

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département d'Aéronautique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Aéronautique

ETUDES STRUCTURALES, MAGNETIQUES ET D'ABSORPTION
MICRO-ONDES
DES ALLIAGES Fe₄₀Co₆₀ NANOSTRUCTURES
PAR MECANOSYNTHESE

Par

Zahir HAMOUDA

Devant le jury composé de :

| | | |
|-------------|------------------------------------|--------------|
| S. BOUKRAA | Professeur, U. de Blida | Président |
| M. AZZAZ | Professeur, U.S.T.H.B, Alger | Examineur |
| M. DJEBARI | Maître de Conférences, U. de Blida | Examineur |
| S. BERGHEUL | Maître de Conférences, U. de Blida | Promoteur |
| F. OTMANE | Maître Assistant. A, U.de Blida | Co-Promoteur |

Blida, janvier 2011

REMERCIEMENTS

En premier, je voudrais remercier ma famille et tous mes amis pour tout le soutien apporté pendant ces deux années et jusqu'ici. En second, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse et que j'ai peut-être oublié de mentionner ci dessous.

Je remercie mes deux directeurs de thèse, les docteurs : S. Bergheul et F. Otmane pour leurs constants support et aide dans la canalisation de mes travaux de recherche et qui ont rendu possible la réalisation de cette thèse en cotutelle entre département aéronautique de Blida, laboratoire micro-onde et Radar département de l'électronique aux niveaux de l'école militaires polytechnique de Bordj el bahri Alger et Centre de Soudage – Chéraga Alger.

Je tiens également à remercier Messieurs S. Boukraa et M. Djebari professeurs à l'Université Saad Dahleb de Blida et Monsieur M. azzaz professeur à U.S.T.H.B, Alger de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Ce travail doit beaucoup à la collaboration avec le laboratoire micro-onde et Radar département de l'électronique au niveau de l'école militaires polytechnique de Bordj el bahri en particulier avec les colonels Atrouz et Kimouche, qui a permis de réaliser des mesures de l'hyperfréquence.

Mes remerciements vont enfin au personnel du département d'aéronautique qui sans son aide et sympathie, ce travail n'aurait pas été possible.

Merci à vous tous.

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et d'absorption micro-onde de poudres $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ nanostructurées par Mécanosynthèse (broyage mécanique haute énergie) dans le but d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés. L'élaboration a été réalisée avec un broyeur planétaire. Les échantillons prélevés à différentes durées de broyage ont été caractérisés par diffraction de rayons X, Microscopie Electronique à Balayage. Après mise en forme par compaction le comportement d'échantillons massiques exposés à un champ électromagnétique (gamme GHz) a été étudié en utilisant une cavité résonante associée à un analyseur de réseaux. Les résultats obtenus par diffraction de rayons X et Microscopie Electronique à Balayage montrent que le broyage mène au bout d'une trentaine d'heures à la dissolution de la majorité des atomes de cobalt dans la matrice de fer.

L'existence des cristaux magnétiques de taille nanométrique, mène à un comportement superparamagnétique à température ambiante, et surtout une aimantation à saturation et une coercitivité importante.

Enfin, l'étude dans la gamme des hyperfréquences a montré que nos alliages à haute fréquence caractérisent par une permittivité complexe importante pour l'utilisation aéronautique.

Mots clés : Mécanosynthèse, Diffraction de Rayons X, Microscope Electronique à Balayage, Mesures Magnétiques, propriétés diélectriques.

ABSTRACT

This work is devoted to study structural's properties, magnetic and microwave of nanostructure powders of Fe₄₀Co₆₀ obtained by high energy mechanical milling that for the goal of studying the influence of conditions to have been obtained their properties, The development is carried out with in a planetary ball. The bleed samples in deferent length of milling are being characteristic by X-ray, Scanning Electron Microscopy. After putting to form by compaction the behavior of sample in electromagnetic waves (scale GHz) is being studied we use a method of resonant cavity associate with an analyzer of network. The results obtained by X-ray, Scanning Electron Microscopy .show that the milling take at the end of thirty hours in dissolution of the majority of Cobalt atoms in the matrix of Iron.

The existence of magnetic crystals of nanometric size shows very specific magnetic characteristics: superparamagnetic behaviour, saturation magnetization and an important coerc4ely.

Finally, the analysis of the microwave shows that our alloy at high frequency is an important complex permittivity for numerous applications in aeronautic.

Key words: Mechanical Grinding, X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Magnetic Measurements, dielectric properties.

TABLES DES MATIERES

| | |
|---|----|
| RESUME | |
| REMERCIEMENTS | |
| TABLE DES MATIERES | |
| LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX | |
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| | |
| CHAPITRE I : MATERIAUX NANOSTRUCTURES | 3 |
| I.1. Matériaux nanostructurés | 3 |
| I.2. Types de matériaux nanostructurés | 4 |
| I.3. Procédés d'élaboration des nanomatériaux | 5 |
| I.3.1. Elaboration par voie physique | 7 |
| I.3.2. Elaboration par voie chimique | 7 |
| I.3.2.1. Réactions en phase vapeur | 7 |
| I.3.2.2. Processus sol-gel | 8 |
| I.4. Elaboration par voie mécanique | 8 |
| I.4.1. Broyage mécanique | 8 |
| I.4.2. Broyage mécanique avec insertion de germes nanocristallins | 9 |
| I.4.3. Synthèse mécano-chimique | 9 |
| I.5. Elaboration par mécanosynthèse | 9 |
| I.5.1. Définition | 9 |
| I.5.2. Appareillage | 9 |
| I.5.2.1. Broyeur à attrition | 10 |
| I.5.2.2. Broyeur planétaire | 10 |
| I.5.2.3. Broyeur à vibration | 11 |
| I.5.3. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse | 12 |
| I.6. Types de matériaux soumis au broyage | 14 |
| I.7. Formation des phases par mécanosynthèse | 15 |
| I.8. Modélisation de la mécanosynthèse | 17 |
| I.9. Matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse | 17 |
| I.10. Paramètres de broyage utilisés | 18 |

| | |
|--|----|
| CHAPITRE 2 : ETUDE STRUCTURALE | 19 |
| 2.1. Diffraction des rayons X appliquée à l'étude des matériaux cristallins | 20 |
| 2.2. Méthode des poudres | 22 |
| 2.2.1. Principe. Formation du diagramme de diffraction | 22 |
| 2.2.2. Diffractomètre à poudre | 22 |
| 2.2.3. Choix du rayonnement | 24 |
| 2.3. Réseau cristallin | 25 |
| 2.4. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre | 26 |
| 2.4.1. Calcul des paramètres de maille | 26 |
| 2.4.2. Obtention d'informations sur la taille à partir de l'analyse des profils de raies | 26 |
| 2.4.3. Méthode de Scherrer | 30 |
| 2.4.4. Méthode de Williamson et Hall | 30 |
| 2.4.5. Méthode d'Halder-Wagner (dite encore de Langford) | 32 |
| 2.5. Caractérisation des poudres | 33 |
| 2.5.1. Acquisition des données | 34 |
| 2.5.2. Paramètres instrumentaux | 34 |
| 2.5.3. Résultats expérimentaux | 40 |
| 2.6. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage | 42 |
| 2.6.1. Images en Electrons Secondaires (mode SEI) | 42 |
| 2.6.2. Microanalyse électronique par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) | 43 |
| 2.6.3. Morphologie des poudres | 49 |
| 2.7. Mise en forme des poudres par compaction | |
| CHAPITRE 3 : PROPRIETES MAGNETIQUE | 49 |
| 3.1. Rappels sur le magnétisme | 50 |
| 3.1.1. Définitions | 50 |
| 3.2. Diamagnétisme | 51 |
| 3.3. Paramagnétisme | 52 |
| 3.3.1. La théorie de Langevin | 53 |
| 3.4. La théorie du ferromagnétisme | 53 |
| 3.4.1. Ferromagnétiques | 53 |
| 3.4.2. Loi de Curie-Weiss | 54 |
| 3.4.3. Structure de bandes des métaux de transition ferromagnétiques | 54 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.4. Les grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique | 56 |
| 3.4.4.1. Courbe d'hystérésis | 58 |
| 3.4.4.3. Interprétation du champ moléculaire | 59 |
| 3.5. Propriétés magnétiques des nanomatériaux | 59 |
| 3.5.1. Métaux et alliages métalliques | 60 |
| 3.5.2. Le système Fe-Co | 62 |
| 3.6. Mesures Magnétiques | 64 |
| 3.6.1. Cycles d'hystérésis | 65 |
| 3.6.2. Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage Fe ₄₀ Co ₆₀ | 65 |
| CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT AUX HYPERFREQUENCES | 67 |
| 4.1. Méthodes de caractérisation micro-ondes des matériaux | 70 |
| 4.2. Méthode de la cavité résonante | 71 |
| 4.2.1. Historique | 71 |
| 4.2.2. Principe | 72 |
| 4.3. Théorie des faibles perturbations | 72 |
| 4.3.1. Équations de Maxwell | 73 |
| 4.3.2. Equation générale de perturbation | 75 |
| 4.4. Partie expérimentale | 77 |
| 4.4.1. La Cavité résonante utilisée | 77 |
| 4.4.2. Liaisons hyperfréquences | 77 |
| 4.4.3. Analyseur de réseaux et corrections des mesures | 78 |
| 4.4.3. Appareillage utilisé pour la mesure des paramètres micro-ondes | 78 |
| 4.4.4. Mesure de la permittivité relative | 79 |
| 4.5. Résultats expérimentaux | 81 |
| CONCLUSION GENERALE | 88 |
| APPENDICES | |
| A. Liste des symboles et des abréviations | 90 |
| B. Propriétés chimiques du fer et cobalt | 92 |
| C. Tables et diagrammes universels des résonances de cavités coaxiales | 93 |
| D. Constante diélectrique de quelques matériaux | 101 |
| REFERENCES | 102 |

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure, d'après R.W. Siegel. | 5 |
| Figure I.2 : les approches Bottom-up et Top-down. | 6 |
| Figure I.3 : Approches "bottom-up" et "top-down" (Nanoscience & Nanotechnologies : Opportunities and uncertainties, Royal Society (2004). | 6 |
| Figure I.4 : Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécanique | 8 |
| Figure I.5 : Dessin d'un broyeur à attrition. | 10 |
| Figure I.6 : Schématisation d'un broyeur planétaire et de l'action des billes pendant le processus. | 10 |
| Figure I.7 : Broyeurs de type planétaires laboratoires travaillant en batch/séquentiel | 11 |
| Figure I.8 : Exemple de broyeur à vibration. | 12 |
| Figure I.9 : Courbes d'énergie libre pour deux éléments avec chaleur de mélange négative. | 16 |
| Figure I.10 : Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages Fe-Co. | 18 |
| Figure 2.1 : Représentation de l'organisation d'un solide idéal. | 21 |
| Figure 2.2 : Diffraction par un réseau. | 21 |
| Figure 2.3 : Principe du diffractomètre à poudre. | 24 |
| Figure 2.4 : Effet des contraintes sur la largeur et la position d'un pic de diffraction X. | 27 |
| Figure 2.5: Paramètres représentatifs d'une raie de diffraction. | 28 |
| Figure 2.6: Diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage. | 35 |
| Figure 2.7: Evolution du diffractogramme du pic 110 du fer en fonction du temps de broyage. | 35 |
| Figure 2.8: Evolution des tailles moyennes et des microdéformations des cristallites de poudres nanostructurées de fer cobalt. | 38 |
| Figure 2.9: Evolution du paramètre de maille du composé fer cobalt en fonction du temps de broyage. | 39 |
| Figure 2.10: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon. | 40 |
| Figure 2.11: Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de Microanalyse de rayons X. | 41 |
| Figure 2.12: Morphologie de la poudre non-broyée. | 43 |

| | |
|--|----|
| Figure 2.13: Structure composite des poudres broyées 2h. | 44 |
| Figure 2.14: Morphologie des poudres après 12 heures de broyage. | 45 |
| Figure 2.15: Morphologie des poudres après 24 heures de broyage. | 45 |
| Figure 2.16: Morphologie des poudres après 36 heures de broyage. | 46 |
| Figure 2.17: Morphologie des poudres après 60 heures de broyage. | 47 |
| Figure 2.18: Composition atomique moyenne des échantillons de $Fe_{40}Co_{60}$ analysés par microsonde électronique. | 48 |
| Figure 2.19: Morphologie des poudres $Fe_{40}Co_{60}$ broyée 36h obtenue par analyse EDX. | 49 |
| Figure 2.20 : Mise en forme des poudres broyées par compaction. | 53 |
| Figure 3.1 : Evolution de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique. M_s est l'aimantation spontanée. | 55 |
| Figure 3.2 : (a) Elargissement des niveaux 4s et 3d en fonction de la distance interatomique, (b) Chevauchement des densités d'états des bandes 4s et 3d. | 55 |
| Figure 3.3 : Représentation schématique de la structure de bandes des métaux de transition ferromagnétiques. | 56 |
| Figure 3.4 : Représentation schématique de la structure de bandes des métaux nobles (Cu, Ag, Au). | 57 |
| Figure 3.5 : Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. | 60 |
| Figure 3.6 : Champ coercitif des métaux et alliages métallique en fonction de la taille de grains. | 60 |
| Figure 3.7 : Diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système Fe-Co. | |
| Figure 3.8 : Variation du moment magnétique moyen du système $Fe_{1-x}Co_x$ et du moment magnétique du fer et du cobalt dans $Fe_{1-x}Co_x$ en fonction de la concentration de cobalt. | 61 |
| Figure 3.9 : Évolution du champ hyperfin du fer dans les alliages $Fe_{100-x}Co_x$ en fonction de la teneur en Co. | 62 |
| Figure 3.10 : Schéma synoptique du système de mesure. | 63 |
| Figure 3.11 : Cycles d'hystérésis à température ambiante de la poudre $Fe_{40}Co_{60}$ broyée 8 h, 12 h et 60 h. | 64 |
| Figure 3.12: Variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage de l'alliage $Fe_{40}Co_{60}$. | 65 |
| Figure 3.13: Variation de l'induction rémanente en fonction du temps de broyage de l'alliage $Fe_{40}Co_{60}$. | 65 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.1 : Propriétés requises pour un résonateur diélectrique. | 68 |
| Figure 4.2 : Spectre micro-ondes et applications. | 69 |
| Figure 4.3 : Réponse d'une cavité résonnante. | 72 |
| Figure 4.4 : Schéma de détail d'une cavité résonnante. | 77 |
| Figure 4.5 : Analyseur de réseaux (Agilent 8719ES). | 78 |
| Figure 4.6 : Appareillage de mesure des propriétés diélectrique. | 79 |
| Figure 4.7 : Position de l'échantillon dans la cavité. | 79 |
| Figure 4.8 : Les modes de résonance. | 81 |
| Figure 4.9 : Tracé des paramètres S_{ij} des mesures. | 83 |
| Figure 4.10 : Evolution de la permittivité ϵ'_r en fonction de fréquence. | 84 |
| Figure 4.11 : Evolution de la permittivité ϵ''_r en fonction de fréquence. | 85 |
| Figure 4.12 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de fréquence. | 85 |
| Figure 4.13 : Evolution de la permittivité ϵ'_r en fonction de temps de broyage. | 85 |
| Figure 4.14 : Evolution de la permittivité ϵ'_r en fonction de temps de broyage. | 86 |
| Figure C.1 : Paramètres de définition de la cavité coaxiale. | 93 |
| Figure C.2 : Diagramme un4ersel de résonance pour les 20 premiers modes de la cavité coaxiale (modes TE_{lmn} en traits pleins et modes TM_{lmn} en tirettes). | 97 |
| Figure C. 3: Solution exacte (traits pleins) et approximation du guide rectangulaire (tirets) pour les modes TM_{lmn} du résonateur coaxial. | 99 |
| Figure C.4 : Solution exacte (traits pleins) et approximation du guide rectangulaire (tirets) pour les modes TM_{l1n} du résonateur coaxial. | 100 |
| Tableau 2.1 : Fonctions analytiques définies pour les affinements lors de l'analyse des profils de raies de diffraction. La fonction Pseudo-Voigt généralement utilisée est une combinaison linéaire des fonctions de Gauss et de Lorentz. | |
| Tableau 2. 2 : Paramètres d'acquisition des diffractogrammes des poudres. | 29 |
| Tableau 2. 3: Paramètres structuraux et microstructuraux des poudres broyées obtenues. | 34 |
| Tableau D.1: Constante diélectrique ϵ_r ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$) de quelques matériaux ($\theta = 25^\circ C$, $f = 10^{10}$ Hz). | 37 |
| | 101 |

INTRODUCTION GENERALE

Dans le monde industriel et scientifique, l'augmentation de la fréquence de fonctionnement des instruments est une nécessité et un défi permanent. D'une part, les systèmes y gagnent en dynamique, d'autre part les parties magnétiques qu'ils contiennent peuvent être miniaturisées. Cette augmentation de la fréquence implique une élévation des pertes dans l'instrument, ce qui impose le développement de nouveaux composants, autant que de nouveaux matériaux.

L'avènement des nanomatériaux constitue un bras de levier majeur en matière d'innovation technologique. En aéronautique par exemple, les équipements de génie électrique et magnétique à base de nanomatériaux, en plus de leurs grandes performances, possèdent un volume et un poids très réduit. C'est un facteur déterminant dans le choix des équipements embarqués.

L'idée de cette étude est d'obtenir à terme les alliages commerciaux par mécanosynthèse et de vérifier si les propriétés d'alliage classique sont gardées à l'échelle nanométrique. En même temps, nous avons regardé si certaines propriétés nouvelles apparaissent.

La technique d'élaboration (la mécanosynthèse) a été choisie parce qu'elle permet la formation des alliages avec une taille de grain dans le domaine nanométrique, même entre éléments non miscibles normalement. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre, donc faciles à industrialiser par la métallurgie des poudres. La mécanosynthèse est une technique d'élaboration hors équilibre, par des moyens mécaniques et qui forme les alliages par déformation plastique répétée.

L'étude est structurée en quatre chapitres. Le premier présente une étude bibliographique assez générale sur les nanomatériaux et le broyage mécanique à haute énergie, puis s'intéresse aux propriétés cristallographiques et physiques du système étudié

binaire Fe-Co et l'appareillage utilisé pour la production et la caractérisation des poudres issues du broyage.

Dans le chapitre 2, nous exposons les résultats portant sur la caractérisation des poudres respectivement par diffraction de rayon X, Microscopie Electronique à Balayage ; avec un bref rappel sur les méthodes de calcul de la taille de grain et des contraintes.

Le chapitre 3 présente un bref rappel des notions de base sur le magnétisme. Les propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ sont discutées, L'évolution de l'induction magnétique en fonction du temps de broyage est étudiée. Des mesures du champ coercitif ont également été effectuées. Ces mesures servent alors pour choisir une classification des matériaux magnétiques.

Dans le chapitre 4, nous nous attacherons à étudier les méthodes de mesures des propriétés diélectriques en micro-ondes des échantillons, afin d'appliquer la méthode la plus adaptée à nos échantillons (méthode des cavités résonantes). Les pertes électriques liées à ces échantillons seront également déterminées.

CHAPITRE 1

MATERIAUX NANOSTRUCTURES

De nombreux travaux sur la synthèse et les applications technologiques des matériaux nanostructurés se sont rapidement développées au cours de ces deux dernières décennies. Cet intérêt provient de la découverte de leurs propriétés physiques, approchées par une grande variété de méthodes expérimentales [1], qui sont différentes de celles des solides de tailles conventionnelles. L'étude de leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques ont de plus démontré qu'il est possible de les maîtriser et de les diriger en contrôlant la taille des entités nanométriques les constituant et la façon dont ces constituants sont assemblés [2,3].

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons de définir dans une première partie les différentes catégories des matériaux nanostructurés en indiquant leurs modes d'élaboration correspondants, nous développerons plus particulièrement la mécanosynthèse de poudres à nano grains obtenus par broyage mécanique à haute énergie.

1.1. Matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés, variant sur une échelle de l'ordre du nanomètre, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité et sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale avec un arrangement désordonné appelée communément joint de grain dans le cas des poudres nanostructurées.

La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles des matériaux conventionnels. Ainsi la présence des joints de grains est de toute évidence un facteur important pour expliquer ces différences. Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain.

Les matériaux nanocristallins sont constitués de polycristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites dans le domaine 1 – 100 nm ou même dans une seule dimension [1, 2]. Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [3].

La structure des nanocristallins peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts et même des impuretés) [4]. Le comportement des amas de nanoparticules peut être vu comme résultant de l'interaction de ces deux types de structures : le noyau préserve des propriétés spécifiques pour les matériaux massifs, mais ces propriétés sont transmises seulement à courte distance, généralement les nanoparticules sont mono domaines. Par l'intermédiaire des interfaces, certaines interactions (par exemple l'interaction d'échange dans les particules magnétiques) sont transmises aux grains voisins qui deviennent plus ou moins corrélés dans leur comportement.

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures.

1.2. Types de matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés peuvent être classés selon différents critères : la dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Ainsi, nous avons représenté sur la figure 1.1 une classification des nanomatériaux proposée par Siegel [4].

- Des amas d'atomes (quelques milliers) jusqu'à la nanoparticule ($\sim 10^6$ atomes).
- Les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions.
- Les matériaux nanophasés ou nanocristallins tridimensionnels.

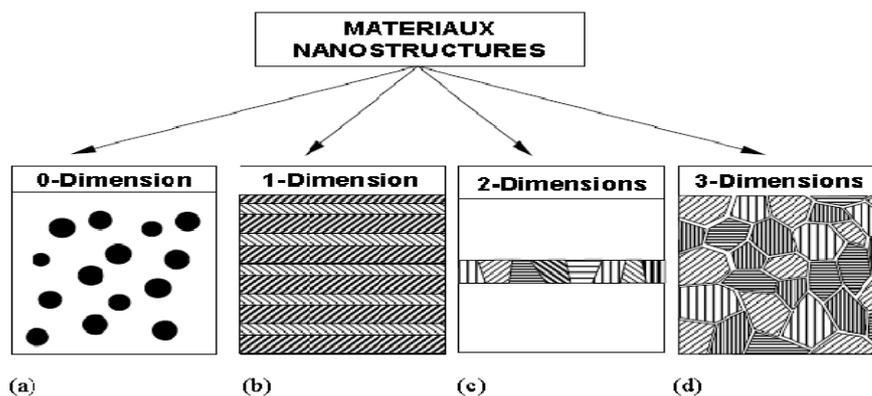


Figure 1.1 : Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure.

- (a) nanoparticules ou amas d'atomes.
- (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique.
- (c) couches simples nanostructurées.
- (d) matériaux nanocristallins ou nanostructurés à 3D.

1.3. Procédés d'élaboration de nanomatériaux

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie dite douce, techniques sol-gel par exemple, qui permettent d'accéder à des tailles de grain beaucoup plus faibles, d'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-ondes ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille.

Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- les dislocations (propriétés mécaniques).
- les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques).
- les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effet de confinement lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules). Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres.

Il existe une grande variété de techniques qui permet de synthétiser les matériaux nanostructurés. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories : une approche de haut en bas ou « top-down » et une approche de bas en haut ou « bottom-up ». La première approche consiste à miniaturiser toujours plus des structures existantes, La seconde méthode par contre consiste à bâtir des structures atome par atome ou molécule par molécule. Les diagrammes suivants (Figure 1.2, 1.3) illustrent les techniques associées à ces deux approches.

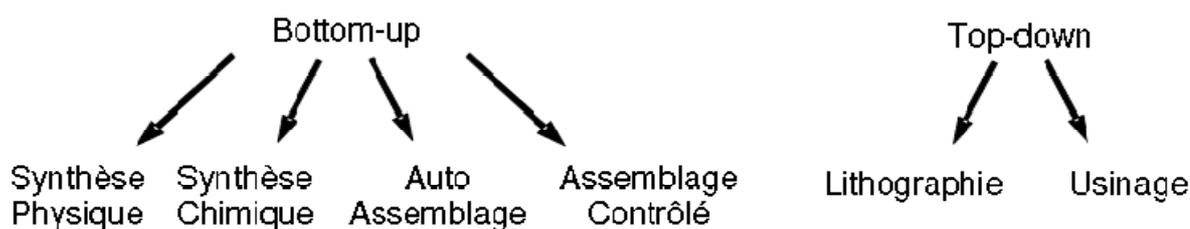


Figure 1.2: les approches Bottom-up et Top-down

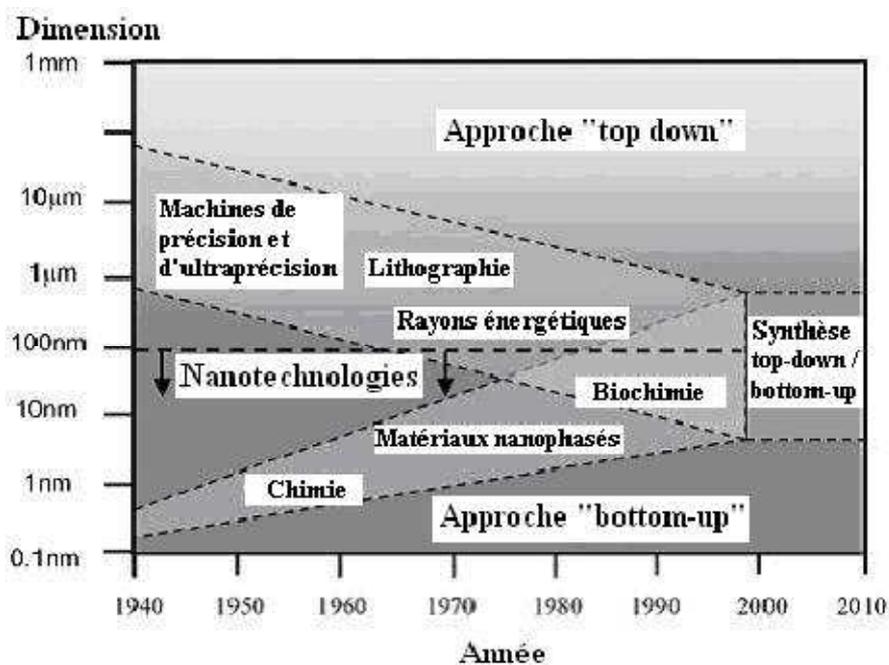


Figure 1.3: Approches "bottom-up" et "top-down".

Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer. Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par voie mécanique.

1.3.1. Elaboration par voie physique

L'élaboration des nanoparticules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophores [5].

1.3.2. Elaboration par voie chimique

Les techniques d'élaboration par voie chimique couramment utilisées sont :

1.3.2.1. Réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat [6].

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone et le diamant.

1.3.2.2. Processus sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales en agissant, comme précédemment, sur divers paramètres physico-chimiques, principalement le pH et la concentration, on provoque pour les solutions alkoxydes l'hydrolyse des alkoxydes et la constitution progressive d'un squelette d'oxyde, en quelque sorte une macromolécule unique s'étendant à l'ensemble du solide, accommodant en son sein des nanopores, et pour les solutions colloïdales de façon analogue, on constitue un enchaînement tridimensionnel des colloïdes mis en solution, avec un ensemble de pores plus irrégulier et bimodal [5].

Dans les deux cas, il s'agit d'une porosité ouverte permettant le séchage ultérieur de la structure, plus facile dans le cas des colloïdes.

1.4. Elaboration par voie mécanique

1.4.1. Broyage mécanique

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier et de la poudre. Cette poudre peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'éléments préalliés. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés (Figure 1.4). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture. Dans le cas du broyage de cuivre pur, il a été constaté que la poudre broyée est constituée de particules d'environ 2 μm de diamètre, formées de sphères creuses concentriques, et contenant des grains de taille comprise entre 10 et 100 nm.

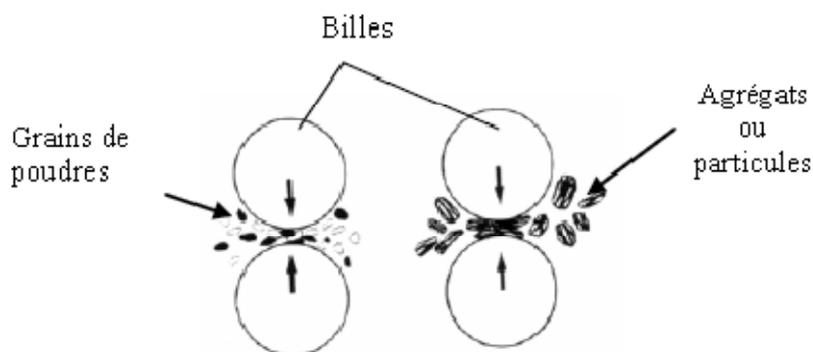


Figure 1.4: Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécanique

1.4.2. Broyage mécanique avec insertion de germes nanocristallins

Le composé intermétallique a été aussi obtenu par broyage mécanique en utilisant un mélange de germes de ce composé et de poudres élémentaires de ces composants dans une proportion correspondant au composé intermétallique. Les germes de composé utilisés ayant eux mêmes été obtenus aussi par mécanosynthèse. L'influence positive des germes sur la formation du composé intermétallique, notamment pour de petits temps de broyage, est observée. Pour de grands temps de broyage, l'influence des germes est réduite parce que le composé commence à former lui-même des germes par le broyage des poudres élémentaires

1.4.3. Synthèse mécano-chimique

Dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement par broyage mécanique dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après broyage [6].

1.5. Elaboration par mécanosynthèse

1.5.1. Définition

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse (MA, mechanical alloying en anglais) a été développé dans les années 60, par John Benjamin pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés. La technique de mécanosynthèse a un potentiel d'application assez vaste ; elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés ; c'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

1.5.2. Appareillage

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous

forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure pour éviter la contamination.

Les broyeurs peuvent être classés selon la modalité d'action sur le jarre/bille en :

- broyeur à attrition
- broyeur planétaire
- broyeur vibreur
- autres types.

1.5.2.1. Broyeur à attrition

Le broyeur à attrition est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 1.5.

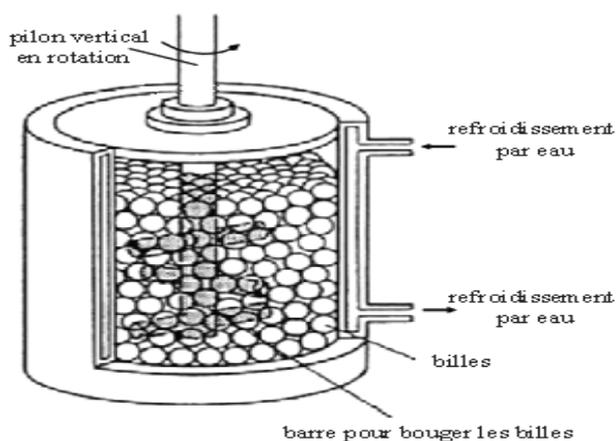


Figure 1.5 : Dessin d'un broyeur à attrition.

La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie.

1.5.2.2. Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire est composé d'un disque sur lequel sont fixées des jarres; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans les figures 1.6 et 1.7.

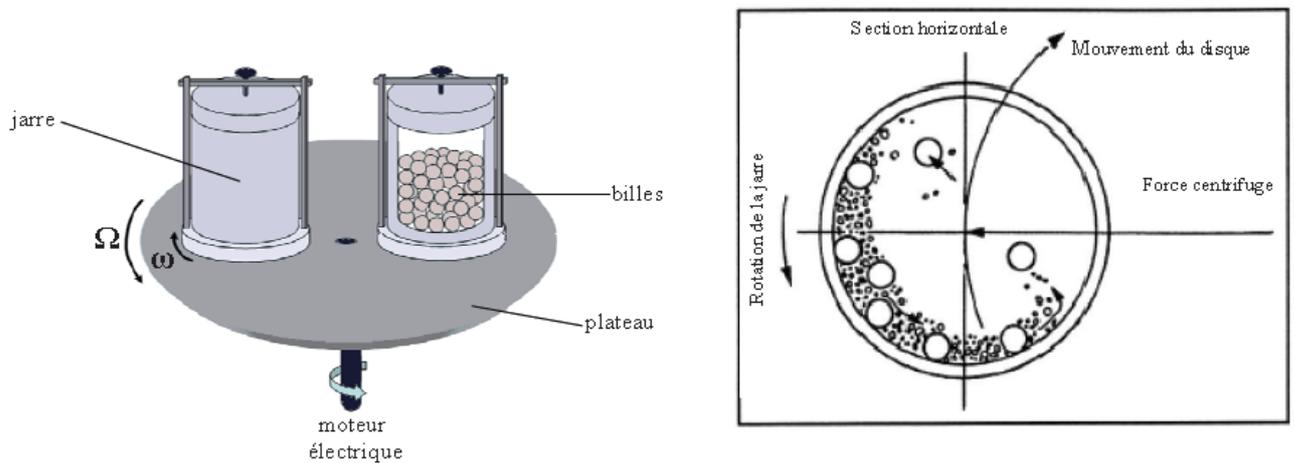


Figure 1.6 : Schématisation d'un broyeur planétaire et de l'action des billes pendant le processus.



Figure 1.7 : Broyeurs de type planétaires laboratoires travaillant en batch/séquentiel (Fritsch)

Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en direction). Ceci fait que à la fois les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et après elles volent vers l'autre coté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [7, 8].

La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 102 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un broyeur à attrition; le broyeur planétaire est un broyeur à haute énergie.

1.5.2.3. Broyeur à vibration

Le broyeur à vibration est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000). Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure I.8.

La capacité de ce type de broyeurs est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc de l'ordre des centaines de Hz. Le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés dans la mécanosynthèse.

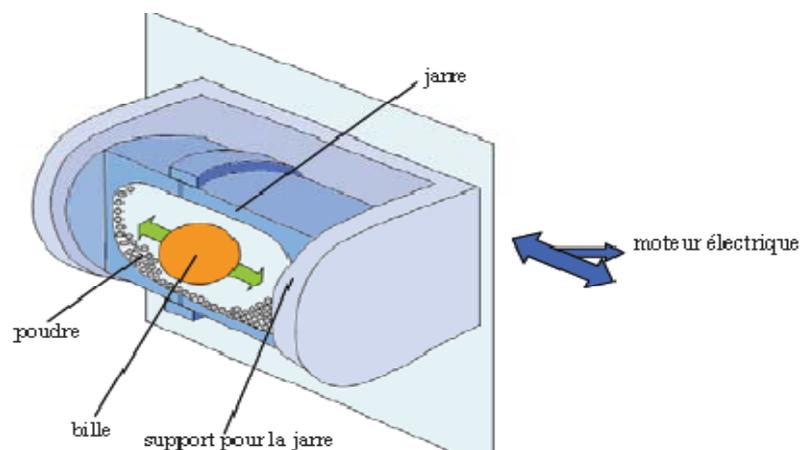


Figure 1.8 : Exemple de broyeur à vibration.

1.5.3. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

- Energie du broyeur

L'énergie du broyeur dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [16]. L'énergie du broyeur induit un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation).

- Nature des billes et des jarres

On entend par nature des billes et des jarres le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont une influence sur l'efficacité du broyage.

- Rapport masse des billes à la masse de la poudre (RBP)

Le RBP influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final.

- Degré de remplissage

Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes.

- Atmosphère

L'atmosphère dans laquelle s'effectue le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc [10, 11]. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [8]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composées organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

- Durées de broyage

La durée du broyage est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final, il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [12].

- Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses. L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [10,11].

- Température

La température du broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [10, 11]. La température varie pendant le processus de broyage; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [10].

- Contamination

La contamination est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres nous citons :

- les billes et les jarres induisent une contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [10, 11].
- la nature des poudres broyées, la dimension des particules et le type de poudre (fragile, ductile) [10].
- l'atmosphère de broyage en réaction avec la poudre broyée mène à la formation de produits indésirables.
- Les agents de contrôle du processus, généralement de produits organiques ajoutés en proportion de 1 – 5 % massique aux poudres broyées forment des produits incorporés dans le composé final [10,11]
- température de broyage.
- durées de broyage.

1.6. Types de matériaux soumis au broyage

L'élaboration d'un nouveaux composé à partir de ses éléments par broyage mécanique est fondé sur les processus de soudage et fracturation répétés assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudre entre eux et entre les billes et la paroi [10 - 12, 20]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles

des grains peuvent être attachés [22]. Quand le produit final est obtenu entre les processus de soudage et fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale de grains est probablement donnée par l'impossibilité de la propagation et nucléation des fissures dans la cristallite [23].

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits

- Système ductile – ductile

Au début, les particules s'aplatissent, et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées par la continuation du broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique [19].

- Système ductile – fragile

Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique (un vrai alliage ou un composé intermétallique) [10 - 12, 16].

- Système fragile – fragile

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique [16], mais, sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique [12] accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) [10, 11]. Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour les systèmes fragile – ductile.

1.7. Formation des phases par mécanosynthèse

Les processus de soudure et de fracture des poudres assurent l'échange de matière entre particules dans la mécanosynthèse, conduisant en final à un mélange atomique entre les atomes des éléments de départ [13]. Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion à froid (à la température ambiante) des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts et dislocations créés pendant l'action mécanique [12]. L'énergie introduite

dans les poudres peut conduire à la formation des nouvelles phases (amorphes, composés intermétalliques). La différence entre les procédés classiques et le broyage mécanique est le fait que dans ce dernier les transformations de phase ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations mécaniques et de la chaleur générée par les chocs de déformation [14].

Pour comprendre comment il est possible de former des composés intermétalliques ou des phases amorphes pour la même composition de départ [15], la Figure 1.9 présente le diagramme de phase de deux éléments avec une chaleur de mélange négative [17].

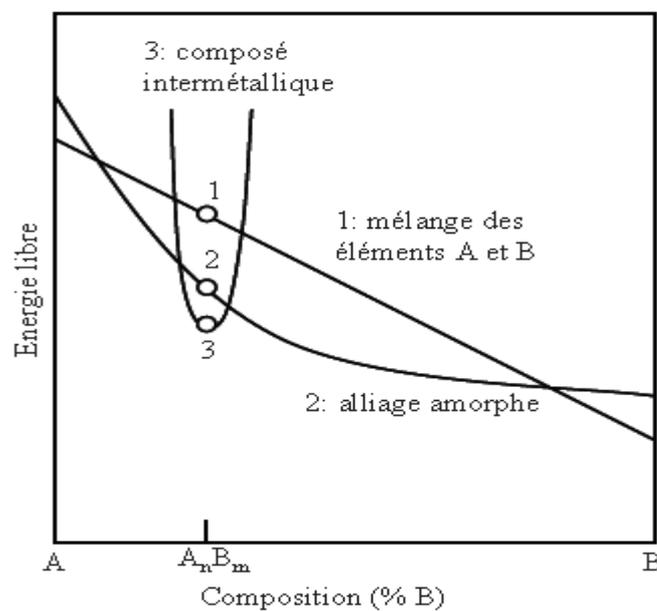


Figure I.9 : Courbes d'énergie libre pour deux éléments avec chaleur de mélange négative.

Dans des conditions d'équilibre, les poudres A et B dans la proportion m et n forment un composé intermétallique A_nB_m , après un chauffage/refroidissement à haute température. Le broyage mécanique peut changer l'énergie libre du composé et amplifier la diffusion des atomes par les interfaces et défauts créés et réduire la température d'élaboration du composé. Pour certains intermétalliques, les défauts cristallographiques et antisites introduits dans le matériau font croître l'énergie de la phase intermétallique au dessus du seuil d'énergie pour la formation de la phase amorphe et peuvent empêcher la nucléation des grains de l'intermétallique et favoriser l'apparition de la phase amorphe, qui devient stable énergétiquement [20, 24]. En plus, il a été établi que pour certains matériaux il est possible d'avoir, en fonction de l'énergie injectée, des conditions pour obtenir des

phases amorphes et des mélanges amorphes et cristallins [26, 27]. De la même manière, le broyage peut agir sur des poudres élémentaires normalement non miscibles et former des alliages.

1.8. Modélisation de la mécanosynthèse

Trouver une théorie pour la mécanosynthèse semble un des plus grands défis pour cette méthode d'élaboration des matériaux, à cause du nombre important de paramètres impliqués. La réalisation d'un modèle permettra de mieux déterminer le temps de broyage et la nature du produit final avec une énergie minimale. Il est avancé l'idée que le produit final est déterminé seulement par le pouvoir de choc transféré aux billes et à la poudre [28]. Une autre approche considère le processus de broyage en deux parties [29] :

- modélisation « locale » qui concerne les processus de collision des billes, leurs fréquences d'impact, leurs vitesses et le rapport massique entre billes et poudre. Cette approche peut caractériser l'aplatissement des poudres et leur soudage à froid.
- modélisation « globale » prenant en compte le type de broyeur, l'énergie du broyeur et le comportement global de la poudre et des billes dans la jarre. ce niveau peut déterminer l'efficacité d'un broyeur.

D'autres essais proposent trois niveaux de description du broyage mécanique : un niveau macroscopique (prenant en compte la vitesse, la fréquence, l'énergie et l'angle d'impact entre les billes et entre bille et paroi) ; un niveau mésoscopique qui considère les chocs en présence de la poudre et niveau microscopique qui compte les transformations structurales subies par la poudre pendant le processus [30].

Une corrélation entre ces trois approches semble plus correcte dans la description du processus de la mécanosynthèse.

1.9. Matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse

Une des méthodes de la production des matériaux nanocristallins est le broyage mécanique. Parmi les alliages nanocristallins obtenus par cette technique, nous pouvons citer : les alliages Fe-Co sont caractérisés par la transformation allotropique de cobalt pendant le processus de broyage et donc d'obtention des alliages. Dans le cas de l'alliage

$Fe_{50}Co_{50}$, il semble que, dans les premières étapes de broyage, deux types de solutions solides soient obtenus : une riche en fer et une autre riche en cobalt.

1.10. Mise en œuvre

Les poudres étudiées dans le chapitre 2 ont été obtenus par mécanosynthèse. Leur élaboration s'est faite dans le broyeur planétaire RETSCH PM 400 (figure I.10). Pour chaque échantillon, 10 g d'un mélange de poudres élémentaires sont placés dans des jarres en acier chromé de 80 ml. Cinq 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 13. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement. Des robinets se trouvant sur le couvercle permettent alors de réaliser un balayage d'argon. Une fois ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur.

Tous les broyages ont été effectués avec une vitesse de rotation du plateau de 360 tours par minute, par cycles de 3h. Un cycle est constitué de 1h30 de broyage suivi de 1h30 de pause, ceci afin d'éviter un échauffement des jarres trop important. Ces travaux ont été entièrement réalisés au sein du laboratoire de sciences et génie des matériaux (U.S.T.H.B).



Figure 1.10 : Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages Fe-Co.

CHAPITRE 2

ETUDE STRUCTURALE

La découverte des rayons X par Röntgen en 1895 a joué un rôle déterminant dans le développement des sciences et de la technologie modernes. La méthode de diffraction par les poudres fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [31], et indépendamment par Hull en 1917 [32], peu de temps après la découverte de la diffraction par les solides. L'interprétation des diagrammes de diffraction et le développement des applications ont immédiatement entraîné une activité importante dans cette discipline. Ainsi, dès 1917, Runge [33] publiait les fondements de l'indexation d'un diagramme, mis en pratique dans l'un des programmes modernes d'indexation automatique [34]. La technique des poudres s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil des raies de diffraction des rayons X. Des cristallographes éminents ont manifesté un intérêt pour la diffraction par les poudres dans la première de son histoire. On peut citer, dans le domaine de l'instrumentation, Guinier pour ses travaux sur l'obtention de diagrammes de diffraction avec un rayonnement purement monochromatique [35], Parrish qui contribua au développement des diffractomètres modernes de type Bragg-Brentano [36] et Wilson pour sa description mathématique des effets de la géométrie de l'instrument sur la position et la largeur des raies de diffraction [37]; Wolff généralisa les principes modernes de l'indexation d'un diagramme de diffraction et introduisit un index de qualité permettant de valider les solutions obtenues [38]; enfin, une interprétation détaillée de l'élargissement des raies de diffraction en termes de caractères morphologiques des domaines de diffraction cohérente et autres imperfections cristallines fut développée notamment par Bertaut [39] et Warren [40]. C'est vers la fin des années 60, qu'un essor nouveau de la méthode est apparu avec l'introduction par Rietveld en 1967 [41] d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons [42], la méthode s'est ensuite étendue au

domaine de la diffraction des rayons X [43]. Combinée aux progrès survenus dans les domaines de l'indexation des diagrammes de diffraction et d'une instrumentation haute résolution, voire ultra-haute résolution avec le rayonnement synchrotron [44], la voie de la détermination de structures cristallines à partir des seules données d'un diagramme de poudre a été ouverte. Après les travaux de pionnier de l'école scandinave [45], c'est dans les années 85 que l'effort dans ce domaine s'est considérablement intensifié. La méfiance initiale de certains experts de l'analyse structurale à partir d'un monocristal s'est progressivement estompée; le nombre d'exemples rapportés dans la littérature dépasse largement la centaine aujourd'hui. Cent ans après Röntgen, cet aboutissement majeur de la cristallographie des poudres s'est trouvé consacré par la tenue à Oxford, en 1995, de la première conférence internationale sur la détermination des structures cristallines à partir des données de la diffraction par la poudre [46]. Toutefois, la popularité de la méthode de Rietveld allait également faire ressortir la nécessité de maîtriser les limites de son application et de bien dominer son utilisation [47]. L'analyse microstructurale allait également trouver un nouvel essor par la combinaison des méthodes de modélisation et de la fonction de Voigt [48]. Des progrès appréciables sont également apparus dans les domaines des bases de données, dont l'initiative revient à Hanawalt, Rinn et Frevel [49], et dont le stockage des données sur disque compact réalisé par ICDD [50] facilite l'identification automatique de phases simples ou des mélanges grâce à des logiciels performants [51]. Enfin, la diffraction dépendante du temps, température ou pression a contribué à une meilleure compréhension du comportement de solides soumis à l'influence de contraintes externes. Ces dernières applications doivent beaucoup au développement des détecteurs à localisation spatiale [52]. Dans une revue détaillée récente, Langford et Louër [53] décrivent les progrès de la diffraction par les poudres au cours des deux dernières décennies.

2.1. Diffraction des rayons X appliquée à l'étude des matériaux cristallins

La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) est l'outil le plus utilisé pour analyser la structure cristalline des matériaux. Elle peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces.

Un matériau cristallin est composé d'un empilement tri périodique de mailles élémentaires, répétées par le réseau cristallin. Le solide idéal décrit figure 2.1 comporte des plans réticulaires notés (hkl) .

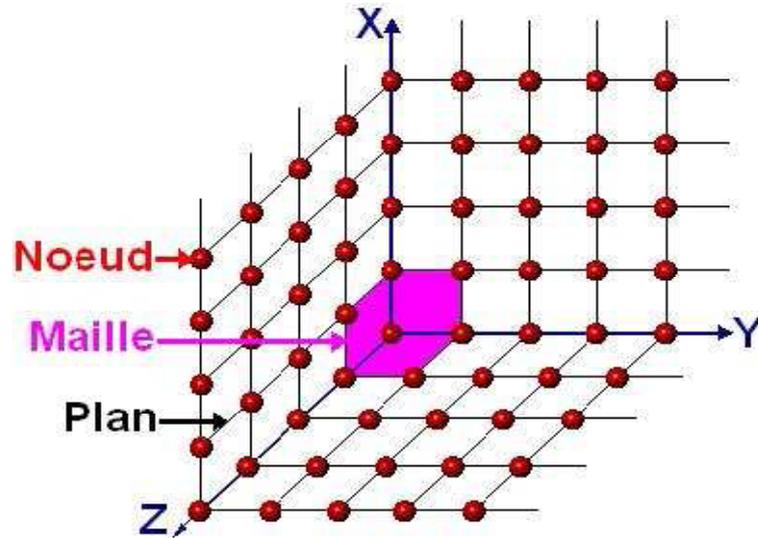


Figure 2.1 : Représentation de l'organisation d'un solide idéal.

Irradiés par le rayonnement X, une famille de plans (hkl) diffracte le rayonnement si l'angle entre le faisceau incident et la surface des plans (hkl) est égal à l'angle de Bragg θ défini par la loi de Bragg [54] :

$$2 \times d(hkl) \times \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

avec $d(hkl)$: distance inter réticulaire et λ : longueur d'onde du rayonnement X.

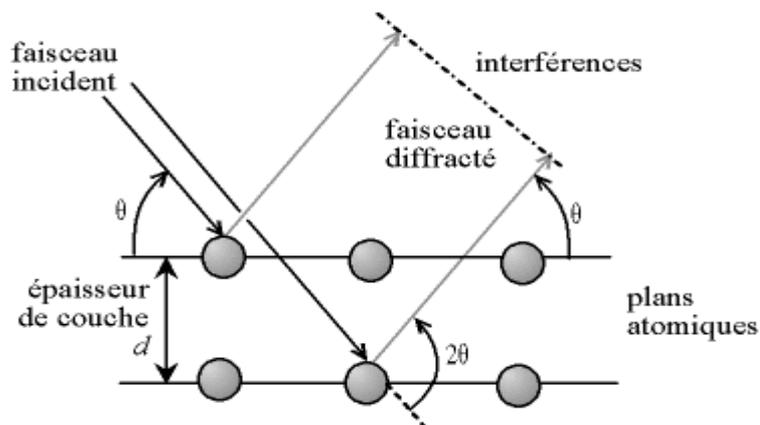


Figure 2.2 : Diffraction par un réseau.

Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixé. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ Fixé, λ variable : méthode de Laue
- λ Fixé, θ variable : - méthode du cristal tournant
- méthode des poudres

Chacune de ces trois méthodes fondamentales existe dans une version de base et sous forme de variantes plus ou moins nombreuses et plus ou moins perfectionnées.

Avec les modifications correspondantes, les techniques des rayons X peuvent également être utilisées pour la diffraction des neutrons. Cette dernière nécessite une pile nucléaire et s'est donc développée avec la physique nucléaire [55].

2.2. Méthode des poudres

2.2.1. Principe de formation du diagramme de diffraction

- Le rayonnement X monochromatique : est produit par une anticathode à numéro atomique moyen (cuivre, molybdène) excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique ; un filtre ou un monochromateur sélectionne la raie $K\alpha$.
- Echantillon polycristallin : En admettant que la partie irradiée de la préparation contienne un très grand nombre de cristallites, à désorientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présente au faisceau une famille de plans (hkl) donnée sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélectionnée d'ordre n , ce qui est exprimé par la condition de Bragg [55] :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2 \times d(hkl)} \quad (2.2)$$

2.2.2. Diffractomètre à poudre

Pour éliminer les erreurs dues au film et avoir une mesure précise de l'intensité, la meilleure solution consiste à remplacer le film par un détecteur solution utilisée dans le diffractomètre à poudre, dont la géométrie est dérivée de celle des chambres à focalisation (Figure 2.3).

a) modes de fonctionnement

- Rotation continue ($\omega, 2\omega$)

Après amplification et intégration, le signal du détecteur commande un enregistreur à vitesse de défilement réglable. On obtient ainsi un diagramme $I(2\theta)$ formé de pics correspondant aux réflexions (hkl). La position des pics en donne l'angle 2θ ; leur aire mesurée au-dessus du fond est proportionnelle à l'intensité $I(hkl)$.

- Mesure point par point

L'échantillon et détecteur avancent pas à pas (pas réglable suivant la précision désirée), à chaque point pas un compte pendant une durée constante (ou un nombre d'impulsions constant, ce qui permet d'égaliser les erreurs statistiques). On obtient une valeur précise de l'intensité diffractée $I(hkl)$ en intégrant les comptages le long d'un pic et en soustrayant l'intensité du fond continu dans le même domaine angulaire total, de part et d'autre du pic.

- Fonctionnement avec monochromateur

La diffractomètre à poudre, tout comme les chambres à focalisation, est particulièrement adapté pour travailler avec un monochromateur focalisation en S. ce montage ne supprime pas le fond continu du à une éventuelle excitation de la fluorescence X de l'échantillon par le rayonnement incident (Fe ou Co et rayonnement Cu-K α); grâce à la conception du diffractomètre, il est possible d'employer un monochromateur arrière place entre l'échantillon et le détecteur, supprimant le rayonnement de fluorescence.

Si on utilise un détecteur donnant un signal proportionnel à l'énergie des photons, le discriminateur d'énergie permet de travailler dans de bonnes conditions, en rayonnement simplement filtré par discontinuité d'absorption [55].

b) Echantillon

Comme pour la chambre à focalisation, il faut une quantité de substance assez importante, mais la préparation est plus facile, un plan de référence bien défini étant suffisant. Pour la plupart des solides polycristallisés, une coupe plane peut être directement utilisée (métal, roche ou céramique). à partir d'une poudre, l'échantillon peut être préparé par sédimentation ou par étalement sur une lame plane de verre ou de métal.

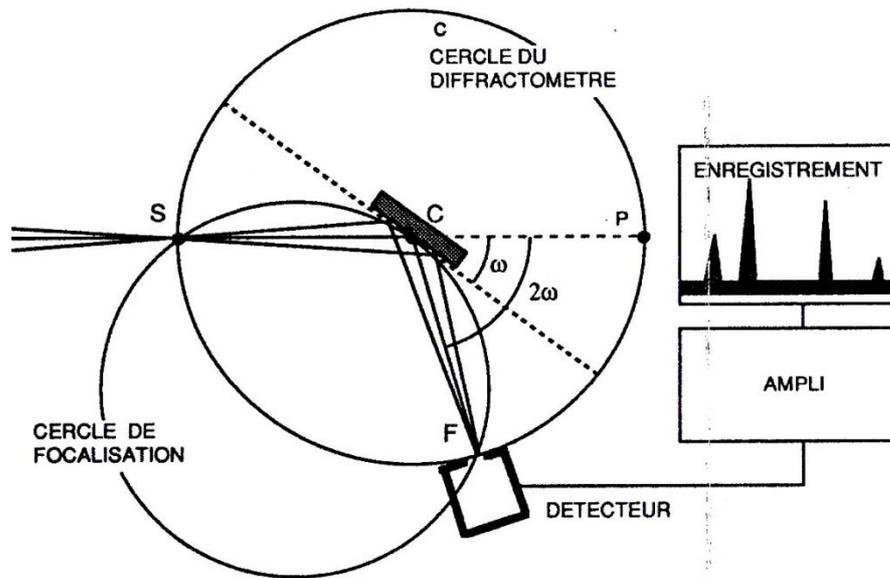


Figure 2. 3 : Principe du diffractomètre a poudre.

c) perfectionnement

Les détecteurs à localisation unidimensionnelle permettent de concevoir un diffractomètre à poudre sans mouvement du détecteur. L'enregistrement instantané de l'ensemble du diagramme $I(2\theta)$ permet des études de cinétique. Il facilite également l'identification rapide d'espèces cristallines par la méthode ASTM (American Society for Testing Materials)

Les diffractomètres modernes sont généralement associés à un ordinateur. Des logiciels spécialisés assurent entre autre le pilotage de l'appareil, la mise en mémoire et la gestion des diagrammes, la détermination des centres de gravité des pics, leur largeur mi-hauteur et leur surface la soustraction du bruit de fond le lissage de spectre, la suppression de la contribution de $K\alpha_2$, et la déconvolution de pics composites [55].

2.2.3. Choix du rayonnement

Le choix de la longueur d'onde, donc de l'anticathode, dépend des informations recherchées et de la nature de l'échantillon. Pour une bonne précision de mesures des paramètres. une grande dispersion angulaire, donc un rayonnement de grande longueur d'onde ($Cr\text{-}k\alpha$, $2,29\text{Å}$ ou $Cu\text{-}k\alpha$, $1,54\text{Å}$). on utilise un rayonnement mou pour obtenir le diagramme d'une couche superficielle d'un matériau à l'aide d'un diffractomètre.

Pour la détermination des structures, il faut le plus d'informations possibles sur l'espace réciproque de diffraction à l'intérieur de la sphère de résolution, donc le plus de réflexion possible on utilise un rayonnement X dur (Mo-k α , 0,71Å⁰).

Lorsque l'échantillon contient un élément relativement lourds, il faut éviter d'utiliser comme anticathode un élément de numéro atomique juste supérieur, pour éviter une intense fluorescence X à moins employer un diffractomètre avec monochromateur arrière [55].

2.3. Réseau cristallin

Le diagramme de poudre étant produit par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ connue avec précision, il contient théoriquement toutes les informations nécessaires pour déterminer la maille du réseau, en utilisant λ comme étalon de longueur.

A un réseau direct donné correspond une seule liste d_m et inversement. le problème général est de déterminer le réseau direct connaissant la liste des équidistances des plans et leurs sous-multiples, rangés dans un ordre décroissant. Cela équivaut à faire correspondre à chaque valeur d_m les indices hkl de la réflexion correspondante.

On peut faire un raisonnement équivalent par le réseau réciproque : connaissant la longueur des vecteurs réciproques $d_m^* = \frac{1}{d_m} = \frac{1}{d_{hkl}}$, déterminer le réseau réciproque correspondant. le raisonnement par le réseau réciproque est plus commode dans son écriture ; il est adapté ici, bien que pour les systèmes à symétrie élevée (système cubique, système à axe principal), l'usage soit plutôt d'utiliser par le réseau direct. On peut définir des formes quadratiques correspondant les systèmes cristallins.

$$Q(hkl) = \frac{n^2}{[d(hkl)]^2} = [d^*(hkl)]^2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.3)$$

La forme quadratique représente les longueurs des vecteurs du réseau réciproque par leurs carrés [55].

2.4. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I = f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal.

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres donne des diffractogrammes qui contiennent principalement trois types d'informations :

- La position des raies qui permet de remonter à la nature de la phase cristalline et aux paramètres de maille.
- La forme des raies qui contient des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure.
- L'intensité relative des raies qui permet de remonter à des informations structurales.

2.4.1. Calcul des paramètres de maille

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 moyens ; le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics d_{hkl} par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4)$$

On peut donc calculer pour chaque pic de diffraction le paramètre de maille correspondant. Est déduit par la suite un paramètre de maille moyen [55].

2.4.2. Obtention d'informations sur la taille à partir de l'analyse des profils de raies

Lorsque l'on étudie des matériaux nanocristallins, on observe un élargissement des pics de diffraction qui est dû à la taille nanométrique des grains diffractants. Il existe toutefois une autre source d'élargissement. En effet, les contraintes internes peuvent également, comme le montre la figure 2.4, induire une modification de la forme ou/et des déplacements des pics de diffraction.

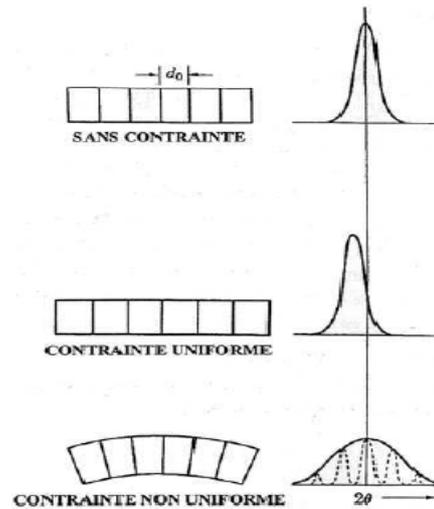


Figure 2.4 : Effet des contraintes sur la largeur et la position d'un pic de diffraction X.

Le but de l'analyse des profils de raies est d'obtenir des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de micro-distorsions. Cinq paramètres sont communément admis comme représentatifs d'une raie de diffraction ; il s'agit de :

- la position $2\theta_0$;
- l'intensité maximale I_{\max} ;
- la largeur à mi-hauteur notée $\omega = 2\theta_2 - 2\theta_1$;
- la largeur intégrale notée $\beta = \frac{\int I(2\theta)d(2\theta)}{I_{\max}}$
- facteur de forme noté $\varphi = \frac{\omega}{\beta}$

La figure 2.5 résume tous ces paramètres de manière visuelle. Une des méthodes utilisées pour obtenir ces paramètres repose sur la minimisation des écarts entre le profil expérimental de la raie de diffraction et un profil "théorique" issu d'une fonction mathématique. La largeur des pics de diffraction peut être telle que les contributions individuelles des réflexions peuvent disparaître par chevauchement des raies. Les effets convolués de l'instrumentation et des phénomènes microstructuraux en sont la cause principale. L'élargissement propre (provenant uniquement du matériau) a pour origine les effets de taille des grains monocristallins et les effets de micro-distorsions du réseau.

L'effet de taille provient du fait que les cristaux ont des dimensions finies. Par conséquent, la périodicité du réseau dans les trois directions dimensionnelles n'est plus respectée. La distribution en intensité s'éloigne donc d'une répartition de type Dirac.

Les effets de micro-distorsions correspondent aux variations de la distance inter-réticulaire induites par la présence de défauts. Plusieurs types de défauts peuvent être responsables de la distribution en intensité : les dislocations, les fautes d'empilements, les plans de macles ou les défauts ponctuels (lacunes, ...).

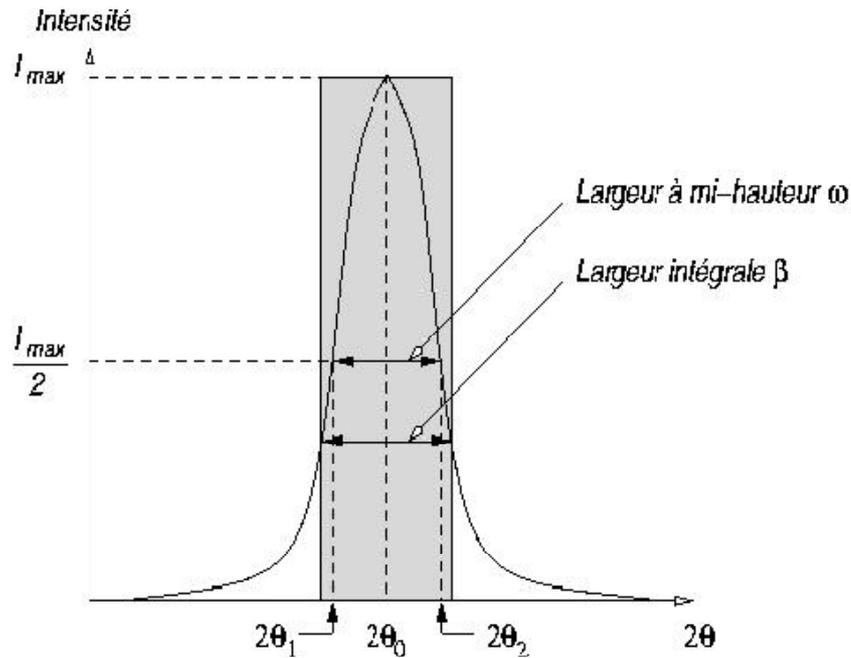


Figure 2.5: Paramètres représentatifs d'une raie de diffraction.

L'élargissement observé expérimentalement sur les raies de diffraction est donc relié au produit de convolution suivant :

$$L_{\text{exp}} = f_{\text{taille}} * f_{\text{micro-distorsions}} * g_{\text{instrument}} \quad (2.5)$$

Déterminer la microstructure ou la taille d'un matériau à partir des diagrammes de diffraction nécessite de déconvoluer la relation (2.5). Deux méthodes principales, issues de considérations simplificatrices, peuvent être utilisées : la méthode de Williamson et Hall et la méthode de Langford. Elles permettent de travailler directement avec les largeurs intégrales propres à l'échantillon. Les fonctions mathématiques "théoriques" utilisées pour atteindre ces données sont récapitulées dans le tableau 2, 1.

| Fonction | Expression | Paramètres | Valeur caractéristique |
|------------------|---|-------------------|---|
| Gauss | $I = I_0 e^{-\frac{\pi (2\theta - 2\theta_0)^2}{\beta_G^2}}$ | β_G | $\varphi = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} = 0,94$ |
| Lorentz (cauchy) | $I = I_0 \frac{1}{1 + \frac{\pi (2\theta - 2\theta_0)^2}{\beta_L^2}}$ | β_L | $\varphi = \frac{2}{\pi} = 0,64$ |
| Pseudo-voigt | $I = I_0 (\eta L + (1 - \eta)G)$ | β et η | |

Tableau 2.1 : Fonctions analytiques définies pour les affinements lors de l'analyse des profils de raies de diffraction. La fonction Pseudo-Voigt généralement utilisée est une combinaison linéaire des fonctions de Gauss et de Lorentz [56].

Une fois l'affinement des raies expérimentales achevé, nous disposons de la largeur intégrale β_{exp} . L'analyse de la courbe de résolution instrumentale à l'aide d'un matériau de référence fournit les largeurs instrumentales β_{inst} . Pour remonter au profil vrai de la raie de diffraction, il faut alors déconvoluer le profil expérimental du profil instrumental. Avant analyse, les largeurs intégrales doivent donc être corrigées de l'aberration instrumentale. La méthode repose sur la relation de correction parabolique proposée par Wagner et Aqua [57] et formulée su4ant :

$$\beta_{\text{vrai}} = \beta_{\text{exp}} \left(1 - \left(\frac{\beta_{\text{inst}}}{\beta_{\text{exp}}} \right)^2 \right) \quad (2.6)$$

Où β_{vrai} est la largeur intégrale corrigée de l'aberration provoquée par l'instrument.

Disposant d'une largeur intégrale corrigée pour chaque raie de diffraction, il est possible d'obtenir des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de micro-distorsions. L'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes qui vont être décrites repose sur le choix de la fonction analytique employée lors de l'affinement des profils.

2.4.3. Méthode de Scherrer

Il existe différentes formules pour déterminer la taille des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Les formules les plus utilisées sont la formule de Scherrer qui s'applique lorsqu'il n'y a pas de contraintes et la formule de Williamson-Hall, plus compliquée, et qui s'applique dans le cas où il existe des contraintes au sein des grains. La formule de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé car les contraintes sont négligées, de la taille des grains diffractants. Le diamètre moyen D des grains diffractants est donné par la formule suivante :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.7)$$

D : la longueur de cohérence, en Å des cristallites suivant la direction hkl correspondante,
 k : Facteur de forme (rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic «typique») ; il vaut 1 (0,89) si on utilise la largeur intégrale (la largeur à mi-hauteur),

λ : La longueur d'onde du tube utilisé (ici anticathode au cuivre, $\lambda = 1,54$ Å),

β : La largeur intégrale (Langford 1992),

θ : La position angulaire du pic considéré.

La taille des grains est estimée à partir de la longueur de cohérence. En réalité, la longueur de cohérence est inférieure ou égale à la taille des grains.

L'élargissement intrinsèque d'un pic de diffraction est calculé à partir de sa largeur à mi-hauteur B et de l'élargissement instrumental b du diffractomètre.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2.8)$$

2.4.4. Méthode de Williamson et Hall

Cette méthode repose sur l'hypothèse d'un affinement des profils des raies de diffraction par une fonction de Lorentz (Cauchy) [58]. Ceci permet d'appliquer la loi d'additivité des largeurs intégrales. Ainsi, la largeur intégrale vraie β_{vrai} peut se décomposer sous la forme de la somme directe suivante :

$$\beta_{vrai} = \beta_s + \beta_d \quad (2.9)$$

Avec β_s et β_d les largeurs intégrales d'une raie (hkl) respectivement dans le cas d'un effet de taille seul et dans le cas d'un effet de distorsions de réseau seul.

La relation reliant β_s à la dimension apparente ε_s des cristallites perpendiculairement à la famille de plan (hkl) est estimée dans la méthode Williamson et Hall à partir de la différentiation de la loi de Bragg [56] :

$$\beta_s = \frac{\lambda}{\varepsilon_s \cos \theta} \quad (2.10)$$

où λ est la longueur du rayonnement incident, et θ l'angle d'incidence.

Pour la largeur intégrale des raies β_d due uniquement aux effets de distorsions du réseau, la dérivée de la loi de Bragg conduit à [56] :

$$\beta_d = 2\varepsilon_d \tan \theta \quad (2.11)$$

où ε_d est le taux moyen apparent de micro-distorsions du réseau dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl) .

En réunissant les relations (2.15) et (2.16) dans l'équation de décomposition (2.14), on obtient la forme suivante :

$$\beta_{vrai} = \frac{\lambda}{\varepsilon_s \cos \theta} + 2\varepsilon_d \tan \theta \quad (2.12)$$

En multipliant cette dernière relation par $\frac{\cos \theta}{\lambda}$, c'est-à-dire en passant en coordonnées réciproques, et en posant que $2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ équivaut à la distance inter-réticulaire en coordonnées réduites d^* , la formulation obtenue est appelée relation de Williamson et Hall [59] :

$$\beta_{vrai}^* = \frac{1}{\varepsilon_s} + \varepsilon_d d^* \quad (2.13)$$

Les valeurs de largeur intégrale vraie β_{vrai}^* pour diverses raies harmoniques sont reportées dans un système de coordonnées (β^*, d^*) . S'il y a alignement des points pour les raies harmoniques alors l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la taille des domaines cohérents de diffraction $(\frac{1}{\varepsilon_s})$ et la pente permet l'évaluation du taux moyen de micro-distorsion du réseau (ε_d).

2.4.5. Méthode de Halder-Wagner (dite encore de Langford)

Cette méthode trouve son application lorsque les profils des fonctions analytiques utilisées sont de type Voigt ou Pseudo-Voigt. Le fait d'utiliser une convolution de fonction lorentzienne et gaussienne (ou une combinaison linéaire dans le cas des Pseudo-Voigt) interdit la décomposition des largeurs intégrales vraies β_{vrai} en une somme directe de deux composantes reliées à la taille et aux distorsions. N.C. Halder et C.N.J. Wagner [57] ont montré qu'une approximation de la largeur intégrale pour une fonction de Voigt (ou Pseudo-Voigt) était donné par :

$$\beta_{vrai}^2 = \beta_L \beta_{vrai} + \beta_G^2 \quad (2.14)$$

Où β_L et β_G sont respectivement les largeurs intégrales lorentzienne et gaussienne. Les hypothèses développées sur les effets des contributions microstructurales suivent une convention généralement admise, c'est-à-dire que les effets de taille produisent un élargissement de type lorentzien et les micro-distorsions une dispersion gaussienne des raies de diffraction [58].

Il est alors possible d'écrire que la composante lorentzienne vaut :

$$\beta_L = \frac{1}{\varepsilon_s} \quad (2.15)$$

Où ε_s est la taille apparente des cristallites perpendiculairement à la famille de plan (hkl).

La composante gaussienne, quant à elle, s'exprime par :

$$\beta_G = \varepsilon_d \frac{d^*}{2} \quad (2.16)$$

Où ε_d est un facteur dépendant du taux moyen apparent de micro-distorsions du réseau dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl) et d^* la dimension inter-réticulaire en coordonnées réduites.

A l'aide des relations (2.15) et (2.16), la décomposition de la largeur intégrale 2.14 prend en coordonnées réciproques la forme suivante selon J.I. Langford [60] :

$$\left(\frac{\beta_{vrai}^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{\varepsilon_s} \left(\frac{\beta_{vrai}^*}{d^{*2}} \right) + \left(\frac{\varepsilon_d}{2} \right)^2 \quad (2.17)$$

Ainsi l'ordonnée à l'origine de la courbe tracée suivant $\left(\frac{\beta_{\text{vrai}}^*}{d^*}\right)^2$ en fonction de $\left(\frac{\beta_{\text{vrai}}^*}{d^{*2}}\right)$

donne la valeur moyenne des micro-distorsions ε_d du réseau tandis que la pente fournit une information inverse sur la taille moyenne ε_s des domaines cohérents de diffraction.

Ce modèle n'est valable que si le facteur de forme de la fonction Voigt est compris entre 0,6366 et 0,9394. Toutefois, l'utilisation de la fonction analytique Pseudo-Voigt permet d'élargir cette gamme puisqu'il s'agit alors non plus d'une convolution mais d'une combinaison linéaire de fonctions de Gauss et de Lorentz. L'utilisation de cette méthode devient alors possible, sans une trop grande approximation, pour des facteurs de forme inférieurs à 0,6366.

L'utilisation de la méthode de Williamson et Hall ou de la méthode de Langford conduit à l'obtention d'un facteur ε_s exprimant la taille des domaines cohérents de diffraction. Dans l'hypothèse de cristallites de forme sphérique, la taille réelle de ceux-ci peut être obtenue par multiplication de ε_s par un facteur correctif d'une valeur de $\frac{4}{3}$. Par ailleurs, suivant le modèle de contrainte utilisée [57], le taux réel de micro-distorsions η peut être obtenu par la relation :

$$\eta = \frac{\varepsilon_d}{2\sqrt{2\pi}} \cong \frac{\varepsilon_d}{5} \quad (2.18)$$

2.5. Caractérisation des poudres

2.5.1. Acquisition des données

Les diffractogrammes des poudres élaborées ont été obtenus sur un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE ; disponibles au Laboratoire de Physico-chimie des matériaux à l'Université Mouloud Mammeri (UMMTO) de Tizi Ouzou, fonctionnant en géométrie horizontale dans une configuration de $\Omega = 2\theta$. Une longueur d'onde de $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de $40^\circ < 2\theta < 100^\circ$, 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, largeur et le profil des raies. Dans le tableau ci-dessous, sont indiqués les paramètres d'acquisition. Pour chaque acquisition, une même quantité de poudre est utilisée dans la coupole de diffraction.

| | |
|---|----------|
| Longueur d'onde ($\lambda_{CuK\alpha}$) | 1.540598 |
| Masque primaire | 1 mm |
| 2 θ initial | 40° |
| 2 θ final | 100° |
| Pas (en 2 θ) | 0.02° |
| Nombre de points | 3001 |

Tableau 2.2 : Paramètres d'acquisition des diffractogrammes des poudres.

2.5.2. Paramètres instrumentaux

La mesure du profil instrumental nécessite l'emploi d'un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes :

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

L'échantillon de référence utilisé est le LaB₆.

2.5.3. Résultats expérimentaux

Les différents diffractogrammes des poudres de (Fe-Co) broyées (2h, 8h, 12h, 36h, 60h) sont représentés Figure 2.6. Chaque diffractogramme est arbitrairement décalé verticalement pour permettre une bonne observation. On constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage et une conservation de la plupart des pics avant et après le broyage de la phase cubique centré. Une analyse minutieuse des raies montre une diminution progressive de l'intensité des différentes raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées.

En même temps, il est observé un déplacement des pics vers des faibles angles de Bragg Figure 2.7. Le déplacement vers les faibles angles est dû à la formation du composé intermétallique (les réflexions Bragg de FeCo se trouvent à plus petits angles que celles de Fe), et, également, à l'introduction par broyage des contraintes du premier ordre. Les nouvelles positions des pics après 8 heures de broyage se situent à des angles plus faibles que les positions du FeCo obtenues classiquement par fusion.

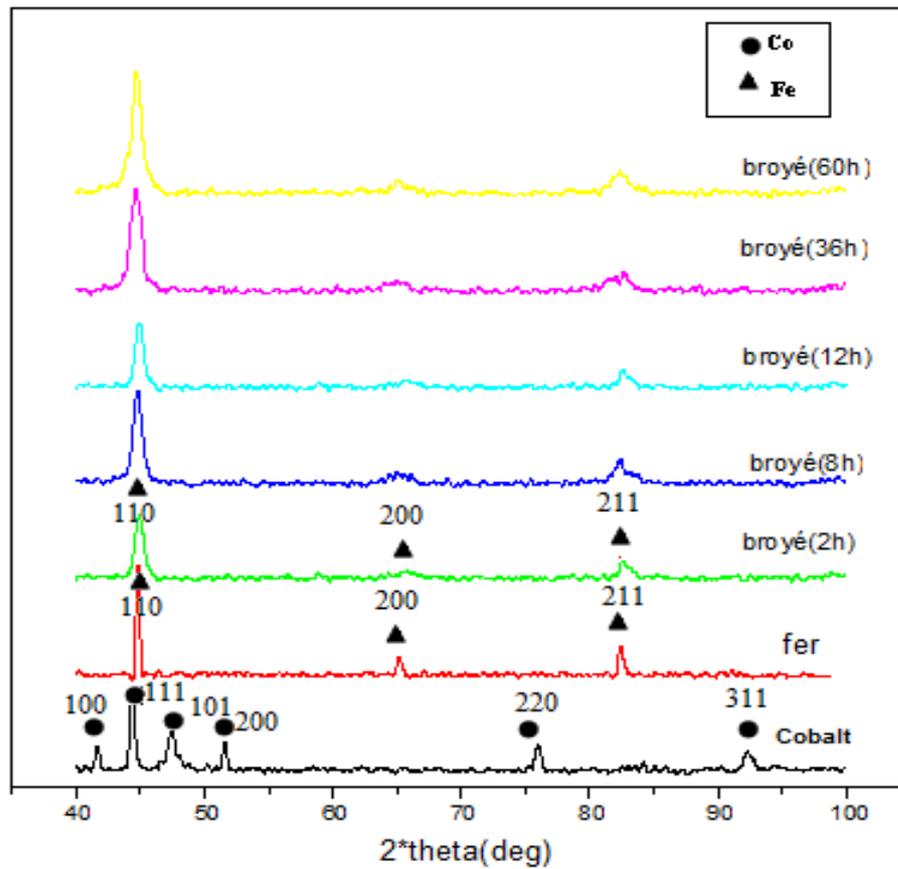


Figure 2.6: Diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage.

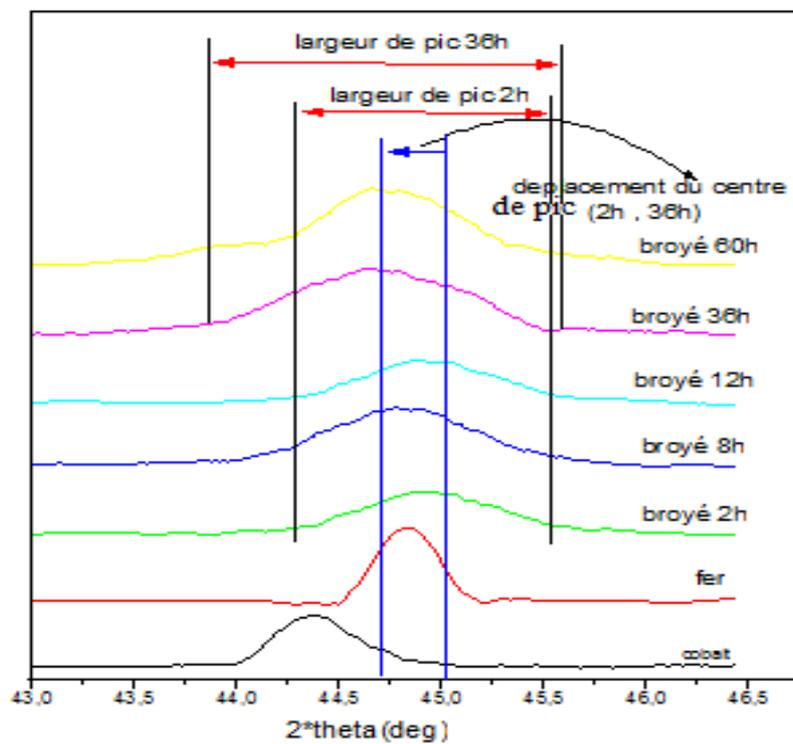


Figure 2.7: Evolution du diffractogramme du pic 110 du fer en fonction du temps de broyage.

La nouvelle position des pics se situe à plus petit angle que celle caractéristique de FeCo, cela résulte des contraintes de premier ordre introduites par broyage. Les contraintes de premier ordre agissent au niveau macroscopique (quelques grains) et modifient le paramètre de maille (l'élargissement du paramètre de maille est envisagé par broyage). L'effet des contraintes de premier ordre sur le diffractogramme est le déplacement des pics vers les petits angles.

Pour illustrer le déplacement des pics pendant le broyage, l'évolution de la position du pic (110) du Fer est montrée dans la Figure 2.7. Pour apprécier le déplacement du pic, un agrandissement de l'intervalle angulaire qui lui correspond dans les diffractogrammes est montré dans la Figure 2.6.

L'élargissement des pics est l'effet de la diminution de la taille des particules, de l'introduction des contraintes de deuxième ordre et de la superposition des pics de FeCo avec les pics de Fer au cours de la formation.

L'augmentation est prévue parce que, avec la continuation du broyage et la formation du composé intermétallique, plus de défauts sont introduits dans la structure des poudres. Ces défauts favorisent l'obtention du composé à la fin du broyage

Nous avons étendu les diffractogrammes correspondants à toutes les durées de broyages (2h, 8h, 12h, 36h, 60h) afin de tirer l'évolution des paramètres structuraux. Sur les figures suivantes nous avons représenté l'évolution de la taille des grains et les microcontraintes en fonction du temps de broyage. On observe deux grandes parties sur ces deux courbes. Au début du broyage, la taille des grains décroît rapidement tandis que les microcontraintes augmentent. A partir de 12 heures de broyage, on observe une faible évolution (plateau) des deux courbes. En général lors d'un broyage la taille des grains tend vers une taille limite caractéristique fonction des propriétés physiques du matériau. Après 60 h de broyage la taille moyenne des grains est d'environ (14 nm).

Dans le Tableau 2.3, nous avons regroupé les paramètres structuraux et microstructuraux obtenus sur les différents temps de broyage. On constate une augmentation du paramètre de maille passant de 2.851 à 2.868Å. Cette augmentation se traduit sur la Figure 2.7 par un décalage du pic vers les bas angles. Une observation minutieuse permet d'affirmer que le broyage n'a pas eu pour effet d'opérer une transition de phase.

L'analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de réseau du composé étudié. La valeur du paramètre de réseau augmente continuellement avec le temps de broyage ; il a la valeur de 2,851Å⁰ pour 2 heures de broyage. L'augmentation du paramètre de maille a comme explication le fait que, dans les premières étapes, le composé commence à se former et à croître dans l'échantillon. Egalement dans la nouvelle quantité formée, des défauts sont introduits par broyage. Une fois le composé formé, le paramètre de réseau augmente légèrement avec la continuation du broyage à cause de contraintes et des défauts introduits dans la maille. L'évolution du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage, calculée par l'analyse des diffractogrammes de diffraction des rayons X, est montrée dans la Figure 2.9.

| Temps(Heures) | Paramètre de maille(Å ⁰) | Taille des grains (nm) | Taux de microdéformation(%) |
|---------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| 02 | 2,851 | 17,756 | 0,57 |
| 08 | 2,857 | 16,568 | 0,59 |
| 12 | 2,861 | 15,809 | 0,60 |
| 36 | 2,867 | 15,138 | 0,61 |
| 60 | 2,868 | 14,204 | 0,62 |

Tableau 2. 3 : Paramètres structuraux et microstructuraux des poudres broyées obtenues

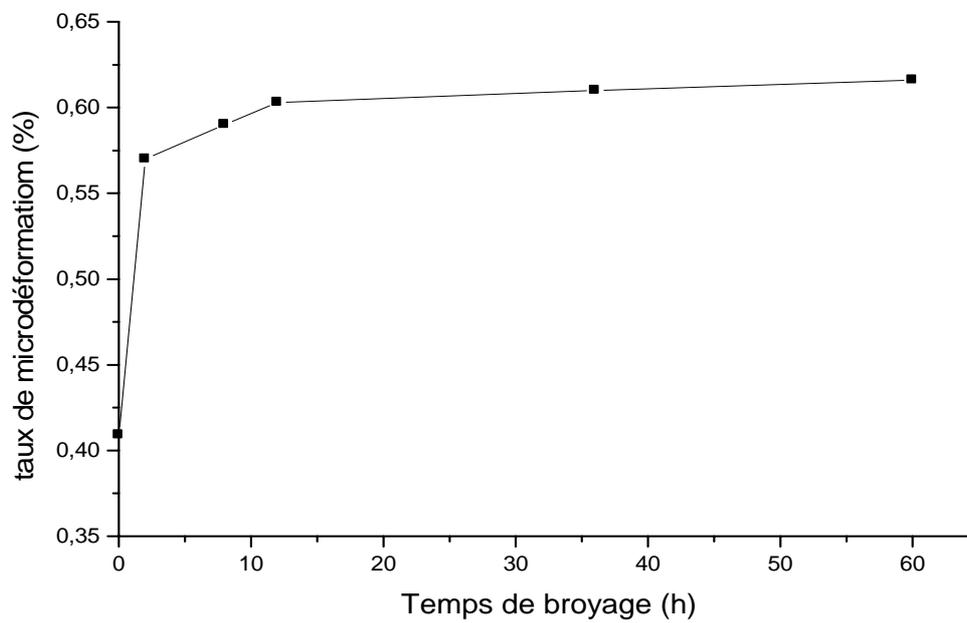
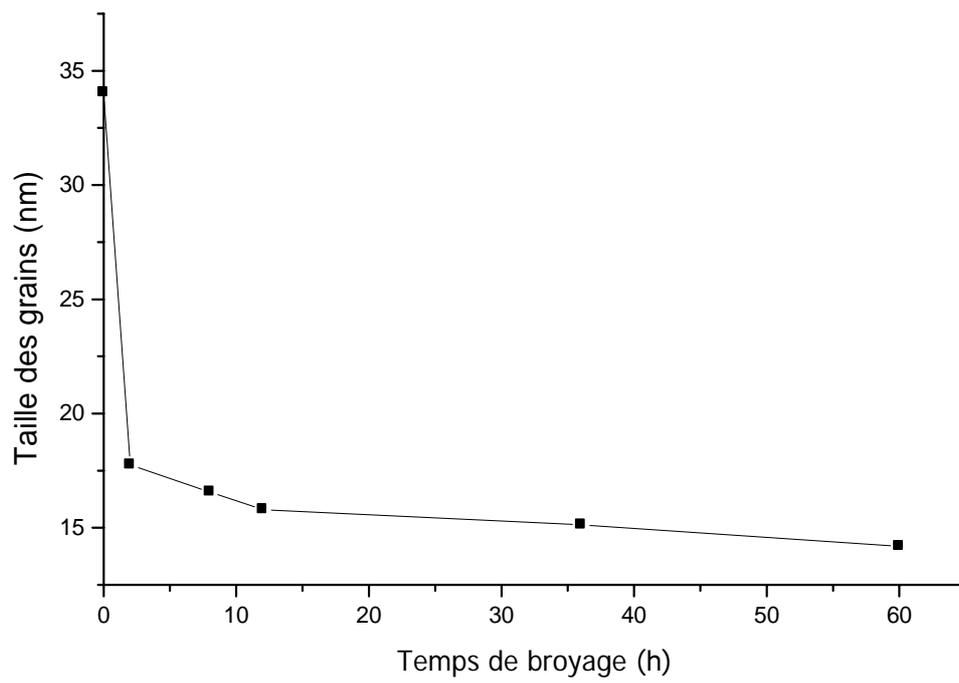


Figure 2.8: Evolution des tailles moyennes et des microdéformations des cristallites de poudres nanostructurées de fer cobalt.

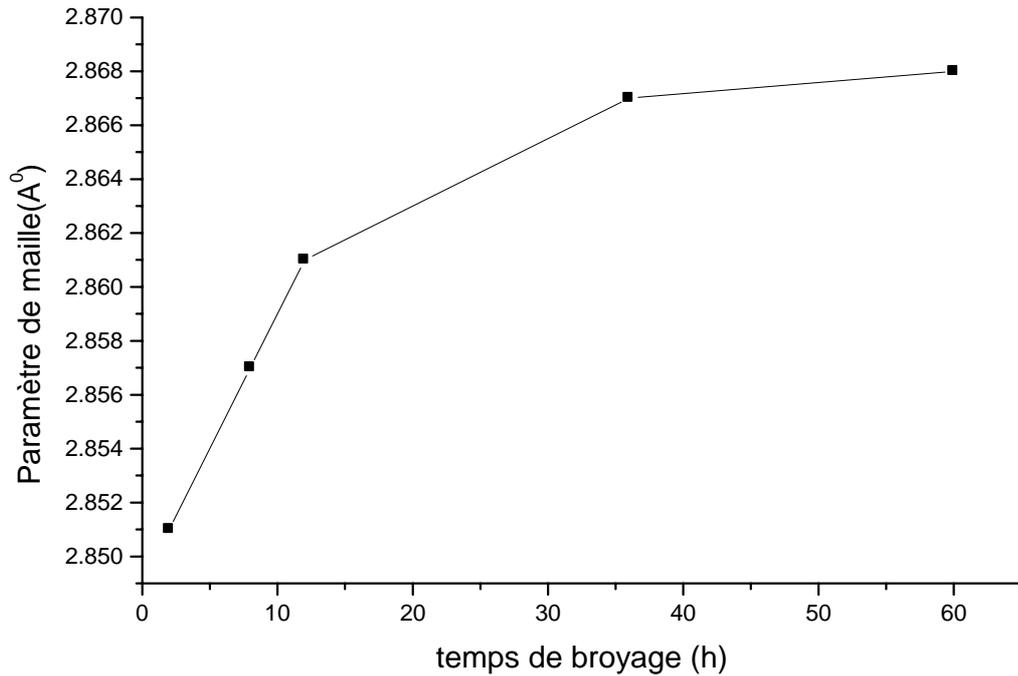


Figure 2.9: Evolution du paramètre de maille du composé fer cobalt en fonction du temps de broyage.

Cette étude par diffraction de rayons X nous a permis de donner une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de (Fe-Co). Les résultats obtenus par diffraction de rayons X montre que le cobalt (Co) disparaît durant le broyage. Cette disparition s'accompagne de la dissolution des atomes de cobalt dans la matrice de fer. Le broyage à haute énergie semble donc mener à la formation d'un alliage nanostructuré qui s'apparente à une solution solide $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$. Cependant l'emploi de ce terme est peut-être un peu abusif. En effet, bien qu'après 2h de broyage des atomes de cobalt semblent être en solution dans la matrice, nous n'avons aucune information sur l'homogénéité de la dispersion des atomes de cobalt. Toutefois, n'ayant aucun autre vocable pour qualifier le type d'alliage ainsi obtenu, nous nous sommes inspirés de la littérature où ce terme est employé pour désigner le même type d'alliage.

2.6. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure 2.10) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

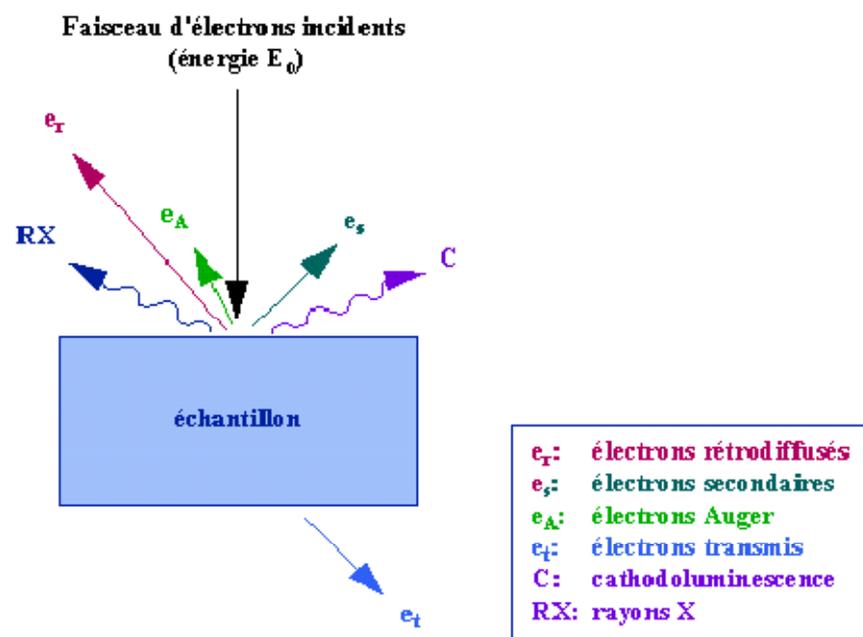


Figure 2.10: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les

rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

(Figure 2.11)

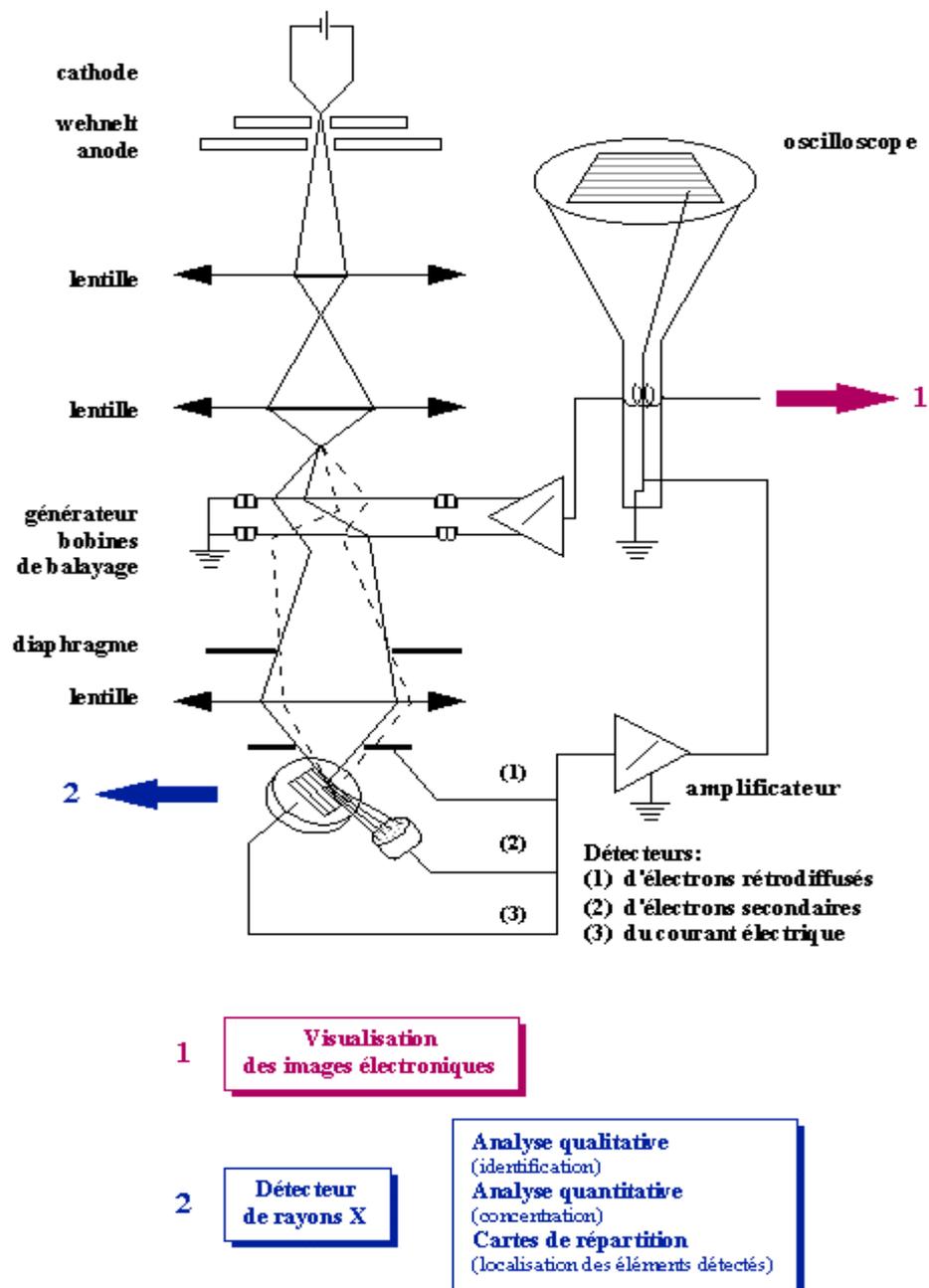


Figure 2.11: Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de Microanalyse de rayons X.

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

Le grandissement du microscope est donné par le rapport (L / l) de la longueur L de la ligne de balayage horizontale de l'écran d'affichage à la longueur l de la ligne correspondante balayée par le faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon.

Le MEB utilisé est un XL 30 FEG. Le MEB est un appareil d'analyse permettant d'obtenir en outre des informations sur la morphologie et sur la composition chimique d'un objet solide. Ce microscope est basé sur la détection de signaux provenant de l'interaction avec l'échantillon d'électrons produits par une cathode. Dans le volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau et générer de nombreux phénomènes secondaires. Ainsi, sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons de pertes, d'électrons Auger, de lumière, d'un fond continu de rayonnement X, de rayons X caractéristiques.

2.6.1. Images en Electrons Secondaires (mode SEI)

Le rendement d'émission des électrons secondaires est fonction du numéro atomique des atomes constitutifs de l'échantillon, mais surtout fonction de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée. Si le faisceau traverse une dépression ou un trou le nombre d'électrons secondaires qui peuvent s'échapper de la surface de l'échantillon est réduit, ce qui est représenté par une zone noire. Au contraire si le faisceau traverse une bosse, le nombre important d'électrons secondaires qui s'échappent est représenté par une zone claire. L'image obtenue est donc représentative de la topographie de l'échantillon.

2.6.2. Microanalyse électronique par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)

L'émission d'électrons secondaires crée des trous dans la couche électronique, et ceux-ci seront occupés par des électrons provenant de couches plus externes et dans un état énergétique plus élevé, générant ainsi des rayons X. Le rapport des intensités des pics d'émission de l'échantillon donne en principe la concentration pondérale de cet élément dans l'échantillon.

2.6.3. Morphologie des poudres

Les observations au microscope électronique à balayage des poudres broyées sont faites à l'aide d'un microscope XL 30 S FEG. Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) permettant des analyses élémentaires semi-quantitatives. Les échantillons ont été collés sur un porte échantillon à l'aide d'un adhésive double face (ne présentant pas de diffraction). Les images sont faites soit en électrons secondaires pour le contraste topographique soit en électrons rétrodiffusés pour le contraste élémentaire.

Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons de poudre broyée à différents temps. Des micrographes ont été réalisées avec des agrandissements compris entre 250 et 1000.

La Figure 2.13 représente le micrographe de la poudre du fer non broyé, où grains sont regroupés dans des groupes détachés séparés par des joints, leurs formes est quasiment sphériques.

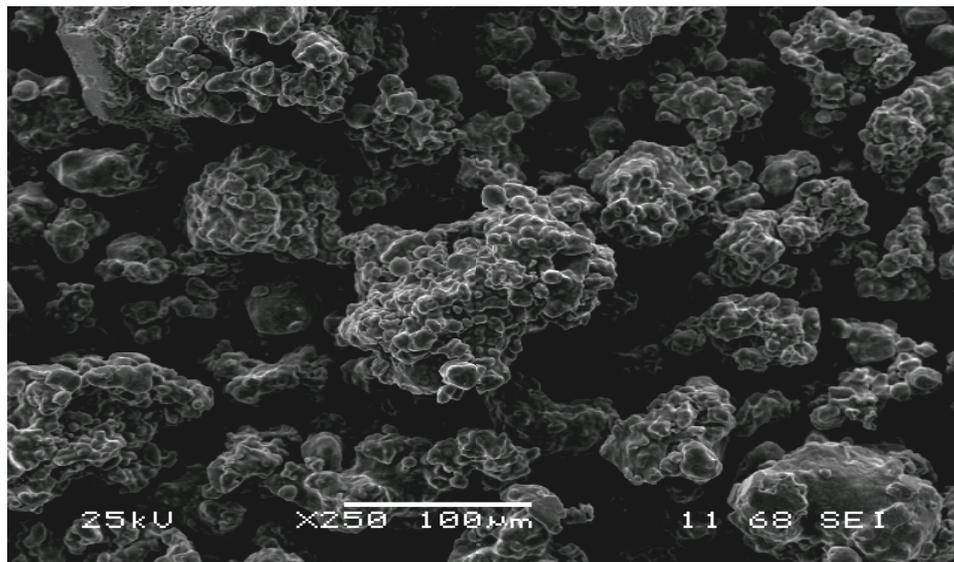


Figure 2.12: Morphologie de la poudre non-broyée.

Après 2 heures de broyage la Figure 2.13 montre que les poudres restent presque sur ces formes (sphériques) sauf quelques fractures qui apparaissent après un agrandissement de l'image de 1000 fois.

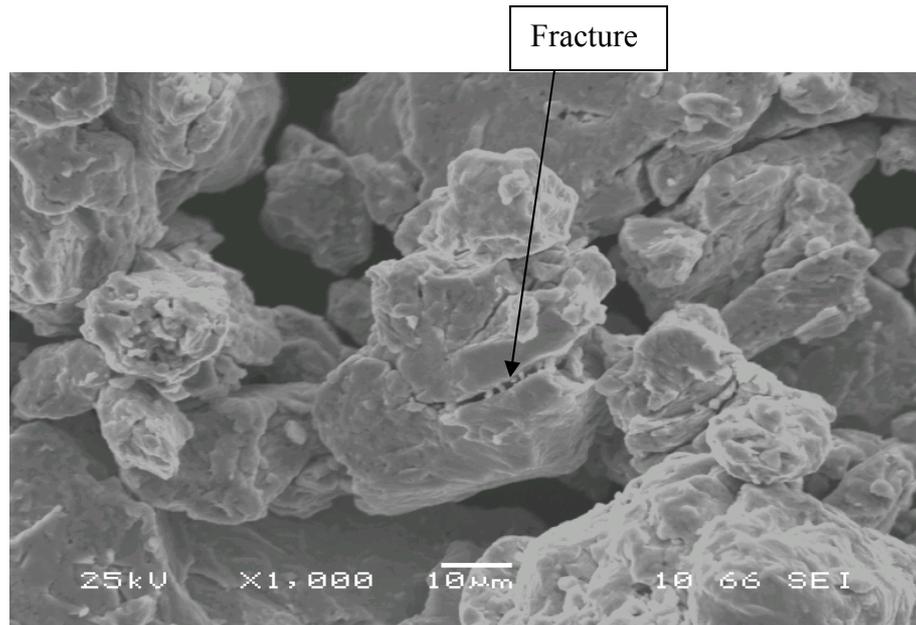


Figure 2.13: Structure composite des poudres broyées 2h.

Après 12 heures de broyage la Figure 2.14 témoigne de la présence d'un grand nombre de particules de formes plates. Se changement de forme vers une forme assez plate, est induit à cause des chocs entre les billes et parois des jarres parfois, la poudre projetée reste collée aux parois et subit des écrasements successifs.

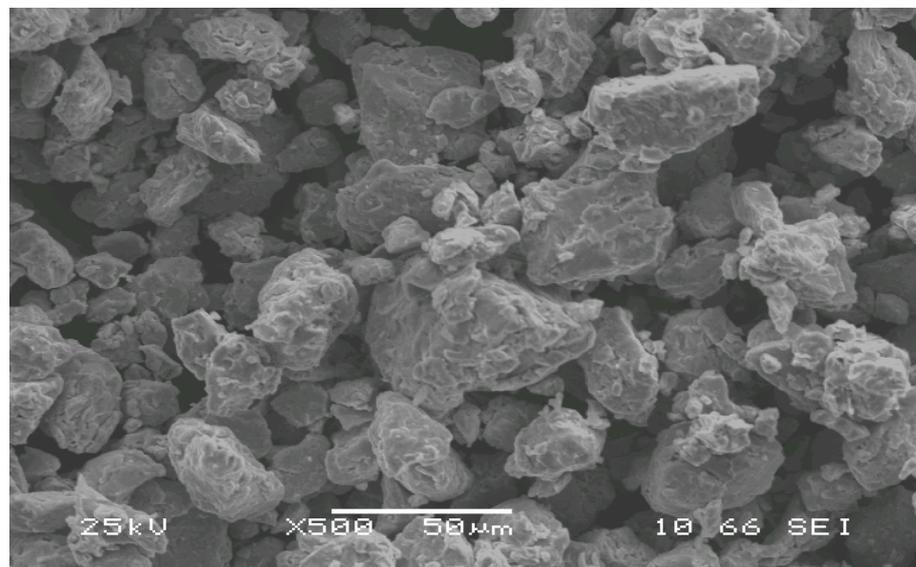


Figure 2.14: Morphologie des poudres après 12 heures de broyage.

24 heures plus tard, la taille des particules diminue mais cette fois ci on ne remarque plus de fractures Figure 2.15, le motif est la succession des chocs entre billes et poudre qui dégringolent les cotés fracturés (qui n'étaient pas bien liés auparavant).

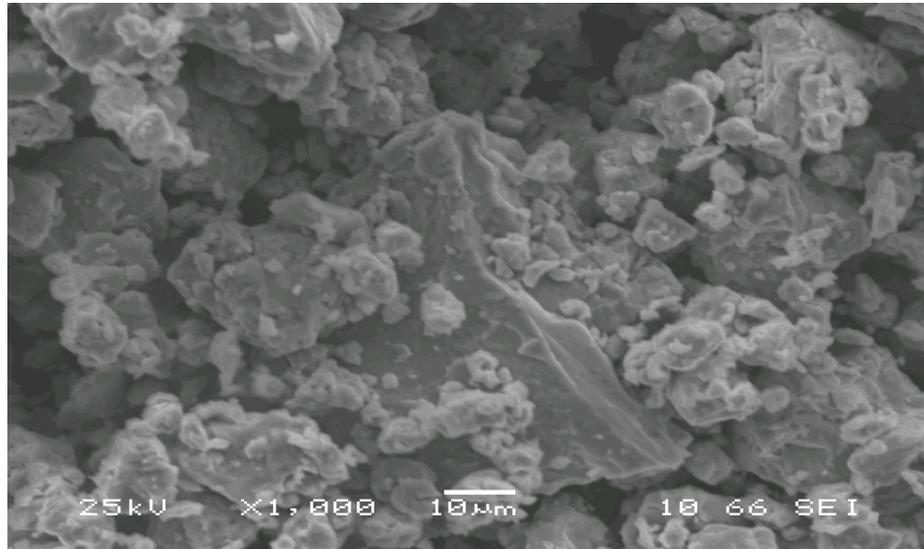


Figure 2.15: Morphologie des poudres après 24 heures de broyage.

Après 36 heures de broyage (Figure 2.16), on remarque que les plus grosses particules s'achèvent, formant une disposition sous forme d'agrégats ou chaîne. En outre on observe sur la gravure que les graines s'approchent entre eux, c'est -à-dire la taille des joints diminuent ; et les particules prennent une formes trop plate.

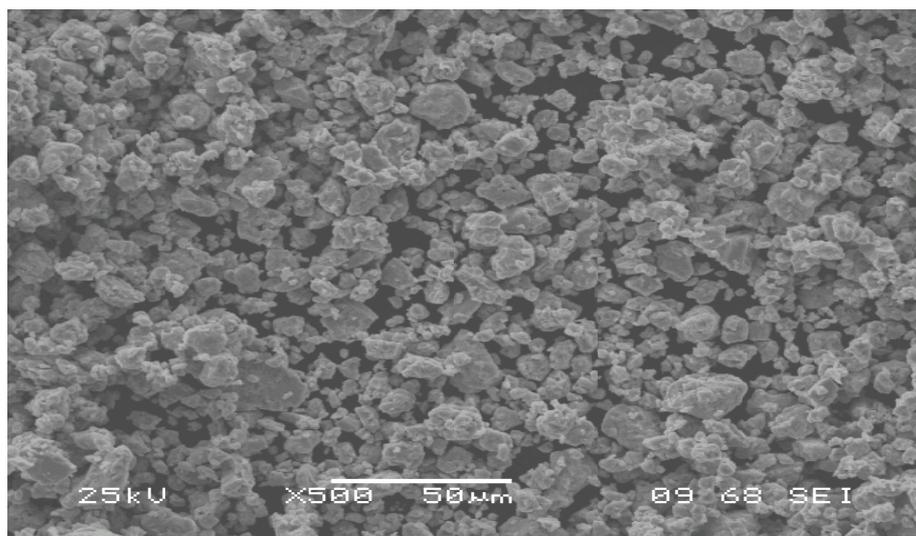


Figure 2.16: Morphologie des poudres après 36 heures de broyage.

Après 60 heures de broyage la poudre obtenue du mélange $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ présente un aspect brillant, et une distribution de taille importante. La présence d'atomes de cobalt de l'environnement des atomes de fer et correspond à la formation d'une phase Fe-Co (chapitre 2 déplacement du pic de fer (110) vers le pic (110) du fer cobalt). L'agrandissement jusqu'à 1000 (Figure 2.17), les particules de cobalt apparaissent incrustée dans la matrice du fer (formation d'une solution solide). nous pouvons remarquer une nette dispersion, assez régulière, du cobalt dans la matrice du fer ; reste à le confirmer par EDX.

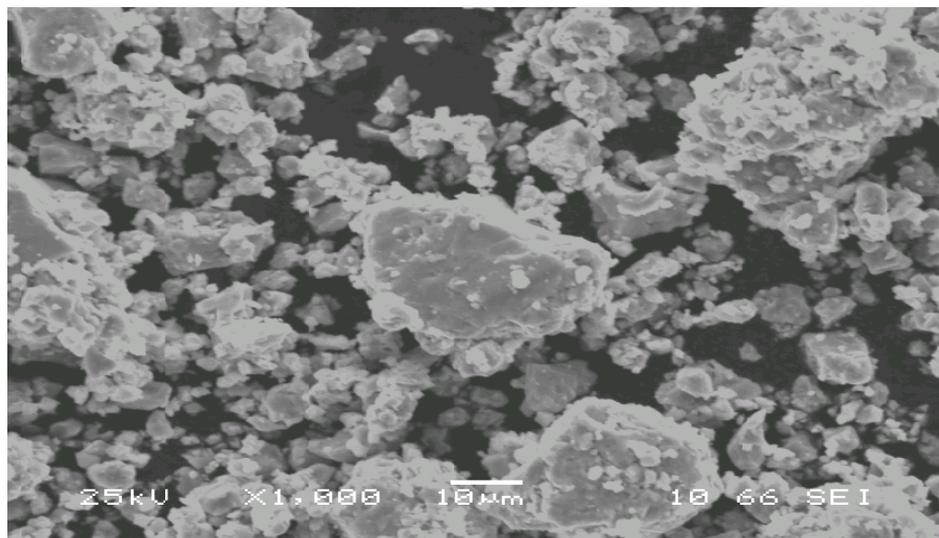


Figure 2.17: Morphologie des poudres après 60 heures de broyage.

Le procédé de broyage implique toujours une contamination provenant des éléments du broyage. Plus le temps de broyage est grand plus la contamination devient importante. Dans notre cas, une telle contamination n'a pas été détectée par les diffractogrammes de rayons X. Par contre, elle a pu être nettement mise en évidence par analyse EDX. La Figure 2.18 représente la composition atomique moyenne des atomes de Fe, Co et Cr de l'échantillon broyé 36h.

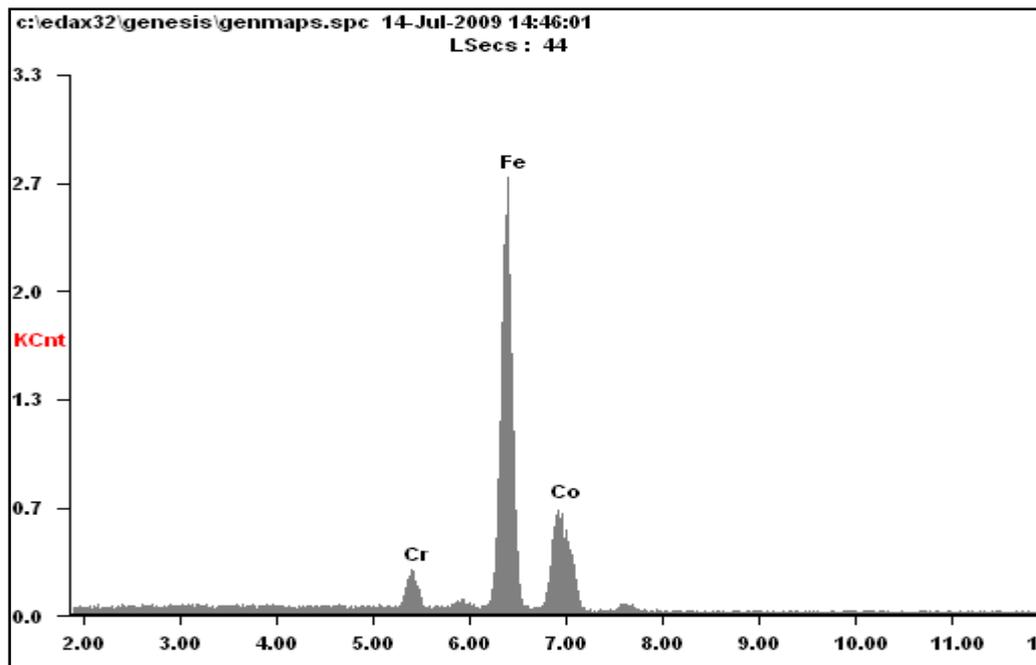
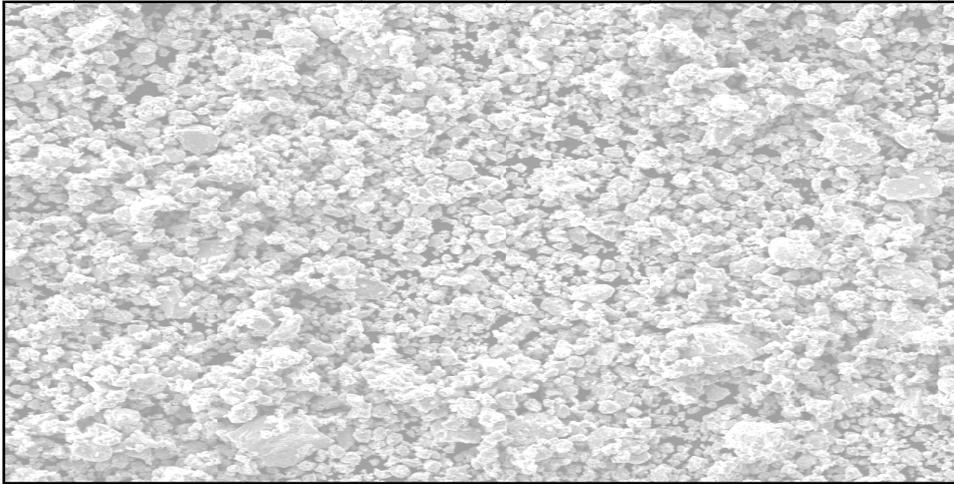


Figure 2.18: Composition atomique moyenne des échantillons de $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ analysés par microsonde électronique.

Une analyse du EDX réalisée sur la poudre fer cobalt broyée à 36 heures, nous a permis de vérifier la composition de l'alliage obtenu. Le résultat montre que la poudre est composée de 76,66 % at de fer, cobalt 19,05 % at ; on observe également sur le spectre EDX la présence du pic de chrome 04,29 % at. La présence de chrome est due à la pollution par les instruments de broyage composés d'acier chromé.

L'analyse en microscopie de la poudre broyée 36 h (Figure 2.19) révèle une alternance de zones brillantes et sombres. Les zones brillantes correspondent à une phase riche en fer tandis que les zones sombres correspondent à une phase riche en cobalt. Ce résultat met en évidence la structure lamellaire de la poudre broyée 36 h. Cette structure est souvent observée dans les matériaux élaborés par broyage mécanique lors des premiers stades de broyage.

| | |
|----|------------|
| Fe | 76,66 % at |
| Co | 19,05 % at |
| Cr | 04,29 % at |



| | |
|----|------------|
| Fe | 80,07 % at |
| Co | 19,93 % at |

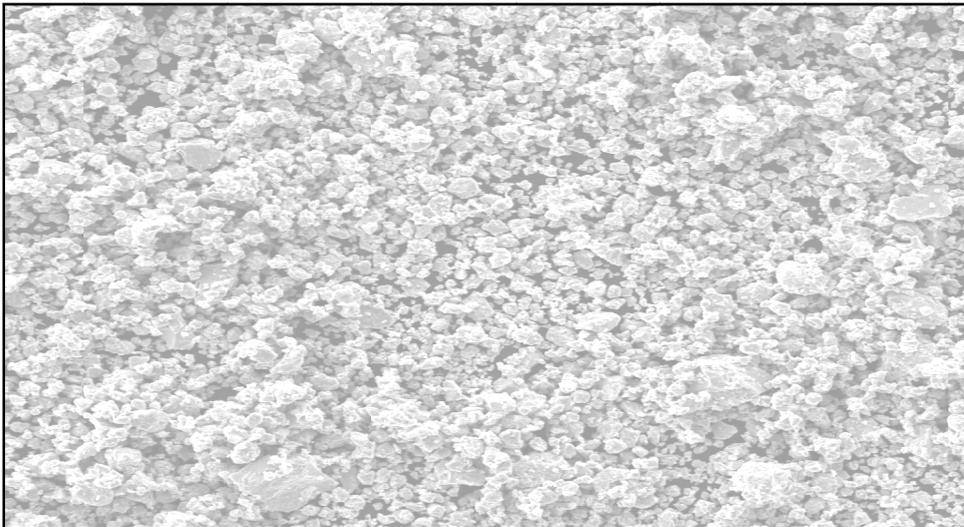
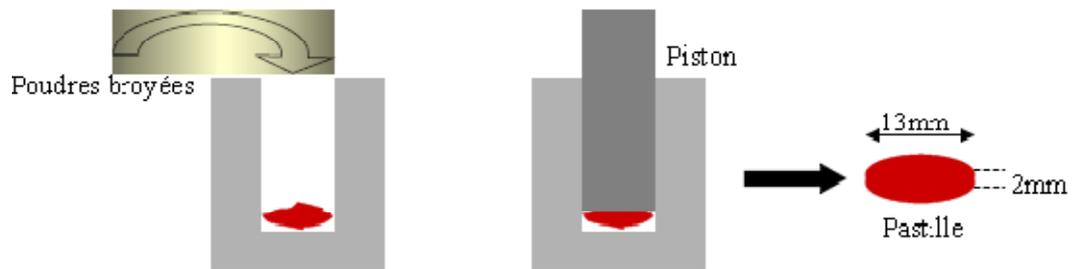


Figure 2.19: Morphologie des poudres Fe₄₀Co₆₀ broyée 36h obtenue par analyse EDX.

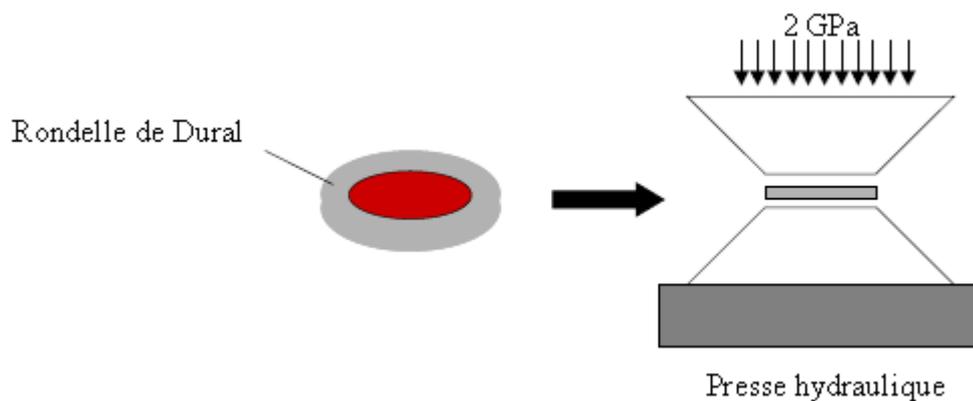
L'analyse EDX de la poudre broyée Fe₄₀Co₆₀, montre bien la dissolution des atomes de cobalt dans la matrice de fer. Ce résultat confirme la formation d'une solution solide Fe-Co déjà observée en diffraction de rayons X sur l'alliage Fe₄₀Co₆₀. Cependant, cette analyse confirme également l'existence d'hétérogénéités de composition chimique que nous avons déjà suspectées.

2.7. Mise en forme des poudres par compaction

Afin d'étudier les propriétés magnétiques et micro-ondes des alliages élaborés par mécanosynthèse, les poudres broyées ont été densifiées par compaction à froid. Cette mise en forme, s'est réalisée en deux étapes (Figure 2.20). La première étape a consisté à réaliser des pastilles grâce à une pastilleuse commerciale. Dans ce dispositif, la pression exercée sur la poudre à compacter atteint 0,8 GPa. Les pastilles obtenues, de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, ont, dans une seconde étape, été serties dans des rondelles de duralumin et pressées jusqu'à 2 GPa avec une presse hydraulique classique.



1^{er} étape : Élaboration de pastilles à l'aide d'une pastilleuse.



2^{ème} étape : Pressage de la pastille sertie dans une rondelle de Dural.

Figure 2.20 : Mise en forme des poudres broyées par compaction.

CHAPITRE 3

PROPRIETES MAGNETIQUE

Les applications électrotechniques et électroniques font appel à des matériaux magnétiques doux de natures différentes. Alors qu'en électrotechnique on utilise essentiellement des tôles d'alliages ferromagnétiques qui sont des conducteurs métalliques, en électronique les matériaux de prédilection sont des oxydes ferrimagnétiques isolants ou semi-conducteurs. Concernant le régime d'excitation, la première différence évidente est bien sûr la fréquence. Typiquement limitée à 1 kHz en électrotechnique, en électronique, elle peut se situer aussi bien dans la gamme des moyennes fréquences (10 à quelques centaines de kHz : certains alliages ferromagnétiques peuvent entrer alors en compétition avec les oxydes ferrimagnétiques) que dans celle des radiofréquences (RF : jusqu'à quelques centaines de MHz) et des hyperfréquences (au-delà du GHz). En revanche, alors qu'en électrotechnique on travaille en général à des niveaux d'excitation proches de la saturation, et par conséquent avec des effets non linéaires très importants, en électronique on est en général en régime de petits signaux donc linéaire ou au moins quasi linéaire [61].

Au milieu des années 80, certains travaux ont porté sur la stabilisation des amorphes, par substitution des métaux (principalement sur les alliages à base de fer). Ces études ont montré que certains éléments, tels Mo, Ta et particulièrement Nb, permettent d'augmenter notablement leur température de cristallisation [61].

Il avait été également remarqué que la précipitation de certains composés cristallins a pour effet de réduire les pertes. Les études sur la stabilisation des amorphes ont mené directement à la découverte des nanocristallins, en 1988, par Yoshisawa et son équipe du laboratoire Hitachi Metals, grâce à l'alliage "Fine-met" de composition $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{22,5-x}B_x$ [61].

La grande révolution des nanocristallins, c'est qu'ils réunissent à la fois les avantages des amorphes à base de fer (métal peu coûteux, induction à saturation 1,2 T) et

ceux des amorphes à base de cobalt ($H_c < 1$ A/m, faibles pertes en hautes fréquences, perméabilité $> 10^5$) [61].

A cela, il faut ajouter une très bonne stabilité thermique. De plus, la fabrication est relativement simple. Il ne fait aucun doute que, si leur production atteint des quantités suffisantes, ils deviendront beaucoup moins chers que leurs concurrents (la procédure de fabrication des ferrites est très complexe et les alliages de type permalloy contiennent une majorité de nickel, qui reste un métal cher). Dès lors, les nanocristallins seront en position de supplanter leurs concurrents dans de nombreuses applications.

3.1. Rappels sur le magnétisme

3.1.1. Définitions

Lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{H} à un matériau, celui-ci répond par une variation de son aimantation \vec{M} . Celle-ci est reliée à la polarisation \vec{J} par la relation :

$$\vec{J}(\vec{H}) = \mu_0 \vec{M}(\vec{H}) \quad (3.1)$$

L'induction dans le matériau est localement définie par :

$$\vec{B}(\vec{H}) = \vec{J}(\vec{H}) + \mu_0 \vec{H} \quad (3.2)$$

On peut alors définir la perméabilité μ et la susceptibilité magnétique χ_m :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (3.3)$$

$$\vec{J} = \chi_m \mu_0 \vec{H} \quad (3.4)$$

Ce qui donne comme relation :

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (3.5)$$

μ_r est appelée perméabilité relative.

3.2. Diamagnétisme

La plupart des atomes appartenant à une colonne du tableau de Mendeleïev supérieure à 10 ne possèdent pas de moment magnétique permanent (à l'exception de O, Al et Sn), en particulier parce que leur couche 3d, pour ceux qui en possède une, est complète. La plupart des molécules gazeuses polyatomiques sont aussi dénuées de moment magnétique en raison de leur symétrie [62]. Les atomes constituant ces composés répondent à l'application d'un champ magnétique par une variation de la vitesse de leurs électrons créant un champ s'opposant à celui qu'on applique.

Du point de vue électromagnétique, la source du magnétisme est le dipôle magnétique de l'atome. Ce dipôle élémentaire est généré par le mouvement des électrons dans les couches électroniques, mouvement qui peut être assimilé à une spire de courant et qui génère donc un champ magnétique. Au niveau atomique, chaque électron contribue à la génération d'un moment magnétique par son spin et par son moment orbital autour du noyau atomique. Les moments magnétiques de tous les électrons s'ajoutent dans une somme vectorielle des moments de chaque électron. Si cette somme est différente de zéro, alors l'atome possède un moment magnétique dipolaire. Pour caractériser au niveau macroscopique le magnétisme d'une substance, on utilise l'aimantation de la substance qui est définie comme le moment magnétique par unité de volume [63, 64].

Les moments magnétiques des matériaux peuvent être changés par l'application d'un champ magnétique. Pour caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, la susceptibilité magnétique χ est utilisée. La susceptibilité magnétique est définie comme le rapport entre l'aimantation (M) et le champ magnétique appliqué (H) :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.6)$$

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

- $\chi < 0$, substances **diamagnétiques**. Ces substances ont un moment magnétique nul par atome. Il est associé au comportement des électrons des couches externes qui essaient d'écranter les couches internes de l'atome de l'action du champ magnétique externe appliqué. C'est une caractéristique de tous les matériaux. La réponse de l'aimantation en fonction du champ appliqué est linéaire et se caractérise par l'apparition d'une aimantation induite qui est de signe opposé au champ appliqué
- $\chi > 0$ Dans ce cas, les substances ont un moment magnétique non nul par atome. Condition remplie en général pour les atomes ayant un nombre impair d'électrons.

3.3. Paramagnétisme

A température ambiante, les corps paramagnétiques ont une susceptibilité faible mais positive. Les différentes études de la susceptibilité de ces corps en fonction de la température ont permis de découvrir l'origine du comportement de ces matériaux.

3.3.1. La théorie de Langevin

C'est Pierre Curie qui, le premier, étudia de façon systématique les propriétés en température d'une large gamme de matériau. Il s'aperçut que la susceptibilité massique des corps diamagnétiques était indépendante de la température alors qu'elle variait inversement à la température absolue pour les corps paramagnétiques.

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (3.7)$$

C : constant.

Ces investigations pratiques ont trouvé une explication lorsque Langevin proposa l'hypothèse que les corps paramagnétiques sont composés d'atomes possédant un moment magnétique désorienté par l'agitation thermique. L'aimantation globale est nulle puisque tous les moments sont orientés aléatoirement. Si l'on applique un champ magnétique, l'orientation n'est que partielle et dépend des forces relatives de l'agitation thermique et du champ magnétique.

3.4. La théorie du ferromagnétisme

Les moments magnétiques interagissent entre eux. Et la substance possède un moment magnétique même en l'absence d'un champ magnétique externe [65]. En présence d'un champ magnétique externe, l'aimantation varie très rapidement avec le champ appliqué, la réponse n'est pas linéaire ; elle augmente rapidement en champs faibles (Figure 3.1). Pour caractériser la vitesse de variation de l'aimantation avec le champ appliqué, la perméabilité magnétique (μ) est utilisée. Dans les substances ferromagnétiques, la direction des moments magnétique des atomes est alignée parallèlement.

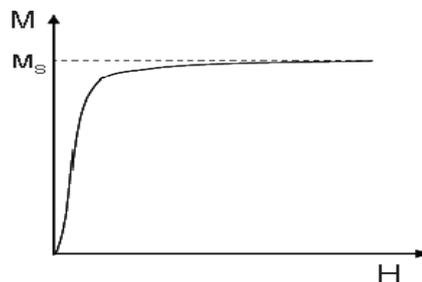


Figure 3.1 : Evolution de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique. M_s est l'aimantation spontanée.

3.4.1. Loi de Curie-Weiss

La théorie de Langevin ne donne pas de bons résultats pour beaucoup de matériaux paramagnétiques. Pierre Weiss a montré que la relation 3.7 était un cas particulier d'une fonction plus générale :

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.8)$$

Avec T_c une constante homogène à une température et égale à zéro pour les corps dont la susceptibilité suit la loi de Curie. Elle est appelée température de Curie.

En effet, les interactions entre les atomes porteurs de moment ont jusqu'à présent été négligées, ce qui n'est pas justifié dans beaucoup de cas.

Pierre Weiss a introduit, pour tenir compte de l'interaction entre les atomes, un champ virtuel dans lequel baignerait les atomes, qui s'ajouterait au champ magnétique appliqué par l'extérieur. Ce champ, appelé champ moléculaire, est créé par les moments magnétiques environnants et est proportionnel à l'aimantation.

$$H_m = \gamma M \quad (3.9)$$

La loi de Curie devient alors :

$$\chi_m = \frac{M}{H_t} = \frac{M}{H + \gamma M} = \frac{C}{T} \quad \text{Soit} \quad M = \frac{CH}{T - C\gamma} \quad (3.10)$$

Ainsi, on retrouve pour χ la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_m = \frac{C}{T - \gamma C} \quad (3.11)$$

Par rapport à la théorie de Langevin, la température équivalente γC rend ici compte de l'interaction entre les atomes. Celle-ci est égale, si l'on reprend la valeur de C calculée précédemment avec la théorie quantique du paramagnétisme.

3.4.2. Structure de bandes des métaux de transition ferromagnétiques

Dans les métaux de transition de type 4s-3d, le recouvrement des orbitales des électrons s entre atomes voisins est relativement important alors que celui des orbitales des électrons d est plus faible. Il en résulte un élargissement plus important de la bande 4s, ce qui mène à un chevauchement des bandes 4s et 3d (Figure 3.2). Les électrons sont alors très délocalisés et ont une grande mobilité dans le cristal, les électrons d sont un peu plus localisés et ont une plus faible mobilité. Les électrons de type s ont donc une contribution plus importante à la conduction que les électrons de type d. De plus, les métaux

ferromagnétiques (Fe, Co, Ni) ont la propriété d'avoir une bande polarisée en spin au niveau de Fermi. Les bandes 3d associées aux électrons de spin up (\uparrow) et down (\downarrow) présentent un décalage en énergie caractéristique du magnétisme de ces métaux. La Figure 3.3 schématise les densités d'états des bandes 4s et 3d des trois métaux ferromagnétiques Fe, Co, et Ni [66].

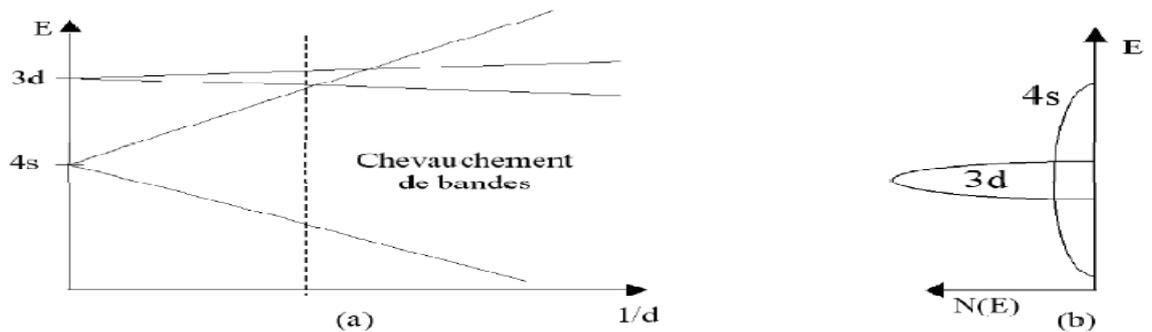


Figure 3.2 : (a) Elargissement des niveaux 4s et 3d en fonction de la distance interatomique, (b) Chevauchement des densités d'états des bandes 4s et 3d.

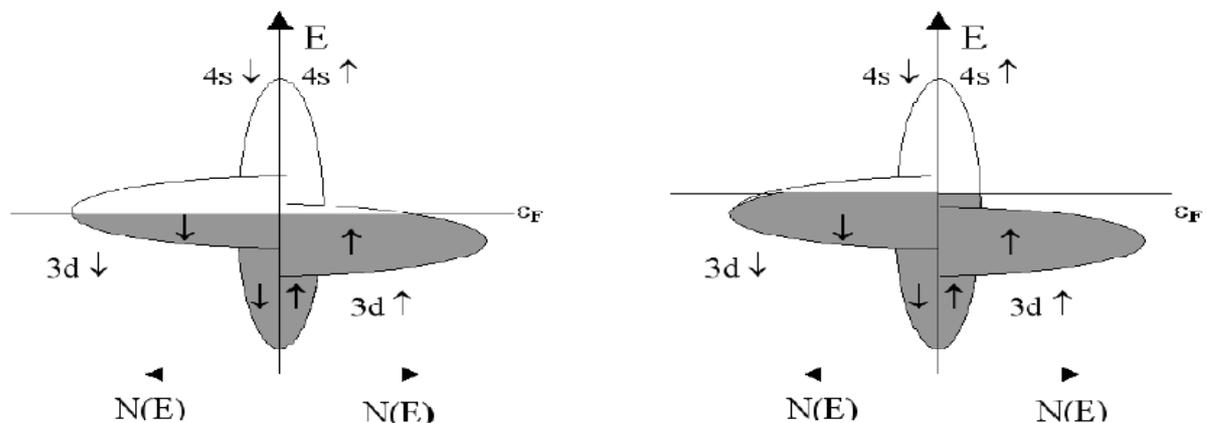


Figure 3.3 : Représentation schématique de la structure de bandes des métaux de transition ferromagnétiques.

Dans le cas du cobalt et du nickel, le niveau de Fermi coupe seulement la sous bande 3d. Dans le cas du fer le niveau de Fermi intercepte les deux sous-bandes 3d. Du fait de ce décalage de bande, les densités d'états $3d \downarrow$ et $3d \uparrow$, au niveau de Fermi, sont très différentes. La structure de bandes de ces métaux est donc très différente de celle des métaux nobles (Cu, Ag, Au) qui ont leur bande 3d complètement remplie (Figure 3.4) [66].

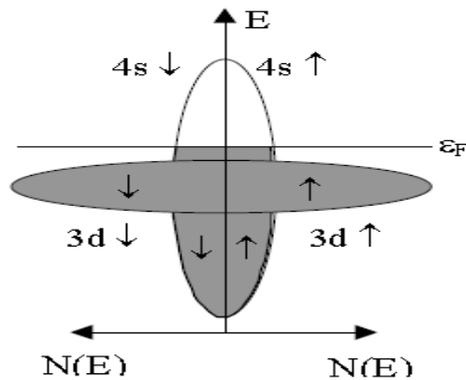


Figure 3.4 : Représentation schématique de la structure de bandes des métaux nobles (Cu, Ag, Au).

3.4.3. Grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique

3.4.3. 1. Courbe d'hystérésis

Lorsqu'un champ magnétique H_A est appliqué à un matériau ferromagnétique massif, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaines). Si le champ est suffisamment faible ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles. Le matériau est dans le régime réversible de Rayleigh (Figure 3.5). Si le champ appliqué H_A dépasse une certaine valeur critique H_A critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles (Figure 3.5).

Par contre, si le champ appliqué H_a est suffisamment élevée, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation M_s . Tous les moments sont parallèles à H_a .

Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ H_a , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente M_R pour $H=0$. Cette aimantation rémanente M_R ne peut être réduite à une aimantation nulle qu'en appliquant un champ $-H_C$ opposé à l'aimantation. Le champ $-H_C$ nécessaire pour annuler l'aimantation est le champ coercitif. Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine $(0,H)$; $(H,-H)$; $(-H,H)$ et en mesurant les variations de son aimantation.

Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de l'aimantation rémanente M_R et le champ coercitif H_C et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation M_R / M_s . Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car

le renversement de l'aimantation se fait de manière plus ou moins abrupte selon le matériau. M_R et H_C sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique en vue de son utilisation pour des applications spécifiques.

Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente M_R et un fort champ coercitif H_C . Ce sont les ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques faibles possèdent un champ coercitif H_C faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité.

Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs.

Pour les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré, le champ coercitif H_C ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [71].

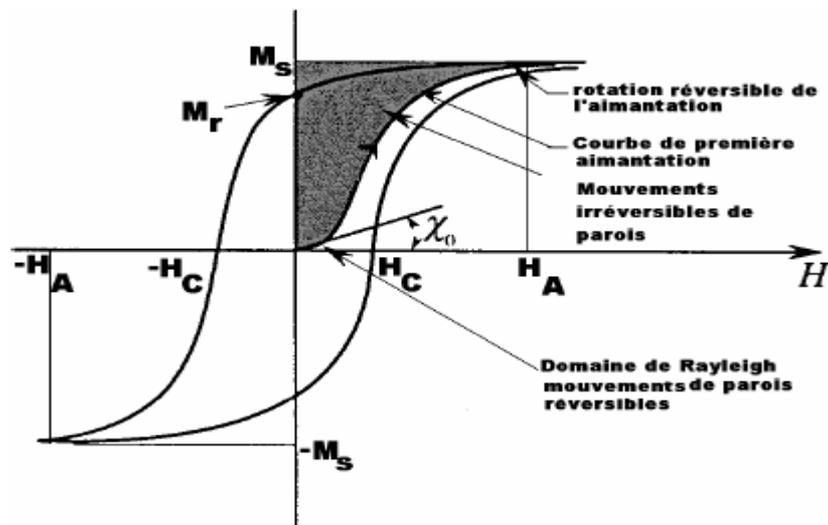


Figure 3.5 : Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Selon la forme du cycle d'hystérésis, les matériaux magnétiques peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs. Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et ont une perméabilité très grande (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement) et en général ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué (champ coercitif faible, $H_C \leq 10^3$ A/m). Les matériaux magnétiques durs ont un cycle d'hystérésis large, et après l'élimination du champ appliqué ils gardent une polarisation importante [67]. Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. Pour avoir un bon matériau magnétique doux, les parois de domaine doivent bouger facilement sous

l'action du champ magnétique appliqué, donc ils doivent avoir une faible quantité de défauts et d'impuretés, donc pour ces matériaux les traitements thermiques sont importants.

Pour les matériaux ferromagnétiques, l'ensemble des moments magnétiques atomiques n'est pas aléatoirement orienté dans le domaine magnétique ; ils suivent certains axes cristallographiques, appelés axe d'aimantation facile. Ceci est l'effet de l'interaction électrostatique entre les électrons qui portent l'information magnétique d'un certain atome du réseau avec les autres électrons des ces voisins dans le réseau cristallin. Donc elle dépend de la structure cristalline du matériau. Pour les cristaux cubiques, l'énergie magnéto cristalline dans une direction arbitraire est décrite par la relation suivante :

$$E = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + \dots \quad (3.12)$$

Où : E est l'énergie magnéto cristalline, α_1 , α_2 , α_3 sont les cosinus de la direction de l'aimantation par rapport aux axes cristallins, et K_1 est la constante d'anisotropie du premier ordre. Pour décrire le phénomène, il est donc suffisant de connaître la (ou les) constante(s) d'anisotropie.

Un autre phénomène qui a lieu dans les matériaux ferromagnétiques est la magnétostriction. La magnétostriction (λ) est due aux effets du champ magnétique appliqué (ou champ interne pour les matériaux ferromagnétiques) et a comme conséquence la modification des dimensions du matériau par rapport aux dimensions en absence du champ. Elle dépend de la direction du champ appliqué par rapport aux axes du cristal. La magnétostriction est caractérisée par les coefficients de magnétostriction selon les directions d'application du champ. Ces coefficients sont définis comme les valeurs en champ nul, quand le matériau est aimanté à saturation. Pour les cristaux cubiques, la magnétostriction est déterminée par les constantes d'anisotropie dans la direction [100] (magnétostriction longitudinale, λ [100]), et [111] (λ [111]).

3.4.3. 2. Interprétation du champ moléculaire

C'est Heisenberg [66] qui proposa une explication physique du champ moléculaire, qui n'est qu'un artifice de calcul et n'est en rien un champ magnétique.

Les atomes dont les couches atomiques extérieures ne sont pas complètes possèdent un moment magnétique auquel contribuent le moment orbital et le moment de spin. Plusieurs types d'interaction peuvent coexister entre ces atomes, mais la plus puissante dans la gamme des distances interatomiques d'un cristal est l'interaction

d'échange. Elle agit sur les orbitales électroniques par l'intermédiaire des spins non appariés.

L'énergie mise en jeu par une telle interaction entre deux atomes, de spin \vec{S}_i et \vec{S}_j , voisins peut s'exprimer par :

$$E_{ech} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (3.13)$$

avec J_{ij} une valeur appelée intégrale d'échange

Cette énergie est minimale pour deux spins parallèles si J_{ij} est positive et deux spins antiparallèles si J_{ij} est négative. Par exemple, c'est elle qui explique le rapprochement de deux atomes d'hydrogène pour former une molécule.

Comme toutes les énergies, son action diminue avec la distance séparant les atomes, et on ne considère généralement que les plus proches voisins dans une structure cristalline. Dans ce cas, selon la valeur et le signe de l'intégrale d'échange, les spins des atomes voisins auront tendance à s'aligner et le comportement global du matériau ne sera plus celui d'un ensemble d'atomes isolés, mais d'un ensemble de groupes d'atomes présentant un moment conséquent.

3.5. Propriétés magnétiques des nanomatériaux

La diminution de la taille des grains a plusieurs effets progressifs sur les propriétés magnétiques, et plus précisément sur le champ coercitif et la perméabilité. Nous allons brièvement expliquer ces variations.

3.5.1. Métaux et alliages métalliques

En ce qui concerne ces matériaux, l'expérience a montré qu'une réduction de la taille des grains entraîne tout d'abord une augmentation du champ coercitif, ce jusqu'à un diamètre d'environ 100 nm, puis une diminution ensuite. (Figure 3.6). Pour les tailles de grains les plus petites (jusqu'à l'état amorphe), le champ coercitif est extrêmement faible [70].

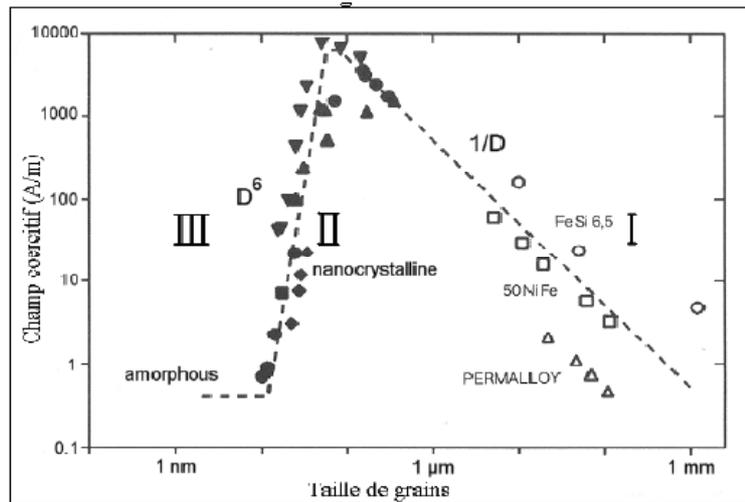


Figure 3.6 : Champ coercitif des métaux et alliages métallique en fonction de la taille de grains [70].

Dans tous les cas, la taille des grains définit le processus d'aimantation mis en jeu : déplacement de parois lorsque les grains sont constitués de plusieurs domaines magnétiques ou rotation de spins lorsque les grains sont monodomaines.

3.5.2. Le système Fe-Co

La Figure 3.9 présente le diagramme de phases du système Fe-Co.

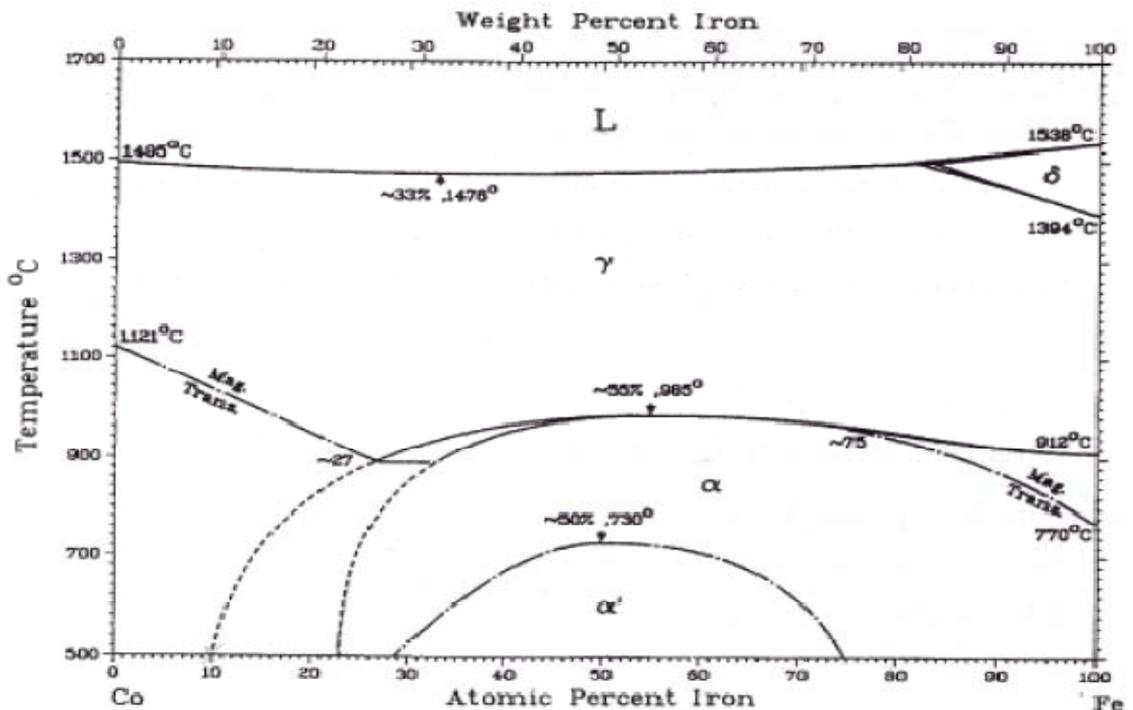


Figure 3.7 : diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système Fe-Co.

A basse température, le fer et le cobalt forment une solution solide cc pour des teneurs en fer comprises entre 23 et 100%. Cette solution solide cc s'ordonne en dessous de 730°C pour des teneurs en fer comprises entre 29 et 75%. Au-dessus, de 730°C la solution solide se désordonne. A haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$), le fer et le cobalt forment une solution solide cfc (phase γ) [66].

Le système Fe-Co de structure cc est ferromagnétique. La température de Curie varie avec la concentration comme le montre le diagramme de phase (Figure 3.7). La Figure 3.8 présente la variation du moment magnétique moyen du système $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ et du moment magnétique du fer et du cobalt dans $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ en fonction de la concentration de cobalt. On constate que le moment magnétique du cobalt en solution reste constant alors que celui du fer augmente avec la concentration en cobalt. Le moment magnétique moyen présente un maximum pour une concentration en cobalt voisine de 30%.

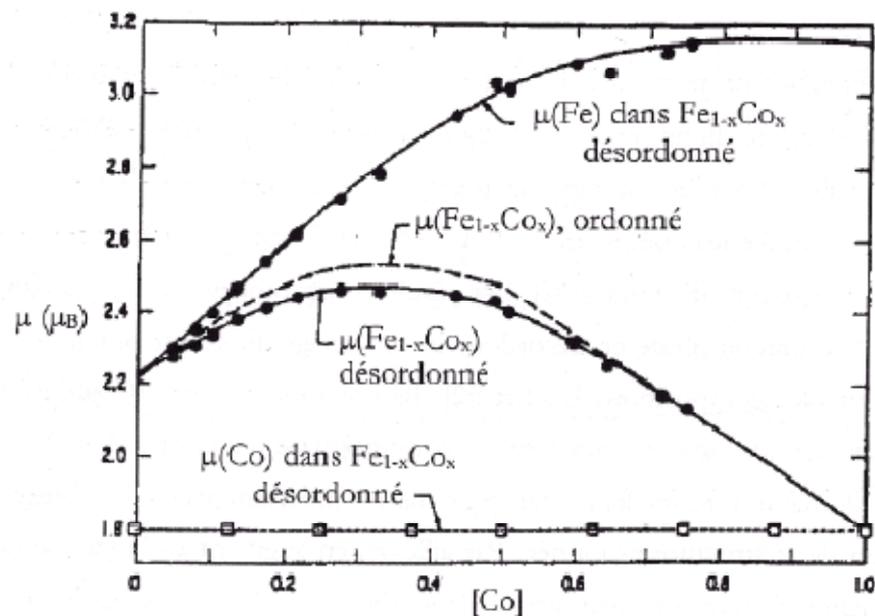


Figure 3.8 : Variation du moment magnétique moyen du système $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ et du moment magnétique du fer et du cobalt dans $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ en fonction de la concentration de cobalt.

La variation du moment magnétique moyen du système Fe-Co est comparable à la variation du champ magnétique hyperfin de l'environnement des atomes de fer mesuré par spectrométrie Mössbauer (Figure 3.9) [66].

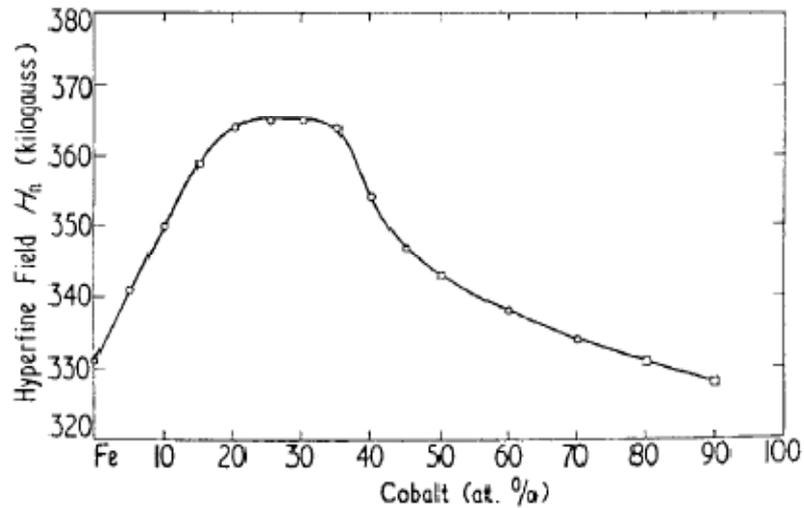


Figure 3.9 : Évolution du champ hyperfin du fer dans les alliages $Fe_{100-x}Co_x$ en fonction de la teneur en Co.

3.6. Mesures Magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des poudres synthétisées par Mécanosynthèse est réalisée en collaboration avec le Docteur Zergoug M.– Centre de Soudage – Chéraga. Les mesures du champ coercitif, de la rémanence et du moment de saturation sont réalisés sur un dispositif (Figure 3.10), comprenant :

- un générateur de tension relié à un amplificateur ;
- un électroaimant formé de 600 spires ;
- un tesla-mètre relié à une sonde à effet de Hall ;
- un oscilloscope numérique de marque TECTRONIX TDS 3054.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme d'une pastille de 2 g de poudre broyée est introduite au centre des bobines.

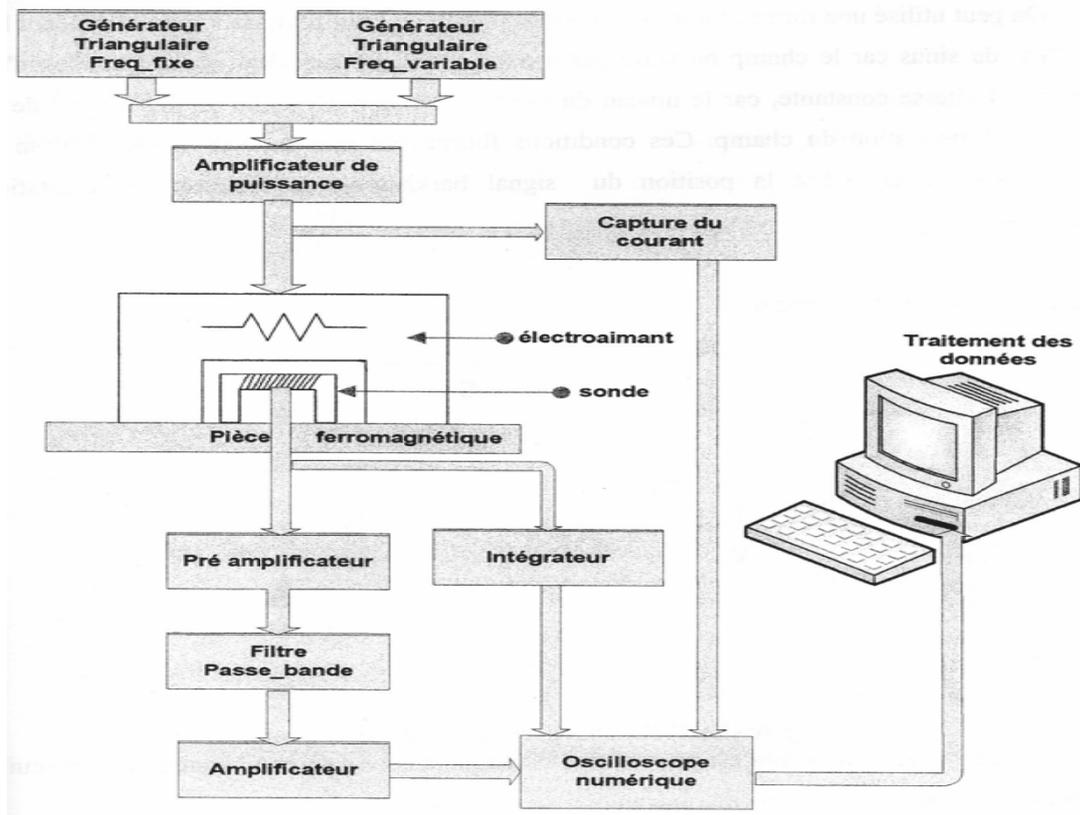


Figure 3.10 : Schéma synoptique du système de mesure [73].

Le banc de mesure mis au point par l'équipe permet de tracer les cycles d'hystérésis de matériaux de forme cylindrique dans les conditions suivantes :

- Champ magnétique et environ de quelques Am^{-1} .
- Fréquence 50 Hz.

Le matériau est excité par un oscillateur par l'intermédiaire d'un amplificateur de puissance et d'un adaptateur d'impédance. Le courant d'excitation est alors mesuré par une sonde résistive pour éviter tout déphasage. La tension aux bornes de cette sonde ainsi que la tension induite au secondaire sont lues par un oscilloscope.

3.6 .1. Cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis réalisé à température ambiante sur la poudre broyée 8h (Figure 3.11, la ligne Bleu) présente un caractère ferromagnétique avec un champ coercitif de $0,7747\text{Am}^{-1}$, L'aimantation présente une augmentation rapide à bas champ suivie d'une augmentation linéaire de faible pente.

L'allure du cycle d'hystérésis obtenu à température ambiante sur la poudre broyée 60h (Figure 3.11, la ligne Rose) est caractéristique d'un comportement superparamagnétique. En effet l'aimantation augmente lentement avec le champ magnétique, le champ coercitif de 0.6948 Am^{-1} , et aucune tendance à la saturation n'est observée. A $3,72\text{ Am}^{-1}$ l'induction atteint la valeur de $12,86\text{ T}$.

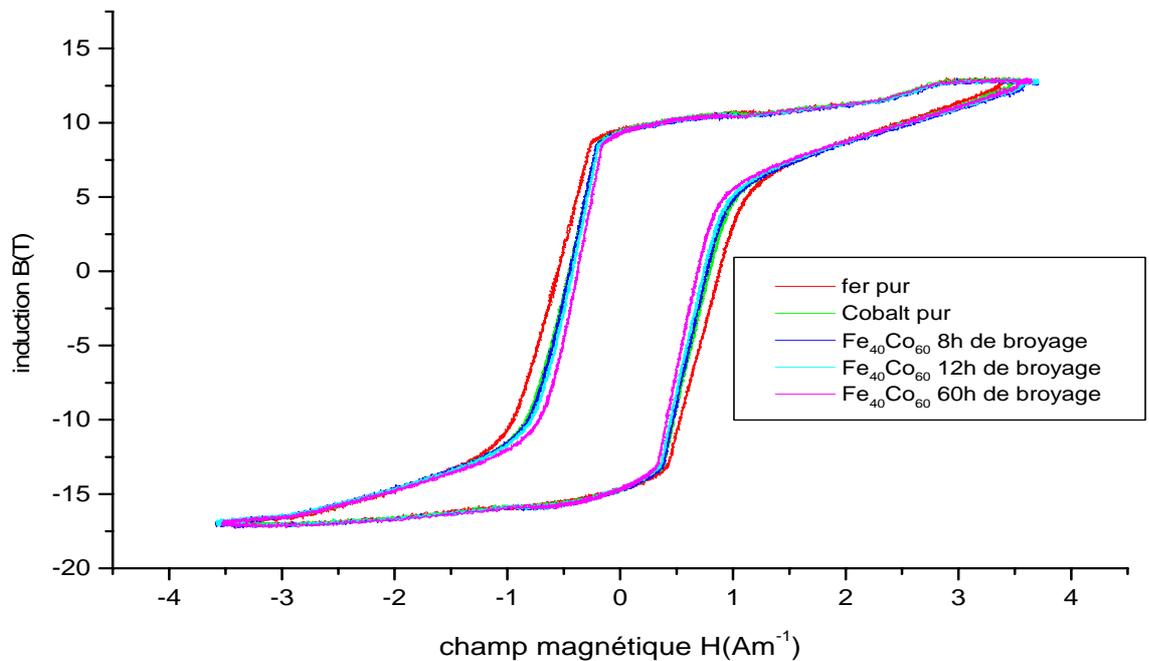


Figure 3.11 : Cycles d'hystérésis à température ambiante de la poudre $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ broyée 8h, 12h et 60h.

La superposition des deux contributions (ferromagnétique et superparamagnétique) observée sur le cycle d'hystérésis de la poudre $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ broyée 60h et (Figure 3.11) est due à la distribution de taille des précipités magnétiques.

3.6.2. Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage $F_{40}Co_{60}$

Le champ coercitif et la l'induction déduits des courbes d'hystérésis sont représentés en fonction du temps de broyage (Figure 3.12, 3.13)

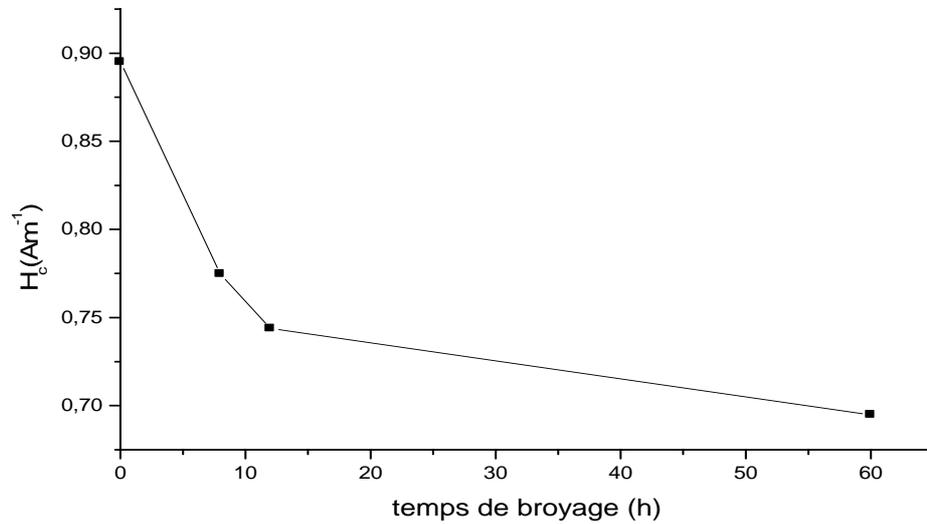


Figure 3.12: Variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage de l'alliage $F_{40}Co_{60}$.

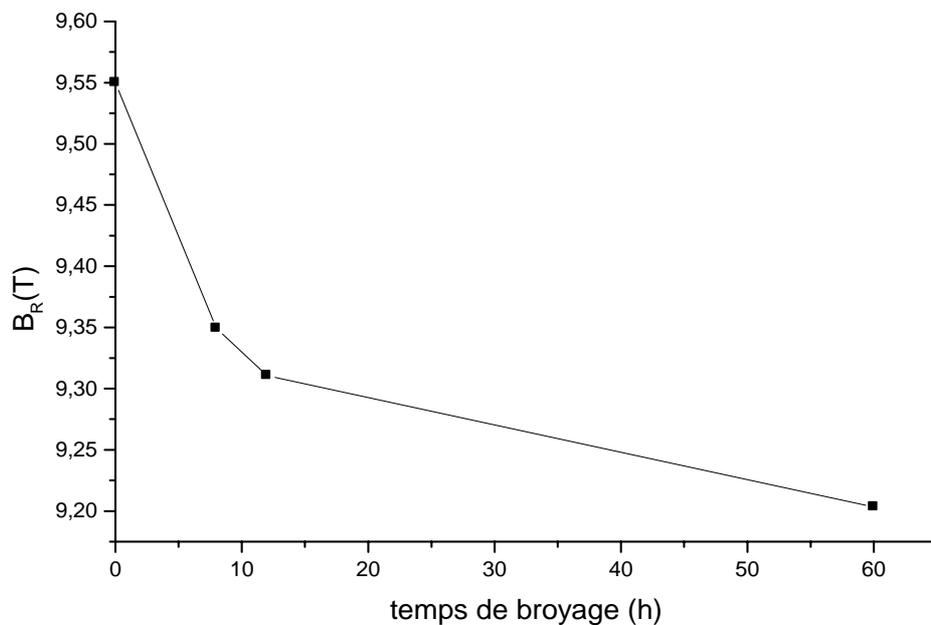


Figure 3.13: Variation de l'induction rémanente en fonction du temps de broyage de l'alliage $F_{40}Co_{60}$.

L'évolution du champ coercitif avec le temps de broyage est illustrée par la figure 3.12. Le champ coercitif présente une diminution avec le temps de broyage jusqu'à 60 heures, qui coïncide avec la formation de l'alliage par broyage. Cette diminution peut être comprise par le fait que dans cet intervalle de temps le composé est homogénéisé par broyage, les grains sont de plus en plus petits et le modèle de l'anisotropie moyenne peut s'appliquer (le champ coercitif diminue). La diminution est liée probablement au passage de la taille des grains dans le domaine monodomaine magnétique.

Il faut souligner que pour l'échantillon broyé 60 heures, la valeur du champ coercitif mesuré est la plus petite (environ 0,6948 A/m). Signalons que cette valeur est faible si on la compare à celle pour le fer (0.7971 A/m) et pour le cobalt (0.8829 A/m)

La courbe d'induction rémanente, présentées dans la Figure 3.13, montrent que l'induction rémanente des échantillons augmente avec le temps de broyage, c'est-à-dire avec la formation continue, par mécanosynthèse, du composé intermétallique Fe-Co.

Un des résultats intéressants obtenus pendant la caractérisation magnétique des nanocristallins fer cobalt en champ magnétique est la diminution du champ coercitif avec le temps de broyage. Cette dépendance doit être reliée d'une part aux champs de nucléation et de propagation des parois et / ou à la dispersion de l'anisotropie. Ces effets dépendent d'une manière générale de la composition de l'échantillon

A ce stade de l'élaboration, notre matériau se trouve constituer de particules allongées à base de petites sphères formant une chaîne, semblable à un collier de perles (Figure 2.16), un tel comportement est dit superparamagnétique [74].

De même, la contamination par le chrome provenant de l'usure des billes et des jarres peut créer une inhomogénéité, qui induira à son tour des comportements magnétiques différents [74].

CHAPITRE 4

COMPORTEMENT AUX HYPERFREQUENCES

L'essor des micro-ondes a contribué au développement des méthodes de caractérisation des matériaux dans les domaines civils et militaires: radiocommunications, télévision, radionavigation, télécommunications spatiales, applications biomédicales, furtivité... Actuellement, les méthodes de caractérisation permettent de déterminer les propriétés électriques et magnétiques intrinsèques des matériaux sur une large bande de fréquence (de 50 MHz à 300 GHz environ). La gamme des matériaux caractérisés est devenue de plus en plus grande (matériau homogène ou non, isotrope ou non, liquide ou solide, épais ou mince, soumis à des contraintes mécaniques...) [75].

Les méthodes de caractérisation sont multiples et diverses selon la nature du matériau à caractériser, la cellule de mesure utilisée, le modèle de dépouillement des données, le domaine d'application... Ces méthodes sont basées sur la détermination des caractéristiques intrinsèques du matériau: la permittivité diélectrique ϵ , la conductivité σ et la perméabilité magnétique μ .

Jusqu'aux années 1970-1975, des cavités – boîtes métalliques de dimensions assez grandes, combinées à des guides d'ondes (tubes à section rectangulaire) étaient utilisées dans les techniques hyperfréquences en tant que résonateurs à hyperfréquence.

Dans les années 80, une miniaturisation du matériel civil et militaire s'est imposée, notamment dans le domaine des télécommunications par satellite et l'aéronautique, et s'est poursuivie depuis.

Dans les années post-2000, le matériel utilisé dans le domaine micro-ondes ainsi subi une miniaturisation poussée. A la place des résonateurs de type cavités, des résonateurs oscillateurs et des guides d'ondes microruban se sont imposés. Les cavités résonantes de la dimension d'une boîte de cigarettes ont été remplacées par des pastilles d'un diamètre de 8 à 10 mm et d'épaisseur de 1,5 à 3 mm [76].

Comme la largeur du spectre micro-onde est très grande (0,8 – 100 GHz), des matériaux à différentes valeurs de permittivité diélectrique sont nécessaires (6 – 100). Il faut cependant noter qu'il existe une relation entre la permittivité ϵ_r , les dimensions du résonateur diélectrique, la résistivité et pertes associées et la fréquence d'utilisation de ces matériaux.

Dans ce chapitre nous nous attacherons à étudier les méthodes de mesures des propriétés diélectriques des nanocristallin fer cobalt ($\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$), afin d'appliquer la méthode la plus adaptée à nos échantillons.

La figure ci-dessous donne les principaux paramètres attendus des résonateurs diélectriques. Il y apparaît que la permittivité relative ne doit pas dépasser 100, avec des pertes faibles, le facteur de qualité doit être grand et le coefficient en température de la fréquence le plus proche de zéro.

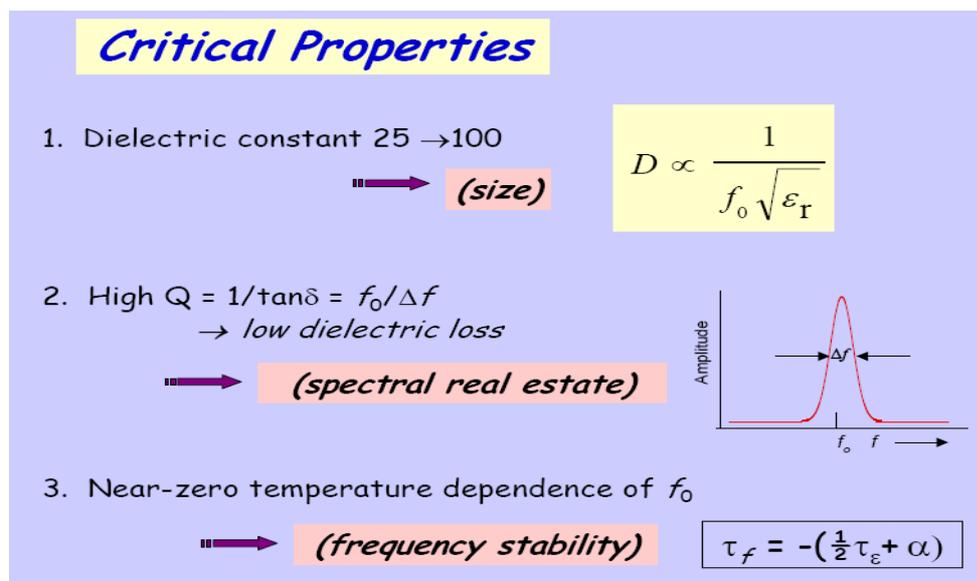


Figure 4.1 : Propriétés requises pour un résonateur diélectrique [76].

Les matériaux à faible permittivité (comprise entre 6 et 10) possèdent des pertes très faibles (comprises entre 3 et $10 \cdot 10^{-5}$, soit Q compris entre 10 000 et 20 000) et sont destinés aux fréquences comprises entre 50 et 100GHz ; les matériaux à permittivité moyenne (comprise entre 15 et 25) sont utilisés dans la gamme de 20 à 30GHz ; ceux dont la permittivité est comprise entre 30 et 40 sont utilisés dans le spectre 7-12 GHz ; et enfin

ceux dont la permittivité est supérieure à 50 ont des pertes relativement élevées ($\tan \delta = 10^{-3}$) et sont destinés aux fréquences comprises entre 0,8 et 3GHz.

Aux très hautes fréquences (100GHz), des matériaux de permittivité élevée (de 50 à 100) ne peuvent pas être utilisés car le diamètre de la pastille sera si petit qu'elles ne pourront pas être réalisées et utilisées en pratique. Inversement, dans le cas contraire, c'est à dire pour des fréquences de l'ordre de 1 à 2 GHz, on ne peut pas utiliser des matériaux de faible permittivité (de l'ordre de 5-6) car les pastilles seront assez grandes.

Ces considérations montrent qu'un grand nombre de matériaux doivent satisfaire plusieurs conditions pour être utilisés dans le domaine des micro-ondes et constituent la force motrice pour la recherche de nouveaux matériaux.

Un rayonnement est une énergie transportée dans l'espace sous forme d'ondes ou de particules. On parle de Rayonnement ElectroMagnétique (REM) lorsque le rayonnement se comporte comme un champ de force dont les variations affectent les propriétés électriques et magnétiques de la matière. Il peut être représenté comme une onde présentant des oscillations électriques et magnétiques, et se propageant dans l'espace. Le spectre de fréquence de ces dernières s'étend de 1MHz jusqu'à quelques centaines de GHz, et peut se décomposer en plusieurs domaines spectraux spécifiques [76].

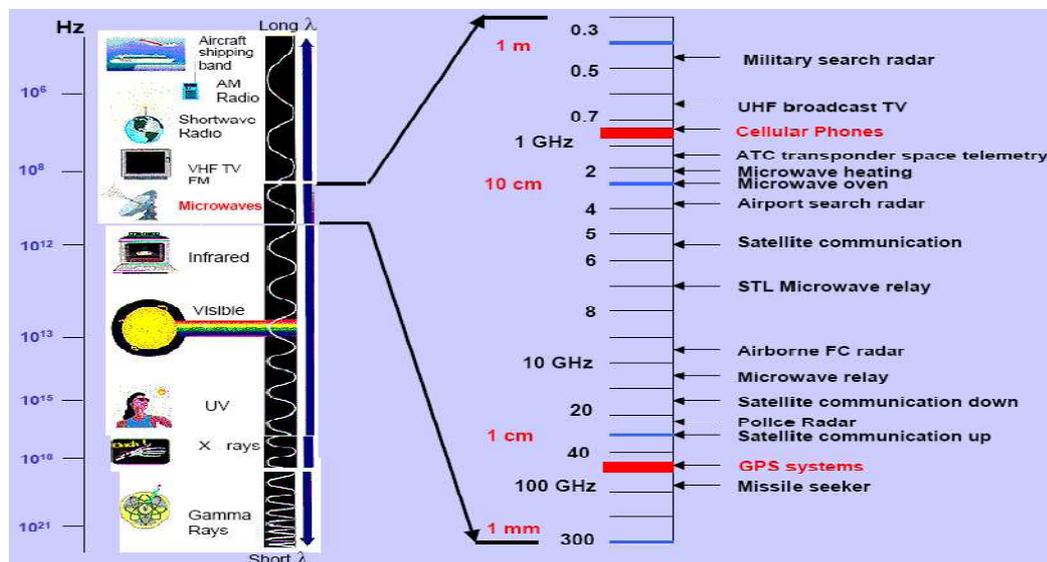


Figure 4.2 : Spectre micro-ondes et applications [75].

4.1. Méthodes de caractérisation micro-ondes des matériaux

D'une manière générale, la caractérisation des matériaux conduit à un problème inverse. Son principe consiste à prélever un échantillon, à le placer dans une cellule de mesure, et, à partir des paramètres S_{ij} caractérisant la cellule de mesure chargée, à remonter aux paramètres complexes ϵ_r , σ et μ_r , du matériau. Il s'agit donc de mesurer les quatre paramètres indépendants (S_{11} , S_{21} , S_{22} et S_{12}), et les exprimer en fonction des inconnues (ϵ , σ et μ), de façon explicite, ou implicite [75].

Les méthodes hyperfréquences classiques (cavité résonante, guide d'onde, cellule à effet de bout...), adaptées à la détermination de la permittivité diélectrique et de la perméabilité magnétique des matériaux homogènes isotropes sont aujourd'hui connues, et ont fait l'objet d'un grand nombre de revues dans la littérature [77-80].

Les mesures les plus anciennes ont été faites en cavités rectangulaires ou cylindriques résonnantes fermées : La variation de la fréquence de résonance, et du facteur de qualité, créée par l'introduction d'un petit échantillon diélectrique, a permis de remonter à la permittivité du matériau grâce à l'approximation des faibles perturbations [77,81].

Le développement des analyseurs de réseau en 1965 a ouvert des perspectives nouvelles pour la caractérisation des matériaux : Les mesures ont été automatisées, les techniques de calibration se sont développées, permettant d'accroître la précision. Le développement des codes de calcul numérique a également permis d'étendre les champs d'application de ces méthodes.

Par ailleurs, la caractérisation hyperfréquence de matériaux anisotropes est un problème assez délicat. Elle peut être réalisée par les techniques de mesure classiques dans certains cas particuliers, mais souvent, la caractérisation des matériaux anisotropes exige la conception de nouvelles cellules de mesure. Le caractère tensoriel des caractéristiques ϵ et μ des matériaux anisotropes nécessite de revoir les techniques de mesure classiques. Les techniques les mieux adaptées à ce type de mesure sont les guides rectangulaires ou cylindriques et les bancs focalisés [75].

4.2. Méthode de la cavité résonante

4.2.1. Historique

Les premières applications de la technique de perturbation pour la détermination de ϵ furent développées par G. Birnbaum et J. Frameau (1949) [75] qui ont utilisé un échantillon cylindrique placé dans une cavité rectangulaire fonctionnant dans le mode TE_{106} . Des résultats en ϵ' et ϵ'' pour des liquides et solides, à faibles pertes, ont été obtenus [82].

En 1960, l'utilisation d'une cavité cylindrique en mode TM_{010} a permis d'avoir des coefficients de qualité plus élevés [85]. Des mesures sur un cylindre de $BaTiO_3$ (échantillon cristallin) placé suivant l'axe de la cavité ont été réalisées.

Plus tard (1972), cette technique a été utilisée aussi pour mesurer la conductivité d'un conducteur ionique (β -alumine) [86]. Dans ce cas, de petites ouvertures peuvent être aménagées sur les parois de la cavité et permettent ainsi d'introduire l'échantillon et son support [87].

I. Eldumiati et al. (1979) [87] ont développé une cavité dite accordable caractérisée par la présence d'un champ électrique intense en certaines zones, ce qui permet de déterminer des faibles conductivités grâce à une forte interaction entre le champ et l'échantillon. Les dimensions variables de cette cavité ont permis à A. Kaczkowski et A. Milewski (1980) de mesurer une large gamme de permittivité (de 2 à 300) [88].

Dans le cas des échantillons diélectriques anisotropes, J. L. Miane (1985) a établi les relations qui nous permettent de déterminer le tenseur de permittivité [89] de monocristaux placés dans des cavités cylindriques ou rectangulaires.

L'investigation des matériaux à fortes conductivités, caractérisés par une faible profondeur de pénétration, a été réalisée en plaçant l'échantillon en un maximum de champ magnétique, ce qui entraîne un courant sur sa surface conductrice qui se traduit par des pertes par effet Joule et par suite à une variation de facteur de qualité [90].

4.2.2. Principe

La méthode des petites perturbations consiste à placer le matériau dans une cavité résonante et à remonter aux valeurs de ε_r et μ_r à partir de la variation de la fréquence de résonance et du facteur de qualité de la cavité (Figure 4.3). Elle s'applique essentiellement à des matériaux à faibles pertes donc peu conducteurs, mais on peut aussi l'adapter à la mesure de conductivités élevées.

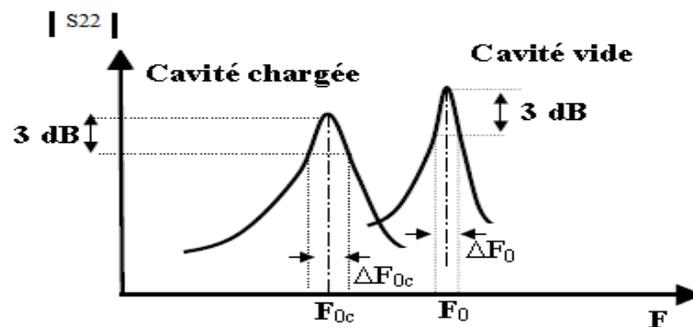


Figure 4.3 : Réponse d'une cavité résonnante.

Les méthodes en cavité, adaptées aux matériaux à faibles pertes, présentent l'avantage d'être précises (environ 1%). Cependant, la caractérisation des matériaux sur une large bande micro-ondes (100 MHz – 100 GHz) requiert l'usinage d'une série de cavités de dimensions variant de quelques mètres à quelques millimètres ainsi que des échantillons de tailles spécifiques, d'où la limitation de cette technique à une bande plus petite (de 2 GHz à 50 GHz). De plus, cette méthode ne permet pas l'accès à ε_r et μ_r à la fois, et ne donne de résultats qu'à la fréquence de résonance de la cavité.

4.3. Théorie des faibles perturbations

La méthode des faibles perturbations permet la détermination de ε_r et μ_r grâce aux variations des paramètres définissant la résonance d'une cavité (f_0 et Q_0) lorsqu'un échantillon est placé dans celle-ci. Ensuite, l'inversion des formules de perturbation permet de remonter aux caractéristiques diélectriques ou magnétiques de l'échantillon perturbateur.

La détermination analytique de ε_r et μ_r n'est possible qu'en se plaçant dans l'approximation des faibles perturbations. Un certain nombre d'hypothèses sont alors introduites [91], ce qui limite la validité de cette méthode.

Les approximations de calculs posées par G. Boudouris en 1964 [75] permettent de simplifier les équations théoriques souvent complexes, et d'avoir des formules pratiques plus simples. Elles peuvent être formulées ainsi :

- L'énergie électromagnétique additionnelle δW , emmagasinée dans l'échantillon est petite par rapport à l'énergie totale W dans la cavité.
- Le champ micro-onde non perturbé est uniforme dans la région où l'échantillon sera placé.
- La perturbation des champs δE et δH est faible par rapport aux champs non perturbés E et H .
- La profondeur de pénétration est très supérieure aux dimensions transverses de l'échantillon.

4.3.1. Équations de Maxwell

Les ondes électromagnétiques sont régies par les relations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4.1)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= \rho \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

- Relations constitutives dans le vide

Dans le vide, champ et induction pourraient être confondus, sous réserve de choisir un système d'unités adéquat. La notion d'induction permet de rendre compte de la réponse d'un volume de matière à un champ donné. Dans la pratique, le système d'unités SI a choisi de définir une perméabilité et une permittivité pour le vide.

\vec{B} et \vec{H} sont reliés par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (4.4)$$

où \vec{H} est exprimé en ampères par mètre $A \cdot m^{-1}$ et \vec{B} en teslas T dans le système SI, avec

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H \cdot m^{-1}$$

définissant la perméabilité magnétique du vide.

De la même façon dans le vide \vec{D} et \vec{E} sont reliés par la relation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (4.5)$$

où \vec{E} est exprimé en volts par mètre $V \cdot m^{-1}$ et \vec{D} en coulombs par mètre $C \cdot m^{-1}$.

Le produit $\mu_0 \epsilon_0$ est égal à l'inverse du carré de la vitesse de la lumière dans le vide c . On peut donc calculer ϵ_0 à partir des constantes μ_0 et c :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 \times c^2} \quad (4.6)$$

où ϵ_0 est exprimé en farads par mètre $F \cdot m^{-1}$.

Les valeurs de ϵ_0 et μ_0 conduisent à introduire la notion d'impédance du vide

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \approx 120 \pi \Omega \quad (4.7)$$

qui attribue au vide des propriétés spécifiques.

- Susceptibilité

En présence de matière, les interactions entre les ondes électromagnétiques et la matière peuvent être traitées de façon globale en introduisant les notions de susceptibilités, qui rendent compte de la réponse macroscopique d'un volume de matière à un champ électromagnétique.

- Susceptibilité diélectrique

Lorsque l'on applique un champ électrique sur un matériau, une force s'exerce sur les électrons et les ions du matériau.

Dans le cas d'un métal, les électrons peuvent se déplacer facilement, et les charges sont en mouvement tant que le champ externe est appliqué. Lorsque les électrons ne peuvent quitter facilement le voisinage de l'ion auquel ils sont rattachés, le nuage électronique peut seulement se déformer sous un champ électrique : le barycentre du nuage électronique est alors décalé par rapport à sa position au repos, mais les électrons restent liés au site atomique, cette position fixe est conservée tant que le champ externe est appliqué. Les ions eux-mêmes peuvent se déplacer légèrement autour de leur position d'équilibre, et si d'autres structures à l'échelle microscopique sont polarisées, ces structures entières peuvent tendre à se réorienter sous l'application du champ électrique.

À l'échelle macroscopique, les déplacements et réorientations sont perçus comme un champ électrique global répondant au champ appliqué.

Dans le cas où le matériau est isotrope, on peut définir une susceptibilité scalaire χ_e telle que la polarisation \vec{P} résultant d'un champ électrique \vec{E} appliqué vaut

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (4.8)$$

La relation entre \vec{D} et \vec{E} s'écrit alors $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$. On peut alors introduire la notion de permittivité relative $\varepsilon_r = 1 + \chi_e$, ce qui aboutit à

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (4.9)$$

La permittivité diélectrique ε_r relative est définie par rapport à celle du vide, ε_0 , tel que leur produit ε vérifie $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$.

La valeur de susceptibilité peut être complexe $\chi_e = \chi_e' - j\chi_e''$, il en est par conséquent de même pour la permittivité. On définit ainsi ε_r' et ε_r'' tels que :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (4.10)$$

L'angle de perte δ est souvent préféré à ε_r'' pour caractériser les matériaux, il est défini par :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (4.11)$$

4.3.2. Equation générale de perturbation

L'introduction d'un échantillon dans la cavité modifie la répartition du champ électromagnétique et provoque une variation de la pulsation complexe de la structure résonante :

$$\omega = \omega_0 \left(1 + j \frac{1}{2Q}\right) \quad (4.12)$$

Où : ω_0 , (ω) est la pulsation de résonance de la cavité vide (chargée),

Q est le facteur de qualité de la cavité.

La résolution des équations de Maxwell, dans l'approximation d'une faible modification du champ électromagnétique, aboutit à l'équation générale de perturbation :

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = - \frac{\iiint_{V_e} (\vec{E}^* \cdot \vec{P}_e + \vec{B}^* \cdot \vec{M}) dv}{\iiint_{V_c} (\vec{E}^* \cdot \vec{D} + \vec{H}^* \cdot \vec{B}) dv} \quad (4.13)$$

Où : \vec{E} et \vec{B} champs électrique et magnétique non perturbés dans la cavité.

Où : \vec{D} et \vec{H} induction électrique et magnétique dans la cavité, $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$ et $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ (* champs conjugués).

\vec{P}_e et \vec{M} : polarisation électrique et aimantation magnétique dans l'échantillon.

V_c et V_e : volumes de la cavité et de l'échantillon.

Dans le cas où l'échantillon est placé dans une région où le champ électrique est maximum et le champ magnétique est nul, l'équation (4.13), devient :

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2} \frac{\iiint_{V_e} \vec{E}^* \cdot \vec{P}_e dv}{\iiint_{V_c} \vec{E}^* \cdot \vec{D} dv} \quad (4.14)$$

$$\vec{P}_e = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E}_1 \quad (4.15)$$

Où \vec{E}_1 est le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon.

Dans le cas d'une cavité contenant un échantillon placé dans une région où, pour le mode considéré, le champ électrique est maximum et par suite le champ magnétique est nul, l'équation de permittivité s'écrit :

$$\varepsilon'_r = 1 + 2G_{mnl} \left(\frac{V_c}{V_e} \right) \left(\frac{\Delta f}{f_0} \right) \quad (4.16)$$

$$\varepsilon''_r = 2G_{mnl} \left(\frac{V_c}{V_e} \right) \cdot \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) \quad (4.17)$$

Pour l'échantillon de volume V_e on a :

$$G_{mnl} = \frac{J_1^2(x_{mn})}{J_0^2(x_{mn} \frac{V_e}{V_c}) + J_1^2(x_{mn} \frac{V_e}{V_c})} \quad (4.18)$$

Avec $\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{f_0 - f}{f_0}$ et $\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0}$

Où : $Q_0(Q)$ facteur de qualité dans le mode considéré de la cavité vide (avec échantillon),

Où : $f_0(f)$ fréquence de résonance dans le mode considéré de la cavité vide (avec l'échantillon),

4.4. Partie expérimentale

4.4.1. Cavité résonante utilisée

Le cœur de dispositif expérimental est constitué d'une cavité résonante permettant d'explorer le domaine de fréquences 8GHz-12GHz. Cette cavité, en cuivre OFHC (Oxygène Free High Conductivité), a été conçue par les ingénieurs : A.BENAMEUR et D.BENHAFISSA et les mesures ont été prises en collaboration avec les docteurs ATROUZ et KIMOUCHE qui travaillent au laboratoire microonde et Radar département de l'électronique aux niveaux de l'école militaire polytechnique de Bordj el bahri Alger.

La cavité est un cylindre à base circulaire dont les dimensions sont détaillées dans la Figure 4.7 Elle est constituée de trois pièces reliées entre elles par des vis en laiton (donc non magnétiques)

- une base circulaire constitue l'une des deux extrémités de la cavité.
- Un cylindre creux qui constitue la paroi latérale de la cavité.
- Un couvercle circulaire de cylindre.

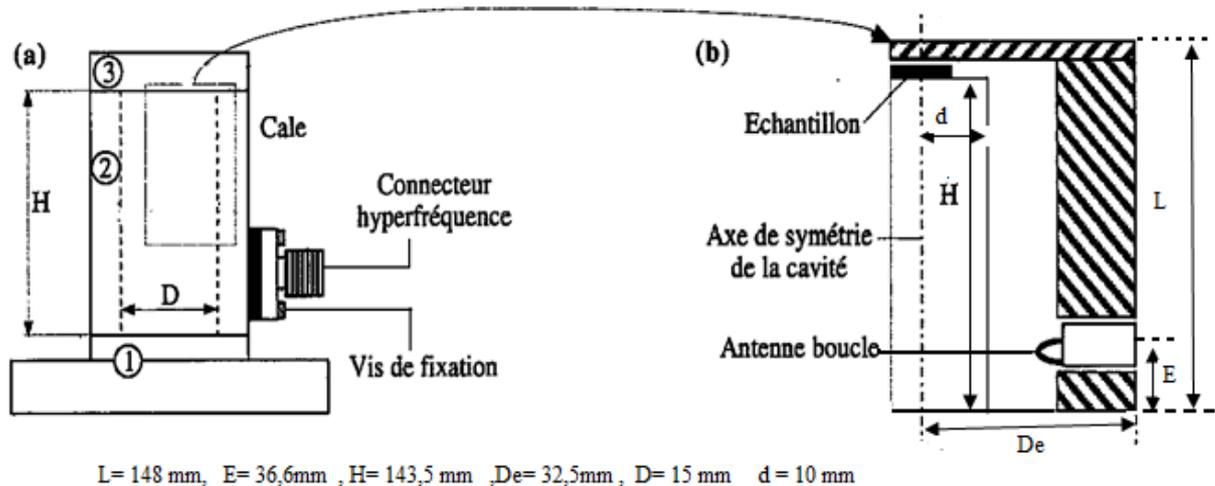


Figure 4.4 : Schéma de détail d'une cavité résonante.

4.4.2. Liaisons hyperfréquences

Pour relier la cavité à l'ARV, différents câbles et types de connecteurs hyperfréquences ont été utilisés. La fréquence maximale de l'ARV-13,5 GHz fixe la bande passante des composants hyperfréquences des connexions. La liaison est faite par un câble de référence (SUHNER, SUCOFLEX 104 PB).

4.4.3. Analyseur de réseaux et corrections des mesures (Calibrage de l'analyseur de réseau)

On mesure le coefficient S_{ij} de la cavité à l'aide d'un seul des deux ports de l'analyseur de réseaux vectoriel Agilent 8719ES (Figure 4.5). Celui-ci couvre la plage de fréquences 50 MHz-13,5GHz. Pour obtenir la meilleure dynamique possible, le plan référence des mesures est déplacé à l'entrée de la cavité hyperfréquence en procédant température ambiante, à une calibration du circuit de mesures par la méthode utilisant trois étalons (circuit ouvert, court –circuit et charge adaptée 50Ω).cette correction doit être effectuée pour chacun des modes à mesurer dans la cavité utilisée.



Figure 4.5 : Analyseur de réseaux (Agilent 8719ES)

4.4.3. Appareillage utilisé pour la mesure des paramètres micro-ondes

Pour l'évaluation des propriétés micro-ondes des matériaux synthétisés, des méthodes pour la mesure de la constante diélectrique (ϵ_r), du facteur de qualité Q et du coefficient en température de la fréquence de résonance (τ_f) ont été développées. L'appareillage de mesure le plus conventionnel consiste en un analyseur de réseaux (Agilent 8719ES), un câble de Liaisons hyperfréquences et une cavité résonante coaxiale Figure 4.6.

Pour la détermination du pic exact de résonance et des fréquences à demi-puissance, un ordinateur est utilisé. Les puissances réfléchi et transmise en mode de fonctionnement sont observées sur l'analyseur d'amplitude et sur l'ordinateur Figure 4.6.



Figure 4.6 : Appareillage de mesure des propriétés diélectrique.

4.4.4. Mesure de la permittivité relative

La permittivité est une grandeur complexe dont la partie réelle ε'_r rend compte de la vitesse de propagation de l'onde, et la partie imaginaire ε''_r de la dissipation.

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (4.19)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (4.20)$$

Les échantillons étudiés doivent idéalement être de forme cylindrique et se positionner proche du centre de la cavité résonante, pour optimiser la sensibilité du montage. Une légère déviation par rapport à cette forme cylindrique n'est pas rédhibitoire, mais un soin particulier doit être apporté au positionnement de l'échantillon selon l'axe de la cavité.

Typiquement, les échantillons sont des poudres nanocristallins compactées en forme de cylindres de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, voir la figure 4.7.

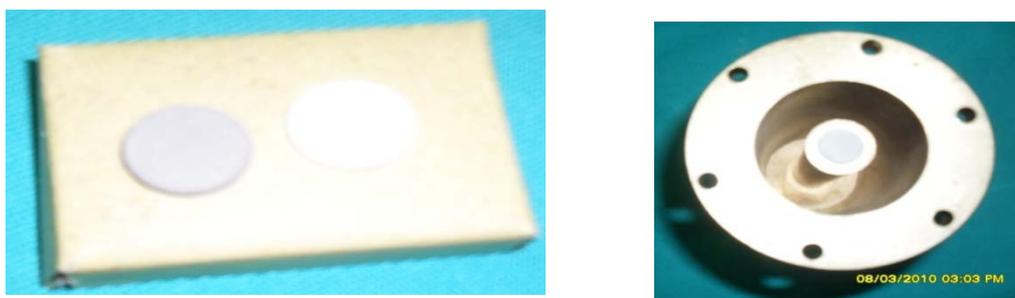
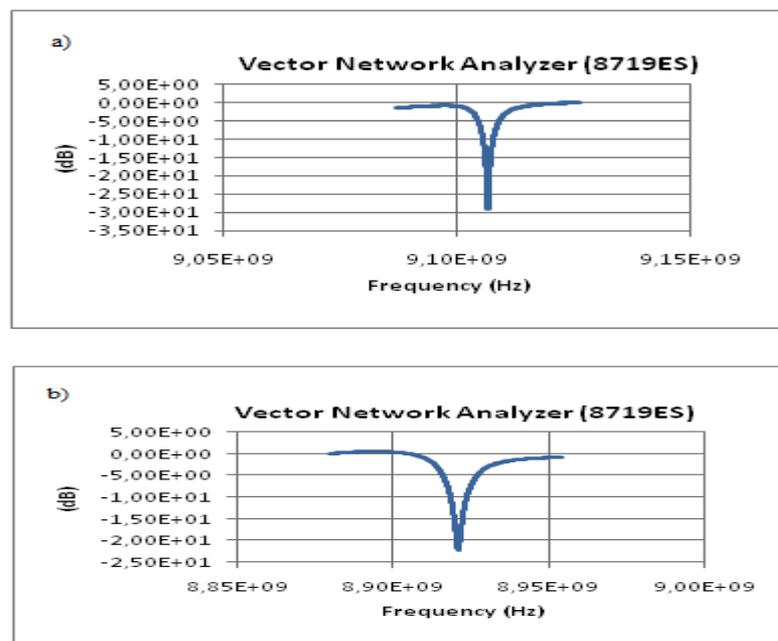


Figure 4.7 : Position de l'échantillon dans la cavité

Nous avons déjà évoqué que l'insertion d'un échantillon diélectrique perturbe la résonance de la cavité. Une fois l'échantillon en place et la résonance réajustée, l'absorption de l'énergie d'excitation engendre des modifications transitoires de la permittivité diélectrique du matériau et induit des variations de la fréquence de résonance f_0 et/ou du facteur de qualité de la cavité Q_0 . Nous avons également vu qu'il était possible de détecter séparément les signaux en mode absorption et en mode dispersion, correspondant respectivement à des variations Δf et $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$. Il s'agit donc maintenant de relier ces signaux aux modifications de la permittivité diélectrique.

Pour cela, des modèles souvent employés sont basés sur une méthode perturbative, et relie la présence d'un échantillon dans la cavité (ou les modifications qu'il subit suite à une excitation) à de faibles variations de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Selon la forme de l'échantillon, sa position dans la cavité et le mode de résonance, des expressions plus ou moins compliquées sont établies pour relier sa permittivité diélectrique complexe $\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$ à ces variations. Néanmoins, en première approximation, il est établi que la partie réelle de la permittivité diélectrique (la constante diélectrique ϵ'_r) affecte essentiellement la fréquence de résonance (équation 4.16), alors que la partie complexe (le facteur de pertes ϵ''_r) influence surtout le facteur de qualité (équation 4.17). ces perturbations sont illustrés par la Figure 4.8.



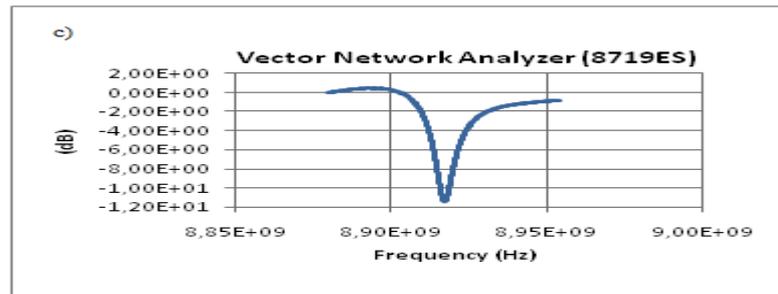
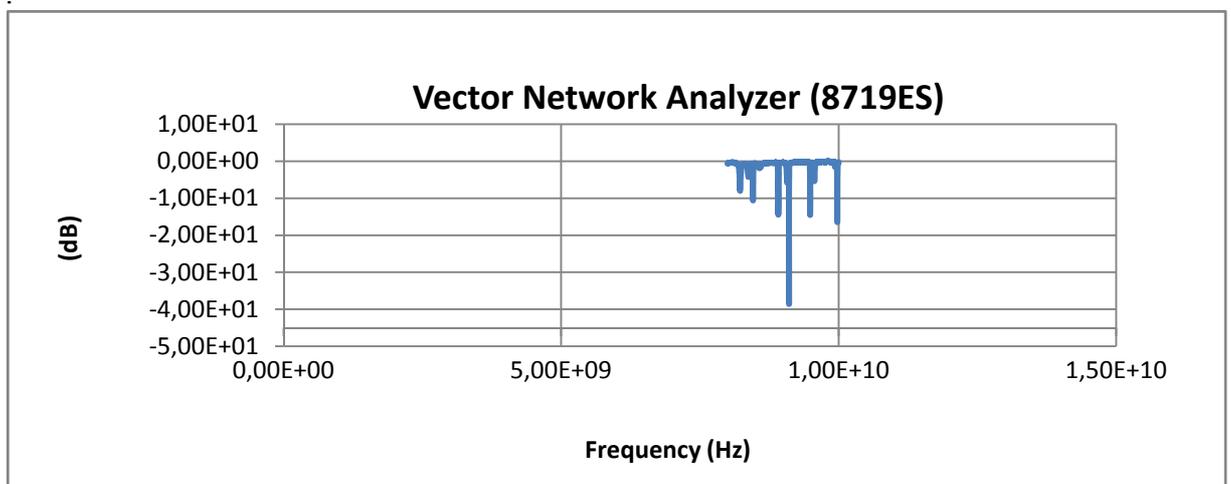


Figure 4.8 : Les modes de résonance. a) cavité vide, b) cavité avec l'échantillon de 8h de broyage c) cavité avec l'échantillon de 60h de broyage.

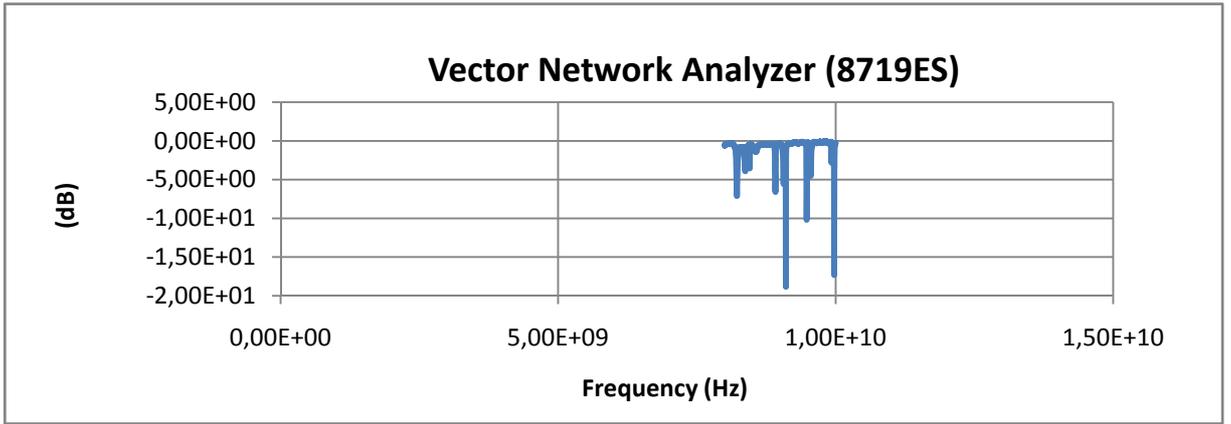
4.5. Résultats expérimentaux

En supposant les échantillons isotropes : lorsqu'un échantillon de constante diélectrique $\varepsilon'_r > 1$ est introduit dans la cavité de mesure, la fréquence de résonance diminue. Les échantillons de même épaisseur et de différents temps de broyage (8h, 12h, 24h, 36h, 60h) donneront des différents décalages de la même fréquence de résonance, ainsi, la largeur du pic de résonance sera plus grande pour l'échantillon ayant le plus de pertes diélectriques. La constante diélectrique ε'_r est calculée d'après le décalage en fréquence Δf sur le mode TM_{mnl} entre cavité sans et avec échantillon. La formule simple de la théorie des faibles perturbations (Equation 4.16)

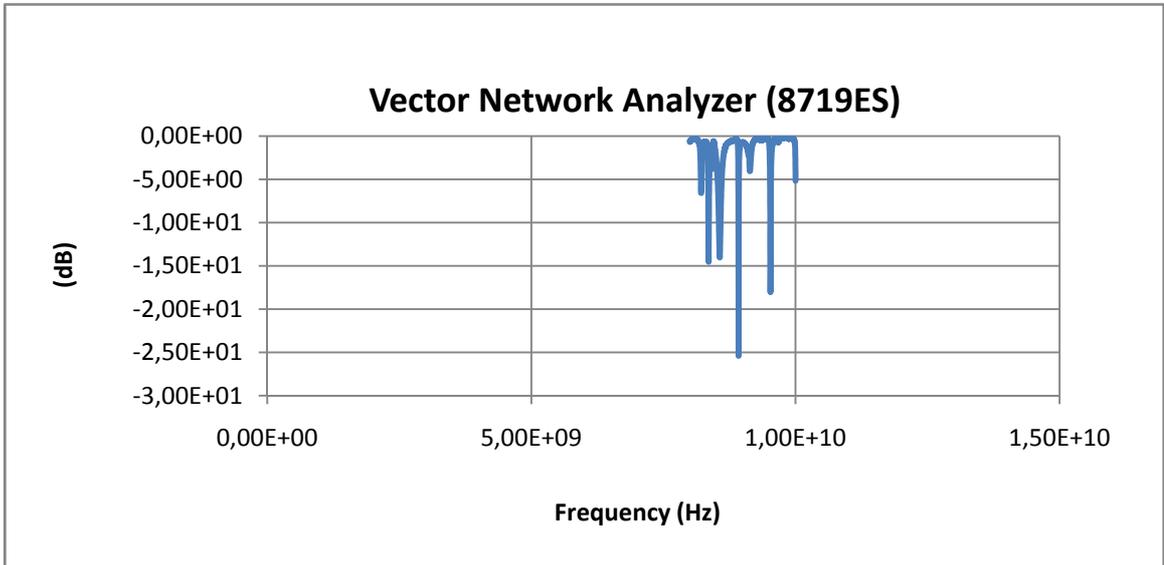
La détermination des facteurs de qualité Q_0 et Q correspondant à la cavité vide et chargée respectivement, permet de calculer la variation $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$ et de déduire la valeur de ε_r'' on utilise la théorie des faibles perturbations (équation 4.17)



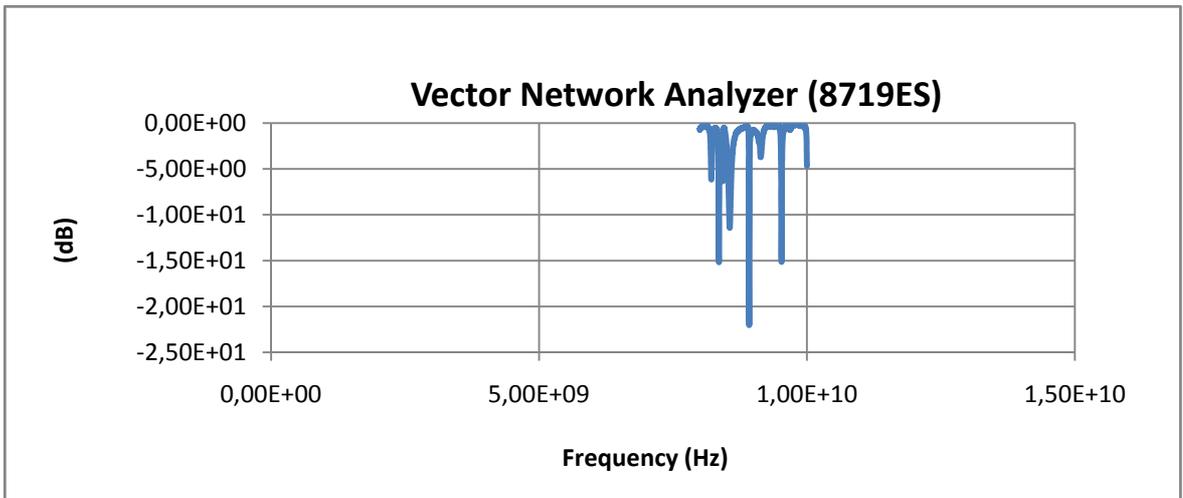
A) Cavite vide.



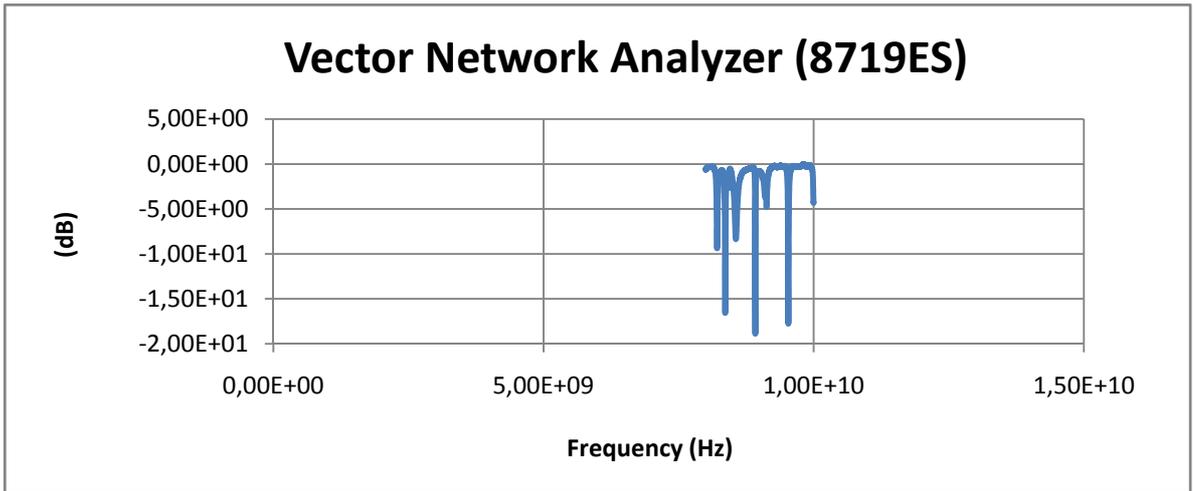
B) Cavité avec l'échantillon de référence.



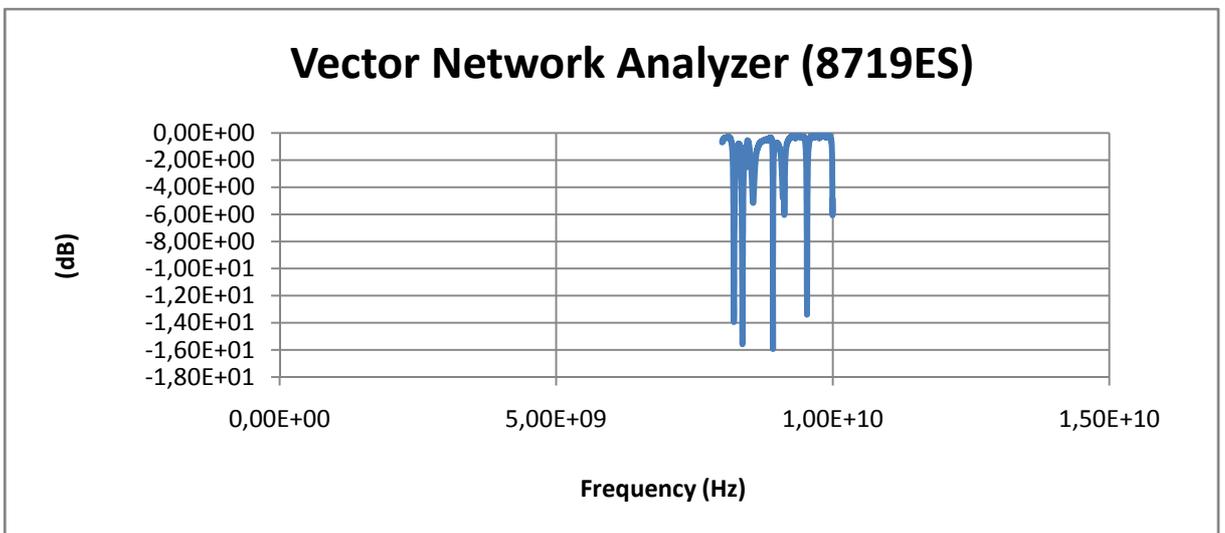
C) Cavité avec l'échantillon de 8 h de broyage.



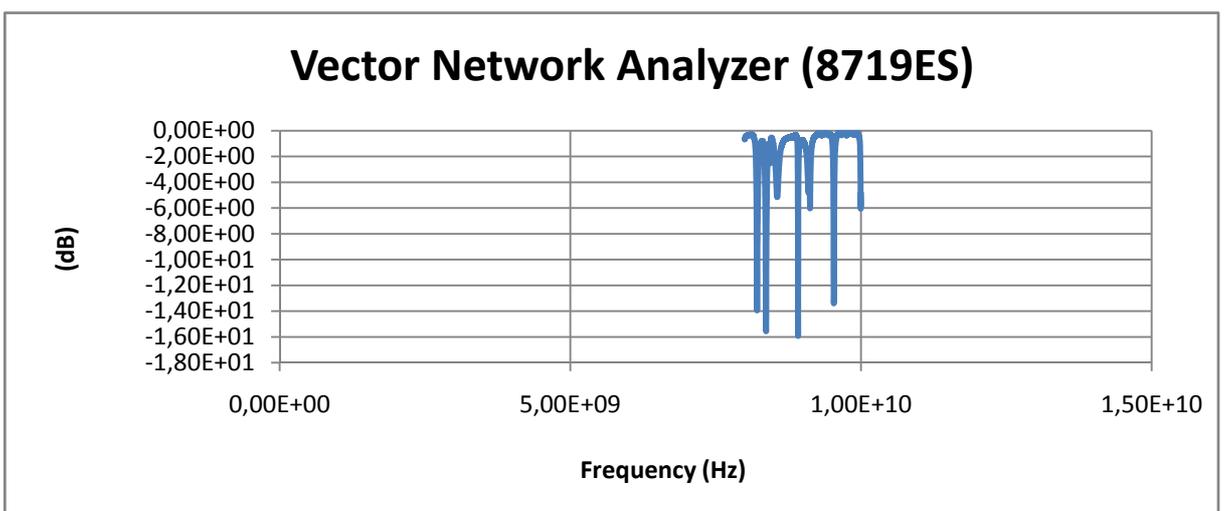
D) Cavité avec l'échantillon de 12 h de broyage



E) Cavité avec l'échantillon de 24 h de broyage.



F) Cavité avec l'échantillon de 36 h de broyage.



G) Cavité avec l'échantillon de 60 h de broyage.

Figure 4.9 : Tracé des paramètres S_{ij} des mesures.

La permittivité des nanocristallin (fer cobalt) dépend de plusieurs paramètres : la fréquence de travaille et les conditions de fabrication (temps de broyage). Nous présentons ici, l'étude de l'effet de la fréquence sur les propriétés électriques du matériau ainsi les conditions de fabrication des échantillons.

La Figure 4.10 montre l'évolution de la permittivité ϵ_r d'après les résultats, la partie réelle ϵ_r' de la permittivité diminue au fur et a mesure de l'augmentation de la fréquence. Pour l'échantillon de 8h de broyage, la partie réelle de la permittivité égal 18,35 à la fréquence 8,91 GHz est égal 11,96 à la fréquence 10,38 GHz.

La Figure 4.10 montre que la permittivité des échantillons diminue lorsque la fréquence augmente et que les échantillons a temps de broyage élevé ont une permittivité ϵ_r supérieure aux autres.

La Figure 4.11 montre l'évolution de la partie imaginaire ϵ_r'' de la permittivité augmente au fur et a mesure de l'augmentation de la fréquence. Pour l'échantillon de 8 h de broyage la partie imaginaire ϵ_r'' égal a 0,035 a la fréquence 8,91 GHz est égal 0,049 a la fréquence 10,38 GHz.

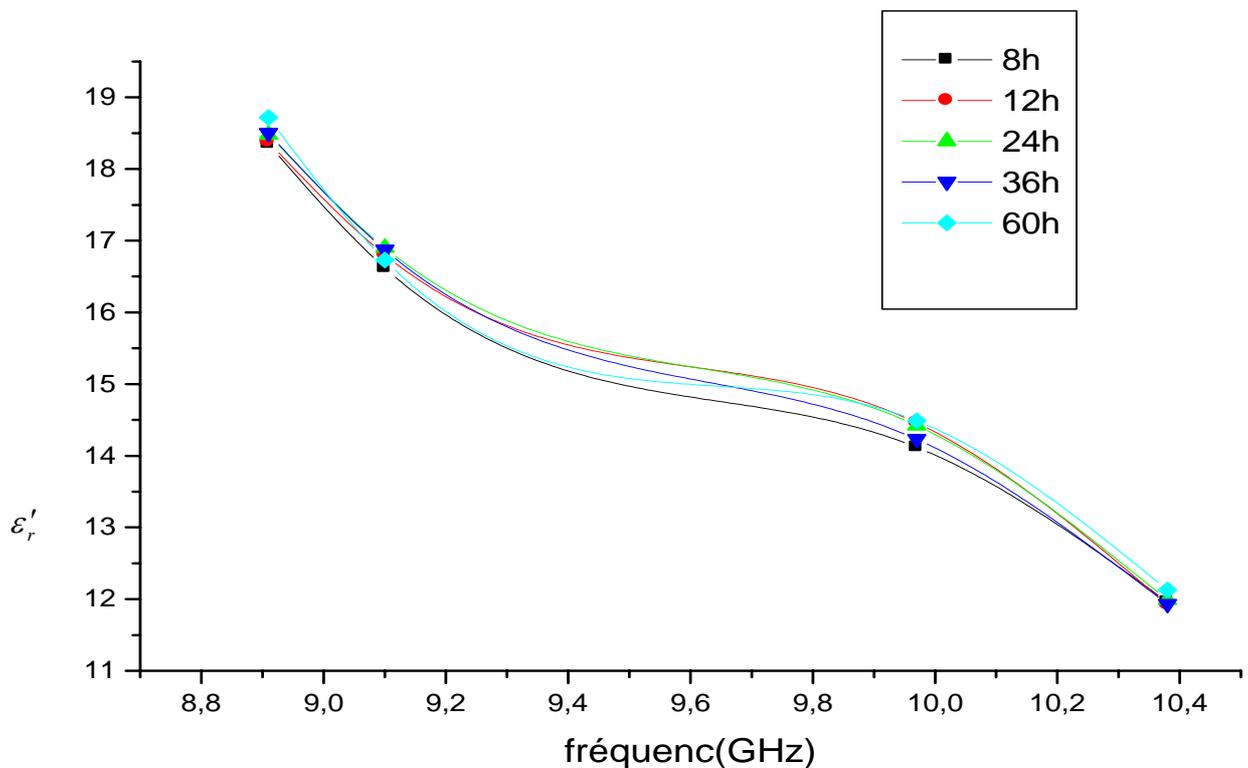


Figure 4.10 : Evolution de la permittivité ϵ_r' en fonction de fréquence.

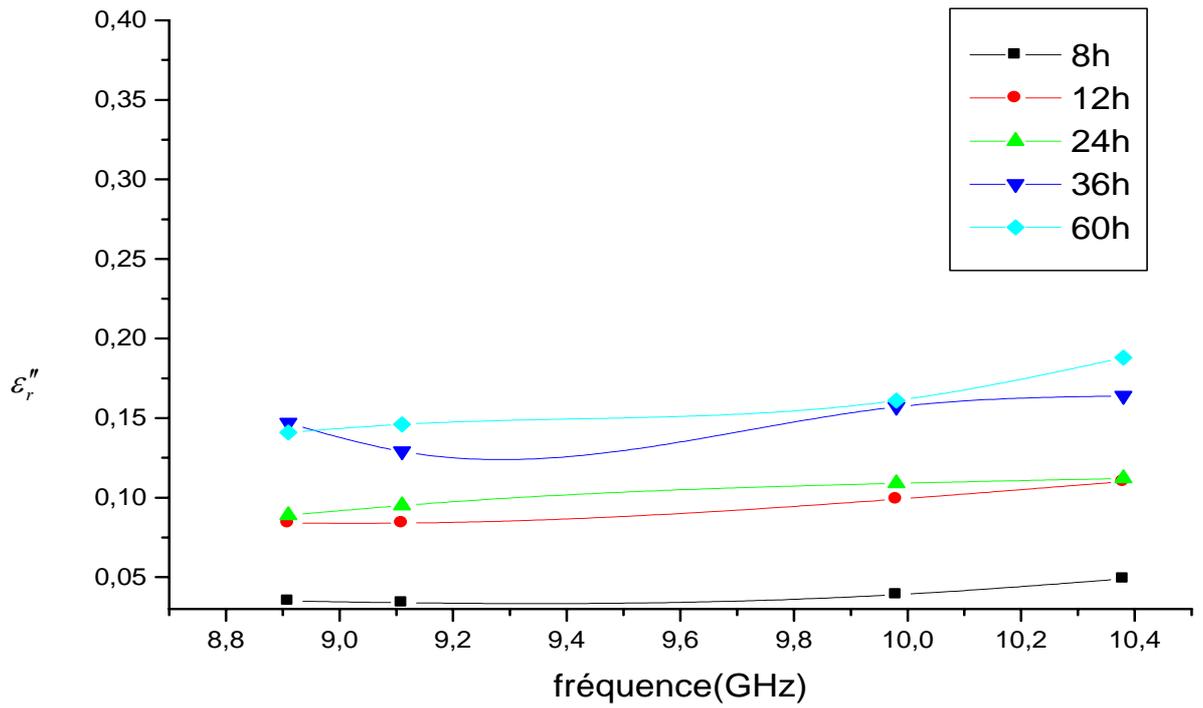


Figure 4.11 : Evolution de la permittivité ϵ_r'' en fonction de fréquence.

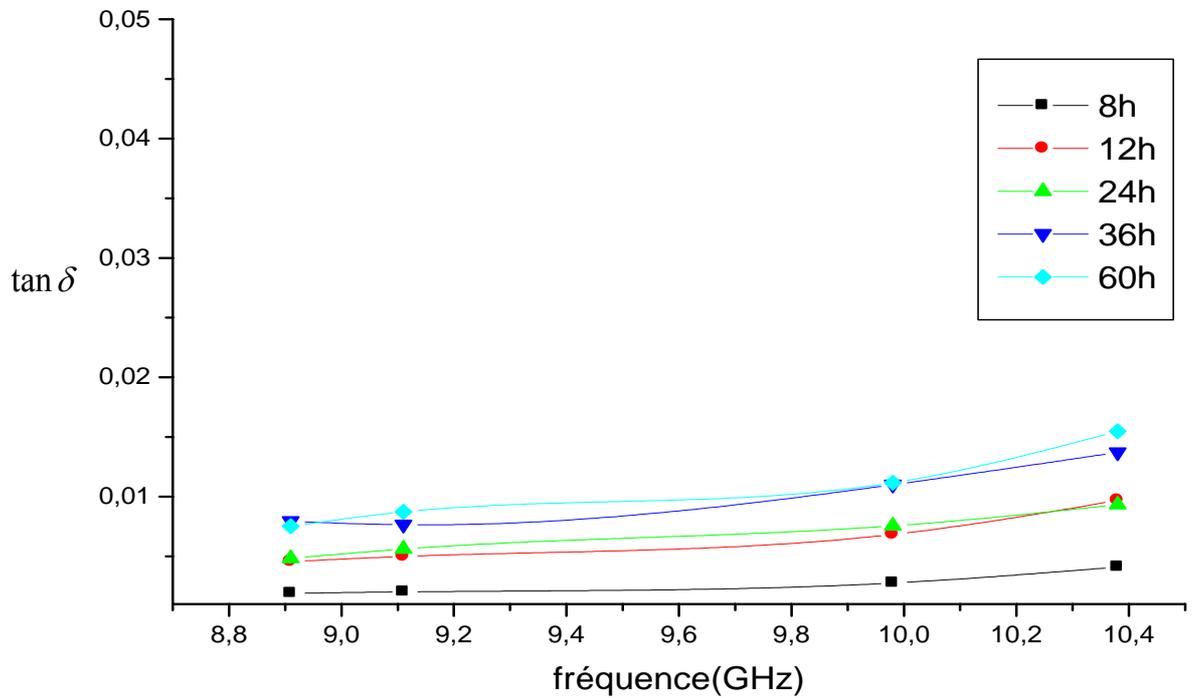


Figure 4.12 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de fréquence.

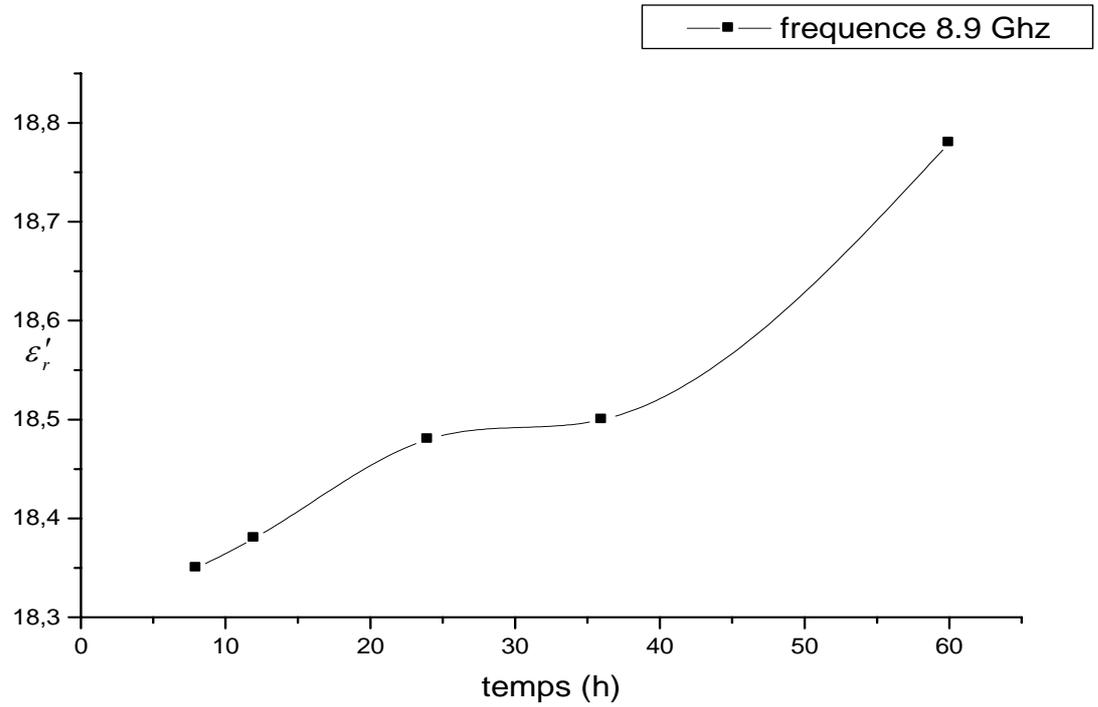


Figure 4.13: Evolution de la permittivité ϵ'_r en fonction de temps de broyage.

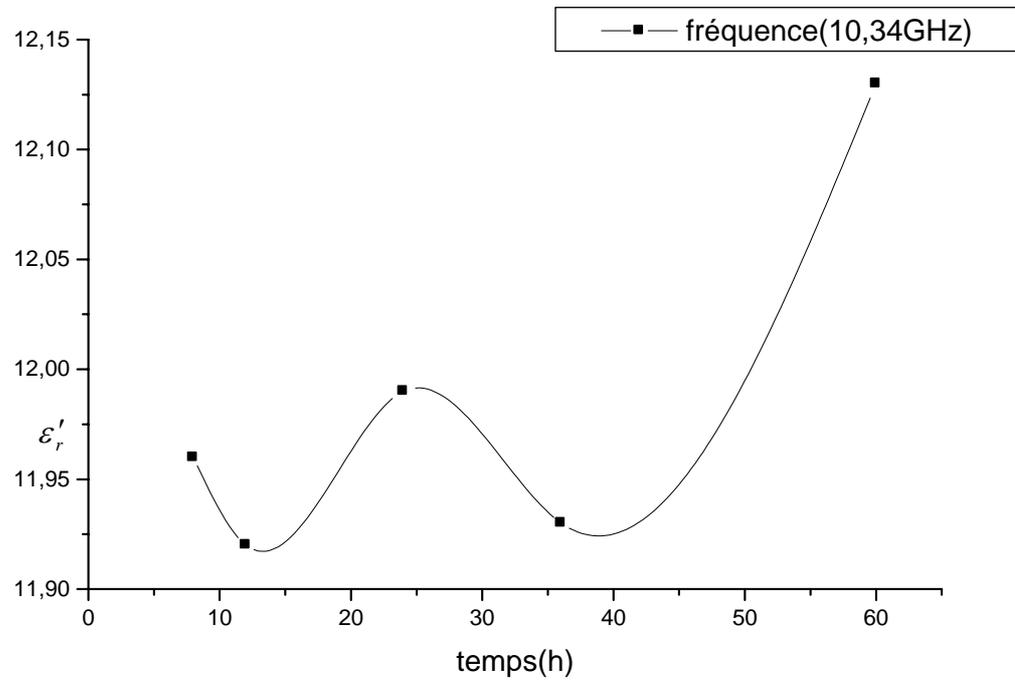


Figure 4.14 : Evolution de la permittivité ϵ'_r en fonction de temps de broyage.

Nous venons de montrer les corrélations existantes entre la permittivité relative ϵ_r , les dimensions et les pertes dans les nanomatériaux étudiés : Lorsque la permittivité augmente, les pertes diélectriques croissent et les dimensions deviennent de plus en plus petites.

Toutes les étapes de fabrication jouent un rôle important sur les propriétés finales physico-chimiques et diélectriques des matériaux.

Le broyage et la compaction permettent d'augmenter la surface de contact entre les particules (augmentation de la micro déformation - chapitre 2-) et à partir de là leur permittivité relative. Le temps de broyage est important pour un contact optimal.

L'optimisation de Q est indispensable pour maximiser l'exploitation commerciale des bandes de fréquences dans la gamme 8-12GHz. Une étude de la physique de ces phénomènes montre que des interactions entre phonons et la maille cristalline du composé ($\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$) sont la cause des pertes intrinsèques. De manière générale, la dégradation du facteur de qualité Q est due à la conduction électronique.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, des alliages nanocristallins $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ ont été élaborés par mécanosynthèse. La taille de grain de ces alliages est située dans le domaine nanométrique. Pour la caractérisation des alliages et du composé intermétallique, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales : diffraction de rayons X et de neutrons, microscopie électronique à balayage, mesures magnétiques, mesures micro-ondes (cavités résonantes). La confrontation de ces diverses méthodes complémentaires nous a conduit à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les résultats théoriques et expérimentaux présentés et interprétés dans ce mémoire ont permis de mettre en exergue des potentialités très intéressantes en termes d'applications hyperfréquences de matériaux magnétiques nanostructurés, pour le développement de dispositifs. L'étude menée a été motivée par l'absence actuelle des matériaux magnétiques à faibles coûts, compatibles avec les technologies de fabrication des composants utilisés dans la gamme micro-ondes.

Les propriétés du composé intermétallique Fe-Co obtenu par mécanosynthèse peuvent être résumées dans les lignes suivantes:

- Le temps minimum pour l'obtention complète de l'alliage fer cobalt par broyage seul est de 36 heures.
- La taille moyenne de grain après 36 heures de broyage est égale à 15,138 nm.
- Le paramètre de maille calculé augmente avec le temps de broyage et il est égal à 0,2867nm, après 36 heures.
- Le champ coercitif diminue avec le temps de broyage et avec la taille de grains, donc avec la formation du composé.

- L'induction magnétique diminue avec le temps de broyage et avec la taille de grains.
- la permittivité des échantillons diminue lorsque la fréquence augmente et que les échantillons à temps de broyage élevé ont une permittivité ϵ_r supérieure aux autres.

Les suites à donner à ce travail sont multiples. Il sera tout d'abord nécessaire de mettre en œuvre une technique expérimentale autorisant une mesure large bande du tenseur de permittivité de milieux massifs ou des alliages nanocristallins, pour des fréquences au delà de 8 GHz, afin de répondre à l'évolution actuelle du secteur industriel vers le domaine des ondes millimétriques.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

| | |
|-------------|---|
| a | : Paramètre de maille [nm] |
| \vec{B} | : Flux du champ magnétique [T] |
| B_r | : Induction rémanente [T] |
| C | : Vitesse de la lumière [m /s] |
| c.c | : Cubique à faces centrées |
| c.f.c | : Cubique à faces centrées |
| d (hkl) | : distance inter réticulaire |
| D.R.X | : Diffraction des rayons |
| \vec{E} | : Champ électrique [V /m] |
| E.D. X | : Spectroscopie par dispersion d'énergie |
| F | : Fréquence [h z] |
| $f_0(f)$ | : Fréquence de résonance dans le mode considéré de la cavité vide (avec l'échantillon) |
| \vec{H} | : Champ magnétique [A/m] |
| H_c | : Champ coercitif [A/m] |
| i | : Courant [A] |
| J | : Intensité d'aimantation |
| \vec{J} | : Courant volumique [A /m ²] |
| M.A | : Mécanosynthèse, Mechanical alloying |
| M.C.M | : Mécanochimie, Mechanochemical |
| M.E.B | : Microscope électronique à balayage |
| M_r | : Aimantation rémanente [T] |
| M_s | : Moment de saturation [T] |
| \vec{P}_e | : Polarisation électrique |
| $Q_0(Q)$ | : Facteur de qualité dans le mode considéré de la cavité vide (avec échantillon) |
| R.P.B | : Rapport masse billes sur masses poudres |
| Tc | : Température de Curie [° K] |
| V | : Tension efficace [V] |
| V_e | : Volume de cavité [m ³] |
| V_c | : Volume de l'échantillon [m ³] |

| | |
|----------------------|--|
| λ | : longueur d'onde du rayonnement [m] |
| β | : La largeur intégrale |
| η | : Taux réel de micro-distorsions |
| ε | : Permittivité du milieu [F /m] |
| ε_r | : Permittivité relative |
| Ω | : Vitesse du plateau et des jarres [tr/min] |
| χ_e | : Susceptibilité |
| Z_0 | : Impédance du vide [Ω] |
| δ | : Angle du perte |
| ε'' | : Facteur du perte |
| $\omega_0, (\omega)$ | : la pulsation de résonance de la cavité vide (chargée), |
| λ_0 | : Longueur d'onde dans l'air [m] |
| μ_0 | : Perméabilité vide |
| μ | : Perméabilité [c /m] |
| μ_r | : Perméabilité relative [c/m] |
| σ | : Conductivité [s /m] |

APPENDICE B
PROPRIETES CHIMIQUES DU FER ET COBALT

| Propriétés | Fer | Cobalt |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| Numéro atomique | 26 | 27 |
| Masse atomique en g. mol ⁻¹ | 55,85 | 58,93 |
| Masse volumique en g. cm ⁻³ | 7,8 | 8,9 |
| Température de fusion | 1536 °C | 1495 °C |
| Température d'ébullition | 2750 °C | 2900 °C |
| Paramètre de maille en nm | 0,287 | 0,251 |
| Configuration électronique | 3d ⁶ 4s ² | 3d ⁷ 4s ² |
| Découverte | préhistoire | par Brandt vers 1735 |

APPENDICE C

TABLES ET DIAGRAMMES UNIVERSELS DES RESONANCES DE CAVITES COAXIALES
 Cavités coaxiale : une cavité coaxiale de paramètres géométriques R_1 , R_2 (figure C .1) possède une infinité de fréquences de résonance définies par des équations implicites résultant de l'écriture des conditions aux limites [92].

$$K = \left[\left(\frac{2\pi\nu}{c} \right)^2 - \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \right]^{1/2}$$

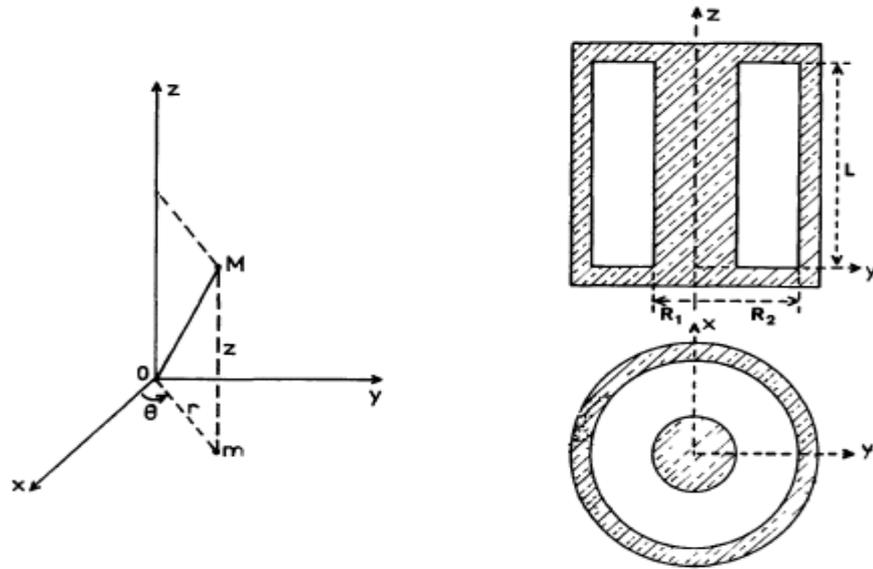


Figure C.1 : paramètres de définition de la cavité coaxiale.

Les fréquences de résonance ν sont alors les solutions des équations caractéristiques suivantes :

Modes TEM_{00n}

$$K=0 \quad (2)$$

Modes TM_{lmn}

$$J_l(KR_1)Y_l(KR_2) - J_l(KR_2)Y_l(KR_1) = 0 \quad (3)$$

Modes TE_{lmn}

$$J'_l(KR_1)Y'_l(KR_2) - J'_l(KR_2)Y'_l(KR_1) = 0 \quad j'_0 = -j_1 Y'_0 = -Y_1 \quad (4)$$

J_l et Y_l sont les fonctions de Bessel de première et seconde espèces.

J'_l et Y'_l sont les fonctions dérivées.

La désignation d'un mode de résonance fait appel à 3 indices l, m, n liés à la topographie du champ électromagnétique dans le résonateur. Deux indices seulement l et n interviennent explicitement dans les équations caractéristiques. Le troisième indice, m , donne le rang de la solution considérée, dans la suite infinie des solutions classées en ordre croissant.

L'indice l est lié à la variation azimutale du champ, $2l$ étant le nombre de maxima rencontrés le long d'une circonférence où θ seul varie. La plus petite valeur permise $l=0$, correspond à une topographie du champ possédant une symétrie de révolution. L'indice m est lié à la répartition radiale du champ et donne le nombre des maxima de champ électrique rencontrés le long d'un rayon de la cavité. La plus petite valeur permise est $m=1$ (sauf pour le mode TEM).

Enfin l'indice n est lié à la répartition axiale du champ et donne le nombre des maxima de champ électrique rencontrés le long d'une direction parallèle à l'axe de la cavité. La plus petite valeur permise est $n=0$ pour les modes TM et $n=1$ pour les modes TE. Lorsque $n=0$ le champ ne dépend pas de la coordonnée z .

Les solutions des équations (3) et (4) ont déjà été tabulées en fonction du paramètre R_2/R_1 qui peut varier de 1 à $+\infty$. De telles tables [93] sont nécessairement traquées et il nous a semblé préférable d'établir des tables donnant les solutions en fonction du paramètre R_1/R_2 variant de 0 de 1.

Ces tables donnent des valeurs de $K(R_2-R_1)$ qui satisfont aux équations (2) et (3) pour une valeur donnée du rapport R_1/R_2 . Les valeurs $K(R_2-R_1)$ se situent toujours dans un domaine borné, inférieurement et supérieurement. Les bornes obtenues pour $R_1=0$ donnent des fréquences de résonance d'une cavité cylindrique de rayon R_2 . Ce sont donc les racines des fonctions de Bessel J_l (modes TM) ou de leurs dérivées J_l' (modes TE). Les bornes obtenues pour $R_2=R_1$ sont les multiples du nombre π .

Les modes ont été classés selon leurs propriétés asymptotiques quand $R_1/R_2 \rightarrow 1$, puis, à l'intérieur des familles ainsi définies, par leurs propriétés asymptotiques quand $R_1/R_2 \rightarrow 0$.

Cette façon de procéder met en évidence de comportement particulier des modes TE_{0mn} qui se trouvent classés à la fin de la famille TE_{lmn} .

Pour utiliser ces tables il convient de se fixer un mode dont la topographie du champ électromagnétique convienne à l'application envisagée. R_1 et R_2 sont fixés arbitrairement. Les tables permettent, à l'aide de la relation (1), de déterminer la hauteur L

de la cavité si l'on se fixe la fréquence de résonance ν ou inversement de déterminer ν dans une cavité de hauteur donnée.

On peut aussi présenter les résultats sous forme graphique en portant KR_2 en fonction de R_1/R_2 . La figure 2 montre le diagramme obtenu pour les 20 premiers modes de résonateur coaxial. Ce diagramme appelle quelques commentaires.

Les modes ayant mêmes indices l et m , mais des indices n différents sont confondus sur ce diagramme, mais cela ne signifie pas qu'ils résonnent à la même fréquence, car la constante K dépend de n . En fait des dégénérescences que l'on observe dans le résonateur coaxial sont les mêmes que dans la cavité cylindrique. Les modes TE_{0mn} sont dégénérés avec les modes TM_{1mn} du fait que $j'_0 = -j_1$ et $Y'_0 = -Y_1$.

La fréquence de résonance croît en même temps que R_1/R_2 , sauf dans le cas des modes TE_{1ln} avec $l \neq 0$.

Lorsque $R_1 \rightarrow R_2$ les modes se regroupent et adoptent un comportement asymptotique commun

Résonateur coaxial — Modes $TM_{l,mn}$: valeurs de $K(R_2 - R_1)$ satisfaisant l'équation

$$J_l(KR_1) Y_l(KR_2) - J_l(KR_2) Y_l(KR_1) = 0.$$

| R_1/R_2 | l, m | | | | | | | | | |
|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 0,1 | 1,1 | 2,1 | 3,1 | 4,1 | 0,2 | 1,2 | 2,2 | 0,3 | |
| 0 | 2,405 | 3,832 | 5,136 | 6,380 | 7,588 | 5,520 | 7,016 | 8,417 | 8,654 | |
| 0,05 | 2,911 | 3,667 | 4,879 | 6,061 | 7,209 | 6,104 | 6,749 | 7,999 | 9,278 | |
| 0,10 | 2,983 | 3,547 | 4,628 | 5,742 | 6,830 | 6,172 | 6,597 | 7,612 | 9,340 | |
| 0,15 | 3,024 | 3,457 | 4,391 | 5,426 | 6,450 | 6,208 | 6,505 | 7,290 | 9,369 | |
| 0,20 | 3,053 | 3,389 | 4,177 | 5,116 | 6,072 | 6,228 | 6,444 | 7,043 | 9,386 | |
| 0,25 | 3,073 | 3,336 | 3,990 | 4,820 | 5,699 | 6,243 | 6,403 | 6,858 | 9,396 | |
| 0,30 | 3,089 | 3,294 | 2,829 | 4,546 | 5,336 | 6,253 | 6,373 | 6,720 | 9,404 | |
| 0,35 | 3,101 | 3,261 | 3,693 | 4,298 | 4,992 | 6,260 | 6,351 | 6,616 | 9,409 | |
| 0,40 | 3,110 | 3,235 | 3,580 | 4,080 | 4,674 | 6,266 | 6,335 | 6,537 | 9,413 | |
| 0,45 | 3,117 | 3,214 | 3,485 | 3,890 | 4,387 | 6,270 | 6,322 | 6,475 | 9,416 | |
| 0,50 | 3,123 | 3,197 | 3,407 | 3,729 | 4,133 | 6,273 | 6,312 | 6,428 | 9,418 | |
| 0,55 | 3,128 | 3,183 | 3,343 | 3,593 | 3,914 | 6,276 | 6,305 | 6,390 | 9,420 | |
| 0,60 | 3,131 | 3,172 | 3,291 | 3,479 | 3,727 | 6,278 | 6,299 | 6,361 | 9,421 | |
| 0,65 | 3,134 | 3,163 | 3,249 | 3,387 | 3,571 | 6,279 | 6,294 | 6,339 | 9,422 | |
| 0,70 | 3,137 | 3,157 | 3,216 | 3,312 | 3,443 | 6,281 | 6,291 | 6,321 | 9,423 | |
| 0,75 | 3,138 | 3,151 | 3,190 | 3,254 | 3,341 | 6,281 | 6,288 | 6,310 | 9,424 | |
| 0,80 | 3,140 | 3,147 | 3,171 | 3,210 | 3,264 | 6,282 | 6,286 | 6,298 | 9,424 | |
| 0,85 | 3,141 | 3,145 | 3,157 | 3,178 | 3,207 | 6,283 | 6,285 | 6,291 | 9,424 | |
| 0,90 | 3,141 | 3,143 | 3,148 | 3,157 | 3,169 | 6,283 | 6,284 | 6,286 | 9,425 | |
| 0,95 | 3,142 | 3,142 | 3,143 | 3,145 | 3,148 | 6,283 | 6,283 | 6,284 | 9,425 | |
| 1 | 3,142 | 3,142 | 3,142 | 3,142 | 3,142 | 6,283 | 6,283 | 6,283 | 9,425 | |

Résonateur coaxial — Modes TE_{lm} : valeurs de $K(R_2 - R_1)$ satisfaisant l'équation

$$J_l(KR_1) Y_l'(KR_2) - J_l'(KR_2) Y_l(KR_1) = 0 .$$

| R_1/R_2 | l, m | | | | | | | | |
|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1,1 | 2,1 | 3,1 | 4,1 | 0,1 | 1,2 | 2,2 | 0,2 | 1,3 |
| 0 | 1,841 | 3,054 | 4,201 | 5,317 | 3,832 | 5,331 | 6,706 | 7,016 | 8,536 |
| 0,05 | 1,740 | 2,901 | 3,991 | 5,032 | 3,667 | 5,011 | 6,372 | 6,749 | 7,982 |
| 0,10 | 1,623 | 2,748 | 3,781 | 4,786 | 3,547 | 4,623 | 6,018 | 6,597 | 7,379 |
| 0,15 | 1,496 | 2,591 | 3,571 | 4,520 | 3,457 | 4,259 | 5,627 | 6,505 | 6,979 |
| 0,20 | 1,364 | 2,428 | 3,359 | 4,254 | 3,389 | 3,969 | 5,196 | 6,444 | 6,746 |
| 0,25 | 1,233 | 2,257 | 3,145 | 3,987 | 3,336 | 3,753 | 4,768 | 6,403 | 6,606 |
| 0,30 | 1,107 | 2,078 | 2,926 | 3,719 | 3,294 | 3,596 | 4,391 | 6,373 | 6,515 |
| 0,35 | 0,988 | 1,893 | 2,700 | 3,447 | 3,261 | 3,481 | 4,087 | 6,351 | 6,454 |
| 0,40 | 0,877 | 1,705 | 2,465 | 3,169 | 3,235 | 3,395 | 3,850 | 6,335 | 6,410 |
| 0,45 | 0,773 | 1,520 | 2,223 | 2,883 | 3,214 | 3,331 | 3,669 | 6,322 | 6,378 |
| 0,50 | 0,677 | 1,341 | 1,979 | 2,588 | 3,197 | 3,282 | 3,531 | 6,312 | 6,353 |
| 0,55 | 0,588 | 1,169 | 1,737 | 2,287 | 3,183 | 3,245 | 3,427 | 6,305 | 6,335 |
| 0,60 | 0,505 | 1,006 | 1,502 | 1,988 | 3,172 | 3,216 | 3,347 | 6,299 | 6,320 |
| 0,65 | 0,426 | 0,853 | 1,276 | 1,695 | 3,163 | 3,194 | 3,286 | 6,294 | 6,309 |
| 0,70 | 0,355 | 0,709 | 1,062 | 1,413 | 3,157 | 3,178 | 3,240 | 6,291 | 6,301 |
| 0,75 | 0,287 | 0,573 | 0,859 | 1,145 | 3,151 | 3,165 | 3,205 | 6,288 | 6,295 |
| 0,80 | 0,223 | 0,445 | 0,668 | 0,890 | 3,147 | 3,156 | 3,179 | 6,286 | 6,290 |
| 0,85 | 0,162 | 0,325 | 0,487 | 0,649 | 3,145 | 3,149 | 3,162 | 6,285 | 6,287 |
| 0,90 | 0,105 | 0,211 | 0,316 | 0,421 | 3,143 | 3,145 | 3,150 | 6,284 | 6,285 |
| 0,95 | 0,051 | 0,103 | 0,154 | 0,205 | 3,142 | 3,142 | 3,144 | 6,283 | 6,284 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3,142 | 3,142 | 3,142 | 6,283 | 6,283 |

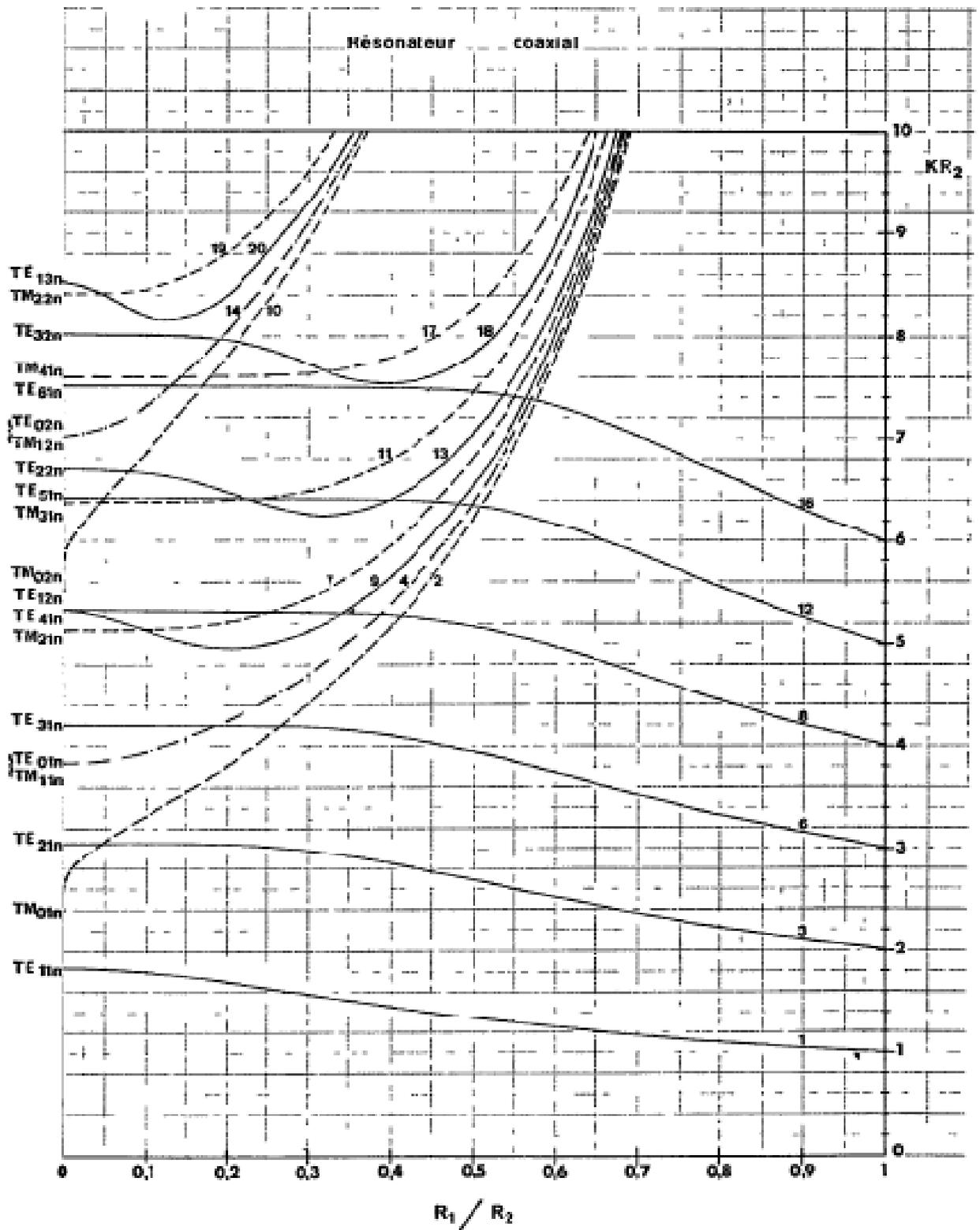


Figure C.2 : diagramme un4ersel de résonance pour les 20 premiers modes de la cavité coaxiale (modes TE_{lmn} en traits pleins et modes TM_{lmn} en tirettes)

Qui peut être calculé facilement en considérant la cavité coaxiale comme un guide rectangulaire de section $(R_2 - R_1)L$, refermé sur lui-même. En écrivant que la circonférence moyenne est un multiple de la longueur d'onde dans le guide soit

$$\pi(R_1 + R_2) = l\lambda_g$$

Et en introduisant la constante K définie par (1) on obtient

$$[KR_2]^2 = \left[\frac{2l}{1 + R_1/R_2} \right]^2 + \left[\frac{m\pi}{1 - R_1/R_2} \right]^2 \quad (5)$$

Dans cette expression, le premier terme décrit le comportement asymptotique des modes TE_{1ln} dont la fréquence est une fonction décroissante de R_1/R_2 , tandis que le second terme donne le comportement asymptotique des autres modes, dont la fréquence croît avec R_1/R_2 . Les figures 3 et 4 permettent de comparer les solutions exactes avec l'approximation du guide rectangulaire.

Notons enfin une particularité des modes TM_{0mn} qui sont les seuls à aborder l'axe des ordonnées avec une tangente verticale quant $R_1/R_2 \rightarrow 0$.

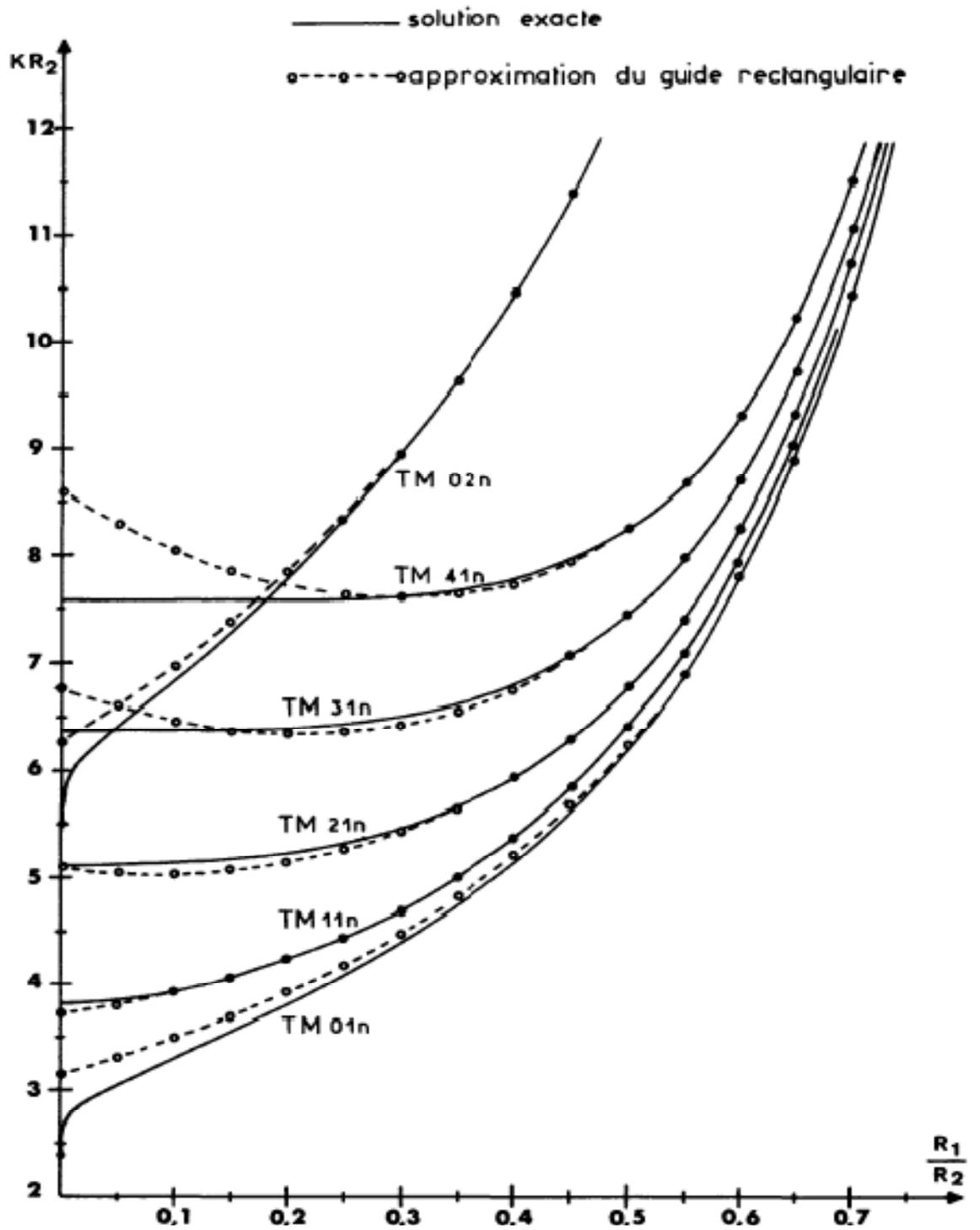


Figure C. 3: solution exacte (traits pleins) et approximation du guide rectangulaire (tirets) pour les modes TM_{lmn} du résonateur coaxial.

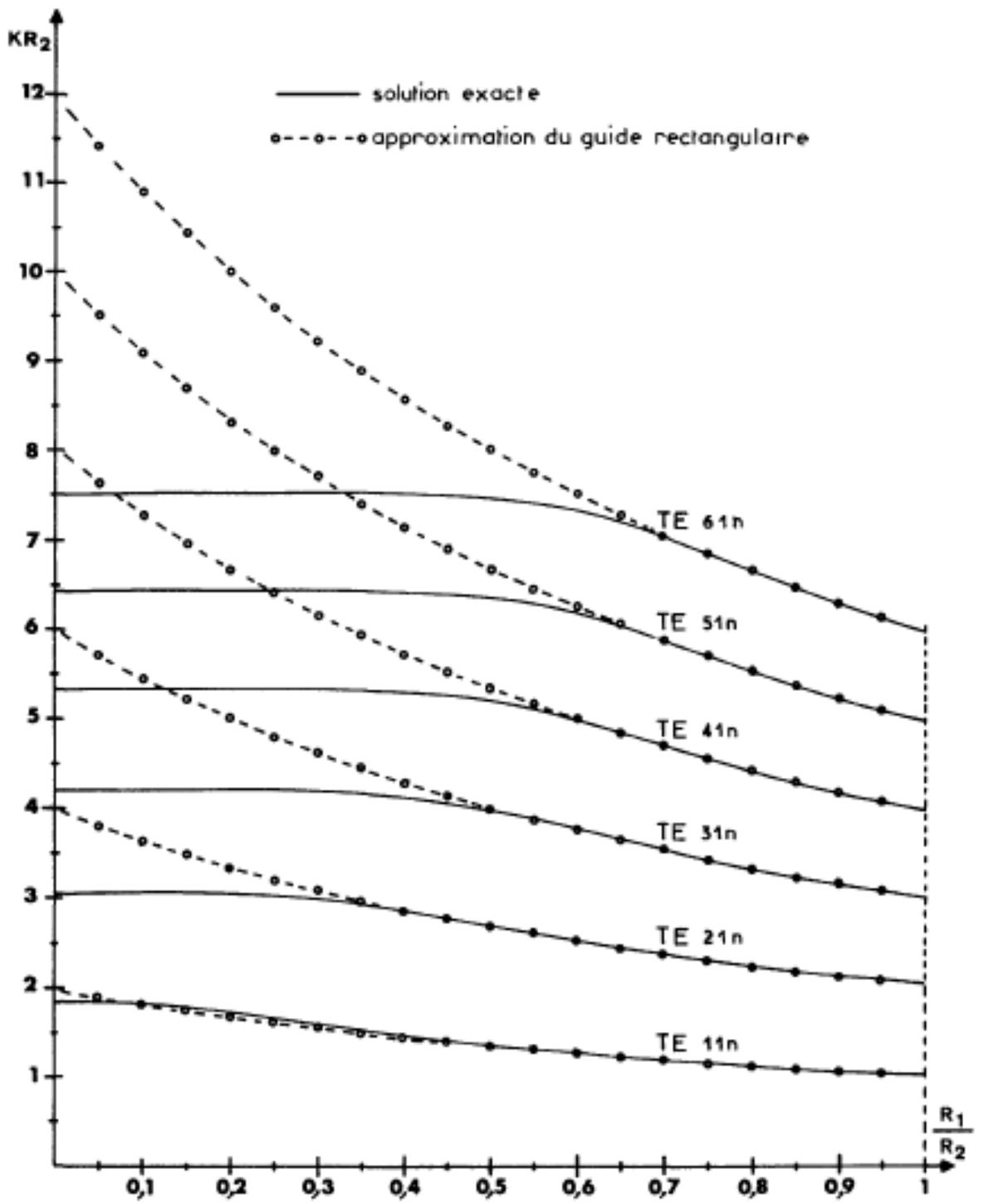


Figure C.4 : solution exacte (traits pleins) et approximation du guide rectangulaire (tirets) pour les modes TM_{11n} du résonateur coaxial.

APPENDICE D
CONSTANTE DIELECTRIQUE DE QUELQUES MATERIAUX

| Matériau | | ϵ_r | Matériau | | ϵ_r |
|---|------------------------|--------------|---|---|--------------|
| P O L Y M E R E S | Téflon (PTFE) | 2,1 | C E R A M I Q U E | Oxyde de baryum | 3,4 |
| | Polyisobutylène | 2,23 | | Mica | 3,6 |
| | Polyéthylène (PE) | 2,35 | | Cordiérite (2MgO-2Al ₂ O ₃ -3SiO ₂) | 4,5 à 5,4 |
| | Polystyrène (PS) | 2,55 | | Diamant | 5,5 |
| | Caoutchouc butyle | 2,56 | | Porcelaine vitrifiée | 6 à 7 |
| | Lucite (PMMA) | 2,63 | | Alumine | 8 a 9 |
| | Polychlorure de vinyle | 3,3 | | Forstérite (Mg ₂ SiO ₄) | 6,2 |
| | Nylon 6-6 | 3,33 | | Mullite (3Al ₂ O ₃ -SiO ₂) | 6,6 |
| | Pésines époxydes | 3,3 a 3,6 | | LiF | 9 |
| | Polyesters | 3,1 a 4,0 | | V | Ordinaire |
| | Phénol formaldéhyde | 4,75 | E | Siliceux | 3,8 |
| | Néoprène | 6,26 | R | Vycor | 3,8 |
| | Papier | 7.0 | R | Pyrex | 4,0 à 6,0 |
| | | | E | Au plomb | 19 |

Tableau D.1 : constante diélectrique ϵ_r ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$) de quelques matériaux ($\theta = 25^\circ\text{C}$,
 $f = 10^{10}$ Hz)

REFERENCES

1. Gleiter H., "Prog. Mater. Sci", p 33-223,(1989).
2. Hadjipanayis G.C., Siefel R.W. "Nanophase Materials: Synthesis, Properties and Applications", Kluwer ,(1994).
3. Edelstein A.S., Cammarata R.C."Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications",Institute of Physics Publishing, Bristol &Philadelphia,(1996).
4. R .W Siegel, "Nanostructured. Materials", V .1,3 , (1993),
5. "Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : structure et élaboration", (2007).
6. S. C. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", Mater. Sci. Eng. R 4 (2004).
7. C. Suryanarayana, "Nanocrystalline materials", International Mater. Reviews, V. 40 (1995).
8. S. C. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", Mater. Sci. Eng. R 5 (2004)
9. Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa, "Mechanical alloying of Ni₃Fe in the presence of Ni₃Fe nanocrystalline germs", J. All. Comp. p 434 – 435 , p 485-488 ,(2007).
10. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress Mater. Sci.46, (2001).
11. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Marcel Dekker, USA, 2004
12. E. Gaffet, G. Le Caër, "Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", Edited by H. S. Nalwa, V. X, p. 1-39, 2004.
13. E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, and O. Tillement, "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", J. Mater. Chem.V. 9 ,p 305-314,(1999)
14. www.retsch.com/fr/produits/broyer/broyeurs-a-billes/mm-200/
15. www.archiv.fritsch.de/entry.php
16. C.C.Koch, J. D. Whittenberger, "Review Mechanical milling/alloying of intermetallics", Intermetallics 4, p 339-355, (1996).
17. Z. Sparchez, I. Chicinas, Proc. "World Congress on Powder Metallurgy", Vienna, Austria, V. 1, p 213-218, Oct 2004.

18. Z. Sparchez, I. Chicinas, "Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy", EuroPM2005, p 2-5 Oct. 2005, Prague, V. 2, p 99-104
19. Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, "Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills", *J. All. Comp.*, p 276-281,(2002)
20. Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada and F. Abe, "Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength", *Mater. Transactions*, V.46, No. 3,p 681-686,(2005).
21. E. Gaffet, "Planetary ball – milling: an experimental parameter phase diagram", *Mater. Sci. Eng. A* 132 (1991) , p 181-193.
22. R. Watanabe, H. Hashimoto and G. G. Lee, "Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), *Materials transactions*", *JIM*, V. 36, No. 2 ,(1995).
23. D. L. Zhang, "Processing of advanced materials using high – energy mechanical milling", *Progress Mater. Sci.* 49,p 537-560,(2004).
24. W. C. Johnson, J. K. Lee and G. J. Shiflet, "Thermodynamic treatment of cyclic amorphization during ball milling", *Acta Mater.* 54, p 5123-5133,(2006).
25. E. Gaffet, L. Yousfi, "Crystal to non – equilibrium phase transition induced by ball – milling", *Mater. Sci. Forum*, p 88-90,p 51-58,(1992).
26. M. Abdellaoui, E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment", *Acta Metall. Mater.* 43 ,p 1087-1098,(1995).
27. M. Abdellaoui, E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: mathematical treatment", *Acta Mater.* 44, p 725-734,(1996).
28. E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhouroux – Gaffet, "Formation of nanostructural materials induced by mechanical processing (Overview)", *Materials Transactions*, 36, p 198-209,(1995).
29. T. H. Courtney, D. Maurice, "Process modelling of the mechanics of mechanical alloying", *Scripta Mater.* 34 , p 5-11,(1996).
30. D. Choulier, R. Rahouadj, E. Gaffet, "Mécanique de la mécanosynthèse : bilan et perspectives ",*Ann. Chim. Sci. Mat.* 22 , p 351 – 361,(1997).
31. Debye P. et Scherrer P., *Physik. Z.*, 17 , p 277-283,(1916).
32. Hull A.W., *Phys. Rev.*, 10 , p 661-696,(1917).
33. Runge C., *Physik. Z.*, 18 , p 509-515, (1917).
34. Visser J.W., *J. Appl. Cryst.*, 2 , p 89-95, (1969).

35. Guinier A., C. R. Acad. Sci. Paris, 204 , p 11 15-1 116, (1937).
36. Parrish W., "International Tables for Crystallography " A.J.C. Wilson, Dordrecht: IUCr/Kluwer, p. 538-543, (1992).
37. Wilson A.J.C., "Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry" , Addison-Wesley, Reading MA, (1963).
38. Wolff P.M., J. Appl. Cryst., 1, p 108-1 13,(1968).
39. Bertaut F., C. R. Acad. Sci. Paris, 228 , p 187-189,492-494, (1949).
40. Warren B.E., " X-ray Diffraction" Addison-Wesley, Reading MA, (1969).
41. Rietveld H.M., Acta Cryst., 22, p 15 1-152, (1967).
42. Hewat A.W., "Chemica Scripta", 26A, p 119-130,(1986).
43. Young R.A., Mackie P.E. et Von Dreele R.B., J. A& Cryst., 10, p262-269 , (1977).
44. Cox D.E., Hastings J.B., Thomlinson W. et Prewitt C.T., "Nucl. Instrum. Metho", 208, p 573-578 , (1983).
45. Werner P.-E., "Chemica Scripta", 26A, p 57-64 ,(1986).
46. "Structure Determination from Powder Data", An International Workshop, Oxford (R.U.), p 16-20 Juillet 1995.
47. Hill R.J., J. "Appl. Cryst"., 25, p 589-610, (1992).
48. Langford J.I., J. "Appl. Cryst"., 11, p 10-14, (1978).
49. Hanawalt J.D., Rinn H.W. et Frevel L.K., Zndust. "Chem. Anal". Ed 10, p 457-512,(1938).
50. "International Centre for Diffraction Data", Newtown Square, PA (USA).
51. Caussin P., Nusinovici J. et Beard D.W., " Adv. X-ray Anal.", 31, p 423-430,(1988).
52. Ballon J., Comparat V. et Poux J., "Nucl. Instrnm. Methoh", 217, p 213-216,(1983).
53. Langford J.I. et Louër D., "Rep. Progress in Physics", (1996) in press.
54. C, cibert "films minces d'oxyde et de niture d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par pld et pecvd et caractérisations" thèse doct ; université de limoges, 19 octobre 2007
55. Jean-Pierre .E "analyse structurale et chimique des matériaux, diffraction des rayons X, électrons et neutrons spectrométrie des rayons X, électrons et ions Microscopie électronique", p 192 -230,(1989).
56. C. Valot, "Diffraction des Rayons X et microstructure en domaines ferroélectriques : cas de BaTiO3", Mémoire de Doctorat / Université de Bourgogne,(1996).

57. C.N.J. Wagner, E.N. Aqua, "Analysis of the broadening of powder pattern peaks from cold-worked face-centered and body-centered cubic metals", *Advances in X-Ray Analysis*, V 7, p 46-65, (1963).
58. N.C. Halder, C.N.J. Wagner. "Analysis of the broadening of powder pattern peaks using variance, integral breadth, and Fourier coefficients of the line profile", *Acta Crystallographica*, 20, p91-106, (1966).
59. G.K.K. Williamson, W.H. Hall, "X-ray line broadening from field aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, 22, (1953).
60. J.I. Langford, "The use of the Voight function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition", *National Institute of Standards and Technology, Accuracy in Powder Diffraction*, p 110-126, (1992).
61. Matériaux a propriétés spécifiques' Rapport rédigé sous la responsabilité de D. Givord, Laboratoire Louis Néel, CNRS, 166X, 38042-Grenoble cedex'
62. Johan M, "Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, pour applications en moyennes et hautes fréquences", thèse de doct. Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2008).
63. C. Kittel, "Introduction to the solid state physics", Fourth edition, John Wiley and Sons, (1971).
64. A. E. Berckowitz, E. Kneller, "Magnetism and metallurgy", Academic Press, (1969)
B. I. Bleaney, B. Bleaney, "Electricity and magnetism", Third edition, Oxford University Press, (1976).
66. Rodrigue Lardé, "Étude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure comportements magnétiques- propriétés magnéto-résistives", thèse de doct, Université de Rouen, (2005).
67. R. C. O'Handley, "Modern magnetic materials, principles and application", John Wiley & Sons, Inc, (2000).
68. G. T. Rado, H. Suhl; "Magnetism", V 1, Academic Press, (1963).
69. "Theory and Applications of Magnetoelasticity", C.R.C. Press, Boca Roton (USA), (1993).
70. G. Herzer, "Nanocrystalline soft magnetic materials (A)", *Physica Scripta* vol. T49, p 307-314, 1993
71. A. Herpin, "Théorie du magnétisme", P.U.F, Paris, (1968).

72. S. Chikazumi, "Physics of magnetism", J. Wiley & Sons Inc., New York, (1964).
73. B. Zahra, O. Bourdjam , "étude et réalisation d'un système de mesure de Bruit de Barkhausen et de trace de cycle d'Hysteresis" ,these d'inge ,Universite de Blida,(2005).
74. S. Bergheul , "contribution a l'étude des nanocomposites a base de fer élaboration et caractérisation", thèse doct, Universite de Blida,(2006).
75. HATEM Rmili, "étude, réalisation et caractérisation d'une antenne plaquée en polyaniline fonctionnant à 10 GHz", thèse doct. l'université bordeaux I,(2004).
76. Alexandre .B, "Matériaux diélectriques à faibles pertes utilisés comme résonateurs et filtres dans les circuits micro-ondes", thèse doct. L'Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, (2008).
77. A. Von Hippel, New Ed., Artech House, Boston, London, (1995).
78. M. N. Afsaar, J. R. Birch, R. N. Clarke, Proceeding of the IEEE, p 74 , p183 (1986).
79. J. A. Carpenter, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 189, 477 (1991).
80. G. Mazé-Merceur, "Centre d'Etude Scientifique et Techniques d'Aquitaine", Ed 1, février 1999.
81. Y. M. Chen, J. Q. Liu, J. "Comput. Phys", 53, 429 (1984).
82. Redheffer, , MIT Rad. Lab. 11, 591 (1948).
83. G. Birnbaum and J. Franeau, J. Appl. Phys. 20, 817 (1949).
84. E. Nakumar and J. Frameau, J. Phys. Society of Japan 15, 1955 (1960).
85. H. Kaczowski and A. Milewski, IEEE Trans. Microwave Théory Tech. 9, 545 (1980).
86. G. Gronau and I. Wolff, Electron. Lett. 21, 49 (1985).
87. F. Bouazza, Thèse d'Université, Lille, 16 Jan. 1996.
88. R. F. Harrington, New York Mc Grill-Hill, 1961.
89. M. V. Schneider, "Bell System Technical Journal", 48, N° 5, 1421 (1969).
90. E. O. Hammerstad, "Proceedings of the 5th European Microwave Conference", Humberg, Septembre 1975.
91. M. A. R. Gunston, Van Nostrand Reinhold, New York, 1972.
92. WALDRON, R. A. "Theory of guided electromagnetic waver ",van Nostrand, London, p 276 ,(1970).
93. DWIGHT, H. B., J . Math. Phys. 27 , p .84-89,(1948).