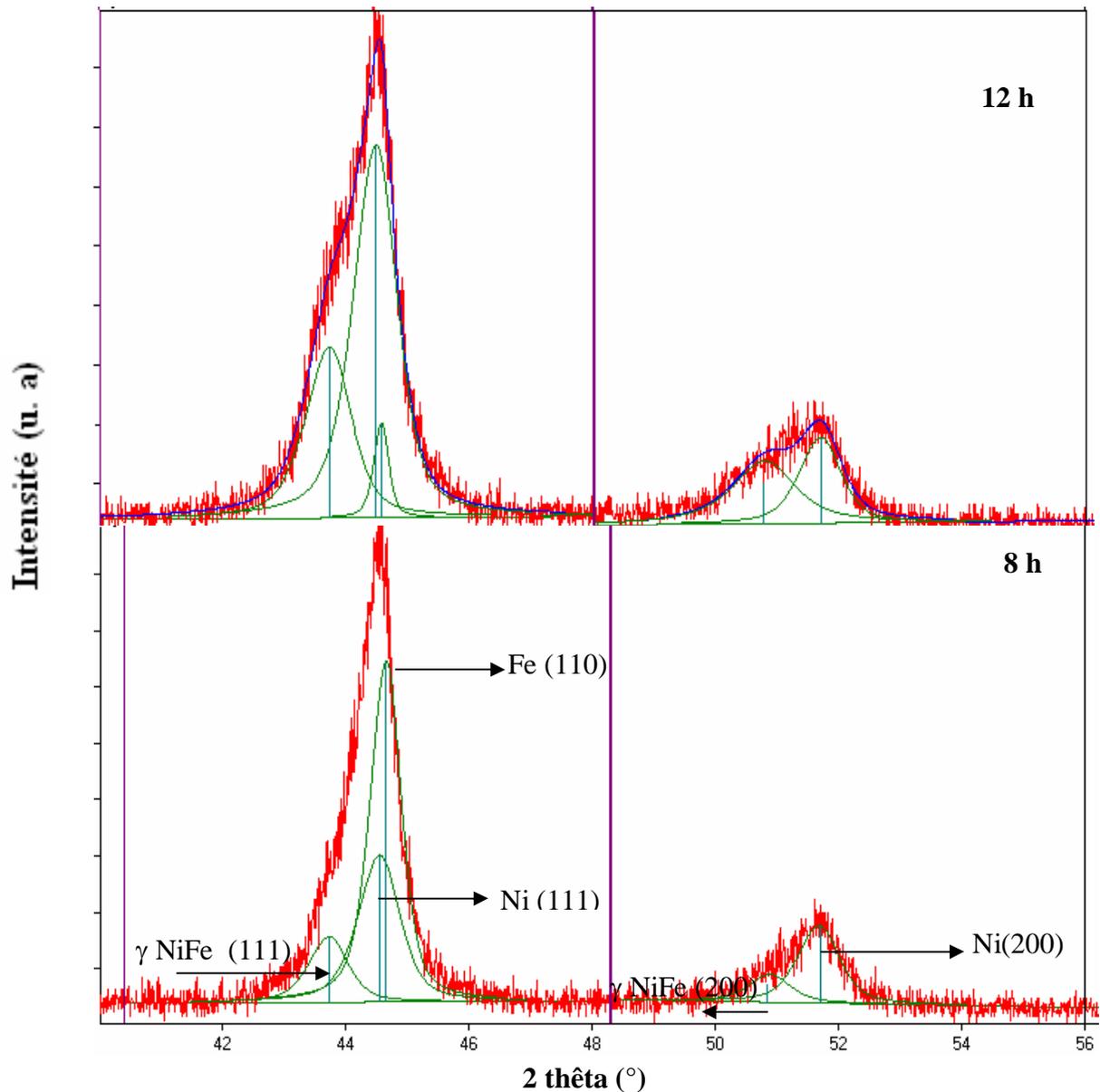


Figure III. 2. Déconvolution des spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons broyés à 8 h et 12 h.

III. 2. 2. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

Il est bien connu que pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp...), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractants associés permet de calculer les paramètres de maille. Dans le cas d'une structure cubique (Ni, Fe, Ni_xFe_{1-x}), le paramètre de maille a (nm) est relié aux indices (h, k, l) et à la distance interréticulaire $d_{h,k,l}$ par la relation suivante:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

Le paramètre de maille a (nm) a été calculé pour tous les échantillons de la série $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$. Le calcul de a (nm) a été fait en considérant tous les pics de Ni (fcc) avant la formation de la solution solide Ni(Fe) (les pics correspondants au Fe disparaissent après un temps de broyage de 24 h). Après la formation de la solution solide Ni(Fe), le paramètre de maille a été calculé en tenant compte de tous les pics de diffraction correspondants à la phase γ NiFe (fcc). La figure III. 3 présente l'évolution de a (nm) en fonction de la durée du broyage.

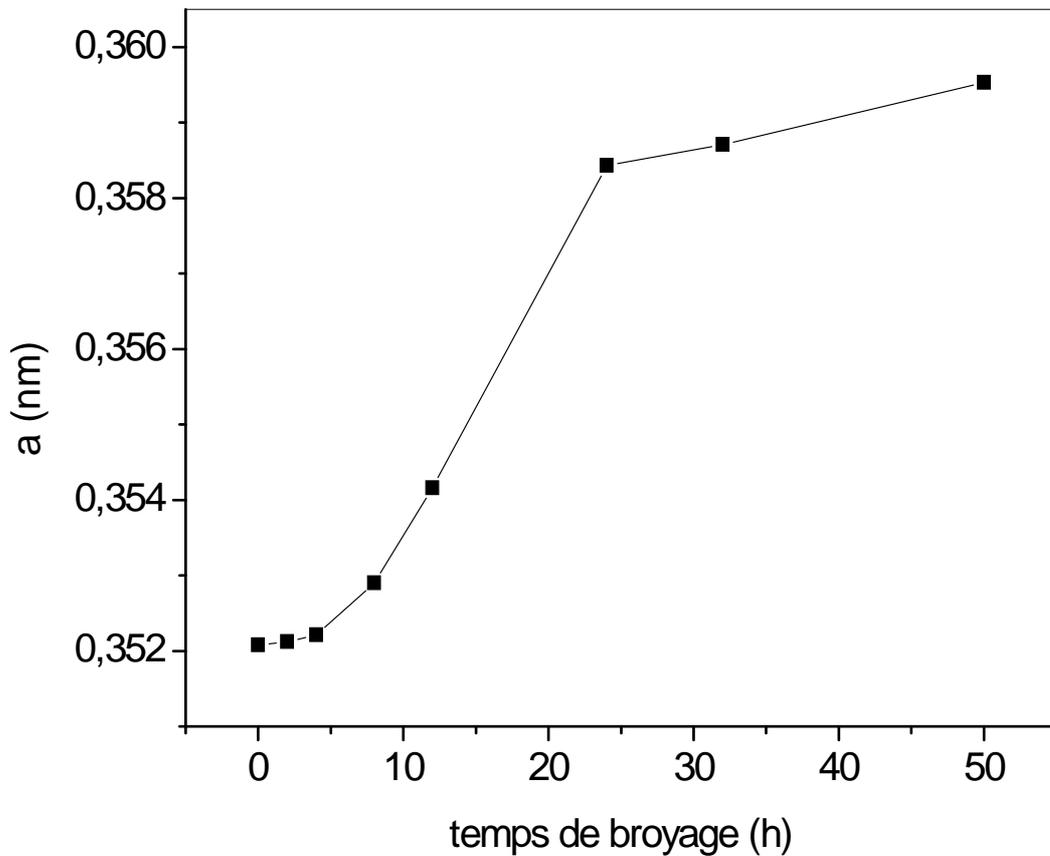


Figure III. 3. Evolution du paramètre de maille a (nm) en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$.

Nous avons remarqué que le paramètre de maille augmente de façon monotone avec le temps de broyage. Sa valeur croît de $0.35208 \text{ nm} \pm 0.00005 \text{ nm}$ pour le Ni pur (0 h de broyage) jusqu'à $0.35953 \pm 0.00005 \text{ nm}$ pour 50 h de broyage. Nous avons aussi remarqué une rapide augmentation du paramètre de maille entre 8 h et 24 h de broyage (figure II. 3), rappelons que dans cette région, la phase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ commence à se former progressivement alors que les pics de Fe commencent à disparaître. Entre 24 h et 50 h de broyage (ou

seulement la phase FeNi existe), nous avons remarqué que l'augmentation du paramètre de maille n'est pas aussi rapide que dans le stade précédent. Pour le plus grand temps de broyage, la valeur du paramètre de maille est très proche de celle du massif qui est de 0.35975 nm [6]. L'augmentation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage est en générale attribuée à la formation de la solution solide comme l'a suggéré C. Suryanarayana [12] ou encore à l'état désordonné de l'alliage comme l'a mentionné D. Oleszak et al [13].

Il est intéressant de noter, à titre de comparaison, que pour l'alliage Fe₅₀Ni₅₀ élaboré par mécanosynthèse, E. Jartych et al. [7] ont trouvé un paramètre de maille égal à 0.3594 nm après 50 h de broyage en utilisant un broyeur planétaire de type Fritsch et V. V. Tcherdyntsev et al. [14] ont obtenu une valeur de 0.3590 nm après 1 h de broyage avec un broyeur planétaire de marque AGO 2U. A. Djekoun et al. [15] ont atteint une valeur du paramètre de maille de 0.3601 nm après 322 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire de type Fritsch P7 et C. Duhamel [16] ont obtenu un paramètre de maille égal à 0.35924 nm pour l'alliage Fe₅₀Ni₅₀ élaboré par la méthode d'évaporation condensation.

III. 2. 2. 1. Analyse microstructurale : évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.

Avant de discuter l'effet du temps de broyage sur le comportement de la taille des grains et des microdistorsions, il est important de donner un bref aperçu sur les différentes méthodes d'analyse de la microstructure à partir d'un spectre de diffraction des rayons X.

III. 2. 2. 1. 1. Méthodes d'analyses microstructurales

Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac. Dans le cas des microdistorsions, c'est une variation des distances interréticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale h du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon (f) et à l'instrument (g).

$$h_{\text{expérimental}} = f_{\text{taille}} * f_{\text{distorsion}} * g_{\text{instrument}} \quad (2)$$

Comme le montre l'équation (2), la détermination de la valeur réelle de la taille des cristallites nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale h .

Sur la figure III.4, nous montrons schématiquement les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X.

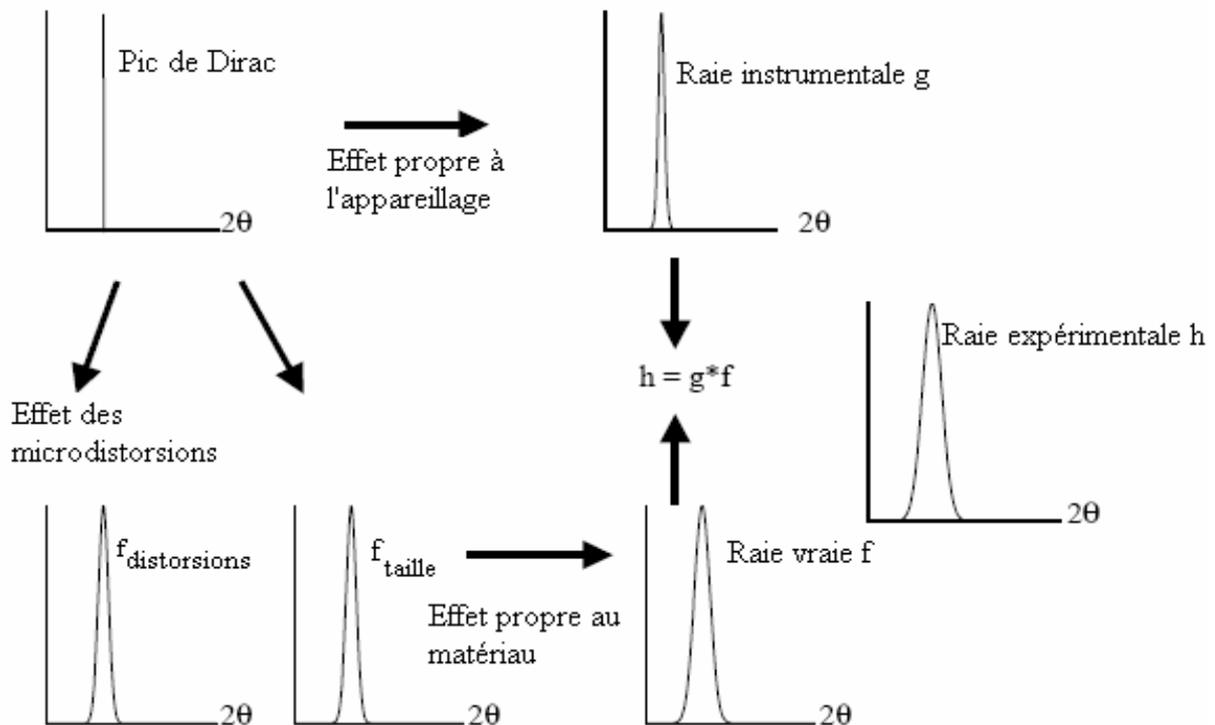


Figure III. 4. Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.

En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes:

- être chimiquement et structurellement bien caractérisé,
- ne présenter qu'un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

Les échantillons de références les plus utilisées pour la correction instrumentale sont la poudre LaB_6 ou le silicium polycristallin massif (Si).

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Parmi les méthodes les plus

utilisées, nous citerons : la méthode de Scherrer, Williamson-Hall, Halder Wagner et Warren-Averbach.

a) méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des grains (cristallites) car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale. Le diamètre moyen, D, des grains diffractants est donné par la formule suivante [17]:

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Avec :

D: taille des cristallites en nm,

λ : longueur d'onde des rayons X en nm,

β : largeur intégrale vraie égale à $[(\beta(\text{observée}) - \beta(\text{instrumentale}))]^{1/2}$, $\beta(\text{observée})$ est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et $\beta(\text{instrumentale})$ représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

θ : angle de diffraction, K: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1).

b) méthode de Williamson Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante [18]:

$$\beta^*_{L} = \frac{1}{\langle D \rangle} + \varepsilon \cdot d^* \quad (4)$$

où : β^*_{L} est la largeur en coordonnées réduites égale à $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$, β représente la largeur intégrale physique (vraie) qui est égale à $[\beta(\text{observée}) - \beta(\text{instrumentale})]$,

$d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ (distance inter-réticulaire en coordonnées réduites) et

ε : taux de microdistorsions.

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des microdistorsions, Il faut donc tracer l'évolution de $\beta^*_L = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/\langle D \rangle$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microdistorsions ε (%).

c) méthode de Halder-Wagner

L'hypothèse de cette méthode est que les profils sont ajustés par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. De la même façon que la méthode de Williamson-Hall, cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions. La formule proposée est donnée par [19] :

$$\frac{\beta^{*2}}{d^{*2}} = \frac{1}{D} \left(\frac{\beta^*}{d^{*2}} \right) + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \quad (5)$$

Avec :

β^*_L est la largeur en coordonnées réduites égale à $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$, β représente la largeur intégrale physique égale à $\left[\beta (\text{observé}) - \frac{\beta (\text{instrumental})}{\beta^2 (\text{observé})} \right]$,

$d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ (distance inter-réticulaire en coordonnées réduites) et

ε : taux de microdistorsions.

Pour extraire à la fois la valeur de la taille des grains et des microdistorsions, il est donc question de tracer l'évolution de $\left(\frac{\beta^{*2}}{d^{*2}} \right)$ en fonction de $\left(\frac{\beta^*}{d^{*2}} \right)$ pour tous les pics de diffraction. L'extrapolation à l'aide d'une droite permet d'avoir d'une part la pente, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/\langle D \rangle$ (nm), et d'autre part l'ordonnée à l'origine qui est proportionnelle aux taux de microdéformations ε (%).

d) méthode de Warren-Averbach

La méthode de Warren-Averbach est basée sur une analyse de Fourier du pic de diffraction. Le profil du pic mesuré $h(s)$ est une convolution d'une fonction, $f(s)$, traduisant le profil réel du pic et d'une fonction, $g(s)$, représentative de l'élargissement instrumental.

$$h(s) = g(s) \otimes f(s) \quad (6)$$

où $s = \frac{(2 \sin \theta)}{\lambda}$. Ceci peut être aussi représenté par le produit des transformées de Fourier des fonctions $g(s)$ et $f(s)$, donné par :

$$F(h) = F(g).F(f) \quad (7)$$

Dans la méthode de Warren-Averbach, il s'agit en premier de déterminer $F(g)$ à partir d'une analyse de la largeur des raies d'un échantillon standard (poudre LaB_6 ou bien silicium (Si)) et ce pour extraire $F(f)$, ensuite calculer la transformée de Fourier de $F(f)$ pour obtenir $f(s)$. Le résultat peut être écrit comme des séries de Fourier [20, 21]:

$$F(s) = \sum_{L=-\infty}^{+\infty} (A(L) \cos[2\pi(s-s_0)L] + B(L) \sin[2\pi(s-s_0)L]) \quad (8)$$

où $A(L)$ et $B(L)$ sont les coefficients cosinus et sinus et L est la longueur d'une colonne d'une unité cellulaire perpendiculaire aux plans de diffraction. L'évolution de $A(L)$ en fonction de L est utilisée pour déterminer la taille moyenne des grains et aussi des microdistorsions.

III. 2. 2. 1. 2. Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage.

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux moyen de microdistorsions à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant le logiciel Winfit [22] basée sur la méthode de Warren Averbach. Cette méthode nous permet de calculer en même temps la taille moyenne des grains, $\langle D \text{ (nm)} \rangle$, et la valeur moyenne des microdistorsions, $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$.

Avant de procéder à l'ajustement des profils de raies de diffraction des rayons X par le logiciel Winfit, nous avons éliminé analytiquement la contribution de la raie $K\alpha_2$ aux pics de diffraction en utilisant la méthode de Rachinger d'un logiciel dit X-Pert plus de Philips [23]. Cette méthode considère que le rapport ($K\alpha_2/K\alpha_1$) est égale à 0.5 pour tous les pics de diffraction. Pour ce qui est de la contribution à l'élargissement du pic de diffraction causé par l'instrument, nous avons effectué une expérience de diffraction des rayons X sur un

échantillon de référence à savoir le silicium (Si) polycristallin exempt de défauts. Le spectre de diffraction obtenu est montré sur la figure III. 5.

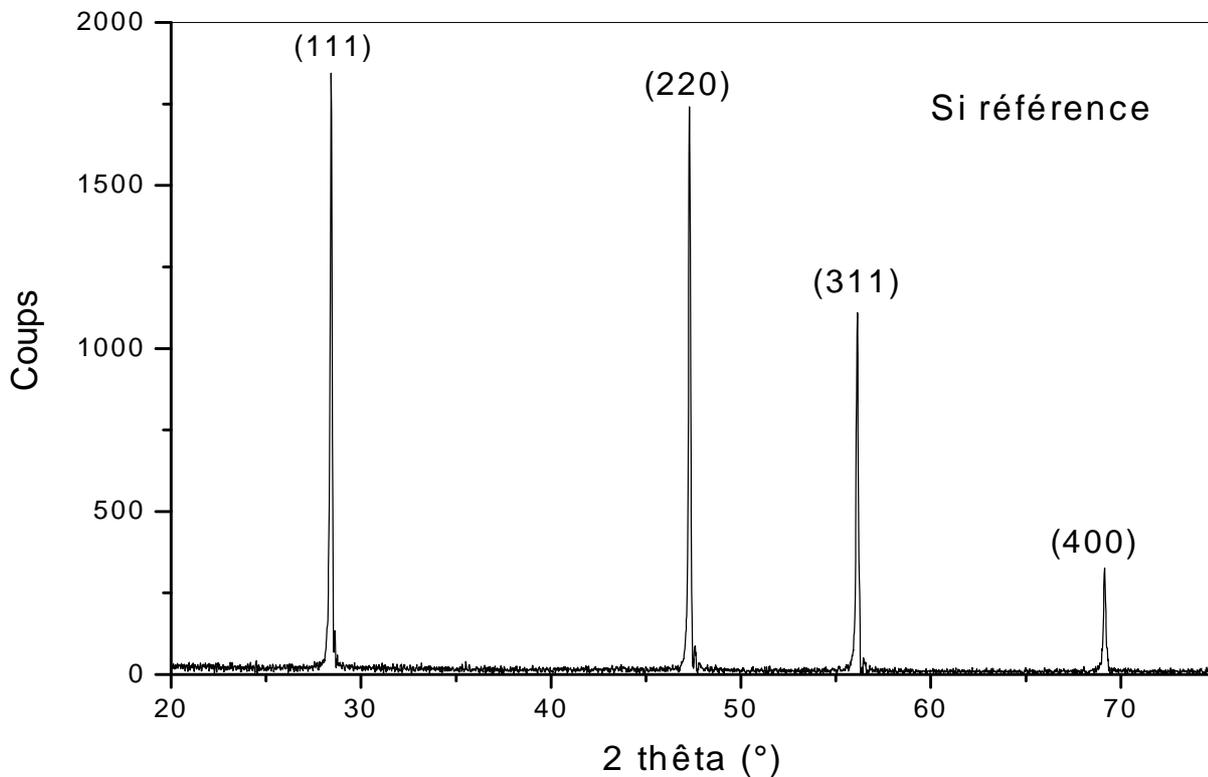


Figure III. 5. spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de référence Si

La figure III. 6. montre l'évolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm) et de la valeur moyenne des microdistorsions, $\langle \varepsilon \rangle$ (%), en fonction du temps de broyage. On voit clairement que la taille moyenne des grains diminue de façon monotone avec l'augmentation de la durée du broyage. Cette diminution de $\langle D \rangle$ est accompagnée d'une augmentation du taux de microdistorsions (contraintes internes) $\langle \varepsilon \rangle$ avec le temps de broyage. Des comportements similaires de $\langle D \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$ en fonction de la durée du broyage ont été reportés par A. Djekoun et al. [15] dans le cas du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ élaboré par mécanosynthèse, R. Hamzaoui et al. [24] pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ obtenu par broyage mécanique à haute énergie et E. Jartych et al [25] pour le système $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ synthétisé par mécanosynthèse.

Les valeurs de la taille moyenne des grains $\langle D \rangle$ diminuent de 67 ± 2 nm pour la poudre broyée à 2 h jusqu'à 13 ± 2 nm pour un temps de broyage de 50 h et les valeurs moyennes des contraintes internes $\langle \varepsilon \rangle$ augmentent de 0.09 ± 0.05 % à 0.41 ± 0.05 %. Nous tenons à souligner que pour la poudre non broyée, les valeurs de la taille des cristallites égales à 74 nm et de la contrainte interne à 0.018 % sont seulement données par la contribution de la largeur instrumentale.

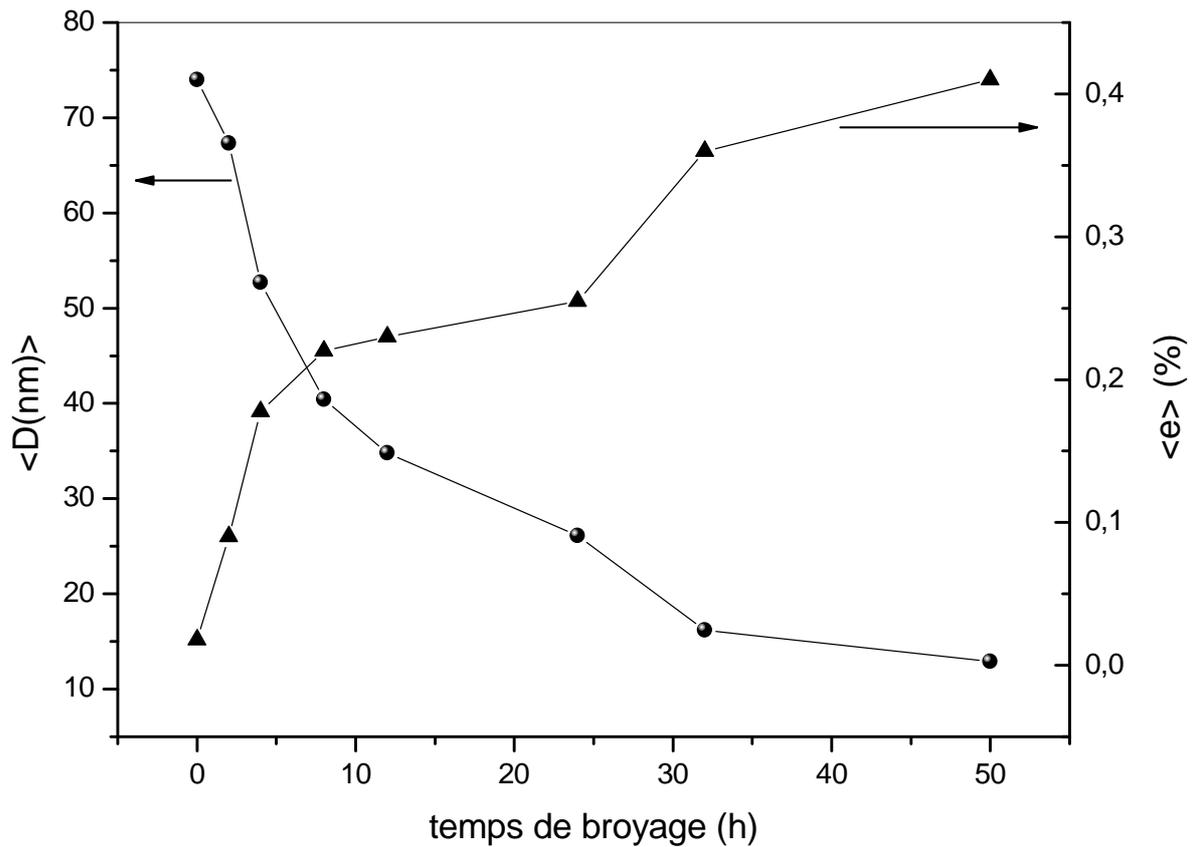


Figure III. 6. Evolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm) et de la valeur moyenne des microdistorsions, $\langle \epsilon \rangle$ (%), en fonction du temps de broyage

Il est intéressant de noter, à titre de comparaison, que E. Jartych et al. [7] ont obtenu une taille des cristallites et une valeur des contraintes internes égales à 10 nm et 0.5 % après 50 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire à haute énergie et Djekoun et al. [26] ont atteint une valeur de la taille des grains de 8 nm après 48 h de broyage en utilisant un broyeur planétaire P7. G. Gonzalez et al. [27] ont trouvé une taille des grains égale à 26 nm après 25 h de broyage en utilisant un broyeur de type SPEX 8000.

Il est aussi important de noter que les valeurs de la taille des grains et des contraintes internes obtenues dans ce travail (13 nm et 0.41 %) sont comparable à celles trouvées par M. Pekala et al. [28] (14 nm et 0.5 %) après 400 h de broyage à l'aide d'un broyeur horizontale et aussi à celles reportées par V.V. Tcherdyntsev et al. [14] (12 nm et 0.55 %) après 1 h de broyage en utilisant un broyeur à haute énergie AGO-2U. Aussi E. Lima et al. [29] ont obtenu une taille des cristallites de 15 nm pour l'alliage nanostructuré $Fe_{50}Ni_{50}$ élaboré par la méthode de réduction chimique.

III. 3. Morphologie et cartographie des poudres nanostructurées Fe₅₀Ni₅₀

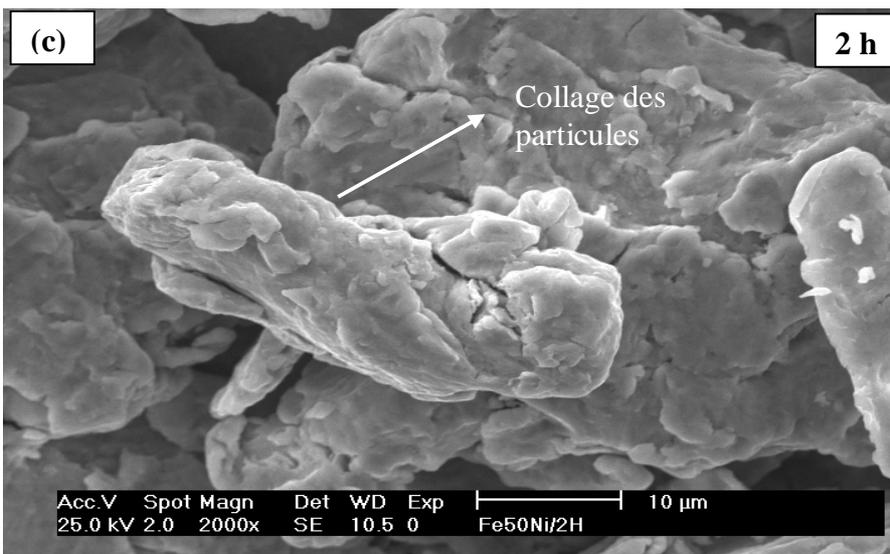
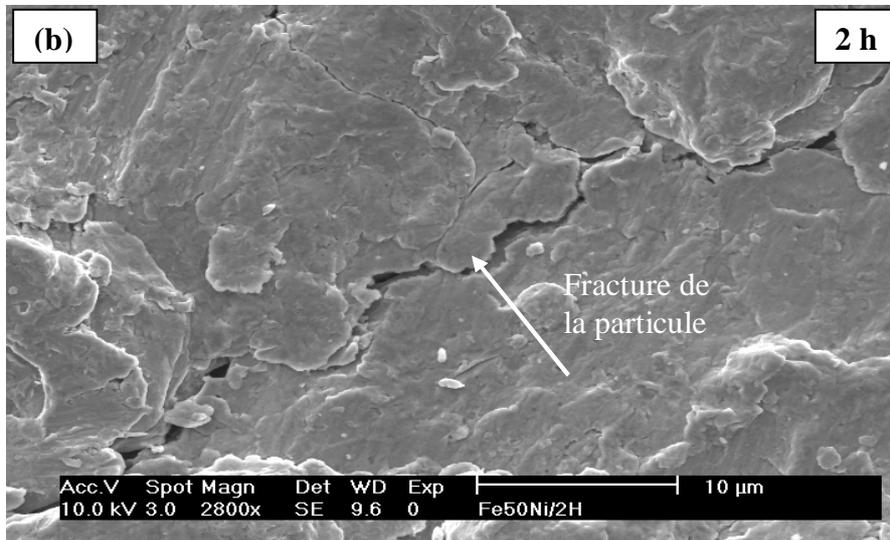
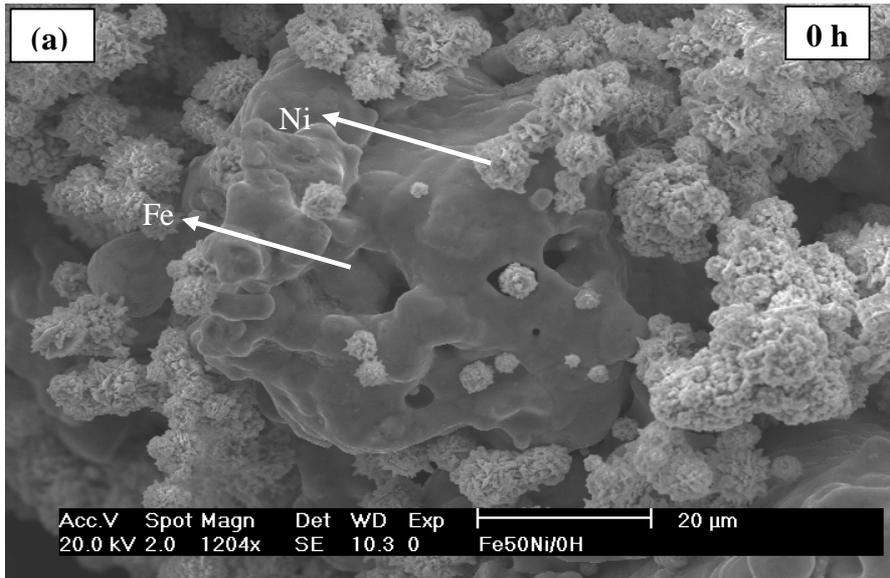
Pour étudier la morphologie des échantillons en fonction de la durée du broyage, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de type Philips XL 30 (FEG) couplé à un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) (voir chapitre II).

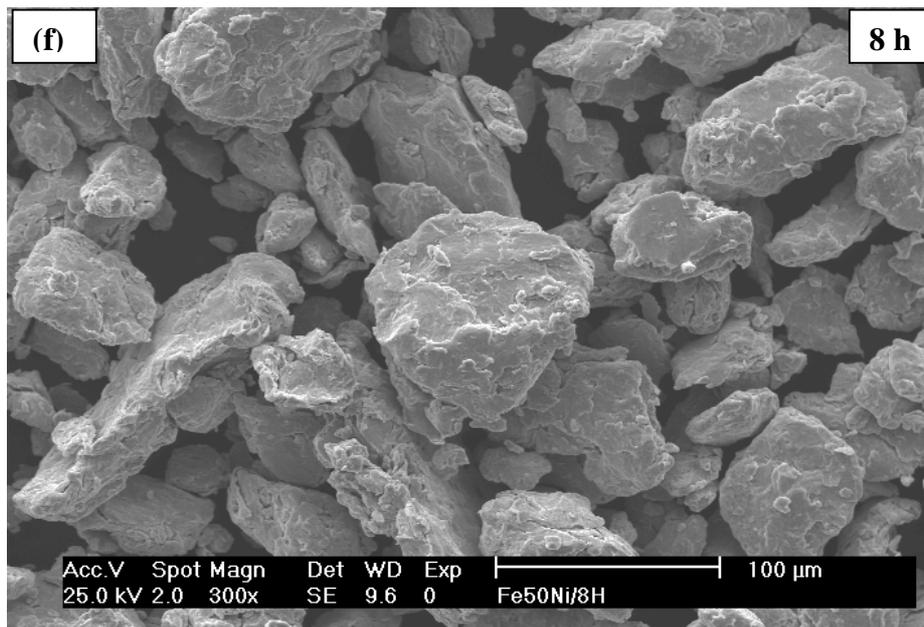
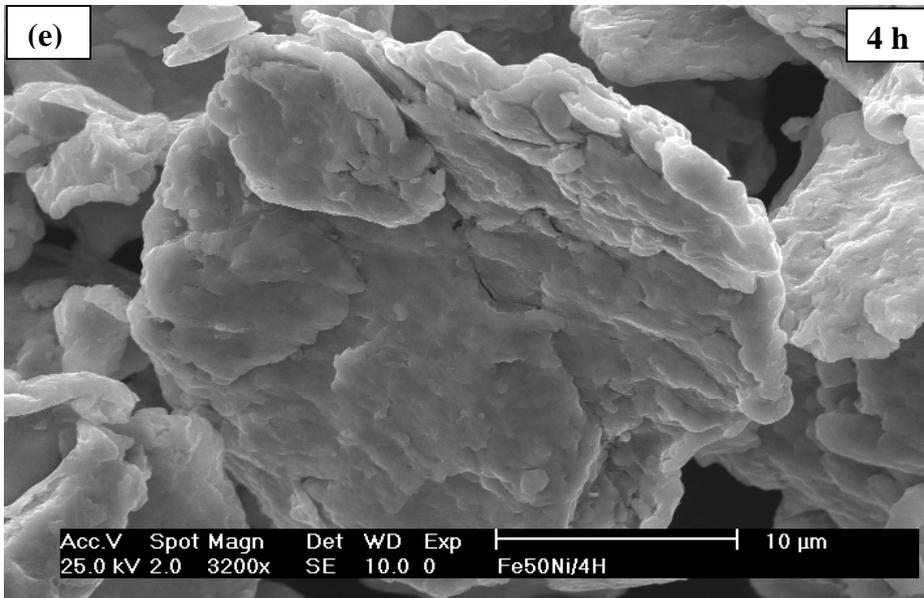
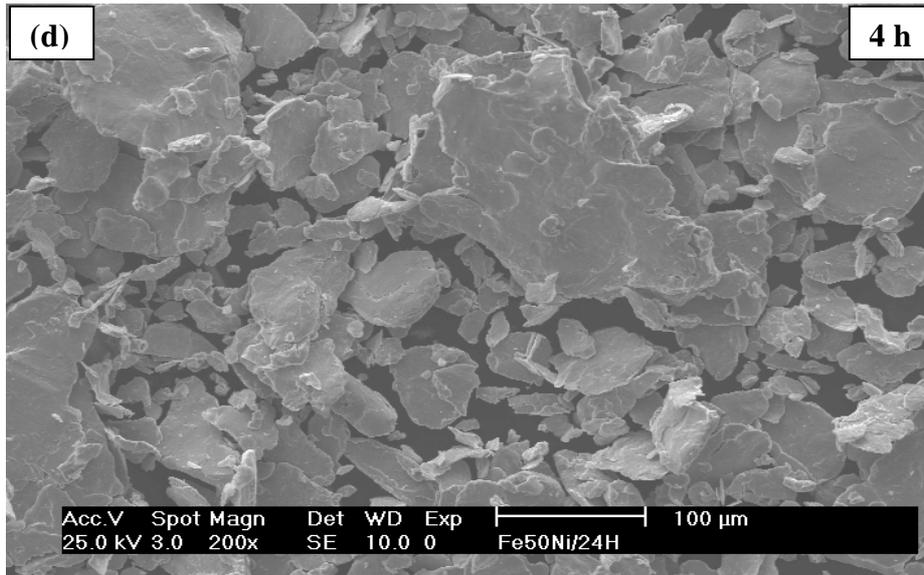
La figure III. 7 montre l'évolution de la morphologie des poudres Fe₅₀Ni₅₀ en fonction du temps de broyage (0, 2, 4, 8, 24 et 50 h). A partir des micrographies, on peut clairement voir la présence de différentes morphologies durant les stades de formation de l'alliage. Pour la poudre non broyée (Fig. III. 7. a), l'existence des particules de Fe (grosses) et Ni (petites) est clairement observée. Suite aux processus de fracture et de collage (caractéristiques de la mécanosynthèse) comme le montre les figures III. 7. b et III. 7. c, des particules composites se sont formées après 2 h de broyage. Pour 4 h de broyage, nous avons remarqué que les particules ont subi un changement pour se présenter ainsi en des formes de flocons ou bien aplaties (Fig. III. 7. d). Certaines de ces particules présentent une structure en lamelles formée d'une superposition de couches de Ni et Fe (Fig. III. 7. e), typique des matériaux préparés par broyage mécanique à partir des éléments ductiles (Fe) ou fragiles (Ni) comme reportée par R. M. Davis et al. [30] et A. Otmani et al. [31]. Cette structure en lamelle se détruit graduellement avec l'augmentation du temps de broyage.

Pour les temps de broyage supérieurs à 4 h, nous avons constaté qu'il y'a un stade de broyage qui favorise la formation des particules possédant une forme en flocon; l'exemple montré dans ce travail concerne l'échantillon broyé à 8 h (Fig. III. 7. f) et un autre stade pour lequel la forme aplatie des particules est dominante par exemple pour 24 h de broyage (Fig. III. 7. g).

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, le processus de formation de l'alliage progresse et l'affinement des particules continue. Pour le plus long temps de broyage (50 h ; voir Fig. III. 7. h et Fig. III. 7. k), la majorité des particules présentent une forme arrondie avec un diamètre petit; cependant, nous avons toujours noté la présence de quelques grosses particules possédant une forme aplatie.

Nous avons aussi estimé, à partir des micrographies MEB, la taille moyenne des particules pour l'alliage Fe₅₀Ni₅₀ en utilisant un logiciel dénommé TESCAN [32]. Pour la poudre non broyée (0h), la taille des particules de fer et de nickel séparées est égale à 70µm pour Fe et 10 µm pour Ni. Pour les temps de broyage de 24, 32 et 50 h, la taille moyenne des particules est respectivement de 36, 28, 19 µm.





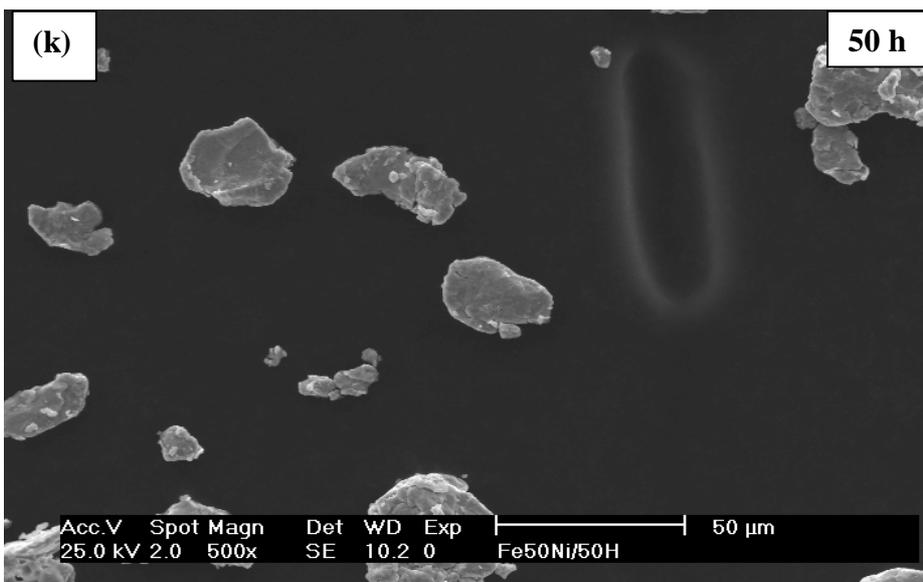
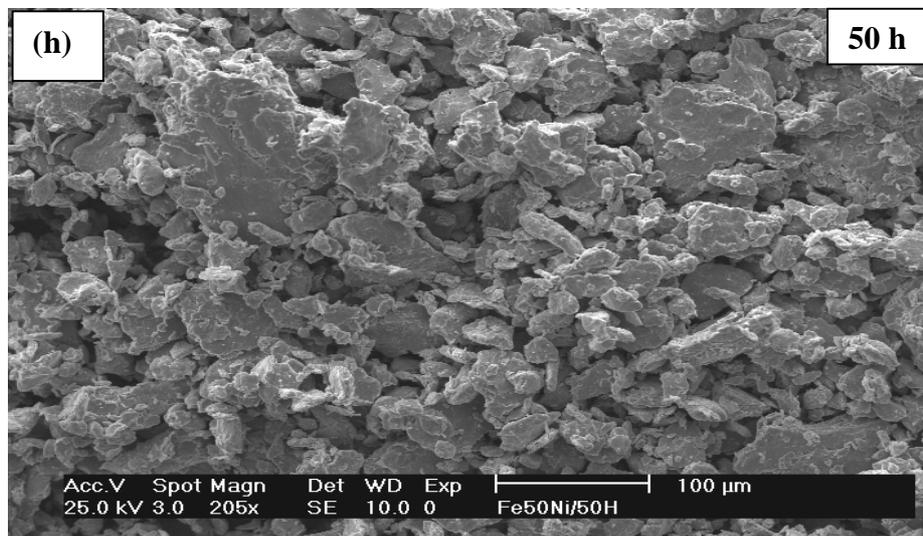
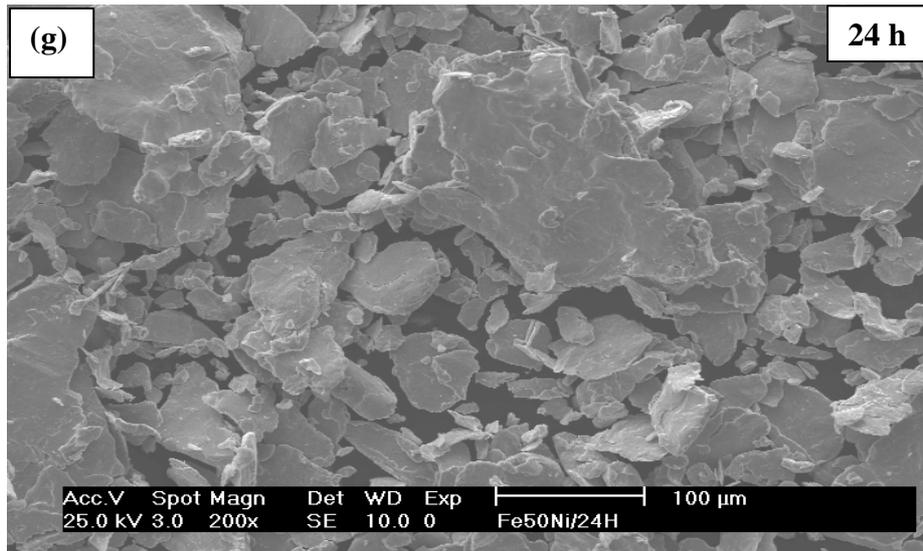
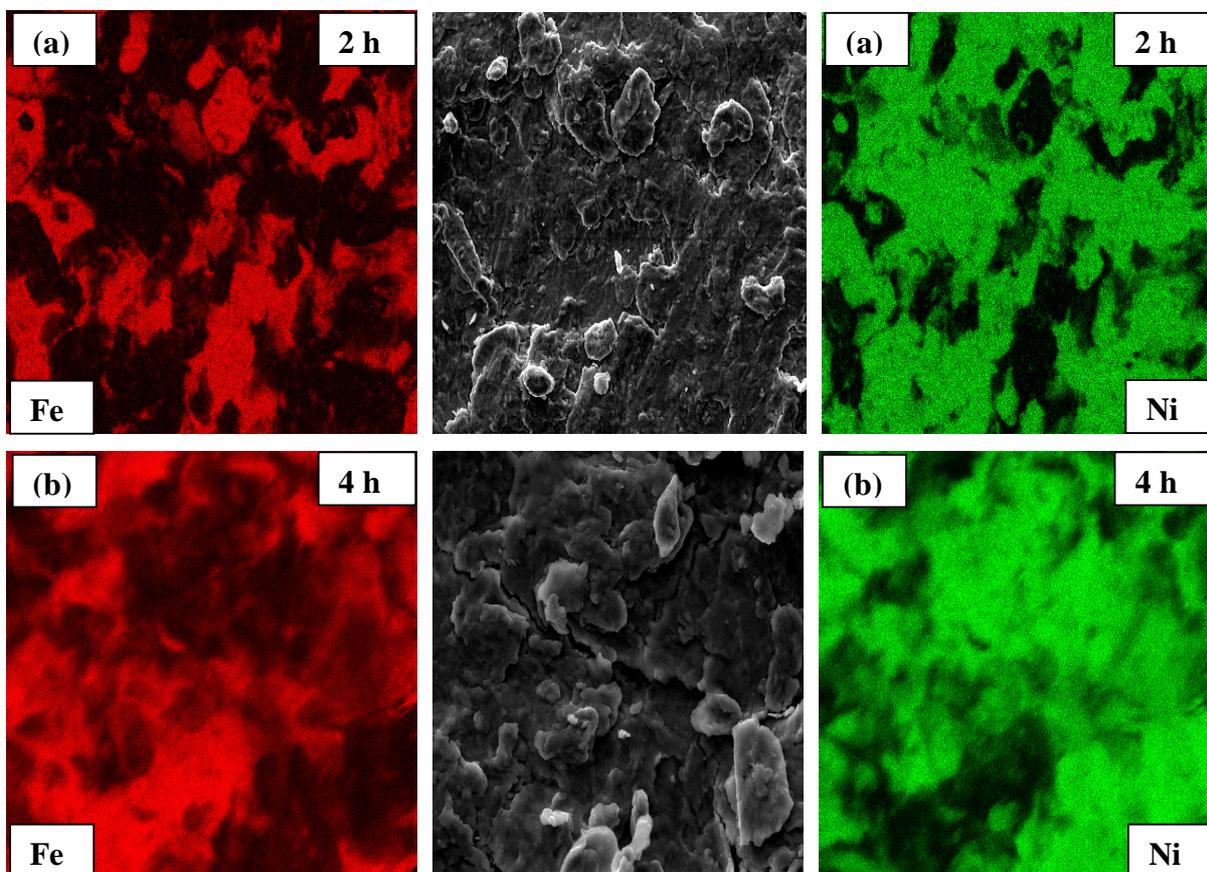


Figure III. 7. Micrographies MEB des poudres $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ pour différents temps de broyage : (a) 0 h (poudre de départ $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$), (b, c) 2 h, (d, e) 4 h, (f) 8 h, (g) 24 h and (h, k) 50 h.

Nous avons aussi suivie l'évolution de la formation du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ en faisant une cartographie des éléments Fe et Ni à l'aide du système EDX couplé au MEB. La figure III. 8. montre la distribution des éléments Fe et Ni pour des surfaces sélectionnées à partir des observations faites sur les échantillons élaborés à des temps de broyage de 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h et 50 h.

Pour les courts temps de broyage, c.a.d., pour 2 h et 4 h (Fig. III. 8. a et Fig. III. 8. b), nous avons clairement observé que les particules de nickel et de fer sont toujours séparées les unes des autres. En augmentant le temps de broyage et pour des temps de 8 h et 12 h (Fig. III. 8. c et III. 8. d), il devient difficile de distinguer entre les deux types de particules (Ni et Fe); ceci indique le début de formation du mélange des éléments Ni et Fe; cependant, on peut toujours observer la présence séparée des particules correspondantes aux deux éléments.

Pour les temps de broyage de 24 h (Fig. III. 8. e) et 50 h (Fig. III. 8. f), les cartographies montrent que la distribution des éléments Ni et Fe est identique, dans la limite d'erreur de cette méthode, indiquant ainsi que les deux éléments se sont complètement alliés et que la solution solide NiFe s'est formée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X (section III. 2. 1).



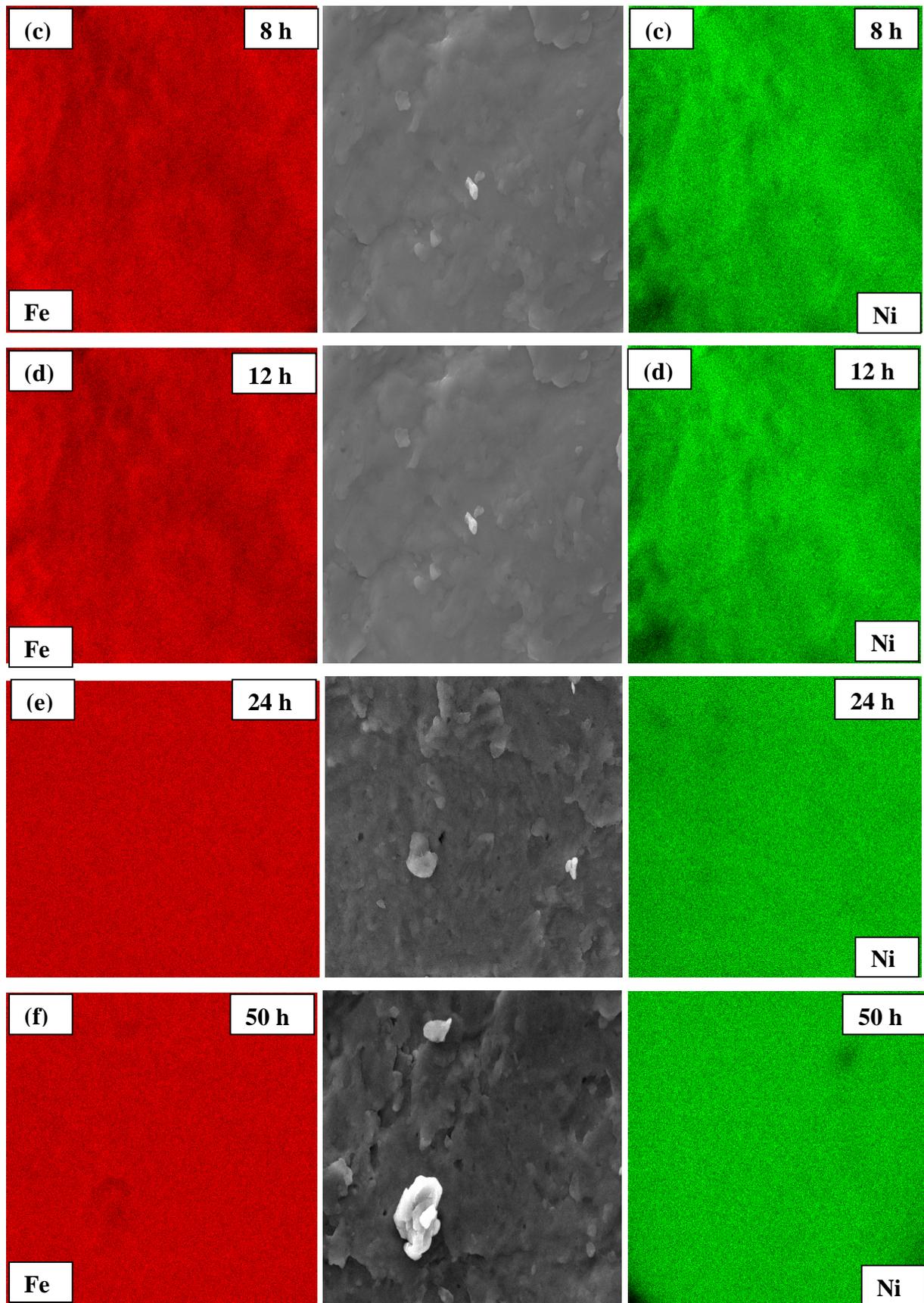
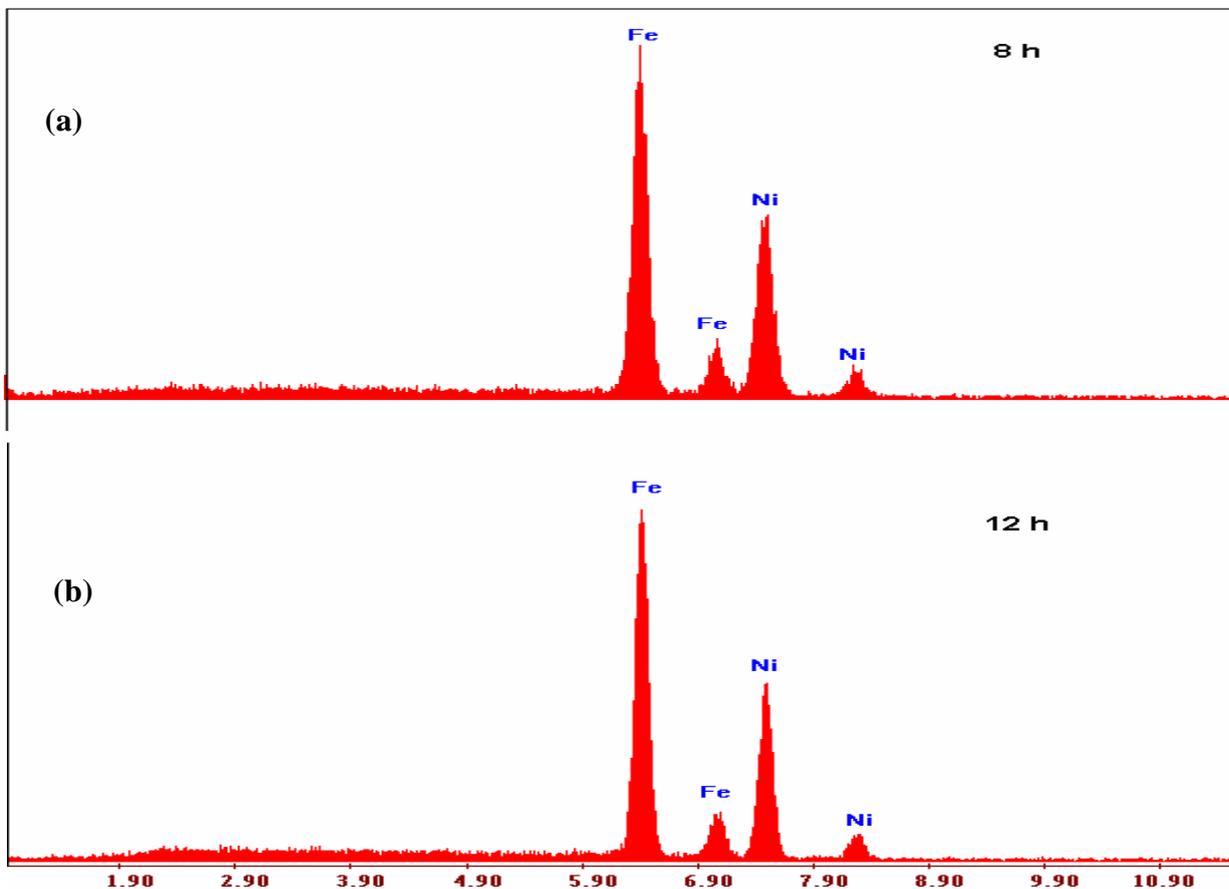


Fig. III. 8. Cartographies de la distribution des éléments Fe et Ni pour différents temps de broyage : (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 12 h, (e) 24 h et (f) 50 h.

Nous avons aussi effectué des quantifications par EDX sur les poudres élaborées. Le but est d'identifier la stoechiométrie du composé FeNi qui d'après les résultats de la diffraction des rayons X commence à se former à partir de 8 h de broyage. Sur la figure III. 9, nous avons montré quelques spectres EDX relatifs aux temps de broyage de 8 h, 12 h, 24 h et 50 h. La simulation des spectres a été faite à l'aide du logiciel (ZAF) inclus dans le système d'exploitation MEB.

Pour ce qui est des échantillons broyés à 8 h et 12 h, nous avons en effet remarqué la présence en plus des particules de Ni et Fe, d'autres particules possédant une composition très proche de celle du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ (voir Fig. III. 9. a et Fig. III. 9. b). Ceci confirme donc les résultats obtenus par la diffraction X (paragraphe III. 2. 1). A partir de 24 h de broyage, nous n'avons pas décelé de particules Ni et Fe séparées, ce qui prouve la formation finale du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$. Les résultats de la quantification pour 24 h et 50 h de broyage (Fig. III. 9. c et Fig. III. 9. d) indiquent clairement la formation finale du composé FeNi avec une composition (50: 50). Ceci confirme encore les résultats de la diffraction X pour ce qui est de la formation finale de la phase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ à partir de 24 h de broyage.

Nous avons aussi remarqué à partir des spectres EDX, l'absence de contamination par le chrome (Cr) en provenance du milieu de broyage (jarres et billes). Aussi, nous n'avons pas trouvé de contamination en oxygène (O_2) pour tous les temps de broyage.



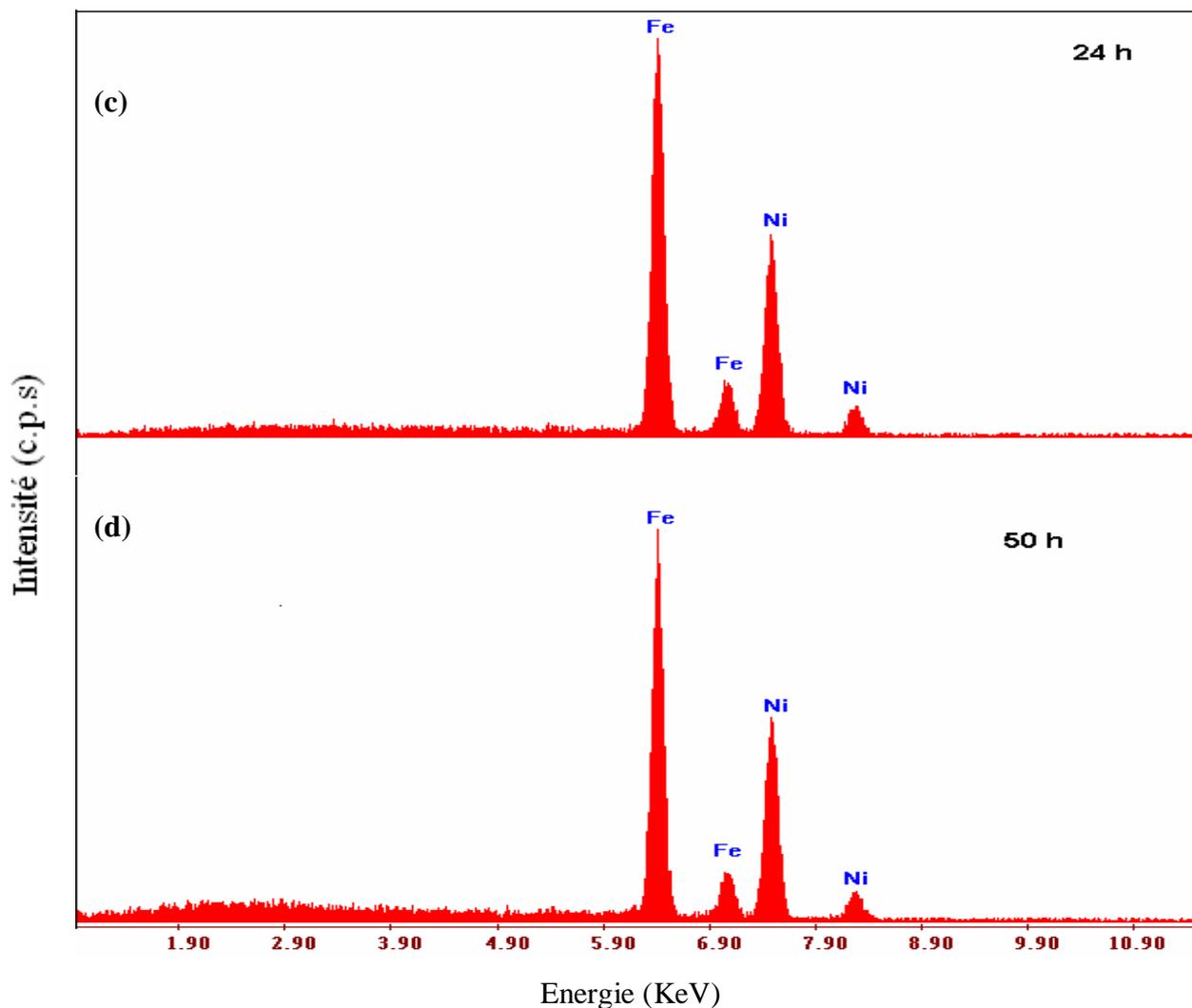


Figure III. 9. Spectres EDX des poudres $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ pour différents temps de broyage : (a) 8 h, (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 50 h.

III. 4. Etude de la structure hyperfine du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ par la spectroscopie Mössbauer

Nous avons réalisé les expériences de spectroscopie Mössbauer au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. Le dispositif expérimental utilisé est décrit dans le chapitre II. Cette technique nucléaire fine nous permet, par l'intermédiaire des atomes sondés, de suivre d'une part le processus de la formation de l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et d'autre part, d'avoir des informations sur le changement local des propriétés magnétiques.

III. 4. 1. Acquisition d'un spectre Mössbauer

III. 4. 1. 1. Sélection de la raie Mössbauer

Pour collecter un spectre Mössbauer d'un échantillon donné, nous commençons tout d'abord par faire une acquisition en mode PHA du spectre de la source ^{57}Co (figure III. 10). Ce spectre comprend en plus des raies X 6.3 KeV 7.1 KeV, la raie 14.4 KeV (raie Mössbauer) et la raie 123 KeV.

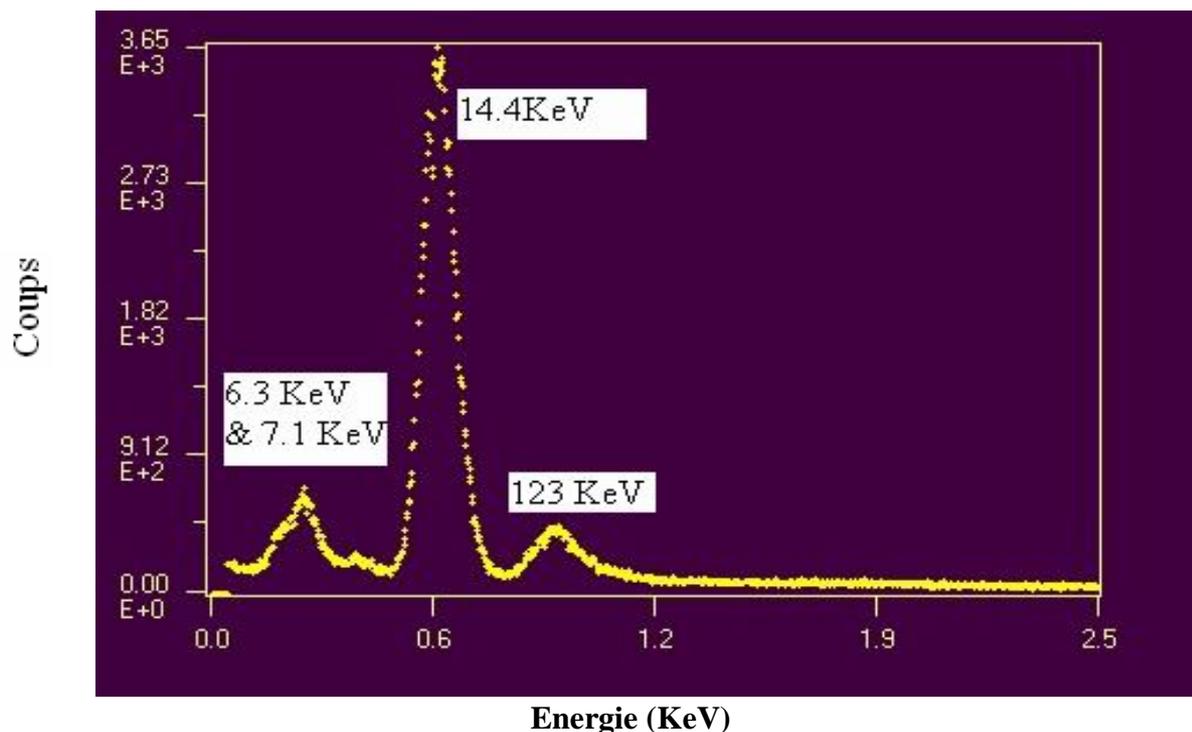


Figure. III. 10. Spectre de la source de ^{57}Co montrant les différentes raies apparues dans le spectre de la source.

La deuxième étape consiste à sélectionner la raie Mössbauer 14.4 KeV du ^{57}Fe , i. e, seule la région contenant la raie Mössbauer sera délimitée alors que toutes les autres raies seront ignorées. Une fois la sélection faite, nous passerons en mode MCS Window pour ensuite lancer l'acquisition du spectre expérimental de l'échantillon sur un nombre de canaux choisi et qui dans notre cas est de 1024.

III. 4. 1. 2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer

L'étalonnage ou encore la calibration du spectromètre Mössbauer est une étape très importante devant se faire avant l'acquisition des spectres Mössbauer pour une série d'échantillons donnée. La calibration consiste donc à déterminer la relation entre le numéro de canal et la vitesse de la source en mm/s.

Dans notre cas, l'étalonnage a été réalisé en faisant une acquisition du spectre d'un standard de Fe- α métallique d'épaisseur 25 μm . En réalité, un spectre Mössbauer expérimental est composé de deux sextuplets qui sont l'image miroir l'un de l'autre puisque sur une période, la source possède deux fois la même vitesse mais à deux distances différentes de l'échantillon (figure II. 11). Pour le standard de Fer, la position des raies est théoriquement connue et la différence entre les raies extrêmes qui est de 10.6246 mm/s, correspond à une

valeur du champ hyperfin égale à 33 T. Aussi, la valeur du déplacement isomérique, δ , dans le cas de ce standard est égale à zéro.

Le traitement du spectre de calibration se fait au moyen du logiciel MOSMOD [33] qui permet de superposer le spectre expérimental sur le théorique pour donner ainsi l'allure du mouvement à accélération constante (mouvement triangulaire de la vitesse) de la source sur toute la gamme d'acquisition (figure III. 11). Ceci nous permet d'une part de s'assurer que le mouvement de la source se fait de la même manière pendant le cycle aller et retour et aussi d'avoir les valeurs des deux pentes qui en réalité correspondent à la valeur du canal en mm/s. Un bon spectre de calibration est celui qui présente des valeurs identiques pour les deux pentes.

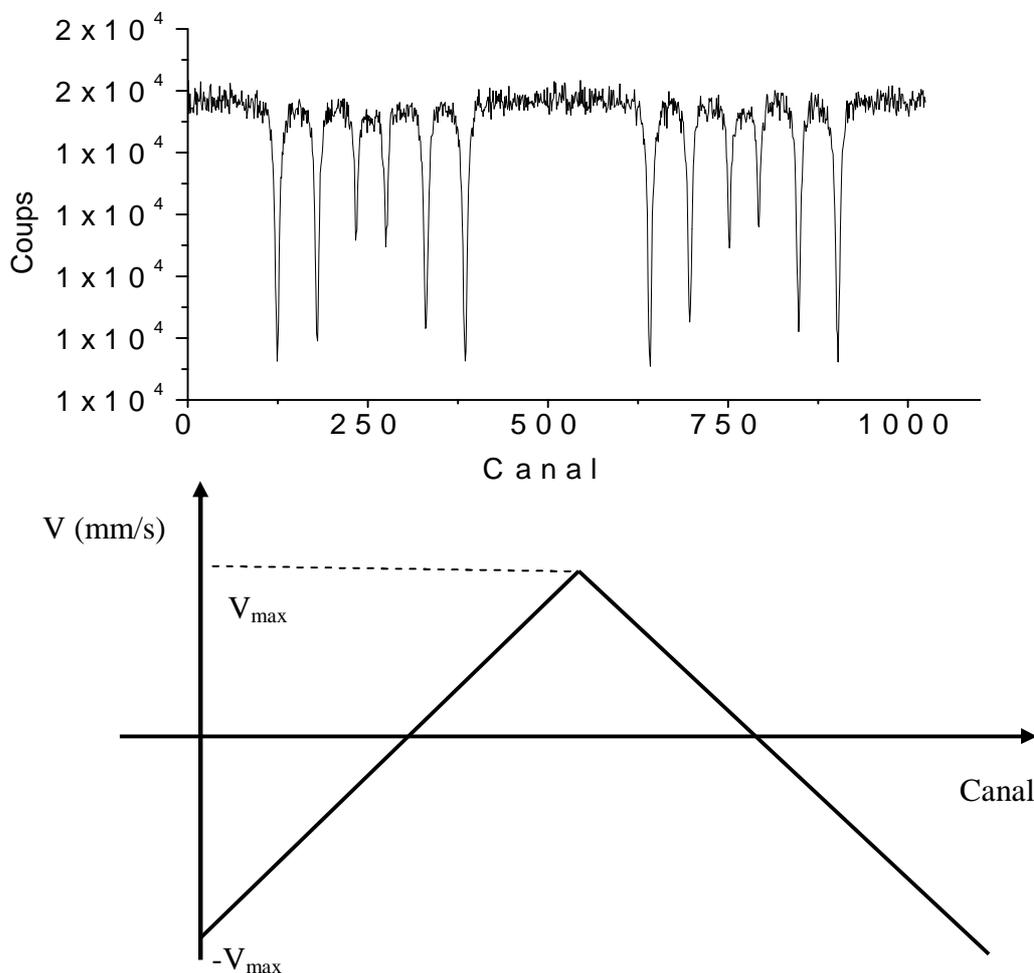


Figure III. 11. Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).

III. 4. 1. 3. Préparation des échantillons

Nous avons utilisé entre 30 à 40 mg de poudre FeNi pour la préparation des échantillons destinés aux expériences de spectroscopie Mössbauer. Cette quantité de poudre a été pesée à l'aide d'une microbalance à quartz. La poudre pesée est ensuite étalée de façon uniforme sur une feuille mince en Aluminium collée à un anneau circulaire en duralumin de dimension 1 cm². Cette dimension est choisie égale à celle de la fenêtre du détecteur proportionnel. Pour augmenter la masse de la matière, nous avons additionné à la poudre de NiFe une pincé de sucre. Ensuite, nous versons sur le mélange (poudre+sucre) une petite quantité de benzène et on remue le tous lentement et plusieurs fois jusqu'à obtenir une patte étalée sur toute la surface de l'anneau.

III. 4. 1. 4. Analyse des spectres Mössbauer

Avant d'être analysé, un spectre Mössbauer doit contenir un seul sextet. Pour cela une opération de plie des deux sextuplets du spectre expérimental est nécessaire. Celle-ci se fait à l'aide d'un logiciel commercialisé dit Recoil [34] et consiste à symétriser les deux sextuples l'un sur l'autre par rapport au canal milieu en prenant comme référence le spectre du standard de Fer calibré. L'opération de plie permet d'éliminer d'une part la distorsion de la ligne de base causée par la variation de la distance source-détecteur au cours du mouvement et d'autre part d'augmenter la statistique de comptage des spectres. L'ajustement des spectres pliés repose sur le critère des moindres carrés et s'effectue à l'aide du logiciel Recoil. Le fit d'un spectre expérimental est jugé bon lorsque le spectre théorique est bien superposé sur l'expérimental donnant ainsi une valeur de la variance réduite, χ^2 , proche de l'unité.

En général les paramètres hyperfins extraits d'un spectre Mössbauer analysé sont: le déplacement isomérique CS (mm/s), l'éclatement quadripolaire, ε (mm/s), la largeur à mi-hauteur HWHM (mm/s) de la raie, le champ magnétique hyperfin H (T) et la population du site qui donne une valeur de la contribution en pourcent au spectre.

En fait, un spectre à analyser peut contenir un où plusieurs sites. Chaque site représente un environnement particulier de l'atome de Fer. Il existe en général deux méthodes pour l'analyse d'un spectre Mössbauer et l'extraction des paramètres hyperfins. La première est une analyse des sites par des lorentziennes («lorentzian site analysis», en Anglais) alors que la seconde dite méthode de fit basée sur la fonction Voigt («Voigt based fitting method (VBF)», en Anglais) permet d'avoir les valeurs moyennes des paramètres hyperfins avec leurs distributions correspondantes. Un exemple d'ajustement, à l'aide du logiciel Recoil, du spectre Mössbauer correspondant au standard de fer alpha est montré sur la figure III. 12

Pour le standard de fer alpha (α -Fe), les paramètres hyperfins calculés sont : $\langle CS \rangle = 0$, $\langle \varepsilon \rangle = 0$, $\langle H_{hf} \rangle = 32.98$ T, $HWHM = 0.012$ mm.s⁻¹

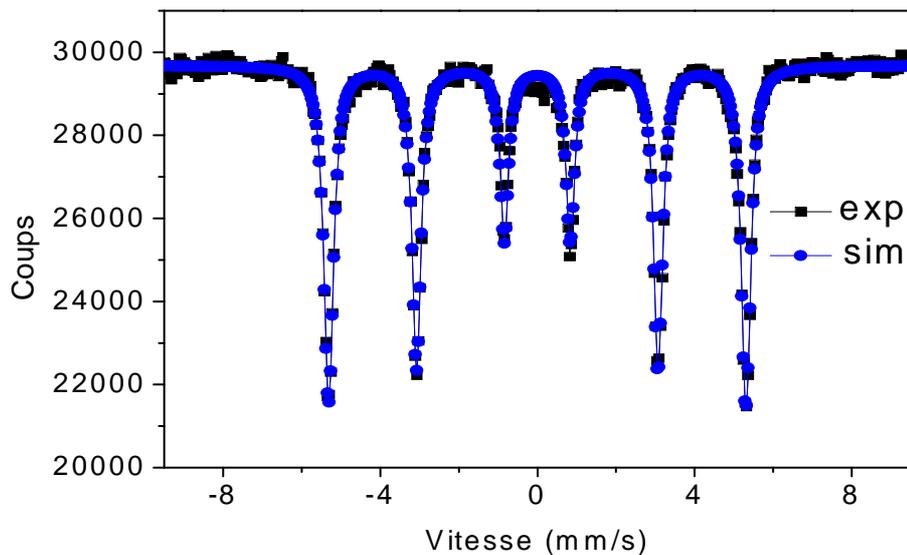


Figure III. 12. Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil.

Dans le cas des alliages à base de fer élaborés par broyage mécanique à haute énergie, il est en général préférable d'ajuster les spectres Mössbauer par la méthode VBF qui donne entre autre une distribution du champ hyperfin (HFD : hyperfine field distribution en Anglais) propre à chacun des sites (environnements) présents dans l'échantillon.

III. 4. 2. Evolution de la structure hyperfine de la poudre nanostructurée Fe₅₀Ni₅₀ en fonction de la durée de broyage

Nous avons effectué les expériences de spectroscopie Mössbauer sur tous les échantillons de la série Fe₅₀Ni₅₀. Le but est de suivre l'évolution de la formation du composé Fe₅₀Ni₅₀ durant les différents stades du broyage.

Les spectres Mössbauer obtenus ont été simulés avec le logiciel Recoil en utilisant la méthode (VBF- HFD). La figure III. 13 montre les spectres obtenus à température ambiante ainsi que les distributions du champ correspondantes pour les différentes durées de broyage. Les valeurs des paramètres hyperfins extraites à partir du fit des spectres sont aussi données dans le tableau III. 2.

Pour l'échantillon non broyé, le spectre montre la présence d'un sextuplet typique du standard de fer. Nous avons effectué l'ajustement de ce spectre avec une composante possédant une valeur moyenne du champ hyperfin $\langle H_{hf} \rangle$ égale à 32.98 T. Cette valeur de $\langle H_{hf} \rangle$ correspond à celle du α -Fe présent dans la poudre de départ. Pour cet échantillon, la largeur à mi-hauteur (HWHM) des raies du spectre est de 0.12 mm/s.

Après un temps de broyage de 2 et 4 h, les spectres présentent toujours des sextuplets caractéristiques du α -Fe. Les deux spectres ont été ajustés avec une composante ayant une valeur du champ hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle = 32.98$ T. La valeur de HWHM des raies du spectre est de 0.1301 mm/s.

Pour les échantillons broyés à 8 h et 12 h, nous avons remarqué que la forme des spectres commence à changer avec un élargissement des raies comparativement à ceux du α -Fe. Pour ces échantillons, les spectres Mössbauer ont été simulés avec deux sextets pour 8 h et deux sextets et un singulet pour l'échantillon broyé à 12 h (voir Fig. III. 13). Le premier sextet est originaire du α -Fe avec un champ hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle = 32.985$ T et 32.590 T pour les échantillons broyés à 8 h et 12 h respectivement. Le second sextet avec $\langle H_{hf} \rangle = 30.5$ T (intensité de 26.1%) pour 8 h et $\langle H_{hf} \rangle = 29.41$ T (intensité 32.7%) pour 12 h est attribué à la nouvelle phase ferromagnétique (cfc) présentant un désordre atomique avec une composition très proche de celle du composé $Fe_{50}Ni_{50}$ [35-37]. La raie centrale (singulet) est attribuée à la phase paramagnétique (cfc) riche en fer qui généralement coexiste avec la phase ferromagnétique autour de 50% Fe comme l'a expliqué E. Lima et al. [37, 38], R. B. Scorzelli et al. [35, 36] et A. Djekoun et al. [26]. Des valeurs similaires du champ hyperfin moyen ont été trouvées par E. Jartych et al. [39] pour le produit final nanostructuré $Fe_{50}Ni_{50}$ obtenu après 20 h de broyage ($\langle H_{hf} \rangle = 30.5$ T) en utilisant un broyeur planétaire à haute énergie (Fritsch P5) pour lequel la vitesse de rotation était de 300 tours/minute, et par E. Lima et al. [29, 37] ($\langle H_{hf} \rangle = 29.5$ T) pour le composé nanostructuré $Fe_{50}Ni_{50}$ élaboré par la méthode de réduction chimique. Le fait de trouver que les valeurs du champ hyperfin obtenues dans ce travail pour les durées de broyage de 8 et 12 h (c.a.d., 30.5 T et 29.5 T) sont similaires à celles trouvées par d'autres auteurs pour le composé $Fe_{50}Ni_{50}$ nous amène à confirmer que l'alliage avec la composition 50% Fe, 50% Ni commence déjà à se former pour un temps de broyage de 8 h et progresse en intensité avec l'augmentation de la durée de broyage comme on peut clairement le voir à partir de la figure III. 13. En effet, l'intensité de la composante qui a été attribuée à la phase $Fe_{50}Ni_{50}$ augmente de 26.1% pour 8 h jusqu'à 32.7% pour 12 de broyage.

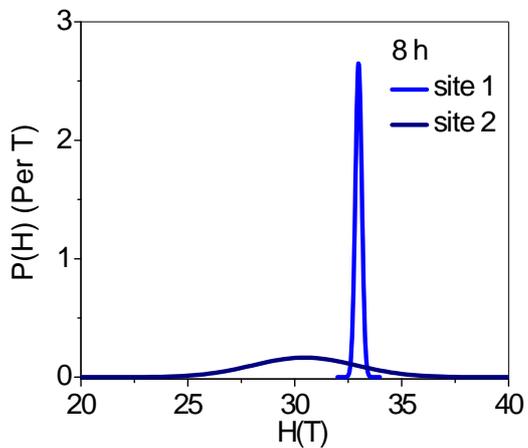
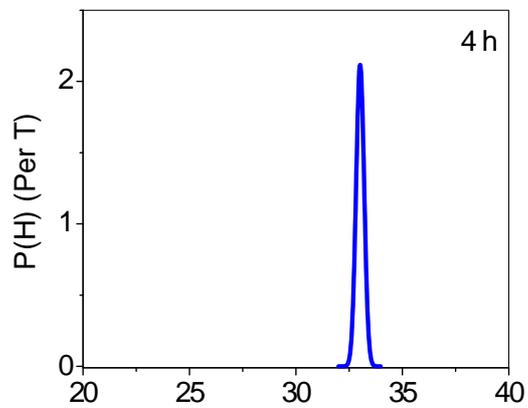
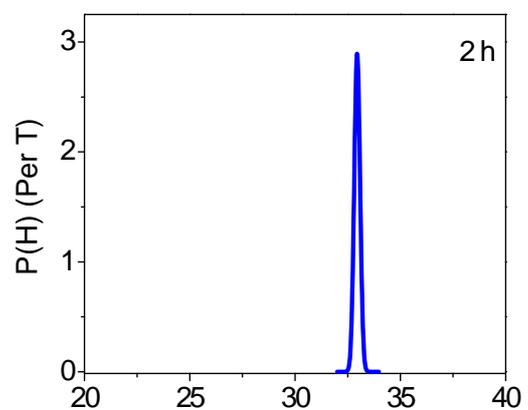
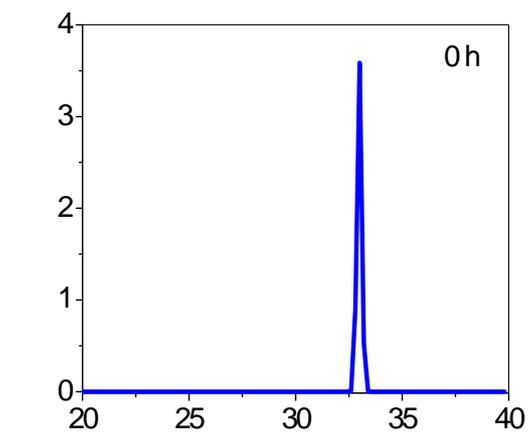
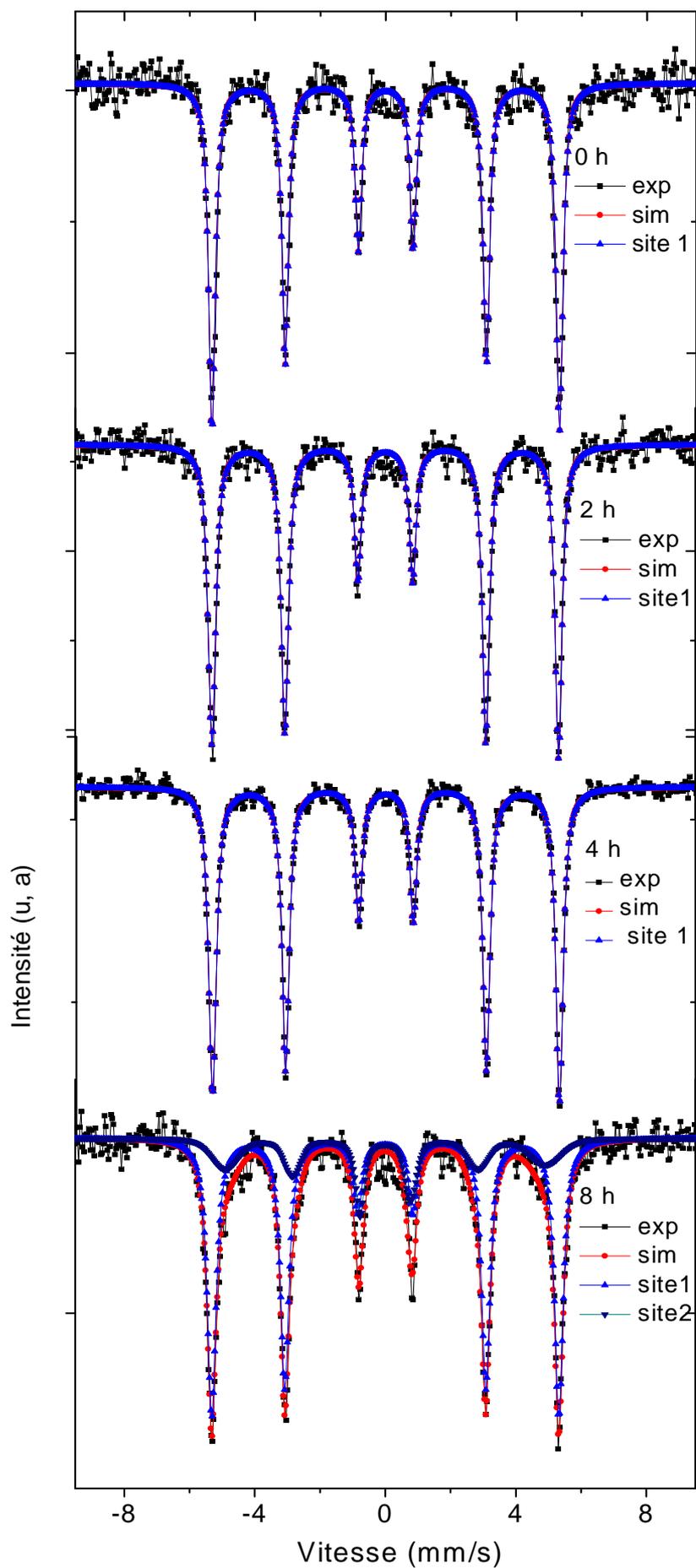
Pour les échantillons broyés à 24, 32 et 50 h, les spectres Mössbauer présentent un sextuplet magnétique avec des intensités asymétriques et un élargissement remarquable des raies d'absorption montrant ainsi le caractère désordonné de ces alliages. En effet, la distribution large du champ hyperfin pour ces temps de broyage (figure III. 13) confirme clairement cette hypothèse. Nous avons aussi noté la présence d'un singulet pour ces échantillons. Pour ces spectres, les largeurs à mi-hauteur HWHM des raies sont égales à 0.158 mm/s, 0.175 mm/s et 0.183 mm/s pour 24, 32 et 50 h respectivement. Pour ces

échantillons, les spectres Mössbauer ont été simulés avec un seul sextet et un singulet. Pour les sextets, les valeurs du champ hyperfin moyen sont égales à 30.8 T pour 24, 32 et 50 h. Le sextuplet est attribué à la phase taenite désordonnée avec une composition Fe₅₀Ni₅₀ comme l'a suggéré Y. A. Abdul et al. [40] pour le composé Fe₅₀Ni₅₀ élaboré par mécanosynthèse et le singulet est dû à la phase paramagnétique (fcc) riche en fer [29].

Il est important de noter que nos résultats ne sont pas loin de ceux trouvés par E. Jartych et al. [7] où $\langle H_{hf} \rangle$ était de 31.5 T pour l'alliage Fe₅₀Ni₅₀ élaboré par broyage à haute énergie et J. Y. Ping et al. [41] qui ont trouvé une valeur de $\langle H_{hf} \rangle$ de 31 T pour le composé Fe₅₀Ni₅₀ préparé par « splat quenching ». Aussi, B. Cruz et al. [42] ont trouvé une valeur de $\langle H_{hf} \rangle$ égale à 30.8 T pour l'alliage Fe₅₀Ni₅₀ élaboré par fusion à arc et Yu. V. Baldokhin et al. [10, 43] ont trouvé des valeurs de $\langle H_{hf} \rangle$ de 30.8 et 31 T pour le composé Fe₅₀Ni₅₀ préparé par mécanosynthèse et la technique d'évaporation condensation. Nous pouvons aussi noter que pour les temps de broyage supérieurs à 24 h, toute la quantité de fer a réagi avec le nickel (absence du sextet caractéristique du Fe pur dans les spectres Mössbauer), ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par les expériences de diffraction X (voir section III. 2) et la cartographie des éléments par EDX (voir section III. 3).

Temps de broyage (h)	Composantes	Intensité relative (%)	Déplacement isomérique moyen $\langle CS \rangle$ (± 0.0005 mm/s)	Eclatement quadupolaire moyen $\langle QS \rangle$	Champ hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle$ (± 0.02 T)	Largeur à mi-hauteur des raies HWHM (± 0.002)
0	Sextuplet	100%	----	----	32.98	0.1200
2	Sextuplet	100 %	----	----	32.98	0.1301
4	Sextuplet	100 %	----	----	32.98	0.1300
8	Setuplet 1	73.9	0.002	----	32.98	0.145
	Sextuplet 2	26.1	0.003	----	30.5	
12	Sextuplet 1	66	0.002	----	32.59	0.150
	Sextuplet 2	32.7	0.003	----	29.40	
	Singulet	1.3	-0.003	----	----	
24	Sextuplet	98.97	0.035	----	30.8	0.158
	Singulet	1.03	-0.01	----	----	
32	Sextuplet	98.9	0.035	-----	30.8	0.175
	Singulet	1.1	-0.015	-----	---	
50	Sextuplet	97.2	0.028	----	30.8	0.183
	Singulet	2.8	-0.042	----	----	

Tableau III. 2. Paramètres hyperfins des poudres Fe₅₀Ni₅₀ élaborées pour différents temps de broyage.



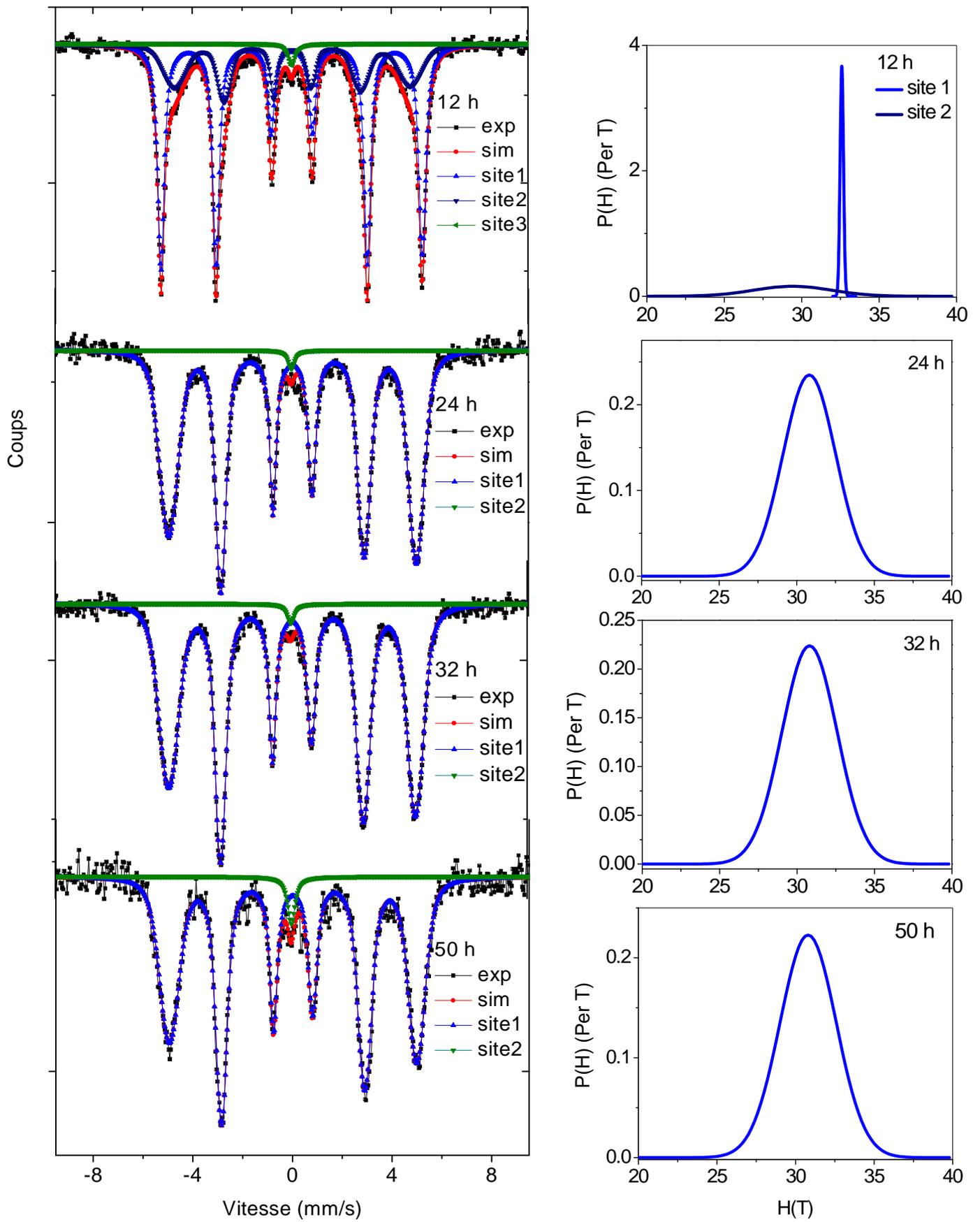


Figure III. 13. Spectres Mössbauer du composé Fe₅₀Ni₅₀ pour différents temps de broyage avec les distributions du champ hyperfin correspondantes.

III. 5. Les cycles d'hystérésis des poudres nanostructurées Fe₅₀Ni₅₀

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie, nous avons réalisé des mesures de cycles d'hystérésis à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant VSM («Vibrating Sample Magnetometer » en Anglais) de type Lakhshore 7400 du laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de Nancy. Le mode de fonctionnement du VSM est décrit dans le chapitre II. Le but de ces mesures est de voir l'effet du temps de broyage (c.a.d diminution de la taille des grains) sur le comportement de l'aimantation à saturation et du champ coercitif des poudres nanostructurées Fe₅₀Ni₅₀.

Les poudres Fe₅₀Ni₅₀ destinées pour les mesures de cycles ont été pesées à l'aide d'une microbalance à quartz. La masse des poudres varie de 50.1 mg à 77.8 mg pour les temps d'élaboration allant de 0 h jusqu'à 50 h. Pour chaque échantillon, la poudre pesée est mise dans une capsule, laquelle est portée par une tige placée entre les deux pôles d'un électroaimant. Les cycles d'hystérésis obtenus pour les différents temps de broyage ont été enregistrés pour un champ magnétique appliqué variant de -10 kOe à 10 kOe.

Dans la figure III. 14, nous avons reporté les courbes d'aimantation M (emu/g) en fonction du champ appliqué H (Oe) pour les différents temps de broyage. A partir de ces courbes, nous avons déduit les valeurs de l'aimantation à saturation, Ms, et du champ coercitif, Hc, correspondants aux différents temps de broyage.

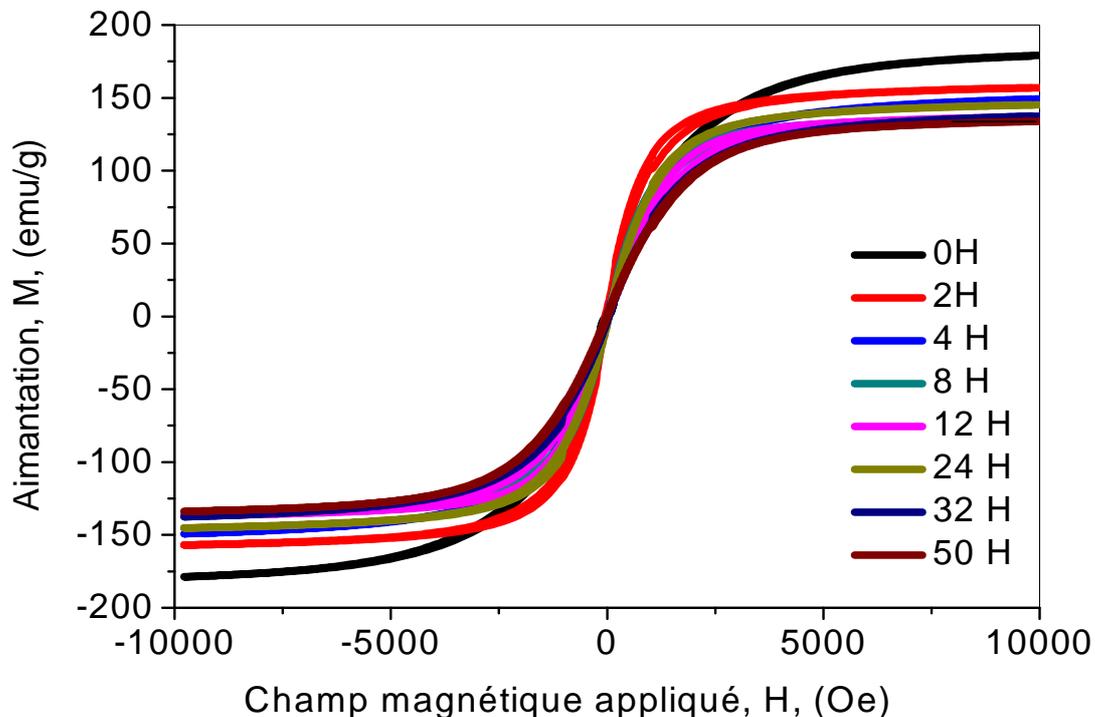


Figure III. 14. Courbes d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué H) pour les différents temps de broyage.

III. 5. 1. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage

Dans la figure III. 15, nous avons représenté l'évolution de M_s en fonction de la durée de broyage.

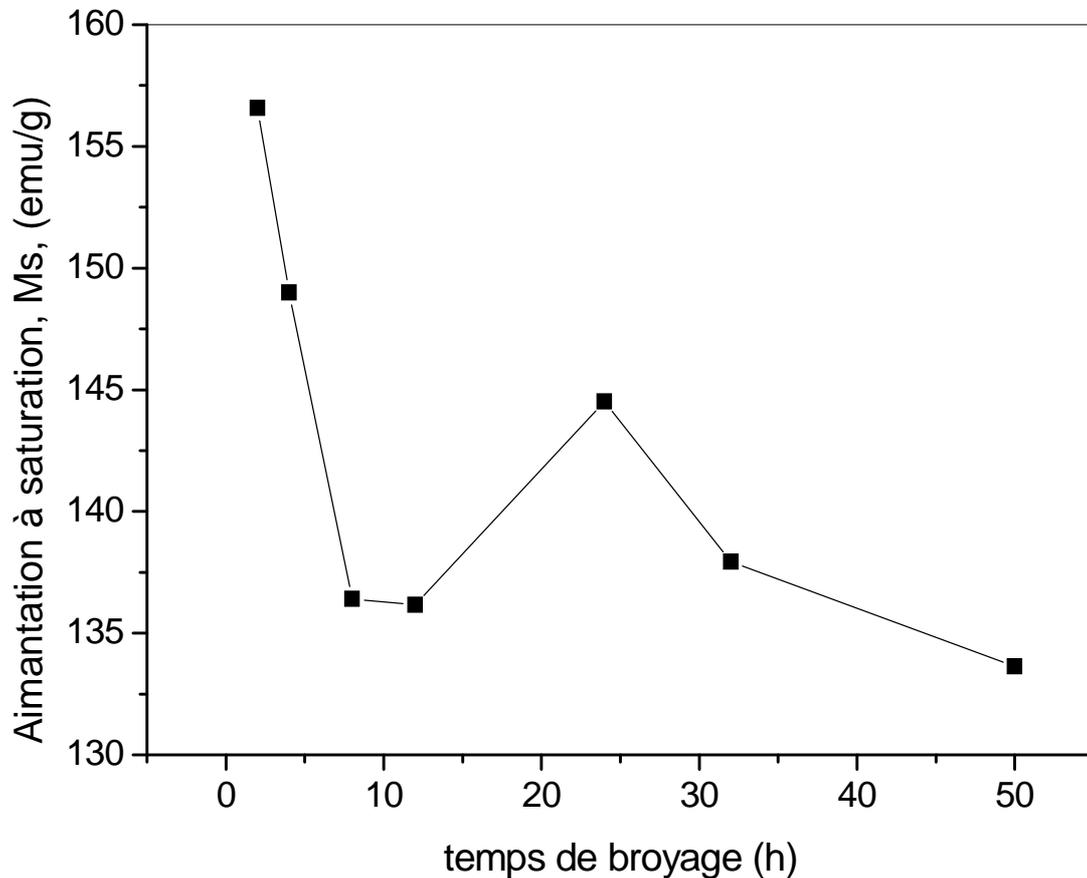


Figure III. 15. Aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.

A partir cette figure, nous avons constaté que l'aimantation à saturation décroît en général lorsque la durée de broyage de broyage augmente. En effet, la valeur de M_s diminue de 180 emu/g pour l'échantillon non broyé (0 h) à 133 emu/g pour 50 h de broyage. Notons que les valeurs de M_s pour le Ni et Fe massifs sont égales à 57 emu/g et 218 emu/g respectivement.

Nous avons également noté que la première diminution de M_s survient entre 0 et 12 h de broyage, dans cette gamme, il y a une disparition progressive du fer pur accompagnée d'un début de la formation du composé $Fe_{50}Ni_{50}$. Après 12 h, nous avons noté une légère augmentation de M_s pour 24 h de broyage (rappelons que pour ce temps, la poudre s'est complètement transformée en alliage $Fe_{50}Ni_{50}$). Un prolongement de la durée de broyage

(après 24 h) pour l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ conduit à une seconde diminution dans la valeur de l'aimantation à saturation M_s .

Il est intéressant de noter que les deux comportements de M_s (augmentation et diminution) en fonction du temps de broyage ont été reportés dans la littérature [28, 44]. La différence dans le comportement de l'aimantation peut être attribuée aux différents phénomènes responsables des valeurs de l'aimantation, comme par exemples l'oxydation, la ségrégation dans les joints de grains, le désordre, ect. Dans notre cas, le phénomène d'oxydation est à exclure, puisque nous n'avons pas détecté de contamination en oxygène par EDX (voir section III. 3).

III. 5. 2. Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage

Dans la figure III. 16, nous avons reporté la variation du champ coercitif, H_C , en fonction de la durée de broyage t .

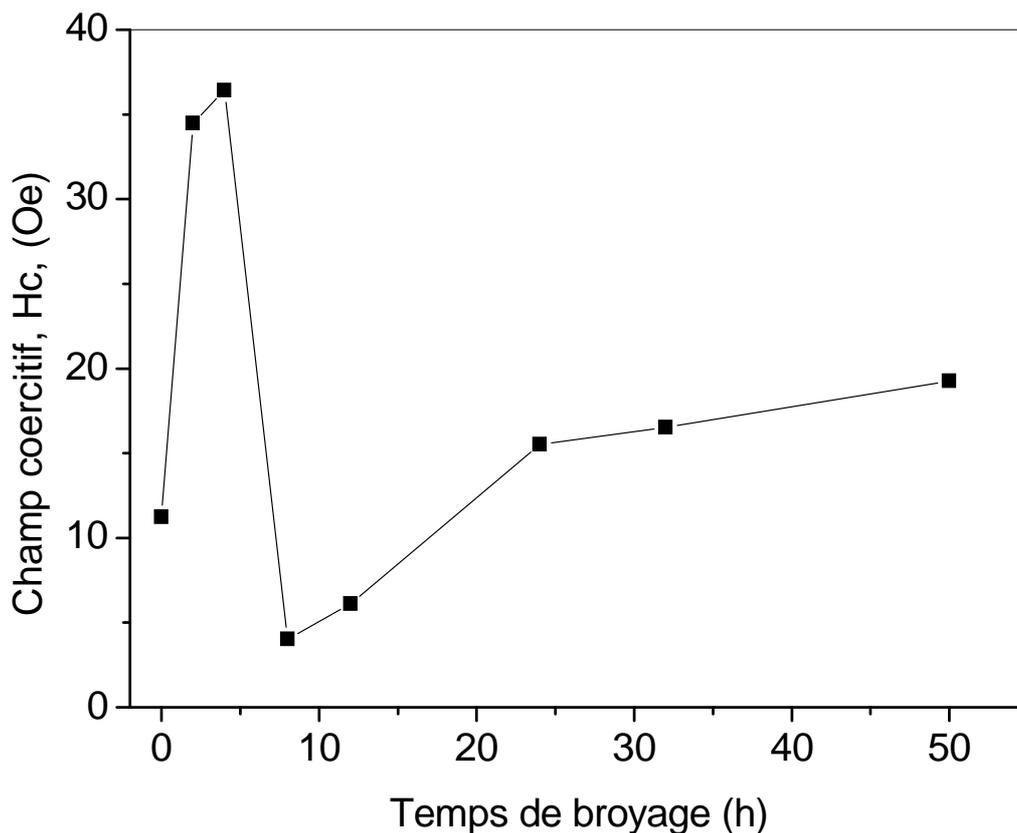


Fig. III. 16. Variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage.

Nous pouvons constater à partir de la courbe (H_C en fonction de t), que dans la première région de la courbe (entre 0 et 4 h), le champ coercitif présente des valeurs plus ou moins grandes, dans cette région les éléments Fe et Ni sont toujours séparés (pas de mélange entre Fe et Ni). Par la suite, nous avons noté une décroissance brusque dans H_c , de 36.4 Oe pour 4

h jusqu'à 4 Oe pour 8 h de broyage ; rappelons que pour ce temps, le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ commence déjà à se former. Après 8 h de broyage, nous avons enregistré une croissance monotone du champ coercitif. La valeur de H_C augmente de 4 Oe à 19.3 Oe lorsque la durée de broyage augmente de 8 à 50 h, c.a.d, durant la formation de l'alliage (8-24 h) et quand seulement la phase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ existe (24-50 h). Nous pensons que l'augmentation de H_C avec la durée de broyage est due à l'augmentation du taux de contraintes (dans notre cas, le taux de contrainte augmente avec le temps de broyage (voir figure III. 6). En effet les contraintes à travers la magnétostriction inverse (effets magnéto-élastiques) peuvent induire une anisotropie qui contribue à la valeur de la coercivité. En fait, plusieurs auteurs ont discuté cet effet [11, 24, 45, 46, 47], c.a.d., que l'effet des contraintes internes peut être le facteur dominant dans la coercivité et que cet effet donne lieu à une augmentation du champ coercitif, à la différence de l'effet habituel de la diminution de la taille des grains ou il a été trouvé que H_C diminue avec la diminution de la taille des grains (augmentation du temps de broyage).

III. 6. Conclusion

Les poudres nanostructurées $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ont été élaborées par broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse) à partir des éléments purs de Fe et Ni et pour des temps de broyage allant de 2 jusqu'à 50 h. La formation de l'alliage ainsi et les différentes propriétés physiques ont été étudiées en fonction de la durée du broyage en utilisant différentes techniques expérimentales (XRD, MEB, EDX, spectroscopie Mössbauer et VSM).

A partir des spectres (DRX), nous avons montré que le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ commence à se former à partir de 8 h de broyage; entre 8 h et 24 h il y'a une coexistence de la phase alliage et du fer pur ; après 24 h de broyage, la complète formation de la phase γ FeNi (cubique à faces centrées) est observée. Nous avons aussi montré que lorsque le temps de broyage augmente de 0 à 50 h, le paramètre de maille augmente pour atteindre la valeur du $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ massif, la taille des grains diminue de 74 nm à 13 nm, alors que le taux de microdistorsions augmente de 0.09% à 0.41 %. Les résultats que nous avons obtenu par DRX concernant l'évolution de la structure cristalline de l'alliage FeNi ont été aussi confirmés par les cartographies des éléments Fe et Ni faites par EDX pour les différents temps de broyage. Aussi, l'interprétation des spectres Mössbauer confirme le fait que le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ commence à se former à partir de 8 h de broyage et qu'à partir de 24 h, la phase alliage γ FeNi désordonnée est complètement formée. La morphologie des poudres élaborées pour les différentes durées de broyage a été aussi suivie par MEB, la taille des particules mesurées pour l'alliage FeNi diminue de 36 μm pour 24 h jusqu'à 19 μm pour 50 h de broyage.

Nous avons aussi étudié l'effet du temps de broyage sur l'aimantation à saturation, M_s , et sur le champ coercitif, H_c , obtenus à partir des cycles d'hystérésis. Nous avons montré que M_s diminue en général lorsque le temps de broyage augmente. Le champ coercitif augmente avec le temps de broyage, dans la gamme de temps de broyage où la phase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ commence à se former; nous pensons que l'effet magnéto-élastique est le facteur dominant dans les valeurs de la coercivité.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] JCPDS card N° 04-0850.
- [2] JCPDS card N° 06-0696.
- [3] L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel, Détermination de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, vol. 22, Publications scientifiques et techniques de l'ENSAM, Paris, Vol. 22, 1981, pp. 51-60.
- [4] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek, J. Alloys. Comp 352 (2003) 34-40.
- [5] Profit software, Philips analytical X-ray, 1996.
- [6] JCPDS Card N°23-0297.
- [7] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, Nanostruct. Mater. 12 (1999) 927-930.
- [8] S. D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, I. A. Tomilin, Yu.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov, Physica B 229 (2001) 236-241.
- [9] S. D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, Yu.V. Baldokhin, I. A. Tomilin, E.V. Shelekhov, J. Non-Cryst. Solids 287 (2001) 329-333.
- [10] Yu.V. Baldokhin, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Khaloshkin, G.A. Kochetov, Yu. A. Pustov, J. Magn. Magn. Mater. 203 (1999) 313-315.
- [11] C. Kuhrt and L. Schultz, J. Appl. Phys. 73(4) (1992) 1975-1980.
- [12] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [13] D. Oleszak, P.H. Shingu, Mater. Sci. Eng. A 181-182 (1994) 1217-1221.
- [14] V.V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekov, Yu. V. Baldokhin, Nanostruct. Mater. 12 (1999) 139-142.
- [15] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J.M. Greneche, Catalysis. Today 113 (2006) 235-239.
- [16] C. Duhamel, Y. Champion, M. Tencé, M. Walls, J. Alloys. Comp. 393 (2005) 204-210.
- [17] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier, Mater. Sci. Eng. A 366 (2004) 229-238.
- [18] G. K. Williamson and W. H. Hall. Acta Metallurgica. Vol 1 (1953) 22-31.
- [19] L. H. Qian, S. C. Wang, Y. H. Zhao, K. Lu, Acta Materialia 50 (2002) 3425-3434.
- [20] D. Balzar, *Microstructure Analysis from Diffraction*, edited by R. L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fiala, International Union of Crystallography, (1999) 1-44.
- [21] M. Meier, *Crystallite Size Measurement Using X-ray Diffraction* University of California, (2004) 1-6.
- [22] S. Krum, WinFit Software, Institut für Geologie, Erlangen, Germany, 1997.
- [23] X-Pert plus software for crystallography, Philips analytical, 1999.

- [24] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, *Mater. Sci. Eng. A* 360 (2003) 299-305.
- [25] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak and M. Pekala, *J. Phys : Cond. Matt* (10) (1998) 4929-4936.
- [26] A. Djekoun, B. Bouzabata, A. Otmani, J.M. Greneche, *Catal. Today* 89 (2004) 319-323.
- [27] G. Gonzalez, D. Ibarra, J. Ochoa, R. Villalba, A. Sagarzazu, *J. Alloys. Comp.* 434-435 (2007) 437-441.
- [28] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J.K. Zurawicz, *Nanostruct. Mater.* 11 (6) (1999) 789-796.
- [29] E. Lima Jr., V. Drago, R. Bolsoni, P. F. P. Fichtner, *Solid State Commun.* 125 (2003) 265-270.
- [30] R. M. Davis, B. Mc Dermont, C.C. Koch, *Met. Trans.* 19A (1988) 28-32.
- [31] A. Otmani, B. Bouzabata, A. Djekoun, S. Alleg, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 22 (1997) 201-205.
- [32] Tescan, Digital Microscopy Imaging Software, Lubisina triad, Czech Republic 2000.
- [33] D. Rancourt, Mosmod software, Physics Department, University of Ottawa 1990.
- [34] K. Lagarek, D. Rancourt, Recoil Software, Physics Department, University of Ottawa, 1998.
- [35] R.B. Scorzelli, J. Danon, *Phys. Scripta.* 32 (1985) 143-148.
- [36] R.B. Scorzelli, *Hyperfine Interactions* 110 (1997) 143-150.
- [37] E. Lima Jr., V. Drago, J.C. de Lima, P.F.P. Fichtner, *J. Alloys. Comp.* 396 (2005) 10-17.
- [38] E. Lima Jr, V. Drago, *J. Magn. Magn. Mater.* 280 (2004) 251-256.
- [39] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, *J. Magn. Magn. Mater.* 208 (2000) 221-230.
- [40] Y.A. Abdul, H. Annersten, T. Ericsson, P. Nordblad, *J. Magn. Magn. Mater.* 280 (2004) 243-250.
- [41] J. Y. Ping, D. G. Rancourt, L. A. Dunlap, *J. Magn. Magn. Mater.* 103 (1992) 285-313.
- [42] B. Cruz, J. A. Tabares, A. Bohorquez, G. A. Perez Alcazar, *Hyperfine Interact.* 110 (1997) 7-10.
- [43] Yu. V. Balokhin, P. Ya. Kolotyркиn, Yu. I. Petrov, E. A. Shafranovsky, *J. Appl. Phys.* 78 (10) (1994) 6496-6498.
- [44] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay and N. Ponpandian, *Nanostruct. Mater.* Vol 12 (1999).

[45] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J.M. Greneche, J. Alloys Compd. 417 (2006) 32-38.

[46] R. Koohkan, S. Sharafia, H. Shokrollahi, K. Janghorbanm, J. Magn. Magn. Mat. 320 (6) (2008) 1089-1094.

[47] A. Guittoum, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, , N. Souami, S. Boutarfaia, D. Lacour, J. Magn. Magn. Mat. 320(7) (2008) 1385-1392.

Chapitre IV

Etude de l'alliage nanostructuré $Fe_{80}Ni_{20}$

Ce chapitre concerne l'étude de l'influence de la durée de broyage (broyeur planétaire type RETSCH PM 400) sur la structure, microstructure et les propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ obtenu par mécanosynthèse.

IV. 1. Conditions de préparation de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$

Nous avons élaboré à l'aide du RETSCH PM 400 (voir chapitre II) une série de 05 échantillons pour des durées de broyage de 2 h, 8 h, 12 h, 36 h et 48 h. Les poudres de fer et de nickel de départ de pureté (99.995 %) sont commercialisées par Goodfellow. La taille des particules de ces poudres est inférieure à 100 μm

Le broyage a été effectué par cycles de 15 minutes en utilisant des jarres et des billes en acier chromé (voir chapitre III). La vitesse de rotation du plateau est choisie égale à 240 tours par minute. Les paramètres du broyage utilisés sont listés dans tableau IV. 1 (voir tableau IV. 1).

Vitesse de broyage en tours par minute (tr/mn)	240
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	250
Diamètre des billes en acier D (mm)	20
Différentes durées de broyage utilisées en heures (h)	2 , 8, 12, 36, 48
Taille moyenne des particules de la poudre de fer de départ (μm)	70
Taille moyenne des particules de la poudre de nickel de départ (μm)	10
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	3
Rapport de masse billes-poudre	45 : 1

Tableau IV. 1. Conditions de broyage des alliages $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ à l'aide du broyeur planétaire RETSCH PM 400.

IV. 2. Caractérisation structurale de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$

IV. 2. 1. Evolution de la structure cristalline.

Pour suivre l'évolution de la structure cristalline des poudres $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ en fonction de la durée de broyage, nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips X'Pert (voir chapitre II) avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Une longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de $40^\circ < 2\theta < 90^\circ$, avec un pas angulaire de 0.02° . Les diffractogrammes présentés sur la figure IV. 1 montrent l'évolution, en fonction de la durée du broyage, de la structure cristalline relative au composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$. Le diffractogramme du mélange de départ (0 h) est aussi donné pour comparaison.

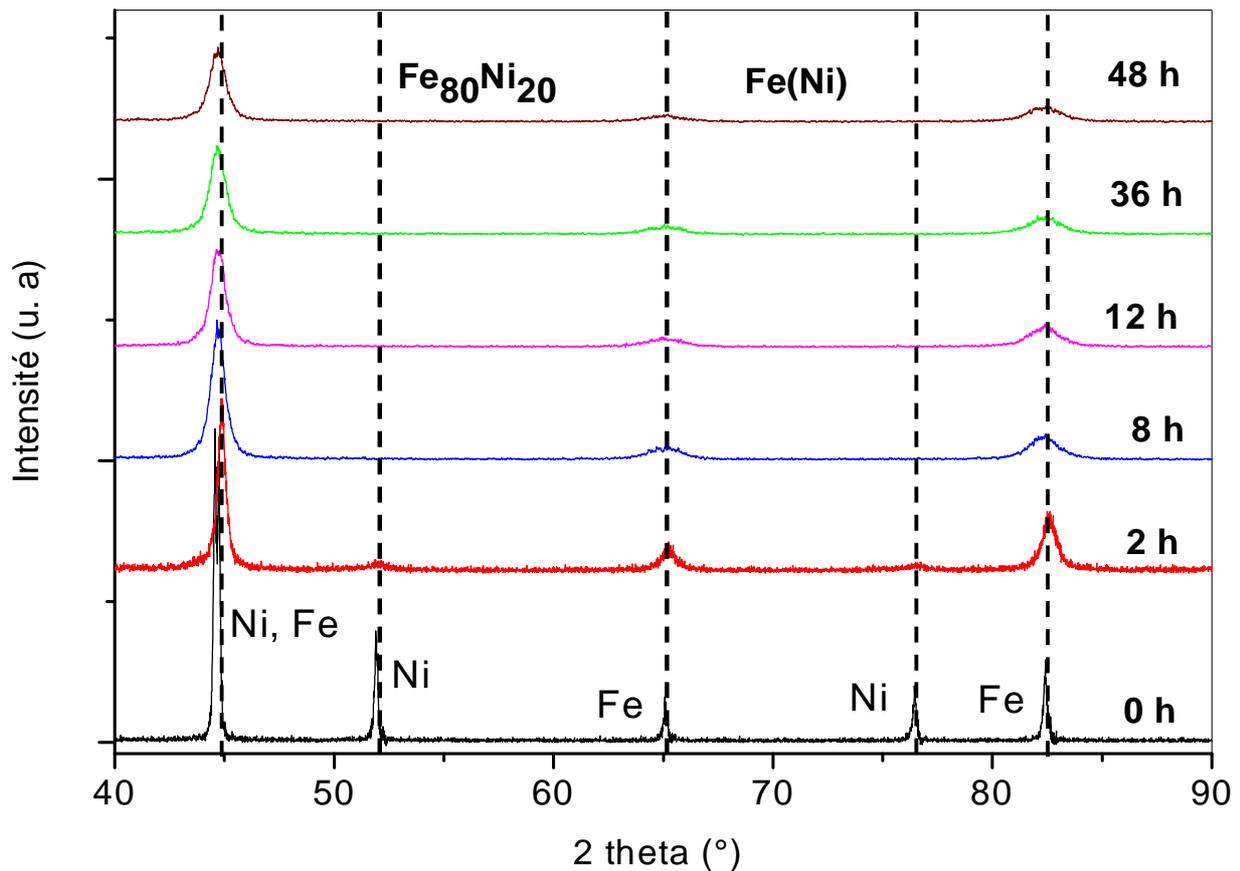


Figure IV. 1. Evolution des diffractogrammes de rayons X de la poudre $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ en fonction du temps de broyage.

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre non broyée (marqué 0 h dans la figure IV. 1) indique la présence de tous les pics de diffraction correspondants au Ni (cfc) et au Fe (cc). A partir de 2 h de broyage, nous avons remarqué que les pics de diffraction s'élargissent de façon progressive indiquant ainsi une diminution continue de la taille des grains et une introduction des contraintes internes. Cet élargissement dans les pics de diffraction est attribué au second ordre de contraintes internes, qui agit à un niveau macroscopique dans les cristallites [1, 2].

Après 8 h de broyage, nous avons observé que les pics de diffraction (200) et (220) correspondants au Ni disparaissent complètement alors que les pics de Fer sont décalés légèrement vers les petits angles. Ceci prouve que les atomes de Ni se sont dissous dans la matrice de Fe donnant lieu à la formation de la solution solide Fe(Ni). Celle-ci a été identifiée comme étant la phase α FeNi de structure cubique centré (cc) [3]. Le petit décalage angulaire des pics de diffraction est associé au premier ordre de contraintes internes induit par le broyage. Ce premier ordre de contraintes modifie le paramètre de maille et engendre ainsi un décalage angulaire des pics de diffraction X [1, 2].

Il est important de signaler que dans le cas du composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaboré par mécanosynthèse, la formation de la solution solide α Fe(Ni) a été confirmée par plusieurs auteurs. Nous citerons à titre d'exemples, P. Gorria et al [4], M. Pekala et al [5] après 24 h de broyage, E. Jartych et al. [6] après 50 h de broyage, S. D. Kaloshkin et al. [7, 8] et Y. V. Baldokhin et al. [9] après 1 h de broyage.

IV. 2. 2. Traitement des diffractogrammes

Le traitement des diffractogrammes a été effectué avec le logiciel High Score plus de Philips (Université de Boumerdes). Il permet dans un premier temps de visualiser les diffractogrammes puis de procéder à un ajustement du profil de chaque pic par une fonction pseudo-Voigt PV (2θ), qui est une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) et d'une Gaussienne (G) et est donnée par :

$$\text{PV}(2\theta) = \gamma L(2\theta) + (1-\gamma) G(2\theta) \quad (1)$$

où γ représente un paramètre de mélange ajustable qui définit la forme du pic entre les limites gaussiennes ($\gamma = 0$) et lorentzienne ($\gamma = 1$).

Avant de procéder à l'ajustement des profils de raies de diffraction des rayons X par le logiciel High Score, nous avons éliminé analytiquement la contribution de la raie $K\alpha_2$ aux pics de diffraction en utilisant la méthode de Rachinger ($K\alpha_2/K\alpha_1 = 0.5$).

Un exemple d'ajustement réalisé sur le mélange de poudres de nickel et de fer non broyé (0 h) est présenté sur la figure IV. 2.

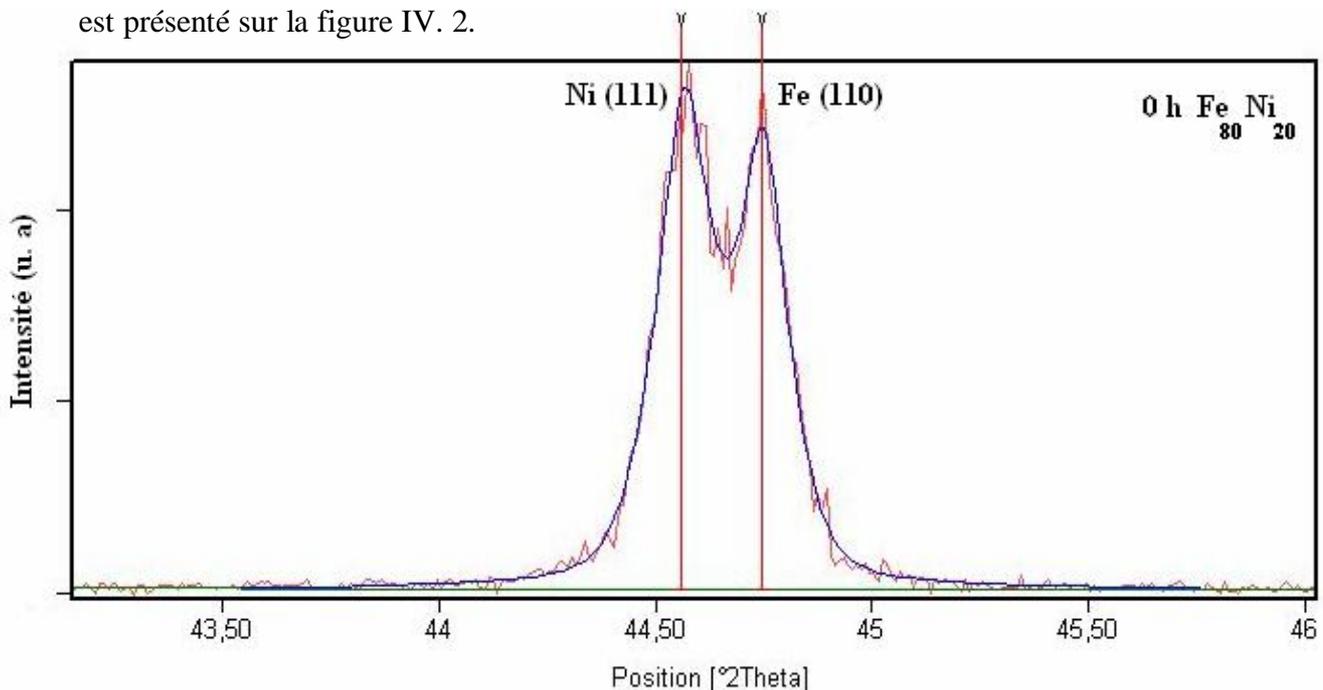


Fig. IV. 2. Exemple d'ajustement d'un pic de diffraction X obtenu sur un mélange d'une poudre de nickel et de fer non broyé (0 h).

Les principaux paramètres d'ajustement obtenus par le logiciel High Score sont les positions angulaires de chaque pic ainsi que leur largeur à mi-hauteur. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour déterminer les paramètres de maille et la taille moyenne des grains diffractants.

IV. 2. 2. 1. Evolution du paramètre de maille

Nous avons calculé le paramètre de maille a (nm) des échantillons $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ en considérant tous les pics Fe(Ni) des spectres de diffraction. La figure IV. 3. illustre la variation du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage.

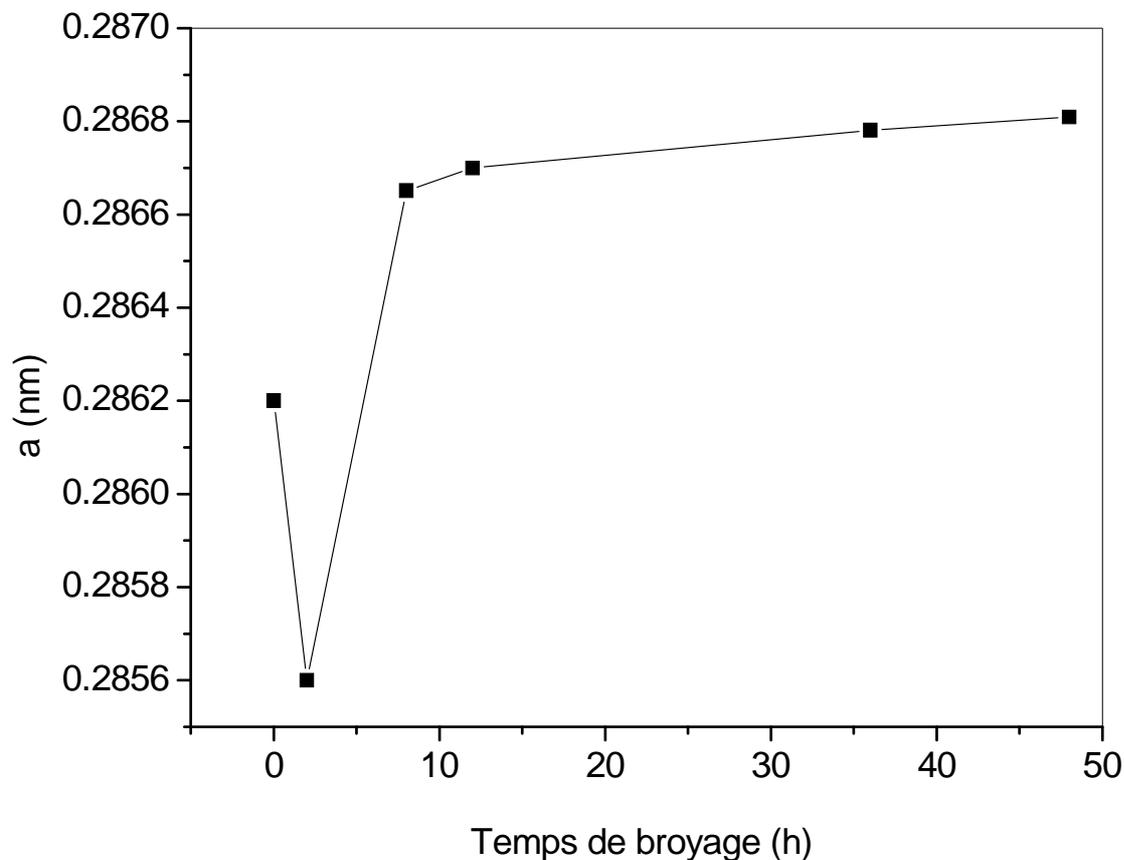


Figure IV. 3. Paramètre de maille, a (nm), en fonction de la durée du broyage pour les échantillons $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$

Nous avons remarqué que le paramètre de maille augmente légèrement lorsque le temps de broyage augmente. Sa valeur augmente de $0.28620 \text{ nm} \pm 0.00005 \text{ nm}$ pour le pur Fe jusqu'à $0.28681 \text{ nm} \pm 0.00005$ pour 48 h de broyage, avec l'exception enregistrée pour 2 h de broyage où a (nm) diminue jusqu'à la valeur de 0.2856 nm (une diminution que nous n'avons pas pu expliquer en se basant sur ces expériences). Un tel petit changement dans le paramètre de maille est dû à la petite différence entre les rayons atomiques des éléments Ni et Fe [5, 10].

L'augmentation du paramètre de maille avec le temps de broyage est généralement attribuée à la formation de la solution solide qui précède la formation de la phase amorphe [11]. Pour la plus longue durée de broyage, la valeur du paramètre de maille est très proche de celle du massif égale à 0.28686 nm [3].

Il est intéressant de noter, à titre de comparaison, que pour le composé Fe₈₀Ni₂₀ élaboré par mécanosynthèse, Martinez Blanco et al. [12] ont trouvé un paramètre de maille égale à 0.28730 nm après 30 h de broyage à l'aide d'un RETSCH PM400 et R. Hamzaoui et al. [10] ont obtenu une valeur de 0.28706 nm après 96 h de broyage en utilisant le PM400. E. Jartych et al. [13] ont trouvé 0.28690 nm après 56 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire Fritsch P5, A. Guittoum et al. [14] ont obtenu une valeur de 0.28691nm pour l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ élaboré par fusion à arc, et X. G. Li et al. [15] ont trouvé un paramètre de maille égal à 0.2850 nm pour les particules ultrafines Fe₈₀Ni₂₀ préparées par réaction à plasma d'hydrogène.

IV. 2. 2. 2. Evolution de la taille des grains

Avant de discuter les résultats obtenus de la taille des grains pour cette série d'échantillons, nous tenons à préciser qu'il nous était impossible d'utiliser le logiciel Winfit pour le calcul simultané des valeurs moyennes de la taille des grains et des microdistorsions comme nous l'avons fait pour la série Fe₅₀Ni₅₀ (voir chapitre III). La raison est que les spectres de diffraction X obtenus ici présentent des pics de faibles intensités, à cause de la petite quantité de poudres élaborée et donc l'ajustement des profils de raies par le Winfit était impossible.

Nous avons donc estimé la taille moyenne, $\langle D \rangle$ (nm), des grains par la méthode de Scherrer (voir chapitre III). La contribution instrumentale à la largeur des pics de diffraction égale à 0.015 ° a été retirée des pics de diffraction en faisant une simple différence pour les raies Lorentziennes d'un échantillon de Si polycristallin de référence (voir chapitre II). La taille moyenne des domaines diffractants est donnée par la relation suivante [16] :

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Avec :

β : largeur intégrale des raies de diffraction et qui est égale à $[(\beta(\text{observée})-\beta(\text{instrumentale}))^{1/2}]$, $\beta(\text{observée})$ est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et $\beta(\text{instrumentale})$ représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

D: taille des cristallites en nm,

λ : longueur d'onde des rayons X en nm,

θ : angle de diffraction,

K: constante de Scherrer dont la valeur est généralement proche de 1 (ici K = 0.9).

Nous avons représenté sur la figure IV. 4, l'évolution de la taille moyenne des grains, D(nm), en fonction de la durée de broyage. Nous avons remarqué que la taille des cristallites diminue de façon monotone avec l'augmentation du temps de broyage. La taille moyenne des grains diminue de $D = 69 \pm 2$ nm pour la poudre non broyée (0 h, correspondant à la poudre de Fe) jusqu'à 11 ± 2 nm pour un temps de broyage de 48 h. La valeur finale de la taille des grains atteinte dans notre cas est comparable à celle obtenue par Martinez Blanco et al. [12] (11 nm) après 30 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire RETSCH PM400, Hamzaoui et al. [17] (10 nm) après 96 h de broyage en utilisant un broyeur planétaire RETSCH PM400, et M. Pekala et al. [18] (10 nm) après 40 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire de type Fritsch. De plus, R. Rong et al. [19] ont obtenu une taille des grains de 10 nm après 120 h de broyage en utilisant un broyeur horizontal à haute énergie et L. Yu. Pustov et al [20] ont atteint une valeur de 12 nm après 1 h de broyage à l'aide d'un broyeur de type AGO-2U.

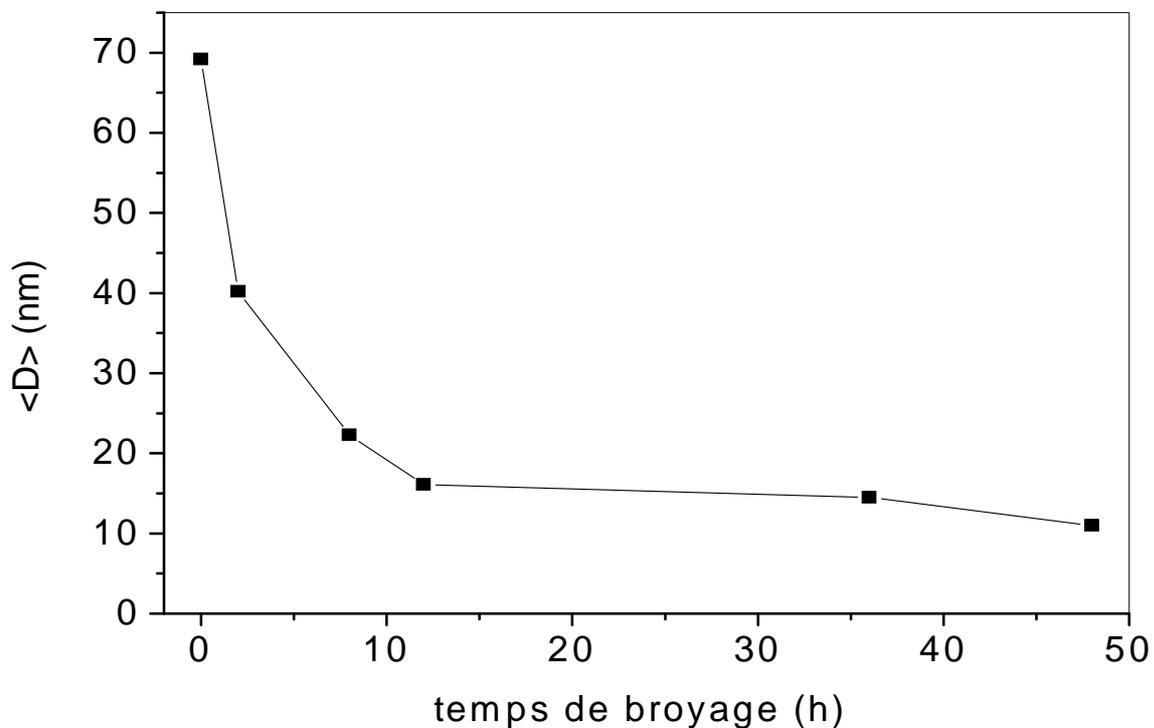
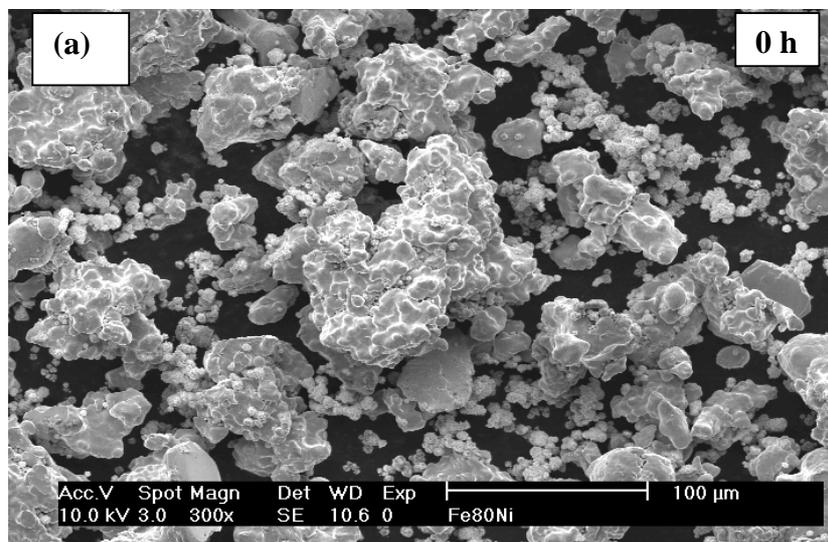


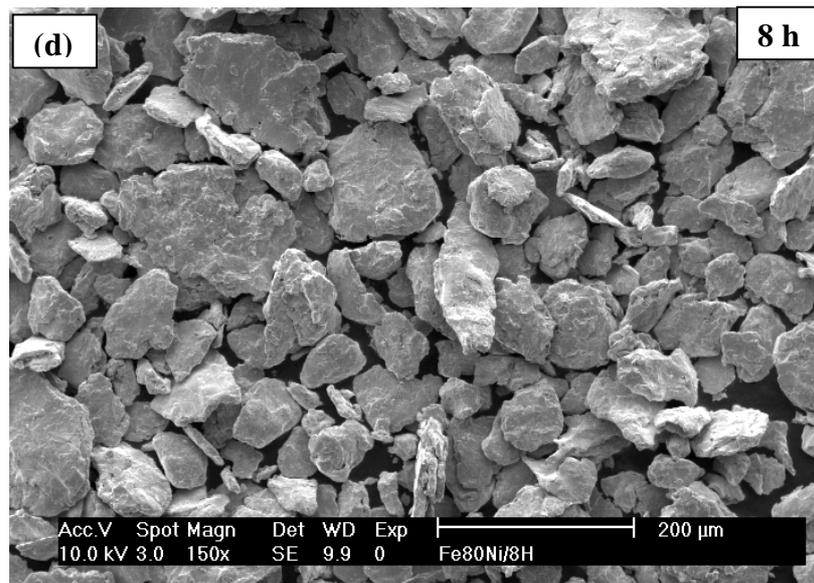
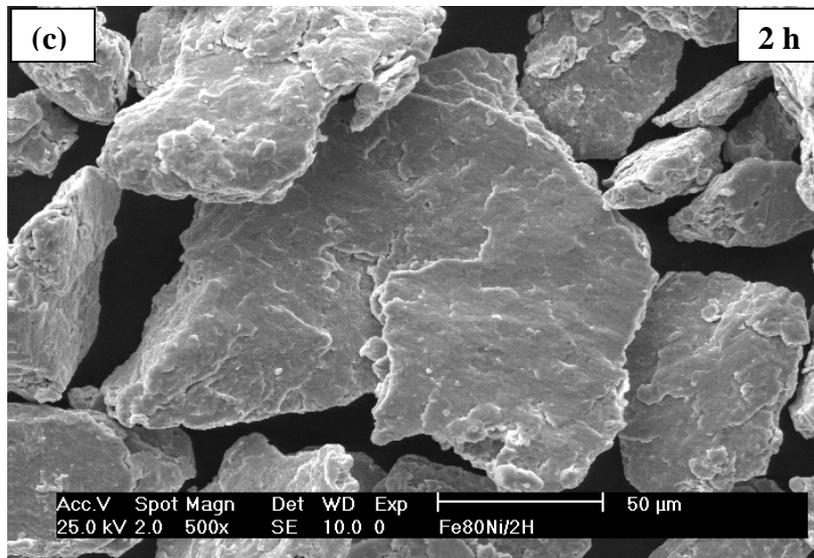
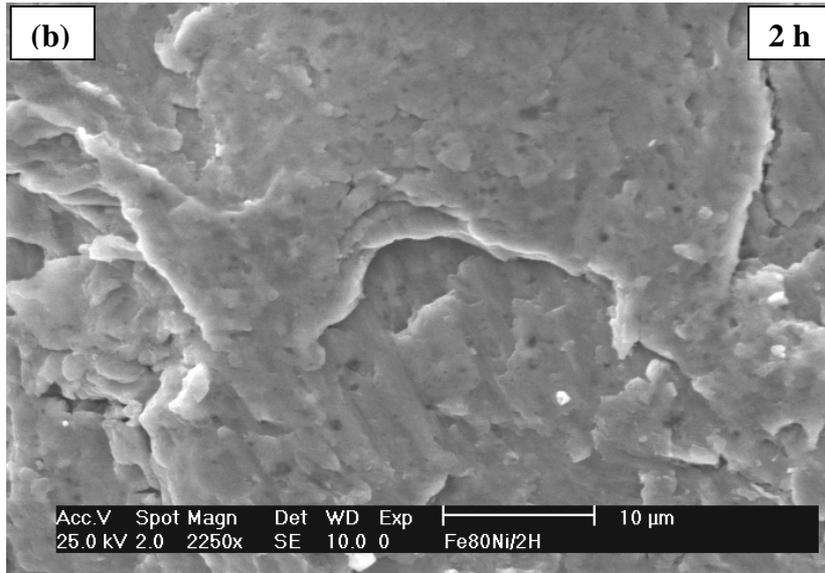
Figure IV. 4. Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps de broyage.

IV. 3. Morphologie et cartographie des poudres Fe₈₀Ni₂₀

La morphologie des poudres a été étudiée par MEB. La figure IV. 5. montre l'évolution de la morphologie de l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ en fonction du temps de broyage (0 h, 2 h, 8 h, 12 h, 36 h et 48 h). A partir des micrographies, nous pouvons clairement voir la présence de différentes morphologies durant le broyage. Pour la poudre non broyée (figure IV. 5. a), nous avons noté l'existence des particules de Fe (grosses) et de Ni (petites). Suite aux phénomènes de fracture et de soudure caractéristiques de la mécanosynthèse, comme nous l'avons montré dans les figures IV. 5. b et IV. 5. c, des particules composites se sont formées après 2 h de broyage. Quelques unes de ces particules possèdent une structure en lamelles formées d'une superposition de couches Ni et Fe typique des matériaux ductiles ou fragiles élaborés par broyage mécanique à haute énergie [21]. Avec l'augmentation de la durée de broyage, nous avons remarqué qu'il y'a un stade favorisant la formation des particules possédant une forme aplatie, par exemple pour 8 h de broyage (figure IV. 5. d) et un autre stade pour lequel la forme en flocon des particules domine, par exemple pour 12 h de broyage (figure IV. 5. e). Pour les temps de broyage supérieurs à 12 h, la forme en flocon des particules se transforme en une forme arrondie, comme c'est indiqué pour 36 h de broyage (figure IV. 5. f). En augmentant la durée de broyage, le processus d'affinement de la taille des particules continue et pour la longue durée de broyage (48 h, voir figure IV. 5. g), nous avons noté que les particules de la poudre possèdent pratiquement le même diamètre et sont relativement homogènes en formes.

Nous avons aussi estimé, à partir des micrographies MEB, la taille des particules pour l'alliage FeNi en utilisant le logiciel TESCAN [22]. Pour les temps de broyage de 8, 12, 36 et 48 h, la taille moyenne est respectivement de 57, 45, 35 et 31µm. A noter que pour les poudres Ni et Fe de départ, la taille des particules est de 10µm et 70 µm respectivement.





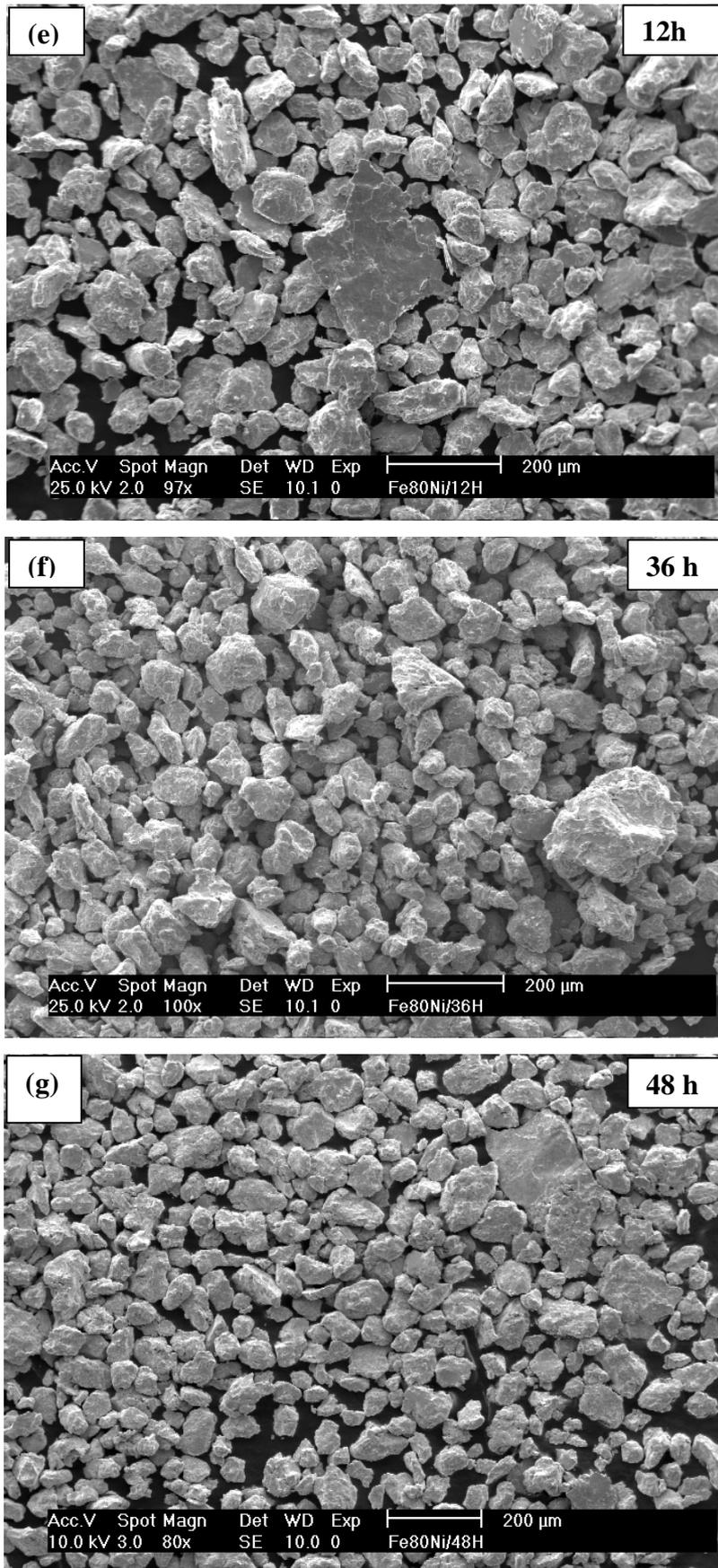


Figure IV. 5. Micrographies MEB des poudres $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ pour différents temps de broyage : (a) 0 h (non broyé); (b, c) 2 h ; (d) 8 h ; (e) 12 h ; (f) 36 h ; (g) 48 h.

Nous avons aussi effectué des expériences de cartographies par EDX des éléments Ni et Fe afin de suivre l'évolution de la formation du composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$. La figure IV. 6. montre la distribution des éléments Fe et Ni pour les surfaces sélectionnées de quelques échantillons. Pour les courtes durées de broyage, c.a.d. pour 2 h (figure IV. 6. a), on peut clairement voir que les particules de Fe et Ni sont nettement séparées. Pour les temps de broyage de 8 h (figure IV. 6. b) et plus, exemple 48 h (figure IV. 6. c), la cartographie montre que les distributions des éléments Ni et Fe sont étroitement corrélées, dans la limite d'erreur de cette méthode, indiquant que les deux éléments se sont mélangés et que la solution solide Fe(Ni) est formée.

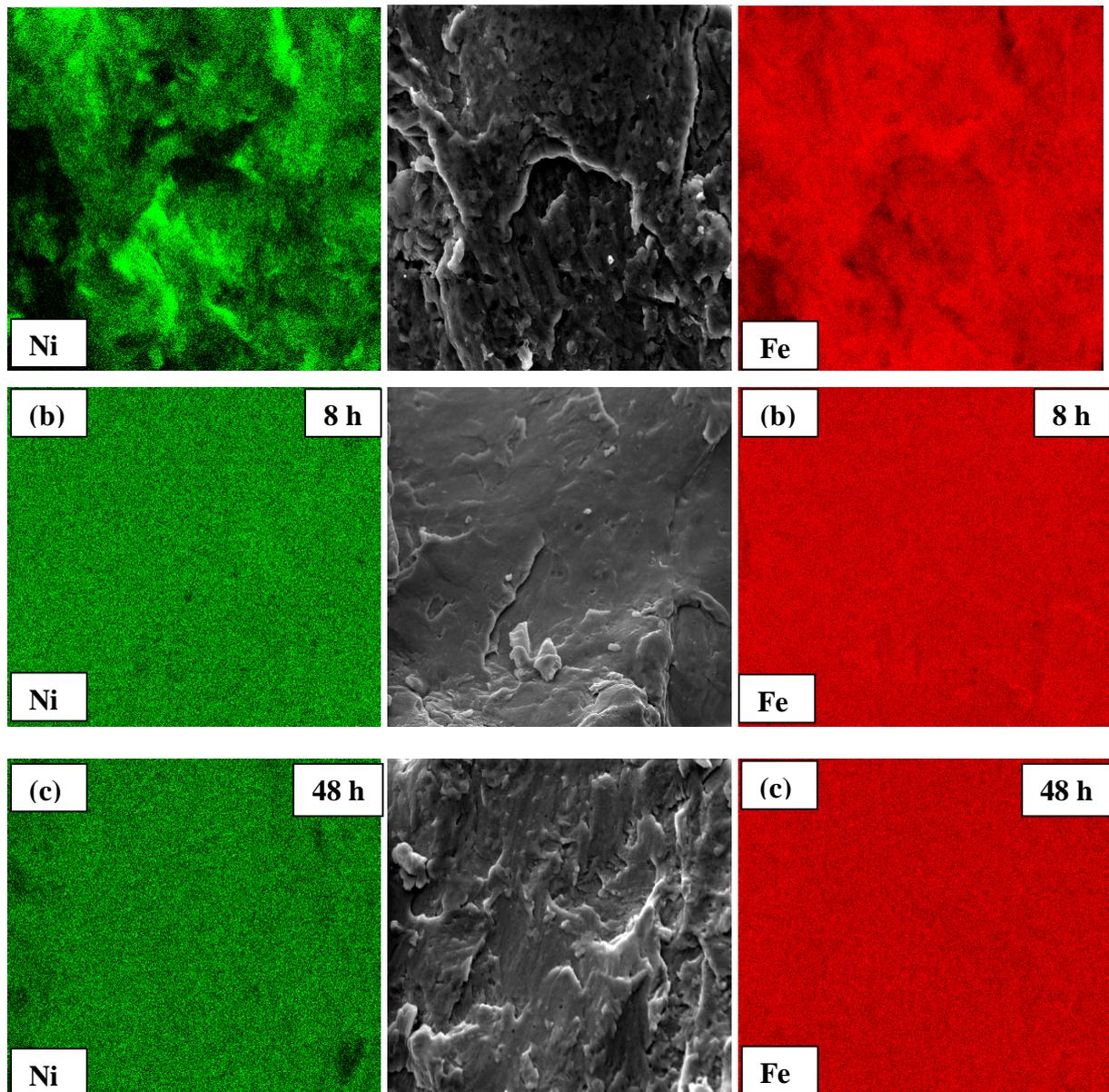


Figure IV. 6. Cartographies des distributions des éléments Ni et Fe pour différents temps de broyage: (a) 2 h; (b) 8 h; (c) 48 h.

Nous avons aussi suivi l'évolution de la formation du composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ en effectuant des analyses par EDX pour les différents temps de broyage. Nous avons représenté sur la figure IV. 7, à titre d'exemples, les spectres EDX relatifs aux temps de broyage de 8 h et 48 h. La simulation des spectres a été faite à l'aide du logiciel (ZAF) incorporé dans le système de pilotage du MEB. A partir de 8 h de broyage, les résultats de la quantification des spectres montrent que la composition chimique des poudres FeNi (80%Fe, 20%Ni) est très proche de celle du composé de départ avec une déviation standard moins de 1%.

Aussi, nous n'avons pas détecté la présence de contamination par le chrome (Cr) en provenance du milieu de broyage (jarres et billes), ni de contamination en oxygène (O_2) (ambiance de broyage) pour tous les temps de broyage.

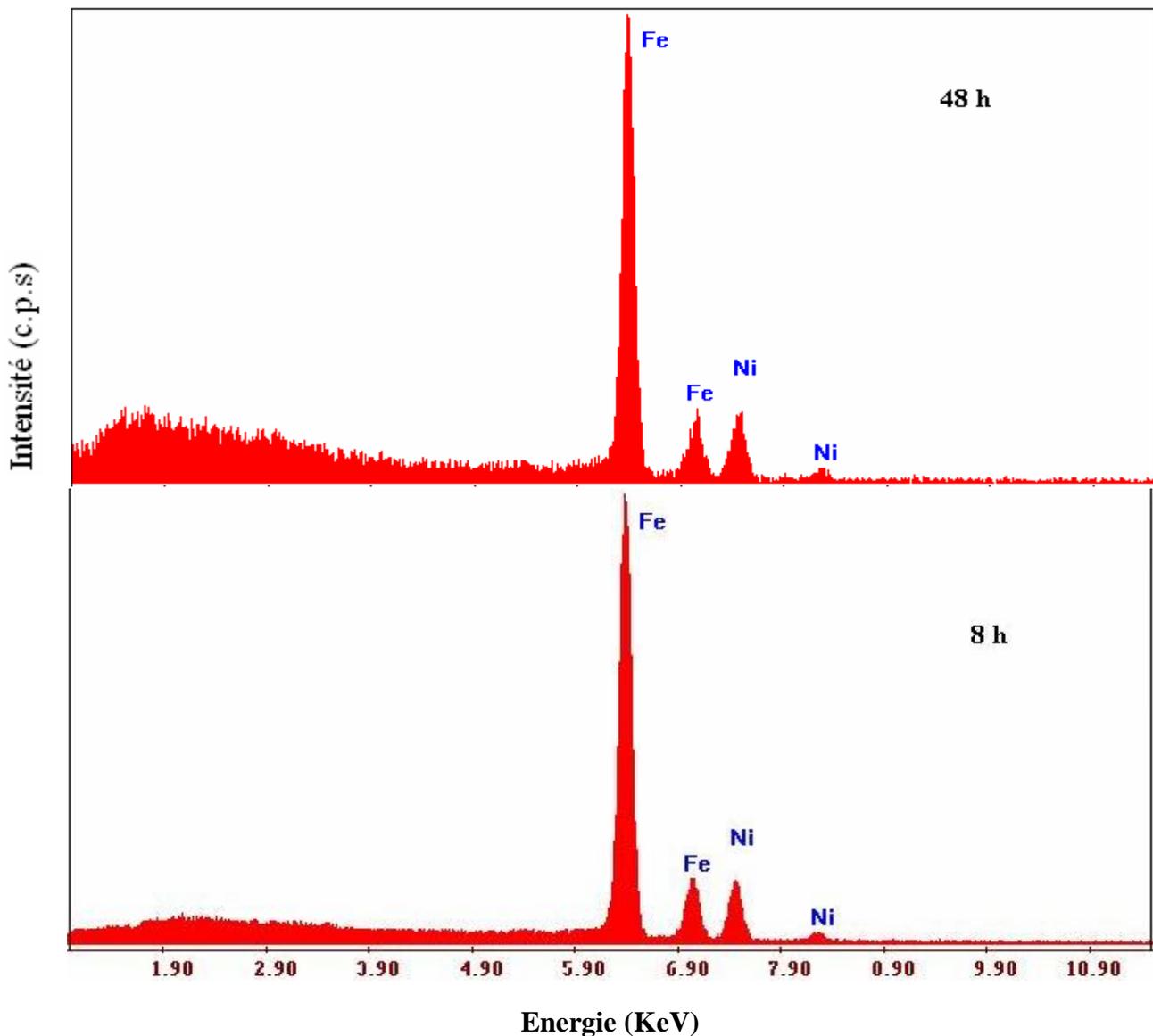


Figure IV. 7. Exemples de spectres EDX pour les échantillons broyés à 8 h et 48 h.

IV. 4. Spectroscopie Mössbauer de l'alliage Fe₈₀Ni₂₀

La structure magnétique des poudres Fe₈₀Ni₂₀ a été aussi étudiée par spectroscopie Mössbauer (voir chapitre II). Celle-ci nous a permis, par l'intermédiaire des atomes sondés, d'avoir d'une part des informations sur le processus de formation des alliages Fe-Ni et d'autre part, sur le changement local des propriétés magnétiques durant tous les stades de broyage.

Les spectres Mössbauer à température ambiante ainsi que leur distribution du champ hyperfin pour les différents temps de broyage sont présentés sur la figure IV. 8. L'ajustement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Recoil. Les paramètres hyperfins ont été calculés en prenant comme référence le spectre du standard de fer alpha (voir chapitre III). Pour tous les échantillons mesurés, les valeurs moyennes du champ hyperfin, $\langle H_{hf} \rangle$, ont été calculées à partir des distributions. Les paramètres hyperfins sont listés dans le tableau VI. 2.

Pour l'échantillon non broyé (0 h), le spectre Mössbauer montre la présence d'un sextuplet identique à celui du standard de fer alpha. L'ajustement de ce spectre a été effectuée avec une composante ayant une valeur moyenne du champ hyperfin, $\langle H_{hf} \rangle$, égale à 32.98 T. Cette valeur correspond en effet à celle du α -Fe présent dans la poudre FeNi de départ. Pour cet échantillon, la largeur à mi-hauteur (HWHM) des raies du spectre est de 0.12 mm.s⁻¹. Après 2 h de broyage, nous avons remarqué que le spectre Mössbauer présente toujours un sextuplet caractéristique du α -Fe. Nous avons simulé ce spectre avec une composante possédant une valeur $\langle H_{hf} \rangle$ de 33.06 T. La valeur HWHM des raies de ce spectre est de 0.130 mm.s⁻¹.

Pour les durées de broyage supérieures à 2 h, nous avons constaté que les spectres Mössbauer sont typiquement ceux des alliages ferromagnétiques désordonnés [5, 6]. Nous avons aussi constaté que la forme des spectres a changé, c.a.d, l'élargissement des raies d'absorption comparativement à celles du α -Fe. En effet, La largeur des raies des spectres augmente de 0.13 mm.s⁻¹ (2 h de broyage) jusqu'à 0.18 mm.s⁻¹ pour 48 h de broyage. Cet élargissement est dû à l'augmentation de la densité des joints de grains, à la diminution de la taille des grains et à l'augmentation des microdéformations [17, 18].

Le spectre Mössbauer correspondant à un temps de broyage de 8 h a été simulé par un sextuplet avec une valeur moyenne du champ magnétique hyperfin, $\langle H_{hf} \rangle$, égale à 33.97 T. Cette valeur est proche de celle trouvée par M. Pekala et al. [18] (33.9 T) pour l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ élaboré par broyage mécanique à haute énergie à l'aide d'un broyeur Fritsch fonctionnant à une vitesse de 300 tr/min. A partir de ceci, nous pouvons confirmer que la solution solide Fe(Ni) cubique centré (cc) est effectivement formée à 8 h et que ces résultats

sont en bon accord avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X et aussi la cartographie par EDX.

Pour 12 h, 36 h et 48 h de broyage, les spectres Mössbauer indiquent la présence d'un sextuplet caractéristique de leurs caractères ferromagnétiques. Ces spectres ont été simulés par deux sextets. Les premiers sextets avec des valeurs du champ hyperfin égales à 34.27 T, 34.29 T et 34.32 T pour 12 h, 36 h et 48 h, respectivement, ont été attribués à la phase ferromagnétique Fe₈₀Ni₂₀ de structure (cc). Nos valeurs ne sont pas loin de celles trouvées par R. Hamzaoui et al. [17] ($\langle H_{hf} \rangle = 34$ T) pour l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ préparé par mécanosynthèse pour une durée de 36 h et I. Vincze et al. [23] ($\langle H_{hf} \rangle = 34.2$ T) pour le composé Fe₈₀Ni₂₀ élaboré par fusion à arc puis broyé mécaniquement, mais sont petites par rapport à la valeur mesurée par A. Guittoum et al. [14] ($\langle H_{hf} \rangle = 34.72$ T) pour l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ élaboré par fusion à arc. Les seconds sextets avec un champ hyperfin moyen plus faible égal à 31 T, 31.16 T, 31.8 T pour, respectivement, 12 h, 36 h and 48 h et des intensités de 6.23%, 21.2% et 27.5% ont été attribués aux joints de grains, comme cela a été suggéré par R. Hamzaoui et al. [24, 25] pour l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ préparé par mécanosynthèse, où le champ hyperfin était égal à 30 T avec des intensités de 20.2%, 16.3% et 21.3% correspondant à 36 h, 72 et 96 h, respectivement.

Nous avons aussi noté que pour les durées de broyage supérieures à 8 h, la totalité de Fe a réagi avec le Ni (absence de sextet attribué au Fe pur dans les spectres Mössbauer) ; ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par les expériences de diffraction X (voir section IV. 2) et la cartographie des éléments par EDX (voir section IV. 3).

Le modèle de l'environnement local a été appliqué pour déterminer le nombre d'atomes proches voisins d'un site de Fe dans les poudres FeNi élaborées par mécanosynthèse [26]. Dans le cas des alliages binaires Fe-X (X=Ni, Co, ...), pour chaque atome X auquel se substitue un atome de fer, l'alliage se caractérise par un changement du champ hyperfin pour un site de ⁵⁷Fe donné avec une valeur ΔH_i (le changement ΔH_i est additif). Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux premiers et aux seconds voisins. La valeur du champ hyperfin H (m, n) d'un site ⁵⁷Fe est décrite de la manière suivante:

$$H(m, n) = H(0, 0) + m. \Delta H_1 + n. \Delta H_2 \quad (3)$$

où H (0, 0) est le champ hyperfin du noyau ⁵⁷Fe entouré avec des atomes Fe, m est le nombre d'atomes X du premier voisin et n le nombre d'atomes X du second voisin (pour un cubique centré, m est compris entre 1 et 8 et n est compris entre 1 et 6). ΔH_1 et ΔH_2 sont les changements du champ hyperfin dus aux substitutions des atomes X à la place des atomes de

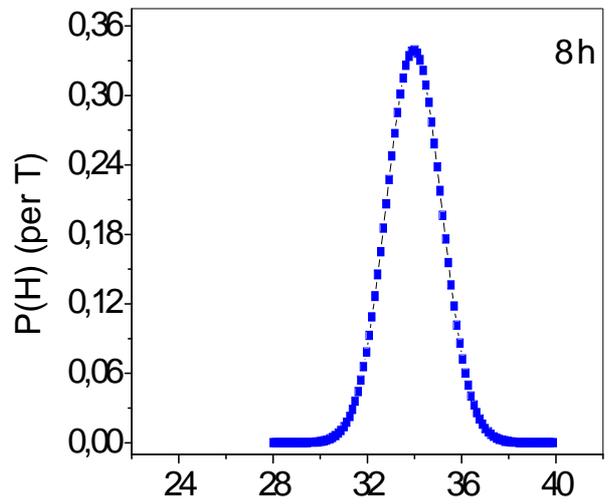
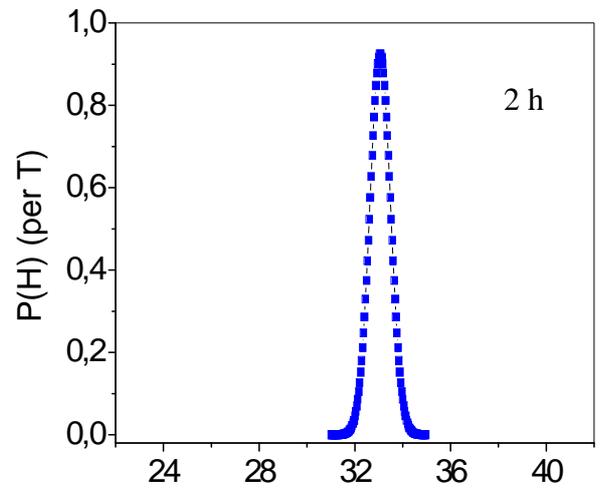
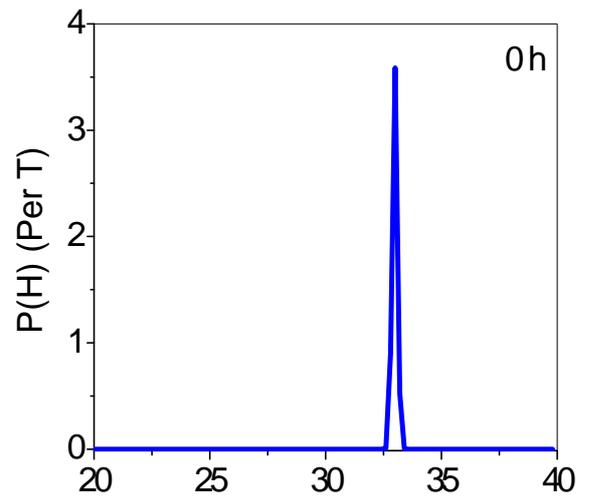
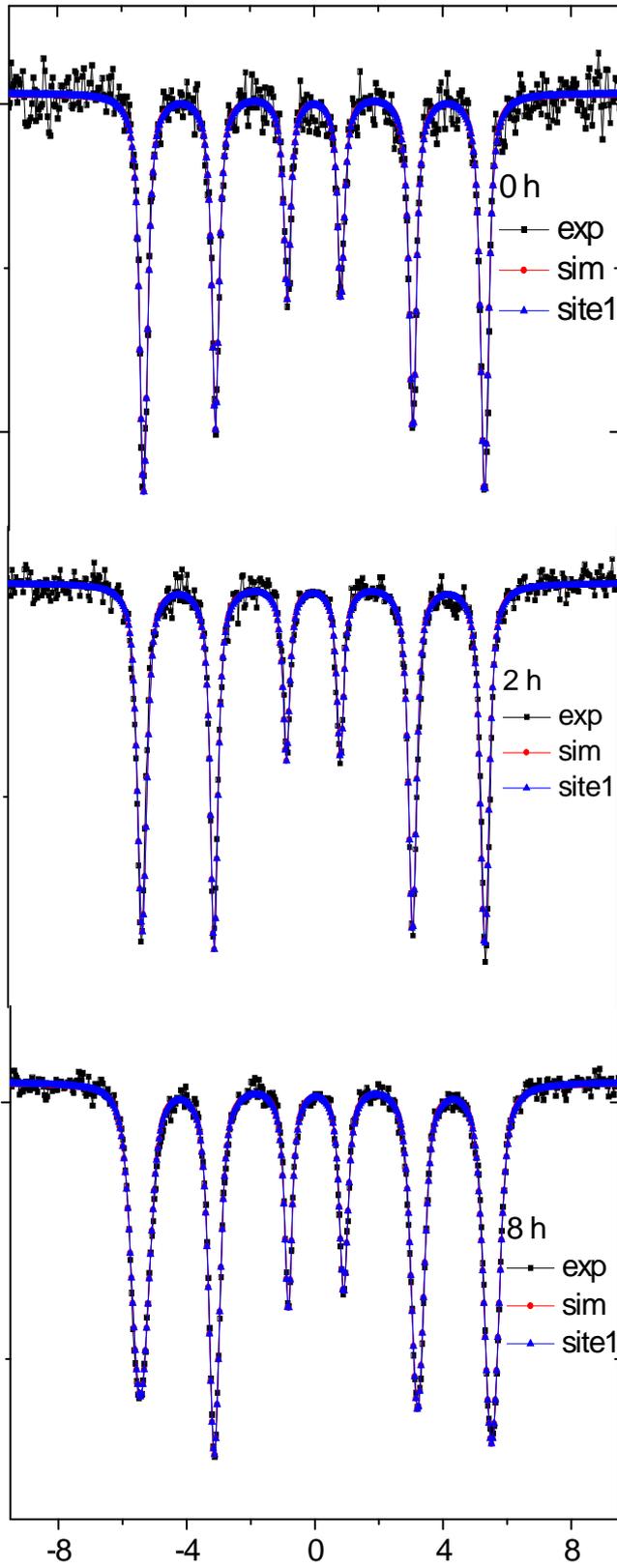
fer, dans le cas des premiers et seconds voisins. Pour l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ (cc), il est supposé qu'un atome de Ni augmente le champ hyperfin d'une valeur de 0.94 T lorsqu'il se substitue à un atome de Fe dans la première sphère de coordination et d'une valeur de 0.70 T lorsqu'il est localisé dans la seconde sphère. La valeur du champ magnétique hyperfin s'écrit alors [13]:

$$H(m, n) = H(0, 0) + m \cdot 0.94 + n \cdot 0.70 \quad (4)$$

Dans notre cas, pour un temps de broyage de 8 h, le champ magnétique hyperfin moyen est égal à 33.8 T. Ceci correspond à un atome de Ni situé en premier voisin de l'atome Fe. Le même résultat a été trouvé par E. Jartych et al. [27] avec l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ de structure cubique centré (cc) élaboré par mécanosynthèse pour 36 h de broyage, pour lequel le champ hyperfin était aussi égal à 33.8 T. Pour les temps de broyage de 12 h, 36 h et 48 h, les valeurs du champ hyperfin moyen associées au composé Fe₈₀Ni₂₀ (cc) sont égales à 34.27 T, 34.29 T et 34.32 T, respectivement. Ceci nous permet de conclure que pour ces temps de broyage, il existe un ou deux atomes de Ni proches voisins d'un atome de Fe.

Temps de broyage (h)	Composantes	Intensité relative (%)	Déplacement isomérique moyen <CS> (± 0.0005 mm/s)	Eclatement quadupolaire moyen <QS>	Champ hyperfin moyen <H _{hf} > (± 0.02 T)	Largeur à mi-hauteur des raies HWHM (± 0.002 mm.s ⁻¹)
0	Sextet	100	----	----	32.98	0.1200
2	Sextet	100	----	----	33.06	0.1300
8	Sextet 1	100	0.0364	----	33.97	0.1400
12	Sextet 1	93.77	0.03570	----	34.27	0.145
	Sextet 2	6.23	0.11870	----	31	
36	Sextet 1	78.8	0.03360	-----	34.29	0.16
	Sextet 2	21.2	0.01430	-----	31.16	
48	Sextet 1	72.5	0.03180	----	34.32	0.180
	Sextet 2	21.5	0.03730	----	31.8	

Tableau IV. 2. Paramètres hyperfins des poudres Fe₈₀Ni₂₀ élaborées pour différents temps de broyage.



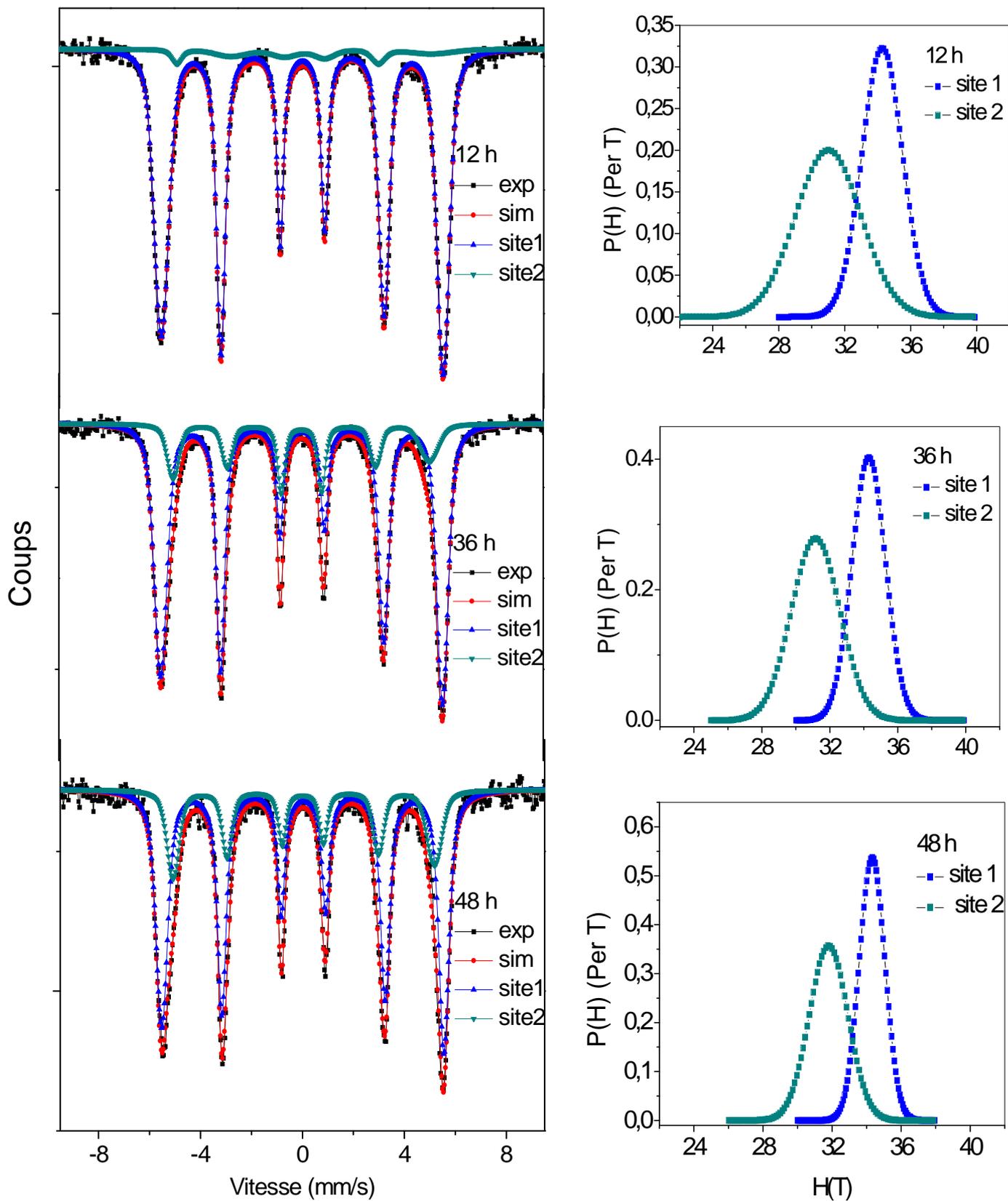


Fig. IV. 8. Spectres Mössbauer de l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ pour différents temps de broyage avec les distributions du champ hyperfin correspondantes.

IV. 5. Les courbes d'aimantation des poudres $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$

Pour étudier l'effet de la durée de broyage sur les paramètres magnétiques tels que l'aimantation à saturation et le champ coercitif des poudres $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, nous avons effectué des mesures de cycles d'hystérésis à l'aide d'un VSM (voir chapitre II). Les cycles d'hystérésis obtenus pour les différents temps de broyage ont été enregistrés pour un champ magnétique appliqué variant de -10 kOe à 10 kOe. Les poudres $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ destinées pour les mesures des cycles ont été pesées à l'aide d'une microbalance à quartz. La masse des poudres varie de 24.2 à 48.2 mg pour les durées de broyage allant de 0 h jusqu'à 48 h.

Nous avons montré dans la figure IV. 9 des exemples de courbe d'hystérésis (aimantation en fonction du champ H appliqué) pour les échantillons broyés à 2 et 48h. A partir de ces cycles, nous avons calculé l'aimantation à saturation, M_s , et le champ coercitif, H_c .

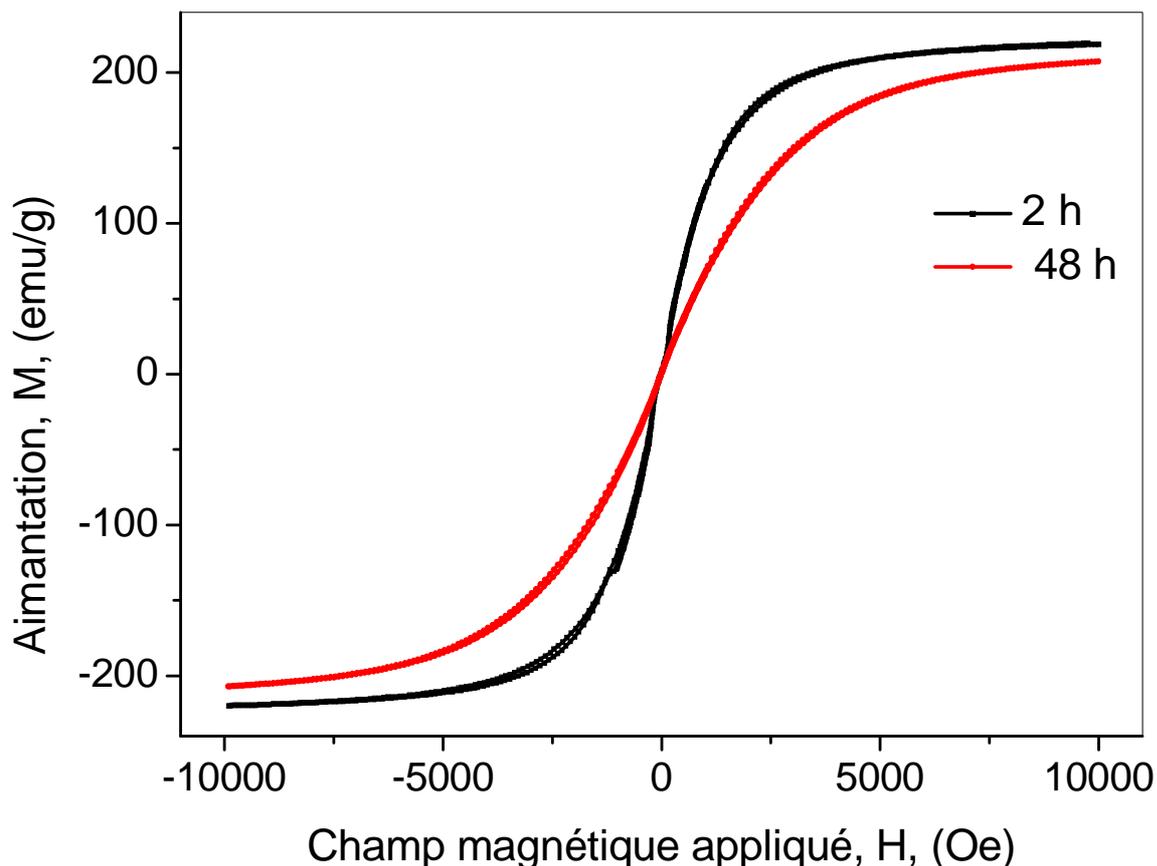


Figure IV. 9. Courbes d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué) pour les échantillons broyés à 2 h et 48 h.

Dans la figure IV. 10, nous avons représenté la variation de M_s en fonction de la durée de broyage. Nous remarquons que l'aimantation à saturation diminue de façon monotone de 217.5 emu/g à 179 emu/g lorsque le temps de broyage augmente de 2 à 36 h; une légère augmentation (207 emu/g) est cependant observée pour un temps de broyage de 48 h. La diminution de l'aimantation à saturation, M_s , est généralement attribuée aux atomes localisés aux joints de grains, comme l'a signalé M. Pekala et al. [5]; en effet, les atomes situés dans les joints de grains sont caractérisés par une densité relativement faible, conduisant dans notre cas à une réduction de l'aimantation.

Les valeurs de M_s obtenues dans notre travail pour l'alliage FeNi sont comparables à celles trouvés par C. Kuhrt et al. [28, 29] (167-201 emu/g) dans le cas de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20}$ élaboré par mécanosynthèse pour différentes intensités de broyage et une durée de 60 h.

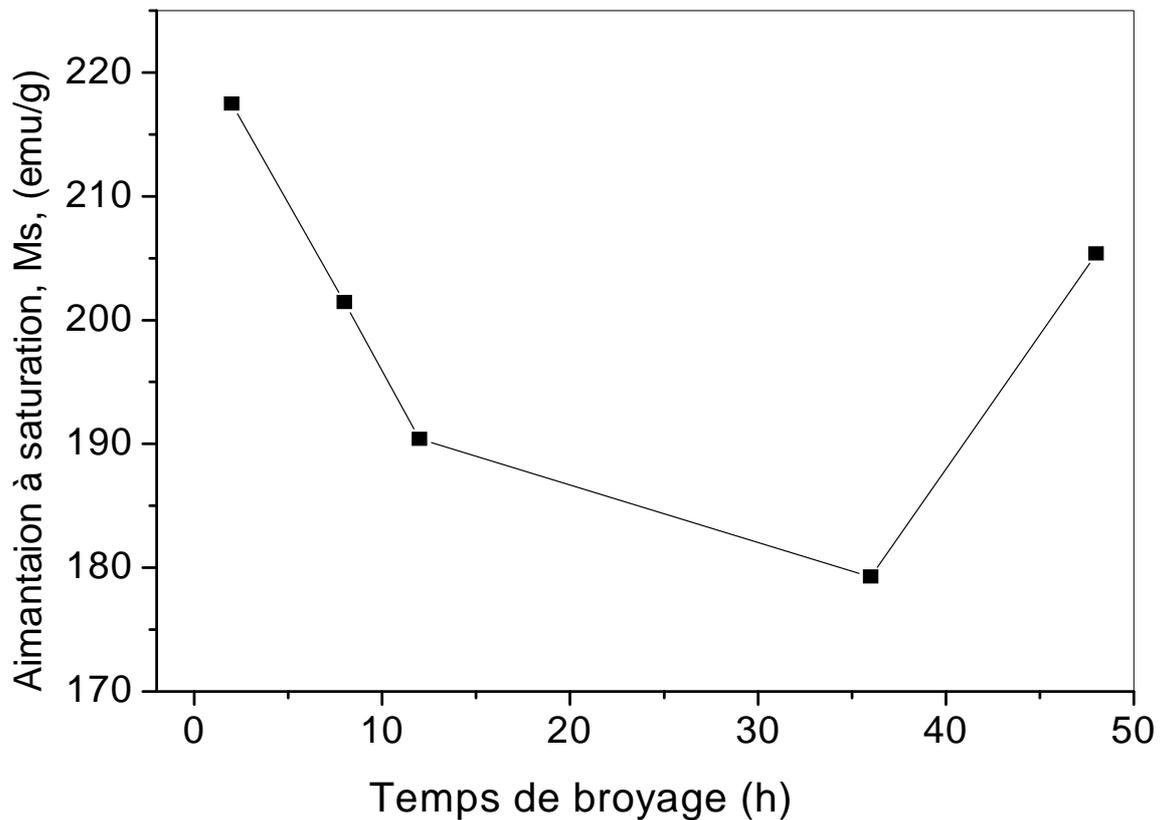


Figure IV. 10. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la durée de broyage pour les poudres $Fe_{80}Ni_{20}$.

Nous avons aussi étudié l'effet du temps de broyage, t , sur le champ coercitif, H_c , des poudres $Fe_{80}Ni_{20}$. La variation de H_c avec la durée de broyage, t , est représentée sur la figure IV. 11.

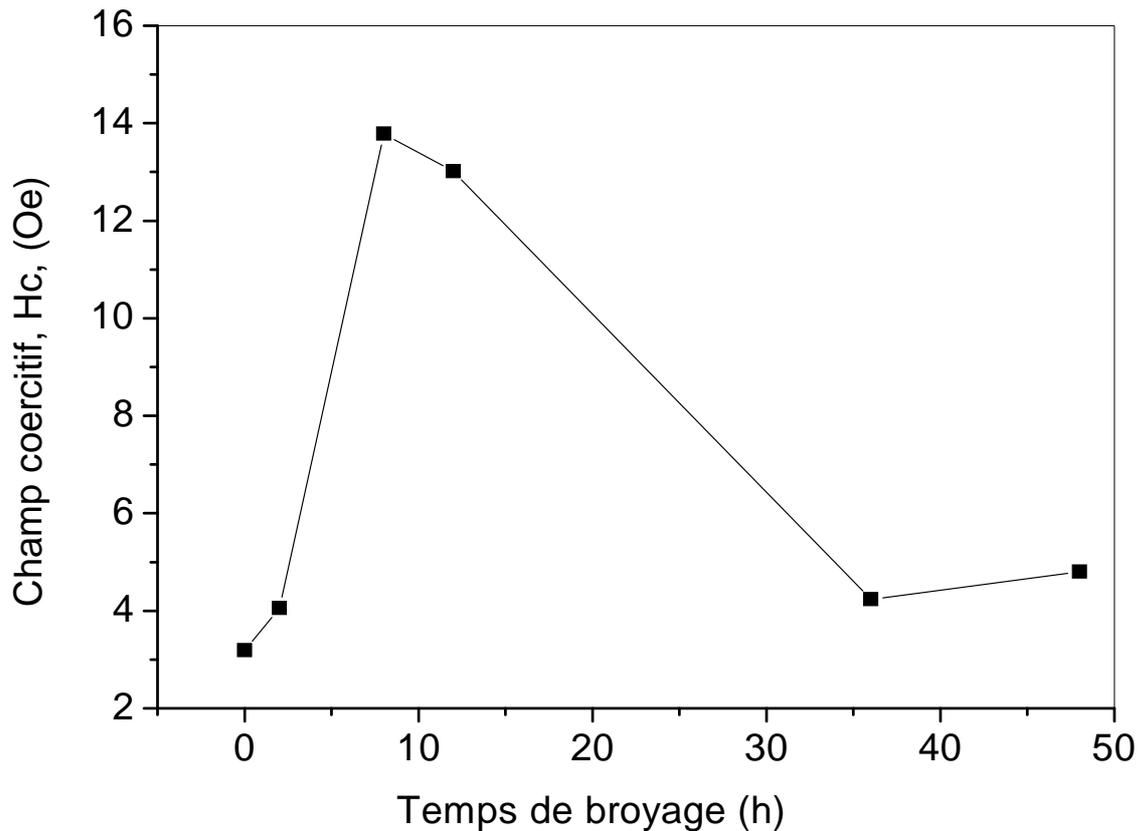


Figure IV. 11. Variation du champ coercitif en fonction de la durée de broyage pour les poudres $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$.

A partir de cette figure, nous pouvons distinguer deux régions. Dans la première région de la courbe (entre 0 et 8 h), le champ coercitif augmente de façon monotone avec la durée de broyage ; rappelons que cette région correspond à la formation progressive de l'alliage (la formation complète du composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ débute à un temps de broyage égal à 8 h). Nous pensons que l'augmentation de H_c durant ce stade de formation est due à l'introduction des contraintes internes dans le matériau, comme cela a été fait remarquer par plusieurs auteurs [17]. En effet, les contraintes à travers la magnétostriction inverse (effets magnétoélastiques) peuvent induire une anisotropie, qui contribue aux valeurs de la coercivité.

Dans la seconde région de la courbe, pour les durées de broyage supérieures à 8 h (notons que dans cette région l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ est déjà formé), le champ coercitif diminue rapidement pour se stabiliser à une valeur égale, dans la limite de l'incertitude expérimentale, à environ 4 Oe pour et au-delà de 36 h de broyage. Etant donné que la taille des grains diminue avec le temps de broyage (voir section IV. 2. 2. 2), cette diminution de H_c peut être

attribuée à la diminution de la taille des grains; l'effet de la réduction de la taille des grains [17] semble être dominant sur tout autre effet de contrainte dans cet intervalle de temps de broyage. Cette observation semble être en bon accord avec les contraintes déduites à partir des mesures du paramètre de maille. En effet, entre 8 h et 48 h de broyage, le paramètre de maille est pratiquement constant et égal à la valeur du massif (voir figure IV. 3), indiquant que les contraintes sont négligeables pour ces échantillons. L'effet des contraintes est alors faible et la réduction de la taille des cristallites devient dominante. Après un temps de broyage de 36 h, le composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ est caractérisé par une faible taille des cristallites (11 nm) et se comporte comme un matériau doux ($H_c \approx 4 \text{ Oe}$) [31].

Il est intéressant de citer, à titre de comparaison, que R. Hamzaoui et al. [32] ont obtenu une valeur du champ coercitif égale à 5 Oe pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaboré par mécanosynthèse après une durée de broyage de 36 h à l'aide d'un vario-broyeur planétaire de type Fritsch travaillant en mode choc et pour lequel la taille des grains était de 11 nm pour une valeur de la puissance de choc de 1.4 W. D'autre part, R. Koohkan et al. [33] ont trouvé que le champ coercitif, H_c , augmente lorsque la durée de broyage augmente et que sa valeur est de 148 Oe après 42 h de broyage.

IV. 6. Conclusion

Nous avons étudié l'effet de la durée de broyage sur les propriétés structurales, hyperfines et magnétiques des poudres $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaborées par broyage mécanique à haute énergie en utilisant un broyeur planétaire de type RETSCH PM400.

A partir des spectres de diffraction des rayons X, nous avons suivi l'évolution de la formation de l'alliage à partir des éléments Fe et Ni. Nous avons montré qu'après 8 h de broyage, le composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ est formé; au-delà de 8 h tous les atomes de Ni se sont dissous dans la matrice de Fe donnant lieu à la formation de la solution solide Fe(Ni) de structure cubique centrée (cc). Cette observation a été aussi confirmée par la cartographie des éléments faite par EDX. Aussi, l'interprétation des spectres Mössbauer confirme le fait qu'après 8 h, seule la phase $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ existe. Pour les temps de broyage, t , inférieurs à 12 h, les spectres Mössbauer ont été simulés par un sextuplet correspondant à la phase (cc) $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ ($t \geq 8$ h) et à la phase (cc) Fe ($t < 8$ h) avant la formation de la solution solide Fe(Ni), cependant pour $t = 12, 36$ et 48 h, un deuxième sextuplet avec un champ hyperfin moyen plus faible a été détecté dans les spectres et attribué aux joints de grains. Les micrographies prises à différents temps de broyage nous ont permis de suivre la morphologie des matériaux pour les différents stades du broyage. Une augmentation de la durée de broyage cause une augmentation du paramètre de maille, a (nm) et une diminution de la taille des grains, D (nm). Pour la plus longue durée de broyage, la valeur de a (nm) est très proche de celle du massif et celle de D est de 11 nm. L'aimantation à saturation diminue lorsque le temps de broyage augmente; ce comportement est peut être dû à l'augmentation du nombre d'atomes dans les joints de grains. Le champ coercitif augmente pendant le stade de formation de l'alliage, probablement dû à l'introduction des contraintes dans le matériau. Une fois l'alliage formé, un broyage de plus induit une diminution de H_c , qui peut être associée à une réduction de la taille des grains. De faibles valeurs de la taille des grains (11 nm) et un comportement doux ($H_c \approx 4$ Oe) sont atteints après 36 h de broyage.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel, Détermination de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, vol. 22, Publications scientifiques et techniques de l'ENSAM, Paris, Vol. 22, 1981, pp. 51-60.
- [2] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek, J. Alloys. Comp 352 (2003) 34-40.
- [3] JCPDS Card N° 37-0474.
- [4] P. Gorria, D. Martinez Blanco, M. J. Perez, J. A. Blanco, R. I. Smith, J. Magn. Magn. Mat. 294 (2005) 159-164.
- [5] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J.K. Zurawicz, Nanostruct. Mater. 11 (6) (1999) 789-796.
- [6] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, Nanostruct. Mater. 12 (1999) 927-930.
- [7] S. D. Khaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, I. A. Tomilin, Y. V. Baldokhin, E. V. Shelekov, Physica B 229 (2001) 236-241.
- [8] S. D. Khaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, Y. V. Baldokhin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekov, J. Non-Crystalline Sol 287 (2001) 329-333.
- [9] Yu.V. Baldokhin, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Khaloshkin, G.A. Kochetov, Yu. A. Pustov, J. Magn. Magn. Mater 203 (1999) 313-315.
- [10] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, Mater. Sci. Eng. A 360 (2003) 299-305.
- [11] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci 46 (2001) 1-184.
- [12] D. Martinez Blanco, P. Gorria, M. J. Perez, J. A. Blanco, R. I. Smith, J. Magn. Magn. Mat 316 (2007) 328-331.
- [13] E. Jartych, J. Magn. Magn. Mater 265 (2003) 176-188.
- [14] A. Guittoum and S. Boutarfaia, Nano Trends. 1 (2006) 1-12.
- [15] X.G. Li, A. Chiba and S. Takahashi, J. Magn. Magn. Mater. 170 (1997) 339-345.
- [16] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier, Mater. Sci. Eng. A 366 (2004) 229-238.
- [17] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, J. Alloys. Comp. 417 (2006) 32-38.
- [18] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J. K. Zurawicz, J. Non-Cryst. Solids 250-252 (1999) 757-761.
- [19] Y. Rong, Q. Meng, Y. Zhang, T.Y. Hsu, Xu. Zuyao, Mater. Sci. Eng. A. 438-440 (2006) 414-419.

- [20] L. Yu. Pustov, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, E. I. Estrin, E. V. Shelekhov, A. I. Laptev, D. V. Gunderov, *Mater. Sci. Eng. A.* in press (2008).
- [21] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J.M. Greneche, *Catalysis. Today* 113 (2006) 235-239.
- [22] Tescan, Digital Microscopy Imaging Software, Lubisina triad, Czech Republic 2000.
- [23] I. Vincze, I. Campbell and A. J. Mayer, *Solid. Stat. Comm.* 15 (1974) 1495-1500.
- [24] R. Hamzaoui, O. Elkedim, J. M. Greneche, E. Gaffet. *J. Magn. Magn. Mater.* 294 (2005) 145-149.
- [25] R. Hamzaoui, Thèse de Doctorat, Université de Belfort (2004).
- [26] I. Vincze and I. A. Campbell, *J. Phys. F.* 3 (1973) 647-663.
- [27] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, *J. Magn. Magn. Mater.* 208 (2000). 221-230.
- [28] C. Kuhrt and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 73(4) (1992) 1975-1980.
- [29] C. Kuhrt and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 73(10) (1993) 6586-6590.
- [31] A. Guittoum, A. Layadi, H. Tafat, A. Bourzami, N. Souami, O. Lenoble, *Philosophical Magazine: Properties of Condensed Matter*, in press (2008).
- [32] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, *Mater. Sci. Eng. A.* 381 (2004) 363-371.
- [33] R. Koohkan, S. Sharafia, H. Shokrollahi, K. Janghorbanm, *J. Magn. Mag. Mat.* 320 (6) (2008) 1089-1094.

Chapitre V

Etude comparative des alliages nanostructurés

Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀

V. Etude comparative des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des poudres nanostructurées Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀

Dans cette partie, on va faire une étude de comparaison entre les propriétés structurales, hyperfines et magnétiques des matériaux nanostructurés Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀ élaborés par broyage mécanique à haute énergie en utilisant le broyeur planétaire RETSCH PM400.

Plusieurs travaux ont été publiés dans lesquels les auteurs ont fait une étude comparative des alliages NiFe avec différentes compositions. On peut citer à titre d'exemples, les travaux de E. Jartych et al. [1, 2] concernant les alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀, de G. Gonzalez et al. [3] ayant trait aux alliages Fe₃₀Ni₇₀, Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₇₀Ni₃₀; Pekala et al. [4] ont étudié les composés Fe₅₀Ni₅₀, Fe₆₅Ni₃₅ et Fe₈₀Ni₂₀, R. Hamzaoui et al. [5] les composés Fe₈₀Ni₂₀ et Fe₉₀Ni₁₀ et A. Guittoum et al. [6, 7] les alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀.

Il est clair qu'on ne peut pas comparer certaines grandeurs. Ainsi, on ne peut comparer les valeurs numériques du paramètre de maille, a , ou de l'aimantation à saturation, M_s , car a dépend de la structure cristalline qui n'est pas la même pour Fe₅₀Ni₅₀ (cfc) et pour Fe₈₀Ni₂₀ (cc), de même M_s dépend de la composition de l'alliage. Par contre, il est intéressant de comparer et discuter les variations de a et M_s en fonction du temps de broyage, ainsi que le comportement et les valeurs du champ coercitif, des microdistorsions et de la taille des grains; et c'est ce qu'on va entreprendre dans ce chapitre.

V. 1. Conditions d'élaboration

Les deux séries d'échantillons des composés Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀ ont été élaborées avec le broyeur planétaire RETSCH PM400. Pour les deux séries, les poudres de fer et de nickel de départ avec une pureté de 99.995 % sont commercialisées par Goodfellow. La taille des particules de ces poudres est inférieure à 100 μm . Les jarres et les billes utilisées pour l'élaboration des deux composés sont en acier chromé. Pour les deux séries d'échantillons, le cycle de broyage est constitué de 15 mn d'élaboration suivi de 15 mn de pause, ceci afin d'éviter un échauffement trop important des jarres. Le tableau V. 1, récapitule les conditions d'élaboration pour les deux séries d'échantillons.

Conditions d'élaboration	Série Fe ₅₀ Ni ₅₀	Série Fe ₈₀ Ni ₂₀
Vitesse de broyage en tours par minute (tr/mn)	180	240
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	250	250
Diamètre des billes en acier chromé D (mm)	20	20
Différentes durées de broyage utilisées en heures (h)	2, 4, 8, 12, 24, 32, 50	2, 8, 12, 36, 48
Taille moyenne des particules de la poudre de fer de départ (µm)	70	70
Taille moyenne des particules de la poudre de nickel de départ (µm)	10	10
Masse totale de poudre utilisée dans une jarre (g)	6	3
Rapport de masse billes-poudre	15 : 1	45 : 1

Tableau V.1. Conditions de broyage des alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀ au moyen du broyeur planétaire RETSCH PM 400.

V. 2. Etude comparative des propriétés structurales et microstructurales des composés Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀

V. 2. 1. Evolution de la structure cristalline

Pour la série d'échantillons Fe₅₀Ni₅₀, les spectres de diffraction des rayons montrent que le composé Fe₅₀Ni₅₀ commence à se former à partir de 8 h de broyage; entre 8 h et 24 h il y a une coexistence de la phase alliage et du fer pur ; après 24 h de broyage, le fer disparaît totalement et la phase γ FeNi de structure cubique à faces centrées est complètement formée. Cependant, pour la série Fe₈₀Ni₂₀, nous avons remarqué qu'à partir d'un temps de broyage égal à 8 h, le nickel est complètement dissous dans la matrice de fer et la phase α -FeNi de structure cubique centré est totalement formée.

V. 2. 2. Comportement du paramètre de maille

La variation du paramètre de maille, a (nm), avec la durée de broyage pour les alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ est représentée sur la figure V. 1.

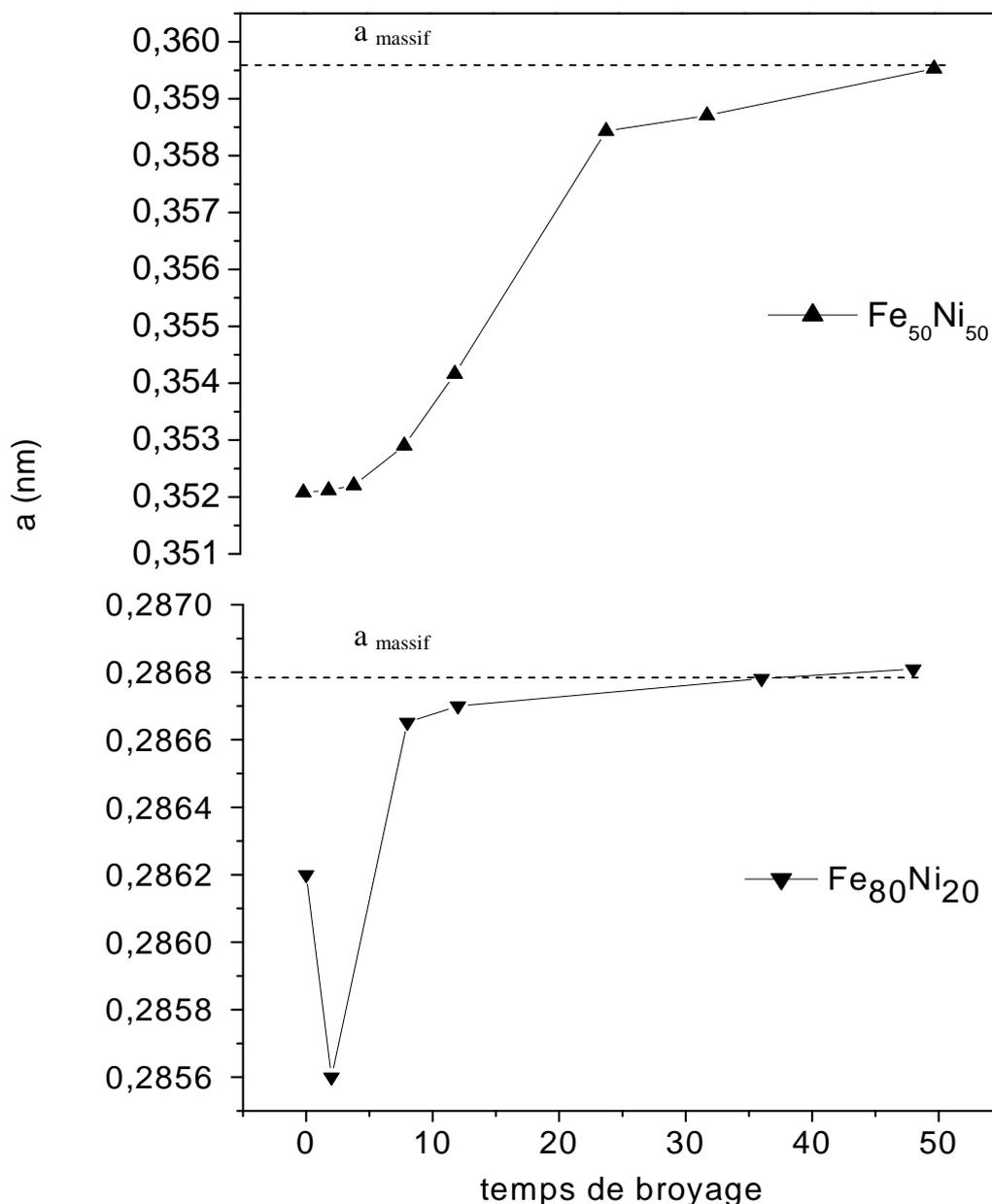


Figure V. 1. Evolution du paramètre de maille pour les deux alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$.

Pour la série d'échantillons $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, le paramètre de maille, a (nm), augmente de façon monotone avec le temps de broyage. Sa valeur croît de $0.35208 \text{ nm} \pm 0.00005 \text{ nm}$ pour le Ni pur (0 h de broyage) jusqu'à $0.35953 \pm 0.00005 \text{ nm}$ pour 50 h de broyage. Une rapide augmentation de a (nm) a été observée entre 8 h et 12 h (début de la formation de la phase). Entre 24 h et 50 h de broyage (ou seulement la phase FeNi existe), l'augmentation du paramètre de maille n'est pas aussi rapide comme dans le stade précédent. Cependant, pour la

série $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, le paramètre de maille augmente lentement avec la durée de broyage. Sa valeur croît de $0.28620 \text{ nm} \pm 0.00005 \text{ nm}$ pour le Fe pur jusqu'à $0.28681 \text{ nm} \pm 0.00005$ pour 48 h de broyage. L'augmentation du paramètre de maille avec le temps de broyage a été attribuée dans les deux cas à la formation des solutions solides $\text{Ni}(\text{Fe})$ et $\text{Fe}(\text{Ni})$ pour les composés $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ respectivement.

Pour les plus longues durées de broyage correspondantes aux deux séries d'échantillons, la valeur du paramètre de maille est très proche de celle du massif.

V. 2. 3. Evolution de la taille des grains

L'évolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), en fonction du temps de broyage pour les composés $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ est illustrée dans la figure V. 2.

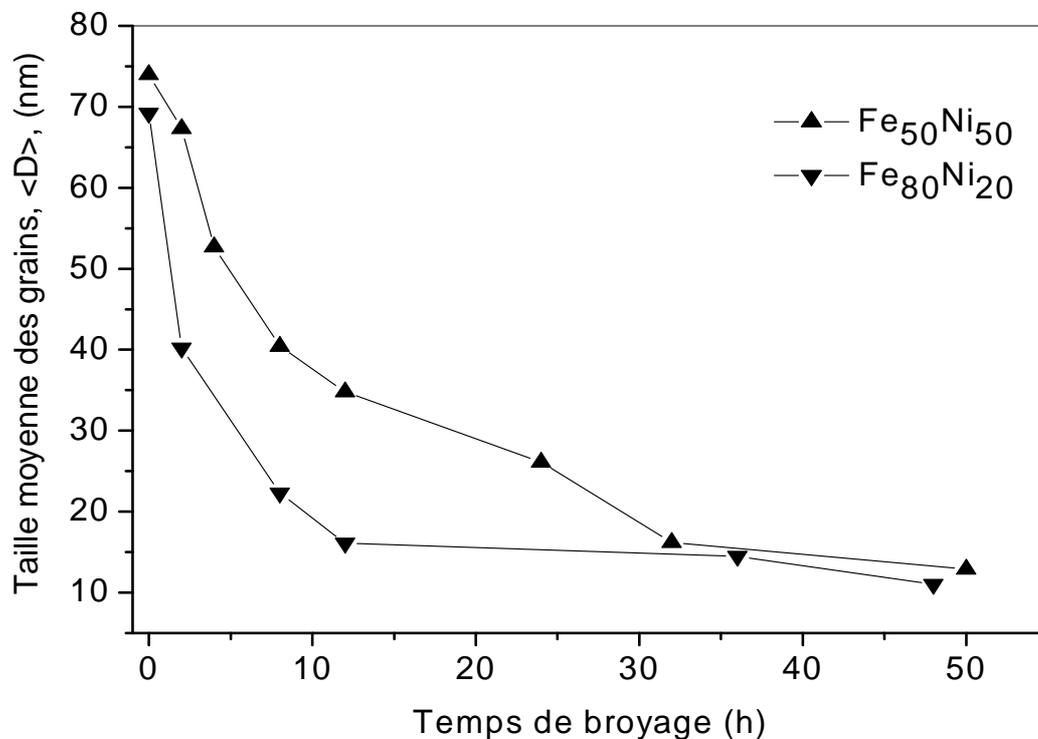


Figure V. 2. Evolution de la taille moyenne des grains avec la durée de broyage pour les deux alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$.

Pour les deux alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, la taille moyenne des grains diminue de façon monotone avec l'augmentation de la durée du broyage. Cette diminution est plus rapide durant les premières heures de broyage. Les valeurs finales de $\langle D \rangle$ (nm) trouvées pour les deux séries d'échantillons sont pratiquement égales, en tenant compte de l'erreur. Rappelons que ces valeurs sont de 13 nm pour $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ après 50 h de broyage et 11 nm pour $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ après 48 h. Cette égalité dans les valeurs de $\langle D \rangle$ montre que malgré les conditions d'élaboration différentes pour les deux composés (voir tableau IV. 2), c.a.d, la vitesse de

rotation et le rapport masse billes-poudre, le processus d'affinement de la taille des cristallites qui forment les particules des poudres atteint une limite pour les longues durées de broyage et ce indépendamment de la puissance injectée.

V. 2. 4. Evolution de la microstructure avec la durée de broyage pour les alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$

Une étude comparative faite à partir des micrographies MEB obtenues pour les deux séries d'échantillons, montre qu'il y a une ressemblance dans les morphologies durant les stades de formation des alliages. En effet, pour les premières heures de broyage correspondantes aux deux séries, les phénomènes de fracture et collage des particules (propres à la mécanosynthèse) ont été observés. Aussi, pour ces premières heures, les particules des poudres $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ présentent une structure en lamelles caractéristique des matériaux Fe et Ni élaborés par mécanosynthèse. Par ailleurs, nous avons constaté que pour les deux alliages, il existe un stade de broyage qui favorise la formation des particules possédant une forme de flocon et un autre stade pour lequel la forme aplatie des particules est dominante.

Une comparaison faite sur l'évolution de la taille moyenne des particules pour les deux alliages (une fois la phase FeNi formée), montre que le processus d'affinement des particules des poudres se fait plus rapidement dans le cas du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$. En effet, pour les longues durées de broyage, la taille des particules est de 19 μm pour le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ alors que sa valeur est de 31 μm pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ après 48 h, bien que pour ce dernier la vitesse de broyage et le rapport de masse bille-poudre soient supérieurs à ceux de $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, ce phénomène est donc propre à l'alliage.

V. 3. Evolution de la structure hyperfine des alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$

L'évolution de la formation des alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ durant les différents stades de broyage a été suivie par la sonde Mössbauer.

Pour les deux séries d'échantillons, l'interprétation des spectres Mössbauer confirme le fait que le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ commence à se former à partir de 8 h de broyage et qu'à partir de 24 h, la phase alliage γ FeNi (cfc) est complètement formée. Cependant, pour le composé $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, la formation totale de la phase α -FeNi (cc) commence à partir de 8 h de broyage.

D'autre part, nous avons constaté que les spectres Mössbauer enregistrés pour les longues durées de broyage correspondantes aux deux séries d'échantillons, présentent un élargissement remarquable des raies d'absorption (par rapport à ceux du fer standard) reflétant ainsi le caractère désordonné de ces alliages. Cet élargissement a été attribué à l'augmentation

de la densité des joints de grains, à la diminution de la taille des grains et à l'augmentation des microdéformations.

Par ailleurs, nous avons noté la présence d'une phase paramagnétique qui accompagne la formation de la phase γ FeNi (cfc) dans le cas de l'alliage Fe₅₀Ni₅₀. Cette phase paramagnétique n'a pas été détectée dans le cas du composé Fe₈₀Ni₂₀. D'un autre coté, l'ajustement des spectres Mössbauer pour les longues durées de broyage relatifs à l'alliage Fe₈₀Ni₂₀, nous a permis de mettre en évidence la présence d'une seconde composante que nous avons attribué aux joints de grains. Cependant dans le cas du composé Fe₅₀Ni₅₀, la spectrométrie Mössbauer s'avère un outil impuissant pour mettre en évidence les effets liés à la présence de joints de grains, à cause des valeurs très proches des champs hyperfins caractérisant la phase et les joints de grains.

V. 4. Evolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif des alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀

Nous avons représenté sur les figures V. 3 et V. 4, la variation de l'aimantation à saturation, Ms, et du champ coercitif, Hc, en fonction du temps de broyage pour les alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀.

A propos de l'aimantation à saturation, nous avons remarqué à partir de la figure V. 3, que pour la série Fe₅₀Ni₅₀, Ms diminue généralement lorsque la durée de broyage augmente de 2 à 50 h. Cependant pour la série Fe₈₀Ni₂₀, nous avons enregistré une décroissance monotone de Ms mais pour un temps de broyage compris entre 2 et 36 h. Pour les deux alliages, la diminution de Ms est attribuée aux atomes localisés dans les joints de grains.

Par ailleurs, nous avons constaté que dans le cas des deux alliages et pour une durée de broyage comprise entre 2 h et 12 h, le pourcentage de diminution de Ms est pratiquement identique. En effet, ce pourcentage est de 13 % pour Fe₅₀Ni₅₀ et 12.45 % pour Fe₈₀Ni₂₀. Dans cette région où la phase commence à se former, la diminution de Ms peut s'expliquer par la disparition progressive du Fe pur, mais il est intéressant de noter que la diminution se fait à la même "vitesse" pour les deux alliages.

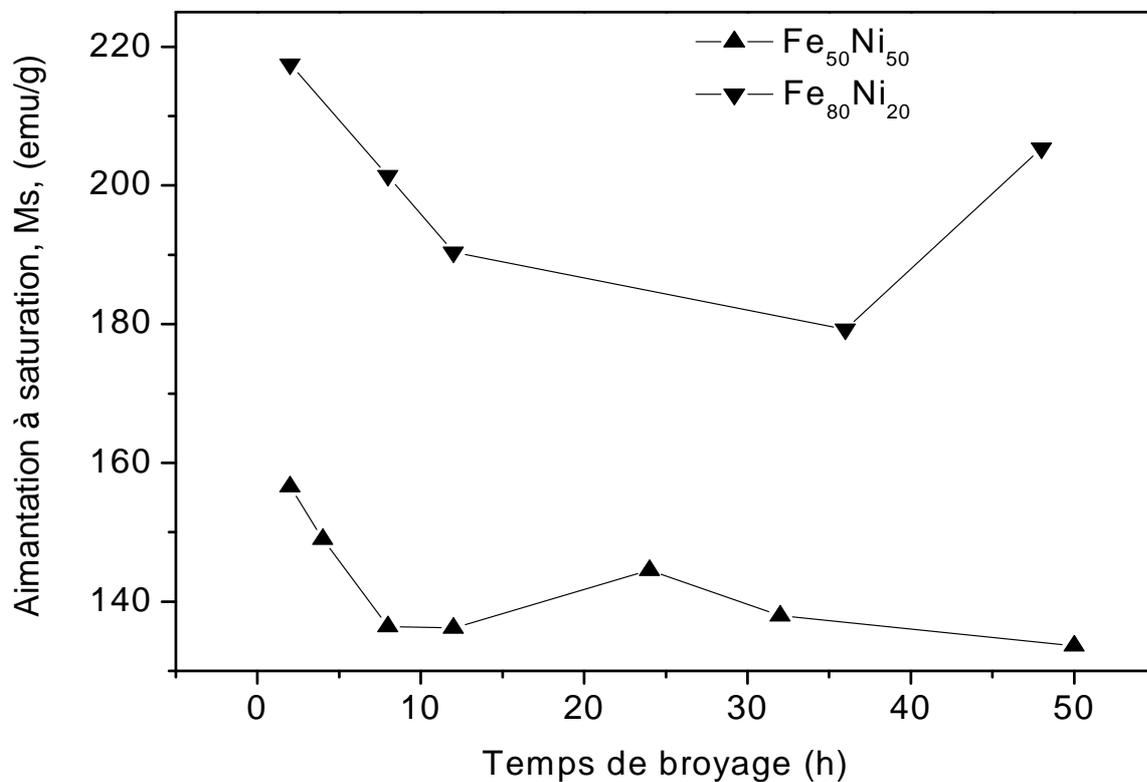


Figure V. 3. Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la durée de broyage pour les deux alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀.

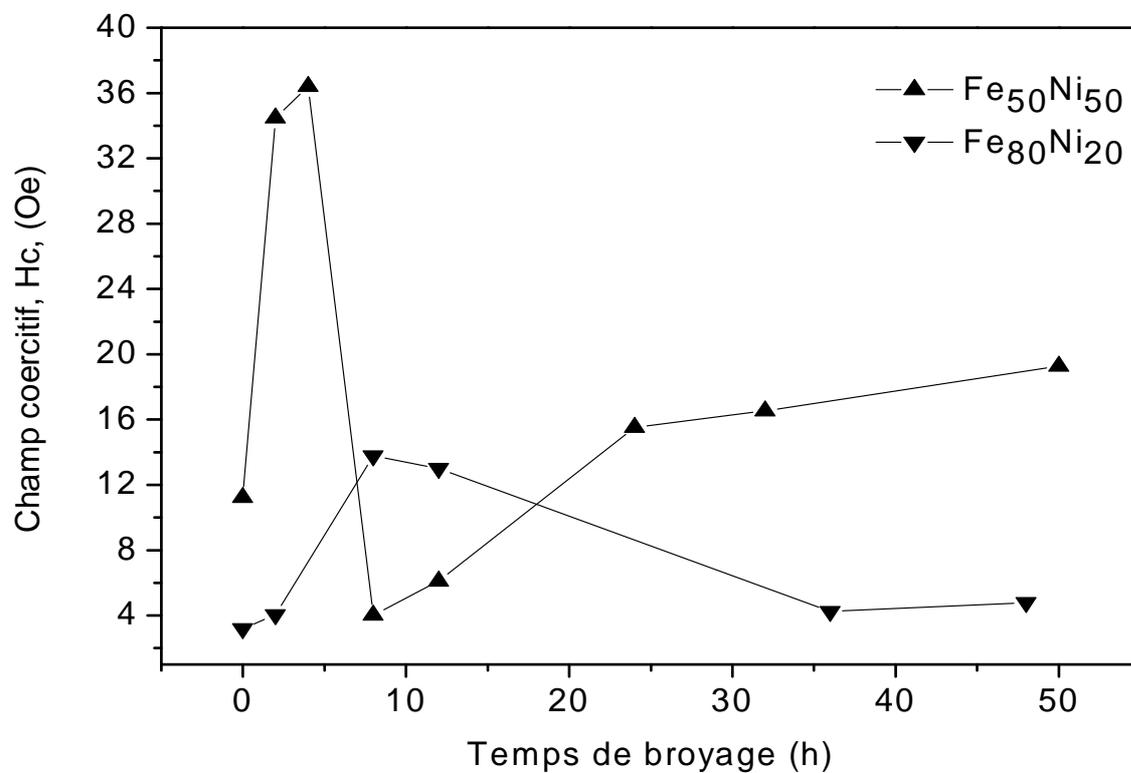


Figure V. 4. Variation du champ coercitif en fonction de la durée de broyage pour les deux alliages Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₈₀Ni₂₀.

Pour ce qui est du comportement du champ coercitif, H_c , nous avons constaté à partir de la figure V. 4, que pour un temps de broyage, t , inférieur à 8 h, H_c augmente lorsque t augmente. Cependant, pour $t > 8$ h, H_c augmente (diminue) de façon monotone pour les alliages $Fe_{50}Ni_{50}$ ($Fe_{80}Ni_{20}$). L'augmentation de H_c au début de la formation ($0 < t < 8$ h) du composé semble être liée à l'augmentation des contraintes dans les deux cas.

Par ailleurs, au début de la formation du composé $Fe_{50}Ni_{50}$, la valeur minimale de H_c égale à 4.03 Oe a été enregistrée pour un temps de broyage de 8 h. Cependant pour l'alliage $Fe_{80}Ni_{20}$, la valeur minimale de H_c égale à 4.23 Oe a été atteinte après 36 h de broyage et pour une taille des grains de l'ordre de 11 nm.

V. 5. Conclusion

Les deux alliages $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ ont été élaborés par la même méthode (mécanosynthèse). Bien que les conditions d'élaboration soient légèrement différentes (vitesse de broyage et rapport de masse billes-poudres) des ressemblances et des différences sont nettement observées dans le comportement de certaines propriétés physiques de ces nanoparticules. Ceci indique que certains phénomènes dépendent de la méthode elle-même, alors que d'autres semblent caractériser l'alliage. Ceci peut aussi nous renseigner sur les différents processus physiques responsables de ces observations. Ainsi, concernant les comportements analogues on peut citer: - la décroissance monotone de la taille des grains jusqu'à une valeur limite de 12 nm et ce indépendamment de l'alliage et des conditions d'élaboration, - la croissance du paramètre de maille vers les valeurs respectives du massif, - la décroissance de M_s et l'augmentation de H_c durant les premiers stades de la formation des alliages. Pour les comportements différents: - la taille des particules après le même temps de broyage t , - le champ coercitif H_c augmente (diminue) pour $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ($\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$) lorsque t augmente dans la région où l'alliage est formé, - absence de phase paramagnétique dans l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala , J. Magn. Magn. Mater 208 (2000) 221-230.
- [2] E. Jartych, J. Mag. Magn. Mater 265 (2003) 176-188.
- [3] G. González, D. Ibarra, J. Ochoa, R. Villalba, A. Sagarzazu, J. Alloys. Comp 434-435 (2007) 437-441.
- [4] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych and J. K. Zurawicz, NanoStructured Materials, Vol.11, N°6 (1999) 789-796.
- [5] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, J. Alloys. Comp 417 (2006) 32-38.
- [6] A. Guittoum, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, N. Souami, S. Boutarfaia, D. Lacoure, J. Magn. Magn. Mat. 320 (2008) 1385–1392
- [7] A. Guittoum, A. Layadi, H. Tafat, A. Bourzami, N. Souami and O. Lenoble, Philosophical Magazine: Structure and Properties of Condensed Matter in press (2008).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ élaborées par mécanosynthèse. Deux séries d'échantillons ont été préparées par broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse) à partir des éléments purs de Fe et Ni et pour des temps de broyage allant de 2 jusqu'à 50 h. La formation de l'alliage ainsi et les différentes propriétés physiques ont été étudiées en fonction de la durée du broyage en utilisant différentes techniques expérimentales (XRD, MEB, EDX, spectroscopie Mössbauer et VSM).

Dans le cas de la série $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, nous avons montré à partir des spectres (DRX), que le composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ commence déjà à se former à partir de 8 h de broyage; après 24 h de broyage, la solution solide Ni(Fe) de structure cubique à faces centrées (cfc) est complètement formée. A propos de la série $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, nous avons montré, qu'au-delà d'une durée de broyage de 8 h, tout les atomes de Ni se sont dissous dans la matrice de Fe donnant lieu à la formation de la solution solide Fe(Ni) de structure cubique centrée (cc). Dans les deux systèmes, nous avons aussi montré que lorsque le temps de broyage, t , augmente, le paramètre de maille augmente pour atteindre la valeur du massif. La taille des grains diminue de 74 nm à 13 nm pour $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ et de 69 nm à 11 nm pour $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ lorsque t augmente.

Les micrographies prises par MEB nous ont permis de suivre la morphologie des poudres durant les différents stades du broyage, la taille moyenne des particules diminue de 36 μm pour 24 h jusqu'à 19 μm pour 50 h de broyage pour $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, alors que pour $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, elle est égale à 57, 45, 35 et 31 μm pour des temps de broyage de 8, 12, 36 et 48 h.

Les expériences de cartographies des éléments Fe et Ni faites par EDX pour les différents temps de broyage, ont confirmé les résultats trouvés par DRX pour ce qui est de l'évolution de la structure des alliages avec la durée du broyage.

L'interprétation des spectres Mössbauer nous a permis de mettre en évidence la formation du composé $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ à partir de 8 h de broyage et la formation complète de la phase alliage γ FeNi désordonnée à partir de 24 h. Cette phase est accompagnée dès sa formation à partir de 8 h d'une autre phase paramagnétique (cfc) riche en fer. Pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, on confirme aussi la formation de l'alliage à partir de 8 h de broyage et on a pu détecter une composante associée aux joints de grains pour des temps de broyages supérieurs à 12 h. Par contre la phase paramagnétique n'a pas été détectée dans le $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$.

Nous avons aussi étudié l'effet du temps de broyage sur l'aimantation à saturation, M_s , et sur le champ coercitif, H_c , calculés à partir des cycles d'hystérésis. Pour l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$,

nous avons trouvé que l'aimantation à saturation, M_s , diminue en général lorsque le temps de broyage augmente. Le champ coercitif augmente avec la durée de broyage, dans la gamme de temps de broyage où la phase $Fe_{50}Ni_{50}$ commence à se former; l'effet magnéto-élastique peut être un facteur dominant dans les valeurs de la coercivité. Concernant l'alliage $Fe_{80}Ni_{20}$, nous avons observé que M_s diminue lorsque le temps de broyage augmente; ce comportement est peut être dû à l'augmentation du nombre d'atomes dans les joints de grains. Le champ coercitif augmente durant le stade de formation de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20}$. Cette augmentation est probablement due à l'introduction des contraintes dans le matériau. Par ailleurs, nous avons noté qu'une fois l'alliage formé et pour les longues durées de broyage, le champ coercitif diminue. Cette diminution peut être associée à une réduction de la taille des grains. Un comportement doux de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20}$ ($H_c \approx 4$ Oe) est atteint après 36 h de broyage (taille des grains de 11 nm).

Pour la suite de ce travail, nous proposons de faire des expériences de diffraction des rayons X en fonction de la température (in-situ) pour voir la stabilité des phases $Fe_{50}Ni_{50}$ (fcc) et $Fe_{80}Ni_{20}$ (cc). De plus, il serait très intéressant de suivre l'évolution de la structure hyperfine des deux composés en fonction de la température du recuit. D'autre part, des mesures de cycles d'hystérésis à température variable permettront de mieux interpréter le comportement de l'aimantation à saturation avec la durée de broyage. Par ailleurs, il serait intéressant de faire une étude sur les alliages binaires Fe_xNi_{1-x} (x variant de 0.8 jusqu'à 0.2) et donc en d'autres termes étudier l'effet de la durée de broyage sur les propriétés physiques des composées FeNi riches et pauvres en fer d'autant plus que l'équipement de broyage (vario-broyeur planétaire Pulverisette 4) a été acquis au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

Publications

I. Articles publiés dans le cadre de la thèse :

- 1- **A. Guittoum**, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, N. Souami, S. Boutarfaia, D. Lacour
"X-ray diffraction, microstructure, Mössbauer and magnetization studies of nanostructured Fe₅₀Ni₅₀ alloy prepared by mechanical alloying" J. Magn. Mater. 320 (2008) 1385-1392.
- 2- **A. Guittoum**, A. Layadi, H. Tafat, A. Bourzami, N. Souami, O. Lenoble,
" Structure, Mössbauer and magnetic studies of nanostructured Fe₈₀Ni₂₀ alloy elaborated by mechanical milling" Philosophical Magazine: Properties of Condensed Matter (**in press**) 2008.
- 3- **A. Guittoum**, A. Layadi, T. Kerdja, S. Lafane, S. Boutarfaia " Pulsed excimer laser deposition of Permalloy thin films: structural and electrical properties" Eur. Phys. J. AP (**in press**) 2008.

II. Autre articles:

- 1- M. Hemmous, A. Layadi, **A. Guittoum**, A. Bourzami, A. Benabbas "Effect of deposition rate and thickness on the structural and electrical properties of evaporated Ni/glass and Ni/Si(100) thin films" Microelectron. J (2008), doi:10.1016/j.mejo.2008.03.005.
- 2- C. Nacereddine, A. Layadi, **A. Guittoum**, S.-M. Chérif, T. Chauveau, D. Billet, J. Ben Youssef, A. Bourzami, M.-H. Bourahli, " Structural, electrical and magnetic properties of evaporated Ni/Cu and Ni/glass thin films" Mater. Sci. Eng B 136 (2007) 197–202
- 3- S. Sam, G. Fortas, **A. Guittoum**, N. Gabouze, S. Djebbar " Electrodeposition of NiFe films on Si(100) substrate" Surface Science 601 (2007) 4270–4273
- 4- **A. Guittoum**, S. Boutarfaia " X-ray diffraction and Mössbauer studies of Fe_{100-x}Ni_x alloys elaborated by arc melting" Nano Trends. 1 (2006) 1-12.
- 5- A. Bourzami, B. Ghebouli, A. Kharmouche, **A. Guittoum**, A. Layadi, O. Lenoble, M. Piecuch " The influence of substrat and thickness on the magnetic properties of dc sputtered Ni thin films, Annales de Chimie : Sciences des Matériaux Vol 30 (2) (2005) 207-215.

6- R. Khalfaoui, C. Benazzouz, **A. Guittoum**, N. Tabet, S. Tobbeche "Irradiation-induced silicide formation in the ion beam-mixed Au/Si(1 0 0) system at room temperature" Vacuum 78 (2005) 223–227

7- N. Boussaa, **A. Guittoum**, S. Tobbeche "Formation of Ni₂Si silicide in Ni/Si bilayers by ion beam mixing" Vacuum 77 (2005) 125-130.

8- R. Khalfaoui, C. Benazzouz, **A. Guittoum**, N. Tabet, S. Tobbeche "Irradiation-induced gold silicide formation and stoichiometry effects in ion beam-mixed layer" Vacuum 81 (2006) 45–48

9- **A. Guittoum**, L. Kerkache, A. Layadi "Effect of thickness on the physical properties of ITO thin films" Eur. Phys. J. AP 7 (1999) 201-206

Annexe

***Elaboration des couches minces de Permalloy par
laser excimère pulsé: propriétés structurales et
électriques.***

I. Introduction

L'investigation dans les couches et les multicouches ferromagnétiques n'a cessé de croître ces dernières années en raison du développement de nouvelles méthodes de préparation très sophistiquées et de techniques d'analyses et aussi à cause de leur importance dans la recherche fondamentale et appliquée. Le Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$: Py) est un matériau largement utilisé dans l'industrie magnétique en raison de ses propriétés très intéressantes à savoir une grande perméabilité, une faible coercivité et une petite anisotropie magnétique. Ces propriétés ont fait des couches minces de Permalloy de bons candidats pour de nombreuses applications technologiques entre autre les capteurs magnéto-résistifs [1, 2] et les têtes de lectures [3, 4]. Les couches minces de Permalloy ont été déposées sur différents substrats par une variété de méthodes incluant l'évaporation sous vide [5], la pulvérisation dc et rf magnétron [6, 7] et l'ablation laser pulsé [8]. Ces études ont montré que les propriétés magnétiques de ces films dépendent étroitement de la méthode et des conditions de préparation. Par ailleurs, les propriétés structurales (texture, taille des grains, paramètre de maille) influent sur les propriétés magnétiques à savoir la coercivité, l'aimantation rémanente et l'anisotropie qui sont des paramètres fondamentaux dans les dispositifs basés sur le Permalloy.

L'ablation laser pulsé (pulsed laser deposition : PLD en anglais) est une méthode très puissante de dépôt des couches minces et multicouches à partir de cibles complexes qui possède l'avantage de préserver la stœchiométrie du matériau cible [8, 9]. Récemment, un certain nombre de travaux de recherches, portant sur le dépôt des couches minces de Py par PLD, ont été publiés [10, 11]. Toutefois, à notre connaissance, il n'existe pas encore d'études ayant trait à l'effet de l'épaisseur sur les propriétés physiques des films minces de Permalloy déposés par PLD. Donc, dans cette perspective, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales et électriques de couches minces de permalloy élaborées par ablation laser pulsé.

La méthode d'élaboration ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des films sont présentées dans la section 2. Dans la section 3, nous discuterons l'analyse physico-chimique (Sec 3. 1), les propriétés structurales (Sec 3. 2) et la résistivité électrique (Sec 3. 3).

II. Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des films

II. 1. Méthode d'élaboration

II. 1. 1. Principe de l'ablation laser pulsé

L'ablation laser pulsé est une méthode d'élaboration des couches minces découverte en 1965. Elle consiste en un faisceau laser pulsé qui irradie, sous vide, une cible rotative placée en face d'un substrat. Si la fluence du laser est suffisante au point d'impact, l'absorption du rayonnement cause une excitation des électrons en un temps de 10^{-16} s - 10^{-15} s et se convertit en énergie thermique à travers les interactions phonons-électrons en un temps de 10^{-14} s. Le matériau s'évapore et donne un plasma en expansion [9]. Ces durées sont très courtes par rapport à la durée du pulse laser de l'ordre de 1ns de sorte que le matériau évaporé interagit avec le faisceau laser. L'interaction laser-cible dépend également des propriétés thermiques du matériau. L'absorption dépend de la réflectivité du matériau à évaporer qui augmente avec la longueur d'onde et diminue avec la température. Le taux de déposition dépend de la fluence du laser, donc de la taille du spot et le maximum de l'épaisseur de la couche déposée ne se trouve pas exactement en face du point d'impact du faisceau. Si la cible est composée d'un alliage, la stoechiométrie d'un matériau déposé n'est conservée que pour des distances cible-substrat convenables [12]. La PLD offre la possibilité d'évaporer tous les matériaux sous vide ou encore sous atmosphère contrôlée avec des sources lasers situées à l'extérieur des bâtis à vide [13].

II. 1. 2. Dispositif expérimental utilisé pour l'ablation laser

Dans ce qui suit, nous donnerons quelques détails sur les constituants du montage expérimental utilisé pour l'ablation laser à savoir : le laser excimère, la chambre d'expérience et le système de pompage.

II. 1. 1. Laser excimère

Le laser excimère KrF utilisé est de type impulsif (Compex 102 Lambda Physics) de longueur d'onde 248 nm, de durée d'impulsion de 30 ns, délivrant une énergie maximum de 30 mJ avec une cadence de tir qui peut varier de 1 à 20 Hz. Le laser KrF opère avec un mélange de gaz constitué de néon (94.55%), d'hélium (2.30 %), de krypton (3.03 %) et de fluore (0.12 %) à une pression totale de 3.330 bar dans la cavité laser.

La décharge électrique aux bornes des cavité est réalisée par une source haute tension à travers un circuit de charge et de décharge haute tension (HT). Le circuit de HT est composé d'un thyatron (interrupteur HT) associé à des varistances, des condensateurs de stockage, des condensateurs de décharge et d'inductance de décharge.

A la sortie de la cavité laser, le faisceau est de forme rectangulaire (8 mm × 24 mm) et possède une divergence de 1 mrad × 3 mrad. Le faisceau laser est focalisé sur la cible à l'aide de deux lentilles cylindriques croisées de 1 m de focale alignées avec une lentille sphérique de 50 cm de focale afin d'obtenir la plus petite tache focale qui est de $0.66 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ de surface.

II. 1. 2. Chambre de dépôt et système de pompage

Le dépôt par ablation laser est réalisé à l'intérieur d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de 45 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur munie de six fenêtres latérales circulaires dont trois sont munies de hublot en quartz de 5 cm de diamètre. L'une permet la transmission du faisceau laser vers la cible et les deux autres permettent le diagnostic optique du plasma. La focalisation du faisceau laser se fait avec une incidence de 45° par rapport à la normale à la cible. Une telle incidence permet de limiter la formation d'un dépôt sur le hublot qui serait nuisible à une bonne transmission du faisceau laser sachant que l'éjection de la matière se fait perpendiculairement à la surface de la cible.

La cible de Permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) est montée sur un support muni d'un moteur. Ce dernier permet une rotation continue de la cible afin d'éviter son creusage. L'ensemble solidaire est porté sur un rail fixé à la base inférieure de la chambre, lui permettant un déplacement latéral (voir figure 1.).

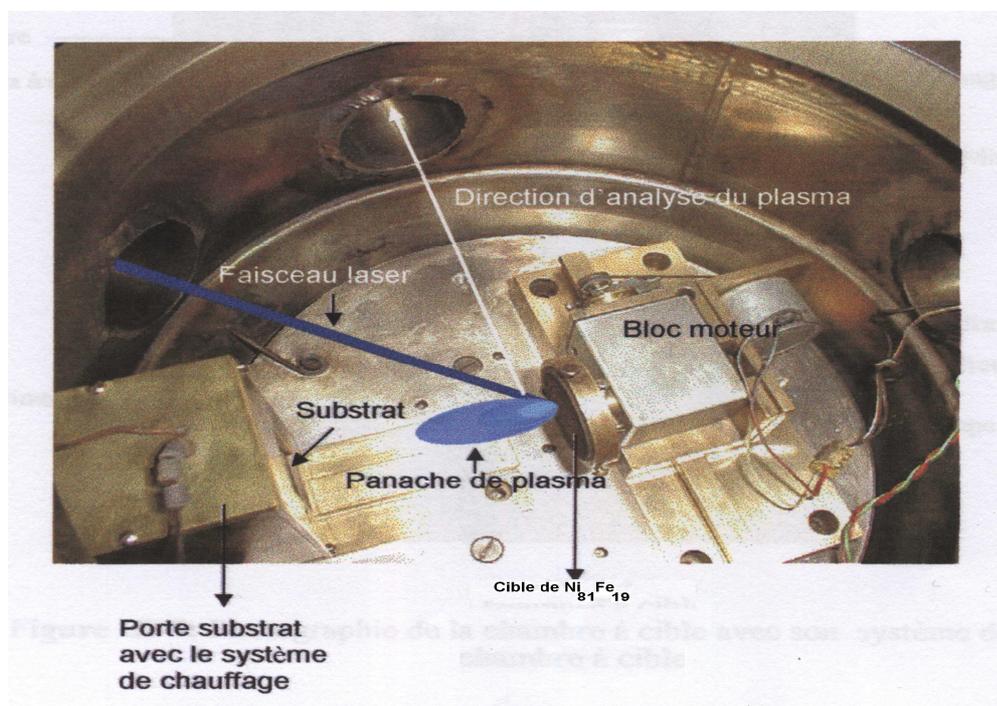


Figure 1. Chambre à cible du dispositif expérimental de la PLD.

La chambre de dépôt est reliée dans sa base à un système de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire (voir figure 2). Avant chaque dépôt, un vide secondaire (10^{-6} mbar) est atteint à l'intérieur de l'enceinte, ensuite un décapage primaire de la cible est réalisé avec plusieurs tirs laser.

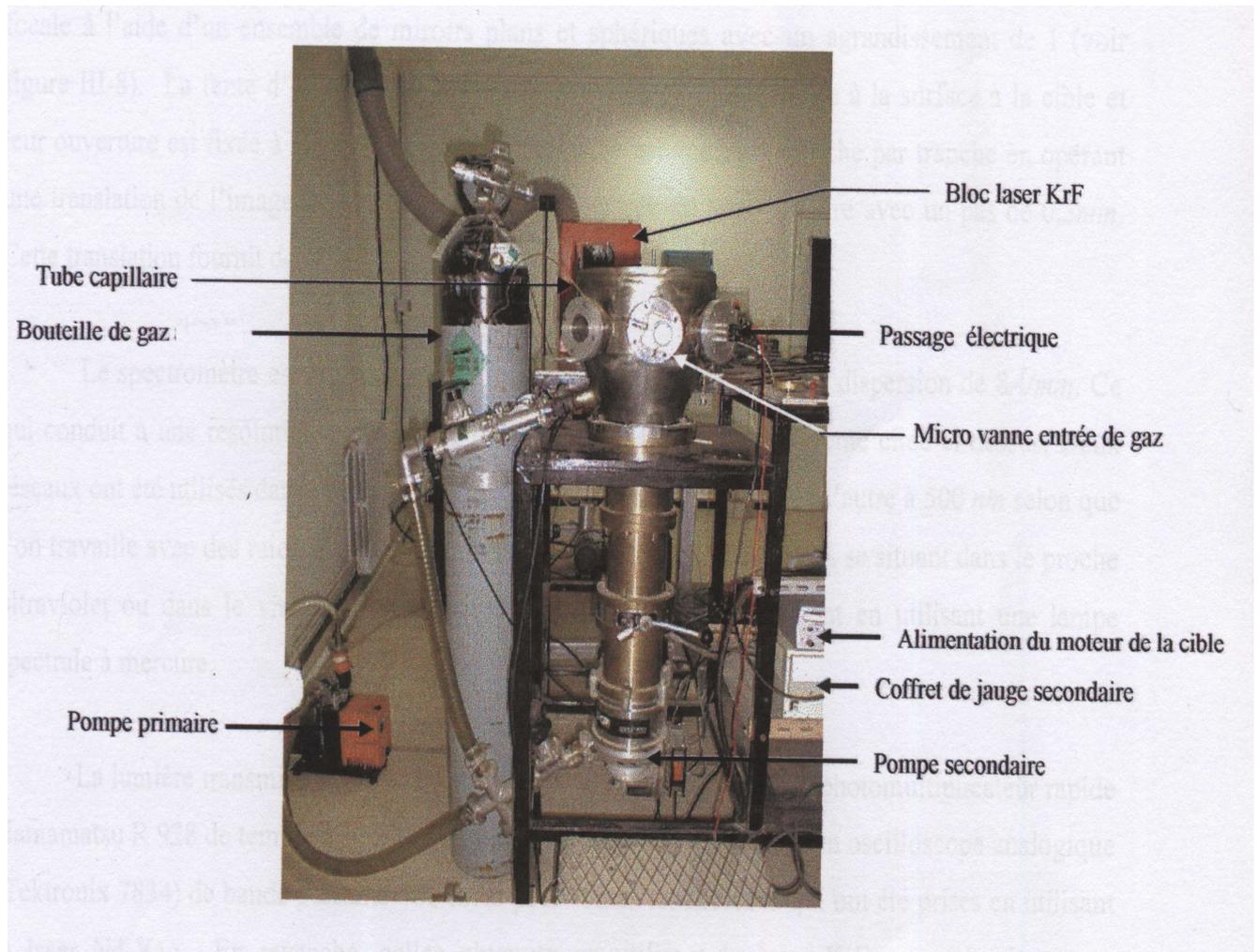


Figure 2. Vue globale du dispositif expérimental de la PLD.

II. 2. Techniques expérimentales de caractérisation

Cette partie donne une brève description des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des couches minces Py élaborées par PLD. Nous parlerons en particulier de la Spectrométrie de Rétrodiffusion des particules chargées (RBS) et de la méthode des quatre pointes. Les autres techniques telle que la microscopie à balayage couplé à l'EDX et la diffraction des rayons X sont déjà décrites dans le chapitre II de cette thèse.

II. 2. 1. Spectrométrie de Rétrodiffusion des particules chargées (RBS)

II. 2. 1. 1. Principe

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford ou RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry en Anglais) est une méthode d'analyse, non destructive, de la surface des matériaux par faisceaux d'ions (H^+ , He^{2+} , Li^{3+} , ...).

Le principe de la méthode est de détecter pour des grands angles de déviation ($>150^\circ$), le nombre et l'énergie des ions projectiles ayant subi une diffusion coulombienne avec les noyaux des atomes cibles du matériau à analyser, pour sonder sa structure.

Les résultats que l'on peut déduire d'un spectre RBS consistent en l'identification des éléments constituant le matériau, le calcul des épaisseurs ainsi que le profil de concentrations des éléments présents dans le matériau.

II. 2. 1. 2. Dispositif expérimental

Les expériences RBS ont été faites à l'aide de l'accélérateur Van de Graff du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. Le schéma du dispositif expérimental est montré sur la figure 3 [14].

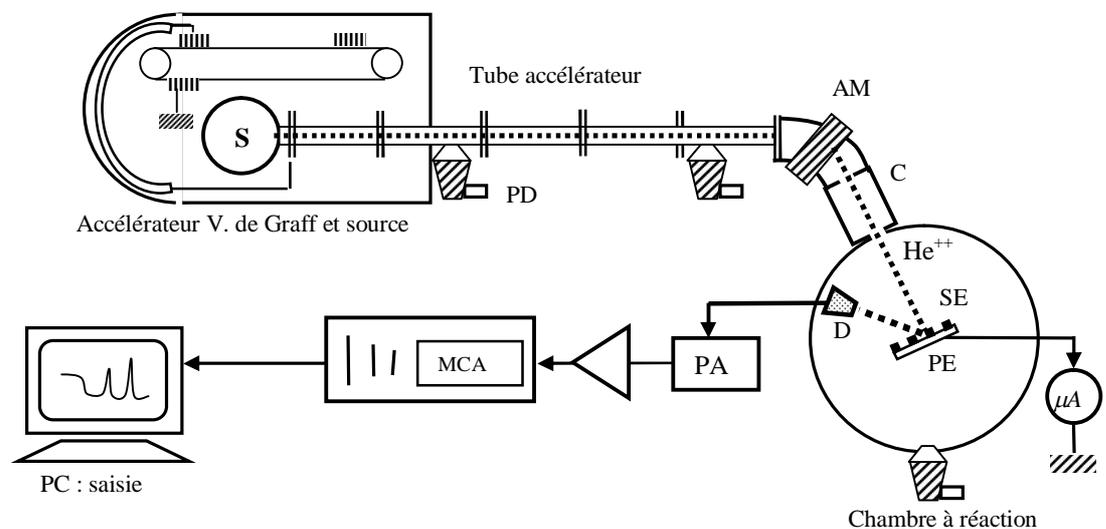


Figure. 3. Dispositif expérimental de la RBS (S : source de particules, AM: analyseur magnétique, PD: pompes à diffusion, C: collimateur, PE: porte échantillon, SE: série d'échantillons, D: détecteur, PA: préamplificateur, MCA: analyseur multicanal, μA : microampère).

Les particules α sont produites par ionisation de l'hélium gazeux. Un accélérateur statique de Van de Graff leur communique une énergie de 2MeV. Le faisceau de particules α traverse un collimateur qui délimite sa section à 1mm^2 et lui correspond un courant électrique

de 60nA. Il est ensuite dirigé sous incidence normale sur l'échantillon, placé au centre de la chambre à réaction. Les ions rétrodiffusés sont collectés avec un détecteur à barrière de surface placé à 11cm de la cible, positionné à 160° de la direction du faisceau incident. La surface sensible du détecteur est 12 mm² et il est caractérisé par une résolution en énergie de l'ordre de 15 keV.

II. 2. 2. Méthode des quatre pointes : mesure de la résistivité

La résistivité a été évaluée en mesurant la résistance carrée des films par la méthode des quatre pointes. Cette technique consiste à appliquer contre la surface de l'échantillon, quatre pointes en carbure de tungstène (CW), alignées et distantes de $e=1\text{mm}$. Les pointes externes servent à injecter un courant continu I alors que les pointes intermédiaires sont utilisées pour la prise de la différence de potentielle V (figure 4).

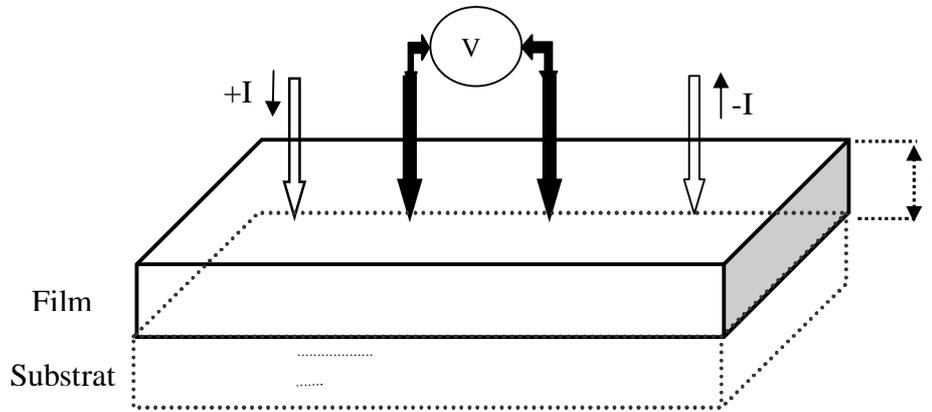


Figure. 4. Principe de la méthode des quatre pointes.

La résistance carrée des films est donnée par la relation suivante [15]:

$$R_{\square} = C_f \frac{V}{I} \quad (1)$$

où C_f est un facteur de forme qui dépend de la géométrie de l'échantillon.

La résistivité électrique est reliée à la résistance carrée par la relation suivante :

$$\rho = R_{\square} \cdot t \quad (2)$$

où, t , représente l'épaisseur de la couche mince.

II. 3. Résultats et discussion

Nous avons élaboré une série de six échantillons sous formes de couches minces de Permalloy sur des substrats de silicium Si(100). Le temps de déposition varie de 15 à 60 mn et la distance cible-substrat est fixée à 3 cm. La source d'ablation est un laser de type excimère

KrF fonctionnant à une fluence de 3 J/cm^2 . La cible de départ possède une forme circulaire (2 cm de diamètre) et est constituée d'un mélange d'éléments purs Ni et Fe en proportion de masse (81%Ni, 19 %Fe). L'élaboration de cette cible solide a été faite par Mr S. Boutarfaia à l'aide de son fameux four à arc existant au Centre de Recherche Nucléaire de Draria.

II. 3. 1. Expériences RBS et EDX

Les épaisseurs des films ont été déterminées à partir des spectres RBS à l'aide du logiciel RUMP [16]. Un exemple de spectre RBS pour un dépôt de Py avec une épaisseur de 125 nm est montré sur la figure 5. La contribution des différents éléments du film et du substrat sont clairement indiqués. Les épaisseurs calculées sont de 25, 45, 57, 127, 175 et 250 nm.

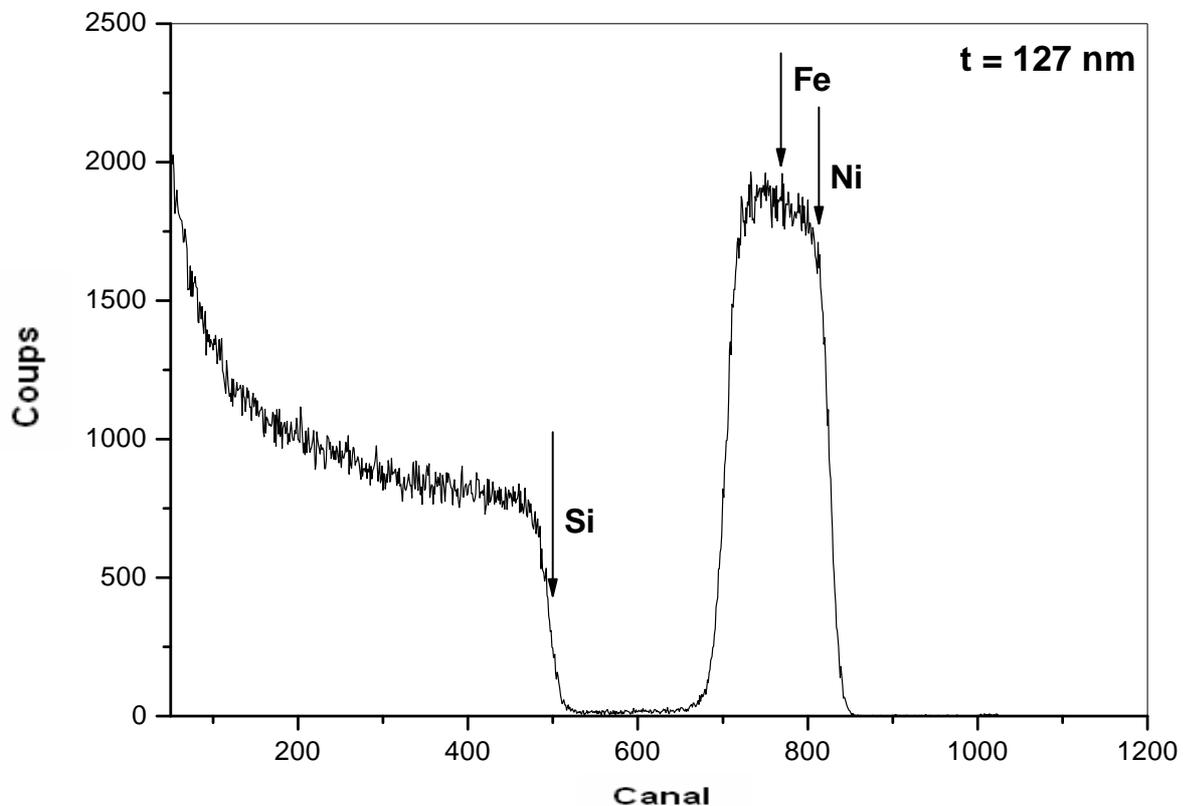


Figure. 5. Spectre RBS d'un dépôt de Permalloy avec une épaisseur de 127 nm (les différents éléments du film et du substrat sont indiqués par des flèches).

Nous avons effectué des expériences EDX sur tous les échantillons élaborés en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) (voir chapitre II). La raison qui nous a poussé à faire ces expériences est que les numéros atomiques des éléments Fe et Ni sont très proches pour être séparés par la RBS. Pour cela, nous avons associé les expériences EDX aux simulations des spectres RBS afin d'obtenir la composition exacte du film, du moment que l'EDX seule n'est pas suffisante pour la détermination de la composition chimique du film parce qu'elle est fortement influencée par le substrat; cependant, associé avec les simulations

RBS, elle devient valable pour une telle analyse. Des exemples de spectres EDX sont montrés sur la figure 6.

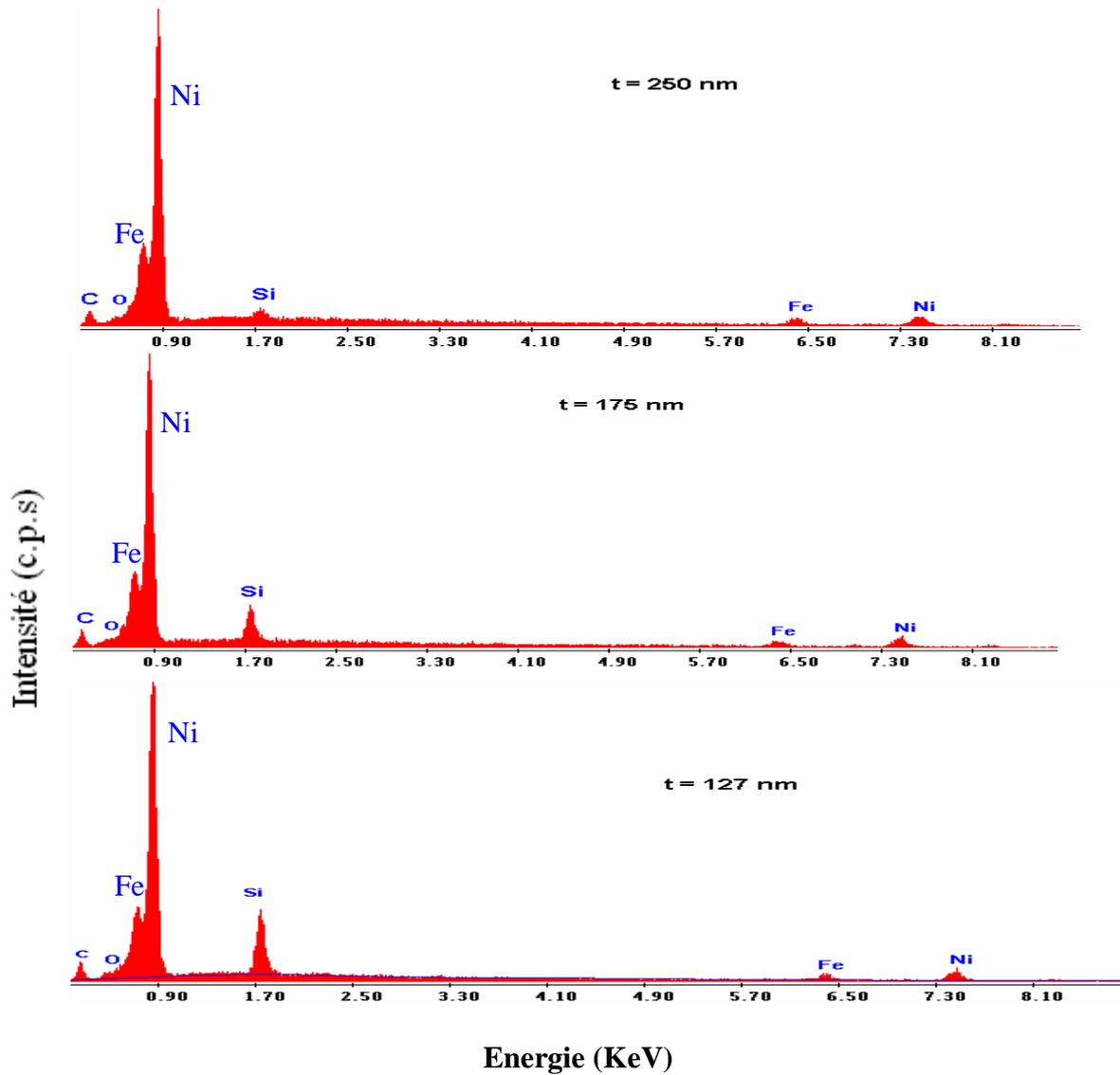


Figure. 6. Exemple de spectres EDX avec les épaisseurs indiquées.

La composition des films a été calculée en faisant une simulation des spectres EDX à l'aide du logiciel ZAF fonctionnant avec le système d'exploitation du MEB. Pour toutes les épaisseurs, la composition des échantillons est proche celle de la cible avec une déviation qui n'excède pas 1 %.

II. 3. 2. Propriétés structurales

Nous avons effectué des observations par microscopie à balayage sur tous les échantillons élaborés. Un exemple de micrographie MEB est montré sur la figure 7. Les micrographies révèlent la présence de bulles où encore gouttelettes « droplets » en Anglais sur

la surface des films. Ces bulles sont de formes sphériques et sont éjectées de la cible dans un état liquide; leurs dimensions varient de 0.24 μm à 4.6 μm . La même observation a été reportée par A. P. Caricato et al. [17] dans le cas des couches minces NiFe déposées par laser excimère pulsé. Ces bulles peuvent engendrer des problèmes dans le cas des couches minces magnétiques comme cela a été indiqué par Acquaviva et al. [18]. Une étude ayant trait à l'effet de la fluence laser sur les propriétés microstructurales des couches minces de permalloy déposées sur un substrat de Si et leur relation avec les propriétés magnétiques est en cours de réalisation.

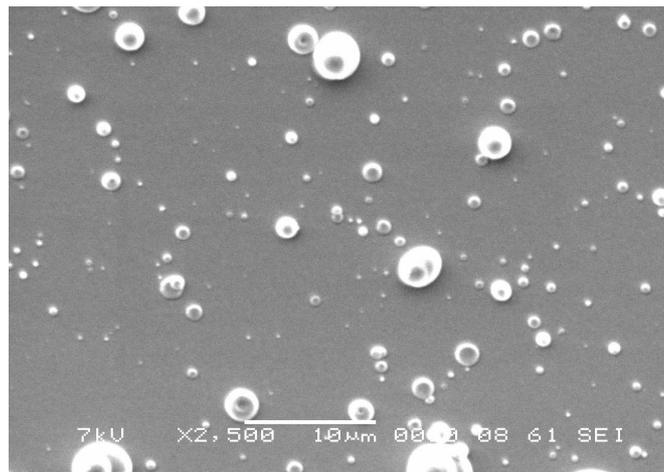


Figure. 7. Micrographie MEB pour l'échantillon d'épaisseur 57 nm.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été faites à l'aide d'un diffractomètre de type Philips X'Pert MPD du laboratoire LMCC de Boumèdes. Ce dernier est identique à celui décrit dans le chapitre II, cependant, il dispose d'autres options en plus, entre autre celle de l'incidence rasante indiquée pour les couches minces.

Nous avons travaillé à une incidence rasante de 1° . Les spectres de diffraction X enregistrés sont montrés sur la figure 8.

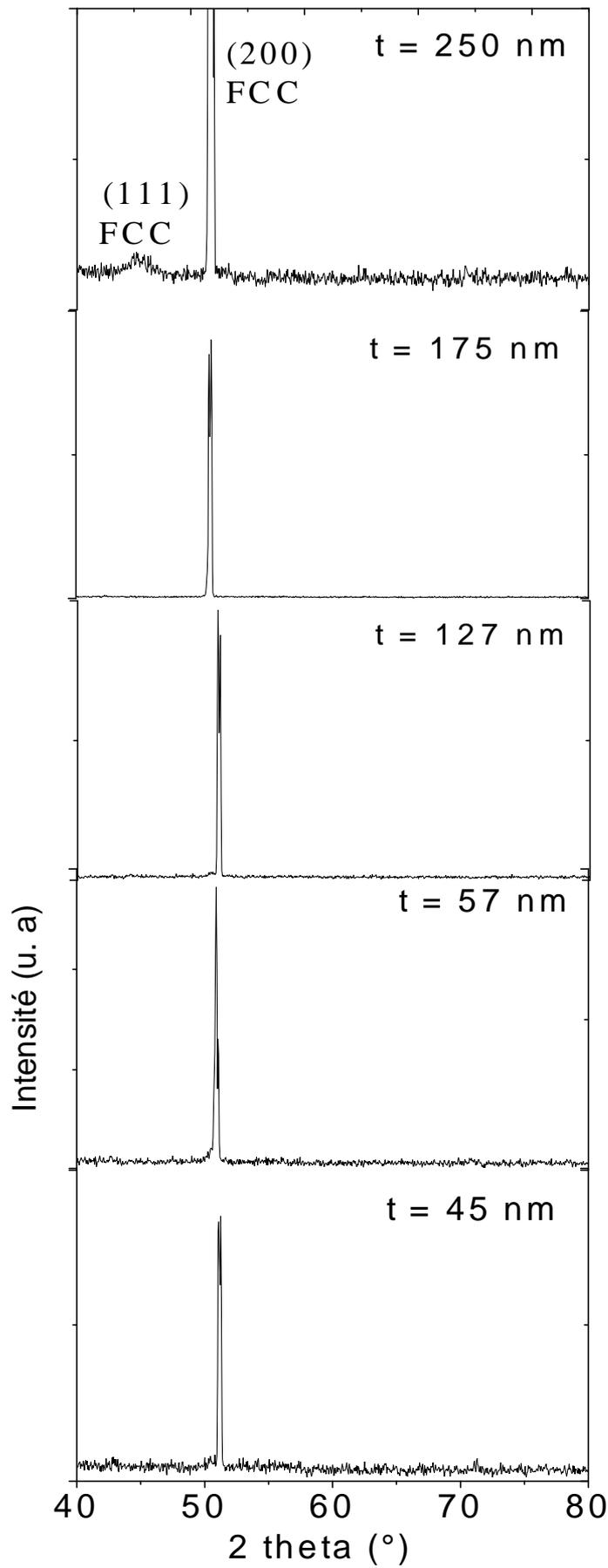


Figure. 8. Spectres de diffraction des rayons X pour les différentes épaisseurs.

Pour l'échantillon ayant la faible épaisseur (25 nm), le spectre DRX indique l'absence de pics de diffraction. Nous pensons que cet échantillon est trop mince et est formé de petits grains orientés aléatoirement, donc aucun pic de diffraction n'a pu être détecté. Pour les échantillons plus épais que 45 nm, un premier pic apparaît et augmente en intensité avec l'épaisseur. Ce pic a été identifié comme étant le (200) de la phase cubique à faces centrées (cfc) NiFe. Donc, ces échantillons présentent une texture <100> prononcée. Pour une épaisseur de 250 nm, nous avons observé en plus du pic (100), un deuxième pic qui correspond au plan (111). Cet échantillon présente aussi une texture <100> prononcée.

Il est important de noter que S. Luby et al. [19] ont trouvé que les couches minces de permalloy déposées par laser excimère pulsé sur des substrats de SiO₂ pour des épaisseurs allant de 10 à 120 nm, possèdent une orientation préférentielle selon la direction <111>. Aussi F. Michélini et al. [20] ont trouvé une texture <100> pour Py/MgO élaboré par dc magnétron pour des épaisseurs variant de 3.5 à 100 nm et S. F. Cheng et al. [21] ont trouvé une orientation préférentielle selon la direction <111> pour Py/Si déposé par dc magnétron pour un intervalle d'épaisseur entre 110 et 560 nm. D'autre part, Th. G. S. M. Rijks et al. [22] ont trouvé une texture <111> prononcée dans le cas des couches minces de Py préparées par dc magnétron sur des substrats Si(100)/Ta et pour des épaisseurs situées entre 4.5 et 100 nm. Cependant, les films déposés sur des substrats SiO_x montrent une texture <111> pour une épaisseur plus grande que 35 nm et une absence de texture pour les faibles épaisseurs.

Dans ce travail, nous montrons que les couches minces de Py/Si(100) déposées par laser excimère pulsé présentent une texture <100> prononcée.

Le paramètre de maille a été déterminé à partir des spectres de diffraction des rayons X. Les valeurs pour tous les échantillons sont résumées dans le tableau 1.

Nous notons que le paramètre de maille (a) augmente de façon monotone avec l'augmentation de l'épaisseur. Aussi, nous observons que pour une épaisseur inférieure à 127 nm, le paramètre de maille (a) est plus petit que celui du massif, $a_{\text{massif}} = 3.5975 \text{ \AA}$ [23], cependant, pour une épaisseur plus grande que 127 nm, (a) est plus grand que a_{massif} . Nous avons calculé, pour tous les échantillons, la déformation (strain), ϵ , définie comme $\frac{a - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}}$.

Pour les échantillons avec une épaisseur inférieure à 127 nm, ϵ , est négative, avec une valeur maximale (absolue) de 0.9 % pour $t = 45 \text{ nm}$. Par la suite, on observe une diminution de ϵ entre $t = 45 \text{ nm}$ et $t = 125 \text{ nm}$, c. a. d., une relaxation des contraintes avec l'épaisseur dans cette région, ce comportement est généralement prévu. Cependant pour t supérieure à 127 nm, la contrainte augmente de nouveau pour devenir positive pour les échantillons avec des

épaisseurs de 175 nm et 250 nm (voir tableau 1). Nous pouvons dire que pour les épaisseurs moins que 127 nm, les échantillons sont sous l'action de contraintes compressives, alors que ceux avec des épaisseurs plus que 175 nm sont soumis à des contraintes de dilatation. Ces genres de contraintes et leurs dépendances avec l'épaisseur (changement des contraintes de compression à dilatation) ont été reportés par J. Lo et al. [24]. L'origine de ces contraintes n'est pas encore claire.

La taille des grains a été déduite à partir des spectres de diffraction X par la formule de Scherrer donnée par [25]:

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

ou λ représente la longueur d'onde des rayons X en nm, β : largeur intégrale physique et θ : angle de diffraction. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

Nous notons qu'il y'a une augmentation générale de la taille des grains (D) de 30 à 54 nm lorsque l'épaisseur augmente de 45 à 250 nm. V. P. Chapman et al. [26] ont montré que la taille des grains varie de 14 à 24 nm et A. P. Caricato et al. [17] ont trouvé que la taille des grains est égale à 5 nm dans le cas des couches minces de Py déposées sur des substrats SiO_2/Si .

Epaisseur $t \pm (3\text{nm})$	Taille des grains $D \pm (3 \text{ nm})$	Paramètre de maille $a \pm (0.005 \text{ \AA})$	Strain $\varepsilon (\%)$	Résistivité $\rho (\pm 0.02 \text{ }\mu\text{m-cm})$
25	-----	-----		181
45	30	3.565	- 0.9	129.8
57	31	3.588	- 0.26	117.5
127	34	3.585	- 0.35	114.5
175	29	3.615	+ 0.5	114.25
250	54	3.620	+ 0.60	98.70

Tableau 1. Le paramètre de maille a , la déformation ε , la taille des grains D , pour les films NiFe/Si(100) avec une épaisseur allant de 25 à 250 nm. [pour $t = 25$ nm, les pics de diffraction X n'ont pas été observés].

II. 3. 3. Variation de la résistivité électrique

La résistivité électrique, ρ , des couches minces de Py a été mesurée pour tous les échantillons en utilisant la méthode des quatre pointes (section II. 2. 2).

La figure. 9, montre l'évolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur des couches minces Py/Si(100).

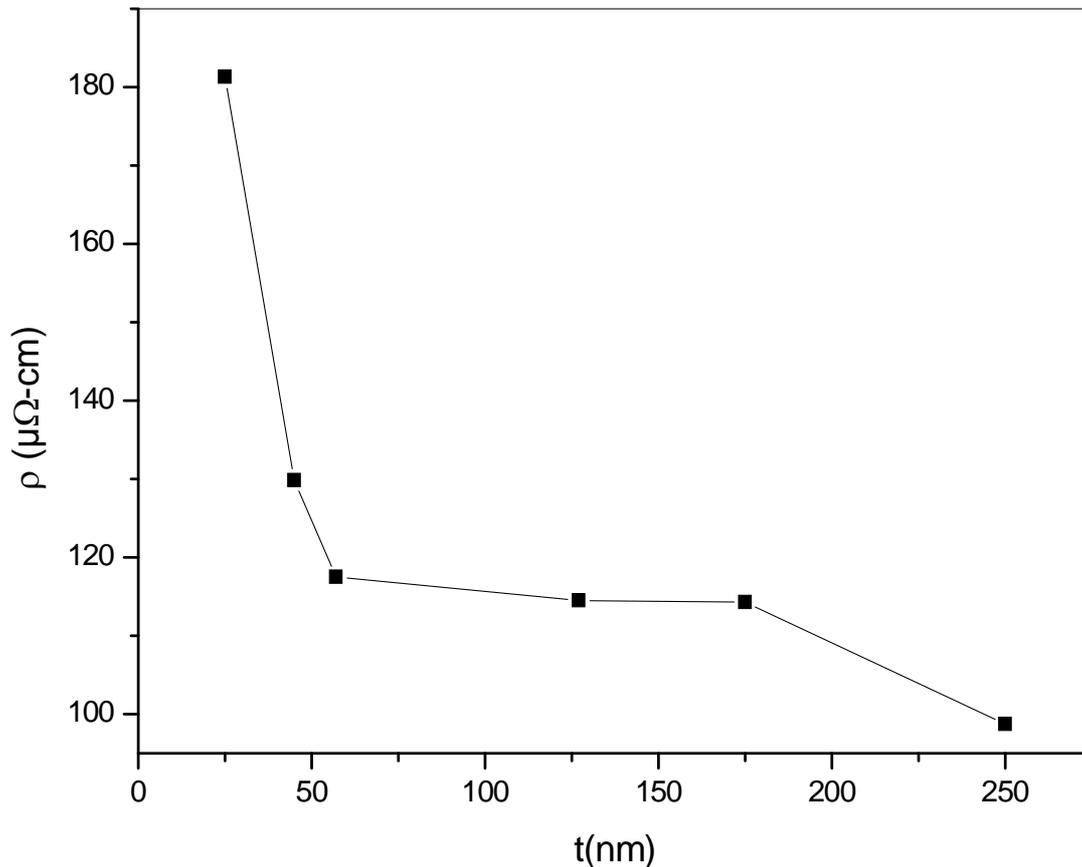


Figure 9. Evolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur

Nous notons que les valeurs de la résistivité de nos films sont situées entre 181 et 98.7 $\mu\Omega - cm$ et sont plus grandes que celle du massif qui est de 30 $\mu\Omega - cm$ [27, 28]. On peut aussi observer que la résistivité électrique diminue lorsque l'épaisseur augmente de 25 à 57 nm ; donc, dans cet intervalle d'épaisseur, la diffusion par la surface semble être le facteur dominant dans la résistivité électrique. Entre $t = 57$ nm et $t = 175$ nm, ρ est pratiquement constante, i. e, elle ne dépend pas de l'épaisseur t (rappelons que dans cette région la taille des grains est constante et est égale à environ 30 nm). Finalement, lorsque t augmente de 175 à 250 nm, ρ diminue (voir figure. 9); cette diminution semble être associée avec l'augmentation de la taille des grains de 29 à 54 nm (voir tableau 1). Le fait que ρ soit constante dans

l'intervalle d'épaisseur 57-175 nm, alors que la taille des grains reste constante et diminue lorsque la taille des grains augmente nous laisse penser que, pour une épaisseur supérieure à 57 nm, la diffusion par les joints de grains représente la majeure contribution à la résistivité électrique.

Il est important de noter que Th. G. S. M. Rijks et al. [22] ont trouvé des valeurs de la résistivité entre 62 et 10 $\mu\Omega - cm$ pour les films Py/SiO_x élaborés par dc magnétron. C. Stangel et al. [29] ont trouvé des valeurs de ρ entre 71.34 and 36.58 $\mu\Omega - cm$ pour les échantillons Py déposées par pulvérisation triode sur des substrats de Si-Si₃N₄ et pour des épaisseurs allant de 50 à 200 nm. K. Solt et al. [30] ont trouvé que ρ est entre 48 and 28 $\mu\Omega - cm$ dans le cas des couches de Py/SiO₂ préparés par rf magnétron et pour des épaisseurs variant de 20 à 160 nm.

Dans notre cas, nous montrons que la diffusion par la surface contribue à la résistivité électrique pour les films minces ($t < 57$ nm), alors que pour les films épais ($t > 57$ nm), la diffusion par les joints de grains joue un rôle important dans les valeurs de ρ .

III. Conclusion

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales, microstructurales et électriques des couches minces de permalloy déposées sur des substrats de Si. Nous avons observé la formation de bulles sur la surface des couches avec des dimensions variant de 0.24 μm à 4.6 μm . Ces bulles sont de formes sphériques, et sont éjectées de la cible dans un état liquide. Tous les films présentent une texture $\langle 100 \rangle$ prononcée. A partir des valeurs du paramètre de maille, nous avons déduit que les films avec des épaisseurs, t , inférieures à 127 nm sont sous l'action de contraintes de compression, alors que les autres films sont sous l'effet de contraintes de dilatation. La taille des grains (D) augmente de 30 nm à 54 nm lorsque l'épaisseur augmente de 45 nm à 250 nm. Nous avons noté que pour les échantillons avec t inférieure à 57 nm, la diffusion par la surface est un facteur dominant dans la résistivité électrique, alors que pour t supérieure à 57 nm, la diffusion par les joints de grains représente la majeure contribution à la résistivité électrique.

Références bibliographiques.

- [1] S. Min, J. A. Bain, D. W. Greve, J. Appl. Phys. 91 (2002) 6824-6826.
- [2] G. Zhang and L. R. Carley, IEEE Trans. Magn. IV (2004) 469-472.
- [3] T. Yeh, W. F. Witcraft, IEEE Trans. Magn 31 (1995) 3131-3133.
- [4] N. Robertson, H. L. Hu, C. Tsang, IEEE Trans. Magn. 33 (1997) 2818-2820.
- [5] M Schneider, J Liszkowski, M Rahm, W Wegscheider, D Weiss, H Hoffmann and J Zweck, J. Phys D: Applied Physics 36 (2003) 2239-2243.
- [6] M. L. Schneider, A. B. Kos and T. J. Silva, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 202503-202506.
- [7] G. H. Yu, M.H. Li, J. Teng, F.W. Zhu and W.Y. Lai, Thin Solid Films 4584 (2005) 208-214.
- [8] J. Shen, Z. Gai, J. Kirschner, Surface Science Reports 52 (2004) 163-218.
- [9] H. U. Krebs et al. Pulsed Laser Deposition (PLD)- a versatile Thin Film Technique, (2003)
- [10] A. P. Caricato, M. Fernández, Z. Frait, D. Fraitova, S. Luby, A. Luches, E. Majkova, G. Majni, R. Malych and P. Mengucci, Appl. Phys. A 79 (2004) 1251-1254.
- [11] S. Luby, E. Majkova, A. P. Caricato, M. Fernández, A. Luches, Z. Frait, D. Fraitova and R. Malych, J. Mag. Mat 272-276 (2004) 1408-1409.
- [12] S. Abdelli-Messaci, Thèse de Doctorat, USTHB de Bab Ezzouar, 2007.
- [13] J. Shen, Z. Gai, J. Kirschner, Surface Science Reports 52 (2004) 163-218.
- [14] N. Guebli, Mèmoire de Magister, UFA de Sétif, 2007.
- [15] A. Guittoum, Mémoire de Magister, UFA de Sétif, 1998.
- [16] L. R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth B 9 (1985) 344-347.
- [17] A. P. Caricato, M. Fernández, Z. Frait, D. Fraitova, S. Luby, A. Luches, E. Majkova, G. Majni, R. Malych and P. Mengucci, Appl. Phys. A 79 (2004) 1251-1254.
- [18] S. Acquaviva et al. Thin Solid Films 433 (2003) 252-258.
- [19] S. Luby, E. Majkova, A. P. Caricato, M. Fernandez, A. Luches, Z. Frait, D. Fraitova and R. Malych. J. Magn. Magn. Mat. (2004) 272-276
- [20] F. Michelini et al. J. Appl. Physics. 92(12), (2002), 7337-7340.
- [21] S. F. Cheng, P. Lubitz, Y. Zheng, A. S. Edelstein, J. Magn. Magn. Mat. 282 (2004) 109-114.
- [22] Th. G. S. M. Rijks and S. K. J. Lenczowski, Phys Rev B 56 (1) (1997) 362-366.
- [23] JCPDS 47-1417, International Center for diffraction Data (2000).
- [24] J. Lo, C. Hwang, T. C. Huang and R. Campbell, J. Appl. Phys. 61(8) (1987) 3520-3525.
- [25] J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Bordas, Paris 1989.

- [26] V. B. Chapman and A. J. Collins, *Thin Solid Films* 89 (1982) 243-248.
- [27] S. Queste, D. Damiani, F. Guillet, O. Ache and J. C. Soret, Université François-Rabelais, 2003, 1-3
- [28] A. Guittoum, A. Layadi, T. Kerdja, S. Lafane, S. Boutarfaia, *Eur. Phys. J. AP* (in press) 2008.
- [29] C. Stangl, P. Aigner, H. Hauser, J. Hochreiter, K. Riedling, *Third International EuroConference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM* (2000), p. 57
- [30] K. Solt, *Thin Solid Films*, 125 (1985) 251-257.

ملخص

حضرنا مساحيق $Fe_{80}Ni_{20}$ و $Fe_{50}Ni_{50}$ بطريقة السحق الميكانيكي العالي طاقة. تكوين المركبات وكذلك الخصائص الفيزيائية درسوا بدلالة زمن السحق, t , في المجال (0 إلى 50 ساعة) باستعمال تقنيات انعراج الأشعة السينية X (DRX), المجهر الإلكتروني الماسح, تحليل EDX, مطيافية مصبور و (VSM). تم تكوين الكامل للأطوار α -FeNi(cc) و γ -FeNi(cfc) بعد زمن سحق يقدر بـ 24 سا و 08 سا بالنسبة للسبائك $Fe_{80}Ni_{20}$ و $Fe_{50}Ni_{50}$ على التوالي. إذا زاد زمن السحق, زاد معه عامل البنية باتجاه قيم massif المناسبة للمركبات ونقص حجم الحبيبات إلى غاية 13 nm و 11 nm لـ $Fe_{80}Ni_{20}$ و $Fe_{50}Ni_{50}$ على التوالي. درسنا كذلك مورفولوجية المساحيق بالنسبة لمختلف مراحل تكوين السبائك باستعمال MEB. أكدت تجارب EDX النتائج المتحصل عليها عن طريق الأشعة السينية فيما يخص تطور تكوين السبائك. تحليل المطاييف مصبور, اثبت النتائج المتحصل عليها بواسطة XRD و EDX كذلك تواجد الطور البرامغناطي (cfc) الغني بالحديد والحدود الحبيبية أصبحت بدئية من اجل السبائك $Fe_{80}Ni_{20}$ و $Fe_{50}Ni_{50}$ على التوالي. بالنسبة للسبائك مغنطة التشبع والحقل القاهر الذين حسبنا من خلال منحنيات الهستيرة نوقشوا بدلالة زمن السحق. أخيرا درست السبيكة $Ni_{80}Fe_{20}$ على شكل طبقة رقيقة محضرة بـ PLD, الخصائص البنيوية والكهربائية درست بدلالة سمك الطبقة.

Résumé

Des poudres nanocristallines de $Fe_{50}Ni_{50}$ et $Fe_{80}Ni_{20}$ ont été élaborés par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire à haute énergie. La formation des composés ainsi que les propriétés physiques ont été étudiées en fonction du temps de broyage, t , (dans l'intervalle 0 jusqu'à 50 h) en utilisant les techniques de Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyse de rayons X par Dispersion d'Energie (EDX), Spectroscopie Mössbauer et Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM). La formation complète des phases γ -FeNi (cfc) et α -FeNi (cc) a été observée après un temps de broyage de 24 h et 8 h pour les alliages $Fe_{50}Ni_{50}$ et $Fe_{80}Ni_{20}$ respectivement. Lorsque la durée de broyage augmente, le paramètre de maille augmente vers les valeurs du massif correspondantes aux deux composés alors que la taille des grains diminue jusqu'à 13 nm et 11 nm pour $Fe_{50}Ni_{50}$ et $Fe_{80}Ni_{20}$ respectivement. La morphologie des poudres pour les différents stades de formation des alliages a été observée par MEB. Les expériences de cartographie des éléments Ni et Fe faites par EDX ont confirmé les résultats de la diffraction des rayons X pour ce qui est l'évolution de la formation des deux composés. L'interprétation des spectres Mössbauer, a confirmé les résultats trouvés par XRD et EDX. Aussi, la présence de la phase paramagnétique (cfc) riche en fer et les joints de grains a été mise en évidence pour les composés $Fe_{50}Ni_{50}$ et $Fe_{80}Ni_{20}$ respectivement. Pour les deux alliages, l'aimantation à saturation et le champ coercitif déterminés à partir des cycles d'hystérésis ont été discutés en fonction de la durée de broyage. Finalement, l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$ (Permalloy) a été étudié en couche mince préparée par ablation laser pulsé (PLD); les propriétés structurales et électriques ont été étudiées en fonction de l'épaisseur.

Mots clés: *alliage FeNi; Poudres nanostructurées; Diffraction X; Microscopie; Effet Mössbauer; Mesures magnétiques.*

Abstract.

Nanocrystalline $Fe_{50}Ni_{50}$ and $Fe_{80}Ni_{20}$ powders were prepared by the mechanical alloying process using planetary high-energy ball mill. The alloys formation and the different physical properties were investigated as a function of the milling time, t , (in the 0 to 50 h range) by means of the X-ray Diffraction (XRD) technique, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), Mössbauer Spectroscopy and the Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The complete formation of γ -FeNi (cfc) and α -FeNi (cc) was observed after a milling time of 24 h and 8 h for $Fe_{50}Ni_{50}$ and $Fe_{80}Ni_{20}$ respectively. When milling time increases, the lattice parameter increases towards bulk values corresponding to the two alloys while the grain size decreases to 13 nm and 11 nm for $Fe_{50}Ni_{50}$ and $Fe_{80}Ni_{20}$ respectively. Powder morphologies at different formation stages of the alloys was observed by SEM. The elemental maps of Fe and Ni done with EDX experiments, confirmed the results found by XRD about the evolution of the alloys formation. The interpretation of Mössbauer spectra, confirmed the results found by XRD and EDX. Also, the presence of iron rich paramagnetic (fcc) phase and grain boundaries were evidenced for $Fe_{50}Ni_{50}$ and $Fe_{80}Ni_{20}$ alloys respectively. For the two compounds, saturation magnetization and coercive fields derived from the hysteresis curves were discussed as a function of milling time. Finally, $Ni_{80}Fe_{20}$ alloy (Permalloy) has been studied as thin films prepared by the pulsed laser ablation (PLD) method; structural and electrical properties were investigated as a function of thickness.

Keywords: *FeNi alloy; Nanostructured powders; X-ray diffraction; Microscopy; Mössbauer effect; Magnetic measurements.*